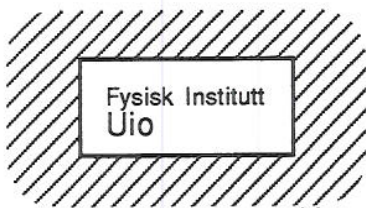


*FYS*

*114*

**Eksamens  
oppgave  
LØSNINGER**



**1985 - 1995**

NB | Løsningene er kke nødvendigvis pedagogisk tilrettelagt

Et kompendium fra  
UNIPUB

Henvendelser angående dette  
kompendiet kan rettes til:

Akademika AS  
UNIPUB  
Postboks 84 Blindern  
0314 OSLO

Omslag ved  
Enzo Finger design/  
Alv Reidar Dale

Fotokopiert ved Repräsentralen  
Blindern, Universitetet i Oslo

Tekstene i dette kompendiet er kopiert  
etter tillatelse fra opphavsrettshavere og  
copyrightholdere. Respekter  
opphavsretten ved å unngå ulovlig  
kopiering.

Oppgave 1

a) En partikkel partisjonsfunksjonen for gassen:

$$\underline{z_g} = \xi(T) \int_V e^{-\beta U(\vec{r})} dV = \underline{\xi(T) \cdot V} \quad \text{ siden } U(\vec{r}) = 0$$

En partikkel partisjonsfunksjonen for væren:

$$\underline{z_s} = \xi(T) \int_V e^{-\beta U(\vec{r})} dV = \underline{\xi(T) e^{\beta \rho} \cdot V} \quad \text{ siden } U(\vec{r}) = -\rho$$

b) Uten vibrasjoner og molekylrotasjoner er alt bidrag til  $\xi(T)$  fra impulsfrihetsgradene:

$$\begin{aligned} \underline{\xi(T)} &= \frac{1}{h^3} \int dp_x dp_y dp_z e^{-\beta (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2m} \\ &= \left[ \int \frac{dp}{h} e^{-\beta p^2/2m} \right]^3 = \underline{\left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2}} = \underline{\left( \frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2}} \end{aligned}$$

$h = \text{Planck's konstant.}$

c) For gassen:

Helmholtz fri energi:  $F_g = -kT \ln \frac{z_g^N}{N!}$

$$\begin{aligned} &= -kT N \ln \xi(T) \cdot V + kT N (\ln N - 1) \\ &= -kT N \left[ \ln \left( \frac{\xi(T) \cdot V}{N} \right) + 1 \right] \end{aligned}$$

Trykket er gitt ved  $p = - \frac{\partial F_g}{\partial V} = \frac{kT N}{V}$

(dvs. ingen vekselvirkning mellom gassmolekylene medfører den ideelle gass tilstandsligningen)

Vår 1985

Oppgave 1 forts.

Gibb's fri energi:

$$\begin{aligned} \underline{G_g(N, p, T)} &= F_g + pV = -kTN \left[ \ln \left( \frac{\xi(T) \cdot \frac{NkT}{p}}{N} \right) + 1 \right] + p \cdot \frac{NkT}{p} \\ &= \underline{-kTN \ln \frac{\xi(T) \cdot kT}{p}} \end{aligned}$$

For væsken:

$$\begin{aligned} \text{Helmholtz fri energi: } F_v &= -kT \ln \frac{Z_v^N}{N!} \\ &= -kTN \ln (\xi(T) e^{\beta^2} \cdot N v_0) + kTN (\ln N - 1) \\ &= -kTN \left[ \ln (\xi(T) e^{\beta^2} v_0) + 1 \right] \end{aligned}$$

Gibb's fri energi:

$$\underline{G_v(N, p, T) = F_v + pV = -kTN \left[ \ln (\xi(T) e^{\beta^2} v_0) + 1 \right] + pNv_0}$$

(der vi har brukt at hvert væskemolekyl opptar et konstant volum  $v_0$ )

d) Kjemisk potensial for gassen:

$$\underline{\mu_g = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T, p} = -kT \ln \left( \frac{\xi(T) \cdot kT}{p} \right)}$$

Kjemisk potensial for væsken:

$$\underline{\mu_v = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T, p} = -kT \left[ \ln (\xi(T) e^{\beta^2} v_0) + 1 \right] + pv_0}$$

For hver fase er Gibb's energi ekstensiv, dvs. at  $G = N\mu$ ; der  $\mu$  er Gibb's energi pr. molekyl som ikke avhenger av  $N$ . Siden vi bare har en type partikkel til stede i hver fase, ser vi fra definisjonen på det kjemiske potensialet at  $\mu(T, p) = g(T, p)$ .

Vår 1985

### Oppgave 1 forts

Likvekt mellom væske og gassfasen er da gitt ved

$$g_v(T, p) = g_g(T, p) \Leftrightarrow \mu_v(T, p) = \mu_g(T, p)$$

Damptrykket  $p_d$  er det trykk som tilfredstiller denne ligningen, dvs.

$$-kT \left[ \ln(\xi(T) e^{\beta^2} v_0) + 1 \right] + p_d v_0 = -kT \ln \frac{\xi(T) kT}{p_d}$$

$$\Rightarrow \ln(\xi(T) e^{\beta^2} v_0) + \ln e - \ln \frac{\xi(T) kT}{p_d} = p_d v_0 / kT = \beta v_0 p_d$$

$$\Rightarrow \frac{e^{\beta^2} v_0 p_d e}{kT} = e^{\beta v_0 p_d}$$

$$\text{dvs. } \underline{p_d = \frac{kT}{e v_0} e^{-\beta^2} e^{\beta v_0 p_d} \approx \frac{kT}{e v_0} e^{-\beta^2}; v_0 p_d \ll kT}$$

Langs likevektslinja er  $g_v(T, p_d) = g_g(T, p_d) \Rightarrow dg_v = dg_g$

$$\Rightarrow -s_v dT + v_0 N_A dp_d = -s_g dT + v_g dp_d$$

Her er  $s_v, s_g$  den molare entropi for henholdsvis væske og gass fasen og  $v_g$  er det molare volum for gass fasen. Siden  $v_0$  var volum pr. molekyl i væskefasen - så er  $N_A v_0$  det molare volum i væskefasen. Vi får

$$\frac{dp_d}{dT} = \frac{s_g - s_v}{v_g - N_A v_0} = \text{Clausius - Clapeyrons ligning.}$$

For gassen gjelder at  $p_d v_g = N_A kT$ .  $\Rightarrow$

Siden  $p_d v_0 \ll kT$  ser vi at  $v_g \gg N_A v_0$  (dvs. vår antagelse er ekvivalent med at det molare gass volum er mye større enn det molare væske volum)

Vår 1985  
Oppgave 1 forts

Vi kan derfor skrive:

$$S_g - S_v = \int_{p_2}^{p_1} \frac{dP_2}{dT} = \frac{N_A k T}{p_2} \frac{d}{dT} \frac{k T}{e v_0} e^{-\beta^2}$$

$$= \frac{N_A k T}{\frac{k T}{e v_0} e^{-\beta^2}} \left[ \frac{k}{e v_0} + \frac{2}{e v_0 T} \right] e^{-\beta^2} = N_A k + \frac{N_A}{T}$$

der.  $S_g - S_v = R + \frac{N_A}{T}$  siden  $R = N_A k$

Termodynamikkens 2. lov sier at tilført varme  $dQ = T ds$

$\Rightarrow$  fordampingsvarmen  $L$  pr. mol er  $L = T (S_g - S_v)$   
 $\Rightarrow$   $L = RT + N_A$

e Siden  $p_g v_g = N_A k T \Rightarrow v_g = N_A e v_0 e^{+\beta^2}$

der.  $\ln \frac{v_g}{N_A v_0} = \ln e \cdot e^{+\beta^2} = 1 + \beta^2 =$

Når er

$$\frac{L}{RT} = 1 + \frac{N_A}{RT} = 1 + \beta^2$$

$\Rightarrow$   $\frac{L}{RT} = \ln \frac{v_g}{N_A v_0}$

f Venstre side:  $L = 40,55 \text{ kJ/mol}$ ,  $R = 8,3143 \text{ J/mol K}$ ,  $T = 373 \text{ K}$

$\Rightarrow$   $\frac{L}{RT} = \frac{40,55 \cdot 10^3}{8,3143 \cdot 373} = 13$

Høyre side:

$v_g = \frac{RT}{p}$ ;  $p = 1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$

$\rho = \frac{m}{N_A v_0}$

$\Rightarrow$   $\ln \frac{v_g}{N_A v_0} = \ln \frac{RT \rho}{p m} = \ln \frac{8,3143 \cdot 373 \cdot 958 \cdot 10^3}{1,013 \cdot 10^5 \cdot 18} = 7$

Oppgave 1 forts

Vår modell antar at væsken er inkompressibel, og at molekylene er punktpartikler. Hver partikkel er derfor tilordnet et for stort volum, noe som gir for stor væske entropi. En modifikasjon som tar hensyn til dette (f. eks. ved å la væsken tilfredstille Van der Waals tilstandsligning) ville gi bedre resultat.

Oppgave 2

a Tynn Løsning:  $G = N_1 \mu_1^\circ(p, T) + N_2 \tilde{\mu}_2^\circ(p, T) + kT N_2 \left[ \ln \frac{N_2}{N_1} - 1 \right]$

$\mu_1^\circ(p, T)$  er det kjemiske potensialet for det rene løsningsmiddelet ( $N_2 = 0$ )

b

Fra  $dG = Vdp - SdT + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 \Rightarrow \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, N_1, N_2} = -S$

$\Rightarrow -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G}{T} \right)_{p, N_1, N_2} = G + TS = (E - TS + pV) + TS = E + pV = \underline{H}$

c  $\mu_1 = \left( \frac{\partial G}{\partial N_1} \right)_{p, T, N_2} = \underline{\mu_1^\circ(p, T) - kT \frac{N_2}{N_1}}$

$\mu_2 = \left( \frac{\partial G}{\partial N_2} \right)_{p, T, N_1} = \tilde{\mu}_2^\circ(p, T) + kT \left[ \ln \left( \frac{N_2}{N_1} \right) - 1 \right] + kT$   
 $= \underline{\tilde{\mu}_2^\circ(p, T) + kT \ln \frac{N_2}{N_1}}$

d  $H = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G}{T} \right)_{p, N_1, N_2} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[ N_1 \frac{\mu_1^\circ(p, T)}{T} + N_2 \frac{\tilde{\mu}_2^\circ(p, T)}{T} + k N_2 \left( \ln \frac{N_2}{N_1} - 1 \right) \right]$   
 $= N_1 h_1^\circ(p, T) + N_2 \tilde{h}_2^\circ(p, T)$

der  $h_1^\circ(p, T) = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_1^\circ(p, T)}{T} \right)_p$

$\tilde{h}_2^\circ(p, T) = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\tilde{\mu}_2^\circ(p, T)}{T} \right)_p$

$V = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, N_1, N_2} = N_1 U_1^\circ(p, T) + N_2 \tilde{U}_2^\circ(p, T)$

der  $U_1^\circ(p, T) = \frac{\partial}{\partial p} (\mu_1^\circ(p, T))_T$

$\tilde{U}_2^\circ(p, T) = \frac{\partial}{\partial p} (\tilde{\mu}_2^\circ(p, T))_T$

$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, N_1, N_2} = N_1 S_1^\circ(p, T) + N_2 \tilde{S}_2^\circ(p, T) - k N_2 \left[ \ln \left( \frac{N_2}{N_1} \right) - 1 \right]$

der  $S_1^\circ(p, T) = - \frac{\partial}{\partial T} (\mu_1^\circ(p, T))_p$

$\tilde{S}_2^\circ(p, T) = - \frac{\partial}{\partial T} (\tilde{\mu}_2^\circ(p, T))_p$



Oppgave 2 forts.

e Med  $T$  og  $P$  konstant gjennom systemet, får vi fra d:

$$\begin{aligned} dV &= A dx = dN_1 \cdot \bar{U}_1^\circ(p, T) + dN_2 \bar{U}_2^\circ(p, T) \\ &= U_1^\circ(p, T) dN_1 + C(x) \bar{U}_2^\circ(p, T) A dx \end{aligned}$$

$$\Rightarrow dN_1 = \frac{1 - C(x) \bar{U}_2^\circ(p, T)}{U_1^\circ(p, T)} A dx$$

f Antar  $C(x, t) = C_0 + C_1(t) \cos\left(\frac{2\pi x}{L}\right)$

$$0 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial t} \Rightarrow -0 \cdot \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 C_1(t) = C_1'(t) \Rightarrow C_1(t) = C_1(0) e^{-t/T}$$

der  $T = \frac{L^2}{40\pi^2}$

g  $T$  og  $P$  er konstant under hele prosessen. Videre er  $N_1 = \int_0^{L(t)} \frac{dN_1}{dx} dx = \text{konst}$ , og tilsvarende for  $N_2$ , under hele prosessen.

Den spesielle formen på den Gibbske fri energi går fra de følgende lokale form

$$\begin{aligned} dV &= U_1^\circ(p, T) \frac{dN_1}{dx} dx + \bar{U}_2^\circ(p, T) \frac{dN_2}{dx} dx \\ \Rightarrow V(t) &= \int_0^{L(t)} \left[ U_1^\circ(p, T) \frac{dN_1}{dx} + \bar{U}_2^\circ(p, T) \frac{dN_2}{dx} \right] dx = N_1 U_1^\circ(p, T) + N_2 \bar{U}_2^\circ(p, T) \\ &= \text{konst.} \end{aligned}$$

der. volumet er strengt konstant under prosessen:  $\Delta V = 0$ .

Siden entalpieren  $H$  har samme funksjonsform som volumet, gjelder akkurat samme begrunnelse for at entalpieren er konstant:  $\Delta H = 0$ .

Oppgave 2 forts

b) Fra oppgave d) får vi lokalt:

$$dS = dN_1 \bar{s}_1(p, T) + dN_2 \bar{s}_2(p, T) - k dN_2 \left[ \ln\left(\frac{dN_2}{dN_1}\right) - 1 \right]$$

Akkurat som under g) vil de to første termene ikke føre til entropi forandring, det er bare siste termen som vil gjøre det. Den skyldes blandingen av de to stoffene. Vi tar derfor bare hensyn til dette leddet.

Vi tilnærmer  $\frac{dN_2}{dN_1} = c(x) v_i^0$  og bruker at  $c_1 \ll c_0$ :

$$\begin{aligned} dS &= -k A dx c(x) \left[ \ln(c(x) v_i^0) - 1 \right] \\ &= -k A \left( c_0 + c_1 \cos \frac{2\pi x}{L} \right) \left[ \ln c_0 v_i^0 - 1 + \ln \left( 1 + \frac{c_1}{c_0} \cos \frac{2\pi x}{L} \right) \right] dx \\ &\approx -k A \left( c_0 + c_1 \cos \frac{2\pi x}{L} \right) \left[ \ln c_0 v_i^0 - 1 + \frac{c_1}{c_0} \cos \frac{2\pi x}{L} - \frac{1}{2} \left( \frac{c_1}{c_0} \right)^2 \cos^2 \frac{2\pi x}{L} \right] dx \end{aligned}$$

Når det oppløste stoffet er jevnt fordelt er  $c_1 = 0$ , og ved  $t=0$  er  $c_1(t=0) = c_1(0)$ . Leddene uten  $c_1$  i ligningen over vil derfor gi samme bidrag til entropien før og etter. Vi tar derfor bare med de leddene som inneholder  $c_1$  (til annen orden i  $c_1$ ). Videre tiden vi må integrere  $v$  over hele prøve lengden  $0$  til  $L$ , så vil alle ledd som kan inneholder  $\cos \frac{2\pi x}{L}$  integreres ut til 0. Vi får derfor entropi forandringen

$$\underline{\Delta S} = k A \frac{1}{2} \frac{c_1^2}{c_0} \int_0^L dx \cos^2 \frac{2\pi x}{L} = \underline{\underline{\frac{k c_1^2 c_0 V}{4 c_0}}}$$

i) Vi har en irreversibel prosess, slik at termodynamikkens 2. Lov ( $\Delta Q = T \Delta S$ ) er ugyldig. Men vi vet at  $dH = \delta Q + V dp$ . Nå har vi hatt at  $p = \text{konst.}$  under prosessen, dvs.  $dH = \delta Q$  eller  $\Delta H = \Delta Q$ . Dos. tilført varme er like forandring i entropi. Vi fant  $\Delta H = 0 \Rightarrow$  varme er ikke utvekslet med omgivelsen

Vårn 1985

### Oppgave 3

a) Sannsynligheten for en gitt sekvens inneholdende  $k$  kron og  $L = N - k$  mynt er  $p^k q^{N-k}$  (fra multiplikasjonsregelen).

Nå er det  $\binom{N}{k} = \frac{N!}{k!(N-k)!}$  ~~slike~~ forskjellige slike sekvenser, så fra addisjonsregelen får vi sannsynligheten for å få en vilkårlig av disse sekvensene:

$$P_N(k) = \sum_{\text{alle sekvenser}} p^k q^{N-k} = \binom{N}{k} p^k q^{N-k}$$

$$\begin{aligned} b) \quad \bar{k} &= \sum_k k P_N(k) = \sum_k \binom{N}{k} k p^k q^{N-k} = p \frac{d}{dp} \sum_k \binom{N}{k} p^k q^{N-k} \\ &= p \frac{d}{dp} (p+q)^N = Np (p+q)^{N-1} \end{aligned}$$

Nå kan vi bruke at  $p+q=1 \Rightarrow \underline{\bar{k} = pN}$

$$\begin{aligned} \overline{k^2} &= \sum_k k^2 P_N(k) = \sum_k \binom{N}{k} k^2 p^k q^{N-k} = \left(p \frac{d}{dp}\right)^2 \sum_k \binom{N}{k} p^k q^{N-k} \\ &= p \frac{d}{dp} \left[ p \frac{d}{dp} (p+q)^N \right] = p \frac{d}{dp} Np (p+q)^{N-1} \\ &= pN (p+q)^{N-1} + p^2 N(N-1) (p+q)^{N-2} \end{aligned}$$

Nå bruker vi at  $p+q=1$

$$\Rightarrow \overline{k^2} = pN + p^2 N^2 - p^2 N = (pN)^2 + Np(1-p) = (\bar{k})^2 + Npq$$

Det gir:  $\underline{\overline{(k-\bar{k})^2} = \overline{k^2} - \bar{k}^2 = Npq}$

Våren 1985

Oppgave 3 forts.

↳ Antall skritt til høyre:  $M = k - L = 2k - N$

$$\Rightarrow \pi = a \cdot M = a(2k - N)$$

$$\bar{\pi} = \sum_{k} \pi P_N(k) = a \sum_{k} (2k - N) P_N(k) = aN(2p - 1)$$

dvs.  $\bar{\pi}(t) = aN(t)(2p - 1) = \underline{av(t)(2p - 1)}$

$$\bar{x}^2 = \sum_{k} x^2 P_N(k) = a^2 \sum_{k} (2k - N)^2 P_N(k)$$

$$= a^2 \sum_{k} (4k^2 - 4kN + N^2) P_N(k)$$

$$= a^2 \sum_{k} [4(p^2 N^2 + Npq) - 4Np \cdot N + N^2]$$

$$= 4a^2 Npq + a^2 (2p - 1)^2 N^2$$

Dette gir:

$$\Delta x(t)^2 = \overline{(x(t) - \bar{x}(t))^2} = \overline{x^2(t)} - (\bar{x}(t))^2 = 4a^2 N(t) pq = \underline{4a^2 vt p(1-p)}$$

d) Vi definerer  $\lambda \equiv \frac{\Delta x^2}{2a\bar{x}} = \frac{10^{-10} \text{ m}^2}{2 \cdot 3 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 1.7 \cdot 10^3$

Fra  $\S$  har vi  $v = \frac{\bar{x}}{at(2p-1)} = \frac{\overline{\Delta x^2}}{4a^2 t p(1-p)}$

$$\Rightarrow p^2 - (1-\lambda)p - \frac{1}{2}\lambda = 0 \Rightarrow p = \frac{1}{2} [(1-\lambda) \pm \sqrt{1+\lambda^2}]$$

Vi må her velge  $\pm$  tegnet for  $\pm$  for  $p > 0$ . Siden  $\lambda \gg 1$  får vi:

$$p = \frac{1}{2} [(1-\lambda) + \lambda \sqrt{1 + \frac{1}{\lambda^2}}] \approx \frac{1}{2} [(1-\lambda) + \lambda (1 + \frac{1}{2}\lambda^{-2} + \dots)] \\ = \frac{1}{2} [1 + \frac{1}{2}\lambda^{-1} + \dots] = \underline{\underline{\frac{1}{2} + \frac{1}{4}\lambda^{-1}}}$$

Vi ser at  $p$  er forlitt ganske større enn  $\frac{1}{2}$ .

$$\underline{v} = \frac{\bar{x}}{at(2p-1)} = \frac{2\bar{x} \cdot \lambda}{at} = \frac{2 \cdot 10^{-9} \text{ m} \cdot 1.7 \cdot 10^{+3}}{2 \cdot 10^{-10} \text{ m} \cdot 10^4 \text{ s}} = \underline{\underline{1.1 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}}}$$

Oppgave 3 fortsettes

e

$$\bar{x} = \sum_{x, N} x P_N(x) S_t(N) = \sum_N \left[ \sum_x x P_N(x) \right] S_t(N)$$

Fra  $\zeta$  har vi at  $\sum_x x P_N(x) = a N (2p-1)$ , som gir

$$\bar{x}(t) = \sum_N a N (2p-1) S_t(N) = a (2p-1) \sum_N N S_t(N) = a (2p-1) \bar{N}(t)$$

dvs.  $\bar{x}(t) = a v t (2p-1)$

$$\bar{x}^2 = \sum_{x, N} x^2 P_N(x) S_t(N) = \sum_N \left[ \sum_x x^2 P_N(x) \right] S_t(N)$$

Fra  $\zeta$  har vi at  $\sum_x x^2 P_N(x) = 4 a^2 N p q + a^2 (2p-1)^2 N^2$ , som gir

$$\bar{x}^2 = \sum_N (4 a^2 N p q + (2p-1)^2 N^2) S_t(N) = 4 a^2 \bar{N}(t) p q + a^2 (2p-1)^2 \overline{N^2}(t)$$

Spredningen blir:

$$\begin{aligned} \Delta \bar{x}(t)^2 &= \overline{x^2}(t) - \bar{x}(t)^2 = 4 a^2 \bar{N}(t) p q + a^2 (2p-1)^2 (\overline{N^2}(t) - \bar{N}(t)^2) \\ &= 4 a^2 v t p q + a^2 (2p-1)^2 v p t \end{aligned}$$

dvs.  $\Delta \bar{x}(t)^2 = 4 v t a^2 \left[ p q + \frac{1}{4} p (p-q)^2 \right]$

f) Vi ser at

$$\Delta \bar{x}(t)^2 = v t a^2 p (p-q)^2 = 4 v t a^2 p q$$

Vi ser at  $p \neq 0$  medfører at  $\lambda$ -parameteren i  $\zeta$  blir større enn det den skal være, dvs. at vi finner en for liten  $p$ .

Fra  $\bar{x} = a v t (2p-1)$  ser vi at en for liten  $p$  fører til en for stor  $\lambda$ .

$$\lambda = \frac{\Delta \bar{x} - f(p)}{2 a \bar{x}} ;$$

$f(p=0) = 0$

Eksamen høsten 1985

Oppgave 1

$$T ds = d\bar{e} + p dV - \mu dN$$

a)

Helmholtz' fri energi  $F \equiv E - TS$

$$\begin{aligned} \Rightarrow dF &= d\bar{E} - SdT - TdS \\ &= d\bar{E} - SdT - (d\bar{E} + p dV - \mu dN) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \underline{dF = -SdT - p dV + \mu dN}$$

Gibb's fri energi  $G \equiv E - TS + pV = F + pV$

$$\begin{aligned} \Rightarrow dG &= dF + p dV + V dp \\ &= (-SdT - p dV + \mu dN) + p dV + V dp \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \underline{dG = -SdT + V dp + \mu dN}$$

b)

$$\text{ser : } \mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T, p}$$

$G$  er ekstensiv størrelse  $\Rightarrow G \propto N$

Sammen med  $\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T, p}$  ser vi at  $G \propto \mu N$

el.

$T$  og  $p$  er intensive størrelser. Vi kan derfor <sup>tilføre  $\Delta N$</sup>  ~~addere~~ nye partikler til systemet uten at  $T$  og  $p$  forandres;  $dT=0$  og  $dp=0$ . Integrerer vi opp uttrykket for  $dG$  over

Eksamen høsten 1985

Oppgave 1 for.

1 for.

$$dG = -S dT + V dp + \mu dN$$

i en slik prosess der  $dT=0$  og  $dp=0$ , får vi

$$\underline{G = \mu N}$$

c)

$$\text{Fra } G = \mu N \Rightarrow dG = \mu dN + N d\mu$$

$$\text{Siden } dG = -S dT + V dp + \mu dN$$

ser vi at

$$N d\mu = -S dT + V dp$$

$$d\mu = -s dT + v dp ; \quad s = \frac{S}{N} ; \quad v = \frac{V}{N}$$

d)

Likevekt mellom fase 1 og fase 2  $\Rightarrow \mu_1 = \mu_2$

En forandring langs likevels kurven  $\Rightarrow d\mu_1 = d\mu_2$   
der.

$$-s_1 dT + v_1 dp = -s_2 dT + v_2 dp$$

$$\Rightarrow (s_2 - s_1) dT = (v_2 - v_1) dp$$

$$\underline{\frac{dT}{dp} = \frac{v_2 - v_1}{s_2 - s_1} = \frac{T(v_2 - v_1)}{q}}$$

der vi har brukt at smeltevarme pr. mol er

$$q = T \Delta s = T(s_2 - s_1)$$

Examen høsten 1985

Oppgave 7 fort.

c) Fra Clausius - Clapeyrons ligning

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(v_2 - v_1)}{q}$$

for  $v_1$

$$dp = \frac{q}{v_2 - v_1} \frac{dT}{T}$$

Vi skal nå integrere dette fra temperaturen  $T_0$  til  $T$ .

Veel  $T_0$  er

for  $v_1$ :  $v_{g1} = m/\rho_{g1}$  ; der  $m =$  masse av  $H_2O$   
indstøyt.

for vann:  $v_{l2} = m/\rho_{l2}$

slik at

$$dp = - \frac{q'}{\frac{1}{\rho_{l2}} - \frac{1}{\rho_{g1}}} \frac{dT}{T} ; q' = \text{smeltevarme pr. kg.}$$

$= q/m$

U

$$\Delta p = \frac{q'}{\frac{1}{\rho_{l2}} - \frac{1}{\rho_{g1}}} \ln \frac{T_0}{T} = 3.79 \cdot 10^4 \ln \frac{T_0}{T} \cdot \text{atm}$$

$$= - (3.79 \cdot 10^4 \text{ atm}) \ln \left( 1 + \frac{\Delta T}{T_0} \right)$$

$$\approx - (3.79 \cdot 10^4 \text{ atm}) \cdot \frac{\Delta T}{T_0}$$

$$= - \left( 1.39 \cdot 10^2 \frac{\text{atm}}{K} \right) \cdot \Delta T$$



Examen hösten 1985

Öppnare 1 del

e) forts

$$-(U_{02} - U_{01})(e^{\alpha \Delta p} - 1) = \alpha q \ln \frac{T}{T_0}$$

$$-(e^{\alpha \Delta p} - 1) = \frac{\alpha q}{U_{02} - U_{01}} \ln \frac{T}{T_0} = \frac{\alpha q'}{\frac{1}{\beta_{01}} - \frac{1}{\beta_{02}}} \ln \frac{T}{T_0}$$

( $\Rightarrow$ )  
Til  $\alpha \Delta p \approx \frac{\alpha q'}{\frac{1}{\beta_{01}} - \frac{1}{\beta_{02}}} \ln \frac{T}{T_0}$  här  $\alpha \Delta p \ll 1$   
första termen i  $\Delta T$  kan detta skrivas som

$$\Delta p \approx \frac{q'}{\frac{1}{\beta_{02}} - \frac{1}{\beta_{01}}} \cdot \frac{1}{T_0} \cdot \Delta T$$

$$= - (1.39 \cdot 10^2 \text{ atm/K}) \cdot \Delta T$$

f) När alt er reum, er volumet pr. partikkel

$$U_{02} = \frac{V}{N}$$

När alt er in, så er volum pr. partikkel

$$U_1 = \frac{V}{N},$$

Bliv at alt har smeltet når

$$U_1 = U_{02}$$

Eksemen høsten 1985

Oppgave 1 fort

f fort

fra uttrykket

$$\alpha = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{V_2}{V_1} = e^{-\alpha \Delta p} \approx 1 + \alpha \Delta p$$

for vi

$$\left( \frac{V_2}{V_1} - 1 \right) = -\alpha \Delta p = -\alpha C \Delta T$$

der

$$C = -1.39 \cdot 10^3 \text{ atm/K}$$

der :

$$\Delta T = \frac{1}{-\alpha C} \left( \frac{V_2}{V_1} - 1 \right) = \frac{1}{-\alpha C} \left( \frac{P_2}{P_1} - 1 \right) \approx \underline{\underline{-13.5 \text{ K}}}$$

Der ser

$$T = T_0 + \Delta T = (273.15 - 13.5) \text{ K} = \underline{\underline{259.7 \text{ K}}}$$

er det blitt til is.

(  $\Delta T = 14 \text{ K}$  før til en trykkøkning  $\Delta p = 1.9 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ ,

men  $\alpha \Delta p$  er fortsatt så liten at man med god rimelig god tilnærming kan skrive  $e^{-\alpha \Delta p} - 1 = -\alpha \Delta p$  ! )

Oppgave 2

Sannsynligheten for  $k$  korn i en serie på  $N$  forsøk er

$$P_N(k) = \binom{N}{k} p^k q^{N-k}$$

a) Sannsynligheten for at alle skal bli korn er

$$P_N(N) = \binom{N}{N} p^N q^0 = p^N$$

b) 
$$P_N(k) = \binom{N}{k} p^k q^M = \frac{N!}{k! M!} p^k q^M \quad ; \quad \underline{M = N - k}$$

c) 
$$\begin{aligned} \bar{k} &= \sum_{k=0}^N k P_N(k) = \sum_{k=0}^N \binom{N}{k} k p^k q^{N-k} = p \frac{d}{dp} \sum_{k=0}^N \binom{N}{k} p^k q^{N-k} \\ &= p \frac{d}{dp} (p+q)^N = p \cdot N (p+q)^{N-1} \end{aligned}$$

Braker vi nå at  $p+q=1$  får vi

$$\underline{\bar{k} = Np}$$

Tilsvarende er

$$\overline{k^2} = \sum_{k=0}^N k^2 P_N(k) = \sum_{k=0}^N \binom{N}{k} k^2 p^k q^{N-k} = \left( p \frac{d}{dp} \right)^2 (p+q)^N$$

$$= p \frac{d}{dp} [p N (p+q)^{N-1}] = p N (p+q)^{N-1} + p^2 N(N-1) (p+q)^{N-2}$$

Braker vi nå at  $p+q=1$  får vi

$$\overline{k^2} = pN + p^2 N^2 - p^2 N = Np(1-p) + \bar{k}^2 = Npq + \bar{k}^2$$

$$\Rightarrow \underline{\overline{(k-\bar{k})^2} = \overline{k^2} - \bar{k}^2 = Npq}$$

Oppgave 2 forts

d)



Skal strepen lede oss alle kvadrater være ledende:

Sannsynlighet for ledende strepe:  $P_N(N) = p^N$

Sannsynligheten for ett led kun ett/ isolerte

kvadrat er  $\underline{P_N(N-1) = \binom{N}{N-1} p^{N-1} q = N p^{N-1} q}$

e)

For en forklaring La  $\blacksquare$  = ledende kvadrat  
 $\square$  = ~~ledende~~ isolerte kvadrat.

For å få ledning gjennom dobbelt-strepen oss alle  
 dobbelt-ledd ha en av følgende tre former:



Sannsynligheten for dette er  $p^2 = p^2 + 2p \cdot q = 1 - q^2$

Sannsynligheten for at dobbeltstrepen leder er oss

$\underline{P_{led}^d = p^2 N = (1 - q^2)^N}$

f)

Vi har nå en bokstavsstripe med totalt  $2N$  bokstaver, der  $N+M$  leder, og  $(N-M)$  er isolerende.

$$\text{Antall konfigurasjoner } W_{\text{tot}} = \frac{(2N)!}{(N+M)!(N-M)!} = \binom{2N}{N+M}$$

g)

Det som kjemmer til syne ved den ledende stripen, er at det er et ledende kvadrat i hver kolonne, eller sagt på

en annen måte, det er kuppert et ~~ikke~~ isolerende kvadrat pr. kolonne.

Vi har totalt  $N$  kolonner, og  $(N-M)$  isolerende kvadrat. Vi kan derfor plassere de isolerende

kvadratene i  $\binom{N}{N-M} = \binom{N}{M}$  kolonner, og i hver

kolonne har vi 2 valgmuligheter. Totalt blir derfor

$$W_{\text{led}} = 2^{N-M} \binom{N}{M} = 2^{N-M} \frac{N!}{M!(N-M)!}$$

h)

Hvis vi nå innfører  $P_{\text{led}} = \frac{W_{\text{led}}}{W_{\text{tot}}}$  og definerer  $p = \frac{N+M}{2N}$

så vil vi ikke få del i fall: g.

Årsaken er at her er antall ledende kvadrater fast, mens i g kan det fluktuere.

a)

$$W_A = \binom{N}{N_A} = \frac{N!}{N_A! (N-N_A)!}$$

$$S = k \ln W_A = k [\ln N! - \ln N_A! - \ln (N-N_A)!]$$

$$= k \{ N \ln N - N - N_A \ln N_A + N_A - (N-N_A) \ln (N-N_A) + (N-N_A) \}$$

$$= k \left\{ N \ln N - N_A \ln N_A - (N-N_A) \ln \left[ N \left( 1 - \frac{N_A}{N} \right) \right] \right\}$$

$$= k \left\{ N \ln N - N_A \ln N_A - (N-N_A) \ln N - (N-N_A) \ln \left( 1 - \frac{N_A}{N} \right) \right\}$$

$$\approx k \left\{ N_A \ln \frac{N}{N_A} + (N-N_A) \frac{N_A}{N} \right\}$$

$$\approx \underline{k N_A \left[ \ln \frac{N}{N_A} + 1 \right]}$$

b)

Gibbs fri energi för A-atomer i kristallen är

$$G = N_A \cdot E_A - T \cdot S^{\text{mix}} = N_A E_A - kT N_A \left[ \ln \frac{N}{N_A} + 1 \right]$$

(Vi har här sett kort ifrå att vi får även pV led som skyllas åt vi placerar A-atomer i kristallen)

Av detta får vi

$$\underline{N_A} = \left( \frac{\partial G}{\partial N_A / N_A, \text{top}} \right) = \underline{E_A + kT \ln \frac{N}{N_A}}$$

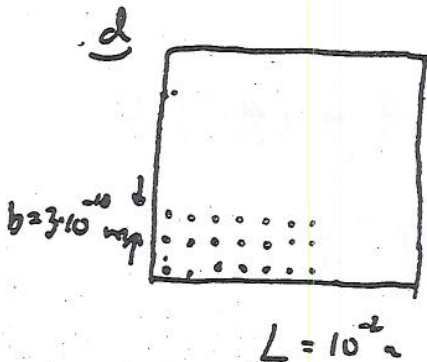
Likevælt er gældende når

$$N_A^{\text{kristall}} = N_A^{\text{gas}}$$

$$E_A + kT \ln \frac{N_A}{N} = kT \ln \left( \frac{p_A V_A}{kT} \right) ; V_A = \left( \frac{h^3}{2\pi m_A kT} \right)^{3/2}$$

$$\ln \frac{N_A}{N} = \ln \left( \frac{p_A V_A}{kT} \right) - \frac{E_A}{kT}$$

$$\frac{N_A}{N} = \frac{p_A V_A}{kT} e^{-E_A/kT}$$



For at krystallen på ny skal komme i likevælt, må A-atomer i center af krystallen ha mulighed til at diffunderer til randen & eventuelt at rand atomer skal diffunderer til center).

Av de totalt  $N = \gamma \cdot t$  haff et A-atom må udgør ander vi at  $\frac{N}{3}$  blir at fort langs  $\gamma$ -atom.

Krystallen er i likevælt når

$$\Delta K = \left[ \overline{(K - \bar{K})^2} \right]^{1/2} \sim \frac{L}{2}$$

Eksamen høsten 1985

Oppgave 3 fort.

2 fort.

La  $K =$  andel hopp til høyre ;  $p = 1/2$

$M =$  andel hopp til venstre ;  $q = 1/2$  ;  $K+M = \frac{N}{3}$

Da er

$$X = (K - M) \cdot b = (2K - \frac{N}{3}) b$$

$$\Rightarrow \bar{X} = (2\bar{K} - \frac{N}{3}) b = 2 \frac{N}{3} (2p - 1) b$$

Vi har her funnet uttrykket for  $\bar{K}$  funnet i oppgave 2.

(Vi ser at for  $p = \frac{1}{2} \Rightarrow \bar{X} = 0$ ). Tilsvarende vil

$$\overline{X^2} = \overline{(2K - \frac{N}{3})^2 b^2} = [4\bar{K}^2 - 4 \cdot K \cdot \frac{N}{3} + (\frac{N}{3})^2] b^2$$

$$= [4(\frac{N}{3} p \cdot q + (\frac{N}{3})^2 p^2) - 4(\frac{N}{3})^2 p + (\frac{N}{3})^2] b^2$$

For dette ser vi at

$$\overline{(X - \bar{X})^2} = 4 \cdot (\frac{N}{3}) p \cdot q \cdot b^2$$

Så hvis  $p = q = 1/2$  vil

$$(\Delta K)^2 = \frac{N}{3} b^2 = \frac{\gamma L}{3} b^2 = \left(\frac{L}{2}\right)^2$$

$$\Rightarrow \underline{t} = \frac{3 L^2}{4 b^2 \gamma} = \frac{3 \cdot 10^{-9}}{4 \cdot 9 \cdot 10^{-20} \cdot 10^{10}} = 8.3 \cdot 10^3 \text{ s}$$

$$\approx \underline{\underline{2.3 \text{ time}}}$$

Vi må altså vente i antagelsen  $2\frac{1}{2}$  time for krysstallen er likevelle igjen.



Oppgave 1

a Sannsynligheten for å få  $K$  kron i løpet av  $N$  kast,

$$P_N(K) = \binom{N}{K} p^K q^{N-K} = \frac{N!}{K! (N-K)!} p^K q^{N-K}$$

kalles Bernoulli - fordelingen

b Sannsynligheten for at to elever ut av en klasse på 30 har fødselsdag på en gitt dag følger Bernoulli - fordelingen

$$P_{30}(2) = \frac{30!}{2! 28!} \left(\frac{1}{365}\right)^2 \left(\frac{364}{365}\right)^{28}$$

$$= 15 \cdot 29 \cdot \left(\frac{1}{365}\right)^2 \left(1 - \frac{1}{365}\right)^{28}$$

$$\approx 15 \cdot 29 \cdot \left(\frac{1}{365}\right)^2 \left(1 - \frac{29}{365} \dots\right)$$

$$\approx \underline{\underline{0.003}}$$

c Sannsynligheten for at en elev har fødselsdag på en gitt dag er  $p = 1/365$ .

Definer en konfigurasjon ved at hver av de 30 elevene tilordnes en fødselsdag.

Sannsynligheten for en gitt konfigurasjon er:  $p^{30} = \left(\frac{1}{365}\right)^{30}$

Antall konfigurasjoner som er slik at ingen fødselsdager er like, er

$$W = 365 \cdot 364 \cdot 363 \cdot \dots (365 - 29) = \frac{365!}{335!}$$

Sannsynligheten for at ingen fødselsdager er like er derfor

$$P_c = W \cdot p^{30} = \frac{365!}{335!} \left(\frac{1}{365}\right)^{30} \approx \frac{\sqrt{2\pi \cdot 365} \cdot 365^{365} e^{-365}}{\sqrt{2\pi \cdot 335} \cdot 335^{335} e^{-335}} \left(\frac{1}{365}\right)^{30}$$

c forts

$$\text{Skriver vi: } 335^{335} = 365^{335} \left(1 - \frac{30}{365}\right)^{335} = 365^{335} e^{335 \ln\left(1 - \frac{30}{365}\right)},$$

får vi

$$\underline{\underline{P_c}} = \sqrt{\frac{365}{335}} \cdot e^{-335 \ln\left(1 - \frac{30}{365}\right)} \cdot e^{-30} = 1,043 \cdot 3,007 \cdot 10^{12} \cdot 9,558 \cdot 10^{-1} \\ \approx \underline{\underline{0.294}}$$

d) Sannsynligheten for én eller flere dager i året med  $t_0$  eller flere sammenfallende fødselsdager er

$$\underline{\underline{P_d}} = 1 - P_c = 1 - 0.294 = \underline{\underline{0.706}}$$

e) Sannsynligheten  $\tilde{q}$  for at en  $\alpha$ -partikkel ikke blir sendt ut i et lite tidsintervall  $\Delta t$  er

$$\tilde{q} = 1 - \tilde{p} = \left(1 - \frac{\Delta t}{\tau_0}\right)$$

Sannsynligheten  $q(t)$  for at en  $\alpha$ -partikkel ikke blir sendt ut i et tidsintervall  $t$  er

$$q(t) = \tilde{q}^{\frac{t}{\Delta t}} = \left(1 - \frac{\Delta t}{\tau_0}\right)^{\frac{t}{\Delta t}} = e^{\frac{t}{\Delta t} \ln\left(1 - \frac{\Delta t}{\tau_0}\right)}$$

Velger vi tidsintervallet  $\Delta t \ll \tau_0$  vil  $\ln\left(1 - \frac{\Delta t}{\tau_0}\right) \approx -\frac{\Delta t}{\tau_0}$ .

Slik at

$$\underline{\underline{q(t) = e^{-t/\tau_0}}}$$

f) I et fast tidsintervall  $t$  vil en kjerne enten ha desintegret med sannsynlighet  $p(t) = 1 - e^{-t/\tau_0}$ , eller ikke ha desintegret med sannsynlighet  $q(t)$ .

Hvis vi har en samling av  $N$  kjerner som ikke påvirker hverandre (dvs. de desintegrerer uavhengig av hverandre), så er begge uttømmende oppfylt for at vi skal ha en Bernoulli prosess.

f) forts,

Sannsynligheten for at vi i et fast tidsintervall  $t$  får  $K$  desintegrasjoner, er derfor gitt ved Bernoulli-fordelingen

$$P_N(K) = \binom{N}{K} p(t)^K q(t)^{N-K} = \frac{N!}{K!(N-K)!} (1 - e^{-t/\tau_0})^K (e^{-t/\tau_0})^{N-K}$$

g) Midlere antall kjerner som ikke har desintegrert etter en tid  $t$  er

$$\bar{n}(t) = N - \bar{K} = N q(t) = \underline{\underline{N e^{-t/\tau_0}}}$$

(der vi har brukt at  $\bar{K} = Np$ )

Halveringstiden  $T$  er gitt ved at  $\bar{n} = \frac{N}{2}$ ;

$$\frac{1}{2} = e^{-T/\tau_0} \Rightarrow \underline{\underline{T = \tau_0 \ln 2}}$$

h) Antall atomer i 1 mikrogram:  $N = \frac{10^{-6} \text{ g}}{3.94 \cdot 10^{-22} \text{ g}} = 2,577 \cdot 10^{15}$

Siden tidsintervallet  $t = 1 \text{ min} \ll \tau_0$ , så vil det midlere antall atomer som har desintegrert etter ett minutt være

$$\underline{\underline{\bar{K}}} = N \cdot p(t) = N \cdot (1 - e^{-t/\tau_0}) \approx N \cdot \frac{t}{\tau_0} = \underline{\underline{13583}}$$

Usikkerheten i antall tellinger er gitt ved RMS-avviket

$$\begin{aligned} \Delta K &= \sqrt{(K - \bar{K})^2} = \sqrt{K^2 - \bar{K}^2} \Big|_{K=\bar{K}} = \sqrt{N p q} = \sqrt{N \frac{t}{\tau_0} (1 - \frac{t}{\tau_0})} \\ &\approx \sqrt{N \frac{t}{\tau_0}} = \underline{\underline{117}} \end{aligned}$$

h forts,

Den relative usikkerhet i antall tellinger er derfor

$$\frac{\Delta K}{K} = \frac{1}{\sqrt{K}} = 0,9\%$$

Siden  $\bar{K} = N t / \tau_0$ , vil den relative usikkerheten i  $\bar{K}$  være lik den relative usikkerheten i  $\tau_0$ , dvs. vi kan estimere  $\tau_0$  med 0,9% nøyaktighet.

