

Sammendrag

Viktige formler

Termodynamikkens 1. Lov: $\Delta U = Q + W$

Termodynamisk identitet: $dU = TdS - PdV + \mu dN$

Termodyn. identitet for G: $dG = -SdT + VdP + \mu dN$

(Hint for termodynamiske identiteter: Stryk ledd for å få definisjoner.)

Ordbok

- kvasistatisk - Uniformt trykk og temperatur.
- Adiabatisk - Ingen varmeoverføring (i.e. raske endringer).
- Isotermisk - Konstant temperatur (i.e. sakte endringer).

Regneregler

$\ln n^x = x \ln n$

$\ln(xy) = \ln x + \ln y$

$\ln 1 + x \approx x$

$x(\rightarrow 0)$

1 Energi i termofysikk

Ideell gass

Ideell gas lov. Ideell gass holder for lav tetthet, ingen interaksjon mellom partiklene, og bare (3) translatoriske frihetsgrader.

$PV = NkT = nRT$

der N er antallet molekyler, n er antall mol av molekyler, og R er en gasskonstant.

Ekvipartisjonsprinsippet og frihetsgrader

Kvadratiske frihetsgrader: Kvadratiske funksjoner av posisjon eller hastighet som kan lagre energi. 3 translatoriske, 3 rotasjonsgrader(inntreer ved lav temperatur, kan være færre, avhengig av symetri), 3 vibrasjonsgrader(inntreer ved høy temperatur, kan være færre).

Ekvipartisjonsprinsippet forteller oss den termiske energien til en gass fra temperaturen og frihetsgradene:

$U_{termisk} = Nf\frac{1}{2}kT$

Varme og arbeid

Varme - Q : Spontan overføring av energi til et annet grunnet temperaturforskjell. **Leding**, **Konveksjon**, eller **Stråling**.

Arbeid - $W = \int_{V_1}^{V_2} P(V) dV$.

Arbeid kommer somregel i form av kompresjon av et volum:

- **Kvasistatisk** kompresjon: Sakte nok til at gassen rekker å oppnå likevekt med omgivelsene. Uniform trykk og temperatur i gassen.
- **Isoterm** kompresjon: $W = NkT \ln \frac{V_1}{V_2}$
Sakte, konstant T med omgivelsene.
- **Adiabatisk** kompresjon: $V^\gamma P = const.$ $\gamma = f(f + 2)$
Rask, ingen tid til varmeoverføring $Q = 0$.

Varmekapasitet

Defineres som varme(energi) som trengs for å øke noe én grad, $C = Q/\Delta T$. Ved konstant volum(ingen arbeid på gassen, $W = 0$) får vi

$C_V = \left(\frac{\Delta U}{\Delta T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

Konstant trykk gir derimot

$C_P = \left(\frac{\Delta U - (-P\Delta V)}{\Delta T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

Latent varme: Ved faseoverganger øker ikke temperaturen ved tilførsel av energi. Da er varmekapasiteten per def uendelig: $C = Q/\Delta T = Q/0 = \infty$. Energien som kreves for å fullføre faseoverangen kalles den latente varmen $L = Q/m$, og er varmen per masse som kreves.

Entalpi: Energien til et system, pluss energien som trengs for å sette systemet i omgivelsene (dytte bort atmosfæren). $H = U + PV$.

2 Termodynamikkens 2. lov

Kombinatorikk

Fundamentalt stat-mek prinsipp:
I et **isolert** system i **likevekt** er alle tilgjengelige mikrotilstander like sannsynlige.

- **Mikrotilstand:** Unik konfigurasjon av systemet, der partikkeltilstanden til alle pariklene er spesifisert.
- **Makrotilstand:** En system-tilstand med en bestemt makroskopisk egenskap (speisifik temperatur, energi...)
- **Multiplisitet, Ω :** Antallet mikroilstanden for en gitt makrotilstand.
- **Sannsynligheten** for at et system er i en makrotilstand s_i er direkte proporsjonalt med multiplisiteten til tilstanden: $P(s_i) = \frac{\Omega(s_i)}{\sum \Omega(s_i)}$.

To-tilstands problem

For et N -partikkel-system med n partikler i en tilstand og $N - n$ i den andre tilstanden, er multiplisiteten til tilstanden

$\Omega(N, n) = \binom{N}{n} = \frac{N!}{n! \cdot (N - n)!}$

Dette tilsvarer både mulige måter å plukke n elementer fra N , eller mulige måter å sortere n og $N - n$ elementer seg imellom.

Paramagnetisme

N magneter som kan peke opp eller ned. **Mikrotilstandene** er unike konfigurasjoner av opp/ned. **Makrotilstandene** er totalt antall opp/ned. Multiplisiteten er $\Omega(N_\uparrow) = \binom{N}{N_\uparrow}$

Einstein-krystall

Fast stoff der hvert atom sees på som 3 harmoniske oscilatorer med diskret energinivåer. N atomer, og q "energienheter", som kan fordeles på oscilatorene. Multiplisiteten er da gitt som

$$\Omega = \binom{q + N - 1}{q} = \frac{(q + N - 1)!}{q!(N - 1)!} \approx \left(\frac{eq}{N}\right)^N$$

Der siste ledd er en tilnærming ved høytemperatur-grensen $q \gg N$ med Stirlings Approksimasjon.

Vekselvirkende system

System av to Einsten-krystaller som kan utveksle energienheter. Total multiplisitet $\Omega_{tot} = \Omega_a + \Omega_b$.

Stirling Aproksimasjon: $N! \approx N^N e^{-N} \sqrt{2\pi N} \approx N^N e^{-N}$

Enatomig ideell gass med N partikler

Utleddning viser at multiplisiteten til en slik gass er $\Omega(U, V, N) \approx f(N)V^N U^{3N/2}$ der $f(N) = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} (2m)^{3N/2}$.

Entropi

Et isolert system i likevekt har en overveldende sannsynlighet til å konvergere mot en makrotilstand med høyest mulig multiplisitet. Etter lang tid vil systemet nesten alltid finnes rundt den høyeste multiplisiteten.

Entropien til et system har en tendens til å øke. **Entropi:** $S = k \ln \Omega$

Regneregler: Fordi multiplisitet er multiplikativt, $\Omega_{tot} = \Omega_a \Omega_b$, legges entropiendringer sammen; $\Delta S_{tot} = \Delta S_a + \Delta S_b$.

Entropiøkning fra blanding

Blander vi to forskjellige gasser av N partikler, øker entropien med

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_a + \Delta S_b = 2Nk \ln 2$$

3 Interaksjon og implikasjoner

Oppsummering - Interaksjoner

Type Interaksjon	Utvekslet Kvantitet	Bestemmende Variabel	Formel
Termisk	Energi	Temperatur	$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N}$
Mekanisk	Volum	Trykk	$\frac{P}{V} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,V}$
Diffusivt	Partikler	Kjemisk pot.	$\frac{\mu}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V}$

Temperatur

Sett to forskjellige materialer i kontakt. Ved termisk likevekt kan vi observere at $\frac{\partial S_A}{\partial U_A} = \frac{\partial S_B}{\partial U_B}$. Altså, tilførsel av litt energi ville gitt like mye entropi til begge materialene. Observerer også at materialer med lavere energi har brattere S mot U grafer, slik at en tilførsel av energi gir høy entropiøkning, og de vil tendere til å ta imot energi. Dette kjenner vi igjen som lav temperatur. Vi kan dedusere relasjonen

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{N,V}$$

Fremgangsmåte for å finne varmekapasitet for et system

- Bruke kvantemekanikk og/eller kombinatorikk til å finne et uttrykk for multiplisiteten som funksjon av U , V , N og andre variable.
- Finne entropien, $S = k \ln \Omega$
- Derivere entropi mhp. energi for å finne temperatur som funksjon av energi, og evt. andre variable.
- Deriver $U(T)$ med hensyn på T for å finne varmekapasitet (med andre variable holdt konstant).

