

Tentamen i FTF140 Termodynamik och statistisk mekanik för F3

Tid och plats: Fredag 2 nov 2018, kl 08.30-13.30. Hörsalar på hörsalsvägen.

Hjälpmedel: Physics Handbook, BETA, ett A4-blad (2 sidor) med egna anteckningar, Chalmersgodkänd räknare.

Jourhavande lärare: Göran Wahnström, tel. 772-3634, 076-1010523.

Bedömning: Varje uppgift ger maximalt 10 poäng. Till detta adderas eventuella duggapoäng. För godkänt krävs 20 poäng (4:a minst 32 poäng, 5:a minst 44 poäng).

Lösningar: Anslås på kurshemsidan.

Rättningsgranskning: Fredag 16 nov 2018, kl 12.30-13.30 i rum O7112B, översta våningen i Origohuset, norra flygeln, västra ingången.

1. En gas är innesluten i en behållare vars volym kan varieras. Gasen komprimeras långsamt. Behållaren är inte helt isolerad från omgivningen så under kompressionen avges värme. Kompressionen sker så att i varje ögonblick är den avgivna värmemängden en tredjedel av det arbete som uträttas på gasen. Gasen får behandlas som en idealgas med konstant värmekapacitet. Inför lämpliga beteckningar och visa att för denna process gäller att

$$PV^\delta = \text{konstant}$$

Härled ett uttryck för δ . Vad blir δ om gasen är enatomig respektive tvåatomig.

2. Med hjälp av en kylmaskin önskar man sänka temperaturen för ett system som har den temperaturberoende värmekapaciteten aT^2 , där a är en konstant och T temperaturen i Kelvin. Från början har systemet omgivningens temperatur T_0 och man önskar sänka systemets temperatur till $T_0/2$. Vad är den minsta mängd arbete som krävs för detta? Omgivningen är stor jämfört med systemet.
3. För ammoniak gäller att förångningskurvan (jämvikt mellan vätska och ånga) ges av uttrycket

$$\ln(P/P_0) = a_1 - \frac{b_1}{T}$$

där $P_0 = 1 \text{ Pa}$, $a_1 = 24,38$ och $b_1 = 3063 \text{ K}$. Uttrycket gäller i närheten av trippelpunkten, och P och T betecknar tryck respektive temperatur. Samma uttryck gäller för sublimeringskurvan, dvs jämvikt mellan fast fas och ånga

$$\ln(P/P_0) = a_2 - \frac{b_2}{T}$$

där $a_2 = 27,92$ och $b_2 = 3754 \text{ K}$. Bestäm utgående från detta trippelpunktens temperatur samt smältvärmets (fast fas/vätska), ångbildningsvärmets (vätska/gas) och sublimeringsvärmets (fast fas/gas) vid

trippelpunkten. Du får behandla gasen (ångan) som en idealgas. Vätskans och den fasta fasens volym per mol får försummas jämfört med gasens (ångans) volym per mol.

4. Betrakta ett system som består av två energinivåer, med energierna $E_1 = 0$ respektive $E_2 = \epsilon$. De undre nivån är icke degenererad medan den övre nivån är tvåfaldigt degenererad, det vill säga $g_1 = 1$ och $g_2 = 2$. Systemet är i termisk kontakt med en omgivning vid temperaturen T . Bestäm systemets energi och värmekapacitet som funktion av temperaturen! Vad blir energin då $T \rightarrow \infty$? Varför? Vad blir värmekapaciteten då $T \rightarrow \infty$? Varför?
5. 1961 härledde William Shockley och Hans-Joachim Queisser ett uttryck för den maximala verkningsgraden för en konventionell solcell. I denna uppgift ska du beräkna denna verkningsgrad.

