

Løsning: Eksamen FYS2160 høsten 2003

Oppgave 1

a) Partisjonsfunksjonene:

$$Z_{vib} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{nE}{kT}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{E}{kT}}}$$

$$Z_{int} = 1 + e^{-\frac{e}{kT}}$$

$$Z_1 = Z_{vib} \cdot Z_{int} = \frac{1 + e^{-\frac{e}{kT}}}{1 - e^{-\frac{E}{kT}}}, \quad Z = Z_1^N \text{ (hele systemet)}$$

b) Antall atomer i tilstandene ϵ_1 og ϵ_2 :

$$N_1 = NP(\mathbf{e}_1) = \frac{N}{Z_{int}} = \frac{N}{1 + e^{-\frac{e}{kT}}} \rightarrow N \text{ når } T \rightarrow 0$$

$$N_2 = N \frac{e^{-\frac{e}{kT}}}{1 + e^{-\frac{e}{kT}}} = \frac{N}{1 + e^{\frac{e}{kT}}} \rightarrow 0 \text{ når } T \rightarrow 0$$

c) Midlere energi pr. partikkel:

$$\bar{e} = \mathbf{e}_1 P(\mathbf{e}_1) + \mathbf{e}_2 P(\mathbf{e}_2) = \frac{e}{1 + e^{-\frac{e}{kT}}}$$

Systemets indre energi:

$$U = N\bar{e} = \frac{Ne}{1 + e^{-\frac{e}{kT}}}$$

d) Systemets varmekapasitet C_V :

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{Ne^2 k}{(kT)^2} \frac{e^{-\frac{e}{kT}}}{(1 + e^{-\frac{e}{kT}})^2}$$

Grenseverdien for lave temperaturer ($\epsilon/kT \gg 1$):

$$C_V \approx Nk \left(\frac{e}{kT}\right)^2 e^{-\frac{e}{kT}} \rightarrow 0 \text{ når } T \rightarrow 0$$

Ved $T=0$ er alle atomene i laveste tilstand ϵ_1 . Ved en liten temperaturøkning tilføres det ikke nok energi til å heve atomene til et høyere nivå. Dermed kan ikke atomene øke sin indre energi, og vi får $C_V=0$.

- e) Helmholtz fri energi for systemet er gitt ved:

$$F = -kT \ln Z = -NkT \ln Z_1 = -NkT \ln Z_{\text{int}}$$

Entropien bestemmes av:

$$\begin{aligned} S &= - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = Nk \ln Z_{\text{int}} + NkT \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_{\text{int}} \\ &= Nk \left[\ln \left(1 + e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \right) + \frac{\epsilon}{kT} \frac{1}{1 + e^{\frac{\epsilon}{kT}}} \right] \end{aligned}$$

Ser at $S \rightarrow 0$ når $T \rightarrow 0$, som stemmer med 3. hovedsetning. Videre ser vi at $S \rightarrow Nk \ln 2$ for $T \rightarrow \infty$. For høye temperaturer er begge nivåene ϵ_1 og ϵ_2 like sannsynlige, dvs. multiplisitet $\Omega=2$ for hvert atom, og entropien for hele systemet blir $S=Nk \ln 2$.

Oppgave 2

- a) $C_p - C_v = Nk$, teori fra læreboka.
- b) Reversibel prosess: $dQ=TdS$. Adiabat: $dQ=0$, som dermed gir $dS=0$. TdS-ligningen med $dS=0$ gir for ideell gass:

$$C_v \frac{dT}{T} + Nk \frac{dV}{V} = 0$$

som integrert gir

$$TV^{\frac{Nk}{C_v}} = TV^{\gamma-1} = \text{konstant}$$

- c) For Van der Waal-gass får vi

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{Nk}{V - Nb}$$

og TdS-ligningen gir for $dS=0$:

$$\frac{dT}{T} = - \frac{Nk}{C_v} \frac{dV}{V - Nb}$$

som integrert gir følgende adiabat-ligning for Van der Waal gass:

$$T(V - Nb)^{\frac{Nk}{C_v}} = \text{konstant}, \quad b = 0 \text{ gir ligningen for ideell gass.}$$

- d) Den indre energien for en Van der Waal gass bestemmes av den termodynamiske identiteten $dU=TdS-PdV$, som sammen med TdS-ligningen gir:

$$dU = C_v dT + \frac{NkT}{V - Nb} dV - PdV = C_v dT + \frac{aN^2}{V^2} dV$$

når trykket P finnes fra Van der Waal-ligningen. Når ligningen ovenfor integreres finnes:

$$U(T, V) = C_v T - \frac{aN^2}{V} + \text{konstant}$$

Det negative bidraget til energien som avhenger av a og V , skyldes tiltrekningen mellom partiklene, som er inkludert i Van der Waal-ligningen.

Ideell gass: $a=0$ gir $U(T)=C_v T + \text{konstant}$.

Oppgave 3

- a) Teori fra læreboka.
 b) Det kjemiske potensialet er i prinsippet bestemt av partikkeltallet i gassen:

$$N = \sum_j \frac{1}{e^{(e_j - m)/kT} - 1}$$

Hvis alle N bosonene er samlet i det laveste nivået ϵ_1 ved en tilstrekkelig lav temperatur må vi ha

$$e^{(e_1 - m)/kT} \approx 1, \text{ eller } e^{(e_1 - m)/kT} \approx 1 + (e_1 - m) / kT$$

Dette gir da resultatet

$$m = e_1 - \frac{kT}{N}$$

c) Betingelsen er
$$\frac{1}{e^{(e_1 - m)/kT_g} - 1} = \frac{2}{e^{(e_2 - m)/kT_g} - 1}$$

Det kjemiske potensialet μ ved temperaturen T_g bestemmes av denne ligningen, og resultatet blir:

$$m = kT_g \ln \left[2e^{e_1/kT_g} - e^{e_2/kT_g} \right]$$

med betingelsen $2e^{e_1/kT_g} > e^{e_2/kT_g}$, eller $e_2 - e_1 < kT_g \ln 2$.

FYS2160. Løsning eksamen høsten 2004

Oppgave 1

- a) Reversibel prosess: $TdS=dQ$, adiabatisk: $dQ=0$, dvs. $dS=0$.
Entropien: $S = k \ln \Omega$, $U = 3/2 NkT$, og $S = k \ln(KV^N T^{3N/2})$.
Konstant S medfører $\ln(VT^{3/2})^N = \text{konstant}$, og $VT^{3/2} = \text{konstant}$.
- b) $F=U-TS$ gir $dF=dU-TdS-SdT$, som med den termodynamiske identiteten $dU=TdS-PdV+\mu dN$ med $dN=0$ gir $dF=-PdV-SdT$, og dermed

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T, \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V.$$

Ved å derivere S m.h.p. V finnes så videre (Maxwell-relasjon):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\frac{\partial}{\partial V} \left[\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \right]_T = -\frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \right]_V = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V.$$

c)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial V} (k \ln V^N) = \frac{Nk}{V},$$
$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{Nk}{V}, \text{ og dermed } dP = \frac{Nk}{V} dT,$$

som har tilstandsligningen for ideell gass som en løsning, dvs.

$$P = \frac{Nk}{V} T.$$

- d) Forandringen i entropi ved en vilkårlig prosess fra tilstand i til tilstand f er gitt ved:

$$\Delta S = k \ln(KV_f^N T_f^{3N/2}) - k \ln(KV_i^N T_i^{3N/2}).$$

Litt omordning av denne ligningen gir:

$$V_f T_f^{3/2} = V_i T_i^{3/2} e^{\Delta S / Nk}.$$

Oppgave 2

- a) Fra den termodynamiske identiteten $dU=TdS-PdV+\mu dN$ har vi med $\mu=0$ for fotoner $dU=TdS$ ved konstant volum.
Av det oppgitte uttrykket for U/V finner vi
- $$dU = 4aV k^4 T^3 dT$$
- Som videre gir

$$dS = \frac{dU}{T} = 4aVk^4 T^2 dT .$$

Integrert gir denne relasjonen

$$S = \frac{4}{3} aVk(kT)^3 , \text{ når vi antar } S(0) = 0.$$

b)
$$F = U - TS = aV(kT)^4 - \frac{4}{3} aV(kT)^4 = -\frac{1}{3} aV(kT)^4 .$$

Videre finner vi:

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{3} a(kT)^4 .$$

c) Isoterm ekspansjon fra V_1 til V_2 ved temperaturen T_h :

$$\Delta U_{12} = a(kT_h)^4 (V_2 - V_1) ,$$

$$\Delta W_{12} = \int_1^2 P dV = \frac{1}{3} a(kT_h)^4 (V_2 - V_1) ,$$

$$\Delta Q_h = \Delta U_{12} + \Delta W_{12} = \frac{4}{3} a(kT_h)^4 (V_2 - V_1) .$$

Oppgave 3

b) Fermienergien bestemmes av relasjonen (bestemmer egentlig partikkeltallet ved $T=0$, og utnytter at partikkeltallet er uavhengig av temperaturen):

$$N = \int_0^{e_F} g(e) de = bV \int_0^{e_F} \sqrt{e} de ,$$

$$e_F = \left(\frac{3N}{2bV}\right)^{2/3} .$$

c) Den totale energien ved $T=0$ bestemmes av

$$U_0 = \int_0^{e_F} e g(e) de = bV \int_0^{e_F} e^{3/2} de = \frac{2}{5} bV e_F^{5/2} = \frac{3}{5} N e_F .$$

d) Varmekapasiteten (for $kT \ll \epsilon_F$) er gitt ved

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{p^2}{2} Nk \frac{kT}{e_F} .$$

Varmekapasiteten for en tredimensjonal "Einstein-solid" med N atomer er etter ekvipartisjonsteoremet gitt ved $C=3Nk$. For elektroner (dvs. fermioner) i et metall er verdien for ϵ_F omtrent 5eV. Vi har da at ϵ_F/k er av størrelsesorden 60 000K, dvs. uttrykket for C_V funnet ovenfor er ok for alle praktisk mulige temperaturer.

$$\frac{C_V}{C} = \frac{p^2}{6} \frac{kT}{e_F} \ll 1 , \text{ siden } kT \ll e_F .$$

Konklusjonen er da at de frie ledningselektronene i et metall bidrar svært lite til metallens varmekapasitet.

- e) Entropien for fermigassen bestemmes av den termodynamiske identiteten $dU = TdS - PdV + \mu dN$, som gir $dS = dU/T$ ved konstant volum og partikkeltall. Entropien kan også bestemmes av $dS = dQ/T = C_v dT/T$. Vi finner

$$dS = \frac{p^2 k^2}{2e_F} NdT, \text{ som integrert gir } S = \frac{p^2 k^2}{2e_F} NT,$$

når vi antar $S(0)=0$. Merk at S også avhenger av V og N gjennom ϵ_F , slik at vi har funnet et generelt uttrykk for entropien.

FYS2160. Kortfattet løsning eksamen høsten 2005

Oppgave 1

a)

$$dU = dQ - PdV, \text{ adiabat } dQ = 0, \text{ dvs. } dU = \frac{1}{2} fNkdT = -PdV = -\frac{NkT}{V} dV.$$

$$\text{Integrert: } TV^{\frac{2}{f}} = TV^{g-1} = \text{konstant}.$$

$$\text{b) Effektiviteten: } e = \frac{W}{Q_h} = \frac{Q_h - Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{Q_c}{Q_h}.$$

$$\text{c) Tilført varme: } Q_h = \frac{1}{2} fNk(T_c - T_b), \text{ avgitt varme: } Q_c = \frac{1}{2} fNk(T_d - T_a).$$

$$e = 1 - \frac{Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{T_d - T_a}{T_c - T_b}.$$

$$\text{Adiabater: } T_a (rV_b)^{g-1} = T_b V_b^{g-1}, \quad T_d (rV_b)^{g-1} = T_c V_b^{g-1}, \text{ som gir}$$

$$e = 1 - \frac{T_d - T_a}{r^{g-1}(T_d - T_a)} = 1 - \frac{1}{r^{g-1}}.$$

f=3 gir e=0.78, f=5 gir e=0.60. Vi ser at en gass med få frihetsgrader gir høyest effektivitet. For en gitt varmemengde $Q_h = \frac{1}{2} fNk(T_c - T_b)$ blir temperaturforskjellen mindre jo større verdien er for f. En mindre temperaturforskjell gjør at adiabatene kommer nærmere hverandre (se figuren), og arbeidet $W = \int PdV$ blir mindre. Litt mer intuitivt har vi at med stor verdi for f går mye av den tilførte varme med til indre bevegelse for gasspartiklene (rotasjon, etc.). Dette bidrar ikke til å heve trykket i gassen, og mindre arbeid utføres.

Oppgave 2

$$\text{a) } Z_1 = e^{mB/kT} + 1 + e^{-mB/kT} = 1 + 2 \cosh(mB/kT).$$

$$\bar{e} = -\frac{\partial}{\partial b} \ln Z_1 = -\frac{2mB}{Z_1} \sinh(mB/kT), \quad b = 1/kT.$$

$$\text{Alternativt: } \bar{e} = \frac{1}{Z_1} [-mBe^{mB/kT} + mBe^{-mB/kT}] = -\frac{2mB}{Z_1} \sinh(mB/kT).$$

b) $F = -kT \ln Z_1$, $F = \bar{e} - TS$, $S = \frac{\bar{e} - F}{T}$,

Entropien: $S = k \ln(1 + 2 \cosh(mB/kT)) - \frac{2mB}{T} \frac{1}{Z_1} \sinh(mB/kT)$.

Alternativt: $S = -\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T}(kT \ln Z_1)$, etc.

c) For $kT \gg mB$ har vi $e^{\pm mB/kT} \approx 1 \pm mB/kT$, og vi har

$$S = k \ln 3 - \frac{2}{3} k \left(\frac{mB}{kT}\right)^2 \rightarrow k \ln 3 \text{ for } kT \gg mB.$$

Sammenligner vi med $S = k \ln \Omega$, ser vi at multiplisiteten er 3, dvs. for høye temperaturer blir alle tre nivåene like sannsynlige.

d) Partisjonsfunksjonen $Z = Z_1^N$. NB! Ingen faktor $1/N!$ da de enkelte systemene sitter i ro på hver sin plass (for eksempel N paramagneter).

Kjemisk potensial:
$$m = \frac{1}{N} G = \frac{1}{N} (F + PV) = \frac{1}{N} F, \quad (P = 0)$$

$$= -\frac{1}{N} kT \ln Z = -kT \ln Z_1.$$

Alternativt: $m = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_T = -kT \frac{\partial}{\partial N} \ln Z = -kT \ln Z_1$.

Oppgave 3

a) Se læreboka.

b)
$$N = \sum_{j=0}^{\infty} \bar{n}_{BE}(e_j) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{e^{(e_j - m)/kT} - 1}.$$

Av dette uttrykket kan vi (i prinsippet) bestemme det kjemiske potensialet $\mu(T)$ uttrykt ved T og N.

c)
$$N_j = \bar{n}_{BE}(e_j) = \frac{1}{e^{(e_j - m)/kT} - 1}.$$

Vi har $e_j > m$ for alle e_j . For $T \rightarrow 0$ vil da $N_j \rightarrow 0$ for $j > 0$, siden $e_0 < e_1 < e_2 < \dots$. Videre må $N_0 \rightarrow N$ og $\mu \rightarrow \epsilon_0$ ($\mu < \epsilon_0$).

d) Klassisk Boltzmann fordeling : $\bar{n}_B(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon-m)/kT}}$ hvis $e^{(\epsilon-m)/kT} \gg 1$.

$$N = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{e^{(e_j-m)/kT}} = e^{m/kT} \sum_{j=0}^{\infty} e^{-e_j/kT} = e^{m/kT} Z_1 ,$$

som gir følgende uttrykk for det kjemiske potensialet:

$$m = -kT \ln \frac{Z_1}{N} .$$

Dette er det samme uttrykket som vi har fra før (ligning (6.93) i læreboka) for en klassisk ideell gass. Det viktige er at vi med utgangspunkt i kvantestatistikken får et riktig resultat for μ uten de litt uoversiktlige diskusjonene ang. identiske partikler i kap.6 (faktoren $1/N!$).

EKSAMEN FYS2160 H06. KORTFATTET LØSNING.

Oppgave 1

- a) Teori fra læreboka. Relasjonen følger ved å dividere identiteten med dV .
b) Maxwell-relasjonen vises ved å starte med F , dvs. Helmholtz fri energi.

$$\text{Vi har } P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T, \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

Ved å derivere P m.h.p. T ved konstant V følger den søkte Maxwell-relasjonen

$$\text{c) } U = U(T) \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0.$$

Ligningen blir da

$$T \frac{dP}{dT} = P, \quad \text{med konstant volum } V, \quad \text{eller}$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{dT}{T}, \quad \text{med løsning } \ln P = \ln T + \ln f(V),$$

der $f(V)$ er en vilkårlig funksjon av V som er konstant. Siden antall partikler i systemet er konstant, kan den vilkårlige funksjonen f også avhenge av partikkeltallet N . Den generelle løsningen blir da

$$P = Tf(V, N),$$

der f er en vilkårlig funksjon av V og N . Ideell gass: $U=U(T)$ ved konstant partikkeltall, og $f(V, N) = Nk/V$.

- d) $U=g(T)V$ og $P=g(T)/3$ gir innsatt i relasjonen fra b):

$$\frac{dg(T)}{g(T)} = 4 \frac{dT}{T}, \quad \text{med løsning}$$

$$g(T) = CT^4, \quad \text{der } C \text{ er en ubestemt konstant.}$$

Vi har da

$$U = CT^4V, \quad \text{og } P = \frac{1}{3}CT^4 = \frac{U}{3V},$$

som vi kjenner igjen som energi og trykk for en fotongass (se også oppgave 3).

