

Øving 9

Oppgave 1

a) Utled Maxwellrelasjonen

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p .$$

b) En kobberblokk har volum 1 cm^3 ved temperatur 100 K og trykk 1 bar . Blokken blir så komprimert reversibelt og isotermt til trykket 1300 bar . Beregn arbeidet som utføres på kobberblokken ved denne kompresjonen.

c) Hva blir endringen i entropi for kobberblokken ved denne isoterme kompresjonen, og hvor stor blir endringen i indre energi?

Tips:

- Du kan anta at κ_T og α_V er konstante og at volumendringen er liten ved denne kompresjonen. (Sjekk selv at ΔV blir ca -0.001 cm^3 .)
- Du får bruk for κ_T og α_V i hhv punkt b) og c).
- Benytt resultatet fra punkt $a)$ til å bestemme entropiendringen.

Oppgitt: Isoterm kompressibilitet og kubisk utvidelseskoeffisient for Cu:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = 0.721 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1} \quad \text{og} \quad \alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 50.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}.$$

Svar: b) 61 mJ c) -6.55 mJ/K , -0.59 J .

Oppgave 2

Med muligheten for varierende partikkeltall N generaliseres den termodynamiske identitet til

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

der det kjemiske potensial μ representerer tilført energi pr partikkell i en prosess der S og V holdes konstant, dvs $\mu = (\partial U / \partial N)_{S,V}$. Alternativt har vi $\mu = (\partial G / \partial N)_{p,T}$, som viser at kjemisk potensial er også tilført Gibbs fri energi pr partikkell i prosesser med konstant p og T .

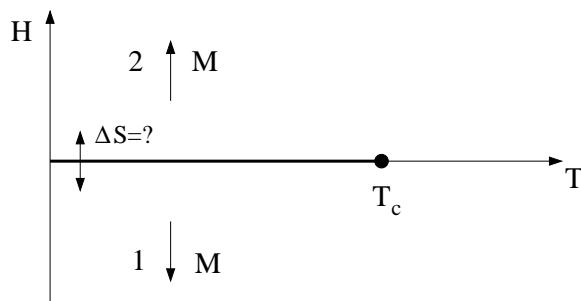
Finn tilsvarende μ uttrykt ved Helmholtz fri energi F og entalpi H .

Oppgave 3

a) Skriv ned dG for et magnetisk system ved å utnytte at arbeidet $dW = pdV$ erstattes av $dW = -\mu_0 H dM$. Her er H det ytre magnetfeltet (med enhet A/m, slik at $\mu_0 H$ blir det ytre ” B -feltet” med enhet T) og M systemets totale magnetiske (dipol-)moment (med enhet A m², slik at sammenhengen mellom B , H og M blir $B = \mu_0(H + M/V)$, med V lik systemets volum). Her bruker vi med andre ord ”normale” H og M , der vi i forelesningene brukte ”scriptfont” \mathcal{H} og \mathcal{M} .

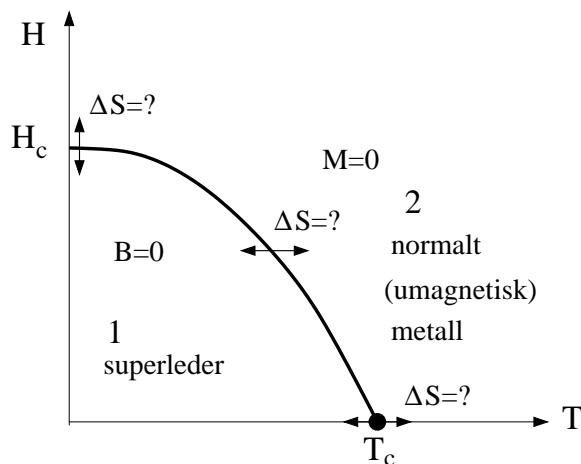
b) Skriv ned Clapeyrons ligning for koeksistenslinjen mellom to ulike faser 1 og 2 i et magnetisk system ved å utnytte samme analogi som i punkt a). Finn derved entropiforskjellen $\Delta S = S_2 - S_1$ uttrykt ved koeksistenslinjens helning dH/dT og $\Delta M = M_2 - M_1$.

c) Figuren under viser fasediagrammet for et ferromagnetisk materiale. Vi ser her bort fra hystereseffekter. Materialets krystallstruktur er slik at magnetiseringen kun er rettet langs en bestemt akse, enten ”ned” (fase 1) eller ”opp” (fase 2).



Hva blir, ifølge Clapeyrons ligning, entropiendringen når systemet går fra fase 1 til fase 2 ved lave temperaturer? (Dvs for $T < T_c$; for $T > T_c$ er materialet paramagnetisk.) Er svaret som forventet, basert på en statistisk tolkning av entropi?

d) Figuren under viser fasediagrammet for en type-I superleder. I den normale fasen (2) er magnetiseringen neglisjerbar, $M \approx 0$. I den superledeende fasen induseres det overflatestrømmer på en slik måte at det totale magnetfeltet forsvinner inne i superlederen, $B = 0$ (Meissnereffekten, ”perfekt diamagnetisme”).