Paramagnetisme (Varmekapasitet)

Termodynamikkens 3. Lov

$$T \rightarrow 0 \quad \Rightarrow \quad C_V \rightarrow 0$$

Entropi og varmekapasitet

Definisjonen av temperatur gir eventuelt en definisjon av entropi som

$$dS = \frac{dU}{T} = \frac{Q}{U} = \frac{C_V dT}{T}$$

gitt **ingen arbeid og kvasistatisk**. Dette gir oss mulighet til å regne ut entropi (i teorien helt fra T=0):

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_V}{T} dT$$

Mekanisk likevekt og trykk

Mekanisk likevekt skjer ved konstant trykk. Dette skjer ved $\frac{\partial S_A}{\partial V_A} = \frac{\partial S_B}{\partial V_B}$. Vi kan definere trykk som

$$P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N}$$

Diffusiv likevekt

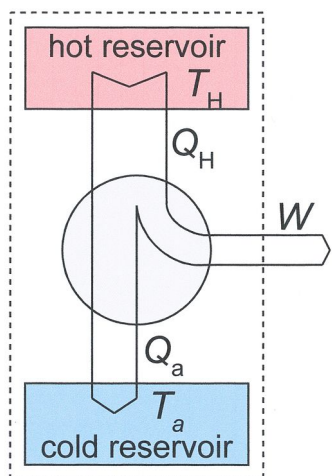
Diffusiv likevekt skjer ved konstant kjemisk potensial, μ . Dette skjer ved $\frac{\partial S_a}{\partial N_a} = \frac{\partial S_b}{\partial N_b}$. Vi kan definere kjemisk potensial som

$$\mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)$$

4 Varmemaskin og kjøleskap

Varmemaskin

En varmemaskin absorberer en varme Q_h fra et **varmt reservoir** ved temperatur T_h , og konverterer en andel av energien til arbeid, W . Rest-varmen Q_c dumpes i et **kaldt reservoir** ved temperatur T_c . Reservoarene er store nok til at temperaturen ikke endres.

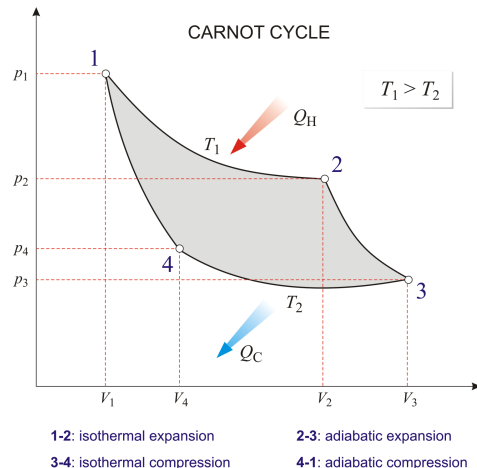


Effektiviteten defineres som andelen av varmen Q_a som blir konvertert til arbeid:

$$e = \frac{\text{utbytte}}{\text{kostnad}} = \frac{W}{Q_h} = \frac{Q_h - Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{Q_c}{Q_h}$$

Maksimal Effektivitet: Entropien som ankommer det kalde reservoaret $S_c = Q_c/T_c$, må være minst like stor som entropien som forlater det varme reservoaret $S_h = Q_h/T_h$:

$$\frac{Q_c}{T_c} \geq \frac{Q_h}{T_h} \Rightarrow \frac{Q_c}{Q_h} \geq \frac{T_c}{T_h} \Rightarrow e \leq 1 - \frac{T_c}{T_h}$$



Kjøleskap

Et kjøleskap er en varmemaskin i revers. Den bruker eksternt arbeid til å overføre varme fra det kalde til det varme reservoaret. Vi introduserer kjøleskapets effektivitet:

$$COP = \frac{\text{utbytte}}{\text{kostnad}} = \frac{Q_c}{W} = \frac{Q_c}{Q_h - Q_c} = \frac{1}{Q_h/Q_c - 1}$$

Tilsvarende entropilogikken for varmemaskinen får vi **maks effektivitet**:

$$COP \leq \frac{1}{T_h/T_c - 1}$$

5 Fri energi og kjemisk termodynamikk

Fri energi som tilgjengelig arbeid

Carnot-syklusen representerer den optimalt effektive varmemaskinen.

1. Isotermisk Ekspansjon: Temperatur holdes infinitesimalt under Q_h (for minimal entropiøkning) ved å sakte øke volumet.
2. Adiabatisk ekspansjon: Øker volumet til temperaturen har sunket til T_c .
3. Isoterm kompresjon: Temperaturen holdes infinitesimalt over Q_c (for minimal entropiøkning) ved å sakte senke volumet.
4. Adiabatisk kompresjon: Senker volumet til temperaturen har økt til T_h .

Entalpi: Energien til systemet pluss energien som trengt for å lage plass til det (dytte vekk omgivelsene).

Def: $H = U + PV$

Termodyn. id.: $dH = TdS + VdP + \mu dN$

Helmholtz frie energi: Energien til systemet, minus (varme)energien systemet kan få gratis fra omgivelsenes temperatur. (alt. def i kap. 6)

Def: $F = U - TS$

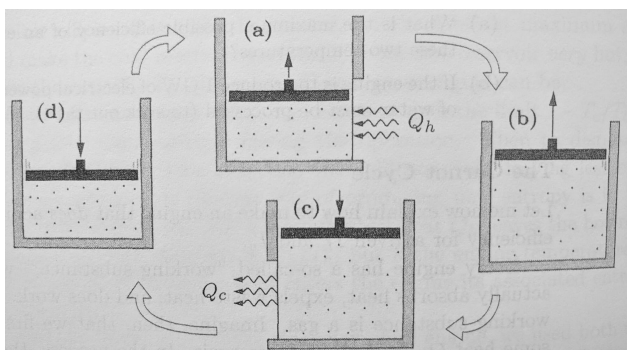
Termodyn. id.: $dF = -SdT - PdV + \mu dN$

Gibbs frie energi: Kombinasjon av bidragene fra H og F .

Def: $G = U - TS + PV$

Termodyn. id.: $dG = -SdT + VdP + \mu dN$

Hint: Sett enkelte av variablene konstante for å utlede definisjoner, i.e.: $S = -\left\{\frac{\partial G}{\partial T}\right\}_{P,N}$



Utvidet Termodynamikkens 2. Lov:

- Ved konstant energi har S en tendens til å øke.
- Ved konstant temperatur og volum har F en tendens til å synke.
- Ved konstant temperatur og trykk har G en tendens til å synke.

Ekstensive størrelser(dobles ved dobbelt volum)
 $V, N, S, U, H, F, G, masse.$

Intensive størrelser(uendret ved volumendring)
 $T, P, \mu, tetthet.$

6 Boltzmann Statistikk

Ser på systemer(f.eks. et atom) i kontakt med et stort reservoar. Antar at det er liten sannsynlighet for at samme partikler ønsker å oppta samme tilstand (lav tetthet).

Degenerasjon: Hvis flere tilstander s_i svarer til samme energinivå, sier vi at systemet er degenerert. Vi må da huske at sannsynligheten for å finne systemet ved det gitte energinivået er summen av sannsynlighetene for alle tilstandene med det energinivået (degenerasjonsgraden).

Boltzmann faktoren

$$e^{-E(s)/kT}$$

Representerer en ikke-normalisert sannsynlighet for å finne systemet i en tilstand s . Kan brukes til å finne forholdet mellom sannsynlighetene for to tilstander:

$$\frac{P(s_2)}{P(s_1)} = \frac{\Omega_R(s_2)}{\Omega_R(s_1)} = \frac{e^{S_R(s_2)/k}}{e^{S_R(s_1)/k}} = e^{[S_R(s_2)-S_R(s_1)]/k}$$
$$= e^{-[E(s_2)-E(s_1)]/kT} = \frac{e^{-E(s_2)/kT}}{e^{-E(s_1)/kT}}$$

der vi har brukt den termodynamiske identiteten med $dN = dV \approx 0$ for å få at $S_R(s_2) - S_R(s_1) = -1/T[E(s_2) - E(s_1)]$

Partisjonsfunksjonen

Partisjonsfunksjonen er essensielt (den inverse) normaliseringsfaktoren til Boltzmann faktoren, slik at vi kan få den faktiske sannsynligheten til en tilstand:

$$P(s) = \frac{1}{Z}e^{-E(s)/kT}$$

Ettersom summen over alle sannsynligheter er $\sum_s P(s) = 1$, blir partisjonsfunksjonen summen over alle Boltzmann faktorene til systemet:

$$Z = \sum_s e^{-E(s)/kT}$$

Forventningsverdier/Gjennomsnitt

Gjennomsnittsverdien til en egenskap ved systemet (i.e. energi), er gitt ved

$$\bar{X} = \sum_s X(s)P(s) = \frac{1}{Z} \sum_s X(s)e^{-E(s)/kT}$$

Hint: Gjennomsnitt er additive. For eksempel er den totale energien til et system gjennomsnittsenergien ganget med antallet partikler: $U = N\bar{E}$

Partisjonsfunksjonen og fri energi

Alternativ definisjon av Helmholtz frie energi.

$$F = -kT \ln Z \qquad Z = e^{-F/kT}$$

Partisjonsfunksjonen for sammensatte systemer

I utgangspunktet er partisjonsfunksjonen multiplikativ:

$$Z_{tot} = Z_1 Z_2 \dots Z_N \quad (\text{Distinguishable, non-interacting})$$

men dersom partiklene er uadskillbare, kan vi bytte om partiklene uten forskjell, og vi teller samme tilstander to ganger. Generelt får vi

$$Z_{tot} = \frac{1}{N!} Z_1 \dots Z_N \quad (\text{Indistinguishable, non-interacting})$$

7 Kvantestatistikk

Når tettheten av partikler blir høy, er sannsynligheten for at to partikler ønsker å oppta samme tilstand betydelig. Da bryter antagelsene i Boltzmann statistikken sammen, og vi benytter kvantestatistikk.

