

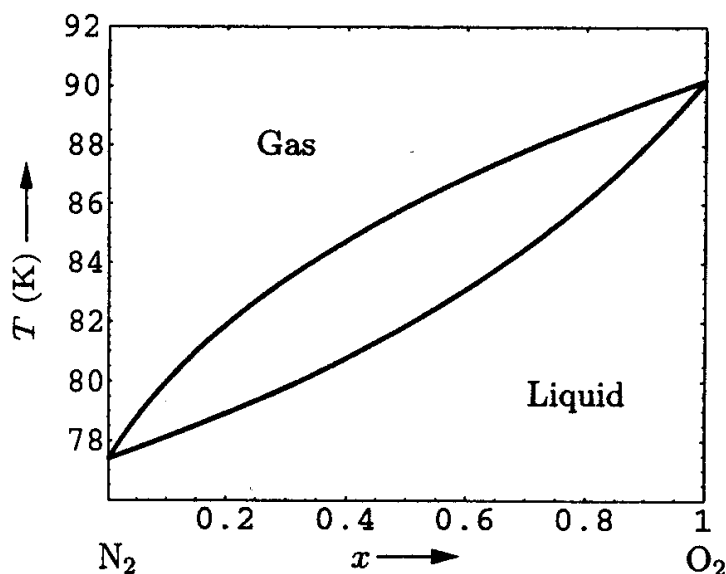
Dugga 2 i FTF140 Termodynamik och statistisk fysik för F3

Tid och plats: Måndagen den 8 okt. 2012, kl 10.00-12.00, HA1

Hjälpmedel: Inga

Bedömning: Varje uppgift kan ge en halv eller en hel poäng som adderas till tentamensresultatet läsåret 2012/2013.

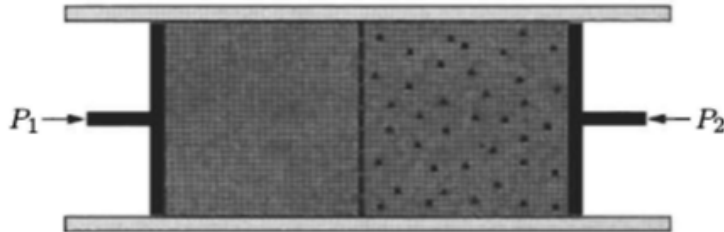
1. Rita upp ett schematiskt fasdiagram (trycket P som funktion av temperaturen T) för vatten. Läget av de tre olika faserna fast (is), flytande och gas (vattenånga) ska framgå. Du ska också markera läget av tripelpunkten och kritiska punkten. Ange dessutom trycket 1 atm på y-axeln och temperaturerna 0°C och 100°C på x-axeln. För vatten gäller att det expanderar när det fryser. Detta påverkar utseendet av fasdiagrammet på ett speciellt sätt. Vilket?
2. Figuren visar fasdiagrammet för luft, en blandning av syre och kväve. Betrakta en gasblandning av lika delar syre och kväve vid temperaturen 100 K. Beskriv vad som händer om temperaturen sänks till 70 K. Ange temperatur och sammansättning av faserna då kondensationen börjar och då den avslutas.



3. Betrakta ett lösningsmedel A där en liten mängd av ett annat ämne B upplöses. Kemiska potentialen för A kan då skrivas på formen

$$\mu_A = \mu_A^o(T, P) - kT \frac{N_B}{N_A}$$

där N_A och N_B är mängden A respektive B i lösningen, och $\mu_A^o(T, P)$ är kemiska potentialen för rent ämne A vid temperaturen T och trycket P . Med hjälp av ett halvgenomträngligt membran kan lösningen skiljas från det rena lösningsmedlet (se figuren). Membranet släpper igenom A men inte B partiklar. Vid jämvikt kommer det uppstå en tryckskillnad ΔP , ett osmotiskt tryck. Härled ett uttryck för denna tryckskillnad, givet temperaturen T . Blir trycket högre eller lägre i det rena lösningsmedlet?



