

## Tentamen i FTF140 Termodynamik och statistisk mekanik för F3

---

**Tid och plats:** Fredag 1 nov 2019, kl 08.30-13.30 i SB.

**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:** Måndag 18 nov 2019, kl 12.30-13.30 i rum O7112B, översta våningen i Origohuset, norra flygeln.

1. Man önskar kyla ned 1 mol heliumgas. Gasen är placerad i en cylinder vars volym kan regleras med en friktionsfri kolv. Från början har gasen trycket 100 kPa och temperaturen 20 °C. Den komprimeras därefter till trycket 600 kPa vid konstant temperatur och sedan låter man den expandera adiabatiskt tillbaka till begynnelsetrycket 100 kPa. Båda dessa processer får antas ske kvasistatiskt och heliumgasen får behandlas som en idealgas med konstant värmekapacitet. (a) Rita de två processerna i ett PV-diagram. (b) Beräkna sluttemperaturen samt energiändringen för heliumgasen. (c) Skulle sluttemperaturen blivit högre eller lägre om gasen hade varit syre i stället för helium?
2. En homogen metallsfär med radien  $R$  har värmekapaciteten  $C$  (enhet J/K).
  - (a) Från början har sfären temperaturen  $aT_0$ , där  $a$  är en konstant ( $a > 1$ ) och  $T_0$  är omgivningens temperatur. Sfären antar därefter omgivningens temperatur. Vad blir totala entropiändringen för sfär och omgivning vid denna process?
  - (b) Antag nu istället att från början är inte sfärens temperatur konstant utan varierar enligt

$$T(r) = T_0 \exp [(R - r)/R] \text{ för } r \leq R$$

där  $r$  är radiella koordinaten för sfären. Sfären antar därefter omgivningens temperatur. Vad blir totala entropiändringen för sfär och omgivning vid denna process?

3. En vätska består av en blandning av  $A$  och  $B$  partiklar. Beteckna antalet mol  $A$  och  $B$  partiklar med  $n_A$  respektive  $n_B$ , där då  $n = n_A + n_B$  är totala antalet mol. Vid en given temperatur  $T$  (och tryck  $P$ ) ges Gibbs fria energi  $G$  för vätskeblandningen approximativt av

$$G(T, x) = n\{(1 - x)g_A^0(T) + xg_B^0(T) + ax(1 - x) + RT[x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)]\}$$

där  $g_A^0(T)$  och  $g_B^0(T)$  är Gibbs fria energi per mol för rent ämne  $A$  respektive  $B$  (som båda beror av temperaturen),  $x = n_B/n$  är molandelen  $B$ ,  $a$  är en positiv konstant och  $R$  allmänna gaskonstanten. Vid höga temperaturer blandar sig systemet fullständigt men vid lägre temperaturer sker en fassetparation till en  $A$  och en  $B$  rik vätskefas. Bestäm baserat på ovanstående uttryck för  $G(T, x)$  den högsta temperatur för vilken fassetparation sker.

- En vattenmolekyl kan vibrera på olika sätt. För den vibrationsmod med lägst frekvens gäller att väteatomerna rör sig mot och från varandra och O-H avstånden är då väsentligen konstanta. Dessa oscillationer är till en god approximation harmoniska med frekvensen  $4.8 \cdot 10^{13}$  Hz. Bestäm sannolikheten för att en vattenmolekyl är termiskt exciterad till första vibrationsnivån (a) vid rumstemperatur (300 K) (b) och i en ångturbin (700 K).
- För en viss halvledare gäller att tillståndstätheten kan approximeras enligt

$$g(\epsilon) = \begin{cases} 0 & \text{då } \epsilon < \epsilon_a \\ aV & \text{då } \epsilon_a < \epsilon < \epsilon_v \quad \text{valensband} \\ 0 & \text{då } \epsilon_v < \epsilon < \epsilon_c \quad \text{energigap} \\ b(\epsilon - \epsilon_c)V & \text{då } \epsilon_c < \epsilon \quad \text{ledningsband} \end{cases}$$

där  $a$  och  $b$  är två positiva konstanter,  $V$  systemets volym och  $\Delta\epsilon_g \equiv \epsilon_c - \epsilon_v$  bandgapet. Vid  $T = 0$  är alla tillstånd i valensbandet fyllda med elektroner och ledningsbandet är helt tomt. Teckna uttryck för antalet elektroner i ledningsbandet och antalet hål i valensbandet vid en ändlig temperatur som funktion av kemiska potentialen  $\mu$ . Bestäm därefter tätheten av ledningselektroner i ledningsbandet som funktion av temperaturen  $T$ . Ditt uttryck för tätheten får endast innehålla konstanterna  $a$ ,  $b$  och  $\Delta\epsilon_g$ , samt temperaturen  $T$  och naturkonstanter. Du får anta att  $\epsilon_c - \mu \gg kT$  och  $\mu - \epsilon_v \gg kT$  samt att  $\epsilon_v - \epsilon_a \gg kT$ .