Gibbs faktoren og den store partisjonsfunksjonen

Vi utvider Boltzmann statistikk ved å nå tillate utveksling av partikler mellom reservoaret og systemet (diffusiv likevekt). Vi tar da med faktoren μN fra den termodynamiske identiteten, som gir sannsynligheten

$$P(s) = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-[E(s) - \mu N(s)]/kT}$$

$$\mathcal{Z} = \sum_s e^{-[E(s) - \mu N(s)]/kT}$$

der \mathcal{Z} kalles **Den store partisjonsfunksjonen**, og tilsvarer partisjonsfunksjonen for kvantesystemer. (Eksponent-funksjonen kalles **Gibbs-funksjonen**)

Bosoner og fermioner

Når to partikler ønsker å oppta samme tilstand er det to alternativer, avhengig av hva slags partikler det er.

- Fermioner** KAN IKKE oppta samme tilstand, og vil "fylle opp" de mulige tilstandene. Vi får da ofte en "fermi-kule" av de opptatte (laveste) energinivåene.
- Bosoner** KAN oppta samme tilstand, i ubegrenset kvantitet.

Den kvantemekaniske grensen

Vi introduserer "kvantelengden", som er en typisk størrelse på bølgefunksjonen (en faktor π fra de Broglie bølgelengden), og "kvantevolumet":

$$l_Q = \frac{h}{\sqrt{2\pi m kT}}, \quad v_Q = l_Q^3$$

Forholdet mellom antallet tilgjengelige tilstander (bestemmes av energi) og partikkeltettheten bestemmer om gassen må behandles med kvantestatistikk:

$$\frac{V}{N} \gg v_Q \quad (\text{normal gass})$$
$$\frac{V}{N} \approx v_Q \quad (\text{quantum gass})$$

Ved **lav energi** eller **høy tetthet** får vi altså en kvantegass.

Fordelingsfunksjonen

Vi ser på en enkelt partikkel-tilstand, som har en energi ϵ per partikkel som er i tilstanden. Sannsynligheten for å finne tilstand med n partikler i blir

$$P(n) = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-n(\epsilon-\mu)/kT}$$

Okkupasjon av tilstand, Fermioner, Fermi-Dirac

For **fermioner** kan antallet bare være 0 eller 1, slik at den store partisjonsfunksjonen blir

$$\mathcal{Z} = 1 + e^{-(\epsilon-\mu)/kT} \quad (\text{Fermioner})$$

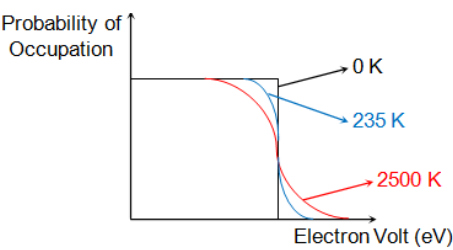
Vi introduserer **sannsynligheten for at en tilstand er okkupert**, eller **okkupansen** til en tilstand:

$$\bar{n} = \sum_n n P(n) = 0P(0) + 1P(1) = \frac{e^{-[\epsilon-\mu]/kT}}{1 + e^{-[\epsilon-\mu]/kT}}$$

Vi kaller denne fordelingen for **Fermi-Dirac fordelingen**:

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

Vi ser at tilstander med høy energi (iforholdtil μ) har en tendens til å være tomme, mens lav-energi tilstander har en tendens til å være okkupert. I figured under ser vi okkupans-sannsynlighet for forskjellige temperaturer. Den skarpe overgangen skjer ved $\epsilon = \mu$.



Degenererte Fermi-gasser

Note: "Degenerert" har i denne sammenheng ingen relasjon til tidligere bruk av ordet, og betyr at det er en brå overgang mellom okkuperte og ikke-okkuperte energi-tilstander, grunnet veldig lave temperaturer.

Temperatur 0K

Vi ser på en degenerert fermi-gass i en boks av størrelse $L^3 = V$. Ved $T = 0$ får vi den skarpe overgangen vi ser i figuren over. Alle

tilstandene opp til **fermienergien** ϵ_F vil være okkupert. Energien kommer fra bevegelsesmengde i hver av de 3 frihets-gradene. Denne energien er gitt av bølgefunksjonene i kvantiserte energinivåer:

$$\epsilon_F = \frac{|\vec{p}|^2}{2m} = \frac{h^2}{8mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{h^2}{8mL^2}n^2$$

Vi kan se på denne energien som et åttendedels kuleskall med radius n (fjerdedels av en sirkel i 2 dim.). Antallet partikler vil da tilsvaret volumet av denne, ganger to, for de to spin-tilstandene. Vi kan da skrive fermienergien som en funksjon av partikkeltettheten:

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

Den totale energien til gassen blir

$$U = \int \int \int \epsilon(\vec{n}) dn_x dn_y dn_z = \dots = \frac{3}{5} N \epsilon_F$$

Varmekapasitet, Temperaturer litt over 0

Ved å la temperaturen gå litt over 0 kan vi regne ut varmekapa-siteten:

$$U = \frac{3}{5} N \epsilon_F + \frac{\pi^2}{4} \frac{N (kT)^2}{\epsilon_F} \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{\pi^2 N k^2 T}{2 \epsilon_F}$$

Tilstandstettheten

Tilstandstettheten representerer antallet states per per energi ved en gitt energi. Altså tettheten av tilgjengelige tilstander.

$$D(\epsilon) = \frac{\pi (8m)^{3/2}}{2h^3} V \sqrt{\epsilon} = \frac{3N}{2\epsilon_F^{3/2}} \sqrt{\epsilon}$$

Ved **temperatur 0** vil totalt antall partikler tilsvare integralet av tilstandstettheten fra 0 til fermienergien. Den totale energien finner vi ved å vekte alle tilstandene med sin energi:

$$N = \int_0^{\epsilon_F} D(\epsilon) d\epsilon \quad U = \int_0^{\epsilon_F} \epsilon D(\epsilon) d\epsilon \quad (T = 0)$$

Ved **temperatur forskjellig fra 0** vil tilstandene kunne fylle en-ergier over fermi-energien, og alle tilstander under fermi-energien trenger ikke være fylt. Vi må vi også vekte tilstandstettheten med sannsynligheten for at tilstanden er opptatt \bar{n}_{FD} (bare gang inn denne i integralene over, og la dem gå til ∞). Vi kan også introdusere tilstandstettheten per n , $D(n)$, som bare blir arealet av kuleskallet ganget med de to mulige spinn-tilstandene: $D(n) = 2 \cdot \frac{1}{8} 4\pi n^2 = \pi n^2$, eller i 2 dim: $D(n) = 2 \cdot \frac{1}{4} 2\pi n = \pi n$.