## Oppgave 2

- a) Det som karakteriserer en ideell gass er tilstands ligningen

$$pV = nRT,$$

og at den indre energien  $E$  er kun en funksjon av temperatur  $T$  alene

$$E = E(T).$$

- b) 1. og 2. hovedsetning :  $dQ = TdS = dE + pdV$

Dette gir  $\left(\frac{dQ}{dT}\right)_V$

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$$

$$C_P = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

For en ideell gass er  $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = \frac{dE}{dT}$

og

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{\partial}{\partial T} \frac{nRT}{P} = \frac{nR}{P}$$

Dette gir

$$\underline{\underline{C_P - C_V}} = P \cdot \frac{nR}{P} = \underline{\underline{nR}}$$

Isoterm kompressibilitet :

$$\underline{\underline{\kappa_T}} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial}{\partial p} \frac{nRT}{P}\right)_T = +\frac{1}{V} \frac{nRT}{P^2} = \underline{\underline{\frac{1}{P}}}$$

b forts

For en ideell gass under en adiabatisk prosess gjelder

$$p V^\gamma = \text{konst} ; \quad \gamma = c_p / c_v$$
$$V = \text{konst} \cdot p^{-1/\gamma}$$

Den adiabatiske kompressibilitet blir derfor

$$\underline{\underline{K_s}} = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_s = -\frac{1}{V} \frac{d}{dp} \text{konst} \cdot p^{-1/\gamma} = \underline{\underline{\frac{1}{\gamma p}}}$$

c

Mellom 1 minima og 5 minima er det to bølgelengder;

$$2\lambda = 76,7 \text{ cm} - 8,5 \text{ cm} \Rightarrow \lambda = 34,1 \text{ cm}$$

Målt lydhastighet:

$$\underline{\underline{C}} = \lambda f = 34,1 \text{ cm} \cdot 1000 \text{ s}^{-1} = \underline{\underline{341 \text{ m/s}}}$$

Beregnete verdier:

$$\text{Isoterm prosess} \Rightarrow C = \sqrt{\frac{1}{\rho} \frac{p}{\kappa_T}} = \sqrt{\frac{p}{\rho}} = 288,7 \text{ m/s}$$

$$\text{Adiabatisk prosess} \Rightarrow C = \sqrt{\frac{1}{\rho} \frac{p}{\kappa_s}} = \sqrt{\frac{\gamma p}{\rho}} = 341,6 \text{ m/s}$$

Så, godt innenfor usikkerheten i den målte verdien til  $C$ , kan vi slutte at trykkforandringene i lydølgeforplantningen er adiabatisk.

5

Fra definisjonen på termisk utvidelseskoefisient  $\alpha \equiv \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$  ser vi at for vannet gjelder

$$\alpha^U = \frac{1}{V_1 + \phi V_2} \left. \frac{\partial (V_1 + \phi V_2)}{\partial T} \right|_p = \frac{1}{V_1 + \phi V_2} \left( \frac{\partial V_1}{\partial T} \right)_p,$$

Siden det bare er volumet  $V_1$  som vil forandre seg.

Den totale utvidelseskoefisient for hele systemet blir (når all utvidelse skyldes vannet alene):

$$\underline{\underline{\alpha}} = \frac{1}{V_1 + V_2} \left. \frac{\partial (V_1 + V_2)}{\partial T} \right|_p = \frac{1}{V_1 + V_2} \left( \frac{\partial V_1}{\partial T} \right)_p = \underline{\underline{\frac{V_1 + \phi V_2}{V_1 + V_2} \alpha^U}}$$

Tilsvarende får vi for kompressibiliteten til vann:

$$\kappa_T^U = - \frac{1}{V_1 + \phi V_2} \left. \frac{\partial (V_1 + \phi V_2)}{\partial p} \right|_T = - \frac{1}{V_1 + \phi V_2} \left( \frac{\partial V_1}{\partial p} \right)_T \quad ?$$

For hele systemet får vi en kompressibilitet

$$\underline{\underline{\kappa_T}} = - \frac{1}{V_1 + V_2} \left( \frac{\partial (V_1 + V_2)}{\partial p} \right)_T = - \frac{1}{V_1 + V_2} \left( \frac{\partial V_1}{\partial p} \right)_T = \underline{\underline{\frac{V_1 + \phi V_2}{V_1 + V_2} \kappa_T^U}}$$

Siden steinen er inkompressibel, vil varmekapasiteten være uavhengig av om vi holder trykk eller volum konstant:

$$C_p^{\text{stein}} = C_v^{\text{stein}} = C^{\text{stein}}$$

Siden steinen og vannet ikke har annet enn termisk vekselvirkning, vil varmekapasiteten for det totale system være

$$\underline{\underline{C_p}} = C_p^{\text{stein}} + C_p^U = \underline{\underline{C^{\text{stein}} + (V_1 + \phi V_2) C_p^U}}$$

d)

Fra uttrykket

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp$$

for vi når vi holder S konstant;  $dS = 0$ :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p} = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}{C_p/T}$$

Siden  $dG = -S dT + V dp$  vil

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -V\alpha$$

Alt i alt for vi derfor generelt

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{V\alpha}{C_p/T} = \frac{TV\alpha}{C_p}$$

For vårt system for vi fra  $C_p$ :

$$\underline{\underline{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S}} = \frac{T(V_1 + V_2) \cdot \frac{V_1 + \phi V_2}{V_1 + V_2} \cdot \alpha^U}{C_p^{\text{stein}} + (V_1 + \phi V_2) C_p^U} = \underline{\underline{\frac{T(V_1 + \phi V_2) \alpha^U}{C_p^{\text{stein}} + (V_1 + \phi V_2) C_p^U}}}$$



### Oppgave 3

- a) Den spesifikke varmekapasitet  $C_p$  pr. kg, er relatert til entropien  $S$  pr. kg, ved at

$$C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

Holdes trykket konstant vil derfor

$$dS = \frac{C_p}{T} dT$$

$$\begin{aligned} \underline{S(T_{sm}) - S(0)} &= \int_0^{T_{sm}} \frac{C_p}{T} dT = \int_0^{300K} \frac{dT^3}{T} + 120 \text{ J/kgK} \cdot \int_{300K}^{T_{sm}} \frac{1}{T} dT \\ &= \underline{123 \text{ J/kgK}} \end{aligned}$$

Setter vi inn at entropien er null ved  $T=0$ , så vil følgende entropien pr. kg fast stoff ved smeltepunktet  $T_{sm} = 600K$  være

$$\underline{\underline{S_{f.s.}(T_{sm}) = 123 \text{ J/kgK}}}$$

- b) Entropi endringen når det faste stoffet smelter er

$$Q = T \Delta S \Rightarrow \Delta S = \frac{Q}{T},$$

der  $Q =$  smeltevarmen.

Entropien pr. kg smelte er derfor

$$\underline{\underline{S_{sm}(T_{sm}) = S_{f.s.}(T_{sm}) + \Delta S = 127 \text{ J/kgK}}}$$

c

I uttrykket  $G = N_1 \mu_1^\circ(p, T) + N_2 \tilde{\mu}_2^\circ(p, T) + kT N_1 x (\ln x - 1)$ ;  $x = \frac{N_2}{N_1}$ ,

er  $\mu_1^\circ$  det kjemiske potensialet for basis materialet 1 alone.

Når vi har en relativ tilsetning  $x = \frac{N_2}{N_1}$  av et annet stoff 2, vil basis materialet 1 ha et kjemisk potensial

$$\begin{aligned} \mu_1(p, T) &= \left( \frac{\partial G}{\partial N_1} \right)_{p, T, N_2} = \mu_1^\circ(p, T) + \frac{\partial}{\partial N_1} \left[ kT N_2 \left( \ln \frac{N_2}{N_1} - 1 \right) \right]_{p, T, N_2} \\ &= \mu_1^\circ(p, T) - kT \frac{N_2}{N_1} \end{aligned}$$

Reduksjonen av det kjemiske potensialet blir

$$\underline{\underline{\mu_1(p, T) - \mu_1^\circ(p, T) = -kT x}}$$

d

For en gitt temperatur  $T$  er smeltevarmen  $Q$  pr. kg gitt som

$$Q = T \cdot \frac{N_A}{m_0} \Delta S,$$

der  $N_A =$  Avogadros tall,  $m_0 =$  atomvekten målt i gram og  $\Delta S = S_{sm}(T) - S_{f.s.}(T) =$  entropi forskjell pr. partikkel mellom smelte og fast stoff.

For et system som består av kun en type partikler er

$$d\mu = -S dT + V dp$$

Siden vi har trykket konstant;  $dp = 0$ , så kan vi for

den rene smelte ( $x=0$ ) skrive:

$$\begin{aligned} \mu_1^\circ(T) - \mu_1^\circ(T_{sm}) &= - \int_{T_{sm}}^T S_{sm}(T) dT = - \int_{T_{sm}}^T S_{f.s.}(T) dT - \int_{T_{sm}}^T \frac{Q m_0}{N_A T} dT \\ &\approx \mu_{f.s.}(T) - \mu_{f.s.}(T_{sm}) - \frac{Q m_0}{N_A T_{sm}} (T - T_{sm}) \end{aligned}$$

d forts

Vi har her antatt at  $\Delta T = T - T_{sm}$  er liten: forhold til  $T_{sm}$ , slik at vi kan regne lineart. Svaret vil vise oss om dette er en god antagelse.

Brøker vi nå at:

Faselikvevt ved  $x=0 \Rightarrow \mu_{f,s}(T_{sm}) = \mu_i^{\circ}(T_{sm})$

Faselikvevt ved  $x \Rightarrow \mu_{f,s}(T) = \mu_i(T) = \mu_i^{\circ}(T) - kT x$

Ser vi at vi alt i alt får

$$0 = -kT x = \frac{Q_{mo}}{NaT_{sm}} \Delta T = -kT_{sm} x - \left[ \frac{Q_{mo}}{T_{sm}Na} + kx \right] \Delta T$$

eller

$$\underline{\underline{\Delta T}} = - \frac{T_{sm} x}{\frac{Q_{mo}}{kT_{sm}Na} + x} = - \frac{600 \cdot 10^{-2}}{\frac{2.5 \cdot 10^3 \cdot 0.2}{1.380 \cdot 600 \cdot 6.022} + 0.01} \text{ K}$$

$$\underline{\underline{= -54 \text{ K}}}$$

Vi ser at temperatur senkingen er nesten 10%. Siden vi regnet lineart, kan vi regne at svaret er korrekt til ca. 10%.

Oppgave 1.

Ved hvert hopp er det to muligheter: Enten et hopp til høyre (med sannsynlighet  $p$ ), eller et hopp til venstre (med sannsynlighet  $q=1-p$ ). Siden hoppene er statistisk uavhengige, oppfyller denne prosessen kravene til en Bernoulli-prosessen.

Vi kan derfor bruke Bernoulli - statistikk for å beskrive prosessen. Sannsynligheten for  $H$  hopp mot høyre av totalt  $N$  hopp er derfor

$$P_N(H) = \frac{N!}{H!(N-H)!} p^H (1-p)^{N-H}$$

der  $H \in [0, N]$ .

Netto forflytning til høyre

$$n = H - (N-H) = 2H - N \Rightarrow H = \frac{N+n}{2}$$

slik at 
$$P_N(n) = \begin{cases} \frac{N!}{\frac{N+n}{2}! \frac{N-n}{2}!} p^{\frac{N+n}{2}} (1-p)^{\frac{N-n}{2}} & \text{for } -N \leq n \leq N \\ & \text{og } N, n \text{ begge} \\ & \text{like eller oddetall.} \\ 0 & \text{ellers} \end{cases}$$

Når elektronet er tilbake til utgangspunktet er  $n=0$ , slik at 
$$P_N(0) = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}!\right)^2} [p(1-p)]^{N/2}; N \text{ er like tall}$$
 er sannsynligheten for å komme tilbake til utgangspunktet etter  $N$  skritt.

Oppgave 2) fort.

Forflytning  $x = n \cdot L = (2H - N)L$

Midlere forflytning  $\bar{x} = (2\bar{H} - N)L = (2p - 1)NL$   
(der vi har brukt at  $\bar{H} = Np$  for en Bernoulli-prosessen)

Skil elektronet ha befestet den  $n$ -te plasser eller  $N = n + 3$  hopp, kan den bare ha gjort det eller  $n$  hopp (med sannsynlighet  $P_n(n)$ ) - og så være hvor som helst av tillatte plasser etterpå, eller den kan ha befestet plasser  $n$  eller  $n+2$  hopp (med sannsynlighet  $P_{n+2}(n)$ ) - og så være hvor som helst av tillatte plasser etterpå.

Men hvis vi summer disse to sannsynlighetene har vi tall med to ganger tilfellet at elektronet besøker plasser  $n$  både eller  $n$  og eller  $n+2$  hopp. Dette skjer med sannsynligheten  $P_n(n) \cdot P_2(0)$ .

Alt i alt er sannsynligheten for å besøke plass  $n$  en eller flere ganger i løpet av  $N$  hopp  $P_2(0) = 2 \cdot p \cdot \frac{1}{2}$  som

$$\begin{aligned} P &= P_n(n) + P_{n+2}(n) - P_n(n) \cdot P_2(0) \\ &= p^n + (n+2)p^{n+1}(1-p) - 2p^{n+1}(1-p) \\ &= p^n [1 + n(1-p)] \\ &= p^n + \frac{(n+2)!}{n+2+n} p^{\frac{n+2+n}{2}} - 2p^{\frac{n+1}{2}}(1-p) \\ &= p^n + (n+2)p^{n+1}(1-p) - 2p^{n+1}(1-p) \end{aligned}$$

Oppgave 1 forts

d) Varme-isolert system:  $dQ = 0 \Rightarrow dU = -dW$   
 Setter vi inn for  $dU$  og  $dW$  for  $\pi$

$$C\pi dT = f d\pi = aT\pi d\pi$$

$$\Downarrow \frac{dT}{T} = \frac{a}{C\pi} \pi d\pi$$

Temperatur etter forlengelsen:  $T_2 = T_1 \cdot \frac{a}{2C\pi} (\pi_2^2 - \pi_1^2)$

e) Første lov:  $dQ = dU + dW = dU - f d\pi$   
 For et reversibelt system vil  $dQ = T ds$ , så er

$$T ds = dU - f d\pi$$

$$\Rightarrow dU = T ds + f d\pi = d(Ts) - S dT + f d\pi$$

$$\Rightarrow dH = d(U - Ts) = -S dT + f d\pi \quad (H = \text{systemets entalpi})$$

Siden  $\frac{\partial^2 H}{\partial T \partial \pi} = \frac{\partial^2 H}{\partial \pi \partial T}$  er  $\left(\frac{\partial S}{\partial \pi}\right)_T = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_\pi$

Vi har derfor  $-f d\pi + dU = T ds$

$$f - \left(\frac{\partial U}{\partial \pi}\right)_T = -T \left(\frac{\partial S}{\partial \pi}\right)_T = T \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_\pi$$

$$f \left(\frac{\partial U}{\partial \pi}\right)_T = f - T \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_\pi = aT\pi - T a\pi = 0$$

$$\Rightarrow U = U(T)$$

Oppgave 2

a) Termodynamikkens første lov:  $dQ = dU + dW$   
 der  $dQ =$  tilført varme til systemet  
 $dU =$  forandring i systemets indre energi  
 $dW =$  utført arbeid av systemet.

For en isoterm prosess er  $T =$  konstant. Siden  $U = U(T) \Rightarrow dU = 0$  under prosessen.

For denne prosessen vil derfor  $Q = W$ .

Siden  $f = aT\pi$  er en lineær kraft, vil arbeidet systemet gjør være  $dW = -f d\pi$

$$\text{Så } W = \int_{\pi_1}^{\pi_2} (-f) d\pi = -aT \int_{\pi_1}^{\pi_2} \pi d\pi = \frac{1}{2} aT (\pi_1^2 - \pi_2^2)$$

$$\text{Varme utveksling: } Q = W = \frac{1}{2} aT (\pi_1^2 - \pi_2^2) < 0$$

Systemet avgir varme til omgivelsene.

b) Varmedynamikkens første lov med konstant lengde  $C\pi = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_\pi = \frac{dU}{dT}$

$$\Rightarrow U(T) = U_0 + C\pi (T - T_0)$$

c) Varmedynamikkens første lov med konstant kraft:

$$C_f = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_f = \left(\frac{dU}{dT}\right)_f + \left(\frac{dW}{dT}\right)_f = \frac{dU}{dT} - f \left(\frac{d\pi}{dT}\right)_f$$

$$\text{Siden } \pi = \frac{f}{aT} \Rightarrow \left(\frac{d\pi}{dT}\right)_f = -\frac{f}{aT^2} = -\frac{\pi}{T}$$

$$\text{vil } C_f = C\pi + f \frac{\pi}{T}$$

Oppgave 3

5/

a) Kjemisk potensial i krystallen:  $\mu_A^0 = g_A \approx e_A - e_A$

Kjemisk potensial i dampen:  $\mu_A = kT \ln \frac{N_A V_A}{N}$

Likerekt:  $\mu_A^0 = \mu_A \Rightarrow \frac{N_A V_A}{V} = e^{-e_A/kT}$

For en ideal gass er  $PV = NkT$ . Dette gir

damptrykket:  $P = P_A e^{-e_A/kT}$ ;  $P_A = \frac{kT}{V_A}$

b) Antall niter i plasser  $N_0$  B-atomer  $\mu_B$   $N_0$  plasser i A-krystallen:

$$W = \binom{N_A}{N_0} = \frac{N_A!}{N_0!(N_A - N_0)!}$$

Stirling formel gir:

$$\begin{aligned} \ln W &= N_A \ln N_A - N_0 \ln N_0 - (N_A - N_0) \ln (N_A - N_0) \\ &= N_0 \ln \left( \frac{N_A}{N_0} - 1 \right) - N_A \ln \left( 1 - \frac{N_0}{N_A} \right) \\ &\approx N_0 \left[ \ln \frac{N_A}{N_0} + 1 \right] \quad \text{for } N_0 \ll N_A \end{aligned}$$

Blandingsentropi  $S = k \ln W = k N_0 \left[ \ln \frac{N_A}{N_0} + 1 \right]$

$\leq$  Gibbs fri energi for hele krystallen er

$$G = N_0 \mu_A^0 + N_0 g_{0A} - TS$$

der  $g_{0A}$  er Gibbs fri energi for B-atomene i A krystallen ( $g_{0A} \approx -e_{0A}$ )

Kjemisk potensial for A-atomene i krystallen er  $\mu_A$

$$\mu_A = \left( \frac{\partial G}{\partial N_A} \right)_{T, N_0} = \mu_A^0 - T \left( \frac{\partial S}{\partial N_A} \right)_{T, N_0} = \mu_A^0 - kT \frac{N_0}{N_A}$$

Oppgave 4  $\rightarrow$  ferdig

6/

a) Likerekt n $\ddot{a}$  mellom A-atomene i krystall og damp:

$$\mu_A = \mu_A^0 = kT \ln \frac{P_A}{P_A^0}; \text{ der } P_A^0 \text{ er A-atomens partielle damptrykk}$$

Fra  $\leq$  gir man

$$P_A^0 = P_A e^{-e_A/kT} e^{-N_0/N_A}$$

$$\approx P_A^0 (N_0 = 0) \left[ 1 - \frac{N_0}{N_A} \right]; N_0 \ll N_A$$

b) Kjemisk potensial for B-atomene i B-krystall:  $\mu_B^0 = -e_B$   
Kjemisk potensial for B-atomene i A-krystallen gir man fra  $\leq$ :

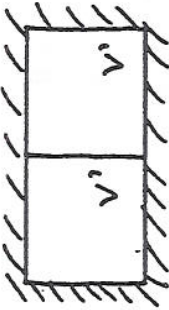
$$\mu_{0A} = \left( \frac{\partial G}{\partial N_B} \right)_{T, N_A} = -e_{0A} + kT \ln \frac{N_0}{N_A}$$

Likerekt:  $\mu_{0A} = \mu_B^0 \Rightarrow \frac{N_0}{N_A} = e^{-(e_B - e_{0A})/kT}$

$(e_B \gg e_{0A})$  siter  $\&$   $N_0 \ll N_A$

Oppgave 4

2. Gibbs paradox:



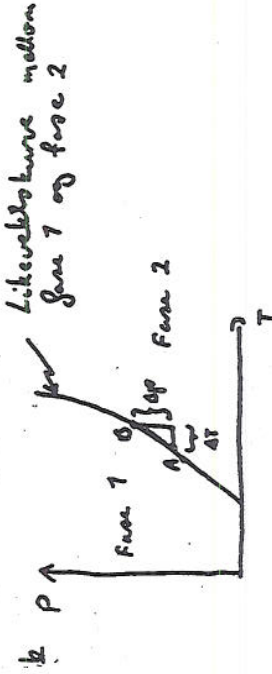
entropien til systemet øke hvis vegg blir fjernet, fordi de forskjellige molekylene vil diffundere og bli blandet tilfeldig. Dette er klart en irreversibel prosess, for ved å sette tilbake vegg, vil ikke de to gasene bli "ublandet" igjen. Vi vil altså få en blandingsentropi i tillegg, som kun skyldes at partiklene er forskjellige, men ikke avhenger av hvor forskjellige de er. Dette ledet ville være det samme om partiklene var hen "infinitesimalt forskjellige".

Hvis partiklene var like, vil det å fjerne vegg være en reversibel prosess, for i midlet har vi like mange partikler i hver halvdel, så når vi setter inn skillevegg igjen, vil vi få tilbake det opprinnelige systemet.

Det eksisterer derfor en diskontinuitet i entropien ved å la partiklene gå fra å være like, til å bli infinitesimalt forskjellige. Dette paradokset ble først studert av Gibbs, men fikk ingen anerkjening for kontinuiteten hem i forbete at infinitesimalt forskjellig ikke har noen mening. Enten er to partikler i samme kvante tilstand og da er like, eller de er i forskjellige kvantetilstander, og da er forskjellige.

Se på et volum  $V$  delt i to like deler  $V' = \frac{1}{2}V$  med en vegg. Hvis vi har to forskjellige gasser i hver av de to kammerne, så vil

Oppgave 4 fort.



Se på et substans som kan være i to faser - gas 1 og gas 2. Clausius - Clapeyrons ligning forteller hvordan trykkforandringen  $dP$  henger sammen med temperaturforandring  $dT$  når vi går fra et punkt A på likerelatortur mellom gas 1 og gas 2 til et nedelegende punkt B på den samme kurven:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1}$$

Satt på en annen måte, så relater Clausius-Clapeyrons ligning slignings-koeffisienten til et punkt på likerelatortur til entropi forskjeller  $S_2 - S_1$ , og volumforandringen  $V_2 - V_1$  ved å gå fra gas 2 til gas 1 i dette punktet.

## Oppgave 4 Forts.

31

5 Fermioner: Partikler som følger Pauli - prinsippet, slik at kun en partikkel kan være i hver kvantetilstand. For en gass av identiske fermioner (eks. elektron gass i metaller) kan kun en partikkel være i hver mikrocelle. Dette resulter i Fermi - Dirac statistikk.

Bosoner: Partikler som ikke følger Pauli - prinsippet slik at flere partikler kan være i samme kvantetilstand. For en gass av identiske bosoner (eks. Helium) er et ubegrenset antall partikler tillatt i hver mikrocelle. Dette resulter i Bose - Einstein statistikk.

Se side 4-77: Villars og Baredok!

6 Fick's første lov:  $j(x,t) = -D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x}$  (i en dimensjon)

Fick's andre lov:  $\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}$

Her er  $j$  = strøm tettheten av partikler i punkt  $x$  ved tiden  $t$

$C$  = tettheten av partikler i punkt  $x$  ved tid  $t$ .

$D$  = Diffusjons konstant.

## Oppgave 4 Forts.

101

9 Massvirkningsloven:

Hvis vi har en kjemisk reaksjon, gitt ved reaksjonsligningen

$$\sum_{i=1}^n b_i B_i = 0,$$

si vil likevektskonstanten  $K$  være  $N_i$  av molekylene  $B_i$  være gitt ved

$$N_1^{b_1} \cdot N_2^{b_2} \dots N_n^{b_n} = K(T,V),$$

der  $K(T,V)$  er en funksjon som ikke avhenger av antall molekylene som er tilstede. Dette er massvirkningsloven, og den gjelder hvis alle de kjemiske komponentene  $B_i$  er ideelle gasser.



Oppgave 1

1a

1 en ideell gass er den indre energi kun en funksjon av temperaturen  $E = E(T)$ . Dette følger av antagelsen om at gassmolekylene er ikke-vekselvirkende punktpartikler.

Tilstandslikningen:  $\underline{pV = NkT}$  el  $\underline{pV = nRT}$

1b

Gitt det kemiske potensial for den ideelle gass  $\mu = kT \ln \left( \frac{p}{2\pi mkT} \right)^{-3/2}$ .

Gibbs fri energi for denne gassen:  $G = N\mu$ ;  $N$  er antall gasspartikler.

Rekt termodynamisk;  $G = G(T, p, N)$  og  $dG = -SdT + Vdp + \mu dN$

også:  $dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,N} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,N} dp + \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p} dN$

Dette gir ved identifikasjon bl.a. at;

$$V = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,N} = \frac{\partial}{\partial p} (N\mu)_{T,N}$$

$$V = N \frac{\partial}{\partial p} \left[ kT \ln \left( \frac{p}{kT} \left( \frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{3/2} \right) \right]_{T,N}$$

Setter  $V_f = \left( \frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{3/2}$

$$V = NkT \frac{1}{kT} \frac{V_f}{V_f} = \frac{NkT}{p} \quad \text{dvs } \underline{pV = NkT}$$

som er den ideelle gasslov

1c 1 en blanding av tre ideelle monatomiske gasser i en beholder med volum  $V$ , temperatur  $T$ , og totaltrykk  $p$  gjelder følgende additivitetslover;

$$E = \sum_{i=1}^3 E_i(T) \quad \text{dvs } E_i(T) = \frac{3}{2} N_i kT \quad \text{er indre energi for } N_i \text{ partikler av type } i \text{ som utgjør en idealgass.}$$

$$N = \sum_{i=1}^3 N_i$$

$N$  er totalt partikeltall i gassblandingen og  $N_i$  antall partikler av type  $i$ .

$$p = \sum_{i=1}^3 p_i \quad \text{Dvs } p_i = \frac{N_i kT}{V} \text{ er partialtrykket av partikkeltype } i \text{ i volumet } V.$$

Når  $N_1, N_2$  og  $N_3$  partikler er blandet i felles volum  $V$  vil enhver mikrotilstand for partiklene (1) la seg kombinere med en mikrotilstand for molekylene (2) og for molekylene (3).

$$W = W_1 \cdot W_2 \cdot W_3$$

Der antall mikrotilstander for blandingen og  $W_i$  er antall mikrotilstander for partikkeltype  $i$ .

Entropien for blandingen:

$$S = k \ln W = k \ln(W_1 \cdot W_2 \cdot W_3) = \sum_{i=1}^3 k \ln W_i = \sum_{i=1}^3 S_i$$

der  $S_i$  er entropien for partikkeltype  $i$  i volumet  $V$ .

Når  $E, p, S$  og  $N$  er additive da gjelder også:

$$G = E - TS + pV = \sum_{i=1}^3 E_i - T \sum_{i=1}^3 S_i + V \sum_{i=1}^3 p_i = \sum_{i=1}^3 E_i - TS_i + pV_i$$

dvs  $G = \sum_{i=1}^3 G_i$  og tilsvarende for  $F = \sum_{i=1}^3 F_i$  og  $H = \sum_{i=1}^3 H_i$  for gassblandingen.

Blandingsentropi

$$\Delta S_{mix} = S - S_3$$

der  $S_3$  er entropien i starttilstanden for blanding der  $N_i$  partikler av type  $i$  ved  $P$  og  $T$ , okkuperer volumet  $V_i = N_i \frac{V}{N}$  slik at  $V = \sum_i V_i$  og  $\frac{V}{V_i} = \frac{N}{N_i}$ .

$$\Delta S_{mix} = \underbrace{\sum_{i=1}^3 N_i \cdot k \left\{ \frac{S}{2} + \ln \frac{V}{N_i V_i} \right\}}_{S_3} - \underbrace{\sum_{i=1}^3 N_i \cdot k \left\{ \frac{S}{2} + \ln \frac{V_i}{N_i V_0} \right\}}_{S_3}$$

$$= \sum_{i=1}^3 N_i \cdot k \ln \frac{V}{V_i} = \sum_{i=1}^3 N_i \cdot k \ln \frac{N}{N_i}$$

Dette resultatet kan vi også finne av:

$$\Delta S_{mix} = k \ln W_{mix} = k \ln \frac{N!}{N_1! N_2! N_3!} \approx k \left[ N \ln N - \sum_i N_i \ln N_i \right]$$

ukja. Stirlingsformel  $\ln N! = N \ln N - N$

Vi ser at  $\Delta S_{mix}$  kan betraktes som en ren konfigurasjonsentropi.

Setter antall tomme mellomgitter-plasser lik  $N_t$ .

$$\text{Da er } N = N_1 + N_2 + N_t$$

Det totale antall mulige konfigurasjoner  $W$  er:

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! N_t!}$$

Dette kan vises slik: Antall okkuperte plasser  $N_0 = N_1 + N_2$

Det totale antall plasser  $N$  er anten okkupert eller tom.

De mulige konfigurasjoner  $W_1$  av okkuperte og tomme plasser

$$\text{er: } W_1 = \frac{N!}{N_0! N_t!}$$

De  $N$  okkuperte plassene kan besettes med to typer atomer (1) eller

$$(2). \text{ Dette kan gjøres på } W_0 = \frac{N_0!}{N_1! N_2!} \text{ måter siden } N_0 = N_1 + N_2$$

For hver mulig konfigurasjon av okkuperte og tomme plasser kan vi ha  $W_0$  konfigurasjoner av (1)- og (2)-atomer på de okkuperte plassene.

Det totale antall konfigurasjoner av  $N_1 = N_1 + N_2 + N_t$  objekter er da:

$$W = W_1 \cdot W_0 = \frac{N!}{N_0! N_t!} \cdot \frac{N_0!}{N_1! N_2!} = \frac{N!}{N_1! N_2! N_t!}$$

Konfigurasjonsentropien blir da:

$$S_{mix} = k \ln W = k \left[ N \ln N - N_1 \ln N_1 - N_2 \ln N_2 - N_t \ln N_t \right]$$

Har brukt Stirlingsformel:  $\ln N! = N \ln N - N$  og at  $-N_1 + N_1 + N_2 + N_t = 0$



19

Gibbs fri energi for ren vertskristall:

$$G_0 = N\mu$$

Damptrykket  $P_0$  av ren vertskristall, finner vi av betingelsen:

$$\mu_{krist} = \mu_{damp} = kT \ln \frac{P_0}{P_F} \quad ; \quad \text{færeliekvete}$$

$$\Rightarrow P_0 = P_F e^{\frac{\mu_{kT}}{kT}}$$

Hed forurensningene  $N_1/N \ll 1$  og  $N_2/N \ll 1$  er Gibbs fri energi for ~~ren~~ krystallene:

$$G = N\mu + N_1\mu_1 + N_2\mu_2 - TS_{mix}$$

$$\mu_{krystall} = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{P,T,N_1,N_2} = \mu + kT \left[ N_1 \frac{N_1}{N} \left( \frac{N_1}{N} \right)^{-1} + \frac{1}{2} \left( \frac{N_1}{N} \right)^{-1} + N_2 \frac{N_2}{N} \left( \frac{N_2}{N} \right)^{-1} + \frac{1}{2} \left( \frac{N_2}{N} \right)^{-1} \right] + kT \left( \frac{N_1 N_2}{N^2} \right) (-1)$$

$$\begin{aligned} \mu_{krystall} &= \mu - kT \left[ \frac{N_1}{N} + \frac{1}{2} \left( \frac{N_1}{N} \right)^2 + \frac{N_2}{N} + \frac{1}{2} \left( \frac{N_2}{N} \right)^2 + \frac{N_1 N_2}{N^2} \right] \\ &= \mu - kT \left[ \frac{N_1 + N_2}{N} + \frac{1}{2} \left( \frac{N_1 + N_2}{N} \right)^2 \right] \end{aligned}$$

1 færeliekvete:  $kT \ln \frac{P_0'}{P_F} = \mu - kT \left[ \frac{N_0}{N} + \frac{1}{2} \left( \frac{N_0}{N} \right)^2 \right]$

$N_0 = N_1 + N_2$  antall atomer som er løst i krystallene

Siden  $N_1/N \ll 1$  og  $N_2/N \ll 1$  er også  $N_0/N \ll 1$  og vi kan

sette:

$$\ln \frac{P_0'}{P_F} = \mu_{kT} - \frac{N_0}{N} - \frac{1}{2} \left( \frac{N_0}{N} \right)^2 \approx \mu_{kT} - \frac{N_0}{N} \Rightarrow$$

$$P_0' = P_F e^{\mu_{kT} - N_0/N}$$

$$\text{Da er } P_0'/P_0 = e^{-N_0/N} \approx 1 - \frac{N_0}{N}$$

Oppgave 2

$$P_N(k, M) = \frac{N!}{k!(N-k)!} P^k (1-P)^{N-k} \quad \text{Siden } p+q=1 \text{ og } N=k+M$$

$$\bar{K} = \sum_{k=0}^N k P_N(k, M) = \sum_{k=0}^N k \frac{N!}{k!(N-k)!} P^k q^{N-k}$$

$$= \sum_{k=0}^N P \frac{N!}{k!(N-k)!} P^{k-1} q^{N-k} = P \sum_{k=0}^N \frac{N!}{k!(N-k)!} P^{k-1} q^{N-k}$$

$$= P \sum_{k=0}^N (P+q)^{N-1} = P N \quad \text{Siden}$$

$$p+q=1 \quad \text{og} \quad (p+q)^N = \sum_{k=0}^N \binom{N}{k} P^k q^{N-k} \quad (\text{Binomialformelen})$$

2b  $p+q+r = 1$

Utfall a, b og c med sannsynlighet hku. p, q og r  
slik at  $N = A+B+C$ .

Grupper resultatene i; a i alle A ganger

eller i alle B+C ganger slik at

$N = A+S$   
med sannsynligheter hku p og  $s = q+r$ .

Dette er Bernoulliostatistikk:  $P_N(A, S) = \frac{N!}{A!S!} p^A s^S$

Nu i et S-kast med to mulige utfall b og c  
slik at  $S = B+C$  med sannsynlighet q' og r' slik at  
 $q'+r' = 1$  gjelder  $P_B(B, C) = \frac{S!}{B!C!} q'^B r'^C$

Multiplikasjonsregelen: gir:

$$P_N(A, B, C) = P_N(A, S) \cdot P_B(B, C) = \frac{N!}{A!S!} p^A s^S q'^B r'^C$$

men nå er  $q'+r' = \frac{q}{s} + \frac{r}{s} = 1$

$$\Rightarrow p^A \left(\frac{q}{s}\right)^B \left(\frac{r}{s}\right)^C = p^A q^B r^C \quad \text{slik at}$$

$$\underline{P_N(A, B, C) = \frac{N!}{A!B!C!} p^A q^B r^C} \quad \text{q.e.d.}$$

$$\begin{aligned} \bar{A} &= \sum_{\substack{B=0 \\ C=N-A}}^N A \cdot P_N(A, B, C) = \sum_{\substack{B=0 \\ C=N-A}}^N A \frac{N!}{A!B!C!} p^A q^B r^C \\ &= p \sum_{A=0}^N \sum_{\substack{B=0 \\ C=N-A}}^N \frac{N!}{A!B!C!} p^A q^B r^C = p \sum_{A=0}^N \frac{N!}{A!} p^A q^B r^C = p \sum_{A=0}^N \frac{N!}{A!} p^A q^B r^C \\ &= \underline{Np} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{A}^2 &= \sum_{A=0}^N A^2 \frac{N!}{A!B!C!} p^A q^B r^C = \left(\frac{N!}{A!B!C!}\right)^2 \sum_{A,B,C} \frac{N!}{A!B!C!} p^A q^B r^C \\ &= \left(\frac{N!}{A!B!C!}\right)^2 (p+q+r)^N = \frac{N!}{A!B!C!} [pN(p+q+r)^{N-1}] \\ &= p [N(p+q+r)^{N-1} + pN(N-1)(p+q+r)^{N-2}] \\ &= \underline{pN + p^2N^2 - p^2N} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\bar{A} - \bar{A})^2 &= \underline{(A^2 - 2\bar{A} \cdot A + \bar{A}^2)} = \bar{A}^2 - \bar{A}^2 \\ &= pN + p^2N^2 - p^2N - p^2N^2 \\ &= \underline{pN(1-p)} = \underline{Np(q+r)} = \underline{Npq + Npr} \end{aligned}$$

$$\overline{AB} = \sum_{ABC} \frac{AB}{A!B!C!} p^A q^B r^C$$

$$= \sum_{A=0}^N \sum_{B=0}^{N-A} \frac{AB}{A!B!C!} p^A q^B r^C$$

$C = N - A - B$

$$= (p+q+r)^N$$

$$= p^2 \sum_{A=0}^N [qN(p+q+r)^{N-1}] = p [qN(N-1)(p+q+r)^{N-2}]$$

$$= \underline{\underline{N^2 p q - N p q}} \quad \text{qed}$$

2e Gitt A

$$\overline{B_A} = \sum_{B=0}^{N-A} \frac{B^A}{B!C!} q^B r^C$$

$C = N - A - B$

i del vi betrakter dette som et  $(N-A)$  kast med to mulige utfall  $B_A$  og  $C_A$  med sannsynlighet  $q'$  og  $r'$  slik at  $q' + r' = 1$

$$\overline{B_A} = (N-A) q'$$

men vi må ha at  $\frac{q'}{r'} = \frac{q}{r} \Rightarrow q' = \frac{q}{r} r'$

eller  $q' = \frac{q}{r} (1 - q') \Rightarrow q' = \frac{q}{r + q}$

Da får vi:  $\underline{\underline{\overline{B_A} = (N-A) \frac{q}{q+r}}}$  qed

2f For Gitt A  $\Rightarrow \overline{B_A} = (N-A) \frac{q}{q+r}$  og

$$A \overline{B_A} = NA \frac{q}{q+r} - A^2 \frac{q}{q+r}$$

La den gitte A variere og midlar over disse A- verdiene:

$$\overline{A \overline{B_A}} = \overline{A} N \frac{q}{q+r} - \overline{A^2} \frac{q}{q+r}$$

$$= \frac{q}{q+r} [N \cdot N p - (N p + N^2 p^2 - N p^2)]$$

$$= \frac{q}{q+r} [N^2 p (1-p) - N p (1-p)] \quad \text{men } q+r = 1-p$$

Da er

$$\overline{A \overline{B_A}} = \frac{q}{1-p} [N^2 p - N p] (1-p)$$

$$= \underline{\underline{N^2 p q - N p q}} \quad \text{qed}$$

I oppgave 2d fant vi samme uttrykk for  $\overline{AB}$

Oppgave 3

3a Diffusivitet

D er diffusjonskonstant

$\frac{\text{areal}}{\text{tid}}$

C er konsentrasjon med

$\frac{\text{partikkel}}{\text{volum}}$

x lengde

j (partikkel)strømteffekt

$\frac{\text{partikkel}}{\text{areal} \cdot \text{tid}}$

t tid

Kontinuitetslikning  $\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial j(x,t)}{\partial x} \Rightarrow$

Ficks 1. lov  $j(x,t) = -D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x}$

$-D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} = \frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} C(x,t)$  Ficks 2. lov

$\frac{\partial}{\partial t} C(x,t) = -D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}$

3b

Ficks 2. lov gir:  $\frac{\partial}{\partial t} C(x,t) = \frac{\partial}{\partial t} [A \cos(kx)] e^{-\alpha t} = A \cos(kx) e^{-\alpha t} (-\alpha)$  (a)

$D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} = D \frac{\partial}{\partial x} [-Ak \sin(kx)] e^{-\alpha t} = -DAk^2 \cos(kx) e^{-\alpha t}$  (b)

at (a) og (b) må være lik hverandre:  $\Rightarrow -A\alpha = -DAk^2$

$\Rightarrow k^2 = \alpha/D$  eller  $k = \sqrt{\alpha/D}$

3c

lekkasjon  $\dot{q}$  er strømteffekt ved veggen

$\dot{q}(x = \pm L, t) = \int_{x=0}^{x=L} \left( x = \frac{L}{2}, t \right) = -\int_{x=0}^{x=L} \left( x = \frac{L}{2}, t \right)$

$j(x,t) = -D \frac{\partial}{\partial x} C(x,t) = D Ak \sin(kx) e^{-\alpha t} = \dot{q} = \delta C(x,t)$

Ved  $x = \pm \frac{L}{2}$ :

$DAk \sin(kx) e^{-\alpha t} = \delta A \cos(kx) e^{-\alpha t}$

$k = \sqrt{\alpha/D} \quad x = \pm \frac{L}{2} \Rightarrow$

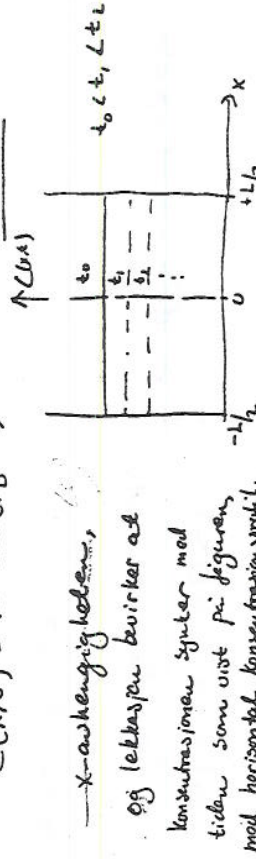
$(D \sqrt{\alpha/D}) \sin(\sqrt{\alpha/D} L/2) = \delta \cos(\sqrt{\alpha/D} L/2)$  må være oppfylte.

3d

Når  $\sqrt{\alpha/D} L/2 \ll 1$  er  $\cos(\sqrt{\alpha/D} L/2) \approx 1$  for alle  $x \in (0, L/2)$

Dis er konsentrasjonsprofilen

$C(x,t) = A \cos(\sqrt{\alpha/D} x) e^{-\alpha t} \approx A e^{-\alpha t}$  mister



Betningelsen under c) blir siden  $\sin(x) \approx x$  og  $\cos x \approx 1$

når  $x \ll 1$ :  $D \sqrt{\alpha/D} L/2 = \delta \Rightarrow \alpha = \frac{2\delta^2}{L^2}$  per.

Oppgave 4

4a

$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$  termisk utvidelses koeffisient ved konstant trykk P.

$K_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$  kompressibilitet ved konstant temperatur T.

$C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$  varmekapasitet ved konstant trykk P

$C_v = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$  " " " " volum V.

S er entropi

4b Betrakt  $S(T, V(P, T)) \Rightarrow$

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$$

$$= \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left[ \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \right]$$

der  $V(P, T)$  er tilstandsfunksjonen.

$$C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = + T \left[ \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]$$

Siden P konstant gir  $dP = 0$

$$C_v = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = + T \left[ \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]$$

$= 0$  siden  $dV = 0$

$$\Rightarrow C_p - C_v = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

ged

4c

Helmholtz fri energi  $F = F(T, V) = E - TS$

$$dF = dE - d(TS)$$

$$+ 1 \text{ lov } dE = TdS - PdV \Rightarrow dF = -SdT - PdV \quad (1)$$

Siden  $F = F(T, V)$ :

$$dF = \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV \quad (2)$$

Sammenlikning av (1) og (2) gir:

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

siden de to uttrykkene for  $dF$  må være like.

F er et potensial og  $dF$  et eksakt differensial da gjelder

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \text{ dvs } \frac{\partial}{\partial T} \left( \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \right)_V = \frac{\partial}{\partial T} (-P)_V$$

$$\text{er lik } \frac{\partial}{\partial V} \left( \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \right)_T = \frac{\partial}{\partial V} (-S)_T$$

dvs.  $\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$  (en av Maxwell-relasjonene) ged

Siden tilstandsligningen  $V = V(P, T)$  er  $dV = \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_T dT$

V konstant gir  $dV = 0 \Rightarrow \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_T dT$

$$\text{eller } \left( \frac{dP}{dT} \right)_V = - \frac{\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}$$



Eller når vi innfører:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \text{og} \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

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

$$C_p - C_v = +T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

brukes Maxwell-relasjonen  
vi utleder i 4e:

$$C_p - C_v = +T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{\alpha}{\kappa_T} \quad \text{og} \quad \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = V\alpha$$

$$= +T \frac{\alpha}{\kappa_T} V\alpha = +TV \frac{\alpha^2}{\kappa_T}$$

4d Den adiabatiske kompressibilitet er gitt ved:

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_S, \quad \text{Betrakt } V = V(P, T(S, P)) \Rightarrow$$

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT = \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left[ \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_P dS + \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_P dP \right]$$

Skonstant  $\Rightarrow dS = 0$

Dette gir:

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_S dP \Rightarrow$$

$$\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_S$$

4d (forts)

$$\text{Da er } \kappa_S = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_S$$

$$= \kappa_T - \alpha \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_S$$

Ønsker å finne variasjon i T når P varierer ved konstant entropi betrakter derfor  $S(T, P) \Rightarrow$

$$dS = 0 = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP \Rightarrow \left( \frac{dT}{dP} \right)_S = -\frac{\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T}{\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P}$$

S-konstant

$$\text{Siden } C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \Rightarrow \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = T^{-1} C_p$$

Ønsker et alternativ til  $\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$  bruker Maxwell-relasjon

utledet fra  $G(T, P)$  siden  $T, P$  er de fri variablene:

$$\text{dette problemet: } dg = -SdT + VdP = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP$$

$$\Rightarrow \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \quad \text{og} \quad \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$$

$$\text{Da er } \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} = \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} \Rightarrow \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$$

$$\text{Vi kan nå skrive } \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \frac{\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{T^{-1} C_p} = \frac{V\alpha}{T C_p} \quad \text{siden } \alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$\text{Da er } \kappa_S = \kappa_T - \alpha \frac{\alpha TV}{C_p}$$

Dette kan forenkles ytterligere

yd bnts

-19-

Ued au se at

$$\text{suare (c)} \quad C_p - C_v = \frac{d^2 TV}{k_T} \quad \Rightarrow \quad d^2 TV = k_T (C_p - C_v)$$

Da ar

$$K_S = k_T - \frac{d^2 TV}{C_p} = k_T - \frac{k_T (C_p - C_v)}{C_p} = \frac{k_T C_p - k_T C_p + k_T C_v}{C_p}$$

$$\underline{\underline{K_S = k_T \frac{C_v}{C_p}}}$$

$$\text{der } \gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

Oppgave 1

a For et monatomisk stoff:

- 1. lov  $TdS = dE + pdV - \mu dN \Rightarrow S(E, V, N)$

det gir  $\mu = -T \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V}$

- Gibbs fri energi:  $G = G(T, P, N) = E - TS + pV$

$dG = dE - d(TS) + d(pV) = -SdT + Vdp + \mu dN$

$\Rightarrow \mu = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T, P}$

- Helmholtz fri energi:  $F(T, V, N) = E - TS \Rightarrow$

$dF = -SdT - pdV + \mu dN \Rightarrow$

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

b I laboratoriel vil et system bestående av to faser av samme stoff, vanligvis være i likevekt ved konstant tryk og temperatur.

