

Dugga 2 i FTF140 Termodynamik och statistisk fysik för F3

Tid och plats: Måndagen den 7 okt. 2013, kl 10.00-12.00, HA1

Hjälpmedel: Chalmersgodkänd räknare

Bedömning: Varje uppgift kan ge en halv eller en hel poäng som adderas till tentamensresultatet läsåret 2013/2014.

1. Då två faser står i jämvikt med varandra säger man att de koexisterar. Motsvarande kurvor i fasdiagrammet kallas för koexistenskurvor och deras lutning ges av ekvation

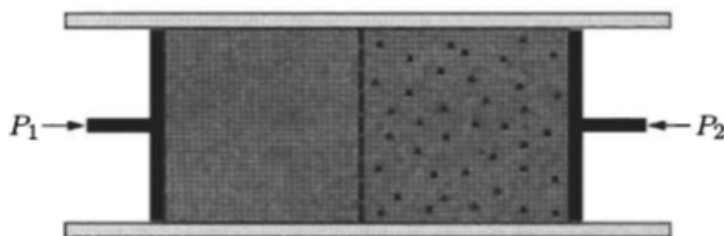
$$\frac{dP}{dT} = \frac{L_{\alpha\beta}}{T\Delta v}$$

där $L_{\alpha\beta}$ är omvandlingsvärmets (entalpiändringen) vid övergång från fas α till fas β och där $\Delta v = v_\beta - v_\alpha$. Om den ena fasen är gasfas så kan uttrycket förenklas med hjälp av rimliga approximationer. Antag att $L_{\alpha\beta}$ är en konstant och att gasen kan behandlas som en idealgas. Härled ett uttryck för ångtryckskurvan $P(T)$, dvs hur ångtrycket P beror av temperaturen T .

2. 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?



3. Energinivåerna för en roterande heteronukleär diatomisk molekyl ges av uttrycket

$$E(j) = \epsilon_0 j(j+1) \quad ; \quad j = 0, 1, 2, \dots$$

med degenerationsgraden

$$g(j) = 2j + 1$$

där ϵ_0 är en konstant. Antag att molekylerna är i jämvikt med en reservoar med temperaturen T . Teckna tillståndssumman Z för molekylerna. Betrakta därefter höga temperaturer, $kT \gg \epsilon_0$, och förenkla uttrycket så långt som möjligt. Vad blir tillståndssumman om $kT = 100\epsilon_0$?

4. Betrakta en gas av partiklar vid temperaturen T . Sannolikheten att en gaspartikel med massan m har farten v ges av Maxwells fördelningsfunktion

$$\mathcal{D}(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} 4\pi v^2 e^{-mv^2/2kT} \quad ; \quad \text{där} \quad \int_0^\infty \mathcal{D}(v) dv = 1$$

Bestäm den mest sannolika farten v_{max} samt medelfarten \bar{v} .

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

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

Lösningförslag till dugga i FTF140 Termodynamik och statistisk fysik för F3
Måndagen den 7/10 2013

1. Vi har Clausius-Clapeyron-sambandet:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L_{\alpha\beta}}{T\Delta v} \quad (1)$$

Vi har givet att $L_{\alpha\beta} = L$ är konstant och att fasövergången är från vätska till en gas som betraktas som ideal. Då volymen hos en gas i regel är mycket större än hos en vätska antar vi att $\Delta v = v_{\text{gas}}$, där v anger volym per mol. (Vi får då använda L i enheter energi per mol.) Med hjälp av ideala gaslagen fås

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{RT^2}P \quad (2)$$

vilket ger lösningen:

$$P(T) = P_0 e^{-L/RT} \quad (3)$$

där P_0 är en konstant.

2. Vi kallar trycket i det rena lösningsmedlet P_1 och trycket i lösningen P_2 . Vid jämvikt måste den kemiska potentialen vara lika på båda sidor, vilket ger

$$\mu_A^o(T, P_1) = \mu_A^o(T, P_2) - kT \frac{N_B}{N_A} \quad (4)$$

Vi antar att P_1 och P_2 ligger nära varandra så att vi kan approximera

$$\mu_A^o(T, P_2) \approx \mu_A^o(T, P_1) + (P_2 - P_1) \frac{\partial \mu^o}{\partial P} \quad (5)$$

Om vi använder att $G = N\mu$ och

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,N} = V \quad (6)$$

samt räknar med att lösningen är utspädd får vi

$$(P_2 - P_1) \frac{V}{N_A} = \frac{N_B kT}{N_A} \quad (7)$$

där V är lösningens volym. Detta innebär

$$\Delta P = (P_2 - P_1) = \frac{N_B kT}{V} \quad (8)$$

samt att $P_2 > P_1$, så trycket är högre i lösningen.

3. Tillståndssumman blir

$$Z = \sum_{j=0}^{\infty} g(j) e^{-E_j/kT} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-j(j+1)\epsilon_0/kT} \quad (9)$$

Då $kT \gg \epsilon_0$ kan summan omvandlas till en integral eftersom det är många termer i summan som bidrar. Vi får

$$Z \approx \int_0^\infty (2j+1)e^{-j(j+1)\epsilon_0/kT} dj \quad (10)$$

med $x = j(j+1)\epsilon_0/kT$, $dx = (2j+1)\epsilon_0/kT dj$ fås

$$Z \approx \frac{kT}{\epsilon_0} \int_0^\infty e^{-x} dx = \frac{kT}{\epsilon_0} \quad (11)$$

och om $kT = 100\epsilon_0$ blir då $Z = 100$.

4. För att få fram den mest sannolika farten deriverar vi fördelningsfunktionen

$$\frac{dD}{dv} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} 4\pi \left(2ve^{-mv^2/2kT} - v^2 \frac{2mv}{2kT} e^{-mv^2/2kT}\right) \quad (12)$$

Sätter vi derivatan till 0 får vi att maxvärdet finns vid

$$v_{\max} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (13)$$

För att få medelfarten behöver vi beräkna

$$\bar{v} = \int_0^\infty \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} 4\pi v^3 e^{-mv^2/2kT} dv \quad (14)$$

Vi gör variabelbytet $x = mv^2/2kT$, $dx = 2mv/2kT$ och får

$$\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} 4\pi 2 \left(\frac{kT}{m}\right)^2 \int_0^\infty x e^{-x} dx = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (15)$$

d.v.s. $\bar{v} = \sqrt{8kT/\pi m}$.