Vi har også relasjonen **$D(n)dn = D(\epsilon)d\epsilon$**

Maxwell-relasjonene

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V$$
$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P} = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P + \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S$$
$$-\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$
$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$$

<div>UNIVERSITETET I OSLO</div> <div>Det matematisk-naturvitenskapelige fakultet</div> <div><div>Eksamen i: Fys2160</div><div>Oppgavesettet er på: 4 sider</div><div>Vedlegg: ingen</div><div>Tilatte hjelpemidler: Elektronisk kalkulator, godkjent for videregående skole</div><div>Rottman: Matematisk formelsamling</div><div>Øgrim og Lian: Fysiske størrelser og enheter</div><div>To A4 ark med notater</div><div>(arkene kan beskrives på begge sider)</div></div> <div>Kontroller at oppgavesettet er komplett før du begynner å besvare oppgavene.</div> <div>Du må i oppgavene begrunne dine svar.</div> <div>Oppgave 1</div> <div><p>Vi skal i denne oppgaven studere overflatevekt av atomer av en bestemt type. Vi ser på et system med temperatur T, volum V og kjemisk potensial μ for atomene. Når det er N atomer i systemet kan du tenke deg at det danner en søyle med høyde $h = bN$, hvor b er en typisk størrelse (lengde) for et atom. Du kan anta at for N atomer er det kun en mulig tilstand for systemet og at denne tilstanden har energien $N\epsilon$, dvs. at det er en energi ϵ assosiert med bindingen av hvert enkelt atom til overflaten eller til andre atomer.</p><p>Du kan i denne oppgaven få bruk for summene:</p>$\sum_{i=0}^{\infty} x^i = \frac{1}{1-x} \quad \text{og} \quad \sum_{i=0}^{\infty} ix^i = \frac{x}{(1-x)^2} . \tag{1}$<p>(a) Vis at Gibbs sum, $Z_G(T, V, \mu)$ for dette systemet er</p>$Z_G = \frac{1}{1 - e^{(\mu - \epsilon)/kT}} \tag{2}$<p>Løsning: For dette systemet er Gibbs sum gitt som</p>$Z_G = \sum_N \sum_s e^{(N\mu - \epsilon_s)/kT} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{N(\mu - \epsilon)/kT} = \sum_{N=0}^{\infty} q^N = \frac{1}{1 - q} , \tag{3}$<p>hvor $\epsilon_s = N\epsilon$ og</p>$q = e^{(\mu - \epsilon)/kT} . \tag{4}$<p>Det gir</p>$Z_G = \frac{1}{1 - e^{(\mu - \epsilon)/kT}} \tag{5}$<p>(b) Finn midlere antall atomer $\langle N \rangle$ i systemet.</p><p>Løsning:</p></div>	<p>Vi finner $\langle N \rangle$ fra</p> $\langle N \rangle = \frac{\sum_N \sum_s N e^{(N\mu - \epsilon_s)/kT}}{Z_G} = \frac{1}{Z_G} \sum_{N=0}^{\infty} N e^{N(\mu - \epsilon)/kT} \tag{6}$ $= \frac{1}{Z_G} \sum_{N=0}^{\infty} N q^N = \frac{q(1-q)}{(1-q)^2} = \frac{q}{1-q} \tag{7}$ $= \frac{e^{(\mu - \epsilon)/kT}}{1 - e^{(\mu - \epsilon)/kT}} = \frac{1}{e^{(\epsilon - \mu)/kT} - 1} . \tag{8}$ <p>Vi kjenner dette igjen som Bose-Einstein fordelingsfunksjonen.</p> <p>(c) Finn midlere energi $\langle E \rangle$ for systemet.</p> <p>Løsning: Vi kan finne denne på flere måter. Vi kan direkte se at $E = \epsilon N$, og dermed er $\langle E \rangle = \epsilon \langle N \rangle$. Dette fremkommer også om vi prøver å regne ut $\langle E \rangle$ direkte:</p> $\langle E \rangle = \sum_N \sum_s \epsilon_s \frac{1}{Z_G} e^{(N\mu - \epsilon_s)/kT} = \sum_N \epsilon N \frac{1}{Z_G} e^{(N\mu - \epsilon_s)/kT} = \epsilon \langle N \rangle . \tag{9}$ <p>(d) Vi antar at en overflate består av mange slike "søyler" etter hverandre. Hvordan kan vi finne bredden av en slik overflate, målt som standardavviket til høyden? (Du skal kun finne et uttrykk for hvordan vi kan finne bredden, du behøver ikke å regne den ut).</p> <p>Løsning: Vi finner bredden som standard avviket av høyden $w^2 = \langle (h - \langle h \rangle)^2 \rangle = \langle h^2 \rangle - \langle h \rangle^2$ hvor $h = Nb$. Det gir</p> $w = \sum_N \sum_s N^2 b^2 \frac{1}{Z_g} e^{(N\mu - \epsilon_s)/kT} - b^2 \langle N \rangle^2 . \tag{10}$ <div>Oppgave 2</div> <p>Vi skal i denne oppgaven studere faselikevekt mellom en væske og et fast stoff. Først utvikler vi en modell for en "ideell" væske basert på en ideell gass. For en partikkel i en tre-dimensjonal boks er energitilstandene gitt som</p> $\epsilon(n_x, n_y, n_z) = \frac{\hbar^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = an^2 , \tag{11}$ <p>hvor $a = \hbar^2/(2mL^2)$, L er størrelsen på boksen, m er massen til partiklene, og $n_k = 0, 1, 2, \dots$ angir tilstanden på vanlig måte for $k = x, y, z$.</p> <p>(a) Vis at partisjonsfunksjonen for en partikkel i en boks $V = L^3$ er $Z_1 = n_Q(T)V$, hvor $n_Q(T) = (2\pi mkT/h^2)^{3/2}$.</p> <p>Løsning: Vi finner partisjonsfunksjonen ved å summere over alle mulige tilstander, dvs.</p>	<p>over alle mulige verdier av n_x, n_y, n_z:</p> $Z = \sum_{\vec{n}} e^{-an^2/kT} = \int \int \int e^{-an^2/kT} dn_x dn_y dn_z = \left(\int e^{-an_x^2/kT} dn_x \right)^3 = z^3 . \tag{12}$ <p>Vi skriver dette integralet om ved å innføre $u = n_x(a/kT)^{1/2}$, slik at</p> $z = \int e^{-u^2} (a/kT)^{-1/2} du = (a/kT)^{-1/2} \int e^{-u^2} du = \sqrt{\pi}/\sqrt{a/kT} , \tag{13}$ <p>hvor vi har funnet integralet fra en formelsamling. Vi setter inn og finner $Z_1 = z^3 = (2\pi mkT/h^2)^{3/2}$.</p> <p>(b) Vis at Helmholtz frie energi for gassen med N partikler er</p> $F_g = -NkT [\ln(n_Q/n) + 1] , \tag{14}$ <p>hvor $n = N/V$. (Hint: Bruk Stirlings formel $\ln(x!) = x \ln x - x$).</p> <p>Løsning: Vi finner Helmholtz frie energi fra $F = -kT \ln Z_N = -kT \ln(Z_1^N/N!)$, hvor vi setter inn uttrykket for Z_1 og bruker Stirlings tilnærming til fakultetetsfunksjonen:</p> $F_g = -kT (\ln Z_1 - N \ln N + N) = -NkT (\ln(n_Q V) - \ln N + 1) = -NkT (\ln(n_Q/n) + 1) \tag{15}$ <p>Vi skal lage en modell for en væske basert på modellen for en ideell gass. I væsken er den en tiltrekkeende kraft mellom alle partikler, slik at alle partiklene har en potensiell energi (bindingsenergi) $-\epsilon_v$ (hvor $\epsilon_v > 0$). Dessuten har hver partikkel i væsken et volum v_v, slik at volumet til væsken er $V_v = N_v v_v$. Helmholtz frie energi for væsken er:</p> $F_v(T, V_v, N_v) = -N_v kT \left[\ln(n_Q(T) v_v e^{\epsilon_v/kT}) + 1 \right] . \tag{16}$ <p>(c) Finn Gibbs frie energi, $G(T, p, N_v)$, for væsken.</p> <p>Løsning:</p> $G_v(T, p, N_v) = -N_v kT \left[\ln(n_Q(T) v_v e^{\epsilon_v/kT}) + 1 \right] + p N_v v_v . \tag{17}$ <p>(d) Finn det kjemiske potensialet, $\mu_v(p, T)$, til væsken.</p> <p>Løsning:</p> $\mu_v = \left(\frac{\partial G_v}{\partial N_v} \right)_{T,p} = -kT [\ln(n_Q(T) v_v) + 1] - \epsilon_v + p v_v . \tag{18}$ <p>Vi ønsker å bruke en Einstein-krystall som modell for det faste stoffet. Du kan anta at hver partikkel i krystallen opptar et volum, v_s, slik at volumet til krystallen er $V_s = N_s v_s$.</p>
