

## Tentamen i FTF140 Termodynamik och statistisk mekanik för F3

**Tid och plats:** Tisdag 25 aug 2015, kl 08.30-13.30 i "V"-salar.

**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 30 poäng, 5:a minst 40 poäng).

**Lösningar:** Anslås på kurshemsidan.

**Rättningsgranskning:** Onsdag 9 sep 2015, kl 12.30-13.30 i rum O7112B, översta våningen i Origohuset, norra flygeln.

1. En enatomig gas är innesluten i en behållare. Den kan behandlas som en klassisk idealgas och består av  $N$  atomer. Gasen genomgår en cyklisk process enligt figuren nedan. Samtliga ingående processer kan behandlas som kvasistatiska (reversibla). Beteckna  $P_1 = P_0$  och  $V_1 = V_0$  och antag att  $P_2 = 2P_0$  och  $V_2 = 3V_0$ . För varje delprocess ange om *tillfört* värme är positivt, negativt eller noll! Ange på motsvarande sätt vad som gäller för *tillfört* arbete! Beräkna därefter kvoten

$$\frac{\Delta U_B}{\Delta U_A}$$

där  $\Delta U_A$  och  $\Delta U_B$  är ändringen i energi för gasen i process  $A$  respektive  $B$ ! Ditt svar ska vara rent *numeriskt*, dvs får inte innehålla storheterna  $N$ ,  $P_0$  eller  $V_0$ .

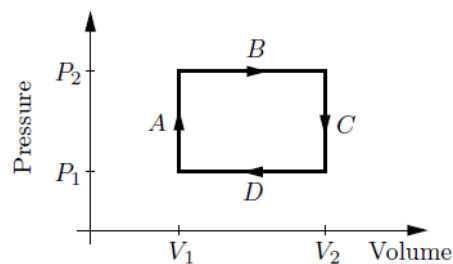


Fig. PV-diagram för den aktuella cykeln.

2. En diamant med massan  $m=0,2$  g har från början temperaturen  $T=20$  K. Den placeras i en stor behållare med temperaturen 300 K. Bestäm entropiändringen för diamanten då termisk jämvikt har inställt sig, dvs då den har fått temperaturen 300 K! Bestäm också entropiändringen

för omgivningen! I det givna temperaturintervallet 20 - 300 K är diamants värmekapacitet till god approximation proportionell mot temperaturen upphöjt till 3 (se figur nedan), dvs  $C = aT^3$ , där  $a$  är en konstant med dimension  $\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}^4$ . Skillnaden mellan  $C_P$  och  $C_V$  kan försummas. Beräkna numeriskt entropiändringen för diamanten och omgivningen med hjälp av ett konstant värde på  $a$ , extraherat från figuren nedan!

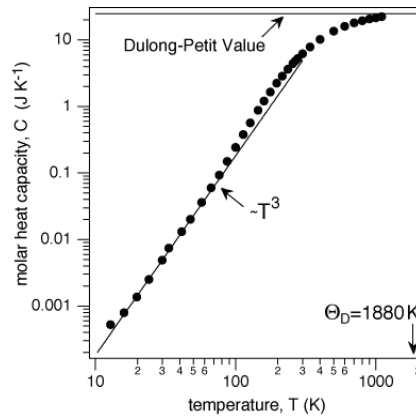


Fig. Värmekapaciteten för diamant per mol.

3. Betrakta en gas av klassiska partiklar i tre dimensioner. Den normaliserade hastighetsfördelningen ges då av uttrycket

$$f(\mathbf{v}) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp(-mv^2/2kT)$$

där  $\mathbf{v}$  är partikelns hastighet,  $v = |\mathbf{v}|$  dess fart,  $m$  partikelns massa,  $k$  Boltzmanns konstant och  $T$  temperaturen. Utgående från denna fördelning beräkna medelvärdet av  $1/v$ , dvs  $\langle 1/v \rangle$ ! Svara genom att jämföra med inversen av medelfarten  $\langle v \rangle$ , dvs ange kvoten

$$\frac{\langle 1/v \rangle}{1/\langle v \rangle} = \langle 1/v \rangle \cdot \langle v \rangle$$