Oppgave 2

- a) Teori fra læreboka.
b) Trippelpunkt: Alle tre faser i likevekt ved samme trykk og temperatur. Dette gir temperaturen ved trippelpunktet som $T=200T_0$.
c) Vi deriverer væse-damp løsningen, og får

$$\frac{dP}{P} = \frac{4T_0}{T^2} dT, \quad \text{som gir } \frac{dP}{dT} = \frac{4T_0}{T^2} P = \frac{L}{T\Delta V},$$

som betyr at $L = \frac{4T_0}{T} P\Delta V$. Dampen betraktes som ideell gass, volumet av

væsken neglisjeres, dvs. $\Delta V=V$, og $PV/T=Nk$, som igjen betyr at vi har

$$L = 4T_0 N k, \text{ eller for et mol } L = 4T_0 N_A k.$$

d) Effektiviteten: $e = \frac{T_h - T_c}{T_h} = \frac{dT}{T + dT} = \frac{dT}{T}$ (første orden i dT).

Videre: $e = \frac{dT}{T} = \frac{\Delta W}{Q_h}$, $\Delta W = W_{41} + W_{23} = (V_2 - V_1)dP$,

og varmen Q_h som tilføres ved prosessen 4-1 er fordampningsvarmen L , mens $V_2 - V_1 = \Delta V$, dvs. volumforskjellen mellom damp- og væskefasen, slik at

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T \Delta V}.$$

Oppgave 3

a) Teori fra læreboka. $\mu=0$ for fotongass.

b) Energien for fotongassen er gitt ved:

$$\begin{aligned} U &= \int_0^\infty \bar{e}(f) g(f) df = bV \int_0^\infty \frac{hf^3}{e^{kT} - 1} df \\ &= bhV \left(\frac{kT}{h} \right)^4 \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = aVT^4. \end{aligned}$$

c) Energien bestemt fra partisjonsfunksjonen:

$$U = -\frac{\partial}{\partial b} \ln Z = \frac{8p^5}{15} kT \left(\frac{kT}{hc} \right)^3 V,$$

som bestemmer konstanten a fra b) til

$$a = \frac{8p^5 k^4}{15(hc)^3}.$$

d) Entropien bestemmes av

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial}{\partial T} (kT \ln Z)_V = \frac{32p^5}{45} k \left(\frac{k}{hc} \right)^3 T^3 V.$$

Alternativt (raskere):

$$F = -kT \ln Z = U - TS, \quad S = \frac{U}{T} + k \ln Z = \frac{32p^5}{45} k \left(\frac{k}{hc} \right)^3 T^3 V.$$

Reversibel adiabatisk prosess: $S = \text{kostant}$, og dermed adiabatligningen

$$T^3 V = \text{kostant}.$$

Denne relasjonen må vi vente gjelder for den sorte bakgrunnsstrålingen i universet.

e) Trykket bestemmes av:

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{\partial}{\partial V} (kT \ln Z)_T = kT \frac{8p^5}{45} \left(\frac{kT}{hc} \right)^3 = \frac{U}{3V}.$$

Vi merker oss at uttrykkene vi har funnet for U og P stemmer med resultatene fra oppgave 1d).

Gibbs fri energi: $G=U-TS+PV=U-(U+kT\ln Z)+U/3=U-(U+U/3)+U/3=0=\mu N$,
dvs. $\mu=0$, som er riktig for en fotongass.

Oppgave 1:

En varmekraftmaskin opererer med en ideell gass med N molekyler, som gjennomløper en syklisk prosess under reversible forhold. Maskinen er i termisk kontakt med to reservoarer, et varmt reservoar med temperatur T_h og et kaldt reservoar med temperatur T_c . De to temperaturene T_h og T_c kan antas konstante.

Syklusen har fire deler: ($a \rightarrow b$) **isoterm ekspansjon**, ($b \rightarrow c$) **adiabatisk ekspansjon**, ($c \rightarrow d$) **isoterm kompresjon** og ($d \rightarrow a$) **adiabatisk kompresjon**.

- a) Skisser prosessen ($a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d$) i et PV -diagram og i et TS -diagram. Spesifiser eventuelle størrelser som er konstante under en eller flere av delprosessene. Hva kalles denne syklusen?

Løsningsforslag:

Dette er *Carnot-syklusen*.

For framstilling i et PV -diagram: Se læreboka, fig. 4.3.

(Matematisk sett følger isotermene kurver av typen $P(V) = \frac{NkT}{V}$, mens adiabatene har brattere kurver, $P(V) = \frac{NkT_0V_0^{\gamma-1}}{V^\gamma}$. Disse uttrykkene etterspørres ikke i oppgaven, det holder med skisse av omtrentlig kurvefasong!)

I et TS -diagram blir syklusen et rektangel med hjørner $a = (S_1, T_h)$, $b = (S_2, T_h)$, $c = (S_2, T_c)$ og $d = (S_1, T_c)$, der $S_2 > S_1$ (og selvsagt $T_h > T_c$):

- Isoterm ekspansjon $a \rightarrow b$ skjer ved fast temperatur T_h mens S øker fra S_1 til S_2 .
- Adiabatisk ekspansjon $b \rightarrow c$ skjer ved fast entropi S_2 mens T faller fra T_h til T_c .
- Isoterm kompresjon $c \rightarrow d$ skjer ved fast temperatur T_c mens S avtar fra S_2 til S_1 .
- Adiabatisk kompresjon $d \rightarrow a$ skjer ved fast entropi S_1 mens T stiger fra T_c til T_h .

- b) Gjør rede for at effektiviteten e for en syklisk varmekraftmaskin generelt er gitt ved:

$$e = 1 - \frac{Q_c}{Q_h}, \quad (1)$$

der Q_h og Q_c henholdsvis betyr mottatt og avgitt varme for maskinen. Bestem maskinens effektivitet uttrykt ved de oppgitte temperaturene T_h og T_c . (Hint: betrakt syklusens forløp i TS -diagrammet og bruk relasjonen $Q = \int T(S)dS$).

Løsningsforslag:

En syklisk varmekraftmaskin mottar varmen Q_h fra det varme reservoaret, gjør arbeidet W på omgivelsene og avgir spillvarmen Q_c til det kalde reservoaret. Energibevaring for syklisk maskin gir $\Delta U = 0$ for hver syklus, dvs. $Q_h = Q_c + W$ (energi inn er lik energi ut).

Effektiviteten er da gitt som:

$$e = \frac{\text{Arbeid utført}}{\text{Varme tilført}} = \frac{W}{Q_h} = \frac{Q_h - Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{Q_c}{Q_h}. \quad (2)$$

I et TS -diagram blir det spesielt lett å regne ut effektiviteten som $e = 1 - \frac{Q_c}{Q_h}$ hvis vi bruker relasjonen for varme *mottatt* av systemet, $Q = \int T(S)dS$:

$$Q_h = \int_{S_1}^{S_2} T_h dS = T_h(S_2 - S_1); \quad Q_c = - \int_{S_2}^{S_1} T_c dS = T_c(S_2 - S_1); \quad (3)$$

som gir effektiviteten for Carnot-syklusen:

$$e_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_c(S_2 - S_1)}{T_h(S_2 - S_1)} = 1 - \frac{T_c}{T_h} \quad (4)$$

- c) En ideell gass har indre energi $U = \frac{f}{2}NkT$. Skriv ned den termodynamiske identiteten for størrelsen U , og vis at vi for en adiabatisk prosess i en ideell gass med konstant partikkeltall N har ligningen:

$$TV^{\gamma-1} = \text{konstant, der } \gamma = \frac{f+2}{f} \text{ er adiabatkonstanten.} \quad (5)$$

Løsningsforslag:

For infinitesimal endring dU kan vi skrive (termodynamisk identitet for U):

$$dU = TdS - PdV \quad (6)$$

der vi for en reversibel prosess har $Q = TdS$ og $W = -PdV$. For en adiabatisk prosess gjelder $Q = 0 \rightarrow dS = 0$. Dermed har vi $dU = -PdV$.

For ideell gass gjelder også $PV = NkT$ og $U = \frac{1}{2}fNkT \rightarrow dU = \frac{1}{2}fNkdT$. Dette gir diff.ligningen:

$$dU = -PdV = -\frac{NkT}{V}dV = \frac{f}{2}NkdT \rightarrow \frac{dT}{T} = -\frac{2}{f}\frac{dV}{V} \quad (7)$$

Integrasjon og eksponensiering gir:

$$\int_{T_0}^T \frac{dT}{T} = -\frac{2}{f} \int_{V_0}^V \frac{dV}{V} \rightarrow \ln \frac{T}{T_0} = -\frac{2}{f} \ln \frac{V}{V_0} = \frac{2}{f} \ln \frac{V_0}{V} = \ln \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{f}} \rightarrow \quad (8)$$

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{f}} \rightarrow TV^{\frac{2}{f}} = T_0V_0^{\frac{2}{f}} = \text{konstant}$$

der eksponenten $\frac{2}{f} = \frac{f+2}{f} - 1 = \gamma - 1$ der γ er adiabatkonstanten. Da har vi utledet det vi skulle vise:

$$TV^{\gamma-1} = \text{konstant} \quad (9)$$

Oppgave 2:

Vi har tre fordelingsfunksjoner for tre typer systemer der partiklene har forskjellige egenskaper:

$$\bar{n}_1(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu_1)/kT} + 1}; \quad \bar{n}_2(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu_2)/kT} - 1}; \quad \bar{n}_3(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu_3)/kT}}, \quad (10)$$

der T er temperaturen og μ_i er de kjemiske potensialene.

Vi antar at hvert av systemene inneholder N partikler ($N \gg 1$), og at partikkeltallet N er en bevart størrelse. Videre antas at partiklene i hvert system kan være i et sett av ikke-degenererte enpartikkeltilstander som betegnes ϵ_j , $j = 0, 1, 2, 3, \dots$

- a) Forklar kort hvilken størrelse de forskjellige fordelingene representerer, og hva slags systemer / partikkeltyper de er gyldige for. Lag en enkel skisse som viser \bar{n}_1 , \bar{n}_2 og \bar{n}_3 som funksjoner av energien ϵ , ved endelig temperatur $T > 0$.

Løsningsforslag:

Alle fordelingene representerer midlere antall partikler \bar{n} i en ikke-degenerert, dvs. unik enpartikkel-quantetilstand med energi ϵ , når temperaturen er T og det kjemiske potensialet er μ . $\bar{n}_1(\epsilon)$ gjelder fermioner (halvtallig spinn og underlagt Pauli-prinsippet, kun 1 fermion pr. enpartikkeltilstand). $\bar{n}_2(\epsilon)$ gjelder bosoner (heltallig spinn, ingen restriksjoner på antall bosoner pr. enpartikkeltilstand). $\bar{n}_3(\epsilon)$ gjelder Boltzmann-partikler – klassiske, identiske partikler (underforstått: i et fortynnet system).

En god skisse av alle fordelingene er gitt i Fig. 7.7 i læreboka.

- b) Skriv ned en relasjon for system 1 som i prinsippet kan brukes til å bestemme det kjemiske potensialet μ_1 . Forklar uten regning hvor μ_1 vil ligge for dette systemet ved lav temperatur ($T \rightarrow 0$).

Løsningsforslag:

Den aktuelle relasjonen er uttrykket for totalt antall partikler N , som er bevart og lik summen over midlere partikkeltall (ifølge Fermi-Dirac-fordelingen) i alle nivåene:

$$N = \sum_{j=0}^{\infty} \bar{n}_{\text{FD}}(\epsilon_j) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{e^{(\epsilon_j - \mu_1)/kT} + 1} \quad (11)$$

For $T \rightarrow 0$ blir $\bar{n}_{\text{FD}}(\epsilon)$ en step-funksjon, og det øverste nivået som inneholder et fermion blir ϵ_{N-1} (dersom vi starter nummereringen fra $j = 0$). For stor N og tettliggende nivåer (fortsatt $T \approx 0$) kan vi sette $\mu_1 \approx \epsilon_N$ (kalles ofte Fermi-energien, ϵ_F).

- c) Skriv ned relasjonen for bestemmelse av det kjemiske potensialet μ_2 i system 2. Hva skjer med størrelsene $\bar{n}_2(\epsilon_j)$ for tilfellene $j = 0$ og $j \geq 1$ når $T \rightarrow 0$? Hvilken grenseverdi går μ_2 mot når $T \rightarrow 0$, og hva slags fenomen kan forekomme i denne typen systemer ved lave nok temperaturer?

Løsningsforslag:

Det kjemiske potensialet er også her bestemt av totalt antall partikler N , som er summen over midlere partikkeltall (ifølge Bose-Einstein-fordelingen) i alle nivåene:

$$N = \sum_{j=0}^{\infty} \bar{n}_{\text{BE}}(\epsilon_j) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{e^{(\epsilon_j - \mu_2)/kT} - 1} \quad (12)$$

Når $T \rightarrow 0$, fås at $e^{(\epsilon_j - \mu_2)/kT} \rightarrow \infty$ for endelig $(\epsilon_j - \mu_2)$ (som vi har for alle eksiterte tilstander) og $\bar{n}_{\text{BE}}(\epsilon_j) \rightarrow 0$ for $j \geq 1$. For bevart partikkeltall N må da $\bar{n}_{\text{BE}}(\epsilon_0)$ (antall partikler i grunntilstanden) gå mot N .

For stor N tilsvarer dette en nesten-singularitet i fordelingsfunksjonen ved $\epsilon = \epsilon_0$, og grenseverdien for μ_2 når $T \rightarrow 0$ er $\mu_2 \rightarrow \epsilon_0$ (nedenfra).

Ved lave temperaturer kan slike systemer vise *Bose-Einstein-kondensasjon*, hvor alle partiklene hopper seg opp i samme enpartikkel-quantetilstand, nemlig grunntilstanden.

- d) Skriv ned relasjonen for bestemmelse av det kjemiske potensialet μ_3 i system 3, og bruk denne til å vise at μ_3 ved vilkårlig temperatur kan uttrykkes:

$$\mu_3 = -kT \ln \frac{Z_1}{N}, \quad (13)$$

der Z_1 er den kanoniske partisjonsfunksjonen for en partikkel. Under hvilke betingelser gir fordelingsfunksjonen \bar{n}_3 en god approksimasjon til "virkelige" partiklers oppførsel (som er beskrevet ved \bar{n}_1 og \bar{n}_2)?

Løsningsforslag:

Vi får en relasjon av samme type som for de andre fordelingene, der vi summerer over midlere partikkeltall (ifølge Boltzmann-fordelingen) i alle nivåene:

$$N = \sum_{j=0}^{\infty} \bar{n}_{\text{Boltzmann}}(\epsilon_j) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{e^{(\epsilon_j - \mu_3)/kT}} \quad (14)$$

Uttrykket kan omskrives til:

$$N = \frac{1}{e^{-\mu_3/kT}} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{e^{\epsilon_j/kT}} = e^{\mu_3/kT} \sum_{j=0}^{\infty} e^{-\epsilon_j/kT} = e^{\mu_3/kT} Z_1 \quad (15)$$

der Z_1 er (den kanoniske) partisjonsfunksjonen for 1 partikkel. Da får vi tilbake det kjente uttrykket for μ_3 i ideell klassisk gass:

$$e^{\mu_3/kT} = \frac{N}{Z_1} \rightarrow \mu_3 = kT \ln \left(\frac{N}{Z_1} \right) = -kT \ln \left(\frac{Z_1}{N} \right) \quad (16)$$

Fordelingsfunksjonen \bar{n}_3 gir en god approksimasjon til både bosoners og fermioners oppførsel når $e^{(\epsilon - \mu_i)/kT} \gg 1$, dvs. $(\epsilon - \mu_i) \gg kT$.

Dette er alltid oppfylt for tilstrekkelig høyt eksiterte nivåer ϵ_j der j er stor nok, dvs. i "halene" av fordelingsfunksjonene, der systemet blir svært fortynnet (midlere antall partikler pr. enpartikkeltilstand er lite). Her gjelder at $\bar{n}_{BE} \approx \bar{n}_{Boltzmann} \approx \bar{n}_{FD}$.

Boltzmann-fordelingen gir en god tilnærming for alle tilstander ϵ_j med $j \geq 0$ dersom $\mu_3 \ll -kT$, dvs. tilgjengelige kvantetilstander pr. partikkel $\frac{Z_1}{N} \gg 1$.

Oppgave 3:

Det kan vises at partisjonsfunksjonen Z for en fotongass i et volum V ved temperaturen T er gitt ved følgende ligning:

$$\ln Z = \frac{8\pi^5}{45} \left(\frac{kT}{hc} \right)^3 V. \quad (17)$$

Videre kan vi få bruk for relasjonen mellom Helmholtz fri energi F og partisjonsfunksjonen Z , den termodynamiske identiteten for F og definisjonen av Gibbs fri energi G :

$$F = U - TS = -kT \ln Z; \quad dF = -SdT - PdV + \mu dN; \quad G = U - TS + PV = \mu N. \quad (18)$$

a) Vis at fotongassens energi U er gitt ved:

$$U = \frac{8\pi^5}{15} \frac{(kT)^4}{(hc)^3} V. \quad (19)$$

Løsningsforslag:

Vi kan finne U ved å derivere $\ln Z$ m.h.p. $\beta = \frac{1}{kT}$:

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{8\pi^5}{45} \left(\frac{1}{hc} \right)^3 \beta^{-3} V = -\frac{8\pi^5}{45} \left(\frac{1}{hc} \right)^3 (-3)\beta^{-4} V = \frac{8\pi^5}{15} V \frac{(kT)^4}{(hc)^3} \quad (20)$$

b) Vis at fotongassens entropi S er gitt ved:

$$S = \frac{32\pi^5}{45} \left(\frac{kT}{hc} \right)^3 V. \quad (21)$$

(Dette skulle selvsagt være:

$$S = \frac{32\pi^5}{45} \left(\frac{kT}{hc} \right)^3 V \cdot k. \quad (22)$$

Beklager så meget denne trykkfeilen i eksamenssettet, og takk til den som fant den!