<p>1</p> <p>(e) Vis at partisjonsfunksjonen for en enkelt harmonisk oscillator med energinivåer $\epsilon_i = i \Delta\epsilon$ er</p> $Z_1 = \left(1 - e^{-\Delta\epsilon/kT} \right)^{-1} . \tag{19}$ <p>Løsning: Vi finner partisjonsfunksjonen ved å summere over alle mulige energitilstander:</p> $Z_1 = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\Delta\epsilon n/kT} = \sum_{n=0}^{\infty} q^n = \frac{1}{1-q} = \frac{1}{1 - e^{-\Delta\epsilon/kT}} . \tag{20}$ <p>(f) Vis at Helmholtz frie energi for en krystall med N_s partikler er</p> $F_s(T, V_s, N_s) = 3N_s kT \ln \left(1 - e^{-\Delta\epsilon/kT} \right) - N_s \epsilon_s , \tag{21}$ <p>hvor ϵ_s er bindingsenergien for en enkelt partikkel.</p> <p>Løsning: For et system med N adskillbare partikler – slik det er i en krystall – er partisjonsfunksjonen Z_N til N partikler gitt som $Z_N = Z_1^N$. Men for hver partikkel er det tre oscillatorer, slik at partisjonsfunksjonen svarer til Z_{3N_s}. Dermed er Helmholtz frie energi:</p> $F = -kT \ln Z = -3NkT \ln Z_1 = 3NkT \ln \left(1 - e^{-\Delta\epsilon/kT} \right) . \tag{22}$ <p>Vi må dessuten ta hensyn til bindingsenergien, som er $-\epsilon_s$ for hver partikkel, tilsammen $-N_s \epsilon_s$:</p> $F_s = 3N_s kT \ln \left(1 - e^{-\Delta\epsilon/kT} \right) - N_s \epsilon_s . \tag{23}$ <p>(g) Finn Gibbs frie energi for krystallen.</p> <p>Løsning: Vi finner Gibbs frie energi fra $G = F + pV$ slik at</p> $G = F + pV = F + pN_s v_s = 3N_s kT \ln \left(1 - e^{-\Delta\epsilon/kT} \right) - N_s \epsilon_s + pN_s v_s , \tag{24}$ <p>hvor $V_s = N_S v_s$.</p> <p>(h) Finn det kjemiske potensialet for krystallen.</p> <p>Løsning: Vi finner det kjemiske potensialet ved</p> $\mu_s = \left(\frac{\partial G_s}{\partial N_s} \right)_{T,p} = 3kT \ln \left(1 - e^{-\Delta\epsilon/kT} \right) - \epsilon_s + p v_s . \tag{25}$ <p>(i) Vis at damptrykket, p, for likevekt mellom væske og fast stoff i modellene er gitt som</p> $p(v_v - v_s) = 3kT \ln \left(1 - e^{-\Delta\epsilon/kT} \right) + kT [\ln(n_Q v_v) + 1] - (\epsilon_s - \epsilon_v) . \tag{26}$	<p>2</p> <p>Løsning: Når væske og fast stoff er i likevekt må det kjemiske potensialet være det samme i de to fasene. Det gir at:</p> $\mu_v = -kT [\ln(n_Q(T) v_v) + 1] - \epsilon_v + p v_v = \mu_s = 3kT \ln \left(1 - e^{-\Delta\epsilon/kT} \right) - \epsilon_s + p v_s , \tag{27}$ $p(v_v - v_s) = kT \ln \left(1 - e^{-\Delta\epsilon/kT} \right) + kT [\ln(n_Q(T) v_v) + 1] + \epsilon_v - \epsilon_s , \tag{28}$ <p>(j) Bruk Clausius-Clapeyrons likning til å vise at fordampningsvarmen per partikkel, $l = L/N$, for høye temperaturer i denne modellen er</p> $l \simeq p(v_v - v_s) + (\epsilon_s - \epsilon_v) - \frac{3}{2} kT , \tag{29}$ <p>og kommenter resultatet. (Du kan her få bruk for at $xe^{-x}/(1 - e^{-x}) \rightarrow 1$ når $x \rightarrow 0$.)</p> <p>Løsning: Clausius-Clapeyrons likning gir at</p> $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} \Rightarrow \Delta v T \frac{dp}{dT} = l , \tag{30}$ <p>Vi finner $(v_v - v_s) dp/dT$:</p> $(v_v - v_s) \frac{dp}{dT} = 3k \ln \left(1 - e^{-\Delta\epsilon/kT} \right) + 3kT \frac{-\Delta\epsilon/kT^2 e^{-\Delta\epsilon/kT}}{(1 - e^{-\Delta\epsilon/kT})} + k [\ln(n_Q(T) v_v) + 1] - (\epsilon_v - \epsilon_s) = \frac{1}{T} (p(v_v - v_s) - (\epsilon_v - \epsilon_s) - 3kT \frac{xe^{-x}}{(1 - e^{-x})} + \frac{3}{2} kT) \tag{31}$ $= \frac{1}{T} (p(v_v - v_s) - (\epsilon_v - \epsilon_s) - 3kT \frac{xe^{-x}}{(1 - e^{-x})} + \frac{3}{2} kT) \tag{32}$ <p>som gir at</p> $l = p(v_v - v_s) - (\epsilon_v - \epsilon_s) - \frac{3}{2} kT . \tag{33}$ <div>Oppgave 3</div> <p>Vi skal i denne oppgaven studere et system med to-dimensjonale spinn i det kanoniske systemet, det vil si i et system med gitt (T, V, N). Ett enkelt spinn kan være i fire mulige tilstander angitt ved en enhetsvektor \vec{S}, som kan peke i positiv x-retning ($\vec{S} = (1, 0)$), i negativ x-retning ($\vec{S} = (-1, 0)$), i positiv y-retning ($\vec{S} = (0, 1)$), eller i negativ y-retning ($\vec{S} = (0, -1)$). Spinnet vekselvirker med et ytre magnetfelt $\vec{B} = B_0(0, 1)$. Energien til spinnet er $\epsilon(\vec{S}) = -m\vec{B} \cdot \vec{S}$, hvor m er en konstant.</p> <p>(a) Finn partisjonsfunksjonen til et system med ett enkelt spinn.</p> <p>Løsning: Vi finner partisjonsfunksjonen ved å summere over alle tilstandene. Tilstandene er $S_1 = (1, 0)$, $S_2 = (-1, 0)$, $S_3 = (0, 1)$, og $S_4 = (0, -1)$. De respektive</p>	<p>3</p> <p>energiene er $E_1 = \vec{S}_1 \cdot \vec{B} = 0$, $E_2 = 0$, $E_3 = -mB_0$, og $E_4 = mB_0$. Partisjonsfunksjonen er da</p> $Z = e^0 + e^0 + e^{-mB_0/kT} + e^{mB_0/kT} = 2 + 2 \cosh(mB_0/kT) = 2(1 + \cosh(mB_0/kT)) \tag{34}$ <p>(b) Finn partisjonsfunksjonen til et system med N spinn som ikke vekselvirker.</p> <p>Løsning: For et system med N spinn som ikke vekselvirker og om er adskillbare er partisjonsfunksjonen:</p> $Z_N = Z_1^N = (2(1 + \cosh(mB_0/kT)))^N . \tag{35}$ <p>(c) Vis at Helmholtz frie energi for et system med N spinn er</p> $F(T, V, N) = -NkT \ln \left(2 \left(1 + \cosh \frac{mB_0}{kT} \right) \right) . \tag{36}$ <p>Løsning: Helmholtz frie energi er $F = -kT \ln Z_N$ som er</p> $F = -kT \ln Z_N = -NkT \ln (2(1 + \cosh(mB_0/kT))) . \tag{37}$ <p>(d) Finn entropien $S(T, V, N)$ til et system med N uavhengige spinn.</p> <p>Løsning: Vi finner S fra</p> $S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = Nk \ln (2(1 + \cosh(mB_0/kT))) - NkT \frac{\sinh(mB_0/kT) mB_0/h}{1 + \cosh(mB_0/kT)} \tag{38}$ <p>Vi ønsker nå å lage et program som simulerer et slikt system med N spinn.</p> <p>(e) Skisser en funksjon m = spinnsystem(L) som returnerer en tilstand m med N tilfeldige spinn \vec{S}.</p> <p>(f) Skisser en funksjon e = energy(m) som returnerer energien til en tilstand m og forklar hvordan vi kan bruke denne til å estimere partisjonsfunksjonen og energien til systemet i likevekt.</p> <p>(g) Forklar hvordan metoden vil endre seg hvis vi også innfører en vekselvirkning mellom spinnene slik at energien til spinn i også er avhengig av energien til spinn $i - 1$ og $i + 1$:</p> $\epsilon_i = -m\vec{S}_i \cdot \vec{B}_i - J\vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i-1} - J\vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} , \tag{39}$ <p>hvor J er en konstant som er oppgitt.</p>
4	5	6