# LÖSNINGAR TILL TENTAMEN 2019–11–01

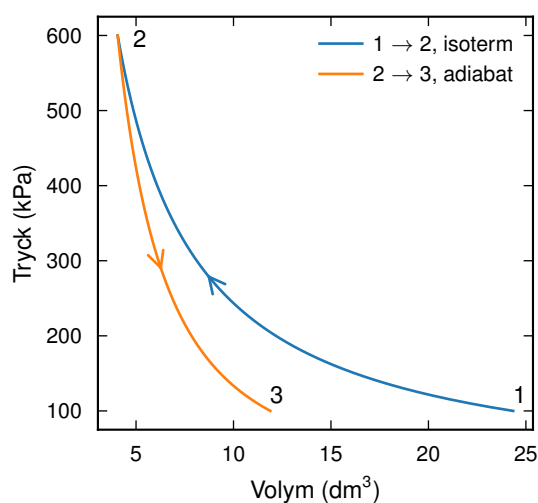
## FTF140 TERMODYNAMIK OCH STATISTISK MEKANIK

Jonatan Wårdh och Magnus Rahm

2019–11–01

### Uppgift 1

(a)



(b) I punkt 2 är temperaturen  $T_2 = 20\text{ °C}$  (eftersom temperaturen inte ändrades i process  $1 \rightarrow 2$ ). Process  $2 \rightarrow 3$  är en adiabat, och i en sådan gäller att  $P^{1-\gamma}T^\gamma = \text{konstant}$ . Speciellt gäller alltså att

$$P_2^{1-\gamma}T_2^\gamma = P_3^{1-\gamma}T_3^\gamma \Rightarrow T_3 = \left(\frac{P_2}{P_3}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} T_2 = \left(\frac{600}{100}\right)^{\frac{1}{3}-1} 293\text{ K}. \quad (1)$$

Den adiabatiska exponenten kan vi approximera som  $\gamma = (f + 2)/f = 5/3$  (där vi satt antalet frihetsgrader till 3 eftersom vi har att göra med en enatomig gas). Alternativt kan vi slå upp värdet i Physics Handbook:  $\gamma = c_p/c_v = 1.66$ . Sluttemperaturen blir alltså

$$T_3 = 6^{\frac{3}{5}-1} 293\text{ K} \approx 143\text{ K}. \quad (2)$$

Ändringen i inre energi mellan punkt 1 och 3 ges av<sup>1</sup>

$$U_3 - U_1 = \frac{f}{2} nRT_3 - \frac{f}{2} nRT_1 = \frac{3}{2} \cdot 1\text{ mol} \cdot 8,31\text{ J/mol} \cdot \text{K} (143\text{ K} - 293\text{ K}) \approx -1,87\text{ kJ}. \quad (3)$$

<sup>1</sup>Eftersom  $U$  är en tillståndsvariabel spelar det ingen roll vilken väg vi tog mellan punkt 1 och 3, vi kan alltså titta direkt på skillnaden mellan de två punkterna.

Den inre energin minskar alltså med 1,87 kJ.

(c) Enda skillnaden i beräkningen av sluttemperaturen om vi byter (ideal-)gas är att  $\gamma$  får ett annat värde. Syre är diatomisk, och har två frihetsgrader till (rotation). Vi får alltså  $\gamma_{\text{O}_2} = (5 + 2) / 5 = 7/5 < \gamma_{\text{He}}$ . Vi ser att ett mindre värde på  $\gamma$  i Ekv. (1) ger ett större  $T_3$ . Slutsatsen är alltså att sluttemperaturen skulle blivit högre.