Druker da Gibbs fri energi  $G(T, P, N)$

I likevekt har en partikkel i den ene fase (f.eks fast) samme fri energi som en partikkel i den andre fase (damp).

$g_d = \frac{G_d(T, P, N_d)}{N_d} = \frac{G_f(T, P, N_f)}{N_f} = g_f \quad (T = T_3(P) \text{ sublimerings- og tryk } P)$

1c

En partikkel partisjonsfunksjonan for en gasspartikkel i en monatomisk ideell gass er:

$Z = \sum_i e^{-\beta \epsilon_i}$

der vi summerer over de tilgjengelige kvantetilstander i

eller  $Z = \sum_j \omega_j e^{-\beta \epsilon_j}$

der vi summerer over de tilgjengelige energinivåer  $\epsilon_j$  med degenerasjon  $\omega_j$ . Her antatt at alle energinivåer har samme degenerasjon  $\omega_j = \omega$ .

I kontinuumsbestrielse:  $\omega = \frac{\Omega}{h^3} = \frac{dV_p dV}{h^3}$  og  $\epsilon = \frac{p^2}{2m} + U(r)$

$\Rightarrow Z = \frac{1}{h^3} \int dV_p \int dV e^{-\beta \left( \frac{p^2}{2m} + U(r) \right)}$

For en ideell gass er  $U(r) = 0$

$Z = \frac{V}{h^3} \int dV_p e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} = \frac{V}{h^3} \int dp_x \int dp_y \int dp_z e^{-\frac{\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}$   
 $= \frac{V}{h^3} \left( \int dp_x e^{-\frac{\beta}{2m} p_x^2} \right)^3 = \frac{V}{h^3} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2}$   
 $= V \left( \frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2}$

For en ideell gass bestående av  $N$  s identiske monatomiske partikler er gassens partisjonsfunksjon:  $Z = \frac{Z^N}{N!}$

Id

1 la sette vi

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN$$

man også:  $Q = \mu N \Rightarrow dQ = N d\mu + \mu dN$

Sammen gir disse to uttrykkene for  $dG$  Gibbs-Duhem-

relasjonen:  $N d\mu = -SdT + Vdp$

eller pr. partikkel:  $d\mu = -sdT + v dp$

1 fase likevekt gjelder:  $\mu_f(P,T) = \mu_g(P,T) \Rightarrow d\mu_f(P,T) = d\mu_g(P,T)$

Skal her bruke at  $d\mu_f(P,T) \approx d\mu_f(T)$

Gibbs-Duhem gir da for den faste fasen:

$$d\mu_f(T) \approx -s_f dT$$

For gassfasen:

$$d\mu_g(P,T) = \frac{\partial \mu_g(P,T)}{\partial P} dP + \frac{\partial \mu_g(P,T)}{\partial T} dT$$

1 fase likevekt:  $-s_f dT = \frac{\partial \mu_g}{\partial P} dP + \frac{\partial \mu_g}{\partial T} dT$

uttrykket for  $\mu_g(P,T)$  er gitt:  $\mu_g = kT \ln \left( \frac{P}{kT} \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m kT}} \right)^{3/2}$

eller  $\mu_g = kT \ln P - kT \ln kT - \frac{3}{2} kT \ln \frac{2\pi m kT}{h^2}$

Id (forts)

Slik at

$$s_f = -kT \frac{1}{P} \frac{dP}{dT} - k \ln P + k \ln kT + kT \frac{1}{kT} k +$$

$$\frac{3}{2} k \ln \frac{2\pi m kT}{h^2} + \frac{3}{2} kT \frac{h^2}{2\pi m kT} \cdot \frac{2\pi m k}{h^2}$$

$$= -\frac{kT}{P} \frac{dP}{dT} - k \ln P + \frac{5}{2} k + \frac{5}{2} k \ln kT + \frac{3}{2} k \ln \frac{2\pi m}{h^2}$$

7 ed.

der  $s_f$  er entropi pr. atom i den faste fasen.

1e

1 likevekt mi Fermi potensial pr. atom være lik i fast og gass fase:  $\mu_f = \mu_g$

$$\mu_f = e_f - T s_f + v_f P = \mu_g \Rightarrow$$

$$e_f = \mu_g(P,T) + s_f T - v_f P$$

Der  $e_f(P,T)$  er energi pr. partikkel i fast fase.

$\mu_g(P,T)$  er kj. potensial som oppgitt for gassen og der  $P(T)$  og  $m$  er kjend

$s_f(P,T)$  er entropi pr. partikkel (funnet i 1d)

der  $P(T)$  og  $\frac{dP}{dT}$  er kjend

$v_f$  er målbart  $v_f = \frac{V}{N} = \frac{V_m}{M} = \frac{m}{\rho}$

1e (forts)

Bruger uttrykkes fra 1d for sy plus gite uttrykke for  $\mu_g$

$$s_f = \frac{kT}{P} \frac{dp}{dT} - [k \ln p - k \ln kT - \frac{3}{2} k \ln \frac{2\pi m}{h^2}] + \frac{5}{2} k$$

$$= -\frac{kT}{P} \frac{dp}{dT} - \frac{\mu_g}{T} + \frac{5}{2} k$$

Da blir

$$e_f = \mu_g - \frac{kT^2}{P} \frac{dp}{dT} - \mu_g + \frac{5}{2} kT - \sigma_f P$$

$$= -\frac{kT^2}{P} \frac{dp}{dT} + \frac{5}{2} kT - \sigma_f P$$

Residual ser vi av uttrykke for  $d\mu_f = -s_f dT + \sigma_f dp$

$$\text{at } \sigma_f = \left(\frac{\partial \mu_f}{\partial P}\right)_T \text{ men vi antar at } \mu_f \approx \mu_f(T)$$

som gir  $\sigma_f = 0$

Derfor trykkbidraget til  $e_f$  er neglisjerbart mens entropibidraget kan finnes fra  $p(T)$  og  $\frac{dp(T)}{dT}$ .

1f  $C_V = \left(\frac{dQ_f}{dT}\right)_V = T \left(\frac{ds_f}{dT}\right)_V$  der  $dQ_f = T ds_f$

er varme pr. atom faststoff.

Fra d)

$$C_V = T \frac{d}{dT} \left[ \frac{kT}{p(T)} \frac{dp}{dT} - k \ln p + \frac{5}{2} k \ln kT + \frac{3}{2} k \ln \frac{2\pi m}{h^2} \right]$$

1f (forts)

$$C_V = T \left[ \left(-\frac{k}{P} + \frac{kT}{P^2} \frac{dp}{dT}\right) \frac{dp}{dT} - \frac{kT}{p(T)} \frac{d^2 p}{dT^2} - k \frac{1}{P} \frac{dp}{dT} + \frac{5}{2} k \frac{k}{kT} \right]$$

$$= -2 \frac{kT}{P} \frac{dp}{dT} + \frac{kT^2}{P^2} \left(\frac{dp}{dT}\right)^2 - \frac{kT^2}{P} \frac{d^2 p}{dT^2} + \frac{5}{2} k$$

9-ed.

1g Her gite  $p = p(T) = \alpha T^{-1/2} e^{-\epsilon/kT}$  og fra d

kjenner vi  $C_V = C_V(p(T), T)$  har ingar ogsa

$\frac{dp}{dT}$  og  $\frac{d^2 p}{dT^2}$ . Finner disse og setter inn i uttrykket for  $C_V$ .

$$\frac{dp}{dT} = \frac{d}{dT} \left[ \alpha T^{-1/2} e^{-\epsilon/kT} \right] = -\frac{\alpha}{2} T^{-3/2} e^{-\epsilon/kT} + \alpha T^{-1/2} e^{-\epsilon/kT} \frac{\epsilon}{kT^2}$$

$$= \frac{P}{T} \left[ \frac{\epsilon}{kT} - \frac{1}{2} \right]$$

$$\frac{d^2 p}{dT^2} = \left( \frac{1}{T} \frac{dp}{dT} - \frac{P}{T^2} \right) \left[ \frac{\epsilon}{kT} - \frac{1}{2} \right] - \frac{P}{T} \frac{\epsilon}{kT^2}$$

$$= \frac{\epsilon P}{kT^3} \left[ \frac{\epsilon}{kT} - \frac{1}{2} \right] - \frac{P}{2T^2} \left[ \frac{\epsilon}{kT} - \frac{1}{2} \right] - \frac{P\epsilon}{kT^3} - \frac{P\epsilon}{kT^3}$$

$$= \frac{P}{T^2} \left[ \frac{3}{4} - \frac{3\epsilon}{kT} + \left(\frac{\epsilon}{kT}\right)^2 \right]$$

1g (forts)

$$C_V = -\frac{2kT}{P} \left[ \frac{E}{kT} - \frac{1}{2} \right] + \frac{kT^2}{P^2} \frac{P^2}{T^2} \left[ \frac{E}{kT} - \frac{1}{2} \right]^2 - \frac{kT^2}{P} \frac{P}{T^2} \left[ \frac{3}{4} - \frac{3E}{kT} + \left( \frac{E}{kT} \right)^2 \right] + \frac{5}{2} k$$

$$= -2k \left[ \frac{E}{kT} - \frac{1}{2} \right] + k \left[ \frac{E}{kT} - \frac{1}{2} \right]^2 - k \left[ \frac{3}{4} - \frac{3E}{kT} + \left( \frac{E}{kT} \right)^2 \right] + \frac{5}{2} k$$

Sett  $a = \frac{E}{kT}$

$$C_V = k \left\{ -2(a - \frac{1}{2}) + (a - \frac{1}{2})^2 - \left( \frac{3}{4} - 3a + a^2 \right) + \frac{5}{2} \right\}$$

$$= k \left\{ -2a + 1 + a^2 - a + \frac{1}{4} - \frac{3}{4} + 3a - a^2 + \frac{5}{2} \right\} = \underline{\underline{3k}} \quad \text{q.e.d.}$$

Oppgave 2

2a Generell kjemisk reaksjon  $\sum_i \nu_i A_i = 0$

I likevækt for en reaktionsblanding ved gitt trykk og temperatur  $T$  vil Gibbs fri energi for blandingen være minimal, dvs. til 1. orden vil  $\Delta G = 0$

$$\Delta G = \sum_i \left( \frac{\partial G_i}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_j \neq N_i} \Delta N_i = \sum_i \mu_i \Delta N_i = 0$$

Når systemet er lukket slik at ingen partikler kan unslippe. Av reaktionslikningen finner vi at  $\Delta N_i = \nu_i$ .

Slik at likevækten kan skrives  $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$ . Se forøvrig forit til prøveeks V81 #6

Oppgave 3

3a

$$P_N(H, V) = \frac{N!}{H!(N-H)!} P^H (1-P)^{N-H} \quad , \quad \text{Bernoulli-fordelingen.}$$

3b

$$\overline{H} = \sum_{H=0}^N H P_N(H, N-H) = \sum_{H=0}^N H \binom{N}{H} P^H q^{N-H} \quad (q=1-P)$$

$$= P \frac{\partial}{\partial P} \sum_{H=0}^N \binom{N}{H} P^H q^{N-H} = P \frac{\partial}{\partial P} (P+q)^N = \underline{\underline{PN}}$$

brutte:  $P+q=1$ ,  $\binom{N}{H} = \frac{N!}{H!(N-H)!}$  og binomialformelen.

$$\overline{(H-\overline{H})^2} = \overline{(H^2 - 2H\overline{H} + \overline{H}^2)} = \overline{H^2} - \overline{H}^2$$

Evaluere  $\overline{H^2}$  og  $\overline{H^2}$

$$\overline{H^2} = P^2 N^2$$

$$\overline{H^2} = \sum_{H=0}^N H^2 P_N(H) = \left( P \frac{\partial}{\partial P} \right)^2 \sum_{H=0}^N \binom{N}{H} P^H q^{N-H}$$

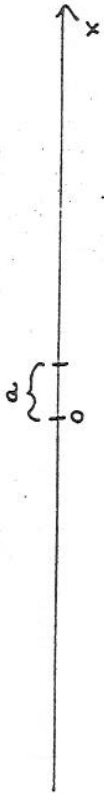
$$= \left( P \frac{\partial}{\partial P} \right)^2 (P+q)^N = P \frac{\partial}{\partial P} \left( PN(P+q)^{N-1} \right)$$

$$= P \left[ N(P+q)^{N-1} + PN(N-1)(P+q)^{N-2} \right] = PN + P^2 N^2 - P^2 N$$

Da er:

$$\overline{H^2} - \overline{H}^2 = PN - P^2 N = \underline{\underline{NPq}} \quad \text{sidan } q=1-P$$

3c



$P = q = \frac{1}{2}$

Totalt antall hopp  $N = H + V$  Her ant hop til høyre

$V$  — , — venstre

Netto antall hopp til høyre  $m = H - V = 2H - N$

Netto forflytning til høyre  $x = m \cdot a$

Midlere forflytning  $\bar{m} = 2\bar{H} - N = 2Np - N = 0$  (siden  $p = \frac{1}{2}$ )

$\bar{H} = Np = \frac{N}{2} \Rightarrow m = 2\bar{H} - N = 2 \cdot \frac{N}{2} - N = 0$  når  $p = q = \frac{1}{2}$ , da er

$\overline{m^2} = \overline{[2(H - \bar{H})]^2} = 4Npq = N$

$\overline{x^2} = \overline{(ma)^2} = m^2 a^2 = Na^2$

3d

Omformuleres problemet:

Totalt  $N$  hopp hvorav  $N_x$  langs  $x$ -aksen og  $N_y$  langs  $y$ -aksen slik at  $N = N_x + N_y$  der  $N_x = H + V$  og  $N_y = F + T$  med sannsynlighet  $P_x = p + q$  for hopp langs  $x$ -aksen og  $P_y = r + s$  for hopp langs  $y$ -aksen.  $P_x + P_y = 1$ .

- Sannsynligheten for at ialt  $N_x$  av totalt  $N$  hopp går langs  $x$ -aksen er:

$$P_N(N_x) = \frac{N!}{N_x! N_y!} P_x^{N_x} P_y^{N_y}$$

3d (forts)

Hver de  $N_x$  hoppene langs  $x$ -aksen kan gå hhv til høyre og venstre slik at  $N_x = H + V$  med sannsynlighet  $P$  og  $q$  slik at  $P + q = P_x$  eller  $\frac{P}{P_x} + \frac{q}{P_x} = 1$

Sans. for  $H$  av ialt  $N_x$  steg er igjen gitt ved

$$P_{N_x}(H) = \frac{N_x!}{H! V!} \left(\frac{P}{P_x}\right)^H \left(\frac{q}{P_x}\right)^V$$

- Tilsvarende langs  $y$ -aksen:  $P_{N_y}(F) = \frac{N_y!}{F! T!} \left(\frac{r}{P_y}\right)^F \left(\frac{s}{P_y}\right)^T$

- Sannsynligheten for at bestemt utfall  $H, V, F, T$  (der  $N = H + V + F + T$ ) er gitt ved multiplikasjonsregelen for kombinerte utfall:

$$P_N(H, V, F, T) = P_N(N_x, N_y) \cdot P_{N_x}(H, V) \cdot P_{N_y}(F, T)$$

$$= \frac{N!}{N_x! N_y!} P_x^{N_x} P_y^{N_y} \frac{N_x!}{H! V!} \left(\frac{P}{P_x}\right)^H \left(\frac{q}{P_x}\right)^V \frac{N_y!}{F! T!} \left(\frac{r}{P_y}\right)^F \left(\frac{s}{P_y}\right)^T$$

$$= \frac{N!}{H! V! F! T!} P_x^{H+V} P_y^{F+T} \left(\frac{P}{P_x}\right)^H \left(\frac{q}{P_x}\right)^V \left(\frac{r}{P_y}\right)^F \left(\frac{s}{P_y}\right)^T$$

$$= \frac{N!}{H! V! F! T!} P^H q^V r^F s^T$$

Multiplikasjonsregelen anvendes slik siden hver  $N_x$ -verdi gir en ny fordeling  $P_{N_x}(H, V)$  og deruten an tilsvarende  $N_y$ -verdi med tilhørende  $P_{N_y}(F, T)$ .

3e

Kildene kvadratiske forflytning

$$\overline{R^2} = \frac{x^2 + y^2}{2} = \frac{[(H-V)^2 + (F-T)^2]}{2} a^2$$

$$= \frac{[H^2 - 2HV + V^2 + F^2 - 2FT + T^2]}{2} a^2$$

Siden  $p=q=r=s$  så må  $\overline{H} = \overline{V} = \overline{F} = \overline{T}$   
 og  $\overline{H^2} = \overline{V^2} = \overline{F^2} = \overline{T^2}$   
 og  $\overline{HV} = \overline{FT}$  Da er

$$\overline{R^2} = \frac{(4\overline{H^2} - 4\overline{HV})}{2} a^2$$

$$= (4\overline{H^2} - 4\overline{HV}) a^2$$

Beregnar  $\overline{H^2}$  og  $\overline{HV}$

$$\overline{H^2} = \sum_{H=0}^N H^2 \frac{N!}{H!V!F!T!} p^4 q^4 r^4 s^T = \left(\frac{\partial}{\partial p}\right)^2 \sum_{H=0}^N \frac{N!}{H!V!F!T!} p^4 q^4 r^4 s^T$$

$$= p \frac{\partial}{\partial p} [pN(p+q+r+s)^{N-1}] = p[N + pN(N-1)] = pN - p^2 N(N-1)$$

$$\overline{HV} = \sum_{H=0}^N \sum_{V=0}^{N-H} HV \frac{N!}{H!V!F!T!} p^4 q^4 r^4 s^T = \left(\frac{\partial}{\partial p}\right) \left(\frac{\partial}{\partial q}\right) (p+q+r+s)^N$$

$$= p \frac{\partial}{\partial p} [qN(p+q+r+s)^{N-1}] = pqN(N-1) \Rightarrow$$

$$\overline{R^2} = [4(pN - p^2 N(N-1)) - 4(N^2 pq - Npq)] a^2 \text{ når } p=q=r=s$$

$$= 4NP a^2 = \underline{\underline{Na^2}} \quad \text{q.e.d.}$$

3f

$$\overline{H+V} = \overline{H} + \overline{V} = 2\overline{H} \text{ når } p=q=r=s = \frac{1}{4}$$

$$\overline{H} = \sum_{H=0}^N H \frac{N!}{H!V!F!T!} p^4 q^4 r^4 s^T = \dots = pN$$

Da er  $\overline{H+V} = 2pN = \underline{\underline{\frac{N}{2}}}$  q.e.d.

Vi dere er

$$\overline{[(H+V) - (H+V)]^2} = \overline{(H+V)^2} - \overline{(H+V)}^2 = \overline{H^2 + 2HV + V^2} - 4\overline{H}^2$$

$$= 2\overline{H^2} + 2\overline{HV} - 4\overline{H}^2 \text{ for } p=q \text{ og over}$$

$$= 2(pN - p^2 N + p^2 N^2) + 2(N^2 pq - 4Npq) - 4N^2 p^2$$

$$= 2Np - 4Np^2 = \underline{\underline{\frac{N}{4}}}$$

Siden  $p=q = \frac{1}{4}$

3g

Giennom enhver sylindereflate av radius  $r$  strømmer det et like stort antall partikler,

$$\frac{dN}{dt} = 2\pi r h_j j_r \text{ eller}$$

$$j_r = \frac{1}{h} \frac{dN}{dt} = 2\pi r j_r \text{ per lengdeenhet.}$$

$$j_r = \frac{j}{2\pi r} = -D \frac{\partial C}{\partial r} \Rightarrow j = \frac{dr}{r} = -2\pi D dC$$

$$R \int_{r_0}^R \frac{dr}{r} = -2\pi D \int_{C_0}^0 dC \Rightarrow \int_{r_0}^R \frac{dr}{r} = 2\pi D C_0$$

$$\Rightarrow \int = 2\pi D C_0 \ln\left(\frac{R}{r_0}\right) \text{ q.e.d.}$$



Oppgave 4

4a Fermioner: Partikler som følger Pauli's eksklusjonsprinsipp, som sier at to fermioner ikke kan eksistere i samme kvantetilstand.

Bosoner: Partikler som ikke har noen begrensninger på antall som kan sam-eksistere i en gitt kvantetilstand.

4b Clausius-Clapeyron's likning:

To faser (1 og 2) av et stoff i likevekt må ha

$$g_1 = g_2 \quad (\text{g}_i \text{ er Gibbs fri energi pr. partikkel eller mol av fase } i)$$

$$\Rightarrow dg_1 = dg_2$$

$$\Rightarrow -s_1 dT + v_1 dp = -s_2 dT + v_2 dp$$

$$\Rightarrow (s_2 - s_1) dT = (v_2 - v_1) dp \Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{\Delta s}{v_2 - v_1}$$

$$\text{Siden } \Delta s = \frac{\Delta Q}{T} \Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta Q}{T(v_2 - v_1)}$$

$\Delta s = \frac{\Delta Q}{T}$  entropiforhøvelen er målbar; varme opptatt eller avgitt i overgangen fra fase 1 til fase 2 dividert med faseovergangstemperaturen (ved gitt  $T$ ).  
 $v_2 - v_1$ ; Volumendringen pr partikkel (eller mol) er målbar.  $P(T)$  er damptrykk-kurven

4b (forts.)

eller smeltepunktskurven, eller sublimasjonskurven og kan bestemmes eksperimentelt.

Dermed kan også  $\frac{dp}{dT}$  bestemmes.

Clausius-Clapeyron's likning gir m.a.o. mulighet for en eksperimentell verifikasjon av et uttrykk som er utledet teoretisk. Oppgave 1 gir eksempel på at kjennskap til  $P(T)$  og dens deriverte via C-C's likning (eller Gibbs-Duhem relasjonen) gir mulighet for å slutte motsatt vei.

4c

$$\Omega = E - TS - \mu N = -pV$$

$$d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu, \quad \Omega = \Omega(T, V, \mu)$$

Brukes når  $T, V$  og  $\mu$  er de parametrene man ønsker og kan kontrollere.

4d

$\mu_{ij}$  er en proporsjonalitetskonstant som sier hvor stor temperaturendring  $dT$  vi får for en gitt trykkendring  $dp$ ; en konstant-entalpi prosess:

$$dT = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H dp = \mu_{ij} dp, \quad \text{der vi kan skrive} \\ H = H(p, T) \Leftrightarrow T = T(p, H).$$

4d (forts)

Konstant adalpi  $\Rightarrow dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP = 0$

$$\Rightarrow \left(\frac{dT}{dP}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P}$$

Men  $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P$  slik at vi kan skrive:

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{1}{C_P} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$$

\* Dette er vi slik:

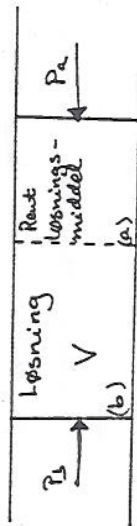
$$H = H(S, P) = H(S(T, P), P)$$

$$dH = T dS + V dP = T \left[ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP \right] + V dP$$

Vel konstant P dvs  $dP = 0$ , får vi:

$$dH = T \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}_{C_P} dT \Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P$$

4e



For tynne løsninger gjelder:

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T, P) + RT \ln x_i$$

4e (forts)

der  $\mu_i$  er i-te komponent's molare kjemiske potensial i løsningen

$\mu_i^0$  er molart kjemisk potensial for rent stoff i:

$x_i$  er molfraksjonen av i-te komponent i løsningen.

$$\sum_i x_i = 1$$

Løsningsmiddelet (1) må i likevekt ha samme kjemiske potensial på begge sider av membranen:

$$\mu_1(T, P_b) = \mu_1^0(T, P_a)$$

$$\mu_1^0(T, P_b) + RT \ln(1 - x_2) = \mu_1^0(T, P_a) \quad \text{der } x_1 + x_2 = 1$$

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

Vi må ha at  $P_b \neq P_a$ .

Finner  $P_b - P_a$  ved å rekketvike  $\mu_1^0(T, P_b)$  rundt  $P_a$  til

1. orden:

$$\mu_1^0(T, P_a) + \left(\frac{\partial \mu_1^0}{\partial P}\right)_T (P_b - P_a) + RT \ln(1 - x_2) = \mu_1^0(T, P_a) \Rightarrow$$

$$P_b - P_a = -\frac{RT \ln(1 - x_2)}{v_1} \quad \text{der } v_1 = \left(\frac{\partial \mu_1^0}{\partial P}\right)_T$$

molart volum for løsningsmiddelet

$$\bar{v} = P_b - P_a \approx \frac{RT n_2}{v_1 n_1} = \frac{n_2 RT}{V}$$

Der  $V = n_1 v_1$  er volumet av løsningsmiddelet (i løsningen) i (b).  
For tynne løsninger er  $n_2 \ll n_1$ ,  $\frac{n_2}{n_1} \approx \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} \ll 1$

FYS 104 Besvarels av

Examinasjonsoppgaver Våren 1988

Oppgave 1a

$pH = -\log_{10} [H^+]$ , der  $[H^+]$  er molfraksjonen av  $H^+$ -ioner.

$pK$  defineres analogt:  $pK = -\log_{10} K$

der er  $pK = -\log_{10} \frac{[NH_3^+]}{[NH_2]} - \log_{10} [H^+] + \log_{10} [NH_3]$

$$pK = \log_{10} \frac{[NH_3^+]}{[NH_2]} + pH$$

Sannsynligheten  $p$  for at en aminoside er protonert

er gitt ved  $P = \frac{N_{NH_3^+}}{N_{NH_3^+} + N_{NH_2}}$  der  $N = N_{NH_3^+} + N_{NH_2}$

Sannsynligheten  $q$  for at en aminoside er nøytral

blir dermed  $q = \frac{N_{NH_2}}{N}$ . Da er  $p+q = 1$  og

$$\frac{P}{q} = \frac{N_{NH_3^+}}{N_{NH_2}} = \frac{[NH_3^+]}{[NH_2]} = 10^{pK-pH}$$

$p+q=1 \Rightarrow q [10^{pK-pH} + 1] = 1$  der  $q = \frac{1}{10^{pK-pH} + 1}$  og

$$P = \frac{1}{10^{pK-pH} + 1} \cdot 10^{pK-pH} = \frac{10^{pK-pH}}{10^{pK-pH} + 1}$$

Oppgave 1-b

fra a)  $P = \frac{10^{7-6,5}}{10^{7-6,5} + 1} = \frac{10^7}{10^7 + 1} \approx 0,76$

$$q = \frac{1}{10^{7-6,5} + 1} = \frac{1}{10^7 + 1} \approx 0,24$$

Midlere antall ladete aminosider:

$$N_{NH_3^+} = N \cdot p = 10 \cdot 0,76 = 7,6$$

Midlere ladning  $\bar{Q} = N_{NH_3^+} \cdot e = 7,6 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} C \approx 1,22 \cdot 10^{-18} C$

Oppgave 1-c

$$\Delta = \sqrt{(q - \bar{Q})^2} = \sqrt{\bar{Q}^2 - 2\bar{Q}q} = \sqrt{NPq}$$

$$= \sqrt{10 \cdot 0,76 \cdot 0,24} = 1,35$$

Sannsynligheten for at hele makromolekylet er

uladet  $P_{N,10}(1,0,0) = q^{10} = 6,3 \cdot 10^{-7}$  (eller multiplikasjonsregelen om kombinerte sannsynligheter)

Eller,

$$P_N(u_{10}) = \frac{N!}{L! \cdot L!} p^q = \frac{10!}{0! \cdot 10!} 0,76^{10} \cdot 0,24^0 = 6,3 \cdot 10^{-7}$$

(av Bernoulli-fordelingen)

2d fortsættelse

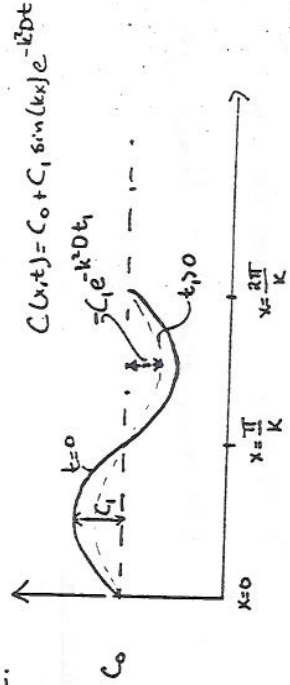
$$\underline{\text{V.S.:}} \quad \frac{\partial}{\partial t} C(x,t) = \frac{N}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt} \left[ -\frac{1}{2t} + \frac{x^2}{4Dt^2} \right]$$

$$\begin{aligned} \underline{\text{H.S.:}} \quad D \frac{\partial^2}{\partial x^2} C(x,t) &= D \frac{\partial}{\partial x} \left[ \frac{N}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt} \left( -\frac{2x}{4Dt} \right) \right] \\ &= D \frac{N}{\sqrt{4\pi Dt}} \left[ \left( -\frac{2}{4Dt} \right) e^{-x^2/4Dt} + \left( -\frac{2x}{4Dt} \right)^2 e^{-x^2/4Dt} \right] \\ &= \frac{N}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt} \left[ -\frac{1}{2t} + \frac{x^2}{4Dt^2} \right] \end{aligned}$$

Vi ser at også her er V.S. = H.S., altså også 2) er en mulig løsning af diffusionsligningen.

Konsentrationsprofilen 1)  $C(x,t) = C_0 + C_1 \sin(kx) e^{-k^2 Dt}$

Svarer til en situation med en konstant koncentration  $C_0$  moduleret med et sinus-led (som er en funktion af positionen  $x$ ) og der amplitudon på udslaget  $C_1 e^{-k^2 Dt}$  aftar med tiden.

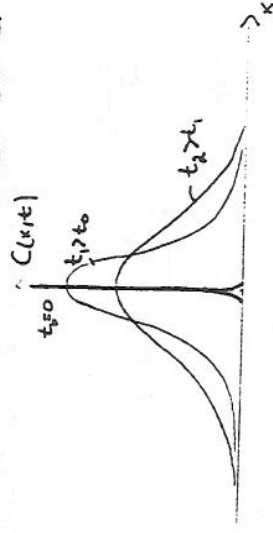


V-88 #2 s.5

2d fortsættelse

Profilen 2)  $C(x,t) = \frac{N}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt}$  er en gaussisk

fordeling der amplituden ved  $x=0$  aftar med tiden som  $1/\sqrt{t}$ , og der halv-bredder af profilen økar med tiden  $\Delta x = \sqrt{2Dt}$ . Ved  $t=0$  er  $C(x,t=0)$  en  $\delta$ -funktion.



V-88 #2 s.6

### Oppgave 2 a

Ficks 1. lov:  $j(x,t) = -D \frac{\partial}{\partial x} C(x,t)$

Ficks 2. lov:  $\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} C(x,t)$

base lois

$$\frac{\partial D}{\partial x} = 0, \frac{\partial D}{\partial t} = 0$$

Der x er posisjon langs x-aksen  
t er tid

j er strømteitet =  $\frac{\text{Antall partikler}}{\text{tverrsnitt} \cdot \text{tidsenhet}}$  = Spesifikk partikkel-  
fluks over et tverrsnitt

D diffusjonskonstant  $[D] = \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$

$C(x,t)$  partikkelkonsentrasjon:  $\frac{\text{Partikkelstall}}{\text{Volumenhet}}$

### Oppgave 2 b

Mobiliteten  $\mu = D/kT = \frac{1}{6\pi\eta r}$   $D = \frac{k^2}{2T}$

$\mu$  defineres ved relasjonen  $\bar{v} = \mu F$  der  $\bar{v}$  er  
middlere hastighet og  $F$  en ytre kraft.

De øvrige symbolene står for:

D diffusjonskonstanten

k Boltzmanns konstant

T temperatur, mitt i Kelvin

$\eta$  væskens viskositet

r partikkelens radius

l er middlere fri vei-lengde

z middlere tid mellom kollisjoner

!! Hvem sa det var vasket?

!! Hvem sa partikkelens hadde  
radius.

### Oppgave 2 c

$$D = \frac{l^2}{2\tau} = \frac{1}{2} l^2 \nu \quad \text{der } \nu \equiv \frac{1}{\tau}$$

og l = middlere fri vei-lengde = middlere mikroskopisk  
hopplengde

**Dette er ikke det samme!**

### Oppgave 2 d

Diffusjonslikning (Ficks 2. lov):  $\frac{\partial}{\partial t} C(x,t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} C(x,t)$

Ved innsettning kontrollerer vi at de to gitte konsentrasjons-  
profilene er løsninger av diffusjonslikningen.

1)  $C(x,t) = C_0 + C_1 \sin(kx) e^{-k^2 D t}$

V.s.:  $\frac{\partial}{\partial t} C(x,t) = -k^2 D C_1 \sin(kx) e^{-k^2 D t}$

HSD  $\frac{\partial^2}{\partial x^2} C(x,t) = D \frac{\partial}{\partial x} (k C_1 \cos(kx) e^{-k^2 D t}) = D (-k^2 C_1 \sin(kx) e^{-k^2 D t})$

Vi ser at V.S. = H.S., og 1) er en mulig løsning av  
diffusjonslikningen

2)  $C(x,t) = \frac{N}{(4\pi D t)^{1/2}} e^{-\frac{x^2}{4 D t}}$

Oppgave 2c



I tidsintervallene  $dt'$  blir det injisert  $q dt'$  partikler. Konstruksjonen  $C(x_1, t)$  i posisjon  $x_1$  og tiden  $t$  finnes ved

$$C(x_1, t) = \int_0^t q dt' \frac{1}{\sqrt{4\pi D(t-t')}} e^{-x_1^2/4D(t-t')}$$

Her tar vi i betraktning alle bidrag som i tidsrommet  $t$  kommer fra posisjonen  $x=0$  til posisjonen  $x_1$ .

Velger ny variabel  $s = t - t'$ ,  $ds = -dt'$

$$C(x_1, t) = -q \int_0^t \frac{e^{-x_1^2/4Ds}}{\sqrt{4\pi Ds}} ds = q \int_0^t \frac{e^{-x_1^2/4Ds}}{\sqrt{4\pi Ds}} ds$$

Velger igjen en ny variabel  $z^2 = \frac{x_1^2}{4Ds}$

Da er  $z = \frac{x_1}{\sqrt{4Ds}}$ ,  $s = \frac{x_1^2}{4Dz^2}$  og  $ds = -\frac{2x_1^2}{4D} \cdot \frac{1}{z^3} dz$

Skriver da:

$$C(x_1, t) = \frac{q x_1}{\sqrt{4\pi D}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{z^2} e^{-z^2} \frac{x_1}{\sqrt{4Dz^2}} dz$$

delvis integrasjon gir:

(integrasjon by parts)

forts 2c

$$C(x_1, t) = \frac{q x_1}{2\sqrt{\pi} D} \left\{ \left[ -\frac{1}{z} e^{-z^2} \right]_{-\infty}^{\infty} - 2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-z^2} dz \right\} \frac{x_1}{\sqrt{4Dz^2}}$$

$$= \frac{q x_1}{2\sqrt{\pi} D} \left\{ 0 + \frac{\sqrt{4Dz^2}}{x_1} e^{-\frac{x_1^2}{4Dz^2}} - \sqrt{\pi} \operatorname{Erfc}\left(\frac{x_1}{\sqrt{4Dz^2}}\right) \right\}$$

$$= \frac{q t^{1/2}}{\sqrt{\pi} D} e^{-x_1^2/4Dt} - \frac{q x_1}{2D} \operatorname{Erfc}\left(\frac{x_1}{\sqrt{4Dt}}\right)$$

Som var det svarer vi skulle vise.

Oppgave 2f

I grensen  $t \rightarrow \infty$  vil  $\frac{x_1}{\sqrt{4Dt}} \rightarrow 0$  og da vil

$\operatorname{Erfc}(0) = 1 - \operatorname{erf}(0) \rightarrow 1$  slik at 2. ledd i svaret over gir mot en konstant verdi

1. ledd i svaret vil divergere som  $t^{1/2}$ , siden  $e^{-x_1^2/4Dt} \rightarrow 1$   $t \rightarrow \infty$

Dvs. at for store nok tider ( $t > \frac{x_1^2}{4D}$ ) vil konsentrasjonen av partikler øke som  $t^{1/2}$  på et hvilket punkt  $x$  på linjen.

Kvalitativt kan dette resultatet begrunnes slik:

Etter en tid  $t$  vil rms-forskytningen for en partikkel

2. f. forts

Langs x-aksen være:  $\sqrt{x^2} = \sqrt{2Dt}$  dvs. at de  $N(t) = qt$  partikler som er injisert i løpet av  $t$  har fordelt seg over et intervall av størrelsesorden

$\sqrt{Dt}$ . Konsentrasjonen gir da som  $\frac{qt}{\sqrt{Dt}} \sim \frac{q}{\sqrt{Dt}} t^{1/2}$

### Oppgave 2g

1 tre dimensjoner vil de tilsvarende antall partikler

$N(t) = qt$  være fordelt over et volum  $\sim (Dt)^{3/2}$

slik at konsentrasjonen  $C \sim \frac{qt}{(Dt)^{3/2}} \sim t^{-1/2}$

For lange tidrom  $t \rightarrow \infty$  vil  $C \sim t^{-1/2} \rightarrow 0$

slik at vi i tre dimensjoner vil få en stasjonær konsentrasjonsprofil.

### Oppgave 3a

For hver fase gjelder: Gibbs fri energi:  $G = \mu N$

$\rightarrow dG = \mu dN + Nd\mu$

Vi har også definert  $G = E - TS + PV \rightarrow dG = -SdT + VdP + \mu dN$  ①

3a. forts

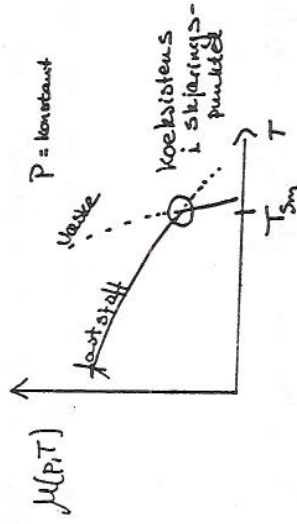
Rekt matematisk kan vi dekkeles skrive:

$$G = G(T, P, N) \Rightarrow dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, N} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, N} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{P, T} dN \quad ②$$

En sammenlikning av ① og ② gir relasjonen:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, N} = -S = N \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P$$

Siden entropien alltid er positiv ved endelige temperaturer får vi som resultat et helning av  $\mu(P, T)$ -kurven i et  $\mu-T$  plot er negativ



$T_{sm}$  er den temperaturen der  $\mu_g(P, T) = \mu_s(P, T)$  (koeksistens)

For  $T < T_{sm}$  er  $\mu_g(P, T) < \mu_s(P, T)$  slik at systemet har lavest gibbs fri energi pr. partikkel i fast fase.

Hvis for  $T > T_{sm}$  er  $\mu_g(P, T) > \mu_s(P, T)$  slik at den smeltede fasen gir lavest energi. Ved oppvarming ved konstant trykk vil systemet følge den laveste  $\mu(P, T)$ -kurven.

### Oppgave 3 b

Vi betrakter smeltet som en tynn løsning med den oppgitte  $q$ .

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \left( \frac{\partial G}{\partial N_1} \right)_{P, T, N_2} = \mu_s(T, P) + kT N_2 \frac{N_1}{N_2} \left( \frac{-N_2}{N_1} \right) \\ &= \underline{\underline{\mu_s(T, P) - kT \frac{N_2}{N_1}}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mu_2 &= \left( \frac{\partial G}{\partial N_2} \right)_{P, T, N_1} = \tilde{\mu}_2(P, T) + kT \left[ \ln \left( \frac{N_2}{N_1} \right) - 1 \right] + kT N_2 \frac{N_1}{N_2} \cdot \frac{1}{N_1} \\ &= \underline{\underline{\tilde{\mu}_2(P, T) + kT \ln \frac{N_2}{N_1}}} \end{aligned}$$

### Oppgave 3 c

Betraktet atomslag 1:

I den faste fasen vil  $\mu_1(P, T)$  være den samme med eller uten innblanding av atomslag 2), siden dette ikke er løselig i den faste fase.

For smeltet gjelder:  $\mu_1(P, T) = \mu_s(P, T) - kT \frac{N_2}{N_1}$

Den nye smeltepunktet  $T_{sm}$  finnes ved betingelsen:

$$\mu_1(P, T_{sm}) = \mu_1(P, T_{sm})$$

Som innsett uttrykket for  $\mu_1$  blir:

$$\boxed{\mu_s(P, T_{sm}) - kT_{sm} \frac{N_2}{N_1} = \mu_1(P, T_{sm})} \quad (1)$$

For innblanding av atomslag 2) gjelder likevektsbetingelsen:

$$\boxed{\mu_s(P, T_{sm}) = \mu_2(P, T_{sm})} \quad (2)$$

$$\textcircled{1} - \textcircled{2} \rightarrow \text{gir nå: } \boxed{\mu_s(P, T_{sm}) - \mu_s(P, T_{sm}) = \mu_1(P, T_{sm}) + kT_{sm} \frac{N_2}{N_1} - \mu_2(P, T_{sm})}$$

likning (A)

Vi kan også se på endring av kjemisk potensial for den rene smelte som funksjon av temperatur  $T$  utf.a.

Gibbs-Duhem relasjon:  $d\mu = -SdT + vdp$

ved konstant trykk ( $dp=0$ ):

$$\begin{aligned} \int_{T_{sm}}^T d\mu &= \mu_s(T) - \mu_s(T_{sm}) = - \int_{T_{sm}}^T S_s dT \\ &= - \int_{T_{sm}}^T S_f(T) dT - \int_{T_{sm}}^T \frac{L}{T} dT \end{aligned}$$

Vi antar nå at  $\Delta T = T - T_{sm} \ll T_{sm}$  slik at vi kan regne lineært dvs at  $S_s(T) - S_f(T) = \frac{L}{T} \approx \frac{L}{T_{sm}}$



Da finner vi (ved den siste integrasjonen), siden  $dp=0$ :

$$\boxed{\mu_s(T) - \mu_s(T_{sm}) \approx \mu_f(T) - \mu_f(T_{sm}) - \frac{\ell}{T_{sm}} (T - T_{sm})} \quad (B)$$

Dette uttrykket (B) og uttrykke (A) gir begge relasjoner for hvordan fri-energi pr. partikkel rent stoff (1) endrer seg i smeltet fase for variasjoner i T bort fra  $T_{sm}$ . Endringen uttrykkes ved endring i fri energi i fast fase og et tilleggsledd.

Vi må ha at tilleggsleddene i (A) og (B) er like:

$$k \hat{T}_{sm} \frac{N_2}{N_1} = -\frac{\ell}{T_{sm}} (\hat{T}_{sm} - T_{sm}) \Rightarrow$$

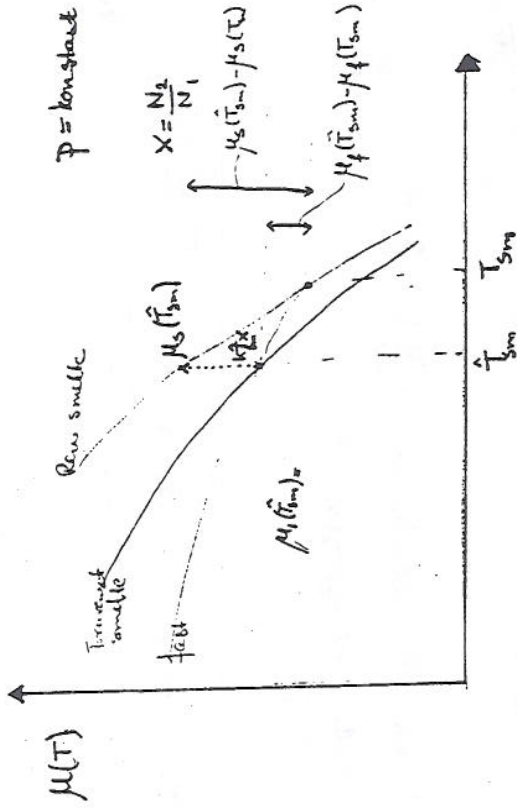
$$\hat{T}_{sm} \left( k \frac{N_2}{N_1} + \frac{\ell}{T_{sm}} \right) = \ell$$

$$\hat{T}_{sm} = \frac{\ell}{kX + \frac{\ell}{T_{sm}}} \quad \text{der } X \approx \frac{N_2}{N_1}$$

$$\text{Da blir: } \Delta T \equiv \hat{T}_{sm} - T_{sm} = \frac{-k T_{sm} X}{kX + \frac{\ell}{T_{sm}}} \approx \frac{-k T_{sm}^2 X}{\ell} \quad \text{for } X \ll \frac{\ell}{k T_{sm}}$$

$\Delta T < 0$  Siden alle størrelser i uttrykket er positive.

