Varmafræði og Inngangur að Safneðlisfræði 21. okt. 2020

Hlutapróf

Leyfð hjálpargögn: reiknivél, kennslubókin (B&B) og fyrirlestranótur sem og lausnir á heimadæmum á vefsíðu námskeiðsins. Ekki má gefa annari manneskju neinar upplýsingar varðandi efni prófsins fyrr en í fyrsta lagi á morgun.

Prófið samanstendur af þremur spurningum. Hver liður hefur jafnt vægi og prófið er samtals 15 liðir.

Lausninni á að skila fyrir 12:30 með því að senda eitt PDF skjal á hj@hi.is.

Dæmi 1: *Þetta dæmi er svipað dæmum 1 og 2 í HD3.*

Gas tvíatóma sameinda er við hitastig T. Gerðu ráð fyrir að titringi sameindanna sé hægt að lýsa sem kjörsveifli (hreintóna sveifli) og að titringstíðnin sé ω.

(a) Skrifaðu líkingu fyrir meðal titringsorku eins móls af gasinu. Tilgreindu hvaða núllpunkt þú velur fyrir orkuna.

Lausn

Vel núllpunkt orkunnar sem lægsta orkuþrep kjörsveifilsins. Þá eru orkuþrepin $E_n = n\hbar\omega$ þar sem $n = 0, 1, \ldots$. Aðeins er eitt ástand fyrir hvert orkuþrep, svo $\Omega_n = 1$. Dreifisumman er þá

$$Z(T) \;=\; \sum_n \;\Omega(E_n)\; e^{-E_n/k_BT} \;=\; \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\hbar\omega/k_BT} \;=\; \sum_{n=0}^{\infty} x^n$$

þar sem $x \equiv \exp\left(-\hbar\omega/k_BT\right)$. Nota 'geometrísku röðina' $\sum_{n=0}^{\infty} x^n = 1/(1-x)$ til að umrita dreifisummuna sem

$$Z(T) \;=\; \frac{1}{1-e^{-\hbar\omega/k_BT}}.$$

Meðal orka eins sveifils við hitastig T er

$$\begin{aligned} < E >_1 \;=\; k_BT^2\frac{d}{dT}\ln Z(T) \;&=\; k_BT^2\left(1-e^{-\hbar\omega/k_BT}\right)\frac{d}{dT}\left[\frac{1}{1-e^{-\hbar\omega/k_BT}}\right] \\ =\; -k_BT^2\left(1-e^{-\hbar\omega/k_BT}\right)\left(-\frac{\hbar\omega}{k_BT^2}\right)\;&\frac{e^{-\hbar\omega/k_BT}}{(1-e^{-\hbar\omega/k_BT})^2} \;=\; \frac{\hbar\omega e^{-\hbar\omega/k_BT}}{1-e^{-\hbar\omega/k_BT}} \\ &=\; \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_BT}-1}. \end{aligned}$$

Fyrir 1 mól af sameindum, er titringsorkan þá

$$< E > = \; N_A < E >_1 = \frac{N_A\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_BT}-1}.$$

(b) Einfaldaðu líkinguna í lið (a) til að sýna hvernig titringsorkan breytist með hitastigi þegar hitastigið er orðið hátt (þ.e. finndu háhita nálgun) og berðu saman við orkuna í færslu sameindanna.

Lausn

Við hátt hitastig er $k_BT >> \hbar\omega$, svo $\hbar\omega/k_BT << 1$ og þá er hægt að nálga exp fallið með fyrsta stigs Taylor sem $e^{\hbar\omega/k_BT} \approx 1+\hbar\omega/k_BT$. Þegar þessu er stungið inn í líkinguna í (a) lið fæst

$$< E >= \frac{N_A\hbar\omega}{1+\hbar\omega/k_BT-1} = N_Ak_BT = RT.$$

Þetta er tvöfalt meiri orka en orkan í færslu í einni vídd, sem er RT/2. Ástæðan er sú að titringnum samsvarar stöðuorka auk hreyfiorku en í færslu er bara hreyfiorka.