## Uppgift 2

(a) Värmet som tillförs omgivningen<sup>2</sup> ges av

$$Q = \int_{T_0}^{aT_0} C dT = C(a-1)T_0. \quad (4)$$

Entropiförändringen i sfären ges av

$$\Delta S_{\text{sys}} = \int_{aT_0}^{T_0} \frac{C dT}{T} = C \ln \frac{T_0}{aT_0} = C \ln \frac{1}{a} = -C \ln a. \quad (5)$$

Entropiförändringen i omgivningen ges av<sup>3</sup>

$$\Delta S_{\text{omg}} = \frac{Q}{T_0} = C(a-1). \quad (6)$$

Den totala entropiförändringen blir alltså

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{omg}} = \boxed{C(-\ln a + a - 1)}. \quad (7)$$

Det går att visa att detta uttryck är positivt för alla  $a > 0$ .

(b) Vi har nu att temperaturen varierar som funktion av den radiella koordinaten enligt

$$T(r) = T_0 \exp\left(\frac{R_0 - r}{R_0}\right). \quad (8)$$

För att lösa uppgiften måste vi börja med att dela in sfären i tunna sfäriska skal. Volymen av ett sådant skal kan skrivas

$$\Delta V = 4\pi r^2 \Delta r \quad (9)$$

där  $\Delta r$  tjockleken på skalet. För att beräkna värmekapaciteten för skalet är det smidigt att arbeta med metallens värmekapacitet  $c$  uttryckt per volymsenhet. Vi har då

$$C = cV_{\text{sfär}} = c \frac{4\pi}{3} R_0^3. \quad (10)$$

Värmekapaciteten för ett sfäriskt skal kan vi nu skriva

$$\Delta C = c\Delta V = c4\pi r^2 \Delta r. \quad (11)$$

Vi kan nu upprepa beräkningen i (a) fast för ett enskilt skal. Värmet som tillförs omgivningen ges av

$$\Delta Q(r) = \int_{T_0}^{T(r)} \Delta C dT = c4\pi r^2 \Delta r (T(r) - T_0) = c4\pi r^2 \Delta r T_0 \left[ \exp\left(\frac{R_0 - r}{R_0}\right) - 1 \right] \quad (12)$$

<sup>2</sup>För att få tecknena rätt gör man klokt i att konstatera att temperaturen sjunker i sfären, värme bortförs alltså från sfären. Entropin bör då minska i sfären och öka i omgivningen. Kontrollera resultaten med avseende på detta!

<sup>3</sup>Eftersom temperaturen inte ändras i omgivningen under processens gång behöver vi inte integrera i det här fallet.

Entropiförändringen i skalet ges av

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{skal}}(r) &= \int_{T(r)}^{T_0} \frac{\Delta C dT}{T} = c4\pi r^2 \Delta r \ln \frac{T_0}{T(r)} = -c4\pi r^2 \Delta r \ln \left[ \exp \left( \frac{R_0 - r}{R_0} \right) \right] = \\ &= -c4\pi r^2 \Delta r \frac{R_0 - r}{R_0}.\end{aligned}\quad (13)$$

Entropiförändringen i omgivningen orsakad av värmeflödet från skalet ges av

$$\Delta S_{\text{omg}}(r) = \frac{\Delta Q(r)}{T_0} = c4\pi r^2 \Delta r \left[ \exp \left( \frac{R_0 - r}{R_0} \right) - 1 \right]. \quad (14)$$

Bidraget till den totala entropiförändringen blir alltså

$$\Delta S_{\text{tot}}(r) = \Delta S_{\text{skal}}(r) + \Delta S_{\text{omg}}(r) = c4\pi r^2 \Delta r \left[ \exp \left( \frac{R_0 - r}{R_0} \right) - \frac{2R_0 - r}{R_0} \right]. \quad (15)$$

För att beräkna den totala entropiförändringen måste vi nu integrera över alla skal,

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{tot}} &= \sum \Delta S_{\text{tot}}(r) = \\ &= c4\pi \int_0^{R_0} r^2 dr \left[ \exp \left( \frac{R_0 - r}{R_0} \right) - \frac{2R_0 - r}{R_0} \right] = \\ &= \left\{ x = \frac{r}{R_0} \right\} = \\ &= c4\pi \int_0^1 R_0^2 x^2 R_0 dx [e^{1-x} - 2 + x] = \\ &= 3C \int_0^1 (x^2 e^{1-x} - 2x^2 + x^3) dx = \\ &= 3C \left[ -e^{1-x} (x^2 + 2x + 2) - 2\frac{x^3}{3} + \frac{x^4}{4} \right]_0^1 = \\ &= 3C \left[ -5 - \frac{2}{3} + \frac{1}{4} + 2e \right] = \\ &= C \left[ 6e - \frac{65}{4} \right] \approx \\ &\approx \boxed{0,0597C}.\end{aligned}\quad (16)$$