Oppgave 4

Vi skal i denne oppgaven studere en modell for en gass-turbin. Denne modellen kalles en Brayton maskin. En ideell Brayton syklus består av fire delprosesser med en ideell gass som medium:

- 1 → 2 En isentrop kompresjon. (Luft trekkes inn i kompressorene og trykkes sammen).
- 2 → 3 En isobar ekspansjon. (Den komprimerte luften strømmer gjennom forbrenningskammeret, hvor gass brennes og varmer opp luften. Dette er en profess ved konstant trykk.)
- 3 → 4 En isentrop ekspansjon. (Den oppvarmede luften ekspanderer gjennom en turbin).
- 4 → 1 En isobar kompresjon. (Varmen slippes ut til atmosfæren).

Først skal vi se på noen egenskaper til en ideell gass. Entropien til en ideell monatomisk gass er gitt av Sackur-Tetrodes likning:

S(E,V,N) = Nk [ln(V/N (4πmE/3Nħ²)³/²) + 5/2] . (40)

- (a) Utled adiabatlikningen pV⁵/³ = const..
- (b) Skisser en ideell Brayton maskin i et p-V-diagram. Marker punktene 1 til 4 fra beskrivelsen ovenfor.
- (c) Finn arbeidet W₂,₃ uttrykt ved p₂, V₂, og V₃, hvor Vᵢ er volumet i punkt i og pᵢ er trykket i punkt i.
- (d) Finn varmen Q₂,₃ uttrykt ved pᵢ og Vᵢ.

UNIVERSITETET I OSLO
Det matematisk-naturvitenskapelige fakultet

Eksamen i: Fys2160
Eksamensdag: Mandag 5. desember 2016
Tid for eksamen: 1430-1830
Oppgavesettet er på: 5 sider
Vedlegg: ingen
Tilatte hjelpemidler: Elektronisk kalkulator, godkjent for videregående skole
Rottman: Matematisk formelsamling
Øgrim og Lian: Fysiske størrelser og enheter
To A4 ark med notater
(arkene kan beskrives på begge sider)

Kontroller at oppgavesettet er komplett før du begynner å besvare oppgavene. Du må i oppgavene begrunne dine svar.

Oppgave 1

- (a) For et elektron i en to-dimensjonal relativistisk elektron-gass er energitilstandene gitt ved ε(nₓ, nᵧ) = a (nₓ² + nᵧ²)¹/² for nₓ, nᵧ = 0, 1, 2, ... Vis at tilstandstettheten er D(ε) = πε/a².

Løsning:

Vi finner tilstandstettheten ved å ta utgangspunkt i at i (nₓ, nᵧ)-rommet er tilstandstettheten 2: For hver (nₓ, nᵧ)-verdi har vi to tilstander svarende til de to spinn-tilstandene til et Fermion, slik at D(nₓ, nᵧ) = 2. Vi finner tilstandstettheten i n-rommet ved å se at i intervallet mellom n og n + dn er det D(nₓ, nᵧ)dA tilstander hvor dA = (1/4)2πn dn, slik at D(n)dn = πn dn. Vi finner da tilstandstettheten i energirommet ved

D(ε)dε = D(n)dn , (1)

D(ε) = D(n) 1/(dε/dn) , (2)

hvor dε/dn = d/dn (an) = a, slik at

D(ε) = D(n) 1/(dε/dn) = πn/a = πε/a² , (3)

som var det vi skulle vise

- (b) Må to systemer som begge er i termisk likevekt og i termisk kontakt ha samme entropi? Begrunn svaret eller gi et moteksempel.

Løsning:

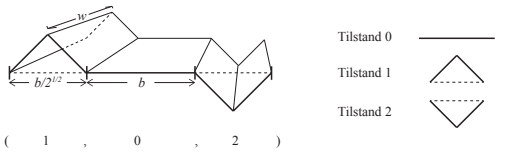
Nei. For eksempel vil to ideelle gasser med samme tetthet i termisk likevekt og i termisk kontakt ha en entropi som er avhengig av partikkeltallet.

Oppgave 2

Vi skal i denne oppgaven studere en membran som kan foldes langs x-aksen, mens den forblir uforandret langs y-aksen. Vi skal studere dette systemet ved

gitt energi, E, areal, A, og antall elementer, N, i membranen. Hvert element i membranen kan være i tre mulige tilstander:

- Elementet kan være flatt, med energi ε₀ og lengde b₀ = b (tilstand 0)
- Elementet kan være foldet oppover med energi ε₀ og lengde b₁ = b/√2 = bc (tilstand 1)
- Elementet kan være foldet nedover med energi ε₀ og lengde b₁ = b/√2 = bc (tilstand 2).



Figur 1: Illustrasjon av modellen for en membran.

Modellen er illustrert i figur 1. Hvert element, i, har en energi, εᵢ = ε₀, som er uavhengig av tilstanden til elementet, og et areal, Aᵢ. Den totale energien til systemet er E = ∑ᵢ ε₀ = Nε₀, mens det totale arealet til systemet er:

A = ∑ᵢ Aᵢ . (4)

Arealet er gitt som lengden, L, ganger bredden, w, A = wL. Bredden w er den samme for alle elementer, mens lengden L er gitt som:

L = N₀b₀ + N₁b₁ + N₂b₂ = N₀b₀ + (N - N₀)b₁ = N₀b + (N - N₀)bc , (5)

hvor c = 1/√2. En mikrotilstand til systemet angis som en liste (i₁, i₂, ..., i_N) av tilstandene til hvert enkelt element. For eksempel er membranen i figur 1 i mikrotilstanden (1, 0, 2).

Del 1

Anta at systemet består av 2 elementer, hvorav ett element er i tilstand 0, mens det andre elementet ikke i tilstand 0. Det vil si at N = 2 og N₀ = 1.

- (a) List opp alle mikrotilstander for dette systemet. Hva er multiplisiteten til systemet?

Løsning:

Mulige tilstander er: (0,1), (0,2), (1,0), (2,0)

Multiplisiteten er derfor Ω(N = 2, N₀ = 1) = 4

- (b) Hva er sannsynligheten for hver av disse mikrotilstandene i likevekt (N = 2, N₀ = 1)?

Løsning:

Siden systemet er beskrevet ved konstant E, A, N er systemet et mikrokanonisk system og alle mikrotilstander er like sannsynlige:

P = 1/Ω = 1/4 . (6)

Del 2

Vi skal nå studere et system med N elementer hvorav N₀ elementer er i tilstanden 0.

- (c) Vis at multiplisiteten til dette systemet er

Ω(N, N₀) = N! / (N₀!(N - N₀)!) 2^(N - N₀) . (7)

Løsning:

Vi finner multiplisiteten til dette systemet. Vi har N plasser som skal besettes med ulike elementer. Først plasserer vi N₀ elementer av typen 0 blant N plasser. Dette kan vi gjøre Ω₀(N₀, N₀) forskjellige måter:

Ω₀ = (N / N₀) . (8)

Vi har da igjen N - N₀ plasser. Hver av disse plassene kan enten være av element 1 eller av element 2. Det betyr at antall måter vi kan velge de resterende plassene på er 2^(N - N₀). Multiplisiteten er derfor

Ω(N, N₀) = Ω₀ 2^(N - N₀) = N! / (N₀!(N - N₀)!) 2^(N - N₀) . (9)

- (d) Finn entropien, S = S(E, N₀, N), til systemet. Bruk Stirling's tilnærme ln(x!) = x ln x - x til å skrive om uttrykket slik at det ikke inneholder fakultetsfunksjonen.

