Drugie kolokwium z termodynamiki i fizyki statystycznej R - zadania

1. **Fizyk i drwal: kolejne starcie**

   Fizyk i drwal siedzą w odciętej od świata górskiej chacie. Drwal ostatecznie przekonał fizyka, aby ten napalił w piecu w wyniku czego - jak sprawdzili na wiszących na ścianie termometrze i manometrze - temperatura w chacie wzrosła o 10 stopni, a ciśnienie się nie zmieniło. Nasi bohaterowie rozsiedli się wtedy wygodnie na zydlach i - dla zabicia czasu - zaczęli dyskutować o śmierci cieplnej Wszechświata. „Entropia rośnie" - powiedział fizyk - „weźmy choćby powietrze w tej chacie: było zimne, jest ciepłe, entropia jest rosnącą funkcją temperatury, więc w wyniku napalenia w piecu zwiększyliśmy entropię chaty, przyczyniając się do śmierci cieplnej Wszechświata". Drwalowi to rozumowanie wydało się pokrętne, ale bał się głośno wyrażać swoich wątpliwości. Kto ma rację? Znajdź pochodną entropii powietrza we wnętrzu chaty po temperaturze $\frac{\partial S}{\partial T}$ odpowiadającą tej sytuacji fizycznej i określ jej znak. Następnie znajdź całkowite ciepło, Q, które - w wyniku spalania drew - zostało dostarczone chacie dla podniesienia jej temperatury od T_p do do T_k. Dla uproszczenia obliczeń powietrze potraktuj jako jednoatomowy gaz doskonały o masie cząsteczkowej m. Wynik (Q) wyraź poprzez ciśnienie w chacie, jej objętość, oraz T_p, T_k i m. Przedyskutuj otrzymany wynik, zabierając głos w dyskusji fizyka i drwala. Uwaga: przy obliczaniu zmiany entropii weź pod uwagę tylko entropię powietrza w chacie, nie rozpatruj drew w piecu, płomienia, ścian, struktury kwarkowej Wszechświata etc.

   Rozwiązanie Sytuacja wewnątrz chaty odpowiada stałemu p i V (patrz seria domowa), a zatem energia wewnętrzna gazu wewnątrz chaty, $U = Nc_VT = c_V\frac{pV}{k} = const$. Podniesienie temperatury w pomieszczeniu może nastąpić tylko poprzez częściowe usunięcie powietrza: T wzrasta, a $N = U/c_VT$ spada, aby utrzymać U na stałym poziomie. Spośród istotnych zmiennych ekstensywnych, takich jak energia wewnętrzna U, objętość V, liczba moli N i entropia $S = S(U, V, N)$, jedyną (poza N) wielkością, która może ulec zmianie (i ulega jej) jest entropia. Pochodną $\frac{\partial S}{\partial T}$ liczymy zatem przy ustalonym U i V. Startując np. ze wzoru Sackura-Tetrode

$$S = Nk(\log(V/N) + \frac{3}{2}\log(U/N) + \frac{5}{2} + \frac{3}{2}\log\frac{4m\pi}{3h^2}) \tag{1}$$

   wyrugujmy z niego N korzystając z $N = \frac{U}{c_VT}$. Dostaniemy

$$S = \frac{U}{c_VT}k(\log(V/U) + \frac{5}{2}\log(c_VT) + \frac{5}{2} + \frac{3}{2}\log\frac{4m\pi}{3h^2}) \tag{2}$$

   Następnie różniczkujemy

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{U,V} = -\frac{U}{c_VT^2}k(\log(V/U) + \frac{5}{2}\log(c_VT) + \frac{3}{2}\log\frac{4m\pi}{3h^2}) \tag{3}$$

   Zastanówmy się nad znakiem tego wyrażenia.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{U,V} = \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V}\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{U,V} \tag{4}$$

   Jak już wiemy drugi człon jest ujemny, a pierwszy to $-\mu/T$, co jest dodatnie dla gazu doskonałego. Całość zatem jest ujemna - przy ogrzewaniu chaty entropia maleje. Ciepło dostaniemy całkując

$$Q = \int TdS = \int -\frac{U}{c_VT}k(\log(V/U) + \frac{5}{2}\log(c_VT) + \frac{3}{2}\log\frac{4m\pi}{3h^2}) \tag{5}$$

   co daje

$$Q = -\frac{kU}{c_v}\log\left(\frac{T_k}{T_p}\right)\left(\frac{5}{2}\log c_v + \frac{3}{2}\log\frac{4m\pi}{3h^2} + \frac{5}{2}\log\sqrt{T_pT_k} + \log(V/U)\right) \tag{6}$$

   wyrażając to jeszcze przez ciśnienie i przyjmując $c_v = 3/2k$

$$\begin{aligned} Q &= pV\log\left(\frac{T_k}{T_p}\right)\left(-\frac{5}{2}\log\frac{3}{2}k - \frac{3}{2}\log\frac{4m\pi}{3h^2} - \frac{5}{2}\log\sqrt{T_pT_k} + \log\frac{3}{2}p\right) \\ &= pV\log\left(\frac{T_k}{T_p}\right)\left(-\frac{5}{2}\log\sqrt{T_pT_k} + \log p/k(\frac{h^2}{2m\pi k})^{3/2}\right) \end{aligned} \tag{7}$$

   Oczywiście Q będzie również ujemne. Interpretacja - paradoksalnie żeby ogrzać chatę musimy odprowadzić z niej ciepło, a nie dostarczyć...