### Uppgift 3

För att kunna lösa uppgiften kan det vara bra att först dra sig till minnes hur ett fasdiagram konstrueras. Fasseparation sker när vi kan dra en tangent till två punkter  $x_1$  och  $x_2$  på kurvan  $G(x)$ , och den tangenten ligger under  $G(x)$  i intervallet  $x_1 < x < x_2$ . Ett annat sätt att uttrycka saken är att kurvan  $G(x)$  någonstans måste vara konkav, det vill säga dess andraderivata måste vara negativ.

Vi deriverar:

$$\frac{\partial G}{\partial x} = n \left\{ -g_A^0(T) + g_B^0(T) + a(1-x) - ax + RT \left[ \ln x + \frac{x}{x} - \ln(1-x) - \frac{1-x}{1-x} \right] \right\} = \quad (17)$$
$$n \left\{ -g_A^0(T) + g_B^0(T) + a - 2ax + RT [\ln x - \ln(1-x)] \right\},$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} = n \left\{ -2a + RT \left[ \frac{1}{x} + \frac{1}{1-x} \right] \right\} = n \left( -2a + \frac{RT}{x(1-x)} \right). \quad (18)$$

Här kan vi stanna upp och notera att nämnaren  $x(1-x)$  är positiv i hela det relevanta intervallet  $0 < x < 1$ . För små  $T$  kommer den första termen inannför parentesen dominera och uttrycket är negativt. För små  $T$  sker alltså en fasseparation. För stora  $T$  kommer den andra termen dominera, uttrycket blir positivt och systemet blandar sig i hela koncentrationsintervallet. Men var går gränsen? Vi sätter andraderivatan lika med 0:

$$0 = n \left( -2a + \frac{RT}{x(1-x)} \right). \quad (19)$$

Detta är en andragradsekvation som vi kan lösa med avseende på  $x$ . Vi får

$$x = \frac{1}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{RT}{2a}}. \quad (20)$$

De reella lösningarna försvinner när uttrycket under rottecknet blir 0, det vill säga den högsta temperatur för vilken fasseparation sker ges av

$$\boxed{T_c = \frac{a}{2R}}. \quad (21)$$

## Uppgift 4

Vattenmolekylen befinner sig i en miljö med en viss temperatur och vi kan därför använda oss av en kanonisk fördelning. Energin för vibrationen ges av den harmoniska oscillatorn  $E_n = \hbar\omega n = hf n$  där  $f$  är frekvensen av oscillationen. (Vi kan bortse ifrån i nollpunktsenergin  $\hbar\omega/2$  då bara relativa energier är viktiga för ockupansen.) Partitionsfunktionen för vibrationerna i den lägsta moden kan skrivas som

$$Z_{\text{vib}} = \sum_n e^{-\beta hf n} = \frac{1}{1 - e^{-\beta hf}} \quad (22)$$

där vi använde formeln för en oändlig geometrisk summa. Den lägsta frekvensen  $f = 4.8 \cdot 10^{13}$  Hz är given i uppgiften. Sannolikheten för att moden är exciterad till första nivån ges av

$$P(n = 1) = \frac{e^{-\beta hf}}{Z_{\text{vib}}} = e^{-\beta hf} (1 - e^{-\beta hf}) \quad (23)$$

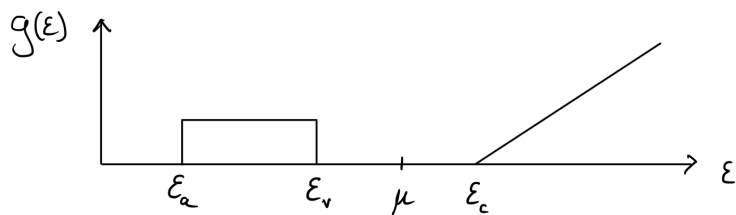
Med  $hf/kT|_{T=300\text{ K}} = 7.68$  och  $hf/kT|_{T=700\text{ K}} = 3.291$  får vi sannolikheterna

$$\boxed{P(n_1 = 1, T = 300\text{ K}) = 0.00046 \quad P(n_1 = 1, T = 700\text{ K}) = 0.036} \quad (24)$$

vid 300 K respektive 700 K att första vibrationsmoden är exciterad. D.v.s. det är ca 78 ggr fler vattenmolekyler exciterade till sin första vibrationsnivå i en ångturbin än vid rumstemperatur.