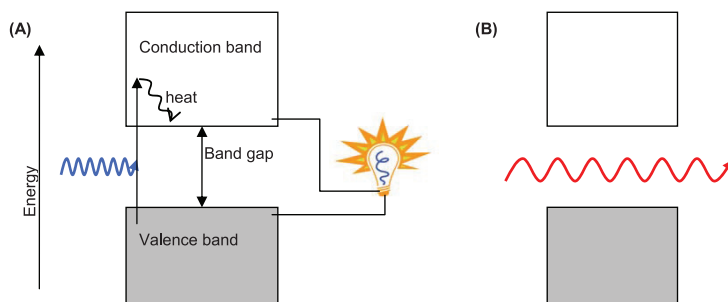


Fig. Illustration av hur en solcell fungerar. (A) En infallande foton med energi $h\nu > \epsilon_g$ (relativt kort våglängd) kan excitera en elektron från valensbandet till ledningsbandet. Energi större än bandgapet förloras som värme. Den exciterade elektronen kan sedan utnyttjas för att producera elektrisk energi. (B) Om fotonens energi är för liten $h\nu < \epsilon_g$ (relativt lång våglängd) transmittteras den genom halvledaren utan att exciterar någon elektron.

I en solcell omvandlas solljuset direkt till elektrisk energi. Det aktiva materialet är en halvledare. En halvledare karakteriseras av ett valensband som är fyllt av elektroner och ett ledningsband som väsentligen är tomt. Mellan dessa två band finns ett gap i energi, ϵ_g , där det inte finns några tillstånd som en elektron kan ockupera. Om en foton infaller mot halvledaren kan den excitera en elektron från valensbandet till ledningsbandet endast om dess energi $\epsilon = h\nu$ är större än bandgapet, $h\nu > \epsilon_g$. Den exciterade elektronen kan utnyttjas för att producera elektrisk energi. Snabba dissipativa processer gör dock att den exciterade elektronen förlorar energi tills den är lokaliserad i botten av ledningsbandet. Om man sedan kan undvika att den relaxerar tillbaks

till valensbandet så kan man utnyttja energin ϵ_g för att producera elektrisk energi genom att låta elektronen passera en yttre krets.

Solcellens effektivitet beror därför av storleken på bandgapet ϵ_g . Om man väljer en halvledare med ett litet bandgap ϵ_g så betyder det att många fotoner kan utnyttjas för produktion av elektrisk energi. Å andra sidan kommer dessa fotoner var och en bidra med en förhållandevis liten energi lika med ϵ_g . Om man väljer en halvledare med ett större bandgap så medför det att färre fotoner kan utnyttjas, men dessa fotoner kommer å andra sidan att bidra var och en med en högre energi. Det betyder att det finns ett optimalt bandgap som ger maximal elektrisk energi. Detta optimala värde brukar kallas för Shockley-Queisser gränsen.

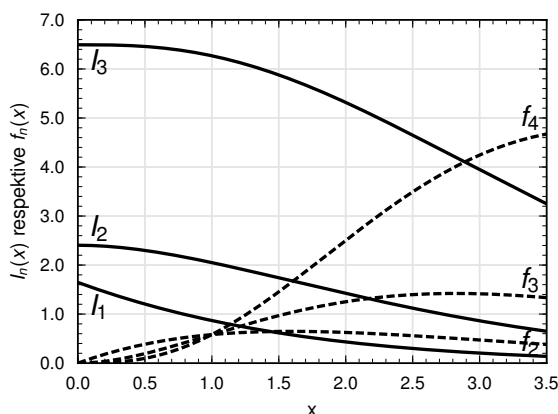
Antag att den infallande solstrålningen kan behandlas som svartkroppsstrålning med temperaturen T (solens yttemperatur). Teckna ett uttryck för solcellens verkningsgrad (förhållandet mellan producerad elektrisk energi och infallande solenergi) som funktion av storleken på bandgapet! Bestäm därefter det optimala bandgapet! Detta leder till en ekvation som måste lösas numeriskt. Till din hjälp anges nedan värden för integralerna

$$I_n(x) \equiv \int_x^\infty \frac{y^n}{e^y - 1} dy \quad , \quad n = 1, 2, 3$$

samt funktionerna

$$f_n(x) \equiv \frac{x^n}{e^x - 1} \quad , \quad n = 2, 3, 4$$

Vad är det optimala bandgapet och den maximala verkningsgraden om $T = 6000$ K?