Løsning:

S = k ln Ω(E, N₀, N) = k ln [N! / (N₀!(N - N₀)!) 2^(N - N₀)] (10)

= k (ln(N!) - ln(N₀!) - ln(N - N₀)! + (N - N₀) ln 2) (11)

≈ k (N ln N - N - N₀ ln N₀ + N₀ - (N - N₀) ln(N - N₀) + (N - N₀) + (N - 12) (12)

≈ k (N ln N - N₀ ln N₀ - (N - N₀) ln(N - N₀) + (N - N₀) ln 2) (13)

- (e) Ta utgangspunkt i termodynamikkens første lov og at dQ = T dS for en reversibel prosess og vis at den termodynamiske identitet for systemet kan skrives som

TdS = dE - σ dA , (14)

hvor σ er den ytre overflatespenningen som virker på enden av membranen.

Løsning:

Termodynamikkens første lov gir at dE = dQ + dW . Hvis vi ser på en reversibel prosess hvor dQ = T dS blir da

dE = T dS + dW , (15)

hvor arbeidet som utføres av overflatespenningen på membranen er dW = σ dA = σ w dL, slik at

dE = T dS - σ dA ⇒ T dS = dE - σ dA . (16)

- (f) Vis at vi kan finne σ ved:

σ = -T 1/(wb(1 - c)) (∂S/∂N₀)_{E,N} . (17)

Løsning:

Fra den termodynamiske identiteten vet vi at dE = T dS - σ dA, slik at

σ = - (∂S/∂A)_{E,N} . (18)

Vi deler dette opp ved først å derivere med hensyn på N₀ og deretter med hensyn på A siden A = A(N₀):

σ = - (∂S/∂A)_{E,N} = - (∂S/∂N₀)_{E,N} (∂N₀/∂A) . (19)

Her bruker vi at A = wL = w(bN₀ + bc(N - N₀)) slik at

(∂A/∂N₀) = wb(1 - c) , (20)

og dermed

σ = - 1/(wb(1 - c)) (∂S/∂N₀)_{E,N} . (21)

- (g) Vis at tilstandslikningen for membranen er:

σ ≈ - kT/(wb(1 - c)) ln((N - N₀)/(2N₀)) . (22)

Løsning:

Vi finner σ fra

σ = - 1/(wb(1 - c)) (∂S/∂N₀)_{E,N} , (23)

hvor

S ≈ k (N ln N - N₀ ln N₀ - (N - N₀) ln(N - N₀) + (N - N₀) ln 2) (24)

Vi deriverer med hensyn på N₀. Da forsvinner alle ledd som kun avhenger av N:

(∂S/∂N₀)_{E,N} ≈ kT ln 2 - kT (-1 ln N₀ - 1 + 1 + ln(N - N₀)) (25)

≈ kT ln 2 - kT ln(N - N₀)/N₀ . (26)

Og da får vi for σ:

σ ≈ - kT/(wb(1 - c)) ln((N - N₀)/(2N₀)) . (27)

- (h) Finn likevektsarealet, A₀, slik at σ(T, A₀, N) = 0.

Løsning:

Vi finner likevektsarealet A₀ ved å finne den verdien for N₀ som gjør σ = 0, og deretter finner vi den tilsvarende verdien for A₀. Vi ser at σ = 0 når logaritmen er null, og det er den når N - N₀ = 2N₀, det vil si for N₀ = N/3. Den tilsvarende verdien for A er

A₀ = wL = wb(N₀ + (N - N₀)c) = wb(N/3 + c(N - N/3)) = Nwb(1/3 + c/3) . (28)

Oppgave 3

Vi skal i denne oppgaven studere en blanding av to typer atomer i en krystall i kontakt med et termisk reservoar slik at (T, V, N) er tilnærmet konstant for systemet. Systemet består av N_A atomer av type A og N_B av type B. Atomene vekselvirker med sine nærmeste naboer. Det er to nærmeste naboer i en dimensjon, fire i to dimensjoner og seks i tre dimensjoner. Vekselvirkningen mellom hvert par av naboatomer gir et energibidrag til den totale energien til systemet. To atomer av typen A som er ved siden av hverandre bidrar med en energi ε_AA til den totale energien til systemet, to atomer av typen A og B bidrar med en energi ε_AB, og to atomer av typen B bidrar med en energi ε_BB. Vi antar at ε_AA = ε_BB = u, og at ε_AB = v Vi har i figur 2 illustrert et en-dimensjonalt system med fire atomer i tilstanden (A, A, B, A). I denne tilstanden har systemet energien E((A, A, B, A)) = ε_AA + 2ε_AB = u + 2v.



Figur 2: Illustrasjon av en tilstand (A, A, B, A) for et system med fire atomer: tre atomer av type A og ett atom av type B.

La oss først anta at vi ser på et system med tre atomer, to av type A og et av type B, i en dimensjon.

- (a) List opp alle mulige tilstander for systemet med N_A = 2, N_B = 1 og finn energien til hver av tilstandene.

Løsning:

- AAB, E = ε_AA + ε_BA = u + v
- ABA, E = ε_AB + ε_BA = 2v
- BAA, E = ε_AB + ε_AA = u + v

(b) Finn partisjonsfunksjonen, $Z(T, V, N_A = 2, N_B = 1)$ for dette systemet.

Løsning:
Vi finner Z ved å summere over alle mulige tilstander for systemet:
$$Z = \sum_i e^{-\epsilon_i/kT} = e^{-(u+v)/kT} + e^{-(2v)/kT} + e^{-(u+v)/kT} = 2e^{-(u+v)/kT} + e^{-(2v)/kT}$$
 (29)

(c) Finn Helmholtz frie energi, $F(T, V, N_A = 2, N_B = 1)$ for dette systemet.

Løsning:
Vi finner F fra $F = -kT \ln Z$:
$$F = -kT \ln Z = -kT \ln \left(2e^{-(u+v)/kT} + e^{-(2v)/kT} \right).$$
 (30)

La oss nå se på et endimensjonalt system med $N_A = N_B = N/2$, hvor $\epsilon_{AA} = \epsilon_{BB} < \epsilon_{AB}$, og N er stor.

(d) Hva blir F i likevekt når $T = 0$? (Hint: Du behøver ikke finne det eksakte uttrykket for F for å kunne svare på denne oppgaven).

Løsning:
 I likevekt er F minimal. Siden $F = E - TS$ vil E være minmal når $T = 0$. Hvordan kan E bli liten i dette tilfellet? Vi må ha minst mulig av ϵ_{AB} . Det får vi når alle A er sammen og alle B er sammen - altså når overflaten mellom A og B blir minst mulig. Da er det kun ett sted hvor vi får ϵ_{AB} , mens alle de andre blir $\epsilon_{AA} = \epsilon_{BB}$. Helmholtz fri energi blir da $F = E(T = 0) = (N_A - 1)\epsilon_{AA} + \epsilon_{AB} + (N_B - 1)\epsilon_{BB}$. Vi skal nå utvikle en numerisk modell og så en teoretisk modell for dette systemet i to dimensjoner. En tilstand for systemet beskrives av en matrise m_{ij} , hvor hvert element i matrisen kan ha verdien 1 (som svarer til at elementet er av typen A) eller verdien -1 (som svarer til at elementet er av typen B). Husk at antall A-atomer, N_A , og antall B-atomer, N_B , ikke endrer seg.

(e) Skisser en algoritme for en funksjon `randomstate(NA,NB,M)` som lager en tilfeldig $M \times M$ matrise med $N = M^2$ elementer, hvor NA (N_A) elementer har verdi +1 (er av type A) og NB ($N_B = N - N_A$) elementer har verdi -1 (er av type B).

Løsning:

```
def randomstate(NA,NB,M):  
    m = zeros((M,M))  
    index = permutation(M*M)  
    ix,iy = unravel_index(index, (M,M))  
    j = range(NB)  
    m[ix[j],iy[j]] = 1  
    j = range(NA,NB+NA)  
    m[ix[j],iy[j]] = -1  
    return m
```

Anta at du har oppgitt en funksjon `energy(m, EAA, EAB, EBB)` som returnerer energien som svarer til tilstanden gitt av matrisen `m`, hvor `EAA`, `EAB` og `EBB` er henholdsvis ϵ_{AA} , ϵ_{AB} og ϵ_{BB} .

(f) Skisser et program som lager 10000 tilfeldige tilstander og bruker dette til å finne en tilnærmet verdi for partisjonsfunksjonen og energien til systemet.