4. Betrakta ett system som är i termisk och diffusiv kontakt med en omgivning med temperaturen  $T$  och kemiska potentialen  $\mu$ , dvs systemet kan studeras med hjälp av stor kanonisk fördelning. För systemet gäller att sannolikheten att finna det i ett tillstånd  $s$  med energin  $E(s)$  och partikelantalet  $N(s)$  ges av uttrycket

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

där normeringen

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

brukar benämnas stora tillståndssumman. För vårt system gäller att

$$\mathcal{Z} = \left[1 + e^{(\mu - \epsilon)/kT}\right]^3$$

där  $\epsilon$  är en konstant med dimension energi. Med hjälp av detta uttryck på den stora kanoniska fördelningen, beräkna medelantalet partiklar  $\langle N \rangle$  för systemet som funktion av  $\mu$  och  $T$ ! Antag sedan att  $\mu > \epsilon$ . Vad blir då gränsvärdet av  $\langle N \rangle$  då  $T \rightarrow 0$  respektive  $T \rightarrow \infty$ !

5. 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,  $\epsilon_g$ , 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 att den exciterade elektronen förlorar energi tills den är lokaliserad i botten av ledningsbandet. Om man sedan kan undvika att den relaxerar tillbaka till valensbandet så kan man utnyttja energin  $\epsilon_g$  för att producera elektrisk energi genom att låta elektronen passera en yttre krets.

Solcellens effektivitet beror därför av storleken på bandgapet  $\epsilon_g$ . Om man väljer en halvledare med ett litet bandgap  $\epsilon_g$  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  $\epsilon_g$ . 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.

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. För full poäng behöver du bara härleda denna ekvation, den behöver inte lösas numeriskt. Dock ska du förenkla tills det bara återstår en ekvation som kan lösas numeriskt. Ange slutligen solcellens maximala verkningsgrad uttryckt i

det optimala bandgapet! Detta uttryck ska inte innehålla någon integral. Du kan ha användning för följande integralvärde

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15}$$

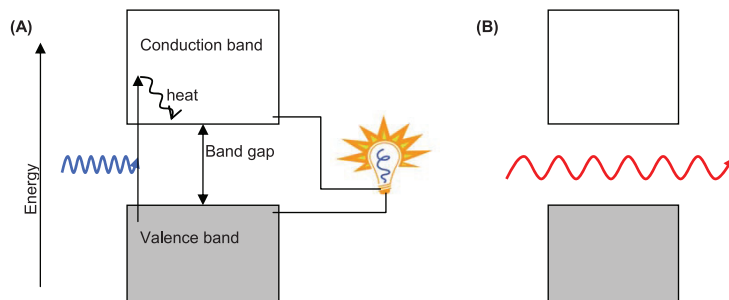


Fig. Illustration av hur en solcell fungerar. (A) En infallande foton med energi  $h\nu > \epsilon_g$  (relativt kort våglängd) kan excitera en elektron från valensbandet till ledningsbandet. Energi större än bandgapet förloras som värme. Den exciterade elektronen kan sedan utnyttjas för att producera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

## Lösningar till tentamen i FTF140 Termodynamik och statistisk mekanik

---

### Uppgift 1

För en enatomig (3 frihetsgrader) ideal gas så ger ekvipartitionsteoremet

$$U = \frac{3}{2}NkT$$

och i kombination med ideala gaslagen så gäller att

$$U = \frac{3}{2}PV.$$

Då varje delprocess är kvasistatisk så gäller att (tryck-volym-) arbetet ges av

$$W = -P\Delta V.$$

Till sist så kan värmets  $Q$  bestämmas från 1:a huvudsatsen

$$\Delta U = Q + W.$$

Vi betraktar nu varje process.