(Se figur neste side)



3d

Faselikkeheten for et rent stoff karakteriseres ved:

$$\mu_s(P, T_{sm}) = \mu_f(P, T_{sm}) \quad , \text{ men vi har også}$$

$$d\mu_s(P, T) = d\mu_f(P, T) \quad . \quad \text{Gibbs-Duhem relasjonen}$$

$$\text{gir da at } -s_s dT + v_s dp = -s_f dT + v_f dp \Rightarrow$$

$$(s_f - s_s) dT = (v_f - v_s) dp \quad . \quad \text{Siden } s_f - s_s \approx -\frac{\ell}{T_{sm}} \text{ ved } T_{sm}$$

når vi regner lineært for vi:

$$\int_{T_{sm}}^{T_f} (s_f(T) - s_s(T)) dT \approx -\frac{\ell}{T_{sm}} (\hat{T}_{sm} - T_{sm}) = \int_{P_i}^{P_f} (v_f - v_s) dp = (v_f - v_s) \Delta P$$

Slik at vi får:

$$\Delta T_{sm} = - \frac{T_{sm} (U_f - U_s)}{L} \Delta P$$

der  $\Delta P = P_a - P_1$  og  $\Delta T_{sm} = T_{sm} - T_{sm}^*$

3e

Finner først uttrykket for smeltevarme per Cu-atom:

$$L = \frac{L_M}{N} = \frac{L_M}{M \cdot N_A}$$

der  $L$  er smeltevarme per kg

$M$  er molmasse  $M$  massen av kobber (her 1 kg)  $N_A$  Avogadros tall og  $N$  antall atomer.

fra 3c

$$\Delta T_{sm} = \frac{-T_{sm} \times \frac{L_M}{N_A \cdot T_{sm} M}}{2100 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot 0,06354 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = \frac{-1356 \text{ K} \cdot 10^{-3}}{8,3143 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 1356 \text{ K}} = -114 \text{ K}$$

For å forskyve  $T_{sm}$  like mye i motsatt retning ( $\Delta T_{sm}^* = 114 \text{ K}$ ) må vi ifølge resultatet i 3d) anvende et trykk på:

$$\Delta P = - \frac{\Delta T_{sm} \cdot L}{T_{sm} (U_f - U_s)}$$

V-88 #3 S.15

3e forts

$$\Delta P = - \frac{\Delta T_{sm}^* L_M}{T_{sm} \left( \frac{1}{\rho_f} - \frac{1}{\rho_s} \right) M} = - \frac{114 \text{ K} \cdot 21 \cdot 10^4 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}}{1356 \text{ K} \left( \frac{1}{8930} - \frac{1}{8500} \right) \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}}$$

$$\approx +313 \text{ atm}$$

### Oppgave 4

4a 1.2.2 hovedsetning:  $dE = T dS - P dV$

Betrakter  $S(T, V) \Rightarrow dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$

Kombinerer:  $dE = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV - P dV$  (1)

Vel konstant  $T$ :  $dT = 0$  får vi  $\left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P$

Braker Maxwell-relasjonen  $\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$  og får (utledes med utgangspunkt i  $F(T, V)$ !)

der  $\left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{P}{T} \right)_V$

900

V-88 #394 S.16

4a forts

Au ① ser vi også:

$$dE = C_v dT + T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{P}{T} \right)_V dV$$

$$= \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV$$

Sådan E er et potensial

har vi at  $\frac{\partial^2 E}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T}$

det medfører

$$\left( \frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left( T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{P}{T} \right)_V \right) = 2T \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{P}{T} \right)_V + T^2 \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left( \frac{P}{T} \right)_V$$

$$\left( \frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T = 2 \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - 2 \frac{P}{T} + T^2 \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{1}{T} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right) - \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{P}{T} \right)_V \right]$$

$$= 2 \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - 2 \frac{P}{T} - \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + T \left( \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V - \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + 2 \frac{P}{T}$$

$$= T \left( \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V \quad \text{qed}$$

Oppgave 4b

En ideell gass tilfredsstiller  $\frac{P}{T} = \frac{Nk}{V}$

aa)  $\left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{P}{T} \right)_V = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{Nk}{V} \right)_V = 0$

dette betyr at E ikke er en funksjon av V.

Og siden  $\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = C_v \Rightarrow \Delta E = C_v \Delta T$  ved integrasjon

V-88 #4 s.17

ser vi at  $E(T) = C_v T + \text{konstant}$  for en ideell gass

Oppgave 4c

Skriver v.d. Waals tilstandsligning på formen:  $P = \frac{NkT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$

Fra a)  $\left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{P}{T} \right)_V = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{Nk}{V-b} - \frac{a}{TV^2} \right]$

$$= T^2 \frac{a}{T^2 V^2} = \frac{a}{V^2}$$

Av differensialtrykket  $dE = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV$  finner ved integrasjon (ubestemt sidan)

$$E + \text{konstant} = \int dE = \int \left( C_v dT + \frac{a}{V^2} dV \right)$$

$$= C_v T - \frac{a}{V} + \text{konstant}$$

$$= \underline{\underline{E_{\text{ideell}}(T) - \frac{a}{V}}} \quad \text{qed}$$

Varme kapasiteten for en v.d. Waals gass

$$C_v^{\text{v.d.W}} = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left[ E_{\text{ideell}}(T) - \frac{a}{V} \right]_V$$

$$= \frac{\partial}{\partial T} E_{\text{ideell}}(T) = C_v^{\text{ideell}}$$

Slik at  $C_v$  er den samme for v.d. Waals som for ideell gass!

Bette

V-80 #4 s.18

### Oppgave 4d

En adiabatisk prosess er  $ds = 0 \Rightarrow$

$$dE = -p dV \quad (\text{etter 12.2 korrigering se a)})$$

Siden  $dE(T) = C_V dT$  for en ideell gass og tilstandslikningene er  $p = \frac{NkT}{V}$  så kan dette uttrykkes omstrives til

$$C_V dT = -\frac{NkT}{V} dV \Rightarrow \frac{dT}{T} = -\frac{Nk}{C_V} \frac{dV}{V} \quad i \text{ en}$$

prosess kan i tilfelle for vi, når  $C_V$  er konstant:

$$\frac{C_V}{Nk} \int_i^f \frac{dT}{T} = -\int_i^f \frac{dV}{V} \Rightarrow \frac{C_V}{Nk} \ln \frac{T_f}{T_i} = -\ln \frac{V_f}{V_i} = \ln \frac{V_i}{V_f}$$

eksponentierer  $\left(\frac{T_f}{T_i}\right)^\beta = \frac{V_i}{V_f} \Rightarrow T_f^\beta V_f = T_i^\beta V_i = \text{konstant}$

$$\text{der } \beta \equiv \frac{C_V}{Nk}$$

For en u.d.veals gass finner vi tilsvarende:

$$\text{at } C_V dT + \frac{a}{V^2} dV = -p dV \quad \text{for en adiabatisk prosess.}$$

$$-C_V dT = \left(p + \frac{a}{V^2}\right) dV = \frac{NkT}{V-b} dV \quad (\text{insett } p = \frac{NkT}{V-b} - \frac{a}{V^2})$$

Integrasjon fra i til f gir da:

$$\int_i^f \frac{dV}{V-b} = -\frac{C_V}{Nk} \int_i^f \frac{dT}{T} \quad C_V \text{ konstant.}$$

$$\ln \frac{V_f - b}{V_i - b} = -\beta \ln \frac{T_f}{T_i} = \ln \left(\frac{T_i}{T_f}\right)^\beta$$

$$\text{Der for vi } \boxed{(V_f - b) T_f^\beta = (V_i - b) T_i^\beta = \text{konstant}}$$

qed.

Oppgave 1.

1a 1 & 2 hovedsetning.  $dE = TdS - PdV$

Betrakt  $S = S(T, V) \Rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$

Kombinerer:  $dE = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P\right] dV$  ①

Ved konstant  $T$ :  $dT = 0$  får vi:

$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P$

Maxwell relasjonen:  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$  (den utledes av  $F(T, V)$ )

og får  $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{P}{T}\right)_V$  qed

Denne relasjonen er en generelt gyldig termodynamisk relasjon, siden det ikke er gjort noe antagelse eller beregninger som er spesifikke for systemet.

1b Fra relasjon ① i a) ser vi at

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV$$

$$= C_V dT + T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{P}{T}\right)_V dV$$

Skriver vi u.d. Ubahls tilstandslikning som  $P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$  finner vi:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{P}{T}\right)_V = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{R}{V-b} - \frac{a}{TV^2} \right]$$

$$= T^2 \frac{a}{T^2 V^2} = \frac{a}{V^2}$$

Ved ubestemt integrasjon av  $dE$ :

$$\int dE = E + \text{konstant} = \int [C_V dT + \frac{a}{V^2} dV]$$

$$= C_V T - \frac{a}{V} + \text{konstant}$$

Relasjonen  $E = C_V T - \frac{a}{V}$  er m.a.o. i samsvar med

relasjonen  $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{P}{T}\right)_V$  som er vist under a) og med u.d. Ubahls tilstandslikning.

1c For en adiabatisk prosess gjelder generelt:

$dE = -PdV$  (av 1 & 2. hovedsetning  $dE = TdS - PdV$  når  $dS=0$ )

1c (forts)

For en gass som følger v.d. Waals tilstandsligning har vi:

$$dE = C_v dT + \frac{a}{V^2} dV = -p dV \Rightarrow$$

$$-C_v dT = (p + \frac{a}{V^2}) dV = (\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}) dV \quad \text{sidan } p = \frac{RT - \frac{a}{V}}{V-b}$$

Integrasjon fra tilstand i til tilstand f gir:

$$-\frac{R}{C_v} \int_i^f \frac{dV}{V-b} = \int_i^f \frac{dT}{T}, \quad (C_v \text{ er konstant})$$

$$\frac{R}{C_v} \ln \frac{V_i - b}{V_f - b} = \ln \frac{T_f}{T_i} \Rightarrow T_i (V_i - b)^{\frac{R}{C_v}} = T_f (V_f - b)^{\frac{R}{C_v}} = \text{konst.}$$

$$\text{Av } \gamma = \frac{C_v + R}{C_v} = 1 + \frac{R}{C_v} \Rightarrow \frac{R}{C_v} = \gamma - 1, \text{ og da blir}$$

$$\underline{T(V-b)^{\gamma-1} = \text{konstant}} \quad \text{for en adiabatisk prosess} \\ \text{g.d. i en v.d. Waals gass}$$

Id

$$\text{1e2 hovedsetning: } TdS (= \delta Q) = dE + p dV$$

$$\text{Her gjelder (v.d. Waals tilstandsligning): } dE = C_v dT + \frac{a}{V^2} dV \quad \text{slutt at}$$

$$TdS = C_v dT + (\frac{a}{V^2} + p) dV$$

1d (forts)

$$\text{Insett } (p + \frac{a}{V^2}) = \frac{RT}{V-b} : TdS = C_v dT + (\frac{RT}{V-b}) dV$$

For isoterme prosess:  $dT = 0$  er:

$$dQ = TdS = (\frac{RT}{V-b}) dV \quad \text{da er}$$

$$Q = \int_i^f dQ = RT \int_{V-b}^f \frac{dV}{V-b} \quad (T \text{ konstant})$$

$$Q = RT \ln \frac{V_f - b}{V_i - b} \quad \text{For de to isoterme prosessene}$$

pi diagrammet gjelder da:

$$\text{Fra } (p_1, V_1) \text{ til } (p_2, V_2) \text{ ved } T_1 : \underline{Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b}}$$

$$\text{og fra } (p_3, V_3) \text{ til } (p_4, V_4) \text{ ved } T_2 : \underline{Q_2^* = RT_2 \ln \frac{V_4 - b}{V_3 - b}}$$

Siden  $V_4 < V_3$  vil logaritmen være  $< 0$  slik at  $Q_2 = -Q_2^*$  når både  $Q_1$  og  $Q_2$  skal regnes positive.

1e langs de to adiabatene mellom  $h_v$  ( $(p_2, V_2)$  og  $(p_3, V_3)$ ) og  $[p_4, V_4]$  og  $(p_1, V_1)]$  gjelder (som vist i c):

$$T(V-b)^{\gamma-1} = \text{konstant}$$

Setter  $\gamma - 1 = R/C_v$  og skriver for prosessen fra "2" til "3":

$$T_1 (V_2 - b)^{R/C_v} = T_2 (V_3 - b)^{R/C_v} \Rightarrow (V_2 - b) = (\frac{T_2}{T_1})^{C_v/R} (V_3 - b)$$

1e. forts For prosessen fra '4' til '1' :

$$T_2(V_4 - b) R_{kv} = T_1(V_1 - b) R_{kv} \Rightarrow (V_1 - b) = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{Cv/R} (V_4 - b)$$

Vi ser da at :

$$\frac{Q_1}{T_1} = R \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} = R \ln \frac{\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{Cv/R} (V_3 - b)}{\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{Cv/R} (V_4 - b)} = R \ln \frac{V_3 - b}{V_4 - b}$$

(ford)

I pkt d) fant vi:  $\frac{Q_2}{T_2} = R \ln \frac{V_3 - b}{V_4 - b}$  og vi har

$$\text{vi ser at } \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

## Oppgave 2

2a  $\bar{N}_i$  midlere beleggningstall ved likevekt

N totalt antall partikler i systemet

$\beta = 1/kT$  temperaturparameter der k er Boltzmanns konstant og T er temperaturen i Kelvin.

$\epsilon_i$  energien til énpartikkeltilstanden "i".

Z énpartikkel partisyntefunksjonen

$w_i$  degenerasjon av energinivå "i"

$Z = \sum_i w_i e^{-\beta \epsilon_i}$  summen gir over tilgjengelige énpartikkeltilstander.

#188 #192 S.5

## 2b

Systemets energi:  $E = \sum_i \epsilon_i \bar{N}_i = \sum_i \epsilon_i \frac{N}{Z} w_i e^{-\beta \epsilon_i}$   
 $= \frac{N}{Z} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta}\right) \sum_i w_i e^{-\beta \epsilon_i} = \frac{N}{Z} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta}\right) Z$

Da er  $E = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$

Men  $\frac{\partial}{\partial T} \ln Z = \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \frac{\partial \beta}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \left(-\frac{1}{kT^2}\right) \Rightarrow$

$-\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z$  slik at E kan skrives

$E = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z$  qed.

## 2c

$E_{kv} (T) = N \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} NkT$

2d fra uttrykket i a) får vi når vi setter inn

$w_l = (2l+1)$  for  $w_i$ ,  $\bar{N}_l$  for  $\bar{N}_i$  og

$\epsilon_l = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2I}$  for  $\epsilon_i$ ;

$\bar{N}_l = \frac{N}{Z_{rot}} w_l e^{-\beta \epsilon_l} = \frac{N}{Z_{rot}} (2l+1) e^{-l(l+1) \frac{\hbar^2}{2IkT}}$  der

$Z_{rot} = \sum_{l=0}^{\infty} w_l e^{-\beta \epsilon_l} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-l(l+1) \frac{\hbar^2}{2IkT}}$

4c (FYS104)

$\overline{R_g^2} = \frac{1}{N} \sum_i R_{gi}^2$  der  $\overline{R_g^2}$  er middlere gyrasjonsradius

for en løsning av N makromolekyler

og  $R_{gi}$  er gyrasjonsradius for makromolekyl i, i løsningen

kvadrat  $R_{gi}^2 = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \vec{r}_k^2$  til makromolekyl i, er den

middlere kvadratiske avstand av de N monomere, makromolekylet målt for molekylets geometriske senter ( $\sum_{k=1}^N \vec{r}_k = 0$ ).

I Random coil polymerer eller gyrasjonsradion med kvadrattokniv av molykylvektar (d.e. antall monomere). [ $\overline{R_g^2} \sim \sqrt{N}$ ]

$\overline{D_N^2}$  er middlere enda-til-ende avstand i et mikromolekyl.

$\overline{D_N^2} = Nl^2$  der l er innbyrdes avstand mellom monomere, dette gjelder også random-coil modellen. Vi ser at  $\overline{D_N^2} \sim \overline{R_g^2}$

for tett pakket kule modellen vil  $(\overline{R_g^2})^{1/2} \sim N^{1/3}$  vs  $\overline{D_N^2}^{1/2}$

4b Se fasit for H87 4b

4c Se fasit for H87 4c

4d

Mobiliteten  $\mu = \frac{D}{kT} = \frac{l}{6\pi\eta r}$

$D = \frac{l^2}{2\tau}$   $\mu$  defineres ved relasjonen  $\overline{v} = \mu F$

der  $\overline{v}$  er middlere hastighet og F en ytre kraft

De øvrige symbolene står for:

D diffusjonskonstanten

k Boltzmanns konstant

T temperatur (Kelvin)

l veskens viskositet

r partikkelens radius

$\overline{v}$  middlere fri vei-lengde

$\tau$  middlere tid mellom kollisjoner.



2d forts

Introduer  $\Theta_r \equiv \frac{h^2}{2Ik}$  (den karakteristiske temperatur for rotasjon)

$$\bar{N}_l = \frac{N}{Z_{rot}} (2l+1) e^{-l(l+1) \frac{\Theta_r}{T}} \quad \text{der } Z_{rot} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-l(l+1) \frac{\Theta_r}{T}}$$

2e

Når  $T \gg \Theta_r$  kan vi i god tilnærming la  $(2l+1) \rightarrow 2l$  og  $(l(l+1)) \rightarrow l^2$  og integrere over en kontinuerlig variabel  $l$  istedet for å summere over en diskret  $l$ . Da blir

$$Z_{rot} = \int_0^{\infty} 2l e^{-l^2 \frac{\Theta_r}{T}} dl, \quad \text{stikker variabel } y = e^{-\frac{\Theta_r}{T} l^2}$$

$$\rightarrow dy = -2 \frac{\Theta_r}{T} l e^{-\frac{\Theta_r}{T} l^2} dl$$

$$Z_{rot} = - \frac{T}{\Theta_r} \int_1^0 dy = - \frac{T}{\Theta_r} [0-1] = \frac{T}{\Theta_r} \quad \text{når } \frac{T}{\Theta_r} \gg 1$$

2f

Fra a)  $E = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z$  anvendt på rotasjons-partisjonen i grensen  $T/\Theta_r \gg 1$  gir

$$E_{rot} = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_{rot} = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{T}{\Theta_r} = NkT^2 \frac{1}{T} \frac{1}{\Theta_r} = NkT$$

2g

$$\text{Gassens indre energi } E(T) = E_{tr}(T) + E_{rot}(T) = \frac{3}{2} NkT + NkT = \frac{5}{2} NkT$$

$$\text{Varmekapasiteten ved konstant volum: } C_V = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$$

Slik at  $C_V = \frac{5}{2} Nk$  for hele gassen

2h

$$Z_{vib} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_{vib}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+1) \frac{h\nu}{kT}} \quad \text{setter } \theta_v = \frac{h\nu}{kT}$$

$$Z_{vib} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+1) \frac{\theta_v}{T}} = e^{-\frac{\theta_v}{2T}} \sum_{n=0}^{\infty} \left( e^{-\frac{\theta_v}{T}} \right)^n$$

$$Z_{vib} = \frac{e^{-\frac{\theta_v}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\theta_v}{T}}}$$

2i

$$E_{vib} = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_{vib} = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[ -\frac{\theta_v}{2T} - \ln(1 - e^{-\theta_v/T}) \right]$$

$$= NkT^2 \left[ \frac{\theta_v}{2T^2} + \frac{e^{-\theta_v/T}}{1 - e^{-\theta_v/T}} \left( \frac{\theta_v}{T^2} \right) \right]$$

$$= Nk\theta_v \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\theta_v/T} - 1} \right]$$

2i forts

Når  $\theta_v \ll T$  er  $e^{\theta_v/T} \approx (1 + \frac{\theta_v}{T} + \frac{1}{2}(\frac{\theta_v}{T})^2 + \frac{1}{3!}(\frac{\theta_v}{T})^3 + \dots)$

og  $e^{-\theta_v/T} \approx \frac{\theta_v}{T} + \frac{1}{2}(\frac{\theta_v}{T})^2 + \frac{1}{6}(\frac{\theta_v}{T})^3 = \frac{\theta_v}{T} [1 + \frac{1}{2} \frac{\theta_v}{T} + \frac{1}{6}(\frac{\theta_v}{T})^2]$

da blir

$$\frac{1}{e^{\theta_v/T} - 1} \approx \frac{T/\theta_v}{1 + \frac{1}{2} \frac{\theta_v}{T} + \frac{1}{6}(\frac{\theta_v}{T})^2}$$

setter  $x = \frac{1}{2} \frac{\theta_v}{T} + \frac{1}{6}(\frac{\theta_v}{T})^2$   
og rekke utvikler  $\frac{1}{1+x}$

$$\frac{1}{1+x} \approx 1 - x + x^2 - \dots$$
 (innsatt for x)

$$= 1 - [\frac{1}{2} \frac{\theta_v}{T} + \frac{1}{6}(\frac{\theta_v}{T})^2] + [\frac{1}{2} \frac{\theta_v}{T} + \frac{1}{6}(\frac{\theta_v}{T})^2]^2$$

$$= 1 - \frac{1}{2} \frac{\theta_v}{T} - \frac{1}{6}(\frac{\theta_v}{T})^2 + \frac{1}{4}(\frac{\theta_v}{T})^2 + \frac{1}{2} \frac{1}{6}(\frac{\theta_v}{T})^3 + \frac{1}{36}(\frac{\theta_v}{T})^4$$

ignorerer disse

$$\approx 1 - \frac{1}{2} \frac{\theta_v}{T} + \frac{2}{24}(\frac{\theta_v}{T})^2$$

Vi får nå:  $E_{vib} \approx Nk\theta_v [\frac{1}{2} + \frac{T}{\theta_v} (1 - \frac{1}{2} \frac{\theta_v}{T} + \frac{1}{12}(\frac{\theta_v}{T})^2)]$

$$= Nk\theta_v [\frac{T}{\theta_v} + \frac{1}{12} \frac{\theta_v}{T}]$$

$$= \underline{\underline{NkT [1 + \frac{1}{12} \frac{\theta_v^2}{T^2}]}} \text{ g.e.d.}$$

Swigge: Bimolekylær reaksjon  
1/2 mol per liter reaktant  $\rightarrow$  1/4 mol per liter produkt  
da ligger molekyl i g

2i forts

Gasens varmekapasitet i grenen  $T \gg \theta_v$  og når vi blir tar med 1 ordens ledd i T:

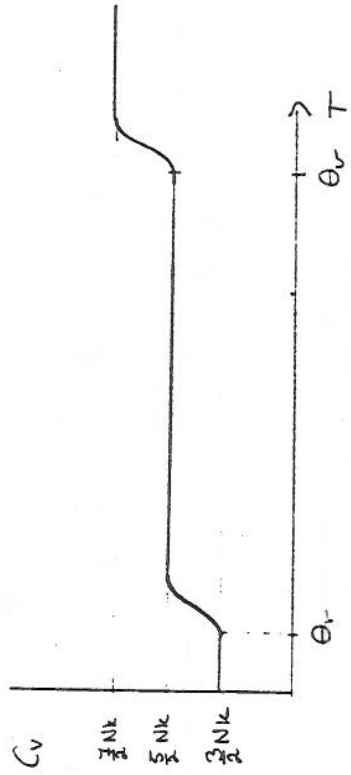
(fra g)

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v = \frac{\partial}{\partial T} (E_{tr}(T) + E_{rot}(T) + E_{vib}(T))$$
$$= \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{3}{2} NkT + NkT + NkT\right) = \underline{\underline{\frac{7}{2} Nk}}$$

Swigge: Bimolekylær reaksjon

2j

Varmekapasiteten for en diatomisk gass vil øke i trinn på  $Nk$  ved temperaturen  $\theta_r$  og  $\theta_v$



$\theta_r = 85,5 \text{ K}$  og  $\theta_v = 6140 \text{ K}$  for  $\text{H}_2$ -gass

Oppgave 3 (a og b er felles for FYS114 og FYS104)

3a Fermioner er partikler som følger Paulis eksklusjonsprinsipp, dvs at det maksimale kan være én partikkel pr. kvantetilstand.

I statistisk mekanikk kan det formuleres slik:

- Det kan maksimalt være et fermion pr. mikrocelle i faserommet.

Entropien  $S = k \ln W_{\max} = k \ln \prod_i W_i$ . Produktet over  $i$  er et produkt over alle mikroceller i faserommet.

Fer.fermioner:  $W_i = \frac{\omega_i (\omega_i - 1) \dots (\omega_i - N_i + 1)}{N_i!} = \frac{\omega_i!}{N_i! (\omega_i - N_i)!}$

der  $W_i$  er antall distinkte konfigurasjoner når  $N_i$  identiske fermioner skal fordeles på  $\omega_i$  mikroceller i mikrocelle  $i$ .

$S = k \ln \prod_i \frac{\omega_i!}{N_i! (\omega_i - N_i)!} = k \sum_i \ln \frac{\omega_i!}{N_i! (\omega_i - N_i)!}$  brukes Stirling,

$S = k \sum_i \omega_i \ln \omega_i - \omega_i - N_i \ln N_i + N_i - (\omega_i - N_i) \ln (\omega_i - N_i) + (\omega_i - N_i)$

$= k \sum_i \omega_i \left[ \ln \omega_i - \frac{N_i}{\omega_i} - (1 - \frac{N_i}{\omega_i}) \ln \omega_i (1 - \frac{N_i}{\omega_i}) \right]$  setter  $n_i = \frac{N_i}{\omega_i}$

$n_i$  er bevegelsesenssynlig heften.

3a forts.

$$S = k \sum_i \omega_i \left[ \ln \omega_i - n_i \ln N_i - (1 - n_i) \ln \omega_i - (1 - n_i) \ln (1 - n_i) \right]$$

$$= -k \sum_i \omega_i \left[ n_i \ln \frac{N_i}{\omega_i} + (1 - n_i) \ln (1 - n_i) \right]$$

$$= -k \sum_i \omega_i \left[ n_i \ln n_i + (1 - n_i) \ln (1 - n_i) \right] \text{ ved}$$

Formelen for den mest sannsynlige  $\bar{n}_i$  vises ovenfor ved Lagrange multiplikator-metode som hos Feder s.170 eller som følger:

Systemet har konstant partikkelstall  $N$  og energi  $E$ , dvs  $\delta N = 0 = \sum_i \delta N_i = \sum_i \omega_i \delta n_i$  og  $\delta E = 0 = \sum_i \epsilon_i \delta N_i = \sum_i \epsilon_i \omega_i \delta n_i$

I likevekt skal entropien være maksimal og da er  $n_i = \bar{n}_i$ . Betrakter verdier av  $n_i$  som ligger litt unna de verdier  $\bar{n}_i$  som maksimiserer entropien:  $n_i = \bar{n}_i + \delta n_i$

I maksimum skal 1.ordens leddet i  $\delta n_i$  være 0 og 2.ordens leddet i  $\delta n_i < 0$ .

Setter inn  $n_i = \bar{n}_i + \delta n_i$  i  $S$ :

$S = -k \sum_i \omega_i \left[ (\bar{n}_i + \delta n_i) \ln (\bar{n}_i + \delta n_i) + (1 - \bar{n}_i - \delta n_i) \ln (1 - \bar{n}_i - \delta n_i) \right]$

3a forts

$$S = -k \sum_i \omega_i \left[ \bar{n}_i \ln \bar{n}_i + \bar{n}_i \ln \left( 1 + \frac{\delta n_i}{\bar{n}_i} \right) + \delta n_i \ln \bar{n}_i + \delta n_i \ln \left( 1 + \frac{\delta n_i}{\bar{n}_i} \right) \right]$$

$$+ (1 - \bar{n}_i) \ln(1 - \bar{n}_i) + (1 - \bar{n}_i) \ln \left( 1 - \frac{\delta n_i}{1 - \bar{n}_i} \right) - \delta n_i \ln(1 - \bar{n}_i) - \delta n_i \ln \left( 1 - \frac{\delta n_i}{1 - \bar{n}_i} \right)$$

brukes rekkevideregning  $\ln(1+x) = x - \frac{1}{2}x^2 + \dots$  for  $|x| < 1$  til 2. orden:

$$S = -k \sum_i \omega_i \left[ \bar{n}_i \ln \bar{n}_i + (1 - \bar{n}_i) \ln(1 - \bar{n}_i) + \delta n_i (\ln \bar{n}_i - \ln(1 - \bar{n}_i)) + \frac{1}{2} \frac{\delta^2 n_i}{\bar{n}_i} + \frac{1}{2} \frac{\delta^2 n_i}{1 - \bar{n}_i} \right]$$

2. ordensleddet  $-k \left( \frac{1}{2} \frac{\delta^2 n_i}{\bar{n}_i} + \frac{1}{2} \frac{\delta^2 n_i}{1 - \bar{n}_i} \right) < 0$

! maksimum må 1. ordens leddet i  $\delta n_i$  være null:

$$\sum_i \omega_i \delta n_i (\ln \bar{n}_i - \ln(1 - \bar{n}_i)) = 0 \quad \text{①}$$

Hvor foringene på partikkel tall  $\delta N = 0$  og energi  $\delta E = 0$  gir ved en linearkombinasjon ( $\alpha$  og  $-\beta$  tilfelling valgte tall).

$$\alpha \sum_i \omega_i \delta n_i - \beta \sum_i \omega_i \epsilon_i \delta n_i = \sum_i \omega_i \delta n_i (\alpha - \beta \epsilon_i) = 0 \quad \text{②}$$

Kravene ① og ② må være konsistente. Da må vi ha

$$\ln \bar{n}_i - \ln(1 - \bar{n}_i) = \alpha - \beta \epsilon_i \Rightarrow$$

$$\frac{\bar{n}_i}{1 - \bar{n}_i} = e^{\alpha - \beta \epsilon_i} \Rightarrow \bar{n}_i = \frac{e^{\alpha - \beta \epsilon_i}}{1 + e^{\alpha - \beta \epsilon_i}} = \frac{1}{e^{\beta \epsilon_i - \alpha} + 1}$$

$\alpha$  må være dimensjonsløs, slik at  $\frac{\alpha}{\beta}$  for dimensjonen energi.

Defineres  $\epsilon_f = \frac{\alpha}{\beta}$ . Da er: 
$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \epsilon_f)} + 1}$$

3b

Translasjons energien  $\epsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

Tettheten av translasjonstilstander  $D(\epsilon)$  finnes av antall tilstander  $N(\epsilon)$  ved at  $D(\epsilon) = \frac{dN(\epsilon)}{d\epsilon}$

Antall translasjonstilstander  $N(\epsilon) = N(k) = \frac{1}{\Delta k} \frac{4}{3} \pi k^3$

Med periodiske grensebetingelser over et volum  $V = L^3$  er  $\Delta k = \left( \frac{2\pi}{L} \right)^3 = \left( \frac{2\pi}{V^{1/3}} \right)^3$

$\epsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Rightarrow k^3 = \left( \frac{2m\epsilon}{\hbar^2} \right)^{3/2}$  slik at

$$N(\epsilon) = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{3} \left( \frac{2m\epsilon}{\hbar^2} \right)^{3/2} = \frac{V}{6\pi^2} \left( \frac{2m\epsilon}{\hbar^2} \right)^{3/2}$$

Dette gir:

$$D(\epsilon) = \frac{dN(\epsilon)}{d\epsilon} = \frac{V}{6\pi^2} \frac{3}{2} \left( \frac{2m\epsilon}{\hbar^2} \right)^{1/2} \cdot \frac{2m}{\hbar^2}$$

$$= \frac{V}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2}$$

Kun FYS114

3c

Massevirkningsloven mellom konsentrasjonen av hull ( $p$ ) og konsentrasjonen av elektroner ( $n$ ):

$$n \cdot p = K = 0.90 \cdot 10^{29} \text{ m}^{-6}$$

3c (FYS114) forts

Når  $n = 10^{21} \text{ m}^{-3}$  blir konsentrasjonen av hull:

$$p = \frac{K}{n} = 9,0 \cdot 10^7 \text{ m}^{-3}$$

1 en helt ren halvleder, dvs udopet halvleder med intrinsisk oppførsel er

$$p = n = \sqrt{K} = (0,90 \cdot 10^{29} \text{ m}^{-6})^{1/2} = 3,0 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-3}$$

3d (FYS114)

Konsentrasjonen av negative ledningsbærere  $n$  er:

$$n = \frac{N_c}{V} = \frac{1}{V} \int_{E_g}^{\infty} D_c(E) f(E, \epsilon, T) dE$$

der

$N_c$  er antall negative ledningsbærere,  $V$  halvleders volum,

$D_c(E) = 2 D(E)$  er tettheten av énpartikkeltilstander og

der vi skriver  $f(E, \epsilon, T)$  for  $\bar{n}_i(E, \epsilon, T) = \frac{1}{e^{(E-E_f)/kT} + 1}$  (for  $i$  omgir

frivillig med  $n = \frac{N_c}{V}$ ) for beregningsmessig helene av elektron-tilstander.

Ved romtemperatur er  $kT \approx 0,025 \text{ eV}$  mens  $E - E_f \approx 2,0 \text{ eV}$

så at  $e^{(E-E_f)/kT} \gg 1$

3d (FYS114) forts

Da er  $f(E, \epsilon, T) = \frac{1}{e^{(E-E_f)/kT} + 1} \approx e^{-(E-E_f)/kT}$

$$n = \frac{1}{V} \int_{E_g}^{\infty} 2 \frac{V}{4\pi^2} \left( \frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} e^{-(E-E_f)/kT} dE$$

$$= \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{(E_f-E_g)/kT} \int_0^{\infty} E^{1/2} e^{-E/kT} dE$$

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{(E_f-E_g)/kT} \cdot 2 \int_0^{\infty} x^2 e^{-\beta x^2} dx$$

$$= \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{(E_f-E_g)/kT} \cdot 2 \left( \frac{\sqrt{\pi}}{2} \right) \int_0^{\infty} e^{-\beta x^2} dx$$

$$= \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{(E_f-E_g)/kT} (-2) \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{1}{\sqrt{\beta}}$$

$$= \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{(E_f-E_g)/kT} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \beta^{-3/2}$$

$$= 2 \left( \frac{2\pi m_e kT}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{(E_f-E_g)/kT}$$

? bør være  $E_f - E_c$  ikke  $E_f - E_g$

OK når 0 part. velges topp av valensband

Tilsvarende blir konsentrasjonen av hull  $p$ :

$$p = \frac{N_h}{V} = \frac{1}{V} \int_{-\infty}^0 D_h(\epsilon) f_h(\epsilon, \epsilon_F, T) d\epsilon$$

der  $N_h$  er antall hull i volumet  $V$ ,  $D_h(\epsilon) = 2D(\epsilon)$

er tettheten av enpartikkeltilstander og der

$f_h(\epsilon, \epsilon_F, T) = 1 - f(\epsilon, \epsilon_F, T)$  er besetnings sannsynligheten for hull-tilstander.

Nullnivået for energien er valgt ved toppen av valens-

bandet i disse regningene slik at  $\epsilon < 0$  og

dermed også  $\epsilon - \epsilon_F < 0$ . Men  $|\epsilon - \epsilon_F| \gg kT$  som før

slik at  $e^{\frac{\epsilon - \epsilon_F}{kT}} \ll 1$ , da er  $f_h = 1 - f = 1 - \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - \epsilon_F}{kT}} + 1}$

og  $f_h \approx 1 - (1 - e^{\frac{\epsilon - \epsilon_F}{kT}}) = e^{\frac{\epsilon - \epsilon_F}{kT}}$  Sette  $(1+x)^{-1} \approx 1-x$ .

$$p = \frac{1}{V} \int_{-\infty}^0 2 \frac{V}{4\pi^2} \left( \frac{2m_h}{\hbar^2} \right)^{3/2} (-\epsilon)^{1/2} e^{\frac{\epsilon - \epsilon_F}{kT}} d\epsilon \quad \text{sett } x^2 = -\epsilon$$

$$p = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_h}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\epsilon_F/kT} \int_{-\infty}^0 x^2 e^{-\beta x^2} dx$$

$$p = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_h}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\epsilon_F/kT} 2 \int_0^{\infty} \left( \frac{x}{\sqrt{\beta}} \right) e^{-\beta x^2} dx$$

$$= \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_h}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\epsilon_F/kT} 2 \left( -\frac{x}{\sqrt{\beta}} \right) \left( \frac{1}{2} \frac{\pi}{\sqrt{\beta}} \right)$$

$$= \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_h}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\epsilon_F/kT} \frac{1}{2} \sqrt{\pi} \beta^{-3/2}$$

$$= 2 \cdot \left( \frac{2\pi m_h kT}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\epsilon_F/kT}$$

Da er  $n.p = 2 \left( \frac{m_e kT}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} e^{(\epsilon_F - E_g)/kT} 2 \left( \frac{m_h kT}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\epsilon_F/kT}$

$$n.p = K = 4 \left( \frac{kT}{2\pi \hbar^2} \right)^3 (m_e m_h)^{3/2} e^{-E_g/kT}$$

Dette stemmer overens med formelen

$$K = \alpha T^3 e^{-E_g/kT} \quad \alpha =$$

$$\alpha = 4 \left[ \frac{k}{2\pi \hbar^2} (m_e m_h)^{1/2} \right]^3$$

Beregnar  $K$  etter uttrykket for  $n_p$  i 3d) med

$$m_e = 0,2 \text{ m og } m_h = 0,4 \text{ m.}$$

$$\begin{aligned} \text{Når } T = 300 \text{ K er } kT &= 300 \text{ K} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} = 4,14 \cdot 10^{-21} \text{ J} \\ &= 2,58 \cdot 10^{-2} \text{ eV} \end{aligned}$$

$$2\pi\hbar^2 = 2\pi (1,055 \cdot 10^{-34} \text{ J s})^2 = 6,99 \cdot 10^{-68} \text{ J}^2 \text{ s}^2$$

$$m_e \cdot m_h = 0,08 \text{ m}^2 = 8 \cdot 10^{-2} (9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg})^2 = 6,64 \cdot 10^{-62} \text{ kg}^2$$

$$(m_e m_h)^{1/2} = 2,58 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$$

$$\left[ \frac{kT}{2\pi\hbar^2} (m_e m_h)^{1/2} \right] = \frac{4,14 \cdot 10^{-21} \text{ J}}{6,99 \cdot 10^{-68} \text{ J}^2 \text{ s}^2} \cdot 2,58 \cdot 10^{-31} \text{ kg} = 1,53 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$$

$$4 \left[ \frac{kT}{2\pi\hbar^2} (m_e m_h)^{1/2} \right]^3 = 4 \cdot (1,53 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2})^3 = 1,43 \cdot 10^{49} \text{ m}^{-6}$$

$$E_g/kT = \frac{1,2 \text{ eV}}{2,58 \cdot 10^{-2} \text{ eV}} = 46,5$$

$$e^{-E_g/kT} = e^{-46,5} = 6,31 \cdot 10^{-21}$$

$$\begin{aligned} K &= 4 \left[ \frac{kT}{2\pi\hbar^2} (m_e m_h)^{1/2} \right]^3 e^{-E_g/kT} = 1,43 \cdot 10^{49} \text{ m}^{-6} \cdot 6,31 \cdot 10^{-21} \\ &= 9,01 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-6} \end{aligned}$$

Oppgave 3a) definerte vi  $\epsilon_F \equiv \frac{\alpha}{\beta}$ . I resten av

denne oppgaven skriver vi  $\epsilon_F = \mu$ .

Når  $\bar{n}_i = \frac{N_i}{\omega_i} \ll 1$ : dvs i grensen meget lave besetningsstall kommer vi i den klassiske grensen (se Føder s.165 og s.164) der

$$\bar{n}_i = e^{-\epsilon_i/kT} \alpha = e^{-\epsilon_i/kT}$$

$$\text{hvis vi} \quad \bar{n}_i = \frac{N_i}{\omega_i} \quad \text{så er} \quad N_i = \omega_i e^{-\epsilon_i/kT}$$

og det totale partikkelstall  $N = \sum_i N_i = \alpha \sum_i \omega_i e^{-\epsilon_i/kT}$

$$\text{Så er det vi må ha} \quad \alpha = \frac{N}{\sum_i \omega_i e^{-\epsilon_i/kT}} = \frac{N}{Z} \quad (1)$$

der  $Z = \sum_i \omega_i e^{-\epsilon_i/kT}$  er partisyonsfunksjonen for en partikkel i gassen.

$$\text{Av relasjon (1)} \quad e^{\alpha} = e^{-\mu/kT} = \frac{N}{Z} \Rightarrow \mu/kT = \ln \frac{N}{Z} \quad (2)$$

Her finne  $Z$  som funksjon av  $N, V, T$

Partikkelens energi  $\epsilon_i = \frac{p_i^2}{2m} + U(r_i)$ , antar at  $U(r_i) = 0$

i alle posisjoner  $r_i$ .

3c (FYS104) forts

$\omega_i = \frac{\Omega_i}{h^3}$  ; kontinuums-beskrivelse  $\frac{\Omega_i}{h^3} \rightarrow \frac{dV dV_p}{h^3}$

og  $\sum_i \omega_i \rightarrow \int \frac{dV dV_p}{h^3}$  slik at

$Z = \frac{1}{h^3} \int dV \int_{-\infty}^{\infty} dV_p e^{-\frac{p^2}{2m kT}}$  ; denne beskrivelse

$Z = \frac{V}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} dp_z e^{-\frac{1}{2m kT} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}$

$= \frac{V}{h^3} \left( \int_{-\infty}^{\infty} dp_x e^{-\frac{p_x^2}{2m kT}} \right)^3 = \frac{V}{h^3} \sqrt{2\pi m kT}^3$

$\left( \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \right)$  Definer  $V_F(T) = \left( \frac{h^2}{2\pi m kT} \right)^{3/2}$

da er  $Z = \frac{V}{V_F(T)}$

Det kemiske potensial  $\mu(N, V, T) = kT \ln \frac{N}{Z}$

$= kT \ln \frac{N V_F(T)}{V}$

eller relation (2)

3c (FYS104) forts

Termodynamisk kan vi definere kemiske potensial

$\mu$  pi tre frie ekvivalente meter:

$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V}$  ,  $\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{P, T}$  ,  $\mu = -T \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V}$

(eller  $\mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S, V}$ )

3d (FYS104)

En partikkel—

partitionsfunktioner for krystallen  $Z_{kr} = \sum_n e^{-\beta \epsilon_n}$

der  $\epsilon_n = -E_B + \hbar \omega \left( n + \frac{3}{2} \right)$  .  $n = n_x + n_y + n_z$  . og  $E_B$  er bindingsenergien.

$Z_{kr} = e^{\beta E_B} \sum_{n_x, n_y, n_z} e^{-\beta \hbar \omega \left[ \left( n_x + \frac{1}{2} \right) + \left( n_y + \frac{1}{2} \right) + \left( n_z + \frac{1}{2} \right) \right]}$

$= e^{\beta E_B} \left[ \sum_{n_x} e^{-\beta \hbar \omega \left( n_x + \frac{1}{2} \right)} \right]^3 = e^{\beta E_B} Z_U$  der

$Z_U = \left( \frac{kT}{\hbar \omega} \right)^3$  for  $T \gg \frac{\hbar \omega}{k}$



I oppgave 2h fant vi at summen  $\sum_{n_x} e^{-\beta \hbar \omega (n_x + 1/2)}$

$$= \frac{e^{-\beta \hbar \omega / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega / 2} - e^{-\beta \hbar \omega / 2}} = \frac{1}{2 \sinh \frac{\beta \hbar \omega}{2}}$$

Relleventviklar  $\sinh x = x + \frac{1}{3!} x^3 + \dots \approx x$  for  $x \ll 1$

For  $T \gg \Theta_D$  vil  $\frac{\Theta_D}{2T} \ll 1$  slik at

$$\sum_{n_x} \dots \approx \frac{1}{2 \cdot \frac{\Theta_D}{2T}} = \frac{T}{\Theta_D} \text{ slik at } Z_U = \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \text{ og}$$

$$Z_{kr} = e^{\beta \epsilon_0} \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \quad (\Theta_D \text{ er definert som: } 2\hbar \Theta_D = \frac{\hbar \omega}{k})$$

Dette beviset hører ikke med til besvarelsen }.

