

Oppgave 1

a) Helmholtz fri energi er $F = U - TS$, slik at

$$dF = dU - TdS - SdT = -pdV - SdT + \mu dN,$$

som viser at

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V}.$$

Entalpien er $H = U + pV$, slik at

$$dH = dU + pdV + Vdp = TdS + Vdp + \mu dN,$$

som viser at

$$\mu = \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{p,S}.$$

Vi har dermed, alt i alt, fire måter å definere kjemisk potensial μ på, basert på de fire termodynamiske potensialene U, H, F, G , slik

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V}; \quad \mu = \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S,p}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V}; \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p}$$

(Uttrykkene for μ ved hjelp av U, G er utledet i forelesninger, og basert på nøyaktig samme metodikk som over).

Fra et praktisk synspunkt, er uttrykkene som innebærer at enten (V, T) eller (p, T) holdes konstant, langt å foretrekke fremfor de uttrykkene som innebærer at (S, V) eller (S, p) holdes konstant. Det innebærer at å beregne eller måle μ fra de frie energiene F eller G er langt mer praktisk enn å beregne eller måle μ fra energiene U eller H . For materielt åpne (p, V) -systemer der volumendringer er uvesentlige, som for eksempel systemer som er i faststoff- eller væske-faser, er μ beregnet ut fra F det mest praktiske. For systemer der volumendringer kan være vesentlige, som for eksempel gass-faser, eller ved faseovergangen fra væske til gass, er μ beregnet ut fra G det mest praktiske.

b) Den termodynamiske identitet, generalisert til systemer med varierende partikkeltall og bestående av flere komponenter (c ialt) kan skrives på formen (som i forelesninger)

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^c \mu_i dN_i \quad (1)$$

i samme notasjon som brukt i forelesninger (se også ligning 7.2 i PCH). Dermed er μ_i til komponent i i en blanding, gitt ved

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G(p, T, N_1, \dots, N_c)}{\partial N_i} \right)_{p, T, N_{j \neq i}}.$$

Gibbs energi G er en ekstensiv størrelse. Ekstensiviteten uttrykkes ved homogenitetsbetingelsen

$$G(p, T, \lambda N_1, \dots, \lambda N_c) = \lambda G(p, T, N_1, \dots, N_c).$$

G må altså være en homogen funksjon av orden 1. Denne betingelsen innebærer at G må ha formen

$$G(p, T, N_1, \dots, N_c) = \sum_{i=1}^c a_i(p, T, N_1, \dots, N_c) N_i,$$

der koeffisientene $a_i(p, T, N_1, \dots, N_c)$ må ha egenskapen

$$a_i(p, T, \lambda N_1, \dots, \lambda N_c) = a_i(p, T, N_1, \dots, N_c).$$

Ved å bruke ligningen for μ_i over, ser vi at

$$a_i(p, T, N_1, \dots, N_c) = \mu_i(p, T, N_1, \dots, N_c).$$

Dermed er

$$G(p, T, N_1, \dots, N_c) = \sum_{i=1}^c \mu_i(p, T, N_1, \dots, N_c) N_i,$$

der μ_i har egenskapen

$$\mu_i(p, T, \lambda N_1, \dots, \lambda N_c) = \mu_i(p, T, N_1, \dots, N_c).$$

I denne ligningen kan vi sette $\lambda = 1/N$, der $N = \sum_{i=1}^c N_i$. Da finner vi

$$\mu_i(p, T, N_1, \dots, N_c) = \mu_i(p, T, x_1, \dots, x_c),$$

der $x_i = N_i/N$ er molbrøken til komponent i . Kjemisk potensial er dermed avhengig av partikkeltall kun via molbrøker, slik at den er en intensiv størrelse. Det generelle resultatet over, kun basert på generalisert TDI og kravet om at G skal være ekstensiv, stemmer med det resultatet vi fant for ideelle blandinger

$$\mu_i = \mu_{0i} + k_B T \ln(x_i).$$

c) Gibbs fri energi er generelt gitt ved

$$\begin{aligned} G &= U + pV - TS \\ &= \mu N. \end{aligned}$$

Vi har tidligere utledet uttrykk for alle størrelsene U, pV, S for ideell gass, og har

$$\begin{aligned} U &= \frac{3}{2} N k_B T \\ pV &= N k_B T \\ TS &= N k_B T \left(\frac{5}{2} + \ln\left(\frac{V/N}{\Lambda^3}\right) \right) \\ \Lambda &= \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}, \end{aligned}$$

der h er Planck's konstant. Setter vi disse inn i uttrykket for G , finner vi

$$G = N k_B T \left(\ln(p) - \ln\left(\frac{k_B T}{\Lambda^3}\right) \right).$$

Her har vi brukt ideell gass lov til å skrive $V/N = k_B T/p$. Dermed har vi

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{G}{N} = k_B T \ln(p) + f(T) \\ f(T) &= -k_B T \ln\left(\frac{k_B T}{\Lambda^3}\right). \end{aligned}$$