A: Då volymen är konstant är  $W_A = 0$ . Värmet ges då av

$$Q_A = \Delta U_A = \frac{3}{2}(2P_0V_0 - P_0V_0) = \frac{3}{2}P_0V_0 > 0.$$

B: Trycket är nu konstant och därmed är

$$W_B = -2P_0(3V_0 - V_0) = -4P_0V_0 < 0.$$

Värmet ges av

$$Q_B = \Delta U_B - W_B = \frac{3}{2}(2P_03V_0 - 2P_0V_0) - (-4P_0V_0) = 10P_0V_0 > 0.$$

C: Återigen är volymen konstant och  $W_C = 0$ . Värmet ges då av

$$Q_C = \Delta U_C = \frac{3}{2}(P_03V_0 - 2P_03V_0) = -\frac{9}{2}P_0V_0 < 0.$$

D: Trycket är nu konstant och

$$W_D = -P_0(V_0 - 3V_0) = 2P_0V_0 > 0.$$

Värmet ges av

$$Q_D = \Delta U_D - W_D = \frac{3}{2}(P_0V_0 - P_03V_0) - (2P_0V_0) = -5P_0V_0 < 0.$$

Till sist så beräknar vi kvoten  $\Delta U_B/\Delta U_A$  vilken ges av

$$\frac{\Delta U_B}{\Delta U_A} = \frac{6P_0V_0}{\frac{3}{2}P_0V_0} = 4$$

## Uppgift 2

Värmekapaciteten ges av uttrycket

$$C = amT^3.$$

För diamanten blir entropiförändringen

$$\Delta S_d = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C}{T} dT = am \int_{T_1}^{T_2} T^2 dT = \frac{am}{3} (T_2^3 - T_1^3)$$

För omgivningen är temperaturen konstant och entropiförändringen blir således

$$\Delta S_o = \frac{Q_o}{T_2}$$

där  $Q_o$  är värmeförändringen i omgivningen. Då inget arbete utförts gäller

$$Q_o = -Q_d = - \int_{T_1}^{T_2} C dT = -am \int_{T_1}^{T_2} T^3 dT = -\frac{am}{4} (T_2^4 - T_1^4)$$

vilket ger

$$\Delta S_o = -\frac{am}{4T_2} (T_2^4 - T_1^4) = -\frac{am}{4} \left[ T_2^3 - \frac{T_1^4}{T_2} \right]$$

Ur den givna figuren kan man avläsa att värmekapaciteten är  $C = 0.2 \text{ J/K}$  för en mol diamant vid temperaturen 100 K. Då en mol väger 12 gram är

$$a = \frac{0.2}{0.012 \cdot 10^6} \text{ J/kg} \cdot \text{K}^4 = \frac{10^{-4}}{6} \text{ J/kg} \cdot \text{K}^4.$$

I uppgiften är det givet att  $m = 0.2 \text{ g}$ ,  $T_1 = 20 \text{ K}$  och  $T_2 = 300 \text{ K}$ . Med dessa värden blir  $\Delta S_d = 30 \text{ mJ/K}$  och  $\Delta S_o = -22.5 \text{ mJ/K}$ .

### Uppgift 3

För att beräkna medelvärdet av  $1/v$  använder vi den givna hastighetsfördelningen  $f(\mathbf{v})$  enligt

$$\langle 1/v \rangle = \int \frac{1}{v} f(\mathbf{v}) d\mathbf{v}.$$

Den här integralen kan lösas genom att övergå till sfäriska koordinater vilket ger

$$\begin{aligned} \langle 1/v \rangle &= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^\infty v^2 \frac{1}{v} \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv \\ &= 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty v \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv. \end{aligned}$$

Med variabelsubstitutionen  $x = v\sqrt{m/2kT}$  kan integralen skrivas som

$$\langle 1/v \rangle = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \frac{2kT}{m} \int_0^\infty x \exp(-x^2) dx = \sqrt{\frac{8m}{\pi kT}} \int_0^\infty x \exp(-x^2) dx.$$

Integralen blir  $1/2$  (se Physics Handbook) och således blir  $\langle 1/v \rangle = \sqrt{2m/\pi kT}$ .

På samma sätt med övergången till sfäriska koordinater samt variabelsubstitutionen  $x = v\sqrt{m/2kT}$  kan vi nu beräkna medelvärdet av  $v$ .

$$\begin{aligned} \langle v \rangle &= 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left( \frac{2kT}{m} \right)^2 \int_0^\infty x^3 \exp(-x^2) dx \\ &= \sqrt{\frac{32kT}{\pi m}} \int_0^\infty x^3 \exp(-x^2) dx. \end{aligned}$$

Även här integralen blir  $1/2$  (se Physics Handbook) och vi får  $\langle v \rangle = \sqrt{8kT/\pi m}$ .