4. Energinivåerna för en harmonisk oscillator ges av uttrycket

$$E(s) = (s + 1/2)hf ; \quad s = 0, 1, 2, \dots$$

där h är Plancks konstant och f oscillatorfrekvensen. Antag att oscillatorn är i jämvikt med en reservoar med temperaturen T . Bestäm tillståndssumman Z , medelenergin U och värmekapaciteten C_V för oscillatorn som funktion av temperaturen. Antag därefter höga respektive låga temperaturer och förenkla uttrycket för värmekapaciteten.

Lite hjälp

Den viktigaste termodynamiska potentialen är Gibbs fria energi,

$$G \equiv U - TS + PV$$

För ett system vid konstant temperatur och tryck gäller att Gibbs fria energi har minimum vid jämvikt

$$\Delta G \leq 0 \quad , \quad \text{då} \quad \Delta T = 0, \quad \Delta P = 0$$

Vidare gäller att det arbete W_{ut} som är tillgängligt för nyttigt arbete ges av minskningen av Gibbs fria energi,

$$W_{ut} \leq -\Delta G \quad , \quad \text{då} \quad \Delta T = 0, \quad \Delta P = 0$$

Den termodynamiska identiteten kan skrivas om på formen

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN$$

vilket medför att

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N}, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P}$$

Genom att utnyttja att deriveringsordningen inte spelar någon roll för blandade partiella derivator kan man härleda Maxwell-relationen,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Vidare gäller att

$$G = N\mu$$

dvs kemiska potentialen $\mu(P, T)$ är lika med Gibbs fria energi per partikel $g(P, T) \equiv G(T, P, N)/N$. Detta medför också att

$$Nd\mu = -SdT + VdP$$

eller

$$d\mu = -sdT + vdP$$

där små bokstäver indikerar ett värde per partikel.

För fler-komponentsystem generaliseras ovanstående till

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dN_i$$

där

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, N_1, N_2, \dots}, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, N_1, N_2, \dots}, \quad \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, P, \dots, N_{i-1}, N_{i+1}, \dots}$$

och

$$G = \sum_i N_i \mu_i$$

Motsvarande differential relation

$$\sum_i N_i d\mu_i = -SdT + VdP$$

benämns Gibbs-Duhem relationen.

Det mest använda uttrycket i statistisk fysik är Boltzmann faktorn. Den ger sannolikheten

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

för att finna ett system i ett specifikt tillstånd s då det är i termisk jämvikt med en reservoar med temperaturen T . Tillståndssumman

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

innehåller all nödvändig information och med hjälp av denna kan systemets alla termodynamiska egenskaper bestämmas. Medelvärdet av en storhet $X(s)$ ges av uttrycket

$$\bar{X} = \sum_s X(s) \mathcal{P}(s)$$

Tillståndssumman Z är direkt relaterad till Helmholtz fria energi enligt

$$F(T, V, N) = -kT \ln Z(T, V, N)$$

Dugga i FTF140 Termodynamik och statistisk fysik för F3

Tid och plats: Måndag 8 okt 2012

1. Skissen över fasdiagrammet bör se ut någorlunda som fig. 5.11. Att vatten expanderar när det fryser avspeglar sig i att jämviktskurvan mellan is och vatten har negativ lutning, $\frac{dP}{dT} < 0$. Att detta hänger ihop säger Clausius-Clapeyron-relationen.
2. Blandningen kommer fortsätta att vara en gas tills temperaturen sjunkit till ca 86 K. Då börjar en vätska som består av ca. 80% O₂ kondensera ut (gasen har då 50% O₂). Ju mer temperaturen sedan sänks, desto mer kondenseras, samtidigt som andelen O₂ sjunker, både i gasfasen och vätskefasen. Den sista gasen kondenserar till vätska då vätskeblandningen innehåller 50% O₂, vilket sker vid ca. 82 K. Den sista gasen innehöll då ca 20% O₂.
3. Jämvikt råder då

$$\mu_A^\circ(T, P_1) = \mu_A(T, P_2) = \mu_A^\circ(T, P_2) - kT \frac{N_B}{N_A},$$

med notation definierad i uppgiften.