Bruk resultatet til å angi en adiabatligning (sammenheng mellom T og V) for gassen.

Ifølge læreboka er den kosmiske bakgrunnsstrålingen (tilsvarende stråling fra et sort legeme med $T \approx 2.73$ K) en rest fra en tidligere epoke i universet, da temperaturen T_0 var $\sim 3 \cdot 10^3$ K og universets utstrekning L_0 i hver av de romlige dimensjoner var $\sim 10^{-3}$ av nåværende verdier L . Er disse tallene konsistente med adiabatisk ekspansjon av den termiske fotongassen i universet?

Løsningsforslag:

Fotongassens entropi S er gitt ved:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = - \frac{\partial}{\partial T} (-kT \ln Z)_V = k \ln Z + kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V = \quad (23)$$

$$k \cdot \frac{8\pi^5}{45} \left(\frac{kT}{hc} \right)^3 V + kT \cdot \frac{8\pi^5}{45} \left(\frac{k}{hc} \right)^3 3T^2 V = \left[\frac{8\pi^5}{45} V \left(\frac{kT}{hc} \right)^3 \right] (k + 3k) = \frac{32\pi^5}{45} V \left(\frac{kT}{hc} \right)^3 k$$

Alternativ metode: Bruker at $F = -kT \ln Z = U - TS$.

$$U - TS = -kT \ln Z \rightarrow S = \frac{1}{T} (kT \ln Z + U) = \quad (24)$$

$$\frac{1}{T} \left(\frac{8\pi^5}{45} \frac{(kT)^4}{(hc)^3} V + \frac{24\pi^5}{45} V \frac{(kT)^4}{(hc)^3} \right) = \frac{32\pi^5}{45} V \left(\frac{kT}{hc} \right)^3 k$$

Adiabatligningen tilsvarer at S er konstant. Dette gir oss: følgende relasjon mellom V og T :

$$VT^3 = \text{konstant} = V_0 T_0^3 \quad (25)$$

For ekspansjonen av fotongassen i den kosmiske bakgrunnsstrålingen gjelder: $T \sim 3$ K, $T_0 \sim 3 \cdot 10^3$ K, $L_0 \sim 10^{-3}L$. Vi får da:

$$VT^3 = L^3 (3 \text{ K})^3; \quad V_0 T_0^3 = L_0^3 (3 \cdot 10^3 \text{ K})^3 = (10^{-3}L)^3 (3 \text{ K})^3 (10^3)^3 = L^3 (3 \text{ K})^3 = VT^3 \quad (26)$$

Tallene er konsistente med adiabatisk ekspansjon!

- c) Finn fotongassens trykk P (hint: bruk en partialderivert av F) og vis at Gibbs fri energi G for gassen blir null. Hva sier resultatet for G om det kjemiske potensialet μ i en fotongass? Hvilken egenskap ved fotontallet N er årsak til at μ antar denne verdien (ved konstant T og V)?

Løsningsforslag:

Trykket P er gitt ved:

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = - \frac{\partial}{\partial V} (-kT \ln Z)_T = kT \cdot \frac{8\pi^5}{45} \left(\frac{kT}{hc} \right)^3 = \frac{8\pi^5}{45} \frac{(kT)^4}{(hc)^3} \quad (27)$$

Gibbs fri energi G er definert som:

$$G = U - TS + PV = \frac{8\pi^5}{15} V \frac{(kT)^4}{(hc)^3} - \frac{32\pi^5}{45} V \frac{(kT)^4}{(hc)^3} + \frac{8\pi^5}{45} V \frac{(kT)^4}{(hc)^3} = \quad (28)$$

$$\frac{\pi^5 V (kT)^4}{(hc)^3} \cdot \frac{24 - 32 + 8}{45} = 0$$

Vi har også at $G = \mu N$. Siden N i en fotongass generelt ikke er lik 0, må vi ha $\mu = 0$. For fotoner er det kjemiske potensialet μ lik null av følgende grunner: Fotoner kan

skapes og destrueres fritt, og det er ingen restriksjoner på antallet: N_γ er ikke bevart, men antar en slik verdi at likevekt oppnås.

Dvs. for gitt T og V vil fotontallet N minimalisere Helmholtz fri energi F . Vi husker at termodynamisk identitet for F er $dF = -SdT - PdV + \mu dN$. Dette gir for minimumspunktet:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = 0 = \mu \quad (29)$$

Se side 290 i læreboka for nærmere forklaring.

God jul!

Universitetet i Oslo

Det matematisk-naturvitenskapelige fakultet

Eksamen i:	FYS2160 – Termodynamikk og statistisk fysikk
Dato:	11. desember 2008
Tid for eksamen:	14.30 - 17.30
Oppgavesettet:	3 sider
Tillatte hjelpemidler:	Elektronisk kalkulator, godkjent for videregående skole
.	To A4-ark med egne notater (kan beskrives på begge sider)
.	Rottmann: Matematisk formelsamling (alle utgivelsesår)
.	Øgrim og Lian / Angell og Lian: Fysiske størrelser og enheter
.	(alle utgivelsesår)

Kontroller at oppgavesettet er komplett før du begynner å besvare spørsmålene.

Oppgave 1

En ideell toatomig gass har frihetsgrader knyttet til translasjon, rotasjon og vibrasjon. Total enpartikkelenergi for et molekyl kan uttrykkes:

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{trans}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} , \quad (1)$$

og partisjonsfunksjonen Z_1 for et molekyl kan skrives:

$$Z_1 = Z_{\text{trans}} Z_{\text{rot}} Z_{\text{vib}} , \quad (2)$$

der Z_{trans} og Z_{rot} ved høy nok temperatur har formen:

$$Z_{\text{trans}} = \frac{V}{v_Q}; \quad v_Q = \left(\frac{h^2}{2\pi m kT} \right)^{3/2}; \quad Z_{\text{rot}} = \frac{kT}{\epsilon_{\text{rot}}} . \quad (3)$$

og ϵ_{rot} er en konstant. Energinivåene for vibrasjon av et toatomig molekyl er gitt ved:

$$E_n = n\epsilon_{\text{vib}}; \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (4)$$

der ϵ_{vib} er en konstant ($\epsilon_{\text{vib}} \gg \epsilon_{\text{rot}}$).

- a) Sett opp partisjonsfunksjonen Z_{vib} , og vis at denne ved en vilkårlig temperatur T er gitt ved:

$$Z_{\text{vib}} = \frac{1}{1 - e^{-\epsilon_{\text{vib}}/kT}} . \quad (5)$$

Finn et tilnærmet uttrykk for Z_{vib} når $kT \gg \epsilon_{\text{vib}}$.

Hint: For $|x| < 1$ gjelder følgende:

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1 - x} . \quad (6)$$

Løsningsforslag: Partisjonsfunksjonen Z_{vib} kan uttrykkes:

$$Z_{\text{vib}} = 1 + e^{-\epsilon_{\text{vib}}/kT} + e^{-2\epsilon_{\text{vib}}/kT} + \dots + e^{-n\epsilon_{\text{vib}}/kT} + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\epsilon_{\text{vib}}/kT})^n = \frac{1}{1 - e^{-\epsilon_{\text{vib}}/kT}} . \quad (7)$$

der forutsetningen for at rekken skal konvergere, er at $e^{-\epsilon_{\text{vib}}/kT} < 1$.
 For høy temperatur ($kT \gg \epsilon_{\text{vib}}$) er Z_{vib} tilnærmet lik:

$$Z_{\text{vib}} = \frac{1}{1 - e^{-\epsilon_{\text{vib}}/kT}} \approx \frac{1}{1 - \left(1 - \frac{\epsilon_{\text{vib}}}{kT}\right)} = \frac{kT}{\epsilon_{\text{vib}}} . \quad (8)$$

b) Partisjonsfunksjonen Z_N for en gass av N identiske toatomige molekyler, kan ved høy temperatur ($kT \gg \epsilon_{\text{vib}}$) skrives:

$$Z_N = \frac{1}{N!} Z_1^N = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{v_Q} \frac{kT}{\epsilon_{\text{rot}}} \frac{kT}{\epsilon_{\text{vib}}} \right)^N . \quad (9)$$

Bruk Z_N til å bestemme indre energi U for gassen. Kommenter resultatet i lys av ekvipartisjonsteoremet.

Løsningsforslag: Z_N er ved høy T gitt ved:

$$Z_N = \frac{1}{N!} Z_1^N = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{v_Q} \frac{kT}{\epsilon_{\text{rot}}} \frac{kT}{\epsilon_{\text{vib}}} \right)^N = \frac{1}{N!} \left(V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{kT}{\epsilon_{\text{rot}}} \frac{kT}{\epsilon_{\text{vib}}} \right)^N . \quad (10)$$

Indre energi U er gitt som -1 ganger den partialderiverte av Z_N m.h.p. $\beta = \frac{1}{kT}$:

$$\begin{aligned} U &= -\frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Z_N) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[\ln \frac{1}{N!} + N \ln V \cdot \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} + N \ln \frac{kT}{\epsilon_{\text{rot}}} + N \ln \frac{kT}{\epsilon_{\text{vib}}} \right] = \quad (11) \\ &= -N \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} + \ln \frac{kT}{\epsilon_{\text{rot}}} + \ln \frac{kT}{\epsilon_{\text{vib}}} \right] = N \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\ln \left(\frac{\beta h^2}{2\pi m} \right)^{3/2} + \ln(\beta \epsilon_{\text{rot}}) + \ln(\beta \epsilon_{\text{vib}}) \right] = \\ &= N \left[\frac{3}{2} \beta^{-1} + \beta^{-1} + \beta^{-1} \right] = \frac{7}{2} N \beta^{-1} = \frac{7}{2} N kT . \end{aligned}$$

Dette stemmer godt med ekvipartisjonsteoremet, som sier at $U = \frac{f}{2} N kT$ der f er antall frihetsgrader (antall kvadratiske ledd i uttrykket for energien). Her har vi totalt 7 frihetsgrader; 3 fra translasjon, 2 fra rotasjon og 2 fra vibrasjon.

c) Helmholtz' fri energi F for gassen kan uttrykkes ved hjelp av partisjonsfunksjonen Z_N :

$$F = -kT \ln Z_N . \quad (12)$$

Sett opp den termodynamiske identiteten for F (hint: husk at $F = U - TS$) og uttrykk entropien S som en partialderivert av F . Vis deretter at entropien S i en toatomig gass med både rotasjon og vibrasjon, kan uttrykkes som en ekvivalent til Sackur-Tetrode-ligningen (vi antar at $kT \gg \epsilon_{\text{vib}}$):

$$S = Nk \left[\ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \frac{(kT)^{7/2}}{\epsilon_{\text{rot}} \epsilon_{\text{vib}}} \right) + \frac{9}{2} \right] . \quad (13)$$

Bruk uttrykket for S til å finne en relasjon mellom T og V for en adiabatisk prosess.

Løsningsforslag: Den termodynamiske identiteten for F er gitt ved:

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN , \quad (14)$$

og entropien S er ved fast V og N gitt ved:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} . \quad (15)$$

Her får vi (bruker Stirling's approksimasjon, $\ln N \approx N \ln N - N$, underveis):

$$\begin{aligned} F &= -kT \left[\ln \frac{1}{N!} + N \ln \left(V \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} \right) + N \ln \frac{kT}{\epsilon_{\text{rot}}} + N \ln \frac{kT}{\epsilon_{\text{vib}}} \right] \rightarrow \quad (16) \\ S &= k \ln \left[\frac{1}{N!} \left(\frac{V}{v_Q} \frac{kT}{\epsilon_{\text{rot}}} \frac{kT}{\epsilon_{\text{vib}}} \right)^N \right] + NkT \left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_{V,N} \left[\ln \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} + \ln \frac{kT}{\epsilon_{\text{rot}}} + \ln \frac{kT}{\epsilon_{\text{vib}}} \right] \approx \\ &= k \left[N - N \ln N + N \ln \left(\frac{V}{v_Q} \frac{kT}{\epsilon_{\text{rot}}} \frac{kT}{\epsilon_{\text{vib}}} \right) \right] + NkT \left(\frac{3}{2T} + \frac{1}{T} + \frac{1}{T} \right) = \\ &= Nk \left[\ln \left(\frac{V(kT)^2}{N v_Q \epsilon_{\text{rot}} \epsilon_{\text{vib}}} \right) + 1 + \frac{7}{2} \right] = Nk \left[\ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \frac{(kT)^{7/2}}{\epsilon_{\text{rot}} \epsilon_{\text{vib}}} \right) + \frac{9}{2} \right] . \end{aligned}$$

For en adiabatisk prosess hvor S er konstant, gjelder følgende relasjon mellom T og V :

$$S = \text{konst.} \quad \rightarrow \quad VT^{7/2} = \text{konst.} \quad (17)$$

En varmekraftmaskin opererer med en toatomig ideell gass med N atomer, som gjennomløper en syklisk prosess. Syklusen har 4 deler: $1 \rightarrow 2$ er en **oppvarming ved konstant volum** V_1 , $2 \rightarrow 3$ er en **adiabatisk ekspansjon** fra V_1 til V_2 , $3 \rightarrow 4$ er en **avkjøling ved konstant volum** V_2 , og $4 \rightarrow 1$ er en **adiabatisk kompresjon** fra volumet V_2 til V_1 . Alle delprosessene finner sted under kvasistatiske forhold. Gassen er varm nok til at både rotasjons- og vibrasjonsfrihetsgrader er aktivert ($kT \gg \epsilon_{\text{vib}}$).

- d) Skisser prosessen i et PV -diagram. Forklar hvorfor maskinens effektivitet e kan uttrykkes:

$$e = 1 - \frac{Q_c}{Q_h} , \quad (18)$$

der Q_h er tilført varme og Q_c er avgitt spillvarme. Bestem Q_h og Q_c , uttrykt ved temperaturene T_1, T_2, T_3 og T_4 .

Løsningsforslag: Dette er Otto-syklusen, fig. 4.5 i boka. Maskinens effektivitet er lik forholdet mellom energiinput (energimessig kostnad) og nyttig output (arbeid gjort på omgivelsene):

$$e = \frac{W}{Q_h} = \frac{Q_h - Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{Q_c}{Q_h} , \quad (19)$$

siden energibevaring krever at $Q_h = Q_c + W$.

Q_h tilføres i delprosessen $1 \rightarrow 2$, der V er konstant lik V_1 , og Q_c avgis i delprosessen $3 \rightarrow 4$, der V er konstant lik V_2 . Intet arbeid gjøres under varmeoverføringene, og vi har derfor at $Q_h = \Delta U_{1 \rightarrow 2}$, $Q_c = -\Delta U_{3 \rightarrow 4}$:

$$Q_h = \frac{7}{2} Nk(T_2 - T_1); \quad Q_c = \frac{7}{2} Nk(T_3 - T_4) . \quad (20)$$

e) Uttrykk effektiviteten e ved volumene V_1 og V_2 .

