

Oblig 3 - FYS2160

Kevin Alexander Aslesen

Oktober 2022

a) Vi vet at partisjonsfunksjonen til et atom tilsvare summen av alle Boltzmann faktorene for alle mulige tilstander s ved

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

hvor $E(s)$ er energien ved tilstand s , k er Boltzmanns konstant og T er temperaturen til systemet. Ettersom hver atom A har en energi på $-\epsilon_A$ i sin bundet tilstand (de befinner seg altså bare i en tilstand), så er partisjonsfunksjonen til én A atom i krystallen lik

$$Z_{1_A} = e^{\epsilon_A/kT}$$

b) Atomene i krystallen er gjenkjennelige fra hverandre gitt deres bestemte posisjon i krystallen. Partisjonsfunksjonen til et system med N_A A atomer er da produktet av partisjonsfunksjonene for hver A atom

$$\begin{aligned} Z_{tot} &= Z_{1_A} \cdot Z_{2_A} \cdot \dots \cdot Z_{N_A} \\ &= e^{\epsilon_A/kT} \cdot e^{\epsilon_A/kT} \cdot \dots \cdot e^{\epsilon_A/kT} \\ &= e^{\sum_{N_A} \epsilon_A/kT} \\ &= e^{N_A \epsilon_A/kT} \end{aligned}$$

c) Helmholtz frie energi for systemet med N_A A atomer finner vi ved

$$\begin{aligned} F &= -kT \ln Z_{tot} \\ &= -kT \ln(e^{N_A \epsilon_A/kT}) \\ &= -kT N_A \epsilon_A/kT \\ &= -N_A \epsilon_A \end{aligned}$$

d) Gibbs frie energi relateres med Helmotltz frie energi på formen $G = F + pV$ hvor p og V er henholdsvis trykket og volumet til et system. For vårt krystall system med N_A A atomer, hvor hvert A atom utgjør et volum v_A ($V = N_A v_A$), så er Gibbs frie energi ved bestemt trykk og temperatur lik

$$\begin{aligned} G &= F + pV \\ &= -N_A \epsilon_A + pN_A v_A \\ &= N_A(-\epsilon_A + p v_A) \end{aligned}$$

e) Ved å benytte den termodynamiske identiteten for kjemisk potensial $\mu = (\partial G / \partial N)_{T,p}$ så finner vi at det kjemiske potensialet for krystallen vår med N_A A atomer er

$$\begin{aligned} \mu_A &= \left(\frac{\partial G}{\partial N_A} \right)_{T,p} \\ &= \frac{\partial}{\partial N_A} (N_A(-\epsilon_A + p v_A)) \\ &= -\epsilon_A + p v_A \\ &\approx -\epsilon_A \quad \text{når} \quad (p v_A \ll \epsilon_A) \end{aligned}$$

f) Krystallen går direkte over til gass når trykket oppnår gasstrykket $p_A(T)$. Ved dette tilfellet vil gassen tilsvare en ideal gass, som betyr at det kjemiske potensialet mellom krystall og ideal gass er like

$$\mu_A = \mu \quad \rightarrow \quad -\epsilon_A = kT \ln \frac{n}{n_Q(T)}$$

Dette kan vi skrive om for mengde tettheten $n = N/V$:

$$\begin{aligned} e^{-\epsilon_A} &= e^{kT} \frac{n}{n_Q(T)} \\ n &= n_Q(T) e^{-(\epsilon_A + kT)} \end{aligned}$$

Ideal gass lov følger relasjonen $pV = NkT$ som kan skrives om på formen $N/V = p/kT$. Setter vi dette inn for mengde tettheten n og deretter løser

for p , så får vi uttrykt gasstrykket p_A til å være:

$$p_A = kT n_Q(T) e^{-(\epsilon_A + kT)}$$

g) For en stor Einstein krystall med N oscillatorer og q energi enheter, så har vi tidligere funnet ved hjelp av Sterlings tilnærming at multiplisiteten når $q \gg N$ kan skrives som

$$\Omega(N, q) \approx \left(\frac{eq}{N}\right)^N$$

Dette kan vi bruke analogt for vår krystall med N_B B atomer og N_A A atomer hvor $N_A \gg N_B$. Multiplisiteten som da skyldes av å blande N_B B atomer inn i krystallen med N_A A atomer kan vi tilnærme som

$$\Omega(N_B, N_A) \approx \left(\frac{eN_A}{N_B}\right)^{N_B}$$

Entropien som skyldes blandingen av B atomene inn i krystallen er da

$$\begin{aligned} S &= k \ln \Omega(N_B, N_A) \\ &= k \ln \left(\frac{eN_A}{N_B}\right)^{N_B} \\ &= k(\ln e^{N_B} + \ln \left(\frac{N_A}{N_B}\right)^{N_B}) \\ &= k(N_B + N_B \ln \frac{N_A}{N_B}) \\ &= N_B k(\ln \frac{N_A}{N_B} + 1) \end{aligned}$$

i tilfellet hvor $N_A \gg N_B$.