(c) Finndu hvernig varmarýmd eins móls af gasinu við fast rúmmál, $\tilde{C}_V$, breytist með hitastigi.

Lausn

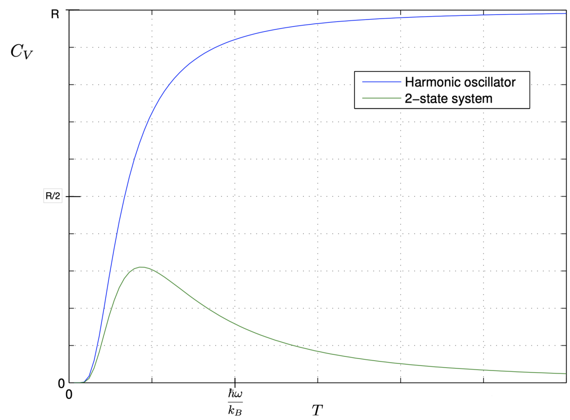
Varmarýmdin er

$$C_V = \left(\frac{d<E>}{dT}\right)_V = \frac{d}{dT}\left[\frac{N_A\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_BT}-1}\right] = \frac{N_A\hbar\omega}{k_BT^2}\,\frac{\hbar\omega e^{\hbar\omega/k_BT}}{(e^{\hbar\omega/k_BT}-1)^2}$$

$$= \frac{e^{\hbar\omega/k_BT}}{R(e^{\hbar\omega/k_BT}-1)^2}\left(\frac{N_A\hbar\omega}{T}\right)^2$$

(d) Teiknaðu graf sem sýnir hvernig framlags titrings sameindanna til varmarýmdar gassins breytist sem fall af hitastigi og merktu hvar hitastigið $\hbar\omega/k_B$ er nokkurn veginn á x-ásnum.

Lausn



Mynd 1: *Bláa kúrvan sýnir svarið. Þegar $k_BT = \hbar\omega$ er framlag titringsins til varmarýmdarinnar búið að ná uþb. 90% af hámarkinu, R.*

(e) Kjörsveifilsnálgunin gerir ráð fyrir að stöðuorkan stefni á óendanlegt eftir því sem fjarlægðin milli atómanna eykst. En, í raun kemur að því að efnatengið rofnar og stöðuorkan verður óháð fjarlægðinni milli atómanna. Það er því betra að gera ráð fyrir endanlegum fjölda titringsástanda, frekar en óendanlegum fjölda titringsástanda kjörsveifilsins. Breyttu svarinu þínu við (a) lið þannig að einungis M titringsástönd kjörsveifilsins séu tekin með í reikninginn.

Lausn

Tökum aðeins endanlegan fjölda orkuþrepa, M, með í reikninginn þannig að þrepin eru $E_n = n\hbar\omega$ þar sem $n = 0, 1, \ldots, M-1$. Þá er dreifisumman (sjá dæmi 2 í HD3 og dæmatíma 2)

$$Z(T) = \sum_{n=0}^{M-1} e^{-n\hbar\omega/k_BT} = \sum_{n=0}^{M-1} x^n = \frac{1-x^M}{1-x} = \frac{1-e^{-M\hbar\omega/k_BT}}{1-e^{-\hbar\omega/k_BT}}.$$