Løsningsforslag: Vi vet at T_2 og T_3 ligger på samme adiabat, og T_1 og T_4 ligger på samme adiabat. Bruk av adiabatligningen fra c) gir:

$$\begin{aligned} V_1 T_2^{7/2} = V_2 T_3^{7/2} &\rightarrow T_3 = T_2 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{2/7}; \\ V_1 T_1^{7/2} = V_2 T_4^{7/2} &\rightarrow T_4 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{2/7}. \end{aligned} \quad (21)$$

Dette gir effektiviteten:

$$e = 1 - \frac{Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{T_3 - T_4}{T_2 - T_1} = 1 - \frac{T_2 - T_1}{T_2 - T_1} \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{2/7} = 1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{2/7}. \quad (22)$$

Oppgave 2

Vi har en kvantegass bestående av N bosoner i et volum V , ved lav temperatur T . Partikkeltallet N er en bevart størrelse.

a) Fordelingsfunksjonen $\bar{n}_{\text{BE}}(\epsilon)$ for bosoner er for en kvantetilstand med enpartikkelenergi ϵ gitt ved:

$$\bar{n}_{\text{BE}}(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon - \mu_{\text{BE}})/kT} - 1}. \quad (23)$$

Skisser $\bar{n}_{\text{BE}}(\epsilon)$ som funksjon av ϵ ved lav endelig temperatur T . Beskriv kort hvordan partiklene vil fordele seg på enpartikkeltilstandene for $T \rightarrow 0$. Hva kalles dette fenomenet? Vis at det kjemiske potensialet μ_{BE} for en bosongass for $T \rightarrow 0$ tilnærmet kan uttrykkes (ϵ_0 er energien for den laveste enpartikkeltilstanden):

$$\mu_{\text{BE}} \approx \epsilon_0 - \frac{kT}{N}. \quad (24)$$

Løsningsforslag: Fordelingsfunksjonen for bosoner, gitt ved:

$$\bar{n}_{\text{BE}}(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon - \mu_{\text{BE}})/kT} - 1}. \quad (25)$$

er skissert i fig. 7.7 i læreboka. Viktigste egenskaper for fordelingsfunksjonen er at $\bar{n}_{\text{BE}}(\epsilon) \rightarrow \infty$ for $\frac{\epsilon - \mu_{\text{BE}}}{kT} \rightarrow 0$, og at $\bar{n}_{\text{BE}}(\epsilon) \rightarrow 0$ for $\frac{\epsilon - \mu_{\text{BE}}}{kT} \gg 1$. For $T \rightarrow 0$ vil midlere antall partikler i de eksiterte nivåene, $\bar{n}_{\text{BE}}(\epsilon_{j \geq 1})$, gå mot 0, og samtlige N bosoner vil havne i den laveste enpartikkeltilstanden, ϵ_0 . Systemtilstanden kalles da et *Bose-Einstein-kondensat*. Vi finner da for det kjemiske potensialet:

$$\begin{aligned} N = \frac{1}{e^{(\epsilon_0 - \mu_{\text{BE}})/kT} - 1} &\rightarrow e^{(\epsilon_0 - \mu_{\text{BE}})/kT} - 1 = \frac{1}{N} \rightarrow e^{(\epsilon_0 - \mu_{\text{BE}})/kT} = 1 + \frac{1}{N} \rightarrow \\ \frac{\epsilon_0 - \mu_{\text{BE}}}{kT} = \ln \left(1 + \frac{1}{N} \right) &\approx \frac{1}{N} \rightarrow \mu_{\text{BE}} \approx \epsilon_0 - \frac{kT}{N}. \end{aligned} \quad (26)$$

b) Totalt antall bosoner, N , kan ved lav nok temperatur T og stort nok partikkeltall N og volum V uttrykkes:

$$N = N_0 + \int_0^\infty \frac{g_{\text{BE}}(\epsilon) d\epsilon}{e^{\epsilon/kT} - 1} = N_0 + 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{e^{\epsilon/kT} - 1}. \quad (27)$$

der nivåettheten $g_{\text{BE}}(\epsilon)$, antall enpartikkeltilstander pr. energienhet, er gitt ved:

$$g_{\text{BE}}(\epsilon) = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2} . \quad (28)$$

Hvilke tilnærmelser er brukt for det kjemiske potensialet μ_{BE} og for grunntilstandsenergien ϵ_0 ? Forklar kort hvorfor uttrykket for N har denne formen, med et integral pluss et eget ledd N_0 . Hvorfor blir dette uttrykket ugyldig ved en kritisk temperatur T_c ? Forklar kvalitativt temperaturutviklingen av μ_{BE} , og lag en enkel skisse av det kjemiske potensialet som funksjon av T . Det kan være nyttig for den fysiske argumentasjonen å vite løsningen av integralet:

$$I_1 = \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{e^{\epsilon/kT} - 1} = 2.612 \frac{\sqrt{\pi}}{2} (kT)^{3/2} . \quad (29)$$

Løsningsforslag: Det totale partikkeltallet N kan i utgangspunktet skrives som et integral over midlere antall partikler for hver energi ϵ , som er nivåettheten ganger fordelingsfunksjonen, $g(\epsilon) \cdot \bar{n}(\epsilon)$:

$$N = \int_0^\infty g(\epsilon) \cdot \bar{n}(\epsilon) d\epsilon ; \quad (30)$$

(antar her at volumet er stort nok til at spektret av energinivåer kan betraktes som kontinuerlig, og at vi med god tilnærming kan sette $\epsilon_0 \approx 0$). I ligningen over har vi brukt fordelingsfunksjonen $\bar{n}_{\text{BE}}(\epsilon)$ med $\mu_{\text{BE}} = 0$, som er en god tilnærming for liten T og stor N , i henhold til resultatet fra a). For bosoner med konservert totalt partikkeltall N må det temperaturavhengige integralet representere antall *eksiterte* partikler, N_{ex} , som faller med synkende T . Resten av partiklene, $N_0 = N - N_{\text{ex}}$, må da plasseres i grunntilstanden ϵ_0 (et stort tall som ikke kan inkluderes i den kontinuerlige integranden, siden $\epsilon_0 - \mu_{\text{BE}} \approx 0$ og vi får en nesten-singularitet).

Uttrykket ovenfor, med N_0 trukket ut i et eget ledd og $\mu_{\text{BE}} = 0$, er gyldig inntil det temperaturavhengige integralet blir lik N . Dette skjer ved den kritiske temperaturen T_c (kreves ikke utledet, men er gitt ved):

$$N = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \cdot 2.612 \frac{\sqrt{\pi}}{2} (kT)^{3/2} = 2.612 V \left(\frac{2\pi mkT_c}{h^2} \right)^{3/2} \rightarrow \quad (31)$$

$$T_c = \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} \frac{1}{2.612^{2/3}} \frac{h^2}{2\pi mk} = 0.527 \frac{h^2}{2\pi mk} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3}$$

T_c kalles også kondensasjonstemperaturen. Jo høyere tetthet $\frac{N}{V}$ bosongassen har, desto høyere temperatur overlever kondensatet til.

For $T = T_c$ blir $N_0 = 0$. Siden integralet med konstant μ_{BE} er temperaturavhengig, må totalt bosontall N ved høyere T være gitt ved:

$$N = \int_0^\infty \frac{g_{\text{BE}}(\epsilon) d\epsilon}{e^{(\epsilon - \mu_{\text{BE}})/kT} - 1} = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{e^{(\epsilon - \mu_{\text{BE}})/kT} - 1} , \quad (32)$$

der μ_{BE} må falle med stigende T for at N skal være konservert.

Dette betyr at $\mu_{\text{BE}} = 0$ opp til T_c , hvor den har en knekk. For ytterlig økende T blir μ_{BE} mer og mer negativ. Ved høy nok T kan bosongassen betraktes som fortynnet, og vil ha egenskaper, inkludert kjemisk potensiale, tilnærmet lik klassisk ideell gass, dvs. $\mu_{\text{BE}} \rightarrow \mu_{\text{Boltzmann}}$. Forløpet er skissert i fig. 7.33 i læreboka.

c) Vis at bosongassens indre energi U ved temperaturen $T < T_c$ er gitt ved:

$$U = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2} d\epsilon}{e^{\epsilon/kT} - 1} = \frac{3}{2} V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \cdot kT \cdot 1.342 . \quad (33)$$

Du kan få bruk for integralet:

$$I_2 = \int_0^\infty \frac{x^{3/2} dx}{e^x - 1} = 1.342 \frac{3\sqrt{\pi}}{4} . \quad (34)$$

Kommenter kort den indre energiens avhengighet av variablene T , V og N .

Løsningsforslag: Integralet som gir U tilsvarer en sum over alle enpartikkelenergier ϵ , vektet med midlere antall partikler ved energi ϵ . Dvs. integranden kan uttrykkes som $(\epsilon \cdot g_{\text{BE}}(\epsilon) \cdot \bar{n}_{\text{BE}}(\epsilon))$. I området $T < T_c$ er $\mu_{\text{BE}} = 0$ og fordelingsfunksjonen får den angitte formen.

Vi substituerer $x = \frac{\epsilon}{kT}$, $dx = \frac{d\epsilon}{kT}$ inn i integralet ovenfor, og får:

$$U = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} (kT)^{5/2} \int_0^\infty \frac{x^{3/2} dx}{e^x - 1} = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} (kT)^{5/2} \cdot \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \cdot 1.342 = \quad (35)$$

$$\frac{3}{2} V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \cdot kT \cdot 1.342$$

Vi ser at U øker med T og V , men er uavhengig av N . Det er bare de eksiterte partiklene som bidrar til U , og antallet av disse og deres fordeling mellom de lavtliggende enpartikkeltilstandene avhenger kun av fordelingsfunksjonen \bar{n}_{BE} som er en funksjon av T , og av nivåettheten g_{BE} som er proporsjonal med V , ikke av totalt antall partikler N i systemet.

d) Varmekapasiteten ved konstant volum, C_V , er definert som:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} . \quad (36)$$

Bestem C_V for bosongassen som funksjon av T (vi antar fortsatt at $T < T_c$). Sett opp den termodynamiske identiteten for U , og uttrykk C_V som en partialderivert av entropien S . Bruk deretter resultatet for C_V til å bestemme S , og vis til slutt at Helmholtz' fri energi F er gitt ved:

$$F = -V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} kT \cdot 1.342 . \quad (37)$$

Løsningsforslag: Varmekapasiteten C_V er:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{5}{2} \cdot \frac{3}{2} V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} k \cdot 1.342 = \frac{15}{4} V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} k \cdot 1.342 . \quad (38)$$

Den termodynamiske identiteten for U er:

$$dU = TdS - PdV + \mu dN \rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} = C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} \quad (39)$$

C_V går mot 0 for $T = 0$ og oppfyller derved 3. lov. For fast V og N kan da vi finne S ved å integrere opp $dS = \frac{C_V}{T} dT$ fra $T = 0$ og opp til ønsket temperatur T . Entropien S blir:

$$S = \int_0^T \frac{C_V}{T} dT = \frac{15}{4} V \left(\frac{2\pi m k}{h^2} \right)^{3/2} k \cdot 1.342 \cdot \int_0^T T^{1/2} dT = \frac{5}{2} V \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} k \cdot 1.342 .(40)$$

Bare eksiterte partikler bidrar til C_V og S .

Helmholtz' fri energi F blir:

$$F = U - TS = V \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot kT \cdot 1.342 \left(\frac{3}{2} - \frac{5}{2} \right) = -V \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} kT \cdot 1.342 .(41)$$

- e) Uttrykk kjemisk potensiale μ og trykk P som partialderiverte av Helmholtz' fri energi F . Bruk uttrykket for F til å beregne det kjemiske potensialet μ_{BE} for bosongassen, og kommenter resultatet. Bestem trykket P for bosongassen, og kommenter kort avhengigheten av T, V og N .

Løsningsforslag: Den termodynamiske identiteten for F er:

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN .(42)$$

Kjemisk potensiale μ og trykk P fås som:

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} ; \quad P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} .(43)$$

For bosongassen gjelder:

$$F_{BE} = -V \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} kT \cdot 1.342 ;(44)$$

som gir kjemisk potensiale:

$$\mu_{BE} = 0 ,(45)$$

siden F er uavhengig av N . Dette er som ventet i temperaturområdet der vi har et Bose-Einstein-kondensat, $\mu_{BE} = 0$ var en av forutsetningene for hele beregningen.

Trykket blir:

$$P_{BE} = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} kT \cdot 1.342 = \frac{2U}{3V} .(46)$$

Dvs. trykket avhenger bare av T , og er uavhengig av V, N og dermed også av tettheten i kondensatet. Bare de eksiterte partiklene bidrar til trykket. Ved $T = 0$ er trykket lik 0. Bosonene viser ingen motstand mot å bli presset tett sammen i kondensatet. Med økende termisk bevegelse øker trykket, men er fortsatt tetthetsuavhengig. Dersom vi øker N (adderer flere partikler) eller reduserer V (komprimerer systemet) vil flere eksiterte partikler hoppe ned i grunntilstanden, og trykket er uforandret.

God jul!

FYS2160 exam 2009, suggested solution

Problem 1

- a) Write down a general expression for the canonical partition function Z_1 for one particle having a set of accessible unique quantum states s with energies $\epsilon(s)$.

The permitted energy values for an ultrarelativistic particle (kinetic energy much larger than rest energy) in a 3-dimensional cubic box of volume $V = L^3$, can be expressed in terms of quantum numbers n_x, n_y and n_z :

$$\epsilon = \frac{hc\sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}}{2L} \quad (1)$$

where n_x, n_y and n_z must be positive integers.

Throughout the problem we assume that the system is dilute enough for Boltzmann statistics to be applicable. Write down the corresponding canonical partition function Z_1 for one particle.

Suggested solution:

The general expression for the canonical one-particle partition function is:

$$Z_1 = \sum_s e^{-\epsilon(s)/kT} \quad (2)$$

where $e^{-\epsilon(s)/kT}$ is the Boltzmann factor for the one-particle quantum state s with energy $\epsilon(s)$, and the sum runs over all quantum states s accessible to the particle.

In this system, the quantum states are defined by the sets of three quantum numbers (n_x, n_y, n_z) , and the sum must run over all permitted values ($n \geq 1$) for all these three quantum numbers, giving a triple sum. The partition function takes the form:

$$Z_1 = \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-\frac{hc\sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}}{2LkT}} \quad (3)$$

- b) By approximating the expression found in a) for the one-particle partition function Z_1 by a triple integral, it can be shown (derivation not a part of the present problem) that the partition function takes the form:

$$Z_1 = 8\pi V \left(\frac{kT}{hc}\right)^3 \quad (4)$$

What is the condition for using the integral approximation? Write down the general canonical partition function Z_N for a system of N free, non-interacting, indistinguishable particles, and determine Helmholtz free energy F for this system (with N being a large number).

Suggested solution:

The integral approximation is valid in the high-temperature limit (kT much larger than typical spacing between energy levels, so that $Z_1 \gg 1$).

In a system of distinguishable particles obeying Boltzmann statistics, each particle can be placed in any of the Z_1 effectively accessible substates, giving the total number of system

states as Z_1^N . For indistinguishable particles, we must divide by $N!$ to compensate for the overcounting due to all permutations of the N particles:

$$Z_N = \frac{1}{N!} Z_1^N = \frac{1}{N!} (8\pi V)^N \left(\frac{kT}{hc} \right)^{3N} \quad (5)$$

Helmholtz free energy F can be written in terms of the partition function Z_N . Using Stirling's approximation, we obtain:

$$\begin{aligned} F &= -kT \ln Z_N \approx -kT [-N \ln N + N + N \ln Z_1] = -NkT [\ln Z_1 - \ln N + 1] = \quad (6) \\ &= -NkT \left[\ln \left(8\pi V \left(\frac{kT}{hc} \right)^3 \right) - \ln N + 1 \right] = -NkT \left[\ln \left(\frac{8\pi V}{N} \left(\frac{kT}{hc} \right)^3 \right) + 1 \right] \end{aligned}$$

- c) Find an expression for the entropy S in terms of T, V and N (analogous to the Sackur-Tetrode equation for an ideal, non-relativistic monatomic gas). Also find expressions for the internal energy U and the pressure P , and finally show that P equals $\frac{U}{3V}$. (Note that the last equation is a general result for a gas of ultrarelativistic or massless particles.)

Suggested solution:

The entropy is found as a partial derivative of F :

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \quad \rightarrow \quad S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (7)$$

This gives:

$$\begin{aligned} S &= Nk \left[\ln \left(\frac{8\pi V}{N} \left(\frac{kT}{hc} \right)^3 \right) + 1 \right] + NkT \frac{\partial}{\partial T} \left[3 \ln T + \ln \left(\frac{8\pi V}{N} \left(\frac{k}{hc} \right)^3 \right) + 1 \right] = \quad (8) \\ &= Nk \left[\ln \left(\frac{8\pi V}{N} \left(\frac{kT}{hc} \right)^3 \right) + 1 \right] + 3Nk = Nk \left[\ln \left(\frac{8\pi V}{N} \left(\frac{kT}{hc} \right)^3 \right) + 4 \right] \end{aligned}$$

The energy U is then:

$$\begin{aligned} U &= F + TS = \quad (9) \\ &= -NkT \left[\ln \left(\frac{8\pi V}{N} \left(\frac{kT}{hc} \right)^3 \right) + 1 \right] + NkT \left[\ln \left(\frac{8\pi V}{N} \left(\frac{kT}{hc} \right)^3 \right) + 4 \right] = 3NkT \end{aligned}$$

and the pressure P is most easily found as:

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{NkT}{V} = \frac{1}{3} \frac{U}{V} \quad (10)$$

Problem 2

The distribution function (average occupancy per one-particle quantum state) for a system of fermions can be written as:

$$\bar{n}_{\text{FD}}(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/kT} + 1} \quad (11)$$

where ϵ is the energy of the one-particle state, μ is the chemical potential and T the temperature. The density of states $g(\epsilon)$ for non-interacting, non-relativistic fermions with mass m and eigenspin $\frac{1}{2}$ in a volume V can be expressed:

$$g(\epsilon) = \frac{\pi}{2} V \left(\frac{8m}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{\epsilon} \quad (12)$$

The number N of fermions in the system (all one-particle states) is conserved.

- a) Sketch the distribution function $\bar{n}_{\text{FD}}(\epsilon)$ for $T = 0$ and for some finite T . Explain what is meant by the Fermi energy ϵ_F . Write down an equation that in principle determines the chemical potential μ for the Fermi gas for arbitrary T . Then show that the Fermi energy is given by the following expression:

$$\epsilon_F = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{2/3} \quad (13)$$

Suggested solution:

For $T = 0$, $\bar{n}_{\text{FD}}(\epsilon)$ is a step function with the value 1 for $\epsilon < \mu$, 0 for $\epsilon > \mu$. For finite T , $\bar{n}_{\text{FD}}(\epsilon) \rightarrow 1$ for $\epsilon \ll \mu$, $\rightarrow 0$ for $\epsilon \gg \mu$, and a falling edge in between, less steep for higher temperatures, but taking the value $\frac{1}{2}$ when $\epsilon = \mu$.

The Fermi energy ϵ_F is defined as $\mu(T = 0)$. For $T = 0$, all levels are full below this energy, empty above, and ϵ_F is the energy of the one-particle state where the next electron would end up.