Middlere antall atomer i energinivå  $n$  i krysstallet:

$$\bar{N}_n = N_c e^{\alpha_c} e^{-\beta \epsilon_n} \text{ der } N_c \text{ er antall atomer}$$

i krysstallet.

For gassfasen har vi enpartikkel partisijonsfunksjonen

$$Z_g = \sum_i w_i e^{-\beta \epsilon_i} \text{ (som i 3c)} \text{ og midlere bestrøingsstall}$$

$$\bar{N}_i = w_i e^{\alpha_g} e^{-\beta \epsilon_i}$$

Når gass og krysstall er i likevekt med hverandre må  $\beta$  i de to uttrykkene for  $\bar{N}_n$  og  $\bar{N}_i$  være like og

totalt partikkelstall  $N = N_c + N_g$  og total energi  $E = E_c + E_g$  må være bevart

$N_g$  og  $E_g$  er hhv totalt partikkelstall og total energi for gassen.  $E_c$  er total energi for krysstallet

$$N_c \text{ må } N_c = \sum_n \bar{N}_n = \sum_n N_c e^{\alpha_c} e^{-\beta \epsilon_n}$$

$$= N_c e^{\alpha_c} \sum_n e^{-\beta \epsilon_n} = N_c e^{\alpha_c} Z_{kr}$$

$$\Rightarrow e^{\alpha_c} = \frac{1}{Z_{kr}} = \frac{e^{-\beta E_0}}{Z_U} \Rightarrow \mu_c = -E_0 - kT \ln \left(\frac{kT}{\hbar \omega}\right)^3$$

Tilsvarende må  $N_g = \sum_i \bar{N}_i = e^{\alpha_g} \cdot \sum_i w_i e^{-\beta \epsilon_i} \Rightarrow$

$$e^{\alpha_g} = \frac{N_g}{Z_g}$$

I likevekt må vi ha at  $\mu_g = \mu_c$  (dette er ekvivalent med kravet  $\mu_g = \mu_c$ ) eller at  $e^{\alpha_g} = e^{\alpha_c} \Rightarrow$

$$\frac{N_g}{Z_g} = \frac{e^{-\beta E_0}}{Z_U} \text{ Fra 3c (Fys104) } Z_g = \frac{V}{V_f(T)}$$

3d (Fvs10x1) forts

Skil at

$$\frac{N_g V_f(T)}{V} = \frac{e^{-\beta E_0}}{Z_U} \Rightarrow$$

$$\frac{N_g}{V} = \frac{P}{kT} = \frac{e^{-\beta E_0}}{V_f(T) Z_U} \Rightarrow$$

$$P = kT \left( \frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} \left( \frac{h\nu}{kT} \right)^3 e^{-E_0/kT}$$

f.e.d.

Per krysstallens demptrykt.

### Oppgave 4

4a. (FYS114) (Se Løses kompendium s. 13 ff)

Når et N-dopt område og et P-dopt område i en halvleder møtes i et plan, er det en PN-avgang. I N-området ligger fermi-nivået (dvs det kinetiske potensial  $\mu_N$ ) noe høyere enn i P-området (dvs det kinetiske potensial  $\mu_P$ ). Derfor oppstår en ulikehet av energi-greper. Derfor oppstår en ulikehet av overgangen, siden en likevekts kjemisk potensial er et lite kinetisk potensial. I området nær overgangen vil elektronene i N-området undertrykke P-området og dermed besette ledige akseptor-nivåer eller annihilere med hull. På N-siden oppstår mange p-elektroner, på P-siden mange p-hull (depletion).

H88 #30/4.5-25

4a. (FYS114) forts

Dette medfører også en oppbygging av positiv ladning på N-siden og negativ ladning på P-siden, slik at det bygges opp et dipolskilt rundt overgangen med tilsvarende elektriske felt og potensial-forskjell. Når potensialforskjellen  $\Delta V$  er så stor at

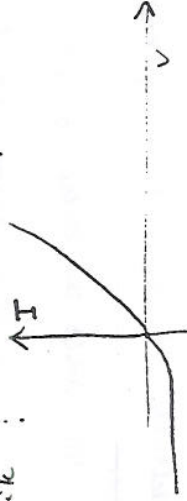
$$e \Delta V = (E_N - E_P) \text{ opphever ladnings-tilsmaltingen}$$

for N-til P-siden.

PN-overgangen har barriereegenskaper, siden barrieret av ladningsbærene i depleksjonssonen fører til at de store felt som følger med dipolskiltets feltetning (for N mot P) vil bremse elektronene fra overgangen inn i N-dopt materiale og hull fra overgangen inn i P-dopt materiale. Det er bare termisk elektriske elektron-hull-pa-igjen i depleksjonssonen slik at strømmen  $j = e^{-E_0/kT} \cdot j$  er uavhengig av ytre felt  $E$ .

Et pålagt ytre felt i motsatt retning (for P mot N) setti det opp strømmen slik at hull og elektroner møtes i overgangen og kan annihilere, og oppbygging av ladning smuldrer. Når oppstår en strøm  $j = j(E, n, P)$ .

Strøm-spennings karakteristikk for en PN overgang blir omtrent slik:



H88 #4 526

### Oppgave 1 (FYS114.H90)

1.a) Vi kaster kron og mynt og får igjen med Bernoulli (-den store mynkaster-) å gjøre. Sannsynligheten  $P_N(K)$  for  $K$  kron på  $N$  kast er da gitt ved:

$$P_N(K) = \binom{N}{K} p^K q^{N-K}$$

midlere antall kron finnes da på flg. vis

$$\bar{K} = \sum_{K=0}^N K P_N(K) = \sum_{K=0}^N \binom{N}{K} p^K q^{N-K} = p \frac{d}{dp} \sum_{K=0}^N \binom{N}{K} p^K q^{N-K} = p \frac{d}{dp} (p+q)^N = pN$$

der vi har brukt at  $\sum_{K=0}^N \binom{N}{K} p^K q^{N-K} = (p+q)^N$

1.b)

Kall etterspurte sannsynlighet  $P_L$ . Da er

$$P_L = \begin{cases} P_N(N/2) & \dots & N \text{ er liketall} \\ 0 & \dots & \text{ellers} \end{cases}$$

1.c)

La oss skrive ett bestemt utfall av forsøket som 'mikrotilstanden'  $1 k m k k m k >$  der vi totalt har  $N$  kast hvorav  $K$  er kron. Sannsynligheten for én slik forsøk serie er  $p^K \cdot q^{N-K}$ . Vi ser så på antall måter å realisere en 'makrotilstand' med samme antall elementer: Siden forsøket er avsluttet når en har fått  $K$  kron, er alltid det siste kastet kron. Utfallet av det siste kast er altså alltid gitt. Vi har derfor  $N-1$  utfall som kan permuteres. Av disse skaper permutering av rekkefølgen av de  $N-K$  utfallene med mynt ingen ny situasjon. En permutering av de  $K-1$  utfallene med kron skaper heller ikke adskillelige situasjoner. Altså blir antall måter å realisere en 'makrotilstand' på.

$$W = \frac{(N-1)!}{(K-1)! (N-K)!} = \frac{K}{N} \binom{N}{K}$$

Den etterspurte sannsynligheten blir da

$$P_K(N) = W \cdot p^K \cdot q^{N-K} = \frac{K}{N} P_N(K) = \frac{K}{N} \binom{N}{K} p^K \cdot q^{N-K}$$

1.d)

Fra oppg.c og oppgitt hint fåes:

$$\sum_{N=K}^{\infty} \frac{K}{N} \binom{N}{K} p^K \cdot q^{N-K} = p^K \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \binom{n+K-1}{K-1} q^n = \frac{p^K}{p^{K-1} q^{K-1}} = \frac{1}{q} \quad \text{QED}$$

Her har vi foretatt substitusjonen  $n=N-K$  og benyttet at  $p=1-q$ .

1.e)

Fra oppg.c) og oppgitt hint fåes:

$$\bar{N} = \sum_{N=K}^{\infty} N \binom{N}{K} p^K \cdot q^{N-K} = K \cdot p^K \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \binom{n+K}{K} q^n = \frac{K p^K}{(1-q)^{K+1}} = \frac{K}{p}$$

(Dette er hva vi ville gjettet på siden i Bernoulli "experimentet" fant vi  $\bar{K} = pN$ )

### Oppgave 2 (FYS114.H90)

2.a) Se læreboka.

Gassen til venstre "puffer"  $N$  molekyler gjennom plugg og utfører arbeid  $p_1 V_1$ . Etter gjennomgang av plugg utfører disse  $N$  molekyler et arbeid på gassen til høyre lik  $p_2 V_2$

Iste Hovedsetning med krav om varmeisolasjon gir nå for prosessen:

$$\Delta Q = 0 = \Delta E + \Delta W \Rightarrow \Delta E = -\Delta W \Leftrightarrow E_2 - E_1 = -W_2 + W_1 \Leftrightarrow E_2 + p_2 V_2 = E_1 + p_1 V_1 \Leftrightarrow H_1 = H_2$$

Altså er entalpien konstant.

2.b)

Fra definisjonen av entalpi has

$$dH = dE + pdV + Vdp = TdS + Vdp \quad [2.b.1]$$

hvor Iste+2dre Hovedsetning er benyttet.

Vi skriver derfor  $H=H(p,S(T,p))=H(T,p)$ . Vi betrakter først  $TdS$  leddet i [2.b.1]:

$$TdS(T,p) = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + T \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_p dp = C_p dT + T \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_p dp \quad [2.b.2]$$

Fra [2.b.1] og [2.b.2] fås da

$$dH = C_p dT + T \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_p dp \quad [2.b.3]$$

2.c)

Vi setter  $dH = 0$  i likning [2.b.3] og får

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \frac{1}{C_p} \left( T \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V \right) = \frac{V}{C_p} \left( - \frac{T}{V} \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T - 1 \right) \quad [2.c.1]$$

Vi trenger så  $\frac{\partial S}{\partial p}$  uttrykt ved  $\frac{\partial V}{\partial T}$

Betrakter Gibbs fri energi:  $G = E - TS + pV$ , differensialet  $dG$  blir nå:

$$dG = dE - SdT - TdS + pdV + Vdp \quad [2.c.2]$$

Setter her inn Iste+2ndre H. setning:  $TdS = dE + pdV$ , og får

$$dG = -SdT + Vdp \quad [2.c.3]$$

Da er:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad \text{og} \quad \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \quad [2.c.4 \text{ a,b}]$$

Vi kan nå danne oss Maxwell relasjonen:

$$\frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T$$

setter her inn fra [2.c.4] og får:

$$\frac{\partial}{\partial p} (-S)_T = - \frac{\partial}{\partial T} (V)_p \quad [2.c.6]$$

Setter vi [2.c.6] inn i [2.c.1] får vi:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{V}{C_p} \left( \frac{T}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - 1 \right) = \mu_{JT} \quad \text{QED}$$

2.d)

For ideell gasslikning  $pV=NkT$  fås  $\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{Nk}{p}$ , settes dette inn i [2.c.6] fås

$$\mu_{JT} = \frac{V}{C_p} \left( \frac{T}{V} \frac{Mk}{p} - 1 \right) = \frac{V}{C_p} (1-1) = 0, \text{ QED} \quad [2.d.1]$$

2.e)

Av den oppgitte Van der Waal's likning fås:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = \frac{1}{R} \left( p + \frac{a}{V^2} - \frac{2a(V-b)}{V^3} \right) = \frac{1}{R} \left( \frac{RT}{V-b} - \frac{2a(V-b)}{V^3} \right) = \frac{1}{RV(V-b)} \left( RTV - 2a \left( 1 - \frac{b}{V} \right)^2 \right)$$

Setter inn den inverse av denne i [2.c.6] og får

$$\mu_{JT} = \frac{V}{C_p} \left( \frac{T}{RV(V-b)} - 1 \right) = \frac{V}{C_p} \left( \frac{2a \left( 1 - \frac{b}{V} \right)^2 - RTb}{RTV - 2a \left( 1 - \frac{b}{V} \right)^2} \right), \text{ QED}$$

2.f)

Ved innsetting av oppgitte verdier for N<sub>2</sub> gass i uttrykket T<sub>c</sub>=2a/Rb fås T<sub>c</sub>=645K

2.g)

Van der Waal likningen skrives som

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad [2.g.1]$$

Vi danner oss den volum deriverte

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = -\frac{V}{(V-b)^2} \left( RTV - 2a \left( 1 - \frac{b}{V} \right)^2 \right) = -1 \times \text{pos.} \times \text{Nevner}$$

Der "pos." er et positivt uttrykk og "Nevner" er nevneren i uttrykket for μ<sub>JT</sub>

Kompressibiliteten er nå

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T^{-1} = 1 \times \text{pos.} \times 1 / \text{Nevner}$$

altså vil vi ha: Hvis nevneren er positiv er kompressibiliteten positiv.

Kompressibiliteten til et homogent og termodynamisk stabilt system vil være større enn null fordi:

Dette er i overensstemmelse med Le Chatelier's prinsipp. Et system som utsettes for en ytre forandring vil forsøke å motsette seg denne forandring. Dersom en trykker et system/legeme sammen (ΔV<0) vil trykket øke(Δp>0), Altså motsetter systemet seg forandringen og kompressibiliteten er positiv. (Var ikke det tilfelle ville en tilfeldig fluktusjon føre til at systemet /legemet enten eksploderte eller imploderte. Vi ville ikke ha en stabil likevekt)

En rekkentvikling av entropien kan også benyttes for å vise dette.

### Oppgave 3. (FYS114.H.90)

3.a)

Vi tenker oss at universet (indeks u) kan deles i det systemet vi betrakter(ingen indeks) og et reservoar(index 0)

Vi har at entropien er additiv og

$$S_u = S + S_0 \quad [3.a.1]$$

Betrakter nå oppheving av indre føringer og ser på avvik (Δ), da vil vi ha

$$\Delta S_u = \Delta S + \Delta S_0 \geq 0 \quad [3.a.2]$$

Dette kravet kommer fra at S er maksimal i likevekt. Betrakter vi nå en varmemengde som absorberes i systemet vil vi ha:

$$\Delta S_0 = \frac{\Delta Q_0}{T_0} = -\frac{\Delta Q}{T_0} \quad [3.a.3]$$

Fra 1ste hovedsetning har vi:

$$\Delta Q = \Delta E + p\Delta V \stackrel{V=\text{konst}}{=} \Delta E \quad [3.a.4]$$

Kombineres nå [3.a.4] og [3.a.3] og settes inn i [3.a.2] fås:

$$\Delta S_u = \Delta S - \frac{\Delta E}{T_0} \geq 0 \Rightarrow \Delta E - T_0 \Delta S \leq 0 \quad [3.a.5]$$

Med F=E-T<sub>0</sub>S ser vi fra [3.5.a] at F er minimal i likevekt QED

3.b)

Fra definisjon av Helholz fri energi F=E-TS har vi

$$dF=dE-TdS-SdT$$

Setter inn 1ste + 2ndre hovedsetning : TdS=dE+pdV+μdN , og får

$$dF=dE-dE-pdV+\mu dN-SdT=-pdV+\mu dN-SdT \quad [3.b.0]$$

vi ser da at F=F(V,T,N) og

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T} ; S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} ; p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{N,T} \quad [3.b.1]$$

3.c)

Helholz fri energi er oppgitt som

$$F = -kT \ln \left( \frac{Z^N}{N!} \right) \quad \text{Vi setter inn fra Stirling's formel } \ln N! \approx N(\ln N - 1) \Rightarrow N! \approx N^N e^{-N}$$

$$F \approx NkT \ln \left( \frac{N}{Ze} \right)$$

Det kjemiske potensial finnes da fra [3.b.1] og ovenstående likn

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = kT \ln \left( \frac{N}{Ze} \right) + kT = kT \ln \left( \frac{N}{Ze} \right) + kT \ln \left( \frac{pV_F}{kT} \right) \quad [3.c.1]$$

3.d)

I likevekt er det kjemiske potensial i damp (ingen indeks) og kondensert fase (indeks c) lik.

Vi har altså  $\mu_c = \mu$

Benytter vi at det kjemiske potensial er lik Gibbs fri energi pr. partikkel fås

$$\mu_c = \frac{G_c}{N_c} = \frac{E_c}{N_c} - T \frac{S_c}{N_c} + p \frac{V_c}{N_c} = \epsilon_c - T s_c + p v_c \stackrel{p v_c \ll kT}{=} \epsilon_c - T s_c \quad [3.d.1]$$

Fra Termodynamikkens 2ndre H.setning kan vi sette  $T(s - s_c) = q$

Setter vi [3.d.2] inn i [3.d.1] fås

$$\epsilon_c = \mu_c + T s_c = \mu + T s_c = kT \ln \left( \frac{pV_F}{kT} \right) + T s - q \quad [3.d.3]$$

Vi ønsker så å finne et uttrykk for s.

$$s = \frac{S}{N} = - \frac{1}{N} \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = - \frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial T} \left( NkT \ln \left( \frac{N}{Ze} \right) \right) = \frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial T} \left( NkT \ln \left( \frac{V_e}{V_F N} \right) \right) =$$

$$= \frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial T} \left( NkT \ln \left( \frac{VT^2 e}{CN} \right) \right) = \quad , \text{der } V_F \equiv CT^{-2}$$

$$s = \frac{\partial}{\partial T} \left( kT \ln \left( \frac{VT^2 e}{CN} \right) \right) = k \ln \left( \frac{VT^2 e}{CN} \right) + \frac{3}{2} k = \frac{5}{2} k - k \ln \left( \frac{pV_F}{kT} \right) \quad [3.d.4]$$

Settes [3.d.3] inn i [3.d.4] fås:

$$\epsilon_c = kT \ln \left( \frac{pV_F}{kT} \right) + T \left( \frac{5}{2} k - k \ln \left( \frac{pV_F}{kT} \right) \right) - q = \frac{5}{2} kT - q$$

(Velges dette som ref pkt ses at  $q = 3/2 kT + p v_c = \text{kin. energi} + \text{arbeid}$ )

og [3.d.4] inn i [3.d.2] gir

$$s_c = \frac{5}{2} k + k \ln \left( \frac{kT}{pV_F} \right) - \frac{q}{T}$$

3.e)

I damp fasen gjelder  $pV = NkT$  dvs  $p v_c = kT$ . Hvis den ideelle damp er mye tynnere enn den kondenserte fase er  $v_c \ll v$ . Da er altså  $kT = p v_c \gg p v$ . (Siden vi ser at  $\epsilon_c$  er av støtelsesorden  $kT$ , er det OK å droppe  $p v_c$ -leddet f.eks i likn. [3.d.1] som vi har gjort)

#### Oppgave 4. (FYS114.H90)

4.1) Spørsmålet referer til 1/2-ledere. Se læreboka.

4.2) Betrakt elektron-fordeling ved likevekt og rom-temperatur. Se læreboka.

4.3) Se læreboka om osmotisk trykk.

4.4) Einstein relasjonen det spørres etter er

$$\mu = \frac{D}{kT}$$

her er  $\mu$  mobiliteten,  $D$  diffusiviteten  $k$  Boltzmanns konstant og  $T$  den absolutte temperatur. Mobiliteten defineres ved

$v = \mu \times \text{DrivendeKraft}$ , der  $v$  er midlere hastighet i DrivendeKraft's retning av de partikler en betrakter.

Det er en sammenheng mellom diffusivitet og mobilitet fordi de er avhengige av og er resultatet av akkurat de samme fysiske prosesser.

### Løsning Fys114 Vår 91 oppg 1

a)

Innenfor et areal  $A$  av skiva, blir totalt antall atomer i skiva  $p \cdot \Delta x_0 \cdot A$

En får en eksitasjon når avstanden til et atom er mindre enn  $a$ , dvs at hvis projektilet treffer innenfor et areal  $\sigma = \pi a^2$  fås en eksitasjon og projektilet taper energien  $\Delta e$ . Sannsynligheten for eksitasjon blir da:

$$p = \frac{\sigma \cdot p \cdot \Delta x_0 \cdot A}{A} = \pi a^2 \rho \Delta x_0$$

De oppgitte verdier var ment som et hint for hva en trenger for å regne ut  $p$ . (og å velge en liten  $p$ ). Med de får en:  $p = \pi \times 25 \times 10^{-18} \times 5 \times 10^{22} \times 2 \times 10^{-8} = 0.0785$

b)

Vi betrakter prosessen som en Bernoulli prosess, siden betingelsene for det synes oppgitt i oppgaven. Sannsynligheten for å eksitere et atom i en skive er lik sannsynligheten for å miste energien  $\Delta e$ . (Vi regner ukorrekt med at projektilet ikke kan eksitere to atomer i samme skive, dette vil være best når  $p$  er minst) Den etterspurte sannsynlighet er da:

$$P_N(K) = \binom{N}{K} p^K (1-p)^{N-K}$$

c)

Med dobbelt så tynne skriver ville vi fått.  $p = p/2$ , og da

$$P'_{2N}(K) = \binom{2N}{K} \left\{ \frac{p}{2} \right\}^K \left\{ 1 - \frac{p}{2} \right\}^{2N-K}$$

d)

Vi ser at uttrykkene i b) og c) ikke er like. Dersom vi lager en veldig fin inndeling av skivene slik at de blir infinitesimalt tynne ville vi ha  $N \gg 1$ , og for alle  $K$  av interesse ville  $N \gg K$ . Sannsynlighet for eksitasjon pr skive ville også bli liten. Under disse betingelser kan vi skrive uttrykket fra b) som:

$$P_N(K) = \binom{N}{K} p^K (1-p)^{N-K} = \frac{N!}{K!(N-K)!} p^K (1-p)^{N-K}$$

$$= \frac{N(N-1)\dots(N-K+1)(N-K)!}{K!} p^K \left(1 - \frac{pN}{N}\right)^{N-K} \xrightarrow{N \gg K \gg 1} \frac{(Np)^K e^{-Np}}{K!}$$

og ved samme tilnærmeelse uttrykket fra c) som

$$P'_{2N}(K) = \binom{2N}{K} \left\{ \frac{p}{2} \right\}^K \left\{ 1 - \frac{p}{2} \right\}^{2N-K} \xrightarrow{N \gg K \gg 1} \frac{(2N)^K p^K e^{-pN}}{K! 2^K} = \frac{(Np)^K e^{-Np}}{K!}$$

En ser at nå er disse to uttrykk like. (og beskriver Poisson statistikk)

e)

Vi regner det som kjent at i en Bernoulli prosess er  $\bar{K} = pN$ , og rms varians i  $K$ :  $\Delta_K = \sqrt{Np(1-p)}$ . Middell energien,  $\bar{E}$ , er da  $\bar{E} = E_0 - \bar{K} \cdot \Delta e$  og rms-variansen i energien blir  $\Delta \bar{E} = \Delta_K \cdot \Delta e$

f)

Projektilet har når det er kommet til ro avgitt energi  $K$  ganger. Det kan ha eksitert atomer i hvilket som helst av de  $N$  lagene det har gjennomgått. (Altså avbildes prosessen på en prosess der en ser hvor mange ganger  $N$  en må kaste kron og mynt for å få  $K$  kron.) En spesiell måle projektilet har kommet til ro på skriver vi som:

$|0e00e000e0e0e0e>$  der "0" står for ingen eksitasjon og "e" står for en eksitasjon, vi har  $K$  eksitasjoner og passasjer av  $N-K$  skriver uten eksitasjon. Sannsynligheten for en slik "mikrotilstand" er:

$$p^K (1-p)^{N-K}$$

Vi må se på antall måter å realisere denne mikrotilstand på. Vi har  $N$ , men det siste elementet må alltid representere en eksitasjon (Energien var antatt å være et heltallig multipla av eksitasjons energien), altså has  $N-1$  elementer som kan perturberes.  $K-1$  eksitasjoner og  $N-K$  passasjer uten eksitasjon. Da blir antall realiserings måter:

$$W = \frac{(N-1)!}{(K-1)!(N-K)!} = \frac{K \binom{N}{K}}{N \binom{N}{K}}$$

og den etterspurte sannsynlighet blir:

$$P_N(K) = \frac{K \binom{N}{K}}{N \binom{N}{K}} p^K (1-p)^{N-K}$$

g)

Først finnes midlere  $N$ . Fra oppg 1 e) og oppgitt hint has

$$\bar{N} = \sum_{N=K}^{\infty} N \frac{K \binom{N}{K}}{N \binom{N}{K}} p^K q^{N-K} = K \cdot p^K \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \binom{n+K}{K} q^n = \frac{K}{p}$$

(Dette er hva vi ville gjetet på siden i Bernoulli "experimentet" har vi  $\bar{K} = pN$ ) Vi får da den midlere rekkevidde:

$$\bar{x} = \bar{N} \cdot \Delta x_0$$

Videre for rms verdien:

$$\Delta_N^2 = \bar{N}^2 - \bar{N}^2 =$$

$$= \left\{ \sum_{N=K}^{\infty} \frac{N^2 K}{N \binom{N}{K}} p^K q^{N-K} \right\} - \frac{K^2}{p^2} = p^K K \sum_{n=0}^{\infty} (n+K) \binom{n+K}{K} q^n - \frac{K^2}{p^2} =$$

$$= p^K K \left( \sum_{n=0}^{\infty} n q^n + K \sum_{n=0}^{\infty} q^n \right) = p^K K \left( \frac{K}{p^{K+1}} + \frac{(K+1)(1-p)}{p^{K+2}} \right) - \frac{K^2}{p^2} =$$

$$= \frac{K(1-p)}{p^2}$$

Vi får da

$$\Delta_x = \Delta_N \Delta x_0$$

### Løsning V.91.2

a)

$$z = \sum_{i=\min}^{i=\max} g_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{kT}\right) \quad [2.a.1]$$

der summasjonen går over alle celler som er tilgjengelige for systemet. Dette vil i praksis si alle celler og  $\epsilon_i$  går fra 0 til  $\infty$ , siden store  $\epsilon_i$  (f.eks større enn  $E_{100}$ ) bidrar lite til summen.  $T$  er absolutt temperatur og  $k$  er Boltzmanns konstant.

b)

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{kT}\right)}{z} \quad [2.b.1]$$

c)

$$\text{Vi har } S = k \ln W. \text{ Vi har oppgitt: } \ln W = \sum_i (N_i \ln g_i + N_i - N_i \ln N_i).$$

$$\text{Fra b) har vi } \ln g_i = \frac{\epsilon_i}{kT} + \ln \frac{z N_i}{N}$$

Dermed fås

$$S = k \ln W = k \sum_i \left( N_i \ln \left( \frac{z}{N} \right) + N_i \ln N_i + N_i \frac{\epsilon_i}{kT} + N_i - N_i \ln N_i \right) = k \sum_i \left( N_i \ln \left( \frac{z}{N} \right) + N_i \frac{\epsilon_i}{kT} + N_i \right) = kN \ln \left( \frac{z}{N} \right) + \frac{E}{T} + N = kN \ln \left( \frac{ze}{N} \right) + \frac{E}{T} \quad \text{Q.E.D.} \quad [2.c.1]$$

d)

$$F = E - TS = E - \frac{TE}{T} - kT \ln \left( \frac{ze}{N} \right) = -kT \ln \left( \frac{ze}{N} \right)$$

e)

Helmholtz fri energi definert ved:  $F = E - TS$

$$\text{Danner oss differentialen } dF = dE - TdS - SdT = -pdV - SdT + \mu dN \quad [2.d.1]$$

$$\text{Dermed ser vi } F = F(V, T, N) \text{ og } p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N}$$

Setter inn  $F$  fra [2.d.1] og får

$$p = kT \left( \frac{\partial \ln z}{\partial V} \right)_{T, N} \quad [2.e.1]$$

Eller ALTERNATIVT:

Fra den oppgitte partisjonsfunksjon

$$kT \left( \frac{\partial \ln z}{\partial V} \right)_{T, N} \stackrel{z = V \cdot V_F^{-1}}{=} = \frac{kT}{V \cdot V_F^{-1}} \frac{\partial (V \cdot V_F^{-1})}{\partial V} = \frac{kT}{V} = p$$

f)

Ideell gass likn gir

$$pV_A = N_A kT; \quad pV_B = N_B kT \Rightarrow \frac{N_A}{N_B} = \frac{V_A}{V_B} \quad [2.f.1]$$

g)

Entropien er additiv. Bruker index A og B for del-system m.h.h.v.  $N_A$  og  $N_B$  partikler.

$$S = S_A + S_B \quad \text{der } S_A \text{ kan skrives som:} \quad [2.g.1]$$

$$S_A = kN_A \ln \left( \frac{z_A e}{N_A} \right) + \frac{E_A}{T} \quad [2.g.2]$$

$$\text{der } z_A = V_A \left( \frac{2\pi m_A kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \equiv V_A m_A^{\frac{3}{2}} \eta \quad [2.g.3]$$

Slik at

$$S_A = \frac{E_A}{T} + kN_A + kN_A \ln \left( \frac{z_A}{N_A} \right) = \frac{E_A}{T} + kN_A (1 + \ln \eta) + kN_A \ln \frac{V_A m_A^{\frac{3}{2}}}{N_A} \quad [2.g.4]$$

Vi ser at vi får tilsvarende uttrykk til [2.g.2] og [2.g.3] for B-partiklene. Entropien kan da skrives som

$$S = \frac{E_A + E_B}{T} + k(N_A + N_B) \{1 + \ln \eta\} + kN_A \ln \frac{V_A m_A^{\frac{3}{2}}}{N_A} + kN_B \ln \frac{V_B m_B^{\frac{3}{2}}}{N_B} \quad [2.g.5]$$

h)

Når skillevæggen fjernes fås ingen forandring i temperaturen. (Siden begge sider har samme temperatur før vegg fjernes og vi ikke tilfører varme/energi til systemet. For en ideell gass er midlere energi ikke en funksjon av volumet. Midlere energi for A-partiklene og B-partiklene forandres ikke.)

Når skillevæggen fjernes forandres ikke trykket (Begge sider har samme trykk) fordi temperaturen er uforandret. Kalles trykket etter fjerning av vegg for  $p'$  fås

$$p'(V_A + V_B) = (N_A + N_B)kT \Rightarrow p' = \frac{N_A + N_B}{V_A + V_B} kT = \frac{N_B}{V_B} \frac{1 + \frac{N_A}{N_B}}{1 + \frac{V_A}{V_B}} kT = p$$

i)

Vi vil nå etterat vegg er fjernet få et entropi uttrykk som i 2c). Her vil partisjonsfunksjonene være annerledes de i 2.g) ved at volumet er tilgjengelig for partiklene  $V_A + V_B$ . Vi bruker igjen at entropien er additiv og får entropien etter at vegg er fjernet

$$S_{II} = \frac{E_A + E_B}{T} + k(N_A + N_B) \{1 + \ln \eta\} + kN_A \ln \frac{V m_A^{\frac{3}{2}}}{N_A} + kN_B \ln \frac{V m_B^{\frac{3}{2}}}{N_B} \quad [2.i.1]$$

der  $V = V_A + V_B$

Av [2.i.1], [2.i.2] og [1.g.5] fås da

$$\Delta S = S_{II} - S = k \ln \left( \frac{(V_A + V_B)^{N_A + N_B}}{V_A^{N_A} V_B^{N_B}} \right) \quad \text{Q.E.D.} \quad [2.i.3]$$

Løsn Oppg.3 (V91)  
3a)

Ficks 1ste lov :  $\vec{j} = -D \nabla C$  ;  $j_x = -D \frac{\partial C}{\partial x}$  [3.a.1]

Ficks 2nde lov fås fra Fick's 1ste og kontinuitetslikningen med betingelse at diffusiviteten ikke avhenger av konsentrasjonen C. Den skrives da som  $\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$  [3.a.2]

Her er C: konsentrasjonen (partikler/volum)

j: strømtettheten (partikler/areal sekund)

D: diffusiviteten

x,t: steds og tids koordinater h.h.v

3b) Se læreboka. Dette var også et hint for neste oppgave. Systemet med konstant energi og partikkel tall er vårt univers (indeks u). Dette består av et bad/reservoar (indeks 0) og systemet vi betrakter med konstant temperatur  $T_0$  og p. At universets entropi er maksimal vil si at for en forandring i indre føring som forårsaker en entropi forandring må vi ha:  $\Delta S_u = \Delta S + \Delta S_0 \geq 0$ . Får vi en utveksling av varme mellom reservoaret og systemet har  $\Delta Q = \Delta E + p \Delta V = -\Delta Q_0 = -T_0 \Delta S_0$ . Kombinerer vi disse likningene har

$T_0 \Delta S - \Delta E - p \Delta V \geq 0 \Rightarrow \Delta(E - TS + pV)_{T,p=konst} = \Delta G_{T,p=konst} \leq 0$

3c) Antall måter å plassere  $N_V$  vakanser på N plasser er

$W = \frac{N!}{N_V!(N-N_V)!}$  [3.c.1]

Konfigurasjons-blandings entropien for  $N_V$  vakanser på N plasser blir da

$S = k \ln W = k \{ N \ln N - N_V \ln N_V - (N - N_V) \ln (N - N_V) - N + N_V + N - N_V \} = k \{ N \ln N - N_V \ln N_V - (N - N_V) \ln (N - N_V) \}$  [3.c.2]

Forandringen i Gibbs fri energi ved tilstedeværelsen av vakanser blir

$\Delta G_V = N_V \Delta h_V - T(S - N_V \Delta s_V)$  [3.c.3]

hvor  $\Delta h_V$  er dannelses entalpien av en vakans og  $\Delta s_V$  er dannelses entropien per vakans, S er blandings entropien.

I termodynamisk likevekt er  $\Delta G_V$  minimal og

$\frac{\partial \Delta G_V}{\partial N_V} = 0 = \Delta h_V - T \Delta s_V - T \frac{\partial S}{\partial N_V} = \Delta h_V - T \Delta s_V - kT \ln \frac{N - N_V}{N_V} = 0$  [3.c.4]

Altså får vi

$\frac{N_V}{N - N_V} = \exp \left( \frac{\Delta h_V}{kT} \right)$

og hvis  $N \gg N_V$ :

$\frac{N_V}{N} = \exp \left( \frac{\Delta h_V}{kT} \right) \quad Q.E.D$

d)

Skal vise

Vi kunne også fått denne blandings entropien ved å betrakte termodynamisk sannsynlighet W. Har vi N av en type partikler i volumet V har vi en termodynamisk sannsynlighet  $W_1$ . Dersom disse N utgjøres av to partikkel-slag  $N=N_A+N_B$  får vi i tillegg ulike måter å plassere disse partikler i fase-rummet. Disse kan vi arrangere på

$W_{mix} = \frac{N!}{N_A! N_B!}$  ulike

måter. Altså fås  $W = W_1 \cdot W_{mix} \Rightarrow S = k \ln W = S_1 + k \ln W_{mix} \Rightarrow \Delta S_{mix} = k \ln W_{mix}$  og fra Stirling

$$\Delta S_{mix} = k \left\{ N \ln N - N_A \ln N_A - N_B \ln N_B \right\} = k \left\{ N_A \ln \frac{N}{N_A} + N_B \ln \frac{N}{N_B} \right\} = k \left\{ N_A \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} + N_B \ln \frac{V_A + V_B}{V_B} \right\} = k \ln \frac{(V_A + V_B)^{N_A + N_B}}{V_A^{N_A} \cdot V_B^{N_B}}$$

j) Vi ser at blandings-entropien alltid er positiv

$\Delta S = k N_A \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} + k N_B \ln \frac{V_A + V_B}{V_B} > 0$  siden  $V_A + V_B > V_A, V_B$

For en reversibel prosess er  $\Delta S=0$ . Vi har en irreversibel prosess. Blandingen skjer ved diffusjon, det er en makroskopisk irreversibel prosess.

k)

Utrykket [2.i.3] for entropiforandringen er ikke gyldig dersom A-partiklene er identisk med B-partiklene. Dersom A og B-partiklene er like ville vi få entropien etter fjerning av skilleveggen fra likn.[2.c.1] og ved å sette  $V = V_A + V_B$  i uttrykket for partisjonsfunksjonen.

$S_{III} = k(N_A + N_B) \left\{ \frac{5}{2} + \ln \frac{(V_A + V_B) \eta m^3}{N_A + N_B} \right\}$  [2.j.1]

hvor vi har brukt

$E = \frac{3}{2} N k T = \frac{3}{2} (N_A + N_B) k T = E_A + E_B$

Dermed ville vi få  $\Delta S$  fra [2.j.1] og [2.g.5]

$\Delta S = k N_A \ln \frac{(V_A + V_B)^{N_A}}{(N_A + N_B)^{N_A}} + k N_B \ln \frac{(V_A + V_B)^{N_B}}{(N_A + N_B)^{N_B}}$

Setter vi inn fra [2.f.1] fås

$\Delta S = k(N_A + N_B) \ln \frac{(V_A + V_B)^{N_A}}{(N_A + N_B)^{N_A}} \ln \left( \frac{1 + \frac{V_B}{V_A}}{1 + \frac{V_B}{V_A}} \right) = 0$  [2.j.3]

Altså fås null entropi forandring, når partiklene er like. Dette kan populært sies ved at vi ikke får noen blandings entropi, for når partiklene er like kan vi ikke vite at de er blandet.

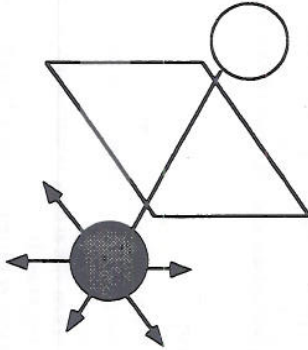
Vi ser derimot at hvis vi hadde benyttet [2.i.3] så får vi en blandingsentropi, og vi må slutte at [2.i.3] kun er gyldig for ulike partikler. Med like partikler har vi

$W = W_1 \cdot W_{mix} = W_1 \cdot 1 \Rightarrow S = S_1 + 0 \Rightarrow \Delta S_{mix} = 0$



$$D_{0B} = v \frac{1}{6} a^2 \exp\left(\frac{\Delta s_v}{k}\right) \exp\left(\frac{\Delta s_{diff}}{k}\right)$$

Vi vil først se hva diffusiviteten på et tredimensjonalt gitter er avhengig av.



Vi tenker oss et plan:  $x+a/2 = \text{konst.}$  og ser hvor mange B atomer pr tidsenhet som passer dette plan. Til venstre for planet har  $aC_B(x)$  B-atomer pr. areal enhet. Og til høyre  $aC_B(x+a)$ . B-atomene kan hoppe i 6 retninger. Vi ser på netto strømmeitet til høyre og uttrykker denne ved konsentrasjonsgradienten.

$$j = j_+ - j_- = aC_B(x) \frac{1}{6} f - aC_B(x+a) \frac{1}{6} f = -f \frac{a^2}{6} \frac{\partial C_B(x+a) - C_B(x)}{a} = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

der  $f$  er lik hyppigheten at et hopp på et hopp i en bestemt retning resulterer i en forflytning av B-atomet. For at det skal skje må det på nabo-plassen i den retning vi betrakter være en vakans. Altså er  $f$  proporsjonal med vakans-konsentrasjonen.  $f$  vil opplagt være proporsjonal med forsøksfrekvensen  $v$  som vi setter lik Debye frekvensen. Vi antar videre at for at en skal få et vellykket hopp, må en få overført en fri energi større enn Gibbs fri energi for migrering/diffusjon. Altså blir (vi ser bort fra muligheten for at et atom med tilstrekkelig energi og naboplassen tom ikke foretar hoppet men reflekteres tilbake i samme posisjon)

$$f = v \frac{N_v}{N} \exp\left(-\frac{\Delta s_{diff}}{kT}\right) = v \exp\left(\frac{\Delta s_v}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta h_v}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta h_{diff}}{kT}\right) \quad [3. d. 2]$$

og

$$D_B = \frac{a^2 v}{6} \exp\left(\frac{\Delta s_v + \Delta s_{diff}}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta h_v + \Delta h_{diff}}{kT}\right) \equiv D_{0B} \exp\left(-\frac{Q_B}{kT}\right) \quad [3. d. 3]$$

Vi har da preeksponentiell faktor og akiverinsenergien på den form og med de parametre vi skulle vise.

e)

Betingselsen  $j(x=0,t)=0$  uttrykker nettopp at ingen atomer forsvinner (eller legges til) fra overflaten.

f)

Vi ser at den initielle konsentrasjon er gitt ved en Gauss funksjon. Vi kan da også betrakte den som framkommet ved en injeksjon av atomer ved tiden  $t=0$ . Hvis denne fordeling var en delta-funksjon ville vi få en Gauss funksjon p.g.a diffusjon for  $t > 0$ . Vi

betrakter derfor profilen ved  $t=0$  som framkommet ved injeksjon ved tiden  $t'=0$  og diffunderer i tiden  $t'$ . Vi har derfor

$$t' = t + t_1 \quad [3. g. 1]$$

Dersom vi hadde hatt et fast-stoff som strakk seg uendelig i alle retninger ville vi da kunne skrevet løsningen på det diffusjons problemet som

$$C^*(x,t') = \frac{C_0}{\sqrt{4\pi Dt'}} \exp\left\{-\frac{(x-R_p)^2}{4Dt'}\right\} \quad [3. g. 2]$$

ved tiden  $t'$  skal [3.g.2] og den oppgitte fordeling ( $t=0$ ) være like. Altså må vi ha

$$4Dt_1 = \Delta R_p^2 \quad \& \quad C_0 = \frac{C_0'}{\sqrt{4\pi Dt'}} \Rightarrow C_0' = C_0 \sqrt{\pi \Delta R_p} \quad \& \quad t_1' = \frac{\Delta R_p^2}{4D} \quad [3. g. 3]$$

og

$$4Dt' = 4Dt + \Delta R_p^2 \quad [3. g. 4]$$

Settes dette inn i [3.g.2] fås:

$$C^*(x,t) = \frac{C_0 \Delta R_p}{\sqrt{4Dt + \Delta R_p^2}} \exp\left\{-\frac{(x-R_p)^2}{4Dt + \Delta R_p^2}\right\} \quad [3. g. 5]$$

Nå er det ikke denne situasjonen vi skal beskrive, men den vi har dersom vi har en reflekterende overflate. Vi ser at vi kan skape en situasjon som er lik denne ved å plassere en speil-fordeling sentrert om  $-R_p$ , dvs. utenfor overflaten. Dette ville opplagt være en løsning av diffusjonslikningen. Og vi ville ha kravene i h) oppfylt.

$$C(x,t) = C^*(x,t) + C^*(x+2R_p,t) \quad [3. g. 6]$$

$$C(x,t) = \frac{C_0 \Delta R_p}{\sqrt{4Dt + \Delta R_p^2}} \left\{ \exp\left[-\frac{(x-R_p)^2}{4Dt + \Delta R_p^2}\right] + \exp\left[-\frac{(x+R_p)^2}{4Dt + \Delta R_p^2}\right] \right\} \quad [3. g. 7]$$

Vi skriver dette for enkelthets skyld som

$$C(x,t) = P_0 \left\{ \exp\left[\frac{T_1}{N}\right] + \exp\left[\frac{T_2}{N}\right] \right\} \quad [3. g. 8]$$

Skriver vi så ut tellerne i eksponential leddene får vi

$$T_1 = -x^2 + 2xR_p - R_p^2; \quad T_2 = -x^2 - 2xR_p - R_p^2 \quad [3. g. 9]$$

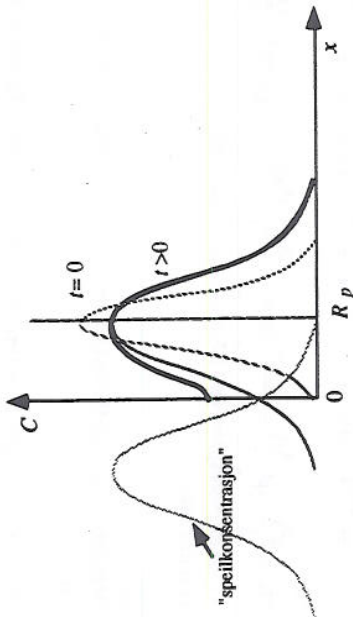
Settes dette inn i [3.g.8] fås

$$C(x,t) = P_0 \exp\left\{-\frac{x^2 + R_p^2}{N}\right\} \left\{ \exp\left(\frac{2xR_p}{N}\right) + \exp\left(-\frac{2xR_p}{N}\right) \right\} = 2P_0 \exp\left\{-\frac{x^2 + R_p^2}{N}\right\} \cosh\left(\frac{2xR_p}{N}\right)$$

Setter vi så inn for nevneren og preeksponentielle faktor fås

$$C(x,t) = \frac{2C_0 \Delta R_p}{\sqrt{4Dt + \Delta R_p^2}} \exp\left\{-\frac{x^2 + \Delta R_p^2}{4Dt + \Delta R_p^2}\right\} \cosh\left\{\frac{2x \Delta R_p}{4Dt + \Delta R_p^2}\right\} \quad \text{Q.E.D}$$

Dette gjelder for  $x \geq 0$ . For  $x < 0$  er  $C(x,t) = 0$ .



g) Fire betingelser som må/bør være oppfylt er:

I) Løsningen må tilfredsstille Fick's 2. lov

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}$$

II)

Løsningen må tilfredsstille randbetingelsen at strømtettheten eller flukstettheten av atomer på overflaten skal være null, d.v.s

$$j(x=0, t > 0) = -D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0$$

III)

Ingen atomer skal forsvinne. Altså må antall atomer pr flateenhet være konstant, d.v.s.

$$\int_{x=0}^{\infty} C(x,t > 0) dx = \int_{x=0}^{\infty} C(x,t = 0) dx$$

(Dette skulle egentlig være tatt vare på av betingelse II)

IV)

$$C(x,t > 0) \rightarrow C(x,t = 0)$$

Der konsentrasjonen på H.S er den initielle.