d) Likevektskonstanten K er gitt ved

$$K(p, T) = \exp \left(-\frac{\sum_i \nu_i \mu_{0i}}{k_B T} \right).$$

Vi ser fra resultatet i c) at ved gitt trykk og temperatur er μ_{0i} uavhengig av i når vi betrakter komponentene før blanding som ideelle gasser, fra uttrykket for μ vi fant over. Derfor kan vi skrive

$$\frac{\sum_i \nu_i \mu_{0i}}{k_B T} = (\ln(p) + r(T)) \sum_i \nu_i.$$

der $r(T) = f(T)/k_B T$. Dermed har vi

$$\begin{aligned} K(p, T) &= \exp \left(-\frac{\sum_i \nu_i \mu_{0i}}{k_B T} \right) = a(T) p^{-\sum_i \nu_i}, \\ a(T) &= \left(e^{-r(T)} \right)^{\sum_i \nu_i}. \end{aligned}$$

Tolkning av p -avhengigheten av dette svaret:

For det første noterer vi at Gibbs fri energi assosiert med reaktanter (G_{0r}) og produkter (G_{0p}) er gitt ved, i dette tilfellet

$$\begin{aligned} G_{0r} &= \sum_{i \in r} |\nu_i| \mu_{0i} = (k_B T \ln(p) + f(T)) \sum_{i \in r} |\nu_i| \\ G_{0p} &= \sum_{i \in p} \nu_i \mu_{0i} = (k_B T \ln(p) + f(T)) \sum_{i \in p} \nu_i \end{aligned}$$

der vi summerer separat over reaktant-komponenter og produkt-komponenter.

i) Når $\sum_i \nu_i > 0$, minker K når vi øker p . Det vil si at relativ-konsentrasjonene av produkter i reaksjonen minker når trykket øker, reaksjonen "går tregere". Dette skyldes at når $\sum_i \nu_i > 0$, øker Gibbs-energien på produktsiden i reaksjonen mer enn den gjør på reaktantsiden når trykk øker.

ii) Når $\sum_i \nu_i < 0$, øker K når vi øker p . Det vil si at relativ-konsentrasjonene av produkter i reaksjonen øker når trykket øker, reaksjonen "går raskere". Dette skyldes at når $\sum_i \nu_i < 0$, øker Gibbs-energien på reaktant-siden i reaksjonen mer enn den gjør på produktsiden når trykk øker.

Oppgave 2

a) Den termodynamiske identitet, med pdV -arbeid:

$$dU = TdS - pdV.$$

Gibbs fri energi er $G = U + pV - TS$, som kombinert med den termodynamiske identitet gir

$$dG = -SdT + Vdp.$$

Vi erstatter p med $\mu_0 H$ og V med $-M$ og får

$$dG = -SdT - \mu_0 M dH$$

for et magnetisk system.

b) Clapeyrons ligning med pdV -arbeid:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}.$$

Vi erstatter p med $\mu_0 H$ og V med $-M$ og får

$$\mu_0 \frac{dH}{dT} = -\frac{\Delta S}{\Delta M},$$

dvs

$$\Delta S = -\mu_0 \Delta M \frac{dH}{dT}$$

for et magnetisk system.

c) Koeksistenslinjen er horisontal, dvs $dH/dT = 0$, slik at $\Delta S = 0$ når det ytre feltet endres fra $H < 0$ til $H > 0$. Dette er rimelig: Når hystereseeffekter neglisjeres, vil alle spinn peke ned i fase 1 når $H < 0$, og alle spinn vil peke opp i fase 2 når $H > 0$. Begge faser er akkurat like "ordnet" og må av den grunn ha like stor entropi.

d) Siden $M_2 = 0$, er $\Delta M = -M_1$. Og siden $B_1 = 0$, er $M_1 = -VH$. Entropiendringen ved faseovergangen blir dermed

$$\Delta S = S_2 - S_1 = -\mu_0 V H \frac{dH}{dT}.$$

Nær $T = 0$ er koeksistenslinjen horisontal, dvs $dH/dT = 0$, slik at $S_2 = S_1$. I null ytre felt, $H = 0$, blir også $S_2 = S_1$. Men dersom faseovergangen krysses med et ytre magnetfelt til stede ($0 < H < H_c$), ser vi at koeksistenslinjen har negativ helning, $dH/dT < 0$, slik at $S_2 > S_1$. Med andre ord, den superledende fasen er mer ordnet enn den normale metalliske fasen. Denne konklusjonen kan vi trekke på bakgrunn av klassisk termodynamikk, supplert med det (eksperimentelle) faktum at materialet er en perfekt diamagnet i den superledende fasen (Meissnereffekten, $B = 0$). En mikroskopisk forståelse krever selvsagt en mikroskopisk modell, og den kom i 1957 – den såkalte BCS-teorien [J. Bardeen, L. N. Cooper og J. R. Schrieffer, Phys Rev **106**, 162 (1957) og **108**, 1175 (1957).]