For all temperatures, μ is defined through the equation (assuming a continuous level spectrum):

$$N = \int_0^\infty g(\epsilon) \bar{n}_{\text{FD}}(\epsilon) d\epsilon = \frac{\pi}{2} V \left(\frac{8m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{e^{(\epsilon-\mu)/kT} + 1} \quad (14)$$

For $T = 0$ where $\bar{n}_{\text{FD}}(\epsilon)$ is a step function, this integral can be written as:

$$N = \frac{\pi}{2} V \left(\frac{8m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^{\epsilon_F} \epsilon^{1/2} d\epsilon = \frac{\pi}{2} V \left(\frac{8m}{h^2} \right)^{3/2} \frac{2}{3} \epsilon_F^{3/2} = \frac{\pi}{3} V \left(\frac{8m}{h^2} \right)^{3/2} \epsilon_F^{3/2} \rightarrow \quad (15)$$

$$\epsilon_F^{3/2} = \frac{3N}{\pi V} \left(\frac{h^2}{8m} \right)^{3/2} \rightarrow \epsilon_F = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{2/3}$$

- b) Write down a general expression for the internal energy U for the fermion system at arbitrary T , and determine U for the special case $T = 0$, expressed in terms of ϵ_F and N . At finite temperature T , we have (derivation not a part of the problem):

$$U = \frac{3}{5} N \epsilon_F + \frac{\pi^2}{4} N \frac{(kT)^2}{\epsilon_F} . \quad (16)$$

Find an expression for the heat capacity C_V as a function of T . Discuss your result for the limit $T \rightarrow 0$.

Suggested solution:

U is given by the integral:

$$U = \int_0^\infty \epsilon g(\epsilon) \bar{n}_{\text{FD}}(\epsilon) d\epsilon = \frac{\pi}{2} V \left(\frac{8m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2} d\epsilon}{e^{(\epsilon-\mu)/kT} + 1} \quad (17)$$

For $T = 0$, where the distribution function $\bar{n}_{\text{FD}}(\epsilon)$ for a Fermi gas is a step function, the definite integral determining U takes the form:

$$U = \frac{\pi}{2}V \left(\frac{8m}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^{\epsilon_F} \epsilon^{3/2} d\epsilon = \frac{\pi}{2}V \left(\frac{8m}{h^2}\right)^{3/2} \frac{2}{5} \epsilon_F^{5/2} = \frac{3}{5}N\epsilon_F. \quad (18)$$

For finite T , the heat capacity C_V is given by (recalling that constant N and V give constant ϵ_F):

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{\pi^2}{2}Nk \frac{kT}{\epsilon_F}, \quad (19)$$

which approaches 0 for $T = 0$, hence satisfying the third law.

- c) Explain how the entropy S can be determined when C_V is known. Calculate the entropy S and show that Helmholtz free energy F can be expressed as:

$$F = \frac{3}{5}N\epsilon_F - \frac{\pi^2}{4}N \frac{(kT)^2}{\epsilon_F} \quad (20)$$

Suggested solution:

The thermodynamic identity for U is written:

$$dU = TdS - PdV + \mu dN \quad (21)$$

For constant volume and particle number, we have:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} dT = C_V dT = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} dT = TdS \rightarrow dS = \frac{C_V}{T} dT \quad (22)$$

Since the expression for C_V is valid all the way down to $T = 0$, where S equals 0 according to the third law, we can evaluate S at an arbitrary temperature as:

$$S = \int_0^S dS = \int_0^T \frac{C_V}{T} dT = \frac{\pi^2}{2\epsilon_F} Nk^2 \int_0^T \frac{T}{T} dT = \frac{\pi^2}{2} Nk \frac{kT}{\epsilon_F} \quad (= C_V). \quad (23)$$

The entropy for a Fermi gas is as expected equal to 0 for $T = 0$, where we have one configuration only, with all fermions located in the lowest possible one-particle states.

Helmholtz free energy F is then:

$$F = U - TS = \frac{3}{5}N\epsilon_F + \frac{\pi^2}{4}N \frac{(kT)^2}{\epsilon_F} - \frac{\pi^2}{2}N \frac{(kT)^2}{\epsilon_F} = \frac{3}{5}N\epsilon_F - \frac{\pi^2}{4}N \frac{(kT)^2}{\epsilon_F}. \quad (24)$$

- d) Find an expression for the chemical potential μ in terms of ϵ_F and T . Check your result in the limit $T = 0$.

Suggested solution:

The chemical potential μ can be expressed as a partial derivative of F :

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \rightarrow \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} \quad (25)$$

Our expression for the Helmholtz free energy F can be rearranged to highlight the N dependence:

$$F = \frac{3}{5}N\epsilon_F - \frac{\pi^2}{4}N\frac{(kT)^2}{\epsilon_F} = \frac{3}{5}\frac{h^2}{8m}\left(\frac{3}{\pi V}\right)^{2/3}N^{5/3} - \frac{\pi^2}{4}(kT)^2\frac{8m}{h^2}\left(\frac{\pi V}{3}\right)^{2/3}N^{1/3}; \quad (26)$$

which gives the chemical potential:

$$\mu = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{3}{\pi V}\right)^{2/3}N^{2/3} - \frac{\pi^2}{12}(kT)^2\frac{8m}{h^2}\left(\frac{\pi V}{3}\right)^{2/3}N^{-2/3} = \epsilon_F - \frac{\pi^2}{12}\frac{(kT)^2}{\epsilon_F}. \quad (27)$$

We note that μ equals the Fermi energy ϵ_F for $T = 0$ (as expected) and falls quadratically with increasing T , for the particle number to be conserved.

Problem 3

We will here study blackbody radiation in a system containing a large, black planar surface with constant temperature T_h (can in this context be considered a reservoir). A thin black planar sheet is placed a small distance from this surface and parallel to it. We assume that the entire system is located in vacuum.

In this problem, you may need the expression for Stefan-Boltzmann's constant:

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15h^3 c^2} \quad (28)$$

- a) Determine the temperature T_c of the sheet at equilibrium. Find the energy flux (energy emitted per area and time) out of the combined system.

Suggested solution:

When the sheet is at equilibrium, the energy flux in must equal energy flux out. All energy emitted from the "reservoir" is absorbed by the sheet. Energy flux out from the sheet is radiated equally from both its surfaces, back towards the hot black surface and into empty space. All fluxes obey Stefan's law, and we obtain:

$$\text{Flux}_{\text{absorbed by sheet}} = \text{Flux}_{\text{emitted by sheet}} \rightarrow \sigma T_h^4 = 2\sigma T_c^4 \rightarrow T_c = \frac{T_h}{2^{1/4}} \approx 0.84 T_h \quad (29)$$

The energy flux out of the system is the one radiated by the outer surface of the sheet, which is also equal to the net energy flux out of the reservoir surface:

$$\text{Flux}_{\text{leaving system}} = \sigma T_c^4 = \frac{1}{2}\sigma T_h^4 = \frac{\pi^5 k^4 T_h^4}{15h^3 c^2}. \quad (30)$$

- b) We study a similar system, with two thin black sheets placed close to the hot black surface of temperature T_h , all parallel. Determine the equilibrium temperatures T_c and T_m for the outermost and the middle sheet in terms of the reservoir temperature T_h . Also find the energy flux out of the combined system in this situation.

Suggested solution:

The middle sheet absorbs all energy flux from the hot surface, and all energy flux radiated

inwards from the outermost sheet. It emits energy equally from both surfaces. All fluxes still obey Stefan's law. The equilibrium condition for the middle sheet is:

$$\sigma T_h^4 + \sigma T_c^4 = 2\sigma T_m^4 \quad \rightarrow \quad T_m = \frac{(T_h^4 + T_c^4)^{1/4}}{2^{1/4}} \quad (31)$$

The equilibrium condition for the outermost sheet now takes the form:

$$\sigma T_m^4 = 2\sigma T_c^4 \quad \rightarrow \quad T_c^4 = \frac{1}{2}T_m^4 = \frac{1}{4}(T_h^4 + T_c^4) \quad \rightarrow \quad 3T_c^4 = T_h^4 \quad \rightarrow \quad T_c = \frac{T_h}{3^{1/4}} \approx 0.76 T_h \quad (32)$$

and the temperature of the middle sheet can be expressed in terms of T_h alone:

$$T_m = \frac{(T_h^4 + \frac{1}{3}T_h^4)^{1/4}}{2^{1/4}} = T_h \left(\frac{2}{3}\right)^{1/4} \approx 0.90 T_h \quad (33)$$

The energy flux out of the total system is again the one radiated by the outer surface of the outermost sheet, which is the same as the net energy flux out of the reservoir surface:

$$\text{Flux}_{\text{leaving system}} = \sigma T_c^4 = \frac{1}{3}\sigma T_h^4 = \frac{2\pi^5 k^4 T_h^4}{45h^3 c^2}. \quad (34)$$

which is lower than the flux found in a).

- c) For a photon gas in thermal equilibrium inside a black box at temperature T , the energy and entropy densities are, respectively :

$$\frac{U}{V} = \frac{8\pi^5 k^4 T^4}{15h^3 c^3} ; \quad \frac{S}{V} = \frac{32\pi^5 k^4 T^3}{45h^3 c^3} \quad (35)$$

Compare the values for $\frac{U}{V}$ and $\frac{S}{V}$. Determine the entropy flux (entropy per area and time) out of the systems in a) and b), and compare to the corresponding energy flux. Comment on the result.

Suggested solution:

We note that the ratio of entropy to energy in the black box is:

$$\frac{S}{U} = \frac{4}{3T} \quad (36)$$

This ratio must be the same for any thermal photon spectrum at given T . A thermal photon spectrum is described by the Planck distribution, where the average photon energy $\bar{\epsilon}$ depends on temperature only. Hence the ratio $\frac{U}{N} = \bar{\epsilon}$ is a constant for fixed T . We also know that the entropy per photon, $\frac{S}{N}$, is a small, constant number (independent of T). The ratio $\frac{S}{U} = \frac{S}{N\bar{\epsilon}} = \frac{4}{3T}$ should therefore be the same for the two fluxes. We obtain the entropy flux from a black surface with temperature T :

$$\text{Entropy flux} = \frac{4}{3T}\sigma T^4 = \frac{8\pi^5 k^4 T^3}{45h^3 c^2}. \quad (37)$$

The entropy flux in a) and b), emitted from the outwards facing surface of the outermost sheet at temperature T_c , should then be:

$$\text{Entropy flux} = \frac{4}{3T_c}\sigma T_c^4 = \frac{8\pi^5 k^4 T_c^3}{45h^3 c^2} \quad (38)$$

where we substitute the specific T_c values. We note that the product of T and the entropy flux is larger than the energy flux. This difference can be interpreted as follows: For a photon gas, the chemical potential μ is zero, due to the non-conservation of the total photon number. Starting from the definition of Gibbs free energy G , we find an expression for the energy content in some arbitrary volume of the emitted photon gas:

$$G = N\mu = U - TS + PV = 0 \quad \rightarrow \quad U = TS - PV \quad (39)$$

The difference term PV would then equal $\frac{1}{3}U$, as expected for a photon gas (refer to Problem 1c)). Naively, we may interpret the irradiated energy in the “expanding” photon gas as the heat TS lost by the hot surface minus the work PV done to make room for the photon gas in the world. (All reasonable physics interpretations should be accepted here.)

Merry Christmas!

University of Oslo

Faculty of Mathematics and Natural Sciences

Examination in: FYS2160 – Thermodynamics and statistical physics

Date: 13. December 2010
Time of examination: 14.30 - 18.30
The set of problems: 3 pages
Permitted aids: Electronic calculator, approved for high school
. Two A4 sheets of paper with your own notes (both sides can be used)
. Rottmann: Matematisk formelsamling (all editions)
. Øgrim og Lian / Angell og Lian: Fysiske størrelser og enheter
(all editions)

Please check that the set of problems is complete before you start solving them.

Problem 1

We have a system of N fermions with eigenspin $s = \frac{1}{2}$. The permitted energies for one fermion are given as:

$$\epsilon = \epsilon_0(n_x + n_y) = \epsilon_0 n \quad (1)$$

where ϵ_0 is a constant, and n_x and n_y are both non-negative integers.

a) The Fermi-Dirac distribution is given as:

$$\bar{n}_{\text{FD}}(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/kT} + 1} \quad (2)$$

Sketch this distribution for a temperature $T = 0$, and for some finite (high) T . Explain what is meant by a degenerate Fermi gas.

Suggested solution:

For $T = 0$, the Fermi-Dirac distribution is an exact step function, with $\bar{n}_{\text{FD}}(\epsilon) = 1$ for $\epsilon < \mu$, $\bar{n}_{\text{FD}}(\epsilon) = \frac{1}{2}$ for $\epsilon = \mu$ and $\bar{n}_{\text{FD}}(\epsilon) = 0$ for $\epsilon > \mu$. For finite T , $\bar{n}_{\text{FD}}(\epsilon)$ still equals $\frac{1}{2}$ for $\epsilon = \mu$, but falls more gradually around $\epsilon = \mu$ (see Figure 7.6 in textbook).

In a degenerate Fermi gas, the temperature is very close to 0, meaning that $\bar{n}_{\text{FD}}(\epsilon) \approx 1$ for $\epsilon < \mu$ and $\bar{n}_{\text{FD}}(\epsilon) \approx 0$ for $\epsilon > \mu$. When integrating over the density of states, one can use the exact step function approximation for $\bar{n}_{\text{FD}}(\epsilon)$.

b) Show that the number of one-particle states with energy lower than $\epsilon = \epsilon_0 n$ is given by:

$$f(\epsilon) = \frac{\epsilon^2}{\epsilon_0^2} \quad (3)$$

when we assume $n \gg 1$. Then determine the density of states $g(\epsilon)$:

$$g(\epsilon) = \frac{df(\epsilon)}{d\epsilon} \quad (4)$$

Suggested solution:

The permitted states span a triangular region in 2-D n -space (n_x, n_y) with vertices at the origin $(0,0)$, $(n,0)$ and $(0,n)$. The number of spatial states equals the area of this triangle, $\frac{1}{2}n^2$. Including the eigenspin degeneracy factor 2, we obtain the total number of unique one-particle quantum states:

$$f(n) = 2 \cdot \frac{1}{2}n^2 = n^2 \quad (5)$$

We can then finally substitute $n = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$ to get the desired expression for $f(\epsilon)$. The density of states is:

$$g(\epsilon) = \frac{df(\epsilon)}{d\epsilon} = \frac{2\epsilon}{\epsilon_0^2} \quad (6)$$

- c) Explain what is meant by the Fermi energy. Show that the Fermi energy ϵ_F for this system is given as:

$$\epsilon_F = \epsilon_0 \sqrt{N}. \quad (7)$$

Also find the total energy U for the degenerate Fermi gas, in terms of N and ϵ_F .

Suggested solution:

The Fermi energy ϵ_F equals the chemical potential μ at $T = 0$. Assuming a continuous density of states, it represents the uppermost energy level filled by fermions in a degenerate Fermi gas.

The total number of particles equals the number of states up to the energy ϵ_F :

$$N = f(\epsilon_F) = \frac{\epsilon_F^2}{\epsilon_0^2} \rightarrow \epsilon_F = \epsilon_0 \sqrt{N} \quad (8)$$

The energy U at $T \approx 0$, where \bar{n}_{FD} is well approximated by a step function, is given as:

$$U = \int_0^{\epsilon_F} \epsilon g(\epsilon) d\epsilon = \int_0^{\epsilon_F} \epsilon \frac{2\epsilon}{\epsilon_0^2} d\epsilon = \frac{2}{3} \frac{\epsilon_F^3}{\epsilon_0^2} = \frac{2}{3} N \epsilon_F. \quad (9)$$

- d) We now assume that the Fermi gas is non-degenerate. Write down a general expression for the total number N of fermions in the system.

Explain qualitatively how the chemical potential μ for the Fermi gas will evolve with rising temperature T , from $T = 0$. Find the temperature T where $\mu = 0$, expressed in terms of ϵ_F .

Hint: You may need the integral:

$$\int_0^{\infty} \frac{x dx}{e^x + 1} = \frac{\pi^2}{12} \quad (10)$$

Suggested solution:

The number of fermions is given as:

$$N = \int_0^{\infty} g(\epsilon) \bar{n}_{\text{FD}}(\epsilon) d\epsilon = \frac{2}{\epsilon_0^2} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon d\epsilon}{e^{(\epsilon-\mu)/kT} + 1} \quad (11)$$

Here $N = \frac{\epsilon_F^2}{\epsilon_0^2} = \text{const.}$ The chemical potential will start at $\mu = \epsilon_F$ for $T = 0$, but fall with increasing T in order to conserve N ($g(\epsilon)$ increases with ϵ while $\bar{n}_{\text{FD}}(\epsilon)$ is symmetric about μ , leading to an increasing number $N(T)$ if μ is held fixed). Demanding $\mu = 0$, we get (substituting $x = \frac{\epsilon}{kT}$):

$$N = \frac{2}{\epsilon_0^2} \int_0^\infty \frac{\epsilon d\epsilon}{e^{\epsilon/kT} + 1} = \frac{2}{\epsilon_0^2} (kT)^2 \int_0^\infty \frac{x dx}{e^x + 1} = \frac{\pi^2}{6\epsilon_0^2} (kT)^2 = \frac{\epsilon_F^2}{\epsilon_0^2} \quad (12)$$

This gives for the temperature:

$$kT = \frac{\sqrt{6}}{\pi} \epsilon_F \approx 0.78 \epsilon_F \quad (13)$$

- e) Now determine the total energy U for the system at the temperature found in d), and compare with the result from c).