LÖSNINGAR TILL TENTAMEN 2018-11-02

FTF140 TERMODYNAMIK OCH STATISTISK MEKANIK

Jonatan Wårdh, Magnus Rahm

2018-11-02

Uppgift 1

För gasens interna energi gäller $dU = W + Q$ där $W = -P dV$, ty gasen komprimeras kvasistatiskt. Enligt uppgiften gäller $Q = \alpha W$ där $\alpha = -1/3$ (värme flödar ut ur systemet). Vidare vet vi att $dU = \frac{Nfk}{2} dT$ för en idealgas där f är antalet frihetsgrader. Sammanlagt kan vi då skriva

$$dU = Q + W \Rightarrow \frac{Nfk}{2} dT = -P(1 + \alpha) dV. \quad (1)$$

P varierar enligt $P = \frac{NkT}{V}$ vilket ger

$$-\frac{NkT}{V}(1 + \alpha) dV = \frac{Nfk}{2} dT \Rightarrow -\frac{dV}{V} = \frac{f}{2(1 + \alpha)} \frac{dT}{T} \quad (2)$$

Integration av bägge led från V_1 till V_2 respektive T_1 till T_2 ger

$$\log(V_1/V_2) = \frac{f}{2(1 + \alpha)} \log(T_2/T_1) \Rightarrow VT^\eta = \text{konstant}, \quad \eta = \frac{f}{2(1 + \alpha)} \quad (3)$$

Vi söker en ekvation på formen PV^δ . Om vi använder ideala gaslagen för att lösa ut $T = \frac{PV}{Nk}$ finner vi

$$V\left(\frac{PV}{Nk}\right)^\eta = \text{konstant} \Rightarrow PV^{\frac{\eta+1}{\eta}} = \text{konstant} \quad (4)$$

ur vilket vi kan identifiera

$$\delta = \frac{\eta + 1}{\eta} = \frac{2(1 + \alpha) + f}{f}. \quad (5)$$

Vi kan kontrollera detta uttryck mot en adiabatisk process då $\alpha = 0$ (ingen värmeöverföring) och vi återfår den välkända relationen $\delta = \frac{f+2}{f}$. Vi kan också kontrollera uttrycket mot en isoterm process, i vilken $\Delta U = 0$ så att $Q = -W$, det vill säga $\alpha = -1$. Vi får då $\delta = f/f = 1$ vilket är förväntat eftersom vi har att $PV = \text{konstant}$ ($= NkT$) i en isoterm process.

För en enatomig gas har vi 3 friheter (translationer) och för en diatomisk gas har vi 5 (translationer + två rotationer). Detta tillsammans med $\alpha = -1/3$ ger svaret

$$\boxed{\begin{aligned} \delta|_{\text{enatomig}} &= 13/9 \approx 1,44 \\ \delta|_{\text{diatomig}} &= 19/15 \approx 1,27 \end{aligned}} \quad (6)$$

Uppgift 2

Vi vill kyla ned ett system med värmekapacitet $C = aT^2$ i en omgivning med temperatur T_0 till $T_0/2$.

Energikonsivering ger att $Q_{\text{ut}} = Q_{\text{in}} + W$ där W är arbetet vi gör på värmepumpen. (Beteckningar och riktningar för värmeflöden ges i Figur 1.) Den totala värmen som måste transporteras bort från systemet för att nå temperaturen $T_0/2$ ges av

$$Q_{\text{in}} = - \int_{T_0}^{T_0/2} aT^2 dT = -a \left[\frac{T^3}{3} \right]_{T_0}^{T_0/2} = aT_0^3 \frac{7}{24}. \quad (7)$$

Entropiändringen i omgivningen ges av $\Delta S_{\text{omg}} = \frac{Q_{\text{ut}}}{T_0}$ medan entropiändringen i systemet ges av

$$\Delta S_{\text{sys}} = \int_{T_0}^{T_0/2} \frac{C}{T} dT = \int_{T_0}^{T_0/2} aT dT = -aT_0^2 \frac{3}{8}. \quad (8)$$