=====  
Vi kan vise at dette er tilfelle, selv om det ikke er krevd i oppgaven

Ang.krav. I)

Dette er trivielt. Vi vet at formen av begge ledd i [3.g.7] tilfredsstiller Fick's 2. lov.

Ang.krav II)

Strømtettheten finnes fra Fick's 1ste lov

$$j = -D \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{C_0 \Delta R_p}{\sqrt{4Dt + \Delta R_p^2}} \left\{ \frac{-2(x-R)}{4Dt + \Delta R_p^2} \exp\left(-\frac{(x-R)^2}{4Dt + \Delta R_p^2}\right) + \frac{-2(x+R)}{4Dt + \Delta R_p^2} \exp\left(-\frac{(x+R)^2}{4Dt + \Delta R_p^2}\right) \right\}$$

setter vi her inn x=0 fås

$$j(x=0, t) = \frac{C_0 \Delta R_p}{\sqrt{4Dt + \Delta R_p^2}} \left\{ \frac{+2R}{N} \exp\left(-\frac{R^2}{N}\right) + \frac{-2R}{N} \exp\left(-\frac{R^2}{N}\right) \right\} = 0$$

Ang krav III)

Vi må ha dersom ingen atomer forsvinner at antall atomer pr. arealenheter er konstant og lik uttrykket ved t=0. D.v.s vi må kreve

$$\int_{x=0}^{\infty} C(x,t) dx = \int_{x=0}^{\infty} C(x,0) dx \approx C_0 \int_{x=-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{(x-R)^2}{\Delta R_p^2}\right) dx$$

vi skifter variabel for å regne ut dette

$$y \equiv \frac{x-R}{\Delta R_p} \Rightarrow dx = \Delta R_p dy$$

$$= C_0 \Delta R_p \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-y^2) dy = C_0 \Delta R_p \sqrt{\pi}$$

Setter vi inn fra [3.g.7] ser vi at

$$C(x,t) = \frac{C_0 \Delta R_p}{\sqrt{4Dt + \Delta R_p^2}} \left\{ \exp\left(-\frac{(x-R_p)^2}{4Dt + \Delta R_p^2}\right) + \exp\left(-\frac{(x+R_p)^2}{4Dt + \Delta R_p^2}\right) \right\} =$$

$$= \frac{C_0 \Delta R_p}{\sqrt{4Dt}} \left\{ \exp\left(-\frac{(x-R_p)^2}{4Dt}\right) + \exp\left(-\frac{(x+R_p)^2}{4Dt}\right) \right\}$$

skifter variable

$$y = \frac{x-R}{\sqrt{4Dt}} \Rightarrow dy = \frac{dx}{\sqrt{4Dt}}, x=0 \Rightarrow y = -\frac{R}{\sqrt{4Dt}} \equiv y_1$$

$$z = \frac{x+R}{\sqrt{4Dt}} \Rightarrow dz = \frac{dx}{\sqrt{4Dt}}, x=0 \Rightarrow z = \frac{R}{\sqrt{4Dt}} \equiv z_1 = -y_1$$

og får

$$\int C(x,t) dx = \frac{C_0 \Delta R_p \sqrt{4Dt}}{\sqrt{4Dt}} \left\{ \int_{z=z_1}^{\infty} \exp(-z^2) dz + \int_{y=y_1}^{\infty} \exp(-y^2) dy \right\} =$$

$$= C_0 \Delta R_p \left\{ 2 \int_0^{\infty} e^{-y^2} dy - \int_0^{y_1} e^{-y^2} dy + \int_0^{z_1} e^{-z^2} dz \right\} = C_0 \Delta R_p \sqrt{\pi}$$

Altså er det totale antall atomer pr. flateenhet konserverert.

Ang krav IV)

$$C(x,t > 0) \rightarrow C(x,t = 0)$$

Setter vi t=0 inn i likning [3.g.7] fås

$$C(x,t) = \frac{C_0 \Delta R_p}{\sqrt{\Delta R_p^2}} \left\{ \exp\left(-\frac{(x-R_p)^2}{\Delta R_p^2}\right) + \exp\left(-\frac{(x+R_p)^2}{\Delta R_p^2}\right) \right\}$$

$$C(x,t) = C_0 \left\{ \exp \left( -\frac{(x-R_p)^2}{\Delta R_p^2} \right) + \exp \left( -\frac{(x+R_p)^2}{\Delta R_p^2} \right) \right\} = C_1(x) + C_0 \exp \left( -\frac{(x+R_p)^2}{\Delta R_p^2} \right)$$

der  $C_1(x)$  er den initielle konsentrasjon. Vi må altså ha at speilkonsentrasjonen (2. ledd) bidrar lite til konsentrasjonen for  $x > 0$  når  $t=0$ . Vi ser at bidraget vil være størst når  $x=0$ . Her er alltid bidragene like store. Men vi kan si at hvis vi bare er interessert i konsentrasjoner større enn  $C(x=0)$  er uttrykket OK. Eller alternativt at vi bare betrakter tider som er så store at diffusjon til overflaten er betydelig f.eks.

$$t > \frac{R_p^2}{10D}$$

Løsn V91.4

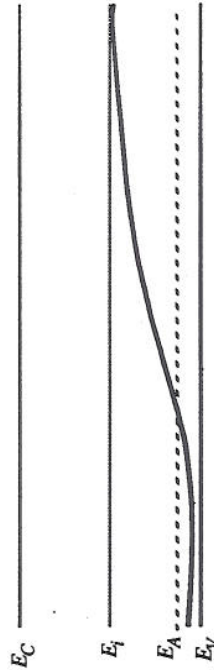
4 I)

a)

Bor er akseptor og doping gir p-type halvleder. Ved rom-temperatur er alle akseptor atomer ionisert og hull konsentrasjonen blir  $p=5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Av massevirkningsloven  $pn=n_i^2$  regner vi ut elektron konsentrasjonen. Den blir da

$$n = \frac{n_i^2}{p} = \frac{2.25 \times 10^{20}}{5 \times 10^{16}} = 4.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$$

b)



-- Kvalitativ Forklaring av  $E_F$  vs.  $T$  diagram:

Ved  $T=0$  er alle tilstander i valensbåndet besatt og ingen av akseptortilstandene besatt. Fermi-nivået=Elektrokjemiske potensial er derfor over valensbåndet og under akseptor-nivået. Når temperaturen øker vil elektroner fra valensbåndet eksiteres opp i akseptor-nivået og opp i ledningsbåndet. Eksitasjon opp i ledningsbåndet er meget mindre sannsynlig. Når halvparten av akseptornivåene er ionisert er Fermi-nivået likt akseptornivået. Ettersom temperaturen øker ytterligere er termiske energi  $=kT$  liten i forhold til ionisasjonsenergien for akseptorer og alle vil være ionisert.  $\rightarrow$  Fermi-nivået øker. Når temperaturen øker enno mere vil flere og flere elektroner eksiteres fra valensbåndet og havne i ledningsbåndet. Fermi-nivået øker. Dersom Fermi-nivået har nådd omkring midten av båndgapet has like mange elektroner som hull og halvlederen oppfører seg intrinsisk. Det intrinsiske Fermi-nivå blir grenseverdien Fermi-nivået går mot ved høye temperaturer.

c) Elektron-konsentrasjon ved  $T=1300 \text{ K}$

Vi vet at  $n_i \propto T^{\frac{3}{2}} \exp \left( -\frac{E_g}{2kT} \right)$  (Her er selvsagt exp leddet dominerende T avh.)

Vi setter derfor

$$\frac{n_i(T)}{n_i(300)} = \left( \frac{T}{300} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left( \frac{E_g}{2k300} \left( 1 - \frac{300}{T} \right) \right)$$

og vi har

$$n_i(T) = n_i(300) \left( \frac{T}{300} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left( \frac{E_g}{2k300} \left( 1 - \frac{300}{T} \right) \right)$$

$$n_i(1300) = 1.5 \times 10^{10} \left( \frac{1300}{300} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left( 0.052 \left( 1 - \frac{300}{1300} \right) \right) \text{ cm}^{-3}$$

$$n_i(1300) = 1.5 \times 10^{10} (4.33)^{\frac{3}{2}} \exp(16.56) = 2.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$$

Vi ser at  $n_i \gg N_A = 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Da vil materialet oppføre seg som intrinsisk og vi vil ha at elektronkonsentrasjonen,  $n$ , er lik den intrinsiske konsentrasjonen  $n_i$ . Altså has

$$n(300\text{K}) = 2.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$$

II)

Vi skal vise

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{V,N} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N} \quad [4.11.1]$$

Vi har

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{V,N} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} \quad [4.11.2]$$

Sammenlikner [4.11.1] og [4.11.2] ser vi at vi må vise

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} \quad [4.11.3]$$

Hvilket vi kan vise ved å betrakte Helmholtz fri energi

$$F = E - TS \Rightarrow dF = dE - TdS - SdT = -pdV - SdT + \mu dN$$

1&2Hsem

$F(V, T, N)$  er en tilstandsfunksjon og

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

Vi danner oss så det nødvendige fra Maxwellrelasjonen

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}\right)_{V,N} \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N}$$

Vi ser vi har vist det som trengs.

III)

Vi har

$$G = \mu N \Rightarrow Nd\mu + \mu dN = dG = dE - TdS - SdT + pdV + Vdp = -SdT + Vdp + \mu dN$$

$$Nd\mu + Vdp \Rightarrow d\mu = -SdT + vdp$$

Dette er nettopp Gibbs-Duhem relasjonen. For et system med mange partikkelslag vil vi få:

$$SdT - Vdp + \sum_i N_i d\mu_i = 0$$

IV)

Joule-Thompson effekten har å gjøre med at en gass avkjøles ved ekspansjon. De eksperimentelle betingelser for Joule-Thompson eksperimentet er slik at entalpien er konstant. (I motsetning til Joule-ekspansjon hvor en gass ekspanderer fritt og dermed er en prosess ved konstant energi) Effekten parametriseres ved Joule-Thompson koeffisienten

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \cdot \text{der } H \text{ entalpien, } p \text{ trykket}$$

Joule-Thompson koeffisienten er 0 for ideelle gasser, mens for reelle gasser må gassen gjøre et arbeid mot de kohesive kreftene mellom gass partikkene. Joule-Thompson effekten brukes til kjøling, bla.a. for å forvæske gasser. Selv om JT. koeffisienten er liten kan en lage effektive kjølere ved at den kjølte ekspanderte gassen også benyttes i en varme-veksler for den innkommende gass, dermed oppnås en kumulativ effekt.

V)

Mest sannsynlige (makro) og stasjonære tilstand med null fluks inn og ut av system.

Skjematiske løsningsforslag-tips Eksamen FYS114 Høst 91

Oppgave 1

- a)  $\sum_i e_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{kT}\right)$   $e_i$  systemets energi i tilstanden  $i$   
 $Z$   $k$  Boltzmanns konstant  
 her er  $T$  Det fys114 handler om  
 $Z$  Systemets partisjonsfunksjon

$$E = \langle E \rangle = \frac{\sum_i e_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{kT}\right) \epsilon_i}{Z}$$

b)

Fra en oppstilling av partisjonsfunksjonen fås

$$Z = \sum_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{kT}\right) \Rightarrow \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{1}{kT^2} \sum_i \epsilon_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{kT}\right) \quad (b.1)$$

Danner vi oss det oppgitte uttrykk fås

$$kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{kT^2 \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{V,N}}{Z} = \frac{\sum_i \epsilon_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{kT}\right)}{Z} = \text{samme uttrykk som i pkt. a), og}$$

QED

c)

Vi kan komme fram til  $F = -kT \ln Z$  ved å i) huske ii) utlede som i boka iii) bli påminnt fra hva som er oppgitt i oppgaven.

Skriver oppgitt Stirlings tilnærmeelse som

$$N! \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N$$

Setter inn i uttrykket for  $F$  og får

$$F = -kT \ln Z = -kT \ln \left(\frac{z_1^N}{N!}\right) = -kT \ln \left(\frac{z_1^N}{N}\right)^N - NkT \ln \left(\frac{e z_1}{N}\right) \quad \text{QED}$$

d)

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = Nk \ln \frac{e z_1}{N} + NkT \frac{3}{2T} = Nk \left[\frac{5}{2} + \ln \frac{z_1}{N}\right] \quad \text{QED}$$

e)

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = NkT \frac{\partial}{\partial V} \ln z_1 = NkT \frac{\partial}{\partial V} \ln(n_Q V) = NkT \frac{1}{V} \quad \text{QED}$$

f)

Tilstandslign. anvendt på delsystemene gir

$$\frac{pV_A = N_A kT}{pV_B = N_B kT} \Rightarrow \frac{V_A}{V_B} = \frac{N_A}{N_B}$$

g)

Entropien er additiv for de to delsystemer

$$S = S_A + S_B = \sum_{x=A}^B N_x \left[\frac{5}{2} + \ln\left(\frac{z_1 x}{N}\right)\right] \quad \text{der} \quad z_1 x = n_Q x V_x \quad n_Q x = \left(\frac{2\pi m_x kT}{h^2}\right)^{3/2}$$

h)

Når systemet er fullstendig isolert overføres ingen varme til systemet; uttrykk det ved  $\Delta Q=0$ . Systemet gjør intet arbeid;  $\Delta W=0$ . 1ste hoved setning,  $\Delta Q=\Delta E+\Delta W$ , gir da  $\Delta E=0$ . Siden vi har ideell gass er energien kun en funksjon av temperaturen  $E=E(T)$  (og er monotont økende med temperaturen). Det sammen med at energien er konstant gir at temperaturen er konstant. D.v.s  $\Delta T=0$ . La oss kalle slutt-trykket  $p'$ . Ved å f.eks. benytte at total trykket er summen av partial-trykkene fås

$$p' = p_A + p_B = \frac{N_A + N_B}{V_A + V_B} kT = \frac{N_B}{V_B} \frac{(1 + N_A/N_B)}{(1 + V_A/V_B)} = \frac{N_B}{V_B} kT = p \quad \text{altså} \quad \Delta p = 0$$

i)

Entropi forskjellen vil utgjøres av blandings-entropi

$$\Delta S = \Delta S_{mix} = k \ln W_{mix} = k \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \quad (1.i.1)$$

Vi kan skrive ut dette uttrykket ved Stirlings tilnærmeelse ( $\ln x! \approx x \ln x - x$ )

$$\Delta S = k \left\{ N_A \ln \left(\frac{N_A + N_B}{N_A}\right) + N_B \ln \left(\frac{N_A + N_B}{N_B}\right) \right\} \quad (1.i.2)$$

vi har  $\frac{N_A + N_B}{N_A} = \frac{N_B}{N_A} (1 + N_A/N_B) = \frac{V_B}{V_A} (1 + V_A/V_B) = \frac{V_A + V_B}{V_A} \quad (1.i.3)$

Setter det inn i uttrykk (1.i.2) og får

$$\Delta S_{mix} = k \left\{ N_A \ln \left(\frac{V_A + V_B}{V_A}\right) + N_B \ln \left(\frac{V_A + V_B}{V_B}\right) \right\} = k \ln \frac{(V_A + V_B)^{N_A + N_B}}{V_A^{N_A} V_B^{N_B}}$$

j)

Prosessen er ikke reversibel. For et fullstendig isolert system er en prosess der  $\Delta S > 0$  irreversibel. Det har vi her. Populært kan en si at en genererer ny entropi i prosessen, og en kan ikke fjerne denne entropi igjen ved å reversere førings-forandringene.

k)

Dersom  $A=B$  ville vi ha at blandings multiplisiteten var 1 og  $\Delta S_{mix}=0$ ; Altså er ikke uttrykket oppført i pkt. i) gyldig for like partikler.

Oppgave 2.

a)

La  $\Xi$  betegne Gibbs sum i mangel av bedre typer. Vi har

$$\Xi = \sum_{ASN} \exp\left(\frac{\mu N_j - \epsilon_j}{kT}\right) = 1 + \exp\left(\frac{\mu - \epsilon}{kT}\right) + \exp\left(\frac{2\mu - 2\epsilon}{kT}\right) + \dots + \exp\left(\frac{\mu - \epsilon}{kT}\right) + \dots$$

hvor symbolene har sin vanlige betydning, og vi har antatt at partiklene er svakt vekselvirkende (hvis i det hele tatt vekselvirkende). Dermed er systemets energi lik en sum av en-partikkel-tilstands energier. Energien pr. partikkel kan antas uavhengig av partikkel-tallet. Indeksen  $j$  i uttrykket over skal gå fra 0 partikler opp til  $N$  partikler. Dersom  $N$  er stor blir det liten forskjell ved å erstatte  $N$  i summasjons grensen med uendelig.

$$\Xi = \sum_{j=0}^{\infty} \exp\left(\frac{\mu - \epsilon_j}{kT}\right)^j \approx \sum_{j=0}^{\infty} \exp\left(\frac{\mu - \epsilon}{kT}\right)^j = \sum_{j=0}^{\infty} x^j = \frac{1}{1-x}$$

hvor vi har antatt at rekken konvergerer, og for at den skal gjøre det må

$\exp\left(\frac{\mu - \epsilon}{kT}\right) < 1 \Rightarrow \mu < \epsilon$ , altså det kjemiske potensial må være mindre enn tilstandens energi (for alle energi nivåer)

b)

$$\langle N \rangle = \frac{\sum_j N_j \exp\left(\frac{\mu N_j - \epsilon_j}{kT}\right)}{\Xi} \approx \frac{\sum_{j=0}^{\infty} j x^j}{\Xi} = \frac{\sum_{j=0}^{\infty} j x^j}{\sum_{j=0}^{\infty} x^j} = \frac{x \frac{d}{dx} \sum_{j=0}^{\infty} x^j}{\sum_{j=0}^{\infty} x^j} = \frac{x \frac{d}{dx} \frac{1}{1-x}}{\frac{1}{1-x}} = \frac{x}{1-x}$$

$$= \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{kT}\right) - 1} \quad \text{Q.E.D}$$

Vi har altså antatt

D) Svakt veksel-virkende partikler

II) Stort partikkel antall

III)  $\mu < \epsilon$ . Dette er egentlig ingen antagelse, men fastlegging av et krav.

c)

$$\langle N^2 \rangle = \frac{\sum_{j=0}^{\infty} j^2 x^j}{\Xi} = \frac{\sum_{j=0}^{\infty} j^2 x^j}{\sum_{j=0}^{\infty} x^j} = \frac{x \frac{d}{dx} \left( x \frac{d}{dx} \frac{1}{1-x} \right)}{\frac{1}{1-x}} = \frac{x \frac{d}{dx} \left( \frac{x}{(1-x)^2} \right)}{\frac{1}{1-x}} = \frac{x(1+x)}{(1-x)^2} = \frac{x(1+x)}{(1-x)^2} = \frac{x}{1-x} \left( \frac{1+x}{1-x} \right) = \frac{x}{1-x} \left( 1 + \frac{x}{1-x} \right) = \frac{x}{1-x} \left( 1 + \frac{x}{1-x} \right) \quad [2.c.2]$$

d)

Danner oss Gibbs sum:  $\Xi = 1 + \exp\left(\frac{\mu - \epsilon}{kT}\right)$  og videre midl. antall partikler i tilst.

$$\langle N \rangle = \frac{\sum_j N_j \exp\left(\frac{\mu N_j - \epsilon_j}{kT}\right)}{\Xi} = \frac{0 + 1 \exp\left(\frac{\mu - \epsilon}{kT}\right)}{1 + \exp\left(\frac{\mu - \epsilon}{kT}\right)} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{kT}\right) + 1}$$

$$\langle N^2 \rangle = \frac{\sum_j N_j^2 \exp\left(\frac{\mu N_j - \epsilon_j}{kT}\right)}{\Xi} = \frac{\exp\left(\frac{\mu - \epsilon}{kT}\right)}{1 + \exp\left(\frac{\mu - \epsilon}{kT}\right)} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{kT}\right) + 1} = \langle N \rangle$$

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \langle N \rangle (1 - \langle N \rangle) \quad [2.d.3]$$

#### SAMMENLIKNING OG DISKUSJON

Kall  $\langle N \rangle$  for besetingsstallet. For bosoner kan besetingsstallet bli mye større enn 1, altså kan fluktusjonene bli store, mens for fermioner er  $\langle N \rangle$  alltid mindre enn 1.

#### Tilfellet $(\mu - \epsilon) \gg kT$

Ikke mulig for bosoner.

For fermioner:  $\langle N \rangle \approx 1$  Da blir fluktusjonene meget små, hvilket sees fra [2.d.3].

Denne situasjonen gjelder for tilstander langt under det kjemiske potensial

#### Tilfellet $(\epsilon - \mu) \gg kT$

Tilsvare det klassiske tilfellet,  $\langle N \rangle \ll 1$ ,  $\langle N \rangle$  er tilnærmet lik for bosoner og fermioner. Fra [2.c.2] og [2.d.3] sees at fluktusjonene også blir like som ventet.

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle \approx \langle N \rangle$$

=====

Ser vi på relative fluktusjoner ser vi

$$\frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle}{\langle N \rangle^2} = \frac{(1 \pm \langle N \rangle)}{\langle N \rangle} = \frac{1}{\langle N \rangle} \pm 1 \begin{cases} +: \text{ bosoner} \\ -: \text{ fermioner} \end{cases}$$

$$= \exp\left(\frac{\mu - \epsilon}{kT}\right) \mp 1 \pm 1 = \exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{kT}\right)$$

Altså er de relative fluktusjoner uavhengig av om vi har fermioner eller bosoner.

Besetingsstall og relative fluktusjoner kan og tegnes skjematisk som i fig. figur

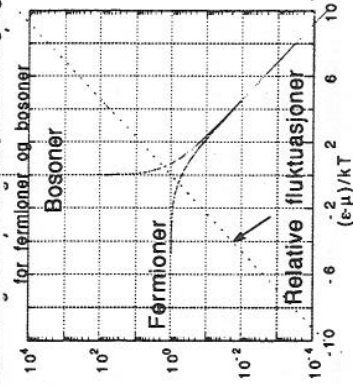


fig. oppg 2 besetingsstall og relative fluktusjoner for bosoner og fermioner

I det klassiske tilfellet kan en evt. også merke seg at de relative fluktusjoner blir

$$\frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle}{\langle N \rangle^2} \approx \frac{1}{\langle N \rangle} \quad \text{eller} \quad \sqrt{\frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle}{\langle N \rangle^2}} \approx \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}}$$

Denne form kjenner vi igjen ( fra f.eks. Bernoulli eller Poisson statistikk) mens, i kontrast til mange andre tilfeller har vi i dette tilfellet  $\langle N \rangle \ll 1$  og de relative fluktusjoner blir større enn 1.

### Oppgave 3.

- a) Vi har  $pV^\gamma = \text{konst.}$

Ved å benytte tilstandslikningen for en ideell gass fås

$$\frac{NkT}{V} V^\gamma = \text{konst.} \Rightarrow TV^{\gamma-1} = \text{konst.} \quad \text{Q.E.D.}$$

- b)

Vi har  $\oint dS = 0$ , fordi  $S$  er en tilstandsfunksjon.

- c)

$$\oint dS = \Delta S_{12} + \Delta S_{23} + \Delta S_{34} + \Delta S_{41} = 0 + \int_2^3 \frac{dQ}{T} + 0 + \int_4^1 \frac{dQ}{T} = C_p \ln \frac{T_3}{T_2} + C_v \ln \frac{T_1}{T_4} = 0$$

$$\Rightarrow \left(\frac{T_3}{T_2}\right)^\gamma \frac{T_1}{T_4} = 1 \Rightarrow T_1 T_3^\gamma = T_4 T_2^\gamma \quad \text{Q.E.D.}$$

- d)

$$\Delta W_{23} = \int_2^3 p dV = \frac{p_2(V_3 - V_2)}{2} = \frac{NkT_2}{V_2}(V_3 - V_2)$$

- e)

$$\Delta Q_{23} = \int_2^3 C_p dT = C_p (T_3 - T_2)$$

$$\Delta W_{41} = \int_4^1 p dV = 0 \quad ; (dV = 0)$$

$$\Delta Q_{41} = \Delta E_{41} = \int_4^1 C_v dT = -C_v (T_4 - T_1)$$

- f)

$$\eta = \frac{W_{\text{netto}}}{Q_{\text{inn}}} \quad \text{[f.1]}$$

Rundt kretsloppet er

$$\oint T dS = \oint dQ = \oint dE + \oint dW$$

Her er  $\oint dE = 0$  siden  $E$  er en tilstandsfunksjon. Ovenstående likning gir da

$$\Delta Q_{23} + \Delta Q_{41} = W \quad \text{[f.2]}$$

For effektiviteten fås dermed

$$\eta = \frac{\Delta Q_{23} + \Delta Q_{41}}{\Delta Q_{23}} = 1 + \frac{\Delta Q_{41}}{\Delta Q_{23}} = 1 - \frac{C_v(T_4 - T_1)}{C_p(T_3 - T_2)} \quad \text{[f.3]}$$

For å få det oppgitte uttrykk, trenger en å uttrykke volumene ved temperaturne.

Fra pkt. a) has  $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} = T_3 V_3^{\gamma-1} = T_4 V_4^{\gamma-1}$  mens fra pkt c) has

$$T_1 T_3^\gamma = T_4 T_2^\gamma \quad \text{[f.4-c]}$$

Vi har nå 4 likninger [f.3, f.4-a-c] med 4 ukjente ( $T_1, T_2, T_3, T_4$ ) å løse. Det gir svaret.

==

Vi kan også regne svaret ("direkte") uten å spesifikt henvisne til disse likninger. La oss gjøre det. Se på siste ledd av [f.3]

$$\frac{(T_4 - T_1)}{(T_3 - T_2)} = \frac{\frac{V_1}{Nk} (p_4 - p_1)}{\frac{V_2}{Nk} (V_3 - V_2)} = \frac{\left(\frac{p_4}{p_2} - \frac{p_1}{p_2}\right) \left(\frac{V_3}{V_1} - \frac{V_2}{V_1}\right)}{\left(\frac{V_3}{V_1} - \frac{V_2}{V_1}\right) \left(\frac{V_3}{V_1} - \frac{V_2}{V_1}\right)} \quad \text{[f.4]}$$

Hvor vi kun har benyttet tilstandslikningen for en ideell gass. Adiabat likningen for prosess 3->4 og 1->2 gir oss så:

$$\left(\frac{p_4}{p_2}\right) = \left(\frac{p_4}{p_3}\right) = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^\gamma = \left(\frac{V_3}{V_1}\right)^\gamma = r_e^{-\gamma} \quad \text{og} \quad \left(\frac{p_1}{p_2}\right) = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^\gamma = r_k^{-\gamma} \quad \text{[f.5,6]}$$

der  $r_e$  og  $r_k$  er definert som i oppgaven. Setter [f.5,6] inn i [f.4] og f[4] inn i [f.3] og får

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{r_e^{-\gamma} - r_k^{-\gamma}}{r_e^{-1} - r_k^{-1}}$$

### Oppgave 4)

- a)

Entalpien er gitt ved  $H = E + pV$ . Differensialet blir da  $dH = dE + p dV + V dp$ . Her kan vi sette inn den termodynamiske identitet ( $T dS = dE + p dV - \mu dN$ ). Dermed blir

$$\text{differensialet } dH = T dS + V dp + \mu dN. \text{ Herav ser vi at } H = H(S, p, N) \text{ og } \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p, N} = T$$

- b)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S, N} = \left(\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p, N}\right)_{S, N} = \left(\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S, N}\right)_{p, N} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{p, N}$$

- c)

Se lære-boka og forelesn. notater, tegn eventuelt opp. Ekspansjon av gass foregår ved konstant entalpi. Beskrives ved Joule-Thompson koeffisienten  $\mu_{JT}$  som kan være større eller mindre enn 0 tilsvarende avkjøling eller oppvarming som følge av ekspansjonen. (eller  $\mu_{JT}$  kan være 0 som for en ideell gass) Effekten kan brukes til kjøling og for-væsking av gass. Arbeid gjøres mot molekylers attraktive krefter.

- d)

Mange "riktige" svar, men flere gale. En mulig formulering: En stasjonær tilstand der vi ikke har noen (nevneverdig) netto fluks inn/ut av systemet eller innenfor systemet. Evt. si noe om en praktisk spesifisering — dersom fluksen er meget liten /ikke målbar i løpet av den tid vi observerer systemet, er det også rimelig å si at systemet er i likevekt.

- e)

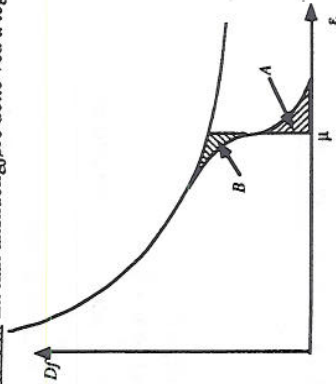
Antall tilstander med kvantetall mellom  $n$  og  $n + dn$ :

$$D(n) dn = dn = \frac{de}{2an} = \frac{de \sqrt{a}}{2a\sqrt{e}} = \frac{de}{2\sqrt{ae}} = D(e) de = 2e^{-\frac{1}{2}} de$$

Det kjemiske potensial  $\mu$  bestemmes av kravet at totalt antall partikler er  $N$ .

$N = \int f(\epsilon) D(\epsilon) d\epsilon$  der  $f$  er Fermi-Dirac fordelingsfunksjonen.

Benytter en nå symmetri egenskapen  $f(\epsilon) = f(\mu + \Delta) = 1 - f(\mu - \Delta)$  og at  $f$  blir svakere med økende temperatur, kommer en fram til at Det kjemiske potensialet vil øke med temperaturen. En kan anskueliggjøre dette ved å tegne integranden i uttrykket for  $N$ .



$N$  blir lik integralet av  $D$  opp til  $\mu$  + integralet  $A$  og minus integralet  $B$ . Når temperaturen øker vil arealet  $B$  vokse mer enn arealet  $A$  vil vokse, dersom  $\mu$  var uavhengig av temperaturen. Kun hvis  $\mu$  øker kan vi få  $N$  konstant.

-----  
Å uttrukke dette matematisk er fullstendig overkill, men:

Ø Javisst! f.eks. kondensasjon.



## Løsnings EKSAMEN FYS114 VÅR 1992

### Oppgave 1 a

Bruker ideell gass likning

$$N = \frac{pV}{kT} = \frac{101325 \text{ Nm}^{-2} \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{1.38 \times 10^{-23} \text{ NmK}^{-1} \cdot 300 \text{ K}} = 2.45 \times 10^{22}$$

hvor vi har satt inn  $p=1 \text{ atm}$ ,  $V=1 \text{ liter}$ ,  $k=1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ ,  $T=300 \text{ K}$

### Oppg. 1b

Vi har  $G = E - TS + pV = \mu N$  (1b.I)

dermed fås når  $\mu$  er oppgitt

$$G = NkT \ln \left( \frac{n}{n_0} \right) \quad (1.b \text{ II})$$

Vi vil så finne  $S$ , "utleder" sammenheng mellom  $S$  og  $G$ ; differensiering av (1b.I) gir

$$dG = dE - TdS - SdT + pdV + Vdp \quad (1.b \text{ III})$$

Setter den termodynamiske identitet ( $TdS = dE + pdV - \mu dN$ ) inn i dette uttrykk, og får

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN \quad (1b \text{ IV})$$

Hvorav vi ser at vi har

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,N} \quad (1b. V)$$

Vi setter her inn uttrykket for  $G$  (1.b II) over

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,N} = - \frac{\partial}{\partial T} \left( NkT \ln \frac{n}{n_0} \right) = - \frac{\partial}{\partial T} \left( NkT \ln \frac{p}{kTn_0} \right)$$

Setter så her inn oppgitt uttrykk for  $n_0$  og får:

$$S = -Nk \ln \left( \frac{n}{n_0} \right) - NkT \frac{\partial}{\partial T} \ln T^{-3} = Nk \left\{ \ln \left( \frac{n_0}{n} \right) + \frac{5}{2} \right\}$$

### 1. c

Sannsynligheten for at en bestemt partikkel er i høyre halvdel er 1/2. Sannsynligheten

for at  $N$  partikler er i høyre halvdel er derfor  $2^{-N}$ . Setter vi inn tall fra oppg. 1 a får vi

at sannsynligheten blir  $10^{-0.7 \times 10^{22}}$  hvilket er et ekstremt lite tall i forhold til 1. Det er

meget usannsynlig å observere denne situasjonen.

### 1. d.

Vi tipper det riktige svaret er JA.

### 1. e

Gassen utfører intet arbeid på omgivelsene. (Mekanisk og Termisk Isoleret System)

Gassen utfører intet indre arbeid siden partiklene ikke vekselvirker. Dette er tilfelle i en

ideell gass. Altså  $\Delta W=0$ .

### 1. f.

Termodynamikkens 1ste H setn lukket system:  $\Delta Q = \Delta E + \Delta W$ ,

Når systemet er termisk isolert  $\Delta Q=0$ . Har fra 1c.  $\Delta W=0$ . Dermed må  $\Delta E=0$ .

Ideell gass  $E = 3/2 NkT \Rightarrow \Delta E = 3/2 Nk \Delta T$ . Når  $\Delta E=0$  må vi ha  $\Delta T=0$ .

Altså: Temperaturen forandres ikke.

Entropi forandringen er forskjell i entropi for slutt-tilstanden f og initialtilstanden i.

$$\text{Altså: } \Delta S = S_f - S_i = Nk \ln \frac{n_f}{n_i} = Nk \ln \frac{V_f}{V_i} = \frac{Nk \ln 2}{V_i}$$

### 1g

Proessen er ikke reversibel.

Fra 1 f har vi at  $\Delta S > 0$  for hele systemet vi betrakter, og da har vi tatt med allt som har innflytelse på systemet eller systemet har innflytelse på.

Skulle vi reversere prosessen måtte systemets entropi reduseres mens energien skulle være uforandret og vi ikke utførte noe arbeid. Det er i seg selv en meget usannsynlig utvikling. I oppgave 1c ble sannsynligheten for å observere initial tilstanden beregnet. Vi fant at denne sannsynligheten var svært liten.

### Oppgave 2.

#### 2a

$$Z = \sum_j \exp \left( -\frac{\epsilon_j}{kT} \right)$$

Hvor summasjonen går over alle kvantetilstander  $j$ .

Her er  $\epsilon_j$  systemets energi i kvantetilstand  $j$ . ( $T$  er temperatur  $k$  Boltzmannskonst)

#### 2b.

Hvis vi benytter 2a har vi et system bestående av en elementær magnet i magnetfelt.

Systemet har to mulige kvantetilstander, en for hver av de to orienteringene.

La oss for enkelthets skyld definere

$$u \equiv \frac{mB}{kT}$$

$$z_1 = \sum_j \exp \left( -\frac{\epsilon_j}{kT} \right) = \exp \left( \frac{mB}{kT} \right) + \exp \left( -\frac{mB}{kT} \right) = e^u + e^{-u} = 2 \cosh u$$

#### 2c

Vi løser oppgaven slik at vi letter løsningen av 2e).

Vi har  $Z = z_1^N$ , der  $z_1$  er enpartikkel partisjonsfunksjonen, hvilket vi enkelt innser ved å skrive ut alle de mulige tilstandene for hele systemet av  $N$  magneter. ( De elementære magnetene er lokaliserte )

Vi kan nå for enkelthets skyld innføre symbolene

$a \equiv e^u$  og  $b \equiv e^{-u}$  ( $=a^{-1}$ ), dermed kan vi skrive

$$Z = z_1^N = (a+b)^N = \sum_{k=0}^N \binom{N}{k} a^k b^{N-k} = \sum_{k=0}^N \binom{N}{k} a^{2k-N} \quad (2c \text{ I})$$

Setter vi her  $2s = k - (N - k) = 2k - N$ , ser vi at at skifte av summasjons index vil gi

$$K = \frac{N}{2} + s$$

$$N - K = \frac{N}{2} - s$$

$$K = 0 \Rightarrow 2s = -N$$

$$K = N \Rightarrow 2s = N$$

Settes dette inn i (2c 1) fås

$$Z = \sum_{K=0}^N \binom{N}{K} a^{2K-N} = \sum_{2s=N}^N \frac{N!}{(s+s)!(\frac{N}{2}-s)!} \exp\left(\frac{2s\mu B}{KT}\right) \quad \text{Q.E.D.}$$

(Eller alternativt kan en "løse" oppgaven ved å se at teller i eksponenten er nettopp energien til hele systemet når det er i en tilstand karakterisert ved overskudds spinn  $2s$ , faktoren foran ser vi også enkelt er nettopp multiplisiteten av en slik tilstand. Vi ville da tatt utgangs pkt i

$$Z = \sum_j W_j \exp\left(-\frac{E_j}{KT}\right) \text{ der } W_j \text{ er multiplisiteten av tilstanden.)}$$

oppg. 2 d)

Se læreboka, K&K side 71,72

oppg. 2e)

$$F = -kT \ln Z = -kT \ln z_1^N = -NkT \ln(2 \cosh u)$$

hvor  $u$  er definert i 2b)

2f)

$$E = kT^2 \frac{d}{dT} \ln Z = NkT^2 \frac{d}{dT} \ln z_1 = \frac{NkT^2}{z_1} (2 \sinh u) \frac{du}{dT} = -NkT^2 \frac{mB}{kT^2} \tanh u$$

altså

$$E = -NmB \tanh u \text{ og siden } E = -<2s> mB \text{ har vi}$$

$$<2s> = N \tanh\left(\frac{mB}{kT}\right) \quad \text{QED}$$

2g)

Ser på de 3 tilfeller (En kan hvis en ønsker først løse 2h og også diskutere S)

i)

$$B \rightarrow 0$$

$$\text{da vil } u \rightarrow 0 \text{ og vi ser } <2s> = N \tanh u \xrightarrow{u \ll 1} Nu = \frac{NmB}{kT}$$

(Dette forteller bare om den asymmetriske funksjonelle avhengigheten)

ii)

$$T \rightarrow 0 \Rightarrow u \rightarrow \infty \quad \tanh u = \frac{e^u - e^{-u}}{e^u + e^{-u}} \rightarrow 1$$

og vi ser  $<2s> \rightarrow N$  altså peker alle magnetene samme vei

iii)

$$T \rightarrow \infty \Rightarrow u \rightarrow 0 \quad \tanh u \rightarrow u \rightarrow 0$$

vi ser i det tilfellet (som ikke er prinsipielt forskjellig fra i))

$<2s> \rightarrow Nu \rightarrow 0$  Overskudds spinn går mot null. Ved høy temperatur vil altså orienteringen av magnetene være vilkårlig.

2h)

Siden vi har fått hint om å betrakte prosessen som isentrop undersøker vi først et uttrykk for entropien. Vi har

$$F = E - TS \Rightarrow S = \frac{E - F}{T} \quad \text{Nå har vi allerede uttrykk for energi og Helmholtz fri energi}$$

Altså blir entropien

$$S = Nk \{ \ln(2 \cosh u) - u \tanh u \}$$

Når vi kan skrive entropien som en eksplisitt funksjon av kun  $u$ , er entropien altså kun avhengig av forholdet mellom  $B$  og  $T$ . For en isentrop prosess er derfor dette forholdet konstant. Dermed kan vi enkelt finne slutt temperaturen  $T_f$  (i initial,  $f$  slutt tilstand)

$$T_f = T_i \frac{B_i}{B_f} = 0.6 \frac{6 \times 10^{-3}}{4} \text{ K} = 0.9 \times 10^{-3} \text{ K}$$

Vi kunne her også innse at holdes systemet i en tilstand der overskudds spinner er konstant, vil nettopp entropien være konstant. Fra det oppgitte uttrykk i 2f) ser vi dermed at forholdet mellom  $B$  og  $T$  holdes konstant

2i)

Dersom vi definerer  $M$  slik som oppgitt i oppgaven

$$M \equiv -\left(\frac{\partial E}{\partial B}\right)_S$$

her er altså entropien konstant i derivasjonen, men det vil si at  $u$  må være konstant.

Fra 2f) har vi

$$E = -NmB \tanh u$$

dermed blir

$$M \equiv -\left(\frac{\partial E}{\partial B}\right)_S = -\left(\frac{\partial E}{\partial B}\right)_{u,S} = -Nm \tanh u = -\frac{E}{B} \quad \text{QED}$$

(Vi legger merke til at definisjonen slik oppgitt i oppgaven er analog til definisjonen av trykket i en gass. Ellers er svaret vi kom fram til mer vanlig brukt definisjon.)

2j)

$$\text{Vi har } G = E - TS + MB$$

Danner oss differensialet fra denne

$$dG = dE - TdS - SdT + MdB + BdM$$

kombinerer denne med Termodynamisk Identitet for et magnetisk system,

Det er oppgitt et uttrykk for arbeidet, Dermed blir denne identitet:

$$TdS = dE + MdB$$

$$\text{Dermed fås } dG = -SdT + BdM$$

Hvorav vi ser at

$$G = G(T, M) \text{ og } B = \left(\frac{\partial G}{\partial M}\right)_T \quad \text{q.e.d.}$$

2k)

Fra 2j) har vi

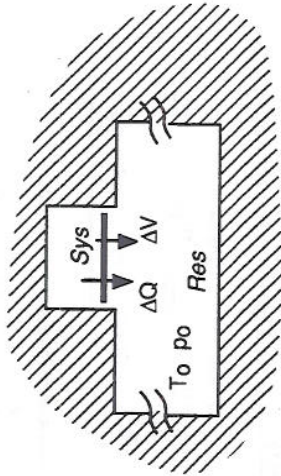
$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_M$$

derivere vi denne fås

$$\left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_T = -\left(\frac{\partial}{\partial M} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_M\right)_T = -\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial M}\right)_T\right)_M = -\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_M \quad \text{QED}$$

### Oppgave 3a)

Prinsipp om entropiens økning. For et mikrokanonisk system er  $\Delta S > 0$  for alle prosesser som er forårsaket av at indre føring oppheves. Lager oss et system der  $T, p, N$  er konstant ved at vi har termisk kontakt med et varme-reservoir og mekanisk kontakt med et trykk-reservoir. Begge reservoirene og testsystemet med  $T, p, N$  konstant utgjør et mikrokanonisk system  $E, V, N$  konstant. Skjematisk tegner vi de to reservoirene som ett



Vi har

$$\Delta S \geq 0 \quad (1)$$

$$\Delta S = \Delta S_s + \Delta S_r \geq 0$$

der indeks  $S$  er for Reservoir og  $s$  er for testsystemet.

Forandring som skjer ved overføring av  $\Delta Q$  kan anses som reversibel hva reservoirt angår, Altså

$$\Delta S_r = -\frac{\Delta Q}{T_o} \quad (2)$$

Setter dette inn i (1)

$$\Delta S_s - \frac{\Delta Q}{T_o} \geq 0$$

Iste H sett

$$\Delta Q = \Delta E_s + p\Delta V_s \text{ satt i i (1) gir}$$

$$\Delta S_s - \frac{\Delta E_s + p\Delta V_s}{T_o} \geq 0 \quad ; > \text{ irrev, = rev}$$

eller

$$\Delta(E_s + p_o V_s - T_o S_s) \leq 0 \text{ hvilket er ekvivalent med } \Delta G \leq 0; \quad T, p = \text{konst QED}$$

b)

Se læreboka

Eller ta utgangspunkt i ideell gass og betrakt reaksjonen

$$e + h \leftrightarrow \text{nil}$$

Som tilsvarer generering eller rekombinasjon av ladningsbærere.

Vi kan skrive massevirkningsloven for denne reaksjon som

$$n_x n_h = n_o n_e \exp\left(\frac{\Delta F}{kT}\right) = n_o n_e \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \equiv n_i^2$$

der  $n_o = 2\left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2}\right)$  er kvantekonsentrasjonen i ledningsbåndet, og  $E_g$  båndgapet

c)

Se læreboka s 49

S->konstant når T->0.

S(0) gitt av degenerasjonen av grunntilstanden. Systemet er i grunntilstanden ved T=0.

Dette har også konsekvens for mange fysiske og termodynamiske størrelser. Anta en fysisk størrelse/parameter X. Når S skal gå mot en konst verdi må  $\partial S/\partial X$  gå mot null (for rimelige fysiske prosesser) når T går mot null. Rent matematisk kan mange størrelser uttrykkes via deriverte av entropien. Eksempel utvidelses koeffisient:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0 \quad \leftarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \text{ og 3de lov}$$

d)

Se læreboka s 460

Ta utgangs pkt. definisjon av T.

Eksempler på system med negativ temperatur: Laser, i NMR.....

e)

$$Cp = C_v + Nk$$

for 1 mol diatomig ideell gass ved RT  $Cp = 7/2R = 29 \text{ J/K}$

3f)

Skissert besvarelse.

Velg partikkel i 2 dimensjonal box som eksempel. Antar systemets tilstander kan settes sammen av ent-partikkel tilstander. Vi kan enkelt finne energi av ulike en-partikkel tilstander. Separerer bølgefunksjonen. i "x og y" koordinater.