$$\begin{aligned} \mu_A^\circ(T, P_2) &\approx \mu_A^\circ(T, P_1) + (P_2 - P_1) \left. \frac{\partial \mu_A^\circ(T, P_1)}{\partial P_1} \right|_{N_A, T} = \\ &= \mu_A^\circ(T, P_1) + (P_2 - P_1) \frac{1}{N_A} \left. \frac{\partial G_A^\circ(N_A, T, P_1)}{\partial P_1} \right|_{N_A, T} = \\ &= \mu_A^\circ(T, P_1) + (P_2 - P_1) \frac{1}{N_A} V, \end{aligned}$$

där $G_A^\circ(N, T, P_1) = N\mu_A^\circ(T, P_1)$ är Gibbs fria energi för rent ämne A. I det sista steget antar vi att volymen inte ändras av att vi blandat i lite av ämnet B. Om man sätter in detta uttryck i ekvationen ovan får man fram ekvationen

$$P_2 - P_1 = \frac{N_B kT}{V},$$

där ju vänsterledet är den sökta tryckskillnaden ΔP , och vi ser att $P_2 > P_1$, d.v.s. trycket är lägre i det rena lösningsmedlet.

4. För att underlätta räkningarna tänker jag använda den inversa tempe-

ratoren $\beta = \frac{1}{kT}$ i vad som följer.

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{s=0}^{\infty} e^{-\beta E(s)} = \sum_{s=0}^{\infty} e^{-\beta hf(s+1/2)} = e^{-\beta hf/2} \sum_{s=0}^{\infty} e^{-\beta hf s} = \\ &= e^{-\beta hf/2} \sum_{s=0}^{\infty} \left(e^{-\beta hf} \right)^s = e^{-\beta hf/2} \frac{1}{1 - e^{-\beta hf}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \sum_{s=0}^{\infty} \frac{1}{Z} e^{-\beta E(s)} E(s) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} (-\beta hf/2) + \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(1 - e^{-\beta hf}) = \\ &= hf/2 + \frac{1}{1 - e^{-\beta hf}} e^{-\beta hf} hf = \frac{hf}{2} + \frac{hf}{e^{\beta hf} - 1}. \end{aligned}$$

Är svaret rimligt? Vi har i.a.f. $\bar{E} \rightarrow hf/2$ när $\beta \rightarrow \infty$ ($T \rightarrow 0$) och $\bar{E} \rightarrow \infty$ när $\beta \rightarrow 0$ ($T \rightarrow \infty$), vilket stämmer med vad vi förväntar oss.

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{d\bar{E}}{dT} = \frac{d\beta}{dT} \frac{d\bar{E}}{d\beta} = -k\beta^2 \frac{d\bar{E}}{d\beta} = -k\beta^2 \frac{hf}{(e^{\beta hf} - 1)^2} \left(-hf e^{\beta hf} \right) \\ &= \frac{k(\beta hf)^2 e^{\beta hf}}{(e^{\beta hf} - 1)^2} \end{aligned}$$

Då $T \rightarrow 0$ ($\beta \rightarrow \infty$) går exponentialfunktionen i nämnaren mot oändligheten snabbare än alla andra termer, och värmekapaciteten går därför mot 0, som väntat. För att se vad som händer då $T \rightarrow \infty$ ($\beta \rightarrow 0$) utvecklar exponentialfunktionen i nämnaren till första ordningen och exponentialfunktionen i täljaren till nollte ordningen, och får därvid

$$C_V = \frac{k(\beta hf)^2(1 + O(\beta))}{(\beta hf)^2 + O(\beta^3)} = k + O(\beta) \rightarrow k.$$

Eftersom vår kvant-oscillator i denna gränsen borde bete sig som en klassisk harmonisk oscillator (som ju har två frihetsgrader), så stämmer detta resultat också med vad man kunde vänta sig, eftersom

$$\bar{E} = 2 \cdot kT/2 = kT \Rightarrow C_V = k.$$