## Uppgift 5



Figur 1: Tillståndstätheten som funktion av energin.

Antalet elektroner i ledningsbandet ges av

$$\begin{aligned}
 n_e &= \frac{N_e}{V} = \frac{1}{V} \int_{\epsilon_c}^{\infty} g(\epsilon) n_{FD}(\epsilon) d\epsilon = b \int_{\epsilon_c}^{\infty} (\epsilon - \epsilon_c) \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1} d\epsilon = \{ \beta(\epsilon_c - \mu) \gg 1 \} \approx \\
 &b \int_{\epsilon_c}^{\infty} (\epsilon - \epsilon_c) e^{-\beta(\epsilon - \mu)} d\epsilon = \{ x = \beta(\epsilon - \epsilon_c) \} = (kT)^2 b e^{-\beta(\epsilon_c - \mu)} \int_0^{\infty} x e^{-x} dx \\
 &= (kT)^2 b e^{-\beta(\epsilon_c - \mu)}
 \end{aligned} \tag{25}$$

där vi använt oss av att  $(\epsilon_c - \mu) \gg kT$  och vi utvärderade integralen till 1 sista steget. Sannolikheten för att ett hål ockuperar ett tillstånd i valensbandet ges av  $(1 - n_{FD}(\epsilon))$ . Alltså ges antalet hål i valensbandet ges av

$$\begin{aligned}
 n_h &= \frac{N_h}{V} = \frac{1}{V} \int_{\epsilon_a}^{\epsilon_v} g(\epsilon) (1 - n_{FD}(\epsilon)) d\epsilon = a \int_{\epsilon_a}^{\epsilon_v} \frac{1}{e^{\beta(\mu - \epsilon)} + 1} d\epsilon = \{ \beta(\mu - \epsilon_v) \gg 1 \} \approx \\
 &a \int_{\epsilon_a}^{\epsilon_v} e^{-\beta(\mu - \epsilon)} d\epsilon = a e^{-\beta(\mu - \epsilon_v)} \int_{\epsilon_a}^{\epsilon_v} e^{-\beta(\epsilon_v - \epsilon)} d\epsilon = \{ x = \beta(\epsilon_v - \epsilon) \} \\
 &= -kT a e^{-\beta(\mu - \epsilon_v)} \int_{\beta(\epsilon_v - \epsilon_a)}^0 e^{-x} dx \approx -kT a e^{-\beta(\mu - \epsilon_v)} \int_{\infty}^0 e^{-x} dx \\
 &= kT a e^{-\beta(\mu - \epsilon_v)}
 \end{aligned} \tag{26}$$

här använde vi att  $\epsilon_v - \epsilon_a \gg kT$  i näst sista steget och i sista steget utvärderade vi integralen till 1.

### Bestämna $n_e$ alternativ 1

Än så länge är  $\mu$  okänd, och eftersom vi vill ha  $n_e$  och  $n_h$  som funktion av  $T$  ensamt så måste vi lösa för  $\mu$ . Detta gör vi genom att kräva att partikelantalet är bevarat. I detta fall kan vi ställa upp det som att antalet hål i valensbandet måste vara lika som antal elektroner i ledningsbandet d.v.s.  $n_e = n_h$  och lösa ut  $\mu$  ur denna relation.

$$\begin{aligned}
 n_e = n_h &\Rightarrow kT a e^{-\beta(\mu - \epsilon_v)} = (kT)^2 b e^{-\beta(\epsilon_c - \mu)} \\
 e^{-\beta(\mu - \epsilon_v)} &= \frac{bkT}{a} e^{-\beta(\epsilon_c - \mu)}.
 \end{aligned} \tag{27}$$

Om vi tar logaritmen av bägge leden finner vi

$$\begin{aligned}
 -\beta(\mu - \epsilon_v) &= \ln\left(\frac{bkT}{a}\right) - \beta(\epsilon_c - \mu) \\
 \beta(\epsilon_v + \epsilon_c) - \ln\left(\frac{bkT}{a}\right) &= 2\beta\mu \\
 \mu &= \frac{\epsilon_v + \epsilon_c}{2} - \frac{kT}{2} \ln\left(\frac{bkT}{a}\right).
 \end{aligned} \tag{28}$$