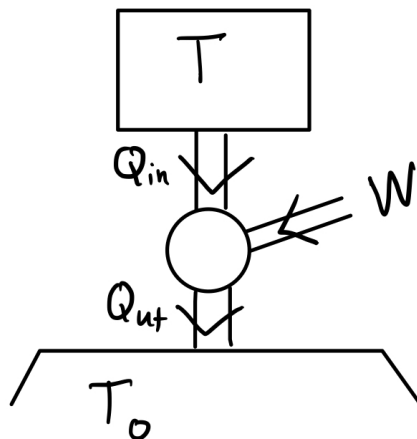
Minsta arbetet fås då totala entropiändringen är 0

$$\Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{omg}} = \frac{Q_{\text{ut}}}{T_0} - aT_0^2 \frac{3}{8} = 0 \Rightarrow Q_{\text{ut}} = aT_0^3 \frac{3}{8} \quad (9)$$

Vidare har vi att $W = Q_{\text{ut}} - Q_{\text{in}}$ vilket ger

$$W = aT_0^3 \frac{3}{8} - aT_0^3 \frac{7}{24} = \boxed{\frac{aT_0^3}{12}} \quad (10)$$

vilket är den minsta mängd arbete vi måste utföra.



Figur 1: Uppställning av värmepump för uppgift 2.

Uppgift 3

Jämvikt mellan vätska och ånga ges av

$$P_{v-\hat{a}}(T) = P_0 e^{a_1 - b_1/T} \quad (11)$$

medan jämvikt mellan fast och ånga ges av

$$P_{f-\hat{a}}(T) = P_0 e^{a_2 - b_2/T} \quad (12)$$

där $P = 1 \text{ Pa}$, $a_1 = 24,38$, $a_2 = 27,92$, $b_1 = 3063 \text{ K}$ och $b_2 = 3754 \text{ K}$. Temperaturen för trippelpunkten ges i sin tur av

$$P_{v-\hat{a}}(T_T) = P_{f-\hat{a}}(T_T) \Rightarrow a_1 - b_1/T_T = a_2 - b_2/T_T \Rightarrow T_T = \frac{b_2 - b_1}{a_2 - a_1} \approx \boxed{195 \text{ K}}. \quad (13)$$

För att ta reda på ångbildningsvärmen $L_{\text{ång}}$ och sublimeringsvärmen L_{sub} kan vi använda oss av Clausius-Clapeyrons relation

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T\Delta V}. \quad (14)$$

Volymen för ångan kan antas vara mycket större än för vätskan, $V_{\hat{a}} \gg V_v$, d.v.s. $\Delta V = V_{\hat{a}}$ vilket ger att

$$\frac{dP_{v-\hat{a}}}{dT} \approx \frac{L_{\text{ång}}}{T V_{\hat{a}}} \Rightarrow L_{\text{ång}} \approx T V_{\hat{a}} \frac{dP_{v-\hat{a}}}{dT}. \quad (15)$$

Vidare fås $\frac{dP_{v-\hat{a}}}{dT}$ från relationen ovan

$$\frac{dP_{v-\hat{a}}}{dT} = \frac{b_1}{T^2} P_0 e^{a_1 - b_1/T} = \frac{b_1}{T^2} P_T \quad (16)$$

där P_T är trycket vid trippelpunkten. Detta ger tillsammans med ideala gaslagen $P_T V_{\hat{a}} = nRT_T$ där n är antalet mol av ammoniak

$$L_{\text{ång}} \approx b_1 \frac{P_T V_{\hat{a}}}{T_T} = b_1 n R \Rightarrow \boxed{L_{\text{ång}}/n \approx 25,5 \text{ kJ/mol}} \quad (17)$$

På samma sätt finner vi sublimeringsvärmen L_{sub} med fortsatt antagande att $V_{\hat{a}} \gg V_{\text{fast}}$

$$L_{\text{sub}} \approx b_2 n R \Rightarrow \boxed{L_{\text{sub}}/n \approx 31,2 \text{ kJ/mol}}. \quad (18)$$