Orkan er þá (set $\beta = 1/k_BT$)

$$\begin{aligned}
< E > = N_A < E >_1 = -\frac{d\ln Z}{d\beta} &= -\frac{1}{Z}\frac{dZ}{d\beta} \\
&= -N_A\left(\frac{1-e^{\beta\hbar\omega}}{1-e^{-\beta M\hbar\omega}}\right)\left(\frac{(-1)^2 M\hbar\omega\, e^{-\beta M\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} + \frac{(1-e^{-\beta M\hbar\omega})(-1)^3\hbar\omega\, e^{-\beta\hbar\omega}}{(1-e^{\beta\hbar\omega})^2}\right) \\
&= N_A\hbar\omega\left(\frac{e^{-\beta\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} - \frac{Me^{-\beta M\hbar\omega}}{1-e^{-\beta M\hbar\omega}}\right) \\
&= N_A\hbar\omega\left(\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega}-1} - \frac{M}{e^{\beta M\hbar\omega}-1}\right).
\end{aligned}$$

Dæmi 2: *Þetta dæmi er svipað dæmi 1 í HD5.*

Einu móli af gasi er þjappað saman í lokuðu rými þannig að þrýstingurinn eykst frá p_1 í p_2.

(a) Gerðu ráð fyrir að gasið sé einatóma (t.d. Ar) kjörgas og að ferlið sé afturkræft. Berðu saman tvo möguleika: (*i*) að kerfið sé einangrað frá umhverfinu, og (*ii*) að kerfið sé tengt hitabaði við hitastig T_0. Teiknaðu graf sem sýnir hvernig rúmmálið breytist sem fall af þrýstingi í báðum þessum ferlum (á sama grafi).

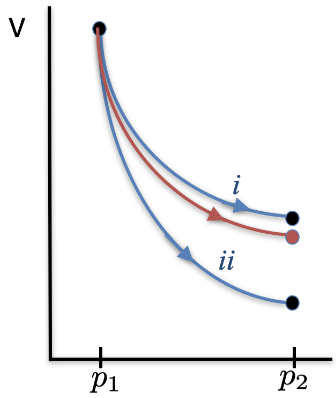
Lausn

Sjá mynd 2.

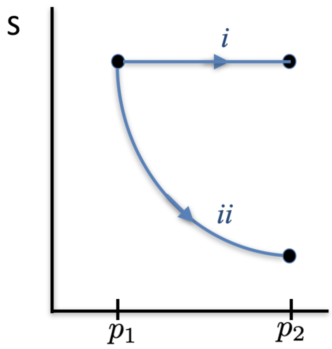
(b) Teiknaðu annað graf sem sýnir hvernig entrópían breytist sem fall af þrýstingi í ferlunum tveimur, (*i*) og (*ii*).

Lausn

Sjá mynd 3.



Mynd 2: *Afturkræf þjöppun kjörgass. Bláir ferlar fyrir einatóma gas. Rauður ferill fyrir tvíatóma gas. Fyrir jafnhita þjöppun, (ii), er blái og rauði ferillinn eins.*



Mynd 3: *Entrópíubreyting við þjöppun kjörgass.*

(c) Skrifaðu líkingu fyrir entrópíu breytingunni í ferlunum tveimur, (i) og (ii).

Lausn

Í ferli (i) er kerfið einangrað frá umhverfinu og því er ekkert varmaflæði, $Q = 0$. Þetta er því adíabatískt ferli og $dS = 0$.

Í ferli (ii) er kerfið tengt hitabaði svo þetta er jafnhita ferli, $\Delta U = 0$ og

$$Q = -W = RT \ln(V_2/V_1) = RT \ln(p_1/p_2)$$

þannig að entrópíubreytingin er

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} = R \ln(p_1/p_2).$$

(d) Í þriðja ferlinu, (iii), er gasinu þjappað saman hratt á óafturkræfan hátt þannig að þrýstingurinn eykst frá p_1 í p_2 á meðan kerfið er tengt hitabaði og nær að lokum hitastiginu T_0. Skrifaðu líkingu fyrir breytingunni í entrópíu í þessu ferli og útskýrðu vel svarið.