Kjenner fasongen av bølgefunksj. Randbetingelser gir de diskrete verdier for bølgetallsvektor. Energien blir kvantisert

$$E = b n^2 = b(n_x^2 + n_y^2) \quad \text{der } b = \frac{\hbar^2 4\pi^2}{2mL^2} \text{ og } n_x \text{ og } n_y \text{ er hele tall}$$

Antall tilstander i  $[n, n+dn]$  blir nå arealet av en sirkel sektor dividert arealet av en tilstand (=1 i index-rommet)

$$g(n)dn = 2(1/4)2\pi n dn = \pi dn \quad \text{2b}$$

$$g(E)dE = g(E)dE$$

Altså er tilstandstettheten(=antall tilstander pr energi intervall) konstant i det 2D tilfellet.

NB I en eksamens besvarelse er det ikke nok å henvise til læreboka slik som gjort her. Dette er ikke en modell besvarelse, Det er en blanding av fasit, hint, alternativ til mest opplagte løsning og kommentarer.

# Løsning eksamensopp. FYS114 H92

*Dette er skisser og utfyllende tekst, ikke mønsterbesvarelse*

## Oppgave 1

a)

La en middeipartikkel være en partikkel med midlere hastighet. La  $\lambda$  være deBroglie bølgelengden av en middeipartikkel. Dersom vi hadde en samling middeipartikler ville konsentrasjonen være omtrent lik  $n_0$  når avstanden mellom partiklene var lik  $\lambda$ . Dersom avstanden mellom partiklene er mye større enn  $\lambda$  vil ikke partikkelens bølgefunksjoner vekselvirke. En sier at et slikt system oppfører seg klassisk og/eller at det ikke oppviser typiske kvanteeffekter. En ideell gass er en klassisk gass. Om partiklene er bosoner eller fermioner er uten konsekvenser for de fenomener en kan beskrive. Altså er  $\mu/n_0 \ll \lambda$  for en klassisk gass. Av uttrykket [1.1] sees at det indre kjemiske potensialet  $\mu$  er negativt.

b)

Har  $G = \mu N$  og  $S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, N}$  [1.b.1, 1.b.2]

Av [1.b.1, 1.b.2 og 1.1] fås dermed  $S = Nk \left( \ln \frac{n_0}{n} + \frac{5}{2} \right)$

c)

$\mu_{tot} = \mu + mgx$  der  $\mu$  er gitt ved [1.1]

d)

Vi antar at vi har likevekt mellom gass i høyden  $x$  og i høyden  $x + \Delta x$ . Da må vi ha

$\mu_{tot}(x) = \mu_{tot}(x + \Delta x)$

$kT \ln \frac{n(x)}{n_0} + mgx = kT \ln \frac{n(x + \Delta x)}{n_0} + mg(x + \Delta x)$

$kT \ln n(x) = kT \ln n(x + \Delta x) + mg\Delta x$

$\ln n(x + \Delta x) - \ln n(x) \xrightarrow{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial x} \ln n(x) = - \frac{mg}{kT}$

$\ln n = - \frac{mgx}{kT} + const \Leftrightarrow n(x) = n(0) \exp \left( - \frac{mgx}{kT} \right)$

e)

Den potensielle energien gitt ved [1.2].

$\phi(x) = mgx$

Termiske midlet av potensiell energi fås av

$\langle \phi \rangle = \int_{x=0}^{\infty} \phi(x) n(x) dx$

(Hvorfor er dette det termisk middel? Det uvanlige er kanskje at du har vært vant til slavisk å benytte partisjonsfunksjonen for å danne termisk middel. I den sammenheng er  $\phi$  et bidrag til énpartikkel energien. Vi regner gravitasjon, translasjon og rotasjon som uavhengig. Vi får med alle gravitasjonstilstandene ved å integrere over alle  $x$ .  $n(x)$  som er konsentrasjonen fungerer på samme måte som tilstandstetthet. Å ta det termiske middel vil

si å veie bidraget med sannsynligheten for at partikkelen er i en bestemt høyde. )

$\langle \phi \rangle = \int_{x=0}^{\infty} \phi(x) n(x) dx = mg \int_{x=0}^{\infty} x \exp \left( - \frac{mgx}{kT} \right) dx$

$z^2 = \frac{mgx}{kT} ; dx = \frac{kT}{mg} 2z dz$

$\langle \phi \rangle = kT 2 \int_0^{\infty} z^2 \exp(-z^2) dz = 2kT \frac{1}{2} \Gamma \left( \frac{3+1}{2} \right) = \frac{kT}{2}$

f)

Vi antar som vanlig at energien kan separeres

$E = E_{trans} + E_{rot} + E_{vib} + E_{grav}$

og at disse er uavhengig. Vi kan da se på bidraget til varmekapasiteten fra hver eksitasjonsform separat. Gravitasjonens bidrag til atmosfærens varmekapasitet, blir

$C_v = \frac{dE_{grav}}{dT} = \frac{d \langle \phi \rangle}{dT} = \frac{k}{2}$

der svaret er pr. partikkel.

g)

Vi får  $\Delta C_v = C_v^{(2)} - C_v^{(1)} = 0$

Det kan vi godt vise formelt. La oss heller velge en beskrivende forklaring som får med hovedpoengene. Rent formelt ville vi skrive varmekapasiteten som

$C_v = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}$

Der

$\langle E \rangle = \langle E_{trans+intra} \rangle + \langle \phi \rangle$

midlene som inngår her er over systemet vi betrakter. For gravitasjonens del betyr det en midling via integrering over kalorimetris relativt lille beholder. Det er opplagt at translasjonsenergien ikke gir bidrag til  $\Delta C$ . Vi vil kun betrakte gravitasjon. Vi må midle denne over beholderen i to ulike høyder og subtrahere resultatene.

For enhver høyde  $x$  inne i beholderen gjelder for konsentrasjonen at

$\frac{n(x + \Delta x)}{n(x)} = \exp \left( - \frac{mg\Delta x}{kT} \right)$

når  $\Delta x$  er et tillegg ( $x + \Delta x$  forutsettes fortsatt er et sted inne i beholderen). Siden det totale antall partikler i beholderen er det samme i de to tilfeller innses vi også at fordelingen av partikler relativt til boksen må være den samme i de to tilfeller når temperaturen er den samme. Dette gjelder for enhver temperatur. Vi ville i prinsippet målt varmekapasiteten ved å øke temperaturen i beholderen litt og målt varmemengden tilført.

Temperaturforandringen gir en annen fordeling inne i boksen. Mens altså forandringen i fordelingen blir like stor i de to tilfeller ved forskjellige høyder. Det burde da være klart at gravitasjonens bidrag til gasmengdens varmekapasitet er den samme i de to høyder.

**Oppgave 2**

a) Regner ut entropien, S, og trykket, p, av en fotongass uttrykket ved a, V og T.

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$$

$$dE = 4aVT^3$$

$$dS = 4aVT^2 dT, S(0) = 0$$

$$S = \frac{4}{3} aVT^3$$

$$F = E - TS = (\frac{4}{3} - \frac{4}{3})aVT^4 = -\frac{4}{3}aVT^4$$

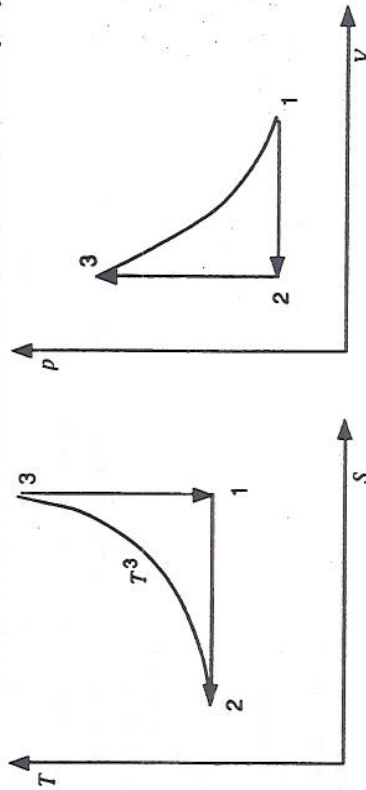
$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{4}{3}aT^4$$

Vi kan og legge merke til for en isokor process er  $S \propto T^3$ , og en isoterm process er og en isobar. Vi ser ogsa hvorledes det isentrope kurveforloepet blir i pV diagrammet fra:

$$S = \frac{4}{3} a^{\frac{1}{3}} a^{-\frac{2}{3}} p^{\frac{3}{4}} V = \frac{4}{3} a^{\frac{1}{3}} p^{\frac{3}{4}} V = \text{konst} \cdot p^{\frac{3}{4}} V$$

b)

Prosessen er entydig bestemt utfra de opplysninger som er gitt. Skjematisk: (merk hvilken vei vi "roterer" nar vi utforer et positiivt arbeid og adiabaten er en ekspansj.)



c) Effektiviteten av maskinen er generelt gitt ved netto utfort arbeid

$$\eta = \frac{\text{varme inn}}{\text{netto utfort arbeid}}$$

Ved a anvende 1ste H setning pa de ulike prosessene ser en at det kun gar varme inn i prosess 2->3. (Det gar ikke noe varme i den isentrope, og i (1->2) kvitter maskinen seg med varme.  $\Delta Q < 0$ ) Men la oss først se pa arbeid:

$$\oint \delta W = \Delta W_{12} + \Delta W_{31}$$

$$\Delta W_{12} = p_1(V_2 - V_1) = \frac{a}{3} T_1^4 (V_2 - V_1)$$

$$\Delta W_{31} = \int_3^1 p dV = p_1 V_1^{\frac{4}{3}} (V_3^{-\frac{1}{3}} - V_1^{-\frac{1}{3}}) = a T_1^4 V_1^{\frac{1}{3}} \left( \left( \frac{V_3}{V_1} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right)$$

for varmen inn far vi

$$\Delta Q_{23} = \Delta E_{23} = a V_3 (T_3^4 - T_1^4) = \frac{a V_1 T_1^4}{T_1^3 T_3^3} (T_3^4 - T_1^4) = a V_1 T_1^4 \left( \frac{T_3}{T_1} - \frac{T_1}{T_3} \right)$$

$$\Delta Q_{31} = a V_1 T_1^4 \left( \left( \frac{V_3}{V_1} \right)^{\frac{1}{3}} - \frac{V_3}{V_1} \right)$$

Dermed far vi for effektiviteten, nar vi for enkelhets skyld kaller forholdet mellom volumene for x:

$$\eta = 1 - \frac{4}{3} \frac{(1-x)}{3 \left( x^{-\frac{1}{3}} - x \right)} \quad x = \frac{V_3}{V_1} \quad \text{forutsatt } x \notin [0,1]$$

**Oppgave 3**

a)

$$Z = \sum_{\text{tilstand } i} \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{kT}\right) \quad [3a.1]$$

b)

$$z_1 = \sum_{i=0}^{\infty} \exp\left(-\left(\frac{1}{2} + i\right) \frac{\hbar\omega}{kT}\right) ; \quad y = \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \quad [3b.1; 3b.2]$$

$$z_1 = y^{\frac{1}{2}} \sum_{i=0}^{\infty} y^i = y^{\frac{1}{2}} \frac{1}{1-y} = \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)\right)^{-1} \quad [3b.3]$$

c)



Unodvendig lang forklaring:

Projisér problemet over pa det velkjente "ball-boks problemet": Pa hvor mange maater kan du plassere n like baller i N bokser. N er antall oscillatorer <-> bokser. Hovedkvantetallet n er hvor mange kvant vi har totalt. Vi kan ha flere kvant pa en oscillator. Situasjonen er altsa som vi har n baller og N bokser hvor hver boks kan inneholde flere baller. Denne situasjonen beskriver altsa hvert energiniva for systemet. Na kan systemet ha mange energinivaer tilsvarende varierende n. La oss beskrive situasjonen for et energi-niva:

Vi er interessert i a finne hvor mange ulike maater kan vi realisere systemet pa nar n og N er gitt. En enkel mate, som dere har laert for, er a tenke at dere har en sekvens av baller og skillevegger som dere kan stokke. Ved a stokke sekvensen far en situasjon der alle mulige antall baller finnes i hver enkelt boks. For N bokser has N-1 skillevegger. Antall elementer i sekvensen er altsa n+N-1. Vi kan stokke rekkefolgen av elementene pa (n+N-1)! maater. Vi har da telt opp situasjoner som ikke er forskjellig. Hvis vi bytter om to baller far ingen ny situasjon. Altsa ma vi dele pa n! som er antall maater a stokke rekkefolgen av baller. Dersom vi bytter om skilleveggene far vi heller ingen ny situasjon. Og vi ma dividere med (N-1)!. Det siste argumentet var ikke helt klart. I "baller-bokser" problemet innser en at en ikke bytter om

bokser ved å bytte om skillevegger. En forordner ikke en bestemt boks som tilhørende en bestemt skillevegg, men tilordningen av en bestemt boks gjøres ved at et bestemt antall skillevegger må passeres fra begynnelsen av sekvensen. Dermed har vi faktisk antatt at boksene er forskjellige. Omsatt til harmoniske oscillatorer vil det si at vi har antatt at oscillatorne er lokaliserte. Det er en antakelse vi alltid har brukt når vi har regnet på systemer av harmoniske oscillatorer.) Multiplisiteten av en tilstand med gitt hovedkvantetall blir dermed

$$W(N, n) = \frac{(N+n-1)!}{n!(N-1)!} \quad [3c.1]$$

Mulige verdier for hovedkvantetallet er 0- til uendelig. Altså fås

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} W(N, n) \exp\left(-\frac{\epsilon(N, n)}{kT}\right) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(N+n-1)!}{n!(N-1)!} \exp\left(-\frac{(n+\frac{1}{2})\hbar\omega}{kT}\right) \quad \text{QED [3c.2]}$$

For moro skyld kan vi nå omforme dette uttrykket; Siden vi har

$$\sum_{j=0}^{j+k} \binom{j+k}{j} x^j = \frac{1}{(1-x)^{k+1}} \quad ; \quad x < 1 \quad [3c.3]$$

setter vi  $j+k=N+n-1$  og  $j=n$ . Det gir

$$Z = y^{\frac{1}{2}} (1-y)^{-N} = z_1^N \quad [3c.4]$$

Altså kunne vi også ha startet med siste uttrykk som vi vet stemmer for lokaliserte enheter/oscillatorer.

d)

Se læreboka

e)

Vi har

$$F = -kT \ln Z \quad [3d.1]$$

fra [3c.4] fås da

$$F = -kT \ln z_1^N = -NkT \ln z_1 = -NkT (\ln \sqrt{y} - \ln(1-y)) \quad [3d.2]$$

hvor y er gitt av [3b.2]. Settes dette inn fås nettopp

$$F = N \left( \frac{\hbar\omega}{2} + kT \ln \left( 1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \right) \right) \quad \text{QED} \quad [3d.3]$$

f)

Vi har opplagt

$$E = \langle n \rangle \hbar\omega$$

La oss se på en rett fram måte

$$\langle n \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n W(N, n) \exp\left(-\frac{(n+\frac{1}{2})\hbar\omega}{kT}\right)}{Z} = \frac{y^{\frac{1}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} n W y^n}{y^{\frac{1}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} W y^n} \quad [3f.1]$$

Nå har vi jo

$$y \frac{d}{dy} y^n = n y^n \quad [3f.2]$$

Dermed blir uttrykket [3f.1]

$$\langle n \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n W y^n}{\sum_{n=0}^{\infty} W y^n} = \frac{y \frac{d}{dy} (1-y)^{-N}}{(1-y)^{-N}} = \frac{N y}{(1-y)} = \frac{N}{y^{-1} - 1}$$

Setter vi inn for y fra [3b.2] fås

$$\langle n \rangle = \frac{N}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1}$$

g)

$$\text{la } u \equiv \frac{\hbar\omega}{kT} \quad [3g.1]$$

$$\text{i) } T \rightarrow 0, \quad \langle n \rangle = \frac{N}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1} \xrightarrow{T \rightarrow 0} N e^{-u} = N \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \quad [3g.2]$$

$$\text{ii) } T \rightarrow \infty, \quad \langle n \rangle = \frac{N}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1} \xrightarrow{T \rightarrow \infty} \frac{N}{1 + u + \dots - 1} = \frac{N}{u} = \frac{NkT}{\hbar\omega} \quad [3g.2]$$

h)

$$E = \left( \langle n \rangle + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega = N \hbar\omega \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^u + 1} \right)$$

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\partial E}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial T} = \hbar\omega \frac{N e^u}{kT^2 (e^u - 1)^2} = \frac{k u^2 e^u}{(e^u - 1)^2}$$

Vi kan nå se på dominerende T (eller u) avhengighet av ovenstående uttrykk, eller vi kunne derivert [3g.2] i alle fall

$$C \xrightarrow{u \rightarrow \infty} k u^2 e^{-u} = k^{-1} (\hbar\omega)^2 \cdot T^{-2} \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)$$

Vi ser at selve verdien går mot null siden exponential leddet synker raskere enn potens leddet. Temperaturavhengigheten er annerledes enn den en finner i Debye modellen.

### Oppgave 4

a)

4a.1) hullkonsentrasjonen  $n_h$  ved romtemperatur

ionisasjons energien er meget liten. Dermed kan vi anta at praktisk talt alle donorer er ionisert ved romtemperatur, og elektron-konsentrasjonen  $n_e$  blir derfor  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Har vi likevekt gjelder massevirkningsloven:  $n_e n_h = n_i^2$ . Dermed has

$$\frac{n_h}{n_i} = \frac{n_i^2}{n_i} = \frac{2.25 \times 10^{20}}{1 \times 10^{17}} \text{ cm}^{-3} = 2.25 \times 10^3 \text{ cm}^{-3} \quad [4a.1]$$

ii)

Vi trenger å estimere hvor stor  $n_h$  er ved 600 C.

Vi kan enkelt vise

$$\frac{n_i(T_1)}{n_i(T_2)} = \left( \frac{T_1}{T_2} \right)^3 \exp\left(-\frac{E_i}{2k} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)\right) = \left( \frac{T_1}{T_2} \right)^3 \exp\left(-\frac{E_i}{2kT_1} \left( 1 - \frac{T_1}{T_2} \right)\right) \quad [4a.ii.1]$$

Innsatt temperatur 300K og 900K fås

$$\frac{n_i(300K)}{n_i(600K)} = \left(\frac{1}{3}\right)^3 \exp\left(-\frac{1.14 \cdot 2}{0.052 \cdot 3}\right) = 10^{-7} \quad [4aii.2]$$

Dermed er den intrinsiske ledningsbærer konsentrasjonen sammenlignbar med dopedkonsentrasjonen. Vi kan ikke da lenger negligjere elektroner eksitert fra valensbåndet. Kravet om lokal ladningsnøytralitet gir da

$$n_b^* + n_h = n_c \quad [4aii.3]$$

Denne sammen med massevirkningsloven gir så

$$n_b^2 + n_c n_b^* - n_c^2 = 0 \quad [4aii.4]$$

Som har som løsning

$$n_b = \frac{-n_c^* \pm \sqrt{n_c^{*2} + 4n_c^2}}{2} \quad [4aii.5]$$

Vi setter inn tall og regner i kubikk centimeter.

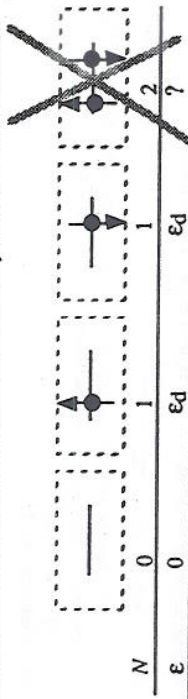
$$n_b = \frac{-10^{17} \pm \sqrt{10^{34} + 4 \times 10^{34}}}{2} = 0.5(-1 \pm \sqrt{5})10^{17} \quad [4aii.6]$$

Den negative løsningen forkastes og vi får

$$n_b = 0.61 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \quad [4aii.7]$$

III)

Når 1/3 av As atomene er ionisert er besetningsstallet lik 2/3. Besetningsstallet for donornivået finnes ved å danne et storkanonisk system bestående av nivået.



der den siste konfigurasjonen er lite sannsynlig p.g.a Coulumb frastring. Gibbs sum for systemet blir dermed.

$$\Xi = 1 + 2 \exp\left(\frac{\mu - \epsilon_d}{kT}\right) \quad [4aii.1]$$

og besetningsstallet for nivået blir

$$\sum_{ASV} N \exp\left(\frac{\mu N - \epsilon}{kT}\right) = \frac{2 \exp\left(\frac{\mu - \epsilon_d}{kT}\right)}{1 + 2 \exp\left(\frac{\mu - \epsilon_d}{kT}\right)} = \frac{1}{0.5 + \exp\left(\frac{\mu - \epsilon_d}{kT}\right)} \quad [4aii.2]$$

Vi ser at når  $\mu = \epsilon_d$  er  $f = 1/(3/2) = 2/3$  Altså er det kjemiske potensial lik donornivået. Vi kan anta dette skjer ved en relativt lav temperatur og at elektronkonsentrasjonen blir

$$n_b = 0.33 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$$

Vi har alltid

$$n_c = n_c \exp\left(-\frac{\epsilon_c - \mu}{kT}\right) \quad [4aii.3]$$

Vi kjenner  $\epsilon_c - \mu$  som er lik ionisasjonsenergien når  $\epsilon_d = \mu$ . Ovenstående gir da en likning for bestemmelse av  $T$ . Her er også  $n_c$  avhengig av  $T$ .

$$n_c - n_c \exp\left(-\frac{\Delta \epsilon_d}{kT}\right) = 0 \quad [4aii.4]$$

her er  $\Delta \epsilon$  lik ionisasjons energien. Dette kan eventuelt skrives på en annen måte

$$T - \frac{\Delta \epsilon_d}{k \left( \ln\left(\frac{n_c(300)}{n_c}\right) + \frac{1}{3} \ln\left(\frac{T}{300}\right) \right)} = 0 \quad [4aii.5]$$

Vi kan raskt interpolere oss fram til riktig svar

Tipp  $T=40$  gir venstre side = 8

Tipp  $T=10$  gir venstre side = -60

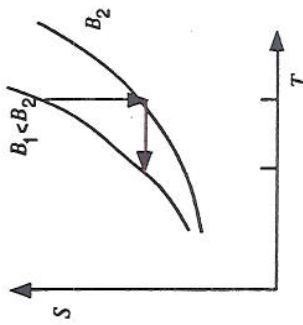
Tipp  $T=35$  gir venstre side = 1.3

Svaret er : Temperaturen er nær 33K.

b)

Se læreboka

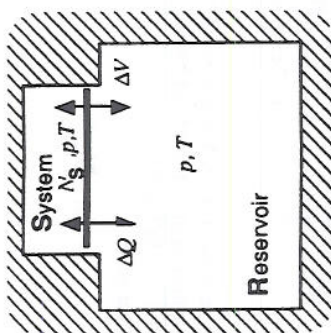
c)



Adiabatisk kjøling kan benyttes. Det paramagnetisk salt utsettes for et magnetfelt mens det kjøles med termisk kontakt til et kaldt reservoar. Så isoleres saltet termisk mens det demagnetiseres. Vi antar denne prosessen er adiabatisk og isentrop. En ren demagnetisering vil føre til at entropien synker. Hvis entropien skal være tilnærmet konstant vil det si at temperaturen må synke. Prinsipp: Oppløsning av spinn senker entropien. Senking av temperatur vil vanligvis føre til at entropien synker

d)

Vi skal betrakte et system S der  $N, T$  og  $p$  er konstant. Vi plasserer dette inni et stort system som består av systemet S og et reservoar R. Reservoiret kan utveksle varme og volum med systemet S. Her kan vi kalle det kombinerte system for universet.



Vi har nå at "entropien er maksimal" for universet. Med dette mener vi at dersom de indre  
 føringar i universet forandres så vil dets entropi enten ha øket eller at det har funnet en ny  
 likevekts tilstand eller entropien er uendret. Vi antar at entropien er en vanlig ekstensiv  
 størrelse. Da vil universets entropi forandrig være.

$$\Delta S_U = \Delta S_S + \Delta S_R = \Delta S + \Delta S_R \geq 0 \quad [4d.1]$$

Vi dropper indeks når vi betegner systemet **S**. Den siste ulikhet er et uttrykk for  
 termodynamikkens 2. hovedsetning. Vi kan tenke oss at vi kan gjøre varmeoverføringen  
 til reservoaret reversibelt, hva reservoaret angår. Dermed has

$$\Delta Q_R = T \Delta S_R \Rightarrow \Delta S_R = \frac{\Delta Q_R}{T} = -\frac{\Delta Q}{T} \quad [4d.2, 4d.3]$$

Hvor vi har også benyttet at varmen som går inn i reservoaret blir avgitt fra systemet.  
 Kombinerer vi nå med termodynamikkens 1ste H setning

$$\Delta Q = \Delta E + p \Delta V \quad [4d.4]$$

blir ulikheten [4d.1]

$$\Delta S + \Delta S_R = \Delta S - \frac{\Delta Q}{T} = \Delta S - \frac{\Delta E + p \Delta V}{T} \geq 0 \quad [4d.5]$$

som omskrives til

$$\Delta E - T \Delta S + p \Delta V \leq 0 \Leftrightarrow \Delta G \leq 0 ; \text{ QED} \quad [4d.6, 4d.7]$$

Altså er Gibbs fri energi  $G=E-TS+pV$  minimal for et system der  $N, T$  og  $p$  er konst..



# Løsninger eksamensopp. FYS114 V93

## Oppgave 1

1 a)

Varmemengde mottatt av delsystem B blir lik det avgitt av A.

$$\Delta Q_A = -\Delta Q_B$$

$$\int_{T_A}^{T_1} C_A dT = -\int_{T_B}^{T_1} C_B dT \text{ vi setter inn for varme kapasitetene } C_A = 3N_A k \text{ og } C_B = 6N_A k :$$

$$T_1 - T_A = -2(T_1 - T_B); \quad T_1 = \frac{T_A + 2T_B}{3} \quad \text{innsatt tall : } T_1 = 305K$$

1 b)

$$\Delta S_1 = \Delta S_A + \Delta S_B = \int_{T_A}^{T_1} \frac{C_A dT}{T} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_B dT}{T} = N_A k \ln \frac{T_1}{T_A} + 2N_A k \ln \frac{T_1}{T_A} = N_A k \ln \frac{T_1^3}{T_A T_B^2} \quad [1b.1]$$

1 c)

Initialtilstanden er meget usannsynlig. Prosessen er ikke reversibel. Det er også gjenspeilet i at entropien øker.

1 d)

Kall slutttemperaturen  $T_2$  og forandringen i entropi for  $\Delta S_2$ . Fra 2 H setn. må ha  $\Delta S_2 \geq 0$  der forandringen er gitt ved tilsvarende uttrykk til [1b.1]. Laveste temperatur tilsvarer maksimalt nyttearbeid og det oppnås når entropiforandringen er 0.

$$\text{Altså } \Delta S_2 = N_A k \ln \frac{T_2^3}{T_A T_B^2} = 0 \Rightarrow T_2 = \sqrt[3]{T_A T_B^2} \quad \text{innsatt tall : } T_2 = 304.92K$$

For et termisk isolert system har vi  $\Delta Q=0$  det gir:

$$\Delta Q = \Delta Q_A + \Delta Q_B = \Delta E_A + \Delta E_B + \Delta W_2 = 0$$

$$-\Delta W_2 = \Delta E_A + \Delta E_B = C_A \int_{T_A}^{T_2} dT + C_B \int_{T_B}^{T_2} dT$$

$$-\Delta W_2 = 3N_A k(T_2 - T_A + 2T_2 - T_B) = 9N_A k(T_2 - T_1)$$

Altså blir arbeidet vi kan dra nytte av lik:

$$\Delta W_2 = 9N_A k(T_1 - T_2) \quad \text{innsatt tall : } \Delta W_2 = 5.97 J$$

1 e)

For utledningens del velger vi oss et "mikrokanonisk" system. Iste H setn. kan uttrykkes  $dQ = dE + p dV$  Energien for en ideell monoatomisk gass er  $\frac{3}{2} NkT$ . Vi får da for varmekapasiteten.

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = \left(\frac{dE}{dT}\right)_V = \frac{3}{2} Nk$$

$$C_P = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P = \left(\frac{dE}{dT}\right)_P + p \left(\frac{dV}{dT}\right)_P = C_V + Nk = \frac{5}{2} Nk$$

hvor vi har brukt  $E = E(T) \Rightarrow \left(\frac{dE}{dT}\right)_P = \left(\frac{dE}{dT}\right)_V$

1 f)

Avgitt varme fra A er mottatt varme av B  $\Delta Q_A = -\Delta Q_B$  hvilket gir

$$\prod_j n_j^{v_j} = \prod_j a_j^{v_j} = \prod_j (n_{j, \text{inde}} \cdot z_{j, \text{inde}})^{v_j} = \prod_j \left(\frac{z_j}{V}\right)^{v_j} \quad [2a4]$$

$$\int_{T_B}^{T_1} C_{vB} dT = -\int_{T_A}^{T_1} C_p dT$$

innsetting for varmekapasitetene og integrering gir

$$6N_A k(T_1 - T_B) = -\frac{5}{2} N_A k(T_1 - T_A) \quad \text{altså}$$

$$T_1 = \frac{5T_A + 12T_B}{17} = 304.41 K$$

1 g)

Entropiforandringen blir

$$\Delta S_3 = \Delta S_A + \Delta S_B = \int_{T_A}^{T_1} \frac{C_p dT}{T} + \int_{T_B}^{T_1} \frac{C_{vB} dT}{T} = \frac{1}{2} N_A k \ln \left(\frac{T_1^{17}}{T_A^5 T_B^{12}}\right)$$

1 h)

Systemet er termisk isolert slik at det er ingen varme utveksling og vi har  $T\Delta S=0$  for prosessen altså  $\Delta S=0$ . Vi kaller slutt -temperaturen for  $T_4$ . Ved å benytte kravet  $\Delta S=0$  og svaret fra 1g) fås:

$$\Delta S = 0 \Rightarrow \ln \left(\frac{T_4^{17}}{T_A^5 T_B^{12}}\right) = 0 \Rightarrow T_4 = \sqrt[17]{T_B^{12} T_A^5} = 304.34 K$$

Vi har

$$\Delta Q = 0 = \Delta E_A + \Delta E_B + p\Delta V_A + \Delta W_3 \text{ der } \Delta W_3 \text{ er det arbeidet vi kan nyttiggjøre oss.}$$

Altså

$$\Delta W_3 = -\int_{T_A}^{T_4} C_p dT - \int_{T_B}^{T_4} C_{vB} dT = -\frac{5}{2} N_A k(T_4 - T_A) - 6N_A k(T_4 - T_B) = \frac{17}{2} N_A k(T_1 - T_4) = (4.94 J)$$

## Oppgave 2

2a)

For et ekstremal pkt.

$$dG = \sum_j \mu_j dN_j = 0$$

$$\Rightarrow \sum_j \mu_j v_j = 0 \text{ der } v_j \text{ er reaksjons koeffisienten} \quad [2a1]$$

for et system der  $p, T = \text{konst}$  og  $\mu_j$  er det kjemiske potensial. (Konklusjonen av utledningen blir ikke begrenset av denne system beskrivelsen)

For ideell gass has

$$\mu_j = kT \ln \frac{n_j}{n_{j, \text{inde}}} - kT \ln z_{j, \text{inde}} = kT (\ln n_j - \ln a_j) \quad [2a2]$$

der  $z_{j, \text{inde}}$  er en partikkel partisjons funksjonen for indre eksitasjoner i molekyl  $j$  (rot, vib, elektronisk, spinn)  $n_j$  er konsentrasjonen og  $a_j$  defineres av uttrykket.

Vi setter [2a2] inn i [2a1] og får

$$\sum_j v_j \ln n_j = \sum_j v_j \ln a_j \text{ som vi kan skrive som } \ln \prod_j n_j^{v_j} = \ln \prod_j a_j^{v_j} \quad [2a3]$$

altså

$$\prod_j n_j^{v_j} = \prod_j a_j^{v_j} = \prod_j (n_{j, \text{inde}} \cdot z_{j, \text{inde}})^{v_j} = \prod_j \left(\frac{z_j}{V}\right)^{v_j} \quad [2a4]$$

**2 b)**

Partial trykket  $p_j$  er gitt av

$$p_j = \frac{N_j kT}{V} = n_j kT \quad [2b1]$$

Vi benytter dobbelt understreket i [2.4] og multipliserer høyre og venstre side med  $kT^{\nu_j}$

$$\prod_j p_j^{\nu_j} = \prod_j \left( \frac{z_j kT}{V} \right)^{\nu_j} = K_p(T) \quad [2b2]$$

Innsetting av uttrykkene i det midterste ledd viser at uttrykket kun er en funksjon av temperaturen for en gitt reaksjon. (Energi nivåene til de indre eksitasjoner antas ikke å være avhengig av tilstands variabler)

**2 c)**

Betrakter reaksjonen  $\text{NH}_3 \leftrightarrow \frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2$   
La  $N_0$  betegne startmengde molekyler. Da kan antallet av de ulike molekyler uttrykkes ved andelen  $f$  disosiert på følgende måte.

$$N_{\text{NH}_3} = (1-f)N_0$$

$$N_{\text{N}_2} = \frac{1}{2} f N_0$$

$$N_{\text{H}_2} = \frac{3}{2} f N_0$$

[2c.2.a,b,c]

[2c.3]

[2c.4.a-c]

[2c.5]

[2c.6]

[2c.7]

[2c.8]

[2c.9]

[2c.10]

[2c.11]

[2c.12]

[2c.13]

[2c.14]

[2c.15]

[2c.16]

[2c.17]

[2c.18]

[2c.19]

[2c.20]

[2c.21]

[2c.22]

[2c.23]

[2c.24]

[2c.25]

[2c.26]

[2c.27]

[2c.28]

[2c.29]

[2c.30]

[2c.31]

[2c.32]

[2c.33]

[2c.34]

[2c.35]

[2c.36]

[2c.37]

$$\frac{n_h}{n_c} = \frac{n_h^2}{n_c} = \frac{(1.5 \times 10^{10})^2}{1 \times 10^{17}} \text{ cm}^{-3} = 2.25 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$$

**3 c)**

Vi tipper at 600 °C er så høy temperatur at  $n_e \approx n_p$  ikke lenger holder (Vi vil se at så ikke er tilfelle) fordi vi ikke kan negligjere elektroner eksitert fra valensbåndet. Kravet om lokal ladningsnøytralitet gir nå

$$n_p^* + n_h = n_e \quad [3c1]$$

Denne likning sammen med massevirkningsloven gir så

$$n_h^2 + n_e n_p^* - n_h^2 = 0 \quad [3c2]$$

Som har som løsning

$$n_h = -\frac{n_e}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{n_e^2 + 4n_h^2} \quad [3c3]$$

Vi setter inn tall og regner i kubikk centimeter.

$$n_h = -\frac{10^{17}}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{10^{34} + 4 \times 10^{34}} = 0.5(-1 \pm \sqrt{5})10^{17} \quad [3c4]$$

Den negative løsning forkastes og vi får

$$n_h = 0.61 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \quad [3c6]$$

Hvorav vi ser at antakelsen om at  $n_h$  ikke var ubetydelig var riktig

**3 c)**

Vi skal altså finne den temperaturen der  $n_p^* = \frac{1}{3} n_p$ . Av det oppgitte uttrykk i oppgave 3a) ser vi at dette inntreffer når  $\mu = \epsilon_p$ . Vi kan trygt anta at den søkte temperatur er lav og at  $n_e = n_p^*$ . Vi har nå at

$$n_e = n_c \exp\left(-\frac{\epsilon_c - \mu}{kT}\right) = n_c \exp\left(-\frac{\Delta \epsilon}{kT}\right) \quad [3d1]$$

der  $\Delta \epsilon$  er ionisasjonsenergien. Vi kan løse likning [3d1] med ulik grad av presisjon dersom vi negligjer temperaturavhengigheten av  $n_c$  kan vi løse likningen direkte. Det er OK nok (70K) Vi kan også ta hensyn til at  $n_c$  er proporsjonal med  $T^{3/2}$  og at vi kjenner den ved 300 K. En omskriving av likning [3d1] gir da følgende likning å løse.

$$T - \frac{\Delta \epsilon_d}{k \left( \ln \left( \frac{n_c(300)}{n_e} \right) + \frac{3}{2} \ln \frac{300}{T} \right)} = T - \frac{4.64 \times 10^2}{6.707 + 1.5 \ln(T/300)} \equiv g(T) \quad [3d2]$$

Denne løses ved å velge  $T$  og regne ut  $g(T)$ . Løsningen ( $g=0$ ) "konvergerer" raskt. ca 92.5 K.

**Oppgave 4**

**4 a)**

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = - \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,V} \right) = - \left( \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{T,V} \right) = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad \text{QED}$$

hvor vi har benyttet at

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad \text{og} \quad S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

**4 b)** Se læreboka

**4 c)** Se læreboka

**4 d)** Ja (Den kan både øke og synke)

Ja, f.eks. ved oppvarming, Multiplisiteten øker.

**Oppgave 3**

**3 a)**

Se læreboka

**3 b)**

Anta fullstendig ionisasjon  $n_p^* = n_D$  og  $n_e = n_p$ . Fra massevirkningsloven fås

Altså har når vi setter inn i [2c6]

$$K_p(T) = p \prod_j x_j^{\nu_j} = \frac{x_{\text{N}_2}^{\frac{1}{2}} x_{\text{H}_2}^{\frac{3}{2}}}{x_{\text{NH}_3}}$$

Vi setter inn fra [2c4a-c] og får

$$K_p(T) = \frac{x_{\text{N}_2}^{\frac{1}{2}} x_{\text{H}_2}^{\frac{3}{2}}}{x_{\text{NH}_3}} p = \frac{\sqrt{27}}{4} \frac{f^2}{1-f^2} p \quad \text{QED}$$

Vi setter så inn for reaksjons koeffisientene  $\nu_j$  i vårt tilfelle og får  $\sum_j \nu_j = \frac{1}{2} + \frac{3}{2} - 1 = 1$

# Løsninger eksamen FYS 114 93 H

## Oppgave 1

a) Vi har

$$Z_A Z_B = \left( \sum_j \exp\left(-\frac{\epsilon_{Aj}}{kT}\right) \right) \left( \sum_k \exp\left(-\frac{\epsilon_{Bk}}{kT}\right) \right)$$

$$= \left( \sum_j \exp\left(-\frac{\epsilon_{Aj}}{kT}\right) \sum_k \exp\left(-\frac{\epsilon_{Bk}}{kT}\right) \right) = \left( \sum_j \sum_k \exp\left(-\frac{\epsilon_{Aj} + \epsilon_{Bk}}{kT}\right) \right) \quad [1a-3]$$

Dersom sys A og sys B's energinivåer er uavhengig av besetning i det andre system har vi alltid  $\epsilon_j = \epsilon_{Aj} + \epsilon_{Bk}$ . Energien for det totale system er summen av energien for system A og for system B.  $Z_A$  betegner partisjonsfunksjonen av delsystem A når delsystem A er i termisk likevekt med system B og ikke nødvendigvis når A er alene og frigjort fra B.

I siste uttrykket ser vi at eksponenten i hvert ledd anar en verdi fra settet av tilstands energier for det kombinerte system. Vi har fått med alle tilstander (og dermed nivåer). Det er det som skal være med i Z. Settet gitt av [1a-3] må være et fullstendig sett og angi fysisk forskjellige tilstander.

Et eksempel der [1a-1] ikke er gyldig er: Et kombinert system m. to identiske partikler i en boks. System A er den ene partikkel og system B er den andre partikkel. Det er da ingen forskjell på tilstandene som ville blitt betegnet med  $\epsilon_{A1} + \epsilon_{B2}$  og den med  $\epsilon_{A2} + \epsilon_{B1}$ . og [1a-1] er dermed ikke gyldig.

b) Vi betrakter systemet når det er  $N_\alpha$  enheter i  $\alpha$ -fase. Ethvert energinivå i systemet antas å kunne skrives som en sum av energinivåer- ett nivå fra hvert ledd i kjeden. Altså har  $N_\alpha$  summasjons-ledd med energier fra  $\alpha$  fasen og  $N_\alpha = N - N_\alpha$  ledd fra  $\beta$ -fasen. Produktet  $Z_\alpha^{N_\alpha} Z_\beta^{N_\beta}$  vil nå utgjøre ledd som vi skal ha i partisjonsfunksjonen. Men vi har ikke fått med alle. Vi må multiplisere med antall ulike måter vi kan permutere rekkefølgen av enhetene. Rekkefølgen av enhetene er signifikant siden muskel enhetene regnes som lokaliserte.

$$\underline{Z} = \binom{N}{N_\alpha} z_\alpha^{N_\alpha} z_\beta^{N_\beta} = \frac{N!}{N_\alpha! N_\beta!} z_\alpha^{N_\alpha} z_\beta^{N_\beta} ; \quad N_\beta = N - N_\alpha$$

c) IH setn:  $\Delta Q = \Delta E + \Delta W$ ;  $\Delta W_{ext} = -\Delta W$  ;  $\Delta W_{ext} = K \Delta L$   
 der  $\Delta W_{ext}$  er arbeidet gjort på systemet. For en reversibel prosess har vi  
 $dQ = T dS = dE - dW_{ext,rev} = dE - K dL$  [1c-4]

Vi har  $L = N_\alpha z_\alpha + N_\beta z_\beta \Rightarrow \frac{\partial L}{\partial N_\alpha} = z_\alpha - z_\beta$  [1c-5]

dermed has

$$\left( \frac{\partial S}{\partial L} \right)_E = \left( \frac{\partial S}{\partial N_\alpha} \right)_E \left( \frac{\partial N_\alpha}{\partial L} \right)_E = \frac{1}{z_\alpha - z_\beta} \left( \frac{\partial S}{\partial N_\alpha} \right)_E$$

sammenliknes [1c-4] og [1c-6] ser vi at

$$K = -T \left( \frac{\partial S}{\partial L} \right)_E = \frac{1}{z_\alpha - z_\beta} \left( \frac{\partial S}{\partial N_\alpha} \right)_E$$

slik at

$$dS = \frac{1}{T} dE - \frac{(z_\alpha - z_\beta) K}{T} dN_\alpha \quad [1c-8]$$

d) Fra [1c-8] kan vi skrive den termodynamiske identitet som

$$T dS = dE - (z_\alpha - z_\beta) K dN_\alpha$$

setter vi denne inn i differentialiet for Helmholtz fri energi  
 $dF = dE - T dS - S dT$  fås

$$dF = -S dT + K dL = -S dT + K (z_\alpha - z_\beta) dN_\alpha$$

Hvorav vi ser at

$$K = \left( \frac{\partial F}{\partial L} \right)_T = \frac{1}{z_\alpha - z_\beta} \left( \frac{\partial F}{\partial N_\alpha} \right)_T \quad [1d-5] \quad \text{og} \quad S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_L = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{N_\alpha} \quad [1d-6]$$

Dermed has flg Maxwell type relasjon

$$\left( \frac{\partial \left( (z_\alpha - z_\beta) K \right)}{\partial T} \right)_{N_\alpha} = \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial F}{\partial N_\alpha} \right)_T \right)_{N_\alpha} = \left( \frac{\partial}{\partial N_\alpha} \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{N_\alpha} \right)_T = - \left( \frac{\partial S}{\partial N_\alpha} \right)_T \quad [1d-7] \text{ QED}$$

e) Fra termodynamisk identitet [1c-4] has

$$dE = T dS + K dL \quad \text{vi dividerer med } dL \text{ og holder temperaturen konstant.}$$

$$\left( \frac{\partial E}{\partial L} \right)_T = K + T \left( \frac{\partial S}{\partial L} \right)_T \quad [1e-3]$$

Av forrige oppgave har vi jo

$$\left( \frac{\partial K}{\partial T} \right)_{N_\alpha} = - \frac{1}{z_\alpha - z_\beta} \left( \frac{\partial S}{\partial N_\alpha} \right)_T = - \left( \frac{\partial S}{\partial L} \right)_T \quad [1e-4]$$

og vi får

$$\left( \frac{\partial E}{\partial L} \right)_T = K - T \left( \frac{\partial K}{\partial T} \right)_L \quad \text{Q.E.D.} \quad [1e-5]$$

f) Vi har.

$$K = \frac{1}{(z_\alpha - z_\beta)} \left( \frac{\partial F}{\partial N_\alpha} \right)_T = \frac{1}{\delta T} \frac{\partial}{\partial N_\alpha} (-kT \ln Z)_T$$

Vi benytter uttrykket fra [1a=x] for Z og deriverer.

$$\frac{\partial}{\partial N_\alpha} \left( \ln \left( \frac{N!}{N_\alpha! N_\beta!} z_\alpha^{N_\alpha} z_\beta^{N_\beta} \right) \right)_T =$$

$$\frac{\partial}{\partial N_\alpha} (N \ln N - N - N_\alpha - N_\alpha \ln N_\alpha + N_\alpha - N_\beta \ln N_\beta + N_\beta + N_\alpha \ln z_\alpha + N_\beta \ln z_\beta)$$

her har vi benyttet Stirlings formel/tilnærmselse  $\ln x! = x \ln x - x$ , vi eliminerer kansellerende ledd

$$= - \ln \left( \frac{N_\alpha z_\beta}{N_\beta z_\alpha} \right) = - \ln \left( \frac{N_\alpha}{N - N_\alpha} \frac{z_\beta}{z_\alpha} \right)$$

dermed fås

$$K \left( \frac{\alpha - \beta}{\alpha} \right) = \ln \left( \frac{N_\alpha - z_\beta}{N - N_\alpha - z_\alpha} \right) \quad \text{QED} \quad [1e-1]$$

Når  $K$  går mot uendelig går  $N_\alpha$  mot 0 dersom  $\alpha < \beta$ . Altså har vi bare lange ledd. Dersom  $K$  blir minus uendelig, hvilket tilsvarer sammenrykning vil  $K$  gå mot  $N$ . Da has bare korte ledd.

g) Vi ser av uttrykket [1e-1] at  $K=0$  når argumentet til ln er lik 1. Altså  $N_{\alpha\beta}$ : antall ledd i  $\alpha$ -fase for hvilke stillingen. Utrykk svaret ved tidligere definerte symboler.

$$N_{\alpha\beta} = N \left( \frac{z_\alpha}{z_\alpha + z_\beta} \right) \quad [1g-1]$$

h) Vi kan skrive  $K=aT\Delta L$ . Vi skulle anta at  $a$  var en konstant. Vi har før benyttet Maxwell relasjonen

$$\left( \frac{\partial S}{\partial L} \right)_T = - \left( \frac{\partial K}{\partial T} \right)_L = -a\Delta L = -a(L - L_0) \quad [1h-3]$$

$L_0$  er hvile stillingen. Vi skulle ignorere enhver temperatur avhengighet i den. Vi har da  $dS = -a\Delta L dL$  og  $d(\Delta L) = dL$  [1h-4]

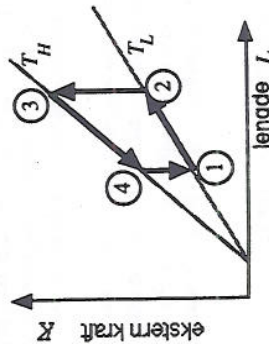
Dermed kan vi integrere opp  $S$  i en isoterm prosess og får

$$S(T, L_B) - S(T, L_A) = - \frac{1}{2} a \left[ (\Delta L)^2 \right]_{L_A}^{L_B} \quad [1h-5]$$

Hvor  $A$  og  $B$  betegner to vilkårlige tilstander langs en isoterm. Dersom vi skal ignorere temperaturavhengigheten av entropien og vi sammenlikner [1h-2] med [1h-5] ser vi at

$$b = a/2$$

i) Maskinens (endroidens?) syklus.