För att ta reda på smältvärmen $L_{\text{smält}}$ räcker det med att konstatera att vid trippelpunkten så måste det gälla att

$$L_{\text{sub}} = L_{\text{smält}} + L_{\text{ång}}. \quad (19)$$

Detta gäller eftersom vi kan ta oss från den fasta fasen till ångfasen genom att antingen sublimera eller smälta för att sedan förångas, utan att ändra temperatur. Vi kan också förstå detta från att L är ändringen i entalpin, som är en tillståndsvariabel, och kan därför inte bero på vägen i fasdiagrammet. Vi finner då

$$\boxed{L_{\text{smält}}/n \approx 5,7 \text{ kJ/mol}}. \quad (20)$$

Uppgift 4

Tillståndssumman för systemet ges av

$$Z = \sum_i g_i e^{-E_i/kT} = 1e^{-0/kT} + 2e^{-\epsilon/kT} = 1 + 2e^{-\epsilon/kT}. \quad (21)$$

Systemets energi kan skrivas som en summa av varje tillstånds energi multiplicerat med sannolikheten för just den energin,

$$\begin{aligned} U &= \sum_i E_i P(E_i) = \sum_i E_i \frac{g_i e^{-E_i/kT}}{Z} = \frac{0 + 2\epsilon e^{-\epsilon/kT}}{1 + 2e^{-\epsilon/kT}} = \frac{2\epsilon}{e^{\epsilon/kT} + 2} \\ &= \{x = \epsilon/kT\} = \boxed{\frac{2\epsilon}{e^x + 2}}. \end{aligned} \quad (22)$$

Värmekapaciteten ges av

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial T} = 2\epsilon \frac{-1}{(e^x + 2)^2} e^x \frac{-\epsilon}{kT^2} = \boxed{2kx^2 \frac{e^x}{(e^x + 2)^2}}. \quad (23)$$

Vi har att $x \rightarrow 0$ då $T \rightarrow \infty$. För energin gäller därför

$$U \rightarrow \frac{2\epsilon}{1 + 2} = \boxed{\frac{2}{3}\epsilon \text{ då } T \rightarrow \infty}. \quad (24)$$

Det motsvarar medelenergin av alla tre tillgängliga tillstånd (ett med energi 0 och två med energi ϵ). Detta är också vad vi bör förvänta oss eftersom alla tillstånd är lika sannolika vid oändlig temperatur.

Eftersom energin går mot ett konstant värde kan vi direkt sluta oss till att värmekapaciteten går mot 0. Det kan vi förstås också se i vårt uttryck för värmekapaciteten,

$$C \rightarrow 2k \cdot 0 \cdot \frac{1}{(1 + 2)^2} = 0. \quad (25)$$

Fysikaliskt kan detta ses som en konsekvens av att energinivåerna är ”mättade” – i modeller där värmekapaciteten planar ut mot ett konstant värde har vi alltid antagit att det finns energinivåer med hur höga energier som helst, så att det alltid finns fler energinivåer att excitera oavsett hur hög temperaturen är. När det finns ett begränsat antal energinivåer kommer vi till en punkt där vi inte kan excitera mer och då innebär en temperaturökning ingen ökning i energi, det vill säga värmekapaciteten är 0.

Uppgift 5

Antalet fotoner som träffar solcellen är proportionellt mot

$$N_{\text{tot}} = \int_0^{\infty} g(\epsilon)n(\epsilon) d\epsilon. \quad (26)$$

Deras totala energi är

$$U_{\text{tot}} = \int_0^{\infty} g(\epsilon)n(\epsilon)\epsilon d\epsilon. \quad (27)$$

Bara fotoner med energi $\epsilon > \epsilon_g$ kan excitera en elektron, så det maximala antalet exciterade elektroner är lika med totala antalet fotoner med så hög energi,

$$N = \int_{\epsilon_g}^{\infty} g(\epsilon)n(\epsilon) d\epsilon. \quad (28)$$

Dessa elektroner kan utnyttjas för att producera elektrisk energi. Varje elektron bidrar då med energin ϵ_g . Maximal elektrisk energi är alltså

$$U = \epsilon_g N = \epsilon_g \int_{\epsilon_g}^{\infty} g(\epsilon)n(\epsilon) d\epsilon. \quad (29)$$