Med $\Delta S = 0$ i null ytre magnetfelt forsvinner også den latente varmen, $L = \Delta S/T_c = 0$. Med $H = 0$ blir det heller ingen endring i magnetisering, $\Delta M = M_2 - M_1 = 0 - 0 = 0$. Faseovergangen er såkalt *kontinuerlig*. Med $H > 0$, derimot, har vi et "sprang" i både S og M , og en såkalt *første ordens* faseovergang.

Oppgave 4

Funksjonen

$$l_f(T) = l_f^0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/n},$$

med $l_f^0 = 54$ kJ/mol, $n = 3$ og $T_c = 647$ K, beskriver den målte fordampningsvarmen ganske bra helt opp til det kritiske punkt. (Litt andre verdier for l_f^0 og n vil sikkert også fungere brukbart.)

Clapeyrons ligning gir endringen i damptrykket Δp for en (liten) endring i temperaturen ΔT :

$$\Delta p = \frac{\Delta S}{\Delta V} \Delta T \simeq \frac{pl_f(T)}{RT^2} \Delta T.$$

Her har vi tilnærmet $\Delta V = V_g - V_v$ med gassvolumet V_g og brukt ideell gass tilstandsligning for $V_g(p, T)$. Vi velger et konstant, lite temperatursteg ΔT , slik at diskretiserte temperaturverdier blir

$$T(1) = T_0, T(2) = T_0 + \Delta T, T(3) = T_0 + 2\Delta T, \dots$$

Tilhørende diskretiserte verdier for molar fordampningsvarme blir

$$l_f(j) = l_f^0 \left(1 - \frac{T(j)}{T_c}\right)^{1/3} \quad (j = 1, 2, 3, \dots)$$

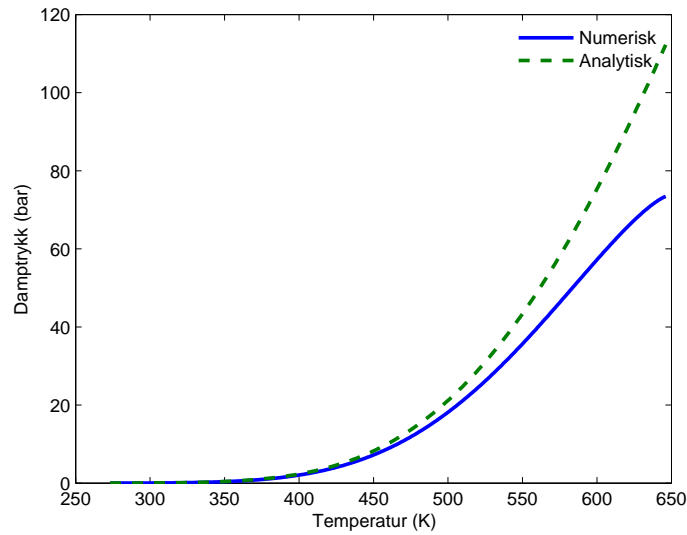
Dette gir damptrykkverdiene

$$p(j+1) = p(j) + \Delta p(j) = p(j) + \frac{p(j)l_f(j)\Delta T}{RT(j)^2} \quad (p(1) = p_0, j = 1, 2, \dots).$$

I MATLAB-programmet damptrykknumerisk.m brukes denne oppskriften, med temperatursteg $\Delta T = 1.0$ K:

```
clear all;
alpha = 59000;
beta = 50;
R = 8.314;
T0 = 273.16;
p0 = 611;
Tc = 647;
LF0 = 54000;
DeltaT = 1.0;
T = [T0:DeltaT:Tc];
LF = LF0.*(1-T./Tc).^(1/3);
N = length(T);
p = zeros(1,N);
p(1) = p0;
for j = 1:N-1
    p(j+1) = p(j)*(1+(LF(j)*DeltaT)/(R*T(j)^2));
end;
plin = p0.*(T0./T).^(beta/R).*exp((alpha/R).*(1/T0-1./T));
plot(T,p*1e-5,'-',T,plin*1e-5,'--','linewidth',2);
xlabel('Temperatur (K)');
ylabel('Damptrykk (bar)');
handle=legend('Numerisk','Analytisk');
set(handle, 'Box', 'off');
```

Programmet plotter resulterende $p(T)$ og sammenligner med et analytisk uttrykk basert på en lineær modell for $l_f(T)$. Vi ser at forskjellen blir betydelig når vi passerer ca 440 K:



Når vi nærmer oss kritisk punkt, går $V_g - V_v$ mot null, slik at tilnærmelsen $\Delta V \simeq V_g$ blir dårlig. En forbedring vil være å benytte van der Waals tilstandsligning i stedet for ideell gass. Da kan både V_g og V_v bestemmes (numerisk) for gitt p og T , ved hjelp av Maxwells konstruksjon med like arealer.