Hint: You may need the integral:

$$\int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x + 1} = a \approx 1.80 \quad (14)$$

Suggested solution:

The energy is given as (again assuming $\mu = 0$ and substituting $x = \frac{\epsilon}{kT}$):

$$U = \int_0^\infty \epsilon g(\epsilon) \bar{n}_{\text{FD}}(\epsilon) d\epsilon = \frac{2}{\epsilon_0^2} \int_0^\infty \frac{\epsilon^2 d\epsilon}{e^{\epsilon/kT} + 1} = \frac{2}{\epsilon_0^2} (kT)^3 \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x + 1} = \frac{2a}{\epsilon_0^2} (kT)^3 \quad (15)$$

Inserting the temperature found in d), we get a value for U a few times higher than the one found at $T = 0$ (as expected):

$$U = \frac{2a}{\epsilon_0^2} \left(\frac{\sqrt{6}}{\pi} \epsilon_F \right)^3 = \frac{\epsilon_F^2}{\epsilon_0^2} \frac{2a6^{\frac{3}{2}}}{\pi^3} \epsilon_F = \frac{\epsilon_0^2 N}{\epsilon_0^2} \frac{2a6^{\frac{3}{2}}}{\pi^3} \epsilon_F = 2a \frac{6^{\frac{3}{2}}}{\pi^3} N \epsilon_F \approx 1.71 N \epsilon_F \quad (16)$$

Problem 2

We consider a heat engine operating cyclically between a hot reservoir of temperature T_h , and a cold reservoir at temperature T_c . The working substance is a monatomic ideal gas with N atoms. The cycle consists of four steps: *i*) an isochoric heating at constant volume V_1 , *ii*) an isothermal expansion at $T = T_h$; *iii*) an isochoric cooling at constant volume V_2 ; and finally, *iv*) an isothermal compression at $T = T_c$. All processes take place at quasistatic conditions.

- a) Draw the cycle in a PV diagram. For each of the processes, calculate the work done on the motor and the heat entering the motor.

Suggested solution:

The cycle resembles Figure 4.5 in the textbook, only the subprocesses where work is done, are isotherms instead of adiabats.

For the ideal monatomic gas, the internal energy U depends only on the temperature: $U = \frac{3}{2} N k T$ (equipartition theorem, 3 translational degrees of freedom only).

Isochoric heating: No work done. Heat entering the system is given as $Q_{12} = \Delta U =$

$\frac{3}{2}Nk(T_h - T_c)$ (positive).

Isothermal expansion: Heat entering the system.

$$W_{23} = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{NkT_h}{V} = -NkT_h \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) ; \quad Q_{23} = -W_{23} = NkT_h \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (17)$$

Isochoric cooling: No work done. Heat entering the system is given as $Q_{34} = \Delta U = \frac{3}{2}Nk(T_c - T_h)$ (negative).

Isothermal compression: Heat leaving the system.

$$W_{41} = - \int_{V_2}^{V_1} \frac{NkT_c}{V} = NkT_c \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) ; \quad Q_{41} = -W_{41} = -NkT_c \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (18)$$

- b) Write down a general expression for the efficiency e of a heat engine, and explain the quantities involved. Show that the efficiency of an engine using the present cycle is given as:

$$\frac{1}{e} = \frac{1}{1 - \frac{T_c}{T_h}} + \frac{3}{2 \ln(V_2/V_1)} \quad (19)$$

Suggested solution:

The efficiency of a heat engine is given as:

$$e = \frac{W}{Q_h} = \frac{Q_h - Q_c}{Q_h} \quad (20)$$

where W is the work done by the engine on the surroundings, Q_h is the input heat entering the system from the hot reservoir and Q_c is the waste heat dumped into the cold reservoir. For this engine, the total work done on the surroundings is:

$$W = -W_{23} - W_{41} = NkT_h \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) - NkT_c \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = Nk \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) (T_h - T_c) \quad (21)$$

Total input heat from the hot reservoir is:

$$Q_h = Q_{12} + Q_{23} = \frac{3}{2}Nk(T_h - T_c) + NkT_h \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (22)$$

Now we have:

$$\frac{1}{e} = \frac{Q_h}{W} = \frac{T_h \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) + \frac{3}{2}(T_h - T_c)}{\ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) (T_h - T_c)} = \frac{T_h}{T_h - T_c} + \frac{3}{2 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)} = \frac{1}{1 - \frac{T_c}{T_h}} + \frac{3}{2 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)} \quad (23)$$

- c) We introduce an extra reservoir where the same amount of heat is dumped during the isochoric cooling process and reabsorbed during the isochoric heating process, in a perfectly reversible way. Find the efficiency of the engine in this case, and comment on the result. Discuss the conditions which realize this efficiency.

Suggested solution:

If the same amount of heat is just transferred back and forth between the working substance and the extra reservoir during the isochoric processes, under reversible conditions,

it will give no net contribution to the entropy budget. The amount of heat Q_h entering from the hot reservoir will then be equal to Q_{12} , and the waste heat Q_c dumped into the cold reservoir to get rid of entropy, will be equal to $-Q_{34}$. The work is the same. Now the efficiency will be:

$$e = \frac{W}{Q_h} = \frac{Nk \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) (T_h - T_c)}{NkT_h \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)} = \frac{T_h - T_c}{T_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h} \quad (24)$$

This is the same as the Carnot efficiency, which is the upper limit for the efficiency for a heat engine receiving input heat from a hot reservoir and expelling waste heat into a cold reservoir. The total entropy change in the combined system must then be zero:

$$\Delta S_{\text{out}} = \frac{Q_c}{T_c} = \Delta S_{\text{in}} = \frac{Q_h}{T_h} \quad \rightarrow \quad e = \frac{Q_h - Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h} \quad (25)$$

This is only true if the relevant reservoir and the working substance have the same temperature during both heat transfers. Deviations from this condition will create extra entropy (heat transfer across a temperature difference) which must be expelled as extra waste heat.

For the heat transfer back and forth to the extra reservoir to be completely reversible, this reservoir must at all times have the same temperature as the working substance (which is accomplished for instance for the Stirling engine described in the textbook, Problem 4.21).

Problem 3

We consider a solid where atoms can vibrate in three dimensions about their equilibrium positions in the crystal lattice. For each dimension, the vibrational energy levels have the energies $E_{\text{vib}} = n\epsilon$ where n is a non-negative integer and ϵ is a constant. Vibrations in different dimensions take place independently, but with the same ϵ . We assume that $kT \gg \epsilon$. The electronic ground state for each atom in the crystal is located at an energy $-E_b$, where the binding energy E_b is positive. The solid can sublime into a monatomic ideal gas, and is in equilibrium with its vapour phase at temperature T .

- a) Show that the partition function for the entire solid crystal consisting of N atoms can be written as:

$$Z_{N,s} = \left[e^{\frac{E_b}{kT}} \left(\frac{kT}{\epsilon} \right)^3 \right]^N \quad (26)$$

The one-particle partition function for a gas atom with no internal degrees of freedom can be expressed as (derivation not a part of this problem):

$$Z_{1,g} = \frac{V}{v_Q}; \quad v_Q = \left(\frac{h^2}{2\pi m kT} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (27)$$

Write down the partition function $Z_{N,g}$ for an amount of gas consisting of N indistinguishable atoms.

Suggested solution:

The vibrational partition function in 1 dimension is given by:

$$Z_{\text{vib},1D} = 1 + e^{-\frac{\epsilon}{kT}} + e^{-2\frac{\epsilon}{kT}} + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} \left(e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \right)^n = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\epsilon}{kT}}} \approx \frac{kT}{\epsilon} \text{ for } kT \gg \epsilon \quad (28)$$

For independent vibration in 3 dimensions, with the electronic ground state located at the energy $-E_b$, the full one-particle partition function is written as:

$$Z_1 = Z_{\text{vib},x} Z_{\text{vib},y} Z_{\text{vib},z} Z_{\text{electronic}} = \left(\frac{kT}{\epsilon} \right)^3 e^{\frac{E_b}{kT}} \quad (29)$$

For the full system of N particles, distinguishable by their position, the partition function is:

$$Z_{N,s} = \left[e^{\frac{E_b}{kT}} \left(\frac{kT}{\epsilon} \right)^3 \right]^N \quad (30)$$

For a gas consisting of N indistinguishable particles, we get the correction factor $\frac{1}{N!}$, to compensate for overcounting of the permutations of N particles in different one-particle states:

$$Z_{N,g} = \frac{1}{N!} Z_{1,g}^N = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{v_Q} \right)^N \quad (31)$$

b) Show that the chemical potential μ for a system can be expressed as:

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} \quad (32)$$

Find the chemical potential μ_s for the solid. For the gas, it can be shown (derivation not a part of this problem) that the chemical potential μ_g is given as:

$$\mu_g = -kT \ln \left(\frac{V}{N v_Q} \right) \quad (33)$$

Write down the chemical equilibrium condition for the solid-gas system.

Suggested solution:

Helmholtz free energy F for a system is related to its partition function:

$$F = -kT \ln Z_N \quad (34)$$

Using the thermodynamic identity $dF = -SdT - PdV + \mu dN$, we find the chemical potential as a partial derivative of F :

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} \quad (35)$$

For the solid we obtain:

$$F_s = -kT \ln Z_{N,s} = -NkT \ln \left[e^{\frac{E_b}{kT}} \left(\frac{kT}{\epsilon} \right)^3 \right] = -N \left[E_b + 3kT \ln \left(\frac{kT}{\epsilon} \right) \right] \quad (36)$$

which gives the chemical potential:

$$\mu_s = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = -E_b - 3kT \ln \left(\frac{kT}{\epsilon} \right) \quad (37)$$

At equilibrium, the two chemical potentials are equal:

$$\mu_s = -E_b - 3kT \ln \left(\frac{kT}{\epsilon} \right) = \mu_g = -kT \ln \left(\frac{V}{Nv_Q} \right) = -kT \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \quad (38)$$

c) Show that the vapour pressure P_g for the ideal gas at equilibrium is given as:

$$P_g = \left(\frac{\epsilon \sqrt{2\pi m}}{h} \right)^3 \frac{1}{\sqrt{kT}} e^{-\frac{E_b}{kT}} \quad (39)$$

Suggested solution:

Using the ideal gas equation, $PV = NkT$, we can rewrite the chemical potential μ_s of the gas, inserting $\frac{V}{N} = \frac{kT}{P}$ and getting the equilibrium relation:

$$\mu_s = -E_b - 3kT \ln \left(\frac{kT}{\epsilon} \right) = \mu_g = -kT \ln \left[\frac{kT}{P_g} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \quad (40)$$

and the corresponding vapour pressure for the gas is given as (dividing by $-kT$ and exponentiating):

$$e^{\frac{E_b}{kT}} \left(\frac{kT}{\epsilon} \right)^3 = \frac{kT}{P_g} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \rightarrow P_g = \epsilon \cdot \left(\frac{\epsilon}{kT} \right)^2 \cdot e^{-\frac{E_b}{kT}} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (41)$$

d) Explain how the result from c) can be utilized to find the latent heat L for this sublimation phase transition (detailed calculations not required).

Suggested solution:

The phase boundary between solid and gas in the phase diagram is given by the vapour pressure curve $P_g(T)$. The slope of this curve is given by the Clausius-Clapeyron equation, which can be derived from the thermodynamic identity for G , $dG = -SdT + VdP + \mu dN$. Along the phase boundary where we at any point have chemical equilibrium between species, the changes dG for solid and gas must be the same for changes dT and dP :

$$dG_g = -S_g dT + V_g dP = dG_s = -S_s dT + V_s dP \rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{S_g - S_s}{V_g - V_s} \approx \frac{L}{TV_g} \quad (42)$$

where $L = T(S_g - S_s)$ and $(V_g - V_s) \approx V_g$ (both extensive quantities normalized to the same amount of substance, for instance 1 mole).

Taking the derivative $\frac{dP}{dT}$ of the vapour pressure equation found above should then give us an expression for the latent heat.

Merry Christmas!

University of Oslo

Faculty of Mathematics and Natural Sciences

Examination in: FYS2160 – Thermodynamics and statistical physics

Date: 12. December 2011

Time of examination: 14.30 - 18.30

The set of problems: 3 pages

Permitted aids: Electronic calculator, approved for high school

. Two A4 sheets of paper with your own notes (both sides can be used)

. Rottmann: Matematisk formelsamling (all editions)

. Øgrim og Lian / Angell og Lian: Fysiske størrelser og enheter

. (all editions)

Please check that the set of problems is complete before you start solving them.

Problem 1

Throughout this problem, we consider an ideal gas under quasistatic conditions.

In the most general case, the heat capacity $C = \frac{Q}{\Delta T}$ is an ambiguous quantity, depending on the conditions under which the heat transfer takes place (here Q is the amount of heat transferred to the system and ΔT is the temperature change). For instance, in constant-volume processes we use the constant-volume heat capacity C_V , in constant-pressure processes we use the constant-pressure heat capacity C_P .

- a) Starting from the first law of thermodynamics, show the following relation for an ideal gas:

$$C_P - C_V = Nk . \quad (1)$$

We assume that the only kind of work involved is mechanical work (volume-related work).

Suggested solution:

According to the first law, we have $dU = Q + W$. In the absence of work ($dV = 0$), we have $Q = dU$. Using the equipartition theorem, $U = \frac{f}{2}NkT$, we obtain for fixed V :

$$C_V = \left(\frac{Q}{dT} \right)_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{f}{2}Nk . \quad (2)$$

In the presence of work, we have $Q = dU - W = dU + PdV$, since an infinitesimal amount of mechanical work is expressed as $W = -PdV$. Using the ideal gas law and the equipartition theorem again, we get for fixed P :

$$C_P = \left(\frac{Q}{dT} \right)_P = \left(\frac{dU - W}{dT} \right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{f}{2}Nk + P \frac{Nk}{P} = C_V + Nk , \quad (3)$$

as desired. We note that $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P$ for systems obeying the equipartition theorem (this cannot be assumed to be true in the general case).

- b) Again starting from the first law of thermodynamics, show that the following equation is valid for a general process involving both heat and work:

$$(C - C_V)dT = PdV . \quad (4)$$

Suggested solution:

The first law can be expressed as:

$$dU = Q + W = CdT - PdV , \quad (5)$$

since $Q = CdT$ in the general case. We rewrite dU using the equipartition theorem:

$$U = \frac{f}{2}NkT = C_V T \rightarrow dU = C_V dT , \quad (6)$$

which is true for an arbitrary process for this class of systems. Now we have:

$$C_V dT = CdT - PdV \rightarrow (C - C_V)dT = PdV . \quad (7)$$

- c) We assume that C , C_V and C_P are all constants. Show that a general process in an ideal gas satisfies the relation:

$$PV^n = \text{const} ; \quad n = \frac{C - C_P}{C - C_V} , \quad (8)$$

where the constant is specific to the relevant process.

Hint: Use the ideal gas law to find a general alternative expression for the differential dT .

Suggested solution:

We take the differential of the ideal gas equation:

$$PV = NkT \rightarrow PdV + VdP = NkdT \rightarrow dT = \frac{1}{Nk}(PdV + VdP) . \quad (9)$$

We insert this expression into the equation from b):

$$\begin{aligned} \frac{C - C_V}{Nk}(PdV + VdP) &= PdV \rightarrow (10) \\ \frac{C - C_V}{Nk}VdP &= PdV - \frac{C - C_V}{Nk}PdV = \frac{Nk - C + C_V}{Nk}PdV = -\frac{C - (C_V + Nk)}{Nk}PdV . \end{aligned}$$

We insert $C_P = C_V + Nk$ and get the differential equation (assuming during the integration that $C \neq C_V$):

$$(C - C_V)VdP = -(C - C_P)PdV \rightarrow \frac{dP}{P} = -\frac{C - C_P}{C - C_V} \frac{dV}{V} \rightarrow (11)$$

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{C - C_P}{C - C_V} \ln \frac{V}{V_0} = \frac{C - C_P}{C - C_V} \ln \frac{V_0}{V} \rightarrow \frac{P}{P_0} = \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{C - C_P}{C - C_V}} ,$$

which finally gives the desired answer:

$$PV^n = \text{const} = P_0 V_0^n ; \quad n = \frac{C - C_P}{C - C_V} . \quad (12)$$

- d) Specify the values of C (heat capacity) and n that correspond to: *i*) an isothermal process; *ii*) an isobaric process; *iii*) an adiabatic process. Also specify the constant (const. in Eq. (3)) associated with each of these three processes. What about an isochoric process?

Suggested solution:

Note that Eq. (3) is Eq. (8) in this document.

For an isothermal process, the ideal gas law gives us directly:

$$PV = NkT = \text{const.} ; \quad n = \frac{C - C_P}{C - C_V} = 1 . \quad (13)$$

In an isothermal process, the heat transfer Q is finite, while the temperature change is zero, corresponding to infinite heat capacity, $C = \infty$, which gives $n = 1$. The constant is NkT .

In an isobaric process (constant P), we have:

$$P = PV^0 = \text{const.} ; \quad n = \frac{C - C_P}{C - C_V} = 0 , \quad (14)$$

which gives $C = C_P$ as expected. The constant is P .

In an adiabatic process, the heat transfer Q is zero but the temperature change is finite, corresponding to $C = 0$ and $n = \frac{C_P}{C_V}$. This gives us the usual adiabatic equation:

$$n = \frac{C - C_P}{C - C_V} = \frac{C_P}{C_V} = \frac{\frac{f+2}{2}Nk}{\frac{f}{2}Nk} = \frac{f+2}{f} = \gamma ; \quad PV^\gamma = \text{const.} \quad (15)$$

The constant is $P_0V_0^\gamma$.