Verkningsgraden är mängden elektrisk energi dividerat med total infallande energi,

$$\eta(\epsilon_g) = \frac{U}{U_{\text{tot}}} = \frac{\epsilon_g \int_{\epsilon_g}^{\infty} g(\epsilon)n(\epsilon) d\epsilon}{\int_0^{\infty} g(\epsilon)n(\epsilon)\epsilon d\epsilon}. \quad (30)$$

Det är nu dags att utvärdera integralerna. Observera att såväl fördelningen $n(\epsilon)$ som tillståndstätheten $g(\epsilon)$ gäller fotoner. För fotoner har vi

$$n(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta\epsilon} - 1} \quad \text{där} \quad \beta = \frac{1}{kT} \quad (31)$$

samt

$$g(\epsilon) = \frac{8\pi}{(hc)^3} V \epsilon^2. \quad (32)$$

Vi sätter in dessa i (31) (observera att konstanterna i $g(\epsilon)$ kancellerar) och byter sedan variabel;

$$\begin{aligned} \eta(\epsilon_g) &= \frac{\epsilon_g \int_{\epsilon_g}^{\infty} \frac{\epsilon^2}{e^{\beta\epsilon} - 1} d\epsilon}{\int_0^{\infty} \frac{\epsilon^2}{e^{\beta\epsilon} - 1} \epsilon d\epsilon} \\ &= \{x = \beta\epsilon, x_g = \beta\epsilon_g\} \\ &= \frac{x_g \int_{x_g}^{\infty} \frac{x^2}{e^x - 1} dx}{\int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx}. \end{aligned} \quad (33)$$

Vi är nu intresserade av att finna det optimala bandgapet, det vill säga det värde ϵ_g som maximierar verkningsgraden. Maximal verkningsgrad ges av

$$\frac{d\eta(\epsilon_g)}{d\epsilon_g} = 0 \quad \text{eller} \quad \frac{d\eta(x_g)}{dx_g} = 0. \quad (34)$$

För att derivera $\eta(x_g)$, observera att nämnaren är oberoende av x_g . Vi kan därför fokusera på täljaren i (33) och ta till produktregeln,

$$\frac{d\eta(x_g)}{dx_g} = 0 \Rightarrow \int_{x_g}^{\infty} \frac{x^2}{e^x - 1} dx - x_g \frac{x_g^2}{e^{x_g} - 1} = 0 \quad (35)$$

där den första termen kommer av att vi derivat x_g och den andra av att vi derivat integralen och tillämpat analysens huvudsats. Med definitioner enligt uppgiftsbeskrivning kan (35) skrivas

$$I_2(x_g) = f_3(x_g). \quad (36)$$

Det optimala bandgapet finner vi alltså där kurvorna I_2 och f_3 skär varandra. Ur figuren får vi

$$x_g \approx 2,2 \Rightarrow \epsilon_g^{\text{opt}} = x_g/\beta = x_g kT = 2,2 \cdot 8,617 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K} \cdot 5800 \text{ K} \approx 1,1 \text{ eV}. \quad (37)$$

Den optimala verkningsgraden får vi genom att sätta in det optimala bandgapet i (33). Observera att även det uttrycket kan skrivas med hjälp av funktionerna som definierats i uppgiftsbeskrivningen,

$$\eta_{\text{max}} = \frac{x_g I_2(x_g)}{I_3(0)} \approx \frac{2,2 \cdot 1,3}{6,5} = 44 \%. \quad (38)$$

där $I_2(x_g)$ är funktionen I_2 :s värde i punkten $x_g = 2,2$ och $I_3(0)$ är funktionen I_3 :s värde i $x = 0$. Sammanfattningsvis är alltså den optimala verkningsgraden $\eta = 44 \%$ och den uppnås (teoretiskt) med ett bandgap på $\epsilon_g = 1,1 \text{ eV}$, vilket för övrigt är precis vad kisel har.