For en strekking er  $L > 0$  og derfor  $K > 0$ . Merk at  $K$  er den externe kraften. Muskel androiden anvender kraften -  $K$ . Isotermene blir ifølge likn. [1h-1] gitt av  $K/L = \text{konstant}$  altså rette linjer gjennom hvilestillingen. Av likn [1h-2] ses at en isentrop prosess foregår ved konstant forlengelse.  $\Delta L = \text{konst}$  Vi ser at når vi avsetter prosessen i et  $K-L$  diagram blir arbeidet negativt, d.v.s at androiden utfører et arbeid på omgivelsene.

j) Arbeidet utført av muskelen i del-prosessene (1->2)

$$\Delta W_{12} = - \int_1^2 K_{ext} dL = - \int_1^2 a T \Delta L dL = - \int_1^2 a T \Delta L d\Delta L$$

der  $\Delta L = L - L_0$ . Tilsvarende fås for prosess (3->4)

$$\Delta W_{34} = - \frac{1}{2} a T_H (\Delta L_4^2 - \Delta L_3^2)$$

Siden prosess (2->3) og (4->1) er isentrop og den isentrop prosessen foregår ved  $\Delta L = \text{konst}$ ,

$$\Delta W_{34} = - \frac{1}{2} a T_L (\Delta L_4^2 - \Delta L_3^2) = - \frac{1}{2} a T_L (\Delta L_1^2 - \Delta L_2^2)$$

k) Vi har opplagt at  $\Delta W_{23} = \Delta W_{41} = 0$  siden de foregår ved konstant forlengelse.

l) Regnes prosessene (2->3) og (4->1) for reversible has  $T \Delta S = \Delta Q$  og altså siden  $\Delta S = 0$

$$\Delta Q_{23} = \Delta Q_{41} = 0$$

Av [1h-2] har vi  $dS = -2b \Delta L d\Delta L$  dermed får vi

$$\Delta Q_{12} = \int_1^2 T dS = - \int_1^2 T_L \int_1^2 2b \Delta L d\Delta L = -b T_L (\Delta L_2^2 - \Delta L_1^2)$$

Dette resultat kunne vi også satt opp direkte fra 1ste hovedsetning når vi visste/fikk oppgitt at den indre energien kun var en funksjon av temperaturen. For isotermene har vi dermed.

$$\Delta Q_{12} = -\Delta W_{12}$$

$$\Delta Q_{34} = -\Delta W_{34}$$

m) Det enkleste er å innse at maskinens syklus er identisk med den for en Carnot syklus, da er effektiviteten gitt ved  $\eta = \eta_C = 1 - \frac{T_L}{T_H}$

Eventuelt kan en sjekke at det stemmer ved innsetting av de utregnede uttrykk.

## Oppgave 2

a) i) Atomenes midlere hastighet er lik null.

ii) Vi har at all energi er kinetisk translasjonsenergi

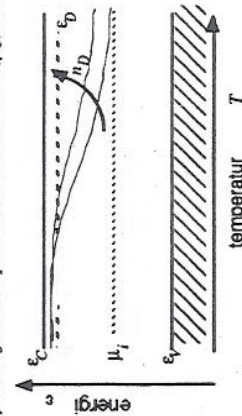
$$E = \frac{N}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} N k T = \frac{3}{2} R T$$

r.m.s hastigheten,  $(\langle v^2 \rangle)^{1/2}$ , blir da

$$(\langle v^2 \rangle)^{1/2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3 \times 0.026 \text{ eV}}{4 \times 939 \times 10^6 \text{ eV}}} \times 300 \times 10^6 \text{ m/s} \approx 1.4 \times 10^3 \text{ m/s}$$

iii) Vi kan anta at varmekapasiteten er gitt ved  $3/2R$ . Da må vi tilføre en energi gitt av  $\Delta Q = 1 \times 3/2R =$

b) Det kjemiske potensial for elektroner,  $\mu_e$ , varierer skjematisk med temperaturen som fig



Når  $T > 0$  vil  $\mu_e$  være mellom  $\epsilon_d$  og  $\epsilon_c$ . Den eksakte posisjon finnes av betingelse om ladningsnøytralitet

ii) Konsentrasjonen av elektroner som kan eksiteres fra dopenivået er begrenset av dopekonsentrasjonen. Ved meget høye temperaturer vil det være flere elektroner som kan sies skyldes eksitasjon fra valensbåndet enn antall donor atomer. Da blir elektron og hull konsentrasjonen også lik.  $n_e = n_h$  er nettopp definisjonen på en intrinsikk halvleder. Det kjemiske potensial går altså mot det intrinsikke kjemiske potensial. Vi vet at det ligger omtrent midt i båndgapet og dersom  $n_c = n_v$  ligger det midt i. La oss regne ut et uttrykk. Vi har for elektron konsentrasjonen (i ikke degenerert tilfelle)

$$n_e = n_c \exp\left(-\frac{\epsilon_c - \mu}{kT}\right)$$

tilsvarende has for konsentrasjonen av hull

$$n_h = n_v \exp\left(\frac{\epsilon_v - \mu}{kT}\right)$$

Settes disse konsentrasjonene like fåes

$$n_c \exp\left(-\frac{\epsilon_c - \mu}{kT}\right) = n_v \exp\left(\frac{\epsilon_v - \mu}{kT}\right)$$

Tas logaritmen til begge sider fås endelig

$$\mu_i = \frac{\epsilon_c + \epsilon_v}{2} + \frac{1}{2} kT \ln\left(\frac{n_v}{n_c}\right)$$

Der indexen  $i$  er benyttet for å signalisere det intrinsikke tilfellet.

c) " $\Delta S \geq 0$  for et system der  $E$ ,  $V$  og  $N$  er konstant" uttrykker 1ste hoved setning. La oss tenke oss nå tenke oss et test system som generelt kan utveksle energi og volum med et reservoir og er i likevekt med dette. Entropien antas additiv og vi får

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_{\mathfrak{R}} + \Delta S \geq 0 \quad [2c-1]$$

der index  $\mathfrak{R}$  betegner reservoiret og vi sløyfer indeks på test systemet vi betrakter. Antas en varmeutveksling mellom reservoiret has

$$\Delta Q = -\Delta Q_{\mathfrak{R}} = -\frac{\Delta S_{\mathfrak{R}}}{T} \quad [2c-2]$$

1ste H setning for test systemet sier

$$\Delta Q = \Delta E + p\Delta V \quad [2c-3]$$

kombineres [2c-1] til [2c-3] fås

$$\Delta E + p\Delta V - T\Delta S \leq 0$$

For et test system der entropien og volumet er konstant,  $\Delta S = \Delta V = 0$  has dermed

$$\Delta E \leq 0 \quad \text{QED} \quad [2c-4]$$

d) Se læreboka. Varmekapasiteten av elektroner i metaller er mye mindre enn metallets totale varmekapasitet ved rom-temperatur fordi kun få elektroner bidrar til varmekapasiteten; kun de nær det kjemiske potensial vil bidra vesentlig. Antas et typisk metall så tilsvarer  $\mu (=kT_F)$  en temperatur på  $10^5$  til  $10^6$ . Vi vet at energiområdet der Fermi Dirac fordelingen varierer vesentlig er av størrelses orden  $kT$ . Antall ledingselektroner som bidrar til varmekapasiteten er dermed omtrent  $N T/T_F$  der  $N$  er antall atomer. Det gjennomsnittlige utveksling av energi ved vekselvirkning med et system med temperatur  $T$ , er  $kT$ . ( dette "sees" også av Fermi-Dirac fordeling ). Se læreboka. Derimot vil bidraget fra gittervibrasjoner være en stor andel av verdien for den klassiske grense  $3Nk$ .

e) Vi skal vise:

$$\frac{C_p}{C_v} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

Aha! termodynamiske parametre- da skal vi sikkert bare sjonglere litt med kjederegel, Maxwell relasjoner og så er vi framme ...

Før vi sjonglerer, la oss se hva er vitsen med uttrykket. Venstre side forteller om en adiabatisk prosess. Det kan være vanskelig rent praktisk å måle størrelser i en adiabatisk prosess. Så det vil være fint å kunne relatere venstre side til fysisk målbar størrelser. Det er det som er gjort ved uttrykket. Differentialt på høyre side lar seg finne av tilstandslikningen for systemet.

Så løsning av oppgaven:

Vi får utfra kjederegelen for variablene  $S$ ,  $T$  og  $p$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -1 \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = -\frac{T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p} \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \quad [2e-1]$$

Videre benytter vi en Maxwell type relasjon:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p\right) = -\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T\right) = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad [2e-2]$$

Kombineres [2e-1] og [2e-2] fås

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad [2e-3]$$

Dermed har vi vist tipset. Vi kan opplagt utføre samme utregning med  $S$ ,  $T$  og  $V$  som variable, vi får da

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{T}{C_v} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\frac{T}{C_v} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad [2e-4]$$

Hvor Helmholtz fri energi  $F$  er potensialet som inngår i Maxwell relasjonen som benyttes i det siste likhets tegn.

Divideres [2e-3] på [2e-4] fås

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = -\frac{T}{C_v} \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V C_p}{T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} = \frac{C_p}{C_v} \left(\frac{\frac{\partial p}{\partial T}}{\frac{\partial V}{\partial T}}\right)_p = \frac{C_p}{C_v} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

Hvor vi har benyttet kjederegelen mellom variablene  $p$ ,  $V$  og  $T$  for å redusere til endelig svar

Løsninger; Eksamen Fys 114 Vår 1994

Oppgave 1.

a) For et system der  $E, N$  og  $V$  (og andre eksterne variable) er konstant vil enhver forandring av likevekts tilstanden være slik at  $\Delta S \geq 0$ . i) Smelting ii) Størkning.

b) Systemet der  $p, T$  og  $N$  er konstant betegnes med S. Vi plasserer det i kontakt med et reservoirt R. Reservoirt utveksler volum og energi med systemet slik at trykk og temperatur er konstant. Dersom vi gjør R stor kan vi ha R og S inne i et system der  $E, V$ , og  $N$  er konstant. For dette totale kombinerte system gjelder da prinsippet om entropis økning  $\Delta S_{tot} >= 0$ . Vi kan anta at entropien er additiv  $S_{tot} = S_R + S$  og  $\Delta S_{tot} = \Delta S_R + \Delta S$ . Hvor størrelser uten index gjelder for S. Anta en varmeutveksling, mellom S og R. Vi vil da ha  $\Delta Q_R = -\Delta Q$ . Fra termodynamikkens 1ste H setning har vi  $\Delta Q = \Delta E + \Delta W$ , regnes bare en type arbeid:  $\Delta W = p\Delta V$ . [1b5] Vi kan anta utvekslingen av varme med reservoirt kan skje ved en reversibel prosess hva reservoirt angår. [Vi velger systemet stort og med mange frihetsgrader og aspekter som kan ta opp energien.] I en reversibel varmeutveksling med reservoirt har vi  $\Delta Q_R = T\Delta S_R$ . Vi kan nå kombinere de uttrykk vi har og får  $\Delta S + \Delta S_R = \Delta S + \Delta Q_R/T = \Delta S - \Delta Q/T = \Delta S - (\Delta E + p\Delta V)/T \geq (krav) 0$  Altså has  $\Delta E + p\Delta V - T\Delta S \leq 0$  eller  $\Delta G \leq 0$ .

c) Vi skal vise

$$\Delta W_{max} = \frac{1}{2} NkT \left( \frac{T_2}{T} - 1 + \ln \left( \frac{T}{T_2} \right) \right) \quad [1c.1]$$

Vi ser at dette er identisk med  $-\Delta G$ . Men la oss vise det ved først å utlede et uttrykk for nytt arbeid  $\Delta W_N$ . Isteden for likn [1b5] skriver vi  $\Delta W = p\Delta V + \Delta W_N$ . Her er  $p\Delta V$  nødvendig nyttig arbeid. Fortas samme utregning som i 1b med dette uttrykk fås

$$\Delta W_N \leq (\Delta E + p\Delta V - T\Delta S) = -\Delta G \quad [1c.3]$$

Siden vi har en monoatomisk ideell gass er tsørmelsene i dette uttrykk greie å regne ut Kun det innerste kammer forandrer tilstand og energi forandringen blir

$$\Delta E = \frac{1}{2} NkT - \frac{1}{2} NkT_2 = \frac{1}{2} NkT \left( 1 - \frac{T_2}{T} \right) \quad [1c.4]$$

Volumforandring av indre kammer fås fra ideell gass tilstands likning

$$p\Delta V = p \left( \frac{NkT}{p} - \frac{NkT_2}{p} \right) = NkT \left( 1 - \frac{T_2}{T} \right) \quad [1c.5]$$

fra oppgitt uttrykk [1c.2,3] has

$$S = Nk \left( \ln \left( \frac{n_Q}{n_2} \right) + \frac{5}{2} \right) = Nk \left( \ln \left( \text{konst} \frac{T^{3/2} kT}{p} \right) + \frac{5}{2} \right) = Nk \left( \ln \left( \text{konst} \frac{T}{T_2} \right) + \frac{5}{2} \right)$$

altså fås

$$T\Delta S = \frac{1}{2} NkT - \frac{1}{2} NkT_2 + \frac{1}{2} NkT \ln \left( \frac{T}{T_2} \right) = \frac{1}{2} NkT \ln \left( \frac{T}{T_2} \right) \quad [1c.6]$$

Settes [1c.4], [1c.5] og [1c.6] inn i [1c.3] fås

$$\Delta W_N \leq \frac{1}{2} NkT \left( \frac{T_2}{T} - 1 + \ln \left( \frac{T}{T_2} \right) \right) \quad \text{QED} \quad [1c.7]$$

Oppgave 2

a)  $n_x n_y = n_i^2$  hvor  $n_i$  er intrinsikk ladningsbærer tetthet og er en funksjon av temperaturen. b) Hull konsentrasjonen vil avta. Det blir i gjennomsnitt mindre energi tilgjengelig for eksitasjon.  $n_i$  er sterkt temperaturavhengig

c) En kan estimere bølgelengden på mange måter. Her er en. Bølgelengden er

$$\lambda = \frac{h}{p_x} = \frac{h}{m(v_x)^{1/2}} \quad [2c-1]$$

der  $p_x$  er impulsen og midlet er det termiske midlet av hastigheten. Vi vet at termisk translasjonsenergi er

$$\frac{1}{2} m(v_x^2) = \frac{1}{2} kT \quad [2c-2]$$

Vi setter inn i [2c=1] og får

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{mkT}} = \frac{6.6 \times 10^{-34}}{\sqrt{9.1 \times 10^{-31} \cdot 1.4 \times 10^{-23} \cdot 300}} \text{ m} = 10 \text{ nm} \quad [2c-3]$$

d) Partisjonsfunksjonen skrives som

$$z_1 = \sum_s \exp \left( -\frac{\epsilon_s}{kT} \right) = \sum_{x,y,z} \exp \left( -\frac{\epsilon_x + \epsilon_y + \epsilon_z}{kT} \right) = \exp \left( -\frac{\epsilon_{x1} + \epsilon_{y1}}{kT} \right) \sum_z \exp \left( -\frac{\epsilon_z}{kT} \right)$$

hvor tilnærmelsen går på at ved relativt lave temperaturer vil partikkelen alltid være i grunntilstanden for bevegelse i x og y retning.  $\epsilon$  er translasjons energi nivåer. Vi setter inn fra [2d 2] for energien og får

$$z_1 = \exp \left( -\frac{h^2}{4mL^2 kT} \right) \sum_z \exp \left( -\frac{\epsilon_z}{kT} \right) = A \sum_{n_z=1}^{\infty} \exp \left( -\frac{\alpha^2}{kTL_z^2} n_z^2 \right) \quad [2d-5]$$

Vi lar summasjonsteget gå over til et integral og får.

$$z_1 = A \int_{n_z=0}^{\infty} \exp \left( -\frac{\alpha^2}{kTL_z^2} n_z^2 \right) dn_z = A \frac{1}{2} \left( \frac{\alpha^2}{kTL_z^2} \right)^{-1/2} \Gamma \left( \frac{1}{2} \right)$$

Vi setter inn for A og får

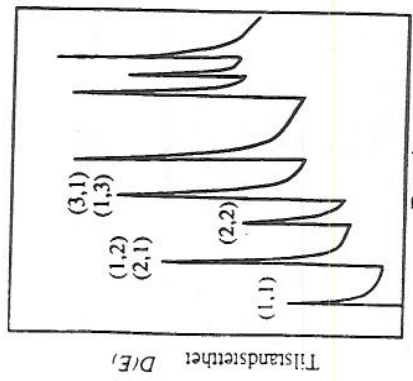
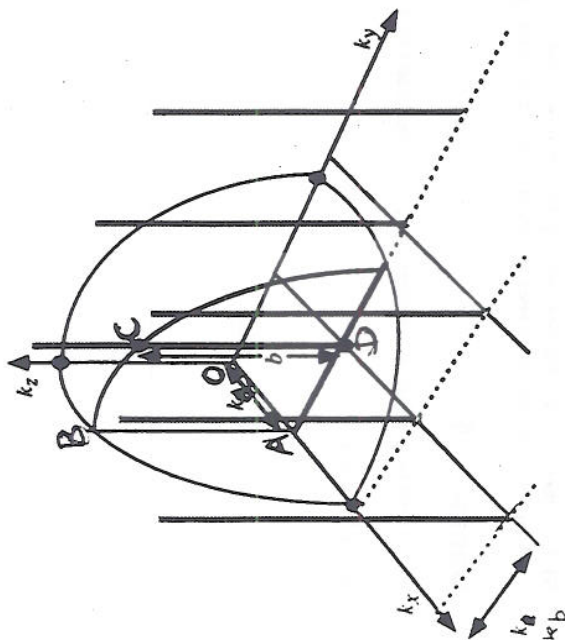
$$z_1 = 2 \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{1/2} L_z \exp \left( -\frac{h^2}{4mL_z^2 kT} \right) \quad \text{QED} \quad [3d-3]$$

e) For N lokaliserte partikler blir partisjonsfunksjonen  $z_1^N$ . For identiske ikke lokalisere tilstander må vi korrigere dette uttrykk. Her vi lav besetnings sannsynlighet og mange fler tilstander enn partikler, vil korreksjonen tilnærmet være lik permutasjons antallet for ulike enpartikkel tilstander. dvs N!

$$Z = \frac{z_1^N}{N!}$$

f) Den termiske middel energi av elektron gassen fås fra partisjons funksjonen ved flg uttrykk.

$$\langle E \rangle = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = NkT^2 \frac{\partial \ln z_1}{\partial T} = \frac{N h^2}{4mL^2} + \frac{1}{2} NkT$$



9) NB! Dette er ikke et "løsnings forslag". Det er utfyllende tekst for selvstudie.

Dersom vi tegner opp tilatte tilstander i  $k$ -rommet vil de ligge langs linjer som skissert i fig. 2-1. Det er tettest mellom tilstandene langs linja når  $L_z$  er stor. Assosiert med hver linje er et sett av kvante tall  $n_x$  og  $n_y$ . Det er ingen tilstand akkurat i grunnplanet fordi den minste tillatte  $n_z$  er 1 og ikke 0.

Vi finner først tilstands tettheten i dette rom uttrykt ved den skalare bølgevektor  $k$ , for deretter å gjøre om til tilstandstetthet i energi rommet. Fig 2-1 viser  $1/8$  kuleskall med konstant  $k$  (og derfor også konstant Energi) Vi vil få bidrag til tilstands tettheten fra hver av linjene innenfor ett kuleskall. Vi kaller bidraget til tilstandstetten fra en linje for  $D_1$ . Tilstandstettheten kan vi nå skrive som

$$D(E)dE = \sum_{n_x, n_y=1} D_1(E, n_x, n_y) dE \quad [2g-10]$$

Vi ser at tilstands tettheten er null når kula ikke skjærer linja ovenfor et punkt med "høyde" minst  $\pi/L_z$  over grunnplanet. Altså når

$$k^2 < \pi^2 \left( \frac{n_x^2 + n_y^2}{L_x^2} + \frac{1}{L_z^2} \right) \quad [2g-11]$$

Som vi kan uttrykke ved energien som:

$$D_1(E, n_x, n_y) = 0 \quad \text{for} \quad E < \alpha^2 \left( \frac{n_x^2 + n_y^2}{L_x^2} + \frac{1}{L_z^2} \right) \equiv \eta \quad [2g-12]$$

Når  $k$  blir større enn gitt av [2g11] kan vi finne tilstands tettheten utfra geometri betraktninger. Med henvisning til figuren la oss finne  $b=DC$ . Bruk av Pythagoras :  $OA^2 + AB^2 = OB^2$  og  $AD^2 + DC^2 = AC^2$  samt  $AC=AB$  gir oss  $DC^2 = OB^2 - (OA^2 + AD^2)$  altså  $b^2 = k^2 - (k_a^2 + k_b^2)$  Herav ser vi at

$$db = \frac{k dk}{\sqrt{k^2 - (k_a^2 + k_b^2)}}$$

hvor  $db$  er tilegget i stykket  $b$  når  $k$  øker med  $dk$ . Altså har vi

$$D_1(b, n_x, n_y) db = \frac{2L_x}{\pi L_z} \frac{1}{\pi} \frac{k dk}{\sqrt{k^2 - \frac{\pi^2}{L_x^2} (n_x^2 + n_y^2)}} = D_1(k, n_x, n_y) dk$$

Fra sammenhengen mellom  $E$  og  $k$  fås da

$$D_1(E, n_x, n_y) dE = \frac{2\sqrt{2mL_x}}{h} \frac{m dE}{\sqrt{E - \sigma(n_x^2 + n_y^2)}}$$

hvor  $\kappa = \frac{2\sqrt{2mL_x}}{h}$ ,  $\sigma = \alpha^2/L_z^2$  og  $\alpha$  er definert ved [2d-1]

En skisse av hvorledes denne tilstandstettheten ser ut med  $L/L_z=0$ . Ier vist på fig. 2.2

### Oppgave 3

a) Siden dimensjonen er ulik på venstre å høyre side i uttrykket er det ikke gyldig.  
 b) Dersom det oppgitte uttrykk skulle være generelt gyldig, måtte det også gjelde for en ideell gass. For en ideell gas er venstre side  $Nk/V$  mens høyre side er 0. Altså er uttrykket ikke generelt gyldig.

c) Vi danner oss omega funksjonen som anvist.

$$G = \mu N = E + pV - TS \Rightarrow -pV = E - TS - \mu N \equiv \Omega$$

Vi danner oss så differentiallet og kombinerer med den termodynamiske identitet og får.

$$d\Omega = -pdV - Nd\mu - SdT$$

Vi omskriver siste ledd på høyre side i den oppgitte likning ved en Maxwell type relasjon og får

$$\left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{\mu,T} = -\left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{\mu,T}\right)_{\mu,T} = \left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)_{V,T}$$

Vi ser at vi da får det oppgitte uttrykk ved kjederregelen

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\mu,V} \left(\frac{\partial T}{\partial \mu}\right)_{p,V} \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{T,V} = -1 \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\mu,V} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{p,V} \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{\mu,T}$$

### Oppgave 4

a) Se læreboka.

b) Entropien vil alltid øke ved smelting. Tettheten av is mindre enn for vann. Fra Clausius Clapeirons likning vil da fasekvevts linja ha negativ helningskoeffisient.

### Oppgave 5

a) Ta med ekspansjon, evt isentalp. Joule Thompson koeffisient. Kjølning

b) Se læreboka.



# Løsninger Eks FYS114 H94

## Oppgave 1

a) Se læreboka.

b) Utleder først tilstands-tettheten  $D(i)di$  som er antall tilstander med indeks mellom  $i$  og  $i+di$ .

Indeksen  $i$  er  $i^2 = i_x^2 + i_y^2$ . Vi skriver for enkelhets skyld  $\epsilon = ai^2$  [1b-2] der  $a$  er gitt i oppgaven. Vi finner  $D(i)di$  ved å telle opp antall tilstander innenfor en sirkel"bane" med radius  $i$  og bredde  $di$ . siden  $i_x$  og  $i_y$  er positive regnes på  $1/4$  av sirkelbane. Dermed har vi

$$D(i)di = 2 \times \frac{1}{4} \times 2\pi i di = (\pi/2a)d\epsilon$$

Benytter vi defferentialet av [1b-2] fås tilstandstettheten.

$$\underline{D(\epsilon)d\epsilon} = \frac{\pi}{2a} d\epsilon = \frac{mA}{\hbar^2 \pi} d\epsilon \equiv bA d\epsilon$$

Tilstandstettheten blir altså uavhengig av energien

c) Vi har

$$N = \int_0^{\infty} Df d\epsilon = \int_0^{\mu_0} D(\epsilon) d\epsilon = bA\mu_0 \text{ der } \mu_0 \text{ er kjemiske potensial ved } T=0.$$

alstå has

$$\mu(T=0) = \frac{N}{Ab} \text{ QED} \quad [1c-1]$$

d) For en ideell gass vet vi at varmekapasiteten  $C_v = 3/2Nk$  (i 3D) altså blir forholdet mellom varmekapasiteten av ideell gass og en elektron gass inneholdende like mange partikler.

$$\frac{C_{el}}{C_{id}} = \frac{\frac{\pi^2}{3} k^2 bAT}{\frac{3}{2} Nk} \approx \frac{2bA}{N} kT = 2 \frac{kT}{\mu_0}$$

når vi så har at  $\mu_0 \ll kT$  så blir varmekapasitet pr partikkel mye mindre for elektron gassen. En røff fysisk intepretasjon fås ved å innse at det er kun de elektronene som ligger innenfor  $kT$  av  $\mu$  som har forandret tilstand fra 0-pkts tilstanden. Dette er en andel  $kT/\mu$  av det totale antall.

e) Har oppgitt  $TdS = dE + \sigma dA - \mu dN$ . Når  $dS=0=dN$  has  $dE = -\sigma dA$  og altså

$$\sigma = - \left( \frac{\partial E}{\partial A} \right)_S \text{ Q.E.D}$$

I uttrykket [1e-3] finner vi energi forandringen ved konstant besetning av nivåene. Konstant besetning tilsvare konstant entropi. Altså uttrykker [1e-3] det samme som [1e-2]. Vi kan også få dette ved å summere opp kreftene som virker på en sidekant; Kraft pr lengde enhet assosiert med energi forandring av kvantetilstand  $j$  er.

$$\sigma_j = - \frac{\partial \epsilon_j}{\partial A} \text{ og total overflate spenning } \sigma = \sum_j P(j) \sigma_j = - \int_0^{\infty} \frac{\partial \epsilon}{\partial A} D(\epsilon, A) f(\epsilon) d\epsilon$$

Her er  $P$  sannsynlighet. Helmholtz fri energi er  $F = E - TS$ . Vi danner defferentialet og setter inn fra termodynamiske identitet  $dF = dE - TdS - SdT = -SdT - \sigma dA + \mu dN$  altså

$$\sigma = - \left( \frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,N}$$

$$f) S = \int_0^T \frac{CdT}{T} = \frac{\pi^2 k^2}{3} bAT = MAT. \text{ QED} \quad [1f-1]$$

$$g) E(T) = E_0(T=0) + \int_0^T CdT = \frac{1}{2} N\mu + \int_0^T MATdT = \frac{N^2}{2Ab} + \frac{1}{2} MAT^2$$

h)

$$F = E - TS = \frac{N^2}{2Ab} + \frac{1}{2} MAT^2 - MAT^2 = \frac{N^2}{2Ab} - \frac{1}{2} MAT^2$$

$$\sigma = -\left(\frac{dF}{dA}\right)_{T,N} = -\left(-\frac{N^2}{2A^2b} - \frac{1}{2} MT^2\right) = \frac{N^2}{2A^2b} + \frac{1}{2} MT^2.$$

$$i) \Delta Q_{12} = \Delta E_{12} + \Delta W_{12} = \Delta E_{12} = E_2 - E_1 = \frac{1}{2} MA_1(T_2^2 - T_1^2)$$

j) Side 2-&gt;3 er isentrop og entropien er proporsjonal med AT has

$$S_2 = S_3 \Rightarrow A_2 T_2 = A_3 T_3 \Rightarrow A_3 = A_1 \frac{T_2}{T_1}$$

$$k) \Delta Q_{31} = T \int_3^1 dS = T(S_1 - S_3) = T_1 M(A_1 T_1 - A_3 T_3) = \underline{\underline{MT_1^2 A_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)}}$$

l) Vi har at effektivitet er gitt av

$$\eta = \frac{W_{netto}}{Q_{inn}}$$

Vi identifiserer frst  $Q_{inn}$  i kretsløpet: Den er gitt av  $\Delta Q_{12}$ . Vi ser at den er positiv når  $T_2 > T_1$ , altså går varme inn i systemet, mens  $\Delta Q_{31} < 0$ . Netto arbeid finnes av

$$\oint dQ = \oint dE + \oint dW = 0 + W_{netto} \quad \text{og} \quad \oint dQ = \Delta Q_{31} + \Delta Q_{12}. \text{ Dermed blir effektiviteten.}$$

$$\eta = \frac{\Delta Q_{31} + \Delta Q_{12}}{\Delta Q_{12}} = \frac{\frac{1}{2} MA_1(T_2^2 - T_1^2) + MA_1(T_1^2 - T_2)}{\frac{1}{2} MA_1(T_2 - T_1)(T_2 + T_1)}$$

$$= \frac{(T_2 - T_1)^2}{(T_2 - T_1)(T_2 + T_1)} = \underline{\underline{\frac{T_2 - T_1}{T_2 + T_1}}}$$

m) Vi ser at når AT er konstant i adiabat vil tilstanden med  $\epsilon_3$  og  $\epsilon_2$  ha samme indeks  $i$ . Fordelingen av elektroner i indeksrommet er opplagt konstant i en adiabatisk prosess for systemet og de to besetnings sannsynlighetene blir like.

$$(\text{Vi ser at } f(\epsilon_3) = f(\epsilon_2)) \quad \text{siden} \quad \frac{\epsilon_3 - \mu_3}{kT_3} = \frac{\epsilon_2 \frac{T_3}{T_2} - \frac{NT_2}{A_3 b T_2}}{kT_3} = \frac{\epsilon_2 \frac{T_3}{T_2} - \frac{NT_3}{A_2 b T_2}}{kT_3} = \frac{\epsilon_2 - \mu_2}{kT_2}$$

## Oppgave 2

I denne oppgaven betraktes et system der antall partikler er konstant.

a) Ved å skrive ut differensialet  $dG$  og benytte en Maxwell type relasjon fås:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial p}\left(-\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p\right)_T = -\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T\right)_p = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p V = -\alpha V$$

b) Vi viser først hintet:  $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ . Vi kan skrive entropien som en funksjon av variablene  $V$  og  $T$ , slik at  $S = S(T, V)$ . Differentialet blir da

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad [2b-2]$$

Dersom vi deriverer dette uttrykket med hensyn på  $T$  og holder  $p$  konstant fås nettopp hintet. Vi har at varmekapasitetene er gitt av

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T} \text{ og } \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} \text{ Derved omgjøres hintet til}$$

$$C_p = C_V + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad [2b-3]$$

Vi deriverer  $S$  gjennom  $p$  og får

$$C_p = C_V + T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Vi setter inn for de tre siste differentialene fra [2a-1][2-2] og [2-1] og får

$$C_p = C_V + T(-\alpha V)(-V\kappa_T)^{-1}(\alpha V) = C_V + \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T} = [2b-1] \text{ Q. E. D.}$$

c)  $C_p > C_V$  hvis  $\kappa_T > 0$ . Det er den for enhver likevekts tilstand. Det er et uttrykk for Le Chateliers prinsipp. Systemet i likevekt vil reagere med på en fluktusjon slik at det motsetter seg fluktusjonen.  $\kappa_T$  kan ikke være negativ. Dersom den var det ville en f.eks ved å trykke sammen et system oppleve at det fører til at trykket ble mindre. Da ville ikke systemet yte motstand mot sammentrykkning og volumet ville bli enda mindre hvilket igjen reduserte trykket ytterligere. Vi innser vi ville hatt en høyst ustabil situasjon.

### Oppgave 3

a) Se læreboka.

b)  $N_{H_2O} = (\rho_m / 18 \text{ amu} * 1 \text{ cl}) = 3.5 \cdot 10^{23}$ .  $\Delta S_{\text{mix}} = k 2N_{H_2O} \ln 2 = 7 \text{ J/K}$ .  
 $F = E - TS$ .  $TS_{\text{mix}} = 7 * (273 + 37) = 2170 \text{ J} (= 51.8 \text{ cal})$

### Oppgave 4

a) Dersom system og omgivelser er uforandret ved en reversering av "veien".

b) Stasjonær. Ingen netto fluks ut/inn av eller i system. Det er i sin mest sannsynlige tilstand.

c) Dersom et system går gjennom bare likevekts tilstander og det ikke er dissipative effekter ( friksjon, deformasjon, turbulens, hysteresis ) er prosessen reversibel.

d) En klasse eksempler: Diffusiv blanding av viskøse system med initieilt ulik temperatur, trykk eller kjemisk sammensetning. Initial tilstand er kun én av mange mulige konfigurasjoner ( $\Delta S > 0$ ). Sannsynligheten for initial tilstanden blir meget liten for store sys. Andre eksempler: Friksjon, deformasjon

# Løsninger FYS114 eksamen vår 1995

## Oppgave 1

- a)  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V\right)_T = -\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T\right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ .
- b) Fåes fra 1 a) og kjederegel med variablene  $S$ ,  $V$  og  $T$ .
- c) Fåes fra en Maxwell relasjon med  $G$  som potensial

## Oppgave 2

- a) Se K&K
- b) Vi vil danne oss Gibbs sum for systemet. Alle konfigurasjoner er ført opp i flg. tabell

Antall Oksygen	0	1	2	3	4
Total energi	0	$-\epsilon$	$-2\epsilon$	$-3\epsilon$	$-4\epsilon$
Multiplisitet	1	1	1	1	1

Vi innfører følgende notasjon for forenklingens skyld  
 $\lambda = \exp(\mu/kT)$   $a = \exp(\epsilon/kT)$ ,  $x = \lambda a$  (der  $\lambda < 1$ )

Vi kan da skrive Gibbs sum som  $\Xi = 1 + x + x^2 + x^3 + x^4$ . For å finne  $P(1)$ , danner vi det termiske middel av hvor mange konfigurasjoner med ett oksygen vi har (0 eller 1) for alle mulige tilstander av systemet multiplisert med sannsynligheten for tilstanden. Altså

$$P(1) = \frac{0 \cdot 1}{\Xi} + \frac{1 \cdot x}{\Xi} + \frac{0 \cdot x^2}{\Xi} + \frac{0 \cdot x^3}{\Xi} + \frac{0 \cdot x^4}{\Xi} = \frac{x}{\Xi}$$

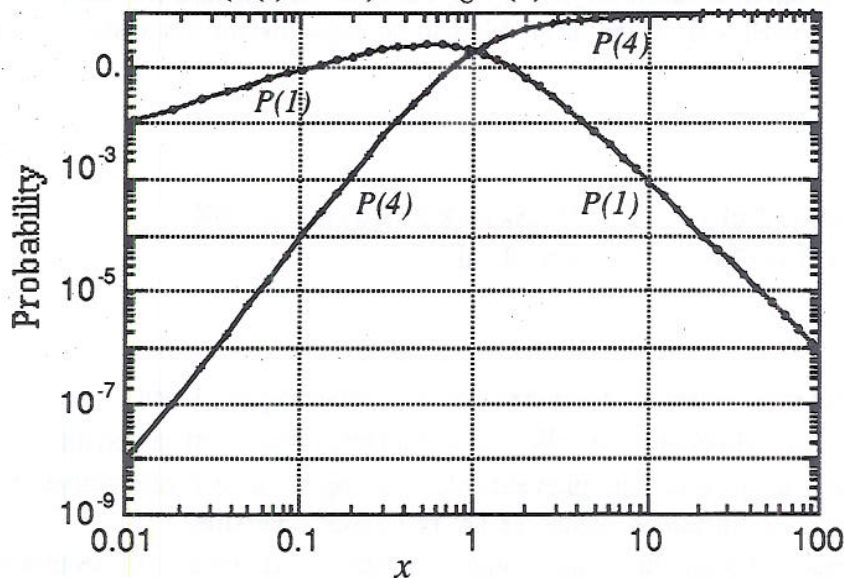
- c) På tilsvarende vis fås

$$P(4) = \frac{x^4}{\Xi}$$

- d) Vi ser at  $x = 1 \Leftrightarrow \epsilon + \mu = 0 \Rightarrow P(1) = P(4) = 0.2$  (1/5 smlgn F.D  $P(0) = P(1) = 1/2$ )

$$x \rightarrow 0 \Rightarrow \{(P(1) \propto x) \rightarrow 0\} \text{ og } x \rightarrow 0 \Rightarrow \{(P(4) \propto x^4) \rightarrow 0\}$$

Samt :  $x \rightarrow \infty \Rightarrow (P(1) \propto x^{-3}) \rightarrow 0$  og  $P(4) \rightarrow 1$  En kan dermed skissere flg:



De naturlige fysiske variable i situasjonen er temperatur og oksygen konsentrasjon. Når konsentrasjonen er lav vil aktiviteten være liten og det kjemiske potensialet være lite ( stort negativt tall ) og  $x$  går mot null. Da vil sannsynligheten for alle adsorbsjons antall gå mot null

untatt  $P(0)$  som går mot 1. [ For å sannsynliggjøre at  $\lambda$  er liten når konsentrasjonen er liten; sammenlikn aktiviteten for ideell gass - Anta vi har en likevekts tilstand - Det vil tilsvare en tilstand framkommet ved at oksygen gass er i kontakt med væsken . I likevekt er deres kjemisk potensial like. Det kjemiske potensial for en ideell gass er alltid mindre enn 0. ] Hvis  $\mu$  er mindre enn null vil den største verdi for  $\lambda$  være 1.  $\mu$  er avhengig av  $T$  og sannsynligvis er også  $\lambda$  avhengig av  $T$ ; Jo lavere  $T$  jo større aktivitet. Når  $T$  går mot uendelig går  $x$  mot 1 og alle antall adsorbent blir like sannsynlige.

### Oppgave 3

a) Tilstands likning finnes ved å danne  $-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = p$  som gir

$$p(V - Nb) = NkT - \frac{N^2 a}{V^2} \quad [1a2]$$

b)

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = Nk \left( \ln \left( \frac{n_Q(V - Nb)}{N} \right) + \frac{5}{2} \right) \quad [1b1]$$

c) Vi benytter  $H = E + pV = F + TS + pV$  og setter inn fra [1a1], [1a2] og [1b1] og får

$$H(T, V) = \frac{5}{2} NkT + \frac{N^2 b k T}{V - Nb} - \frac{2N^2 a}{V}$$

d) Ingen varme går tapt i prosessen som vi definerer som å føre en gass mengde fra venstre side til høyre side. 1ste hovedsetning gir  $\Delta Q = 0 = \Delta E + \Delta W$ . Vi har  $\Delta E = E_2 - E_1$ . I prosessen gjør gassen til høyre arbeidet  $p_2 V_2$  og det blir gjort arbeidet  $p_1 V_1$  på gass til venstre. Da blir  $\Delta W = p_2 V_2 - p_1 V_1$ . Vi har da  $0 = E_2 - E_1 + p_2 V_2 - p_1 V_1 \Rightarrow E_1 + p_1 V_1 = E_2 + p_2 V_2 \Rightarrow H_1 = H_2$

e) Fra kjede-regel med  $T$ ,  $p$  og  $H$  has

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p} = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}{C_p} = \frac{V \kappa_T}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T \quad \text{hvor } \kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

f) For et punkt på inversjons-kurven er Joule Thompson koeffisienten null. Antas varmekapasiteten endelig (ikke ved kritisk temperatur) og en gass som ikke er inkompressibel, så må

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0 = -\frac{N^2 b k T}{(V - Nb)^2} + \frac{2N^2 a}{V^2} \quad \text{Løses denne m.h.p } T \text{ fås}$$

$$T = \frac{2a}{kb} \left(1 - \frac{Nb}{V}\right)^2 \quad \text{som er en temperatur på inversjons kurven. Den høyeste temperaturen}$$

på inversjonskurven fås når  $Nb \ll V$ , altså ved lavt trykk, og vi har

$$T_i = \frac{2a}{kb}$$

g) Vi skriver Joule Thompson koeffisienten fra 3e som.

$$\mu_{JT} = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{C_p} = -\frac{\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right)_T}{C_p}$$

varmekapasiteten er endelig. For en ideell gass er  $E$  kun en funksjon av temperaturen altså er det første leddet i summen lik null. For en ideell gass er videre  $pV$  en konstant når temperaturen er konstant, altså er det andre ledd lik null.

h)  $\kappa_T$  er positiv. Jmfør Le Chateliers prinsipp.

## Oppgave 4

a) ikke ii) og ikke iii) fordi prosessene foregår langt fra likevekt. i) kan gjøres nær likevekt.

b) Ekstensiv  $f: f(nA) = nf(A)$ . eksempel  $E, V, S, N$ .

Intensiv  $f: f(nA) = f(A)$ . eksempel  $p, T, \mu$

c) Vi betrakter først et mikrokanonisk system og tar utgangspunkt i

$$S \equiv -k \sum_{\text{tilstand } j} P_j \ln P_j$$

For systemet er alle tilatte tilstander like sannsynlig fra det fundamentale postulat og sannsynligheten er derfor lik den inverse av multiplisiteten. Vi får dermed

$$S \equiv -k \sum_{\text{tilstand } j} P_j \ln P_j = -k \sum_{j=1}^W \frac{1}{W} \ln \frac{1}{W} = k \frac{W}{W} \ln W = k \ln W$$

For det kanonisk system er sannsynligheten gitt ved en Boltzmanfaktor og vi har

$$\begin{aligned} S &\equiv -k \sum_{\text{tilstand } j} P_j \ln P_j = -k \sum_{\text{tilstand } j} \frac{\exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right)}{Z} \ln \left( \frac{\exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right)}{Z} \right) = \\ &= k \sum_j \frac{\exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right) \ln Z}{Z} + \sum_j \frac{\frac{E_j}{T} \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right)}{Z} = k \ln Z + \frac{\langle E \rangle}{T} = -\frac{F}{T} + \frac{E}{T} \end{aligned}$$

Vi ser at det siste uttrykket er nå lik  $S$  utfra termodynamisk definisjon av  $F$ . Vi har også

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{\partial}{\partial T} kT \ln Z = k \ln Z + \frac{kT}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T} = -\frac{F}{T} + \frac{\langle E \rangle}{T} \text{ som er det samme uttrykk som over}$$

d) 2) har størst entropi. Vi innser at system 2) opplagt ikke spontant kan bringes til tilstand for system 1, Altså har system 2) størst entropi.