Lausn

Upphafs og lokaástandið á kerfinu er það sama hér og í afturkræfu jafnhita þjöppuninni,(ii), svo breytingin í entrópíu kerfisins er sú sama (því entrópían er ástandsstærð)

$$\Delta S \;=\; R\ln\left(p_1/p_2\right).$$

(e) Gerðu nú ráð fyrir að gasið sé tvíatóma (t.d. N_2 og O_2) kjörgas og bættu við tveimur ferlum á grafið úr lið (a) sem sýna hvernig rúmmálið breytist sem fall af þrýstingi fyrir þjöppun (i) og þjöppun (ii). Merktu greinilega alla fjóra ferlana á grafinu.

Lausn

Í adíabatíska ferlinu hitnar gasið við það að því er þjappað saman og hitastigs hækkunin er háð því hver varmarýmdin gassins er $V \;\propto\; 1/p^{1/\gamma}$ þar sem $\gamma \equiv (1{+}R)/\tilde{C}_V = C_p/C_V$. Þar eð C_V er stærra fyrir gas tvíatóma sameinda en fyrir einatóma gas, er γ nær því að vera 1 og ferillinn því nær jafnhita ferlinum, þar sem $V \;\propto\; 1/p$. Hitun gassins verður minni þegar varmarýmdin er stærri og ferlið því nær því að vera jafnhita. Þetta er sýnt með rauðu kúrvunni á myndinni.

Í jafnhita ferlinu er, hins vegar, $V \;=\; nRT/p$ hvort sem gasið er með atómum eða tvíatóma sameindum. Ferillinn fyrir jafnhita þjöppun tvíatóma gasefnis er því sá sami og fyrir einatóma gas.

Dæmi 3: *Þetta dæmi er svipað dæmi 2 í HD7.*

Einatóma kjörgas (t.d. Ar) í íláti með rúmmál V og hitastig T er í snertingu við yfirborð á föstu efni þannig að það kemst á jafnvægi milli atóma í gasfasa og atóma sem sitja á yfirborði fasta efnisins. Bindiorka atómanna á yfirborðinu er ϵ, þ.e. orka kerfisins hækkar um $\epsilon > 0$ við það at atóm losnar frá yfirborðinu og fer í gasfasann. Láttu N_g tákna fjölda atóma í gasfasa og $N_a = N - N_g$ tákna fjölda atóma sem sitja á yfirborðinu, þar sem N er heildarfjöldi atómanna. Entrópía atómanna í gasfasanum breytist með fjölda gasatóma samkvæmt

$$\left(\frac{\partial S_g}{\partial N_g}\right)_{T,V} \;\approx\; k_B \ln\left(\frac{n_Q V}{N_g}\right)$$

þar sem n_Q er fasti sem aðeins er háður hitastigi og massa atómanna.

(a) Gerðu fyrst ráð fyrir að entrópía atómanna sem sitja á yfirborðinu sé óveruleg og skrifaðu líkingu fyrir Helmholtz fríorku kerfisins sem fall af N_g.

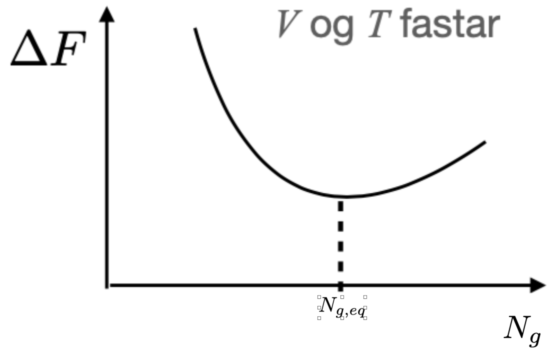
Lausn

$$F(N_g) = N_g\epsilon - TS_g(N_g)\ .$$

(b) Teiknaðu graf sem sýnir lauslega hvernig Helmholtz fríorka kerfisins breytist sem fall af N_g.

Lausn

Sjá mynd 4.