2. **Piwo**

W gorący letni dzień chcemy ochłodzić piwo (bezalkoholowe) o temperaturze 100°C do 0°C w otoczeniu, które ma stałą temperaturę T i ciśnienie p. Zakładając stałe ciepło właściwe przy ustalonym ciśnieniu, jaką maksymalną temperaturę może mieć otoczenie aby można to zrobić wykorzystując różnicę temperatur piwa i otoczenia? Zaproponuj praktyczną realizację takiego ochładzania.

Rozwiązanie Zmiana entropii piwa $\Delta S = \int_{T_0}^{T_{100}} C_p dT/T$. Zmiana entalpii piwa $\Delta H = \int_{T_0}^{T_{100}} C_p dT$. Zmiana entalpii piwa i otoczenia jest równa pracy, a w tym przypadku najlepiej aby praca była 0, bo chcemy zimnego piwa a nie pracy. Zatem zmiana entalpii otoczenia jest $-\Delta H$. Zmiana entropii otoczenia (przy stałym ciśnieniu) będzie $-\Delta H/T_e$. Łączna zmiana entropii

$$\Delta S - \Delta H/T_e \geq 0$$

czyli

$$T_e \leq \Delta H/\Delta S = \frac{T_{100} - T_0}{\log T_{100}/T_0} = \frac{100K}{\log 372/273} \approx 320K = 47°C$$

3. **Domieszki w półprzewodniku**

Rozważ pojedynczy atom domieszki w półprzewodniku. Załóżmy, że ma on jeden 'nadmiarowy' elektron w porównaniu do sąsiednich atomów (tak jak to ma miejsce w przypadku domieszki fosforowej w krysztale krzemowym). Elektron taki stosunkowo łatwo może zostać przeniesiony na pasmo przewodnictwa, jonizując tym samym atom.

(a) Znajdź prawdopodobieństwo, że pojedynczy atom domieszki jest zjonizowany. Prawdopodobieństwo to wyraź poprzez temperaturę T, energię jonizacji I oraz potencjał chemiczny gazu elektronów na pasmie przewodnictwa. Pamiętaj o dwóch możliwych orientacjach spinu elektronu.

(b) Zakładając, że elektrony w pasmie przewodnictwa zachowują się jak klasyczny gaz doskonały, znajdź ich potencjał chemiczny wyrażając go przez temperaturę i liczbę elektronów przewodnictwa na jednostkę objętości: $n_c = N_c/V$

Wskazówka: Potencjał chemiczny wyliczyć możesz korzystając ze wzoru Sackura-Tetrode na entropię właściwą gazu doskonałego cząstek o spinie 1/2:

$$s = k(\log v + \frac{3}{2}\log e + \log 2 + \frac{5}{2} + \frac{3}{2}\log\frac{4m\pi}{3h^2})$$

gdzie v jest objętością właściwą, a $e = \frac{3}{2}kT$ - energią na cząstkę. Odpowiedź wygodnie jest wyrazić wprowadzając termiczną długosć fali de Broglie'a $\lambda = h/\sqrt{2\pi mkT}$.

(c) Zakładając, że każdy elektron na pasmie przewodnictwa pochodzi z jakiegoś zjonizowanego donora, znajdź liczbę elektronów na pasmie przewodnictwa N_c jako funkcję całkowitej liczby donorów N_d, temperatury T, energii jonizacji I, objętości V oraz masy elektronu m.

Rozważmy pojedynczy atom domieszki. Może on być w trzech stanach: jeden stan zjonizowany bez elektronu i dwa stany niezjonizowane (z jednym elektronem, spin do góry i na dół). Wielka suma statystyczna to

$$\Xi = 1 + 2e^{\frac{I+\mu}{kT}}$$

a prawdopodobieństwo, że atom jest zjonizowany

$$P_{jon} = \frac{1}{1 + 2e^{\frac{I+\mu}{kT}}}$$

Dla gazu doskonałego elektronów przewodnictwa z dwoma stanami spinowymi na cząstkę, potencjał chemiczny wynosi

$$\mu = \log\frac{2V}{N_c\lambda^3}$$

Jeśli każdy elektron przewodnictwa pochodzi od zjonizowanego donora, to $P_{jon} = \frac{N_c}{N_d}$, gdzie N_c to liczba elektronów przewodnictwa, a N_d to liczba atomów domieszki. A zatem

$$\frac{N_c}{N_d} = \frac{1}{1 + \frac{N_c}{V}\lambda^3 e^{I/kT}}$$

Oznaczmy $x = N_c/N_d$ oraz $y = (N_d/N)\lambda^3 e^{I/kT}$. Wtedy

$$x = \frac{1}{1 + xy}$$

skąd

$$x^2y + x - 1 = 0 \qquad x = \frac{-1 \pm \sqrt{1+4y}}{2y}$$

Jako że x jest dodatnie bierzemy tylko rozwiązanie z plusem dostając ostatecznie

$$N_c = \frac{V}{2\lambda^3 e^{I/kT}} \left(\sqrt{1 + 4\frac{N_d}{V}\lambda^3 e^{I/kT}} - 1 \right)$$