Kvoten mellan  $\langle 1/v \rangle$  och  $1/\langle v \rangle$  kan ges av

$$\frac{\langle 1/v \rangle}{1/\langle v \rangle} = \langle 1/v \rangle \langle v \rangle = \sqrt{\frac{2m}{\pi kT}} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \frac{4}{\pi}$$



## Uppgift 4

Generellt så gäller för medelantalet partiklar att

$$\langle N \rangle = \sum_s N(s)P(s).$$

Då  $P(s)$  ges av stor kanonisk fördelning kan detta uttryck utvecklas enligt

$$\begin{aligned}\langle N \rangle &= \sum_s N(s) \frac{1}{Z} e^{-[E(s) - \mu N(s)]/kT} = \frac{1}{Z} \sum_s kT \frac{\partial}{\partial \mu} \left[ e^{-[E(s) - \mu N(s)]/kT} \right] = \frac{kT}{Z} \frac{\partial}{\partial \mu} \left[ \sum_s e^{-[E(s) - \mu N(s)]/kT} \right] \\ &= \frac{kT}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \mu}.\end{aligned}$$

För det givna systemet så gäller att

$$Z = \left( 1 + e^{(\mu - \epsilon)/kT} \right)^3.$$

Med den här tillståndssumman så ges medelantalet partiklar av

$$\langle N \rangle = \frac{3}{1 + e^{-(\mu - \epsilon)/kT}}.$$

Vi antar nu att  $\mu > \epsilon$  och därmed blir exponenten i uttrycket för medelantalet partiklar alltid negativ.

Vi får då följande gränsvärden då  $T \rightarrow 0$  och  $T \rightarrow \infty$ :

$$\begin{aligned}\lim_{T \rightarrow 0} \langle N \rangle &= \frac{3}{1 + e^{-\infty}} = 3 \\ \lim_{T \rightarrow \infty} \langle N \rangle &= \frac{3}{1 + e^{-0}} = \frac{3}{2}\end{aligned}$$

## Uppgift 5

Fotoner distribueras enligt Planckfördelningen

$$\bar{n}_{\text{Pl}}(\epsilon) = \frac{1}{e^{\epsilon/kT} - 1}$$

och deras energi kvantiseras enligt

$$\epsilon = \frac{hcn}{2L}$$

där  $n = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$  och  $L$  är en längd som kan relateras till volymen  $V$  enligt  $V = L^3$ .

För att beräkna solcellens verkningsgrad behöver vi beräkna både den producerade elektriska energin och den infallande solenergin. Vi börjar med den senare. Den totala infallande energi kan beräknas enligt

$$U_{\text{tot}} = 2 \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} \epsilon \bar{n}_{\text{Pl}}(\epsilon) = \sum_{n_x, n_y, n_z} \frac{hcn}{L} \frac{1}{e^{hcn/2LkT} - 1}$$

där faktorn två härstammar från två möjliga polarisationstillstånd och  $n_x, n_y, n_z \geq 0$ . Om vi går över till integralform och sfäriska koordinater får vi

$$U_{\text{tot}} = \int_0^{\pi/2} d\varphi \int_0^{\pi/2} \sin \theta d\theta \int_0^{\infty} n^2 \frac{hcn}{L} \frac{1}{e^{hcn/2LkT} - 1} dn = \frac{\pi hc}{2L} \int_0^{\infty} n^3 \frac{1}{e^{hcn/2LkT} - 1} dn.$$

Om vi nu gör variabelsubstitutionen  $x = hcn/2LkT$  får vi

$$U_{\text{tot}} = \frac{\pi hc}{2L} \left( \frac{2LkT}{hc} \right)^4 \int_0^{\infty} x^3 \frac{1}{e^x - 1} dx = \frac{8\pi V \pi^4 (kT)^4}{(hc)^3 15}$$

där lösningen till integralen fanns given i uppgiftsformuleringen.