Løsning:

```
# Python  
Z = 0.0  
E = 0.0  
EAA =  
EBB =  
EAB =  
kT = ...  
for i in range(10000):  
    m = rndstate()  
    en = energy(m,EAA,EAB,EBB)  
    ee = exp(-en/kT)  
    Z = Z + ee  
    E = E + en*ee  
print "Z = ",Z  
print "<E> = ",E/Z
```

Vi skal nå studere en forenklet modell for det to-dimensjonale systemet. Vi antar at $\epsilon_{AA} = \epsilon_{BB} = 0$ og at $\epsilon_{AB} = \epsilon$. Energien til systemet er da tilnærmet lik

$$E = zN\epsilon x(1-x), \quad x = (N_A/N). \quad (31)$$

Vi antar at det eneste bidraget til entropien til systemet kommer fra blandingsentropien for systemet.

(g) Vis at entropien til en krystall med N_A atomer av typen A og N_B atomer av typen B tilnærmet er lik

$$S = -Nk[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]. \quad (32)$$

Løsning:
Vi finner entropien til systemet ved å se på antall måter systemet kan organiseres på. Hvis vi har N_A av type A og N_B av type B som skal plasseres på $N = N_A + N_B$ plasser er antallet måter dette kan gjøres $\Omega = N!/(N_A!N_B!)$ slik at entropien til systemet er

$$S = k \ln \Omega = k (\ln N! - \ln N_A! - \ln(N - N_A)!). \quad (33)$$

Vi bruker Stirlings tilnærming og finner:

$$S/k = N \ln N - N - N_A \ln N_A + N_A - (N - N_A) \ln(N - N_A) + (N - N_A), \quad (34)$$

hvor vi nå setter inn at $N_A = xN$ og $N - N_A = (1-x)N$:

$$S/k = N \ln N - Nx \ln Nx - (1-x) \ln N(1-x) \quad (35)$$

$$= N \ln N - (Nx + (1-x)N) \ln N - Nx \ln x - N(1-x) \ln(1-x), \quad (36)$$

som gir

$$S/k = -N(x \ln x + (1-x) \ln(1-x)). \quad (37)$$

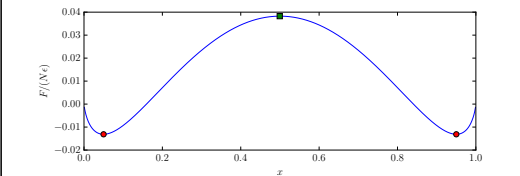
(h) Skriv et program som plottes Helmholtz frie energi, $F(x)$, som funksjon av x for en gitt temperatur T .

Løsning:
Vi vet at $F = E - TS$, som her blir
$$F = zN\epsilon x(1-x) + NkT(x \ln x + (1-x) \ln(1-x)), \quad (38)$$

hvor z er et tall. (Dette er vanligvis antall naboer, altså $z = 4$ i to dimensjoner). Vi plottes dette direkte

```
# Python  
z = ...  
epsilon = ...  
kT = ...  
x = linspace(0.0,1.0,1000)  
F.div_N = z*epsilon*x*(1-x) + kT*(x*log(x)+ (1-x)*log(x))  
plot(x,F.div_N)  
xlabel('x'),ylabel('F/N')  
show()
```

Figur 3 viser Helmholtz frie energi, $F(x)$, for en gitt temperatur T . Minimum for $F(x)$ ligger her ved $x = 0.05$ og $x = 0.95$.



Figur 3: Plot av $F(x)/(N\epsilon_{AB})$. Minimum av F inntreffer for $x = 0.05$ og $x = 0.95$, mens maksimum inntreffer for $x = 0.5$.

(i) Vi ser på et system hvor $N_A = N_B = N/2$. Anne sier at i likevekt er A og B plassert på annenhver posisjon i hele systemet, som på et sjakkbrett, fordi dette svarer til $x = 0.5$. Anton sier at Anne tar feil. Han sier at Helmholtz energi er minimal hvis halve systemet har $x = 0.05$ og den andre halvdelene har $x = 0.95$. For et slikt system er også $N_A = N_B = N/2$ sier Anton, men F er mindre enn hvis $x = 0.5$ uniformt i hele i systemet. Hvem har rett? Begrunn svaret ditt.

Løsning:
Anton har rett. Hvis vi lager et system hvor halvparten er ved $x = 0.05$ og den andre halvdelene er ved $x = 0.95$, blir midlere x -verdi: $\bar{x} = (0.05 + 0.95)/2 = 0.5$. Men Helmholtz fri energi for den ene halvdelene med $x = 0.05$ blir $F_1 = f(x = 0.05)N/2$ og Helmholtz fri energi for den andre halvdelene blir $F_2 = f(x = 0.95)N/2$. Den totale Helmholtz frie energi blir derfor $F_{TOT} = F_1 + F_2 + F_3$ hvor F_3 er Helmholtz frie energi for den delen hvor del 1 og del 2 møtes. Men i et stort system blir denne overflaten liten sammenliknet med resten av systemet

og vi kan derfor anta at $F_3 \ll F_1, F_2$. Derm er $F_{TOT} \simeq F_1 + F_2 = N/2(f(x = 0.05) + f(x = 0.95)) = Nf(x = 0.05)$. Den siste oergangen kommer av at $f(x = 0.05) = f(x = 0.95)$. Vi ser at dette blir lavere enn $Nf(x = 0.5)$ som svarer til Anne sitt forslag.

Oppgave 4

Helmholtz frie energi for en ideell, monoatomisk gass med N atomer er

$$F = -kT \ln \frac{Z_1^N}{N!}, \quad (39)$$

hvor partisjonsfunksjonen for ett atom er

$$Z_1 = n_Q(T) V. \quad (40)$$

Her er V volumet til gassen, N er antallet atomer i gassen, T er temperaturen og $n_Q(T) = (2\pi mkT/h^2)^{3/2}$.

(a) Vis at det kjemiske potensialet til gassen er

$$\mu = kT \ln \frac{n}{n_Q}, \quad (41)$$

hvor $n = N/V$.

Anta at atomene i gassen blir påvirket av en kraft langs x -aksen slik at energien til et atom er $\epsilon(x) = \kappa x^2/2$. Du kan fremdeles anta at gassen er tynn slik at atomene ikke vekselvirker med hverandre og du kan anta at temperaturen er konstant i hele gassen.

(b) Finn Helmholtz frie energi, $F(x; T, V, N)$, for en del av gassen med volum V , temperatur T , og antall atomer N ved posisjonen x .

Løsning:
Vi finner Helmholtz fri energi som Helmholtz fri energi for gassen uten potensialet pluss energien gassen med N atomer ved posisjonen x har i det ytre potensialet:

$$F_{TOT} = F_g + N\epsilon(x) = -kT \ln \frac{Z_1^N}{N!} + N\kappa x^2/2. \quad (42)$$

(c) Finn det kjemiske potensialet til gassen som funksjon av x .

Løsning:
Vi kan finne det kjemiske potensialet ved å summere det indre og det ytre potensialet, eller ved å derivere Helmholtz frie energi med hensyn på N . I begge tilfeller får vi:

$$\mu_{TOT} = \mu_g + \kappa x^2/2. \quad (43)$$

(d) Finn tettheten til gassen som funksjon av x når gassen er i diffusiv likevekt ved konstant temperatur T .

Løsning:
Vi finner tettheten $n(x)$ ved å ta utgangspunkt at i likevekt må det kjemiske potensialet være det samme overalt. Det betyr at det kjemiske potensialet må være det samme i $x = 0$ som i x . Det gir

$$\mu(x = 0) = \mu_0 = kT \ln n(0)/n_Q(T) = \mu(x) = kT \ln n(x)/n_Q(T) + \kappa x^2/2. \quad (44)$$

Vi deler på kT og får:

$$\ln n(0)/n_Q(T) = \ln n(x)/n_Q(T) + \kappa x^2/(2kT). \quad (45)$$

Vi trekker $n_Q(T)$ ut på begge sider:

$$\ln n(0) - \ln n_Q(T) = \ln n(x) - \ln n_Q(T) + \kappa x^2/(2kT), \quad (46)$$

$$\ln n(0) = \ln n(x) + \kappa x^2/(2kT), \quad (47)$$

som gir

$$\ln n(x) = \ln n(0) - \kappa x^2/(2kT). \quad (48)$$

Vi tar eksponensialfunksjonen på begge sider og får

$$n(x) = n(0)e^{-\kappa x^2/(2kT)}. \quad (49)$$