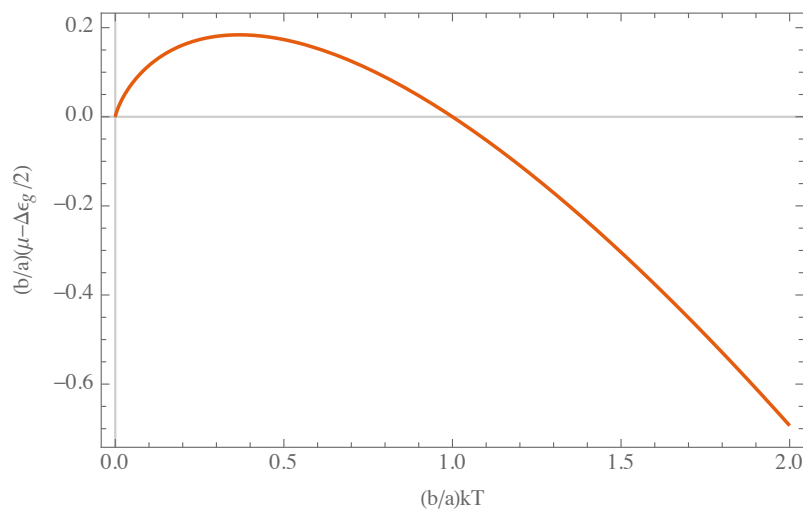
Vi kan nu sätta in  $\mu$  i uttrycken för  $n_e$  och  $n_h$  där vi börjar med att notera att

$$-\beta(\epsilon_c - \mu) = -\beta\frac{\epsilon_c - \epsilon_v}{2} + \frac{kT}{2} \ln\left(\frac{a}{bkT}\right). \tag{29}$$

Vi identifierar gapet  $\Delta\epsilon_g = \epsilon_c - \epsilon_v$  och finner

$$n_e = b(kT)^2 e^{-\beta(\epsilon_c - \mu)} = b(kT)^2 \left(\frac{a}{bkT}\right)^{1/2} e^{-\Delta\epsilon_g/2kT} = \boxed{\sqrt{ab}(kT)^{3/2} e^{-\Delta\epsilon_g/2kT}}. \tag{30}$$

**Kommentar:** I gränsen  $T \rightarrow 0$  så hamnar  $\mu$  mitt emellan banden. (Detta hade förblivit sant för alla temperaturer om valens- och ledningsbandet var identiska, d.v.s. tag  $bkT \rightarrow a$ .) I detta fall gör  $\mu$  en intressant resa som funktion av temperatur (se Figur 2). Först rör sig  $\mu$  mot ledningsbandet då valensbandet har en högre tillståndstäthet vid bandkanten. För högre temperaturer kommer elektroner längre från bandkanten att exciteras och eftersom valensbandet har en ändlig tillståndstäthet medan ledningsbandet har en "oändlig" så kommer  $\mu$  vända ned och närma sig valensbandet igen.



Figur 2: Bild till kommentaren  $\mu$  som funktion av temperatur.

## Bestämna $n_e$ alternativ 2

Ett snabbare sätt att beräkna  $n_e$  är att utnyttja att produkten  $n_e n_h$  är oberoende av  $\mu$ . Från  $n_e = n_h$  så kan vi lösa ut  $n_e = \sqrt{n_e n_h}$

$$n_e n_h = (kT)^2 b e^{-\beta(\epsilon_c - \mu)} kT a e^{-\beta(\mu - \epsilon_v)} = (kT)^3 a b e^{-\beta(\epsilon_c - \epsilon_v)} \tag{31}$$

Vi identifierar gapet  $\Delta\epsilon_g = \epsilon_c - \epsilon_v$  och finner att

$$n_e = \sqrt{n_e n_h} = (kT)^{3/2} \sqrt{ab} e^{-\Delta\epsilon_g/2kT} \quad (32)$$

där vi även har att  $n_h = n_e$ .

**Kommentar:** Att produkten  $n_e n_h$  är oberoende av kemiska potentialen kallas ibland för massverkans lag och gäller i allmänhet för halvledare. Denna produkt förblir oförändrad när man dopar halvledaren, d.v.s. då  $n_e \neq n_h$ .