Den elektrisk producerade energin i solcellen kan beräknas enligt

$$U_{\text{cell}} = N_{\text{cell}} \epsilon_g$$

där  $N_{\text{cell}}$  är antalet infallande fotoner vars energi är högre än eller lika med bandgapet  $\epsilon_g$  och därmed bidrar med energin  $\epsilon_g$ .  $N_{\text{cell}}$  kan beräknas enligt samma princip som  $U_{\text{tot}}$  ovan genom summering över alla kvanttal som uppfyller  $n \geq n_g$ , där  $\epsilon_g = hcn_g/2L$ . Vi får då

$$N_{\text{cell}} = 2 \sum_{n \geq n_g} \bar{n}_{\text{Pl}}(\epsilon) = 2 \sum_{n \geq n_g} \frac{1}{e^{hcn/2LkT} - 1}.$$

Går vi över till integralform med sfäriska koordinater så får vi

$$N_{\text{cell}} = 2 \int_0^{\pi/2} d\varphi \int_0^{\pi/2} \sin \theta d\theta \int_{n_g}^{\infty} n^2 \frac{1}{e^{hcn/2LkT} - 1} dn = \pi \int_{n_g}^{\infty} n^2 \frac{1}{e^{hcn/2LkT} - 1} dn.$$

Om vi nu skriver om integralen i termer av  $\epsilon$  istället för  $n$  får vi

$$N_{\text{cell}} = \frac{8\pi V}{(hc)^3} \int_{\epsilon_g}^{\infty} \epsilon^2 \frac{1}{e^{\epsilon/kT} - 1} d\epsilon$$

och den elektriskt producerade energin i solcellen ges därmed av

$$U_{\text{cell}} = \frac{8\pi V}{(hc)^3} \epsilon_g \int_{\epsilon_g}^{\infty} \epsilon^2 \frac{1}{e^{\epsilon/kT} - 1} d\epsilon.$$

Vi kan nu ställa upp ett uttryck för solcellens verkningsgrad enligt

$$e_{\text{cell}} = \frac{U_{\text{cell}}}{U_{\text{tot}}} = \frac{15}{\pi^4 (kT)^4} \epsilon_g \int_{\epsilon_g}^{\infty} \epsilon^2 \frac{1}{e^{\epsilon/kT} - 1} d\epsilon.$$

Vi kan nu bestämma det optimala bandgap  $\epsilon_g^{\text{opt}}$  som maximerar verkningsgrad enligt

$$\left. \frac{de_{\text{cell}}}{d\epsilon_g} \right|_{\epsilon_g = \epsilon_g^{\text{opt}}} = 0.$$

Med uttrycket för verkningsgraden får vi

$$\begin{aligned} \frac{de_{\text{cell}}}{d\epsilon_g} &= \frac{15}{\pi^4 (kT)^4} \left[ \int_{\epsilon_g}^{\infty} \epsilon^2 \frac{1}{e^{\epsilon/kT} - 1} d\epsilon + \epsilon_g \frac{d}{d\epsilon_g} \left( \int_{\epsilon_g}^{\infty} \epsilon^2 \frac{1}{e^{\epsilon/kT} - 1} d\epsilon \right) \right] \\ &= \frac{15}{\pi^4 (kT)^4} \left[ \int_{\epsilon_g}^{\infty} \epsilon^2 \frac{1}{e^{\epsilon/kT} - 1} d\epsilon - \epsilon_g^3 \frac{1}{e^{\epsilon_g/kT} - 1} \right] \end{aligned}$$

och för det optimala bandgapet gäller då att

$$\epsilon_g^{\text{opt}} = x_g kT$$

där  $x_g$  är den numeriska lösningen till

$$\int_{x_g}^{\infty} x^2 \frac{1}{e^x - 1} dx = \frac{x_g^3}{e^{x_g} - 1}.$$

Slutligen så kan vi nu bestämma den maximala verkningsgraden till

$$e_{\text{cell}}^{\text{max}} = \frac{15}{\pi^4 (kT)^4} \epsilon_g^{\text{opt}} \int_{\epsilon_g^{\text{opt}}}^{\infty} \epsilon^2 \frac{1}{e^{\epsilon/kT} - 1} d\epsilon = \frac{15}{\pi^4} \left( \frac{\epsilon_g^{\text{opt}}}{kT} \right)^4 \frac{1}{e^{\epsilon_g^{\text{opt}}/kT} - 1}.$$