h) Vi fant i oppgave d) Gibbs frie energi for krystallen med bare A atomer til å være $G_A = N_A(-\epsilon_A + pv_A)$. Gibbs frie energi for den blandede krystallen tilsvarer da denne 'bare A atomer' energien lagt sammen med endringen av energi som skyldes av blandingen av B atomene:

$$dG = dU + pdV - TdS$$

Siden $N_A \gg N_B$ så antar vi at energiendringen er neglisjerbar; $dU \approx 0$. Vi antar også at blandingen av B atomene ikke endrer volumet til krystallen slik

at $dV \approx 0$. Da sitter vi bare igjen med endringen i entropi dS , som vi fant oppgave g). Dermed har vi at Gibbs frie energi for den blandede krystallen er

$$\begin{aligned}
 G_{AB} &= G_A + dG \\
 &= N_A(-\epsilon_A + pv_A) - TdS \\
 &= N_A(-\epsilon_A + pv_A) - T(N_B k(\ln \frac{N_A}{N_B} + 1)) \\
 &= N_A \mu_A^0 - N_B kT(\ln \frac{N_A}{N_B} + 1) \\
 &= N_A \mu_A^0 - N_B kT \ln \frac{N_A}{N_B} + N_B kT
 \end{aligned}$$

hvor μ_A^0 tilsvarer det kjemiske potensialet for A atomene i den rene A atom krystallen som ble funnet i oppgave e).

i) Det kjemiske potensialet for A atomene i den blandede krystallen er da

$$\begin{aligned}
 \mu_A &= (\frac{\partial G}{\partial N_A})_{T,p,N_B} \\
 &= \frac{\partial}{\partial N_A}(N_A \mu_A^0 - N_B kT \ln \frac{N_A}{N_B} + N_B kT) \\
 &= \mu_A^0 - N_B kT \frac{1}{N_B} \frac{1}{N_A/N_B} \\
 &= \mu_A^0 - kT \frac{N_B}{N_A}
 \end{aligned}$$

j) Som i oppgave f) så vil de kjemiske potensialene mellom krystall og gass være like når de er i likevekt mellom krystall form og gass form:

$$\mu_A = \mu \quad \rightarrow \quad \mu_A^0 - kT \frac{N_B}{N_A} = kT \ln \frac{n}{n_Q(T)}$$

Skriver dette om for mengde tettheten $n = N/V$:

$$\begin{aligned}
 e^{\mu_A^0 - kT \frac{N_B}{N_A}} &= e^{kT} \frac{n}{n_Q(T)} \\
 n &= n_Q(T) e^{\mu_A^0 - kT \frac{N_B}{N_A} - kT} \\
 &= n_Q(T) e^{\mu_A^0 - kT \frac{N_B}{N_A} - kT}
 \end{aligned}$$

Fra ideal gass lov har vi $N/V = p/kT$, som vi setter inn for n og løser for gasstrykket $p = p_A$:

$$\begin{aligned} p_A/kT &= n_Q(T) e^{\mu_A^0 - kT \frac{N_B}{N_A} - kT} \\ p_A &= kT n_Q(T) e^{\mu_A^0 - kT \frac{N_B}{N_A} - kT} \\ &= \Phi(T) e^{-kT \frac{N_B}{N_A}} \end{aligned}$$

hvor $\Phi(T) = kT n_Q(T) e^{\mu_A^0 - kT}$.

k) Vi ser fra oppgave j) at gasstrykket til A atomene, p_A , ved en gitt temperatur avhenger av antall B atomer, N_B , som er blandet inn i krystallen. Hvis vi øker N_B så blir eksponential-faktoren $\exp(-kT \frac{N_B}{N_A})$ mindre, som igjen fører til at gasstrykket blir mindre. Dette betyr også at gasstrykket til A atomene vil øke når vi minker antall B atomer i blandingen. Dette er et interessant fenomen!