Mynd 4: *Helmholtz fríorkan er í lágmarki við jafnvægisstöðuna þegar fjöldi atóma í gasfasanum er $N_{g,eq}$.*

(c) Skrifaðu líkingu sem hægt er að nota til að finna fjölda gasatóma við jafnvægi, $N_{g,eq}$.

Lausn

Við jafnvægi er Helmholtz fríorkan í lágmarki (fyrst T og V eru fastar) með tilliti til N_g. Með því að reikna afleiðuna af $F(N_g)$ með tilliti til N_g fæst

$$\begin{aligned} \frac{dF}{dN_g} &= \epsilon - T\left(\frac{\partial S_g}{\partial N_g}\right)_{T,V} \\ &= \epsilon - k_B T \ln\left(\frac{n_Q V}{N_g}\right) \end{aligned}$$

og með því að setja inn skilyrðið að afleiðan sé núll fæst

$$-\epsilon/k_B T = \ln\left(\frac{N_g}{n_Q V}\right)$$

eða

$$N_g = n_Q V e^{-\epsilon/k_B T} \; .$$

(d) Taktu nú til greina að fasta yfirborðið hefur endanlegan fjölda sæta, M, fyrir bindingu atómanna og að entrópía atómanna sem sitja á yfirborðinu er ekki óveruleg (eins og gert var ráð fyrir hér að ofan) heldur er tengd því hversu margar leiðir eru til að raða N_a atómum í þessi sæti. Skrifaðu líkingu fyrir Helmholtz fríorku kerfisins sem fall af N_g þar sem þetta framlag til entrópíu kerfisins er tekið með í reikninginn.

Lausn

Óreiðan fyrir atómin sem sitja á yfirborði fasta efnisins er felst í því að það eru margar leiðir til að raða $N_a = N - N_g$ atómum á M sæti. Þetta er svipað entrópíu blöndunar (hér 'blandast' auð og fyllt sæti), þ.e. fyrir atómin á yfirborði fasta efnisins er entrópían

$$S_a \; = \; M k_B (x \ln(x) + (1-x)\ln(1-x))$$

þar sem $x \equiv N_a/M$. Þetta er hægt að umrita sem fall af N_g

$$S_a(N_g) \; = \; M k_B \left(\frac{N-N_g}{M}\ln\left(\frac{N-N_g}{M}\right) + \frac{M-N+N_g}{M}\ln\left(\frac{M-N+N_g}{M}\right)\right)$$

og þá er Helmholtz orka kerfisins

$$F(N_g) = N_g\epsilon - T(S_a(N_g) + S_g(N_g)) \ .$$

(e) Gerðu nú ráð fyrir að rúmmál kerfisins sé ekki fasti heldur er þrýstingur gasfasans fasti, jafn tilteknum ytri þrýstingi, p_0. Lýstu í orðum hvernig þú myndir finna fjölda gasatóma N_g við jafnvægi í þessu tilfelli (þ.e. hvernig myndu reikningarnir í liðum (a) og (c) breytast?)?

Lausn

Ef þrýstingur er fasti í stað rúmmáls, þarf að nota Gibbs fríorkuna í stað Helholtz fríorkunnar. Skv. skilgreiningu á Gibbs fríorkunni er $G = F + pV$. Hér er rúmmál kerfisins jafnt rúmmáli gasfasans, og gasið er kjörgas, svo $pV = N_g k_B T$. Líkingin fyrir Gibbs fríorkuna sem fall af N_g er því

$$G(N_g) = N_g\epsilon - T(S_a(N_g) + S_g(N_g)) \ + \ N_g k_B T \ .$$

Til að finna jafnvægis stöðuna þarf að setja afleiðuna af G með tilliti til N_g sem núll og finna þannig það gildi á N_g sem gefur lágmark fyrir Gibbs fríorkuna. Líkingin fyrir afleiðuna af S með tilliti til N sem er gefin í dæminu er fyrir fast rúmmál, í stað hennar þyrfti að nota afleiðuna fyrir fastan þrýsting.