In an isochoric process (constant V), we should expect $C = C_V$ and the derivation from c) is not valid. We return to the differential equation in c), with $dV = 0$ but assuming that $V \neq 0$ and $dP \neq 0$ in the general case:

$$(C - C_V)VdP = -(C - C_P)PdV = 0 \rightarrow C = C_V . \quad (16)$$

The isochoric process is described by a vertical line in the PV diagram. The curve $P(V)$ has an infinite slope, also consistent with $C = C_V$.

Problem 2

A magnetic dipole has a set of two discrete one-particle states:

$$E_\uparrow = -\mu_0 B ; \quad E_\downarrow = +\mu_0 B . \quad (17)$$

Here μ_0 and B are constants. We consider a system of N such dipoles, sitting in fixed locations in a crystal lattice. The system is in thermal contact with a large reservoir with constant temperature T .

You may need the following relations:

$$\cosh x = \frac{1}{2} (e^x + e^{-x}) ; \quad \sinh x = \frac{1}{2} (e^x - e^{-x}) ; \quad \tanh x = \frac{\sinh x}{\cosh x} . \quad (18)$$

a) Show that one magnetic dipole has the partition function:

$$Z_1 = 2 \cosh \left(\frac{\mu_0 B}{kT} \right) . \quad (19)$$

Write down the partition function Z_N for the large system consisting of N dipoles. Determine the average energy U of the system.

Suggested solution:

Z_1 is given by the sum of the Boltzmann factors of the two states:

$$Z_1 = e^{\frac{\mu_0 B}{kT}} + e^{-\frac{\mu_0 B}{kT}} = 2 \cosh \left(\frac{\mu_0 B}{kT} \right) = 2 \cosh(\beta \mu_0 B) . \quad (20)$$

In the system of N dipoles, the individual dipoles are distinguishable from their positions, and the partition function is simply:

$$Z_N = (Z_1)^N = \left(2 \cosh \left(\frac{\mu_0 B}{kT} \right) \right)^N = (2 \cosh(\beta \mu_0 B))^N . \quad (21)$$

The average energy of the system can be found as:

$$U = -\frac{1}{Z_N} \frac{\partial Z_N}{\partial \beta} = -\frac{N (2 \cosh(\beta \mu_0 B))^{N-1} 2 \mu_0 B \sinh(\beta \mu_0 B)}{(2 \cosh(\beta \mu_0 B))^N} = \quad (22)$$

$$-N \mu_0 B \tanh(\beta \mu_0 B) = -N \mu_0 B \tanh \left(\frac{\mu_0 B}{kT} \right) .$$

b) Show that the entropy S of the system is given as:

$$S = Nk [\ln(2 \cosh x) - x \tanh x] . \quad (23)$$

with $x = \frac{\mu_0 B}{kT}$. Check the behaviour of the entropy in the limits $T \rightarrow 0$ and $T \rightarrow \infty$. Also determine the chemical potential μ of the system.

Suggested solution:

Recalling that $F = U - TS = -kT \ln Z_N = -NkT \ln Z_1$, we can find the entropy as:

$$TS = U - F = U + NkT \ln Z_1 = -N \mu_0 B \tanh \left(\frac{\mu_0 B}{kT} \right) + NkT \ln \left[2 \cosh \left(\frac{\mu_0 B}{kT} \right) \right] \quad (24)$$

$$S = Nk \left[\ln \left(2 \cosh \left(\frac{\mu_0 B}{kT} \right) \right) - \frac{\mu_0 B}{kT} \tanh \left(\frac{\mu_0 B}{kT} \right) \right] = Nk [\ln(2 \cosh x) - x \tanh x] ,$$

with $x = \frac{\mu_0 B}{kT}$. Alternatively, S can be determined as $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_N$.

In the limit $T \rightarrow 0$ ($x \rightarrow \infty$) we get:

$$S \rightarrow Nk \left[\ln(e^x) - x \frac{e^x}{e^x} \right] = Nk(x - x) = 0 , \quad (25)$$

as expected from the third law. In the limit $T \rightarrow \infty$ ($x \rightarrow 0$) we get:

$$S \rightarrow Nk \left[\ln((1+x) + (1-x)) - x \frac{(1+x) - (1-x)}{(1+x) + (1-x)} \right] = Nk \left[\ln 2 - x \frac{2x}{2} \right] \rightarrow Nk \ln 2 , \quad (26)$$

which is reasonable, since the multiplicity Ω equals 2^N in the $T \rightarrow \infty$ limit (both one-particle states equally accessible).

The chemical potential is:

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_T = -kT \ln \left(2 \cosh \left(\frac{\mu_0 B}{kT} \right) \right) . \quad (27)$$

We now assume that pairs of magnetic dipoles (particle type A) can combine to particle type C, which has zero eigenspin and zero magnetic dipole moment. The chemical reaction equation is given as:



C has one unique quantum state, with a finite binding energy E_C relative to a pair of free magnetic dipoles A (the electronic ground state of C is located at energy $-E_C$). All particles of type C are also fixed in a crystal lattice.

- c) Write down the partition function for a system of N particles of species C, and find the associated chemical potential. Discuss the relative stability of species A and C in the limits of low and high T .

Suggested solution:

The one-particle partition function and N -particle partition function of species C are:

$$Z_1 = e^{E_C/kT} ; \quad Z_N = \left(e^{E_C/kT} \right)^N . \quad (29)$$

The Helmholtz free energy and the chemical potential for type C are:

$$F_C = -NkT \ln \left(e^{E_C/kT} \right) = -NkT \frac{E_C}{kT} = -NE_C ; \quad \mu_C = \left(\frac{\partial F_C}{\partial N} \right)_T = -E_C . \quad (30)$$

The equilibrium condition is now, considering that it takes 2 particles of type A to form 1 particle of type C:

$$2\mu_A = -2kT \ln \left(2 \cosh \left(\frac{\mu_0 B}{kT} \right) \right) = \mu_C = -E_C . \quad (31)$$

The most stable species will be the one with the lowest chemical potential. In the limit of low T , we get the equilibrium condition:

$$2\mu_A \approx -2kT \ln \left(e^{\mu_0 B/kT} \right) = -2kT \frac{\mu_0 B}{kT} = -2\mu_0 B = -E_C \rightarrow \mu_0 B = \frac{E_C}{2} . \quad (32)$$

If the binding energy E_C exceeds twice the magnetic energy $\mu_0 B$ per dipole, the ground state for one particle of species C will be lower than the ground state of two particles of species A, and A will spontaneously transform into C. In the limit of high T , $\cosh x \rightarrow 1$ and we can determine a critical temperature:

$$2\mu_A \approx -2kT \ln 2 = \mu_C = -E_C \rightarrow kT = \frac{E_C}{2 \ln 2} . \quad (33)$$

In this limit, species A will be more stable whenever $kT > \frac{E_C}{2 \ln 2}$, where the higher entropy of species A overcomes the binding energy of species C.

Problem 3

We have a photon gas in a volume V and at temperature T . It can be shown that the energy U , the entropy S and the pressure P of the photon gas are given by (derivation not a part of this problem):

$$U = aV(kT)^4 ; \quad S = \frac{4}{3}akV(kT)^3 ; \quad P = \frac{1}{3}a(kT)^4 ; \quad (34)$$

where a is a constant.

- a) What is the chemical potential μ for the photon gas, and what does this value mean physically?

Suggested solution:

The chemical potential μ can easily be computed from Helmholtz free energy $F = U - TS$:

$$F = U - TS = aV(kT)^4 - \frac{4}{3}aV(kT)^4 = -\frac{1}{3}aV(kT)^4; \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = 0. \quad (35)$$

This is the most convenient partial derivative for finding μ , since T and V both appear explicitly in the expression for F .

Alternatively, μ can be determined from Gibbs free energy $G = U - TS + PV$:

$$G = U - TS + PV = -\frac{1}{3}aV(kT)^4 + \frac{1}{3}aV(kT)^4 = N\mu \quad \rightarrow \quad \mu = 0. \quad (36)$$

The value $\mu = 0$ means that the number N of photons is not conserved, but will always fluctuate around an equilibrium value minimizing F for the given T and V . For a photon gas in a container, photons are all the time absorbed and re-emitted from the walls.

- b) The photon gas undergoes a cyclic process consisting of *i*) an isothermal expansion at temperature T_h from volume V_1 to V_2 ; *ii*) an adiabatic expansion from V_2 to V_3 ; *iii*) an isothermal compression at temperature T_c from V_3 to V_4 and finally *iv*) an adiabatic compression from V_4 back to V_1 . All subprocesses take place under quasistatic conditions. Sketch the cycle in a PV diagram and in a TS diagram.

The general expression for the efficiency of a heat engine is given as:

$$e = 1 - \frac{Q_c}{Q_h}. \quad (37)$$

Explain briefly the quantities entering this formula. Specify where in the present cycle heat enters and leaves the photon gas.

Suggested solution:

For the photon gas, the isothermal processes are also isobaric (constant P) in the PV diagram. The adiabatic curves obey $P \propto V^{-4/3}$. The cycle is traversed clockwise in the PV diagram.

In the TS diagram the cycle forms a rectangle, also traversed clockwise (with S along the x axis and T along the y axis), with the starting point in the upper left corner. The adiabatic processes are isentropic.

In the formula for the efficiency e , Q_h is the heat transferred to the gas from the hot reservoir and Q_c is the waste heat transferred from the gas to the cold reservoir. Q_h enters the gas during the isothermal expansion $1 \rightarrow 2$ ($Q_h = Q_{21}$), Q_c leaves the gas during the isothermal compression $3 \rightarrow 4$ ($Q_c = -Q_{34}$). From energy conservation, the useful work (net work done by the working substance on the surroundings during a cycle) equals the difference $Q_h - Q_c$.

- c) Calculate Q_h and Q_c , and determine the efficiency e of a heat engine based on this cycle (**hint:** consult your diagrams in b) in order to find the simplest derivation). Comment briefly on the result for e .

Suggested solution:

For a quasistatic process, an infinitesimal heat transfer is given as $Q = TdS$. If the

process is isothermal, we find for a finite amount of heat: $Q = T \int dS = T(S_f - S_i)$. We have two adiabatic processes in the cycle, where the entropies are constant and equal to S_{23} and S_{41} , respectively (can be inferred simply from inspection of the TS diagram). We then obtain for the two heat transfers in this cycle:

$$Q_h = Q_{12} = T_h(S_{23} - S_{41}) ; \quad Q_c = -Q_{34} = -T_c(S_{41} - S_{23}) = T_c(S_{23} - S_{41}) . \quad (38)$$

The efficiency is then:

$$e = 1 - \frac{Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h} . \quad (39)$$

Alternatively, Q_h and Q_c can be computed explicitly in terms of temperatures and volumes:

$$Q_h = Q_{12} = \Delta U_{12} - W_{12} = a(kT_h)^4(V_2 - V_1) + \frac{1}{3}a(kT_h)^4(V_2 - V_1) = \frac{4}{3}a(kT_h)^4(V_2 - V_1) ; \quad (40)$$

$$Q_c = -Q_{34} = -\Delta U_{34} + W_{34} = a(kT_c)^4(V_3 - V_4) + \frac{1}{3}a(kT_c)^4(V_3 - V_4) = \frac{4}{3}a(kT_c)^4(V_3 - V_4) .$$

Using the adiabatic equation $VT^3 = \text{const.}$ we get:

$$V_3T_c^3 = V_2T_h^3 ; \quad V_4T_c^3 = V_1T_h^3 , \quad (41)$$

and finally, the efficiency:

$$e = 1 - \frac{Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{T_c^4 \frac{V_3 - V_4}{T_h^4 \frac{V_2 - V_1}{T_c^3}}}{T_h^4 \frac{V_2 - V_1}{T_c^3}} = 1 - \frac{T_c^4 T_h^3 \frac{V_2 - V_1}{T_h^4 T_c^3 \frac{V_2 - V_1}{T_c^3}}}{T_h^4 \frac{V_2 - V_1}{T_c^3}} = 1 - \frac{T_c}{T_h} . \quad (42)$$

This is the Carnot cycle, which is completely reversible ($\Delta S_{\text{total}} = 0$) and maximally efficient (all heat transfers take place with reservoirs and system at the same T , and all temperature changes take place adiabatically).

Merry Christmas!

Universitetet i Oslo

Det matematisk-naturvitenskapelige fakultet

Eksamen i: FYS2160 – Termodynamikk og statistisk fysikk

Dato: 13. desember 2012

Tid for eksamen: 14.30 - 18.30

Oppgavesettet: 3 sider

Tillatte hjelpemidler: Elektronisk kalkulator, godkjent for videregående skole

. To A4-ark med egne notater (kan beskrives på begge sider)

. Rottmann: Matematisk formelsamling (alle utgaver)

. Øgrim og Lian / Angell og Lian: Fysiske størrelser og enheter

. (alle utgaver)

Kontroller at oppgavesettet er komplett før du begynner å besvare spørsmålene.

Oppgave 1:

Partisjonsfunksjonen for en ideell diatomig gass med N identiske molekyler er ved romtemperatur gitt som (trenger ikke vises):

$$Z_N = \frac{1}{N!} Z_1^N ; \quad Z_1 = Z_{\text{trans}} Z_{\text{rot}} Z_{\text{vib}} ; \quad (1)$$
$$Z_{\text{trans}} = \frac{V}{v_Q} = V \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} ; \quad Z_{\text{rot}} = \frac{kT}{2\epsilon_{\text{rot}}} ; \quad Z_{\text{vib}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\epsilon_{\text{vib}}}{kT}}} .$$

der $v_Q = \left(\frac{h^2}{2\pi m kT} \right)^{3/2}$ er kvantevolumet og ϵ_{rot} og ϵ_{vib} er konstanter. Ved romtemperatur gjelder at $\epsilon_{\text{rot}} \ll kT \ll \epsilon_{\text{vib}}$.

- a) Forklar at vi ved denne temperaturen kan neglisjere vibrasjonsfrihetsgradene. Bestem indre energi U for gassen, og kommenter resultatet i lys av ekvipartisjonsteoremet. Består molekylene i denne gassen av to like eller to ulike atomer?

Løsningsforslag:

Rotasjonspartisjonsfunksjonen $Z_{\text{rot}} = \frac{kT}{2\epsilon_{\text{rot}}}$ er varianten for like atomer i molekylet.

For $kT \ll \epsilon_{\text{vib}}$ er $Z_{\text{vib}} \approx 1$ og $Z_{\text{int}} \approx Z_{\text{rot}}$.

Det er hensiktsmessig å bestemme energien U v.h.j.a. snarveiformelen, med utgangspunkt i logaritmen til partisjonsfunksjonen (vi setter $\beta = \frac{1}{kT}$):

$$\ln Z_N = N(\ln Z_{\text{trans}} + \ln Z_{\text{rot}} - \ln N + 1) = \quad (2)$$
$$N \left(\ln V \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} - \frac{3}{2} \ln \beta - \ln \epsilon_{\text{rot}} - \ln \beta - \ln N + 1 \right) .$$

Vi finner energien U :

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \left(-\frac{5}{2} \ln \beta \right) = \frac{5}{2} N kT . \quad (3)$$

Dette stemmer med ekvipartisjonsteoremet, der $f = 5$ er det totale antall fullt aktiverte kvadratiske frihetsgrader, 3 fra translasjon og 2 fra indre frihetsgrader (rotasjon, vibrasjon etc.)

En ideell diatomig gass med N atomer gjennomløper en syklisk prosess som består av følgende delprosesser: *i*) en isobar ekspansjon fra volum V_1 til volum $V_2 = xV_1$ der $x > 1$; *ii*) en adiabatisk ekspansjon fra volum V_2 til V_3 ; *iii*) en isoterm kompresjon tilbake til volumet V_1 . Alle delprosesser foregår ved romtemperatur og under kvasistatiske forhold.

- b) Skisser syklusen i et PV -diagram. Finn trykk, volum og temperatur i punktene 2 og 3 uttrykt ved x , P_1 , V_1 og T_1 . (**Hint:** Adiabatrelasjonen $PV^\gamma = \text{konst.}$ der $\gamma = \frac{f+2}{f}$ kan antas kjent og brukes uten utledning. Hva er antall kvadratiske frihetsgrader f for denne gassen? Resultatet for V_3 skal bli $V_1 \cdot x^{\frac{7}{2}}$.)

Løsningsforslag:

Ved slutten av den isobare prosessen *i*) har vi $P_2 = P_1$, $V_2 = xV_1$ og $NkT_2 = P_2V_2 = xP_1V_1 = xNkT_1 \rightarrow T_2 = xT_1$.

Vi har så $T_3 = T_1$ siden prosessen *iii*) er isoterm. Punktene 2 og 3 ligger på samme adiabat, mens punktene 3 og 1 ligger på samme isoterm. Trykk og volum i punktene 2 og 3 er da bundet sammen ved:

$$\begin{aligned} P_2V_2^\gamma &= P_1(xV_1)^\gamma = P_3V_3^\gamma ; & P_3V_3 &= P_1V_1 = NkT_1 \rightarrow & (4) \\ V_3^{\gamma-1} &= x^\gamma V_1^{\gamma-1} \rightarrow V_3 &= x^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} V_1 \rightarrow \\ P_3 &= \frac{P_1V_1}{V_3} = \frac{P_1V_1}{x^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} V_1} = P_1 \cdot x^{-\frac{\gamma}{\gamma-1}} , \end{aligned}$$

der $\gamma = \frac{f+2}{f}$ er den adiabatiske eksponenten. Vi kan da sette:

$$\frac{\gamma}{\gamma-1} = \frac{\frac{f+2}{f}}{\frac{f+2}{f} - \frac{f}{f}} = \frac{\frac{f+2}{f}}{\frac{2}{f}} = \frac{f+2}{2} ; \quad (5)$$

og vi får:

$$V_3 = V_1 \cdot x^{\frac{f+2}{2}} = V_1 \cdot x^{\frac{7}{2}} ; \quad P_3 = P_1 \cdot x^{-\frac{f+2}{2}} = P_1 \cdot x^{-\frac{7}{2}} . \quad (6)$$

- c) Finn endring ΔU i indre energi, arbeid W gjort på systemet og varme Q tilført systemet for hver av prosessene.

Løsningsforslag:

I den isobare prosessen *i*) har vi:

$$\begin{aligned} \Delta U_{12} &= \frac{5}{2}Nk(T_2 - T_1) = \frac{5}{2}Nk(xT_1 - T_1) = \frac{5}{2}(x-1)NkT_1 ; & (7) \\ W_{12} &= -P_1(V_2 - V_1) = -P_1(xV_1 - V_1) = -P_1V_1(x-1) = -(x-1)NkT_1 ; \\ Q_{12} &= \Delta U_{12} - W_{12} = \frac{5}{2}(x-1)NkT_1 + (x-1)NkT_1 = \frac{7}{2}(x-1)NkT_1 . \end{aligned}$$

I den adiabatiske prosessen *ii*) har vi:

$$\begin{aligned} \Delta U_{23} &= \frac{5}{2}Nk(T_3 - T_2) = \frac{5}{2}Nk(T_1 - xT_1) = -\frac{5}{2}(x-1)NkT_1 ; & (8) \\ Q_{23} &= 0 ; \quad W_{23} = \Delta U_{23} = -\frac{5}{2}(x-1)NkT_1 . \end{aligned}$$

I den isoterme prosessen *iii*) har vi:

$$\begin{aligned} \Delta U_{31} = 0 ; W_{31} = -NkT_1 \int_{V_3}^{V_1} \frac{dV}{V} = -NkT_1 \ln \frac{V_1}{V_3} = NkT_1 \ln \frac{V_3}{V_1} = \\ NkT_1 \ln x^{\frac{7}{2}} = \frac{7}{2} NkT_1 \ln x ; \quad Q_{31} = -W_{31} = -\frac{7}{2} NkT_1 \ln x . \end{aligned} \quad (9)$$

- d) Vi antar at en varmekraftmaskin opererer med denne syklusen. Forklar hvor i syklusen input varme Q_h tilføres gassen, og hvor spillvarme Q_c forlater gassen. Vis at effektiviteten for syklusen er gitt som:

$$e = 1 - \frac{\ln x}{x - 1} . \quad (10)$$

Hvor oppnås høyeste og laveste temperatur T_c og T_h i syklusen? Sammenlign med effektiviteten for en tilsvarende Carnot-maskin for spesialtilfellet $x = 2$ (oppgitt: $\ln 2 = 0.693$).

Løsningsforslag:

Input varme Q_h tilføres i den isobare ekspansjonen, $Q_h = Q_{12} = \frac{7}{2}(x-1)NkT_1$.

Spillvarme Q_c forlater systemet i den isoterme kompresjonen, $Q_c = -Q_{31} = \frac{7}{2}NkT_1 \ln x$.

Dette gir for effektiviteten:

$$e = 1 - \frac{Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{\frac{7}{2}NkT_1 \ln x}{\frac{7}{2}(x-1)NkT_1} = 1 - \frac{\ln x}{x-1} . \quad (11)$$

Effektiviteten kan også bestemmes fra det totale arbeidet gjort av gassen på omgivelsene:

$$\begin{aligned} W_{\text{nyttig}} = -W_{12} - W_{23} - W_{31} = (x-1)NkT_1 + \frac{5}{2}(x-1)NkT_1 - \frac{7}{2}NkT_1 \ln x = \\ \frac{7}{2}NkT_1(x-1) - \frac{7}{2}NkT_1 \ln x = \frac{7}{2}NkT_1((x-1) - \ln x) , \end{aligned} \quad (12)$$

som gir for effektiviteten:

$$e = \frac{W_{\text{nyttig}}}{Q_h} = \frac{\frac{7}{2}NkT_1((x-1) - \ln x)}{\frac{7}{2}(x-1)NkT_1} = 1 - \frac{\ln x}{x-1} . \quad (13)$$

Høyeste temperatur er $T_2 = xT_1$, mens laveste temperatur er T_1 . Vi får da $e_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_c}{T_h} = 1 - \frac{1}{x}$.

Vi skal nå sammenligne kvantitativt e og e_{Carnot} for spesialtilfellet $x = 2$. Carnot-syklusen har da effektiviteten $e_{\text{Carnot}} = \frac{1}{2}$, mens denne syklusen har effektiviteten $e = 1 - \ln 2 \approx 0.307 < e_{\text{Carnot}}$ (som ventet).

Oppgave 2:

Fermi-Dirac-fordelingen kan uttrykkes:

$$\bar{n}_{\text{FD}}(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/kT} + 1} . \quad (14)$$

- a) Skisser Fermi-Dirac-fordelingen som funksjon av enpartikkelenergien ϵ for $T = 0$ og for en endelig temperatur T . Skriv ned generelle uttrykk som ved vilkårlig T kan brukes til å bestemme det kjemiske potensialet μ for Fermigassen når antall fermioner er bevart og lik N , i tilfellene der vi kjenner spektret av diskrete enpartikkeltilstander ϵ_j , eller alternativt tilstandstettheten $g(\epsilon)$. Hva menes med Fermi-energien ϵ_F ?

Løsningsforslag:

For $T = 0$ er Fermi-Dirac-fordelingen en eksakt step-funksjon, der $\bar{n}_{\text{FD}}(\epsilon) = 1$ for $\epsilon < \mu$, $\bar{n}_{\text{FD}}(\epsilon) = \frac{1}{2}$ for $\epsilon = \mu$ og $\bar{n}_{\text{FD}}(\epsilon) = 0$ for $\epsilon > \mu$. For endelig T gjelder fortsatt at $\bar{n}_{\text{FD}}(\epsilon) = \frac{1}{2}$ for $\epsilon = \mu$, at $\bar{n}_{\text{FD}}(\epsilon) \rightarrow 1$ for $\epsilon \ll \mu$ og at $\bar{n}_{\text{FD}}(\epsilon) \rightarrow 0$ for $\epsilon \gg \mu$, men fordelingsfunksjonen faller mer gradvis omkring $\epsilon = \mu$ (se Fig. 7.6 i læreboka).

Dersom vi har et diskret spektrum av enpartikkeltilstander med energi ϵ_j , skal totalt antall fermioner N være gitt som summen av okkupasjonstallet $\bar{n}_{\text{FD}}(\epsilon_j)$ for alle enpartikkeltilstandene:

$$N = \sum_j \frac{1}{e^{(\epsilon_j - \mu)/kT} + 1} . \quad (15)$$

Dersom vi i stedet betrakter en kontinuerlig tilstandstetthet $g(\epsilon)$, skal N være lik integralet over tilstandstettheten vektet med okkupasjonstallet $\bar{n}_{\text{FD}}(\epsilon)$:

$$N = \int_0^\infty \frac{g(\epsilon)d\epsilon}{e^{(\epsilon - \mu)/kT} + 1} . \quad (16)$$

Med N bevart kan hver av disse ligningene løses m.h.p. $\mu = \mu(T)$.

Fermi-energien ϵ_F er lik $\mu(T = 0)$, det energinivået potensialbrønnen fylles opp til når alle tilstander er okkupert, $\bar{n}_{\text{FD}}(\epsilon) = 1$ opp til $\epsilon = \mu$.

Vi har en ultrarelativistisk Fermigass i et volum V . Det kan vises (ikke del av oppgaven) at tilstandstettheten $g(\epsilon)$ kan uttrykkes:

$$g(\epsilon) = \frac{8\pi V}{(hc)^3} \epsilon^2 . \quad (17)$$

- b) Vis at Fermi-energien for den ultrarelativistiske Fermigassen er gitt ved:

$$\epsilon_F = hc \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{1/3} , \quad (18)$$

og at totalenergien U for gassen ved $T = 0$ kan uttrykkes:

$$U = \frac{3}{4} N \epsilon_F . \quad (19)$$

Løsningsforslag:

Fermi-energien ϵ_F kan bestemmes ved å kreve at integralet over tilstandstettheten $g(\epsilon)$ opp til ϵ_F (siden $n_{\text{FD}}(\epsilon)$ er en step-funksjon ved $T = 0$) skal gi partikkeltallet N . Med oppgitt tilstandstetthet $g(\epsilon)$ blir dette:

$$N = \int_0^{\epsilon_F} g(\epsilon)d\epsilon = \frac{8\pi V}{(hc)^3} \int_0^{\epsilon_F} \epsilon^2 d\epsilon = \frac{8\pi V}{3(hc)^3} \epsilon_F^3 \rightarrow \quad (20)$$

$$\epsilon_F = hc \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{1/3} .$$

Energien U blir:

$$U = \int_0^{\epsilon_F} \epsilon g(\epsilon) d\epsilon = \frac{8\pi V}{(hc)^3} \int_0^{\epsilon_F} \epsilon^3 d\epsilon = \frac{8\pi V}{4(hc)^3} \epsilon_F^4 = \frac{8\pi V}{4(hc)^3} (hc)^3 \left(\frac{3N}{8\pi V} \right) = \frac{3}{4} N \epsilon_F . \quad (21)$$

I tett stjernematerie kan materien eksistere som protoner og elektroner (normal materie) eller nøytroner (nøytronstjernematerie). Reaksjonsligningen for produksjon og henfall av nøytroner er:

$$p^+ + e^- \leftrightarrow n . \quad (22)$$

Nå betrakter vi protonet som et lite system som kan være “uokkupert” (protonet, i nærvær av frie elektroner) eller “okkupert” av ett elektron (slik at det dannes et nøytron). Energidifferansen mellom “okkupert” og “uokkupert” system antas lik differansen i hvileenergi mellom nøytronet og det frie partikkelparet (proton + elektron), $\Delta E = (m_n - m_p - m_e)c^2 = \Delta mc^2$. For enkelhets skyld kan vi sette $E = E_{\text{proton}} = 0$ for den “uokkuperte” tilstanden, $E = E_{\text{nøytron}} = \Delta E$ for den “okkuperte” tilstanden. Elektronene betraktes som en ultra-relativistisk Fermigass med temperatur $T = 0$ og med konstant kjemisk potensiale μ_e lik Fermi-energien ϵ_F . Vi neglisjerer elektronenes hvilemasse overalt unntatt i energidifferansen ΔE .

- c) Skriv ned Gibbs-summen (den storkanoniske partisjonsfunksjonen) Z_G for dette systemet, og benytt de assosierte sannsynlighetene (for “okkupert” og “uokkupert” proton) til å finne et uttrykk for forholdet $\frac{N_n}{N_p}$ mellom nøytroner og protoner. Vis at dette forholdet blir 1 (like mange nøytroner og protoner) ved en kritisk elektrontetthet $\frac{N}{V}$ gitt ved:

$$\left(\frac{N}{V} \right)_{\text{kritisk}} = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{\Delta mc}{h} \right)^3 . \quad (23)$$

Løsningsforslag:

Gibbs-summen for systemet blir:

$$Z_G = e^{-(E_{\text{proton}} - 0 \cdot \mu_e)/kT} + e^{-(E_{\text{nøytron}} - 1 \cdot \mu_e)/kT} = 1 + e^{-(\Delta E - \mu_e)/kT} , \quad (24)$$

der vi har definert $E = E_{\text{proton}} = 0$ for den uokkuperte tilstanden (protonet pluss fritt elektron). De assosierte sannsynlighetene blir da:

$$P_p = \frac{1}{Z_G} ; \quad P_n = \frac{e^{-(\Delta E - \mu_e)/kT}}{Z_G} , \quad (25)$$

og forholdet mellom nøytroner og protoner blir:

$$\frac{N_n}{N_p} = \frac{P_n}{P_p} = e^{-(\Delta E - \mu_e)/kT} = e^{-\Delta E/kT} e^{\mu_e/kT} , \quad (26)$$

der $\Delta E = (m_n - m_p - m_e)c^2$ og $\mu_e = \epsilon_F = hc \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{1/3}$.

Dette forholdet blir 1 når:

$$\begin{aligned} \Delta E = \mu_e \quad \rightarrow \quad (m_n - m_p - m_e)c^2 = \Delta mc^2 = hc \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{1/3} \quad \rightarrow \quad (27) \\ \left(\frac{N}{V} \right)^{1/3} = \left(\frac{8\pi}{3} \right)^{1/3} \frac{\Delta mc^2}{hc} \quad \rightarrow \quad \frac{N}{V} = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{\Delta mc}{h} \right)^3 . \end{aligned}$$

- d) Vi ser nå på en ultrarelativistisk Fermigass ved endelig temperatur. Det kan vises (utledningen er ikke en del av denne oppgaven) at energien U kan uttrykkes:

$$U = \frac{3}{4}N\epsilon_F + \frac{\pi^2}{2}N\frac{(kT)^2}{\epsilon_F} . \quad (28)$$

Finn et uttrykk for varmekapasiteten C_V . Forklar med utgangspunkt i den termodynamiske identiteten for U hvordan entropien S kan bestemmes for fast V og N når C_V er kjent. Beregn entropien S og vis at Helmholtz fri energi F kan uttrykkes:

$$F = \frac{3}{4}N\epsilon_F - \frac{\pi^2}{2}N\frac{(kT)^2}{\epsilon_F} . \quad (29)$$

Løsningsforslag:

Vi har for varmekapasiteten:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = \pi^2 N k \frac{kT}{\epsilon_F} . \quad (30)$$

Den termodynamiske identiteten for U er:

$$dU = TdS - PdV + \mu dN . \quad (31)$$

For konstant V og N har vi:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} dT = C_V dT = TdS \rightarrow dS = \frac{C_V}{T} dT \quad (32)$$

Uttrykket for C_V er gyldig helt ned til $T = 0$. Vi kan da finne entropien ved integrasjon:

$$S = \int_0^S dS = \int_0^T \frac{C_V(T') dT'}{T'} = \pi^2 N k \frac{k}{\epsilon_F} \int_0^T dT' = \pi^2 N k \frac{kT}{\epsilon_F} . \quad (33)$$

Vi finner for F :

$$F = U - TS = \frac{3}{4}N\epsilon_F + \frac{\pi^2}{2}N\frac{(kT)^2}{\epsilon_F} - \pi^2 N \frac{(kT)^2}{\epsilon_F} = \frac{3}{4}N\epsilon_F - \frac{\pi^2}{2}N\frac{(kT)^2}{\epsilon_F} . \quad (34)$$

- e) Skriv ned den termodynamiske identiteten for F . Bestem det kjemiske potensialet μ , uttrykt ved ϵ_F og T . Verifiser resultatet i grensen $T = 0$.

Løsningsforslag:

Vi kan finne μ som en partialderivert av F :

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \rightarrow \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} . \quad (35)$$

Vi skriver uttrykket for F slik at N -avhengigheten kommer eksplisitt fram:

$$F = \frac{3}{4}Nhc \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{1/3} - \frac{\pi^2}{2}N(kT)^2 \left(\frac{8\pi V}{3N} \right)^{1/3} = \frac{3}{4}hc \left(\frac{3}{8\pi V} \right)^{1/3} N^{4/3} - \frac{\pi^2}{2}(kT)^2 \left(\frac{8\pi V}{3} \right)^{1/3} N^{2/3} .$$

Det kjemiske potensialet blir:

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{3}{4} \frac{4}{3} hc \left(\frac{3}{8\pi V} \right)^{1/3} N^{1/3} - \frac{2}{3} \frac{\pi^2}{2} (kT)^2 \left(\frac{8\pi V}{3} \right)^{1/3} N^{-1/3} = \\ &hc \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{1/3} - \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 \left(\frac{8\pi V}{3N} \right)^{1/3} = \epsilon_F - \frac{\pi^2}{3} \frac{(kT)^2}{\epsilon_F}. \end{aligned} \quad (37)$$

Vi observerer at μ som ventet er lik ϵ_F i grensen $T = 0$ og deretter synker kvadratisk med stigende T , for at partikkeltallet skal være bevart.

f) Bruk den termodynamiske identiteten for F til å utlede følgende relasjon:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V,N} = - \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{T,V}. \quad (38)$$

Hva kalles denne typen relasjoner? Verifiser relasjonen for dette systemet.

Løsningsforslag:

Denne typen relasjoner kalles Maxwell-relasjoner, og er ikke-trivielle relasjoner mellom blandede annenderiverte for termodynamiske potensialer. Vi har:

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_{V,N} \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial}{\partial N} \right)_{T,V} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} \rightarrow \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V,N} = - \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{T,V}. \quad (39)$$

Vi fant for entropien:

$$\begin{aligned} S &= \pi^2 N k \frac{kT}{\epsilon_F} = \pi^2 k^2 T \left(\frac{8\pi V}{3} \right)^{1/3} N^{2/3} \rightarrow \\ \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{T,V} &= \frac{2}{3} \pi^2 k^2 T \left(\frac{8\pi V}{3N} \right)^{1/3} = \frac{2\pi^2}{3} k \frac{kT}{\epsilon_F}, \end{aligned} \quad (40)$$

og for det kjemiske potensialet:

$$\mu = \epsilon_F - \frac{\pi^2}{3} \frac{(kT)^2}{\epsilon_F} \rightarrow \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{\pi^2}{3} 2k \frac{kT}{\epsilon_F} = \frac{2\pi^2}{3} k \frac{kT}{\epsilon_F}. \quad (41)$$

som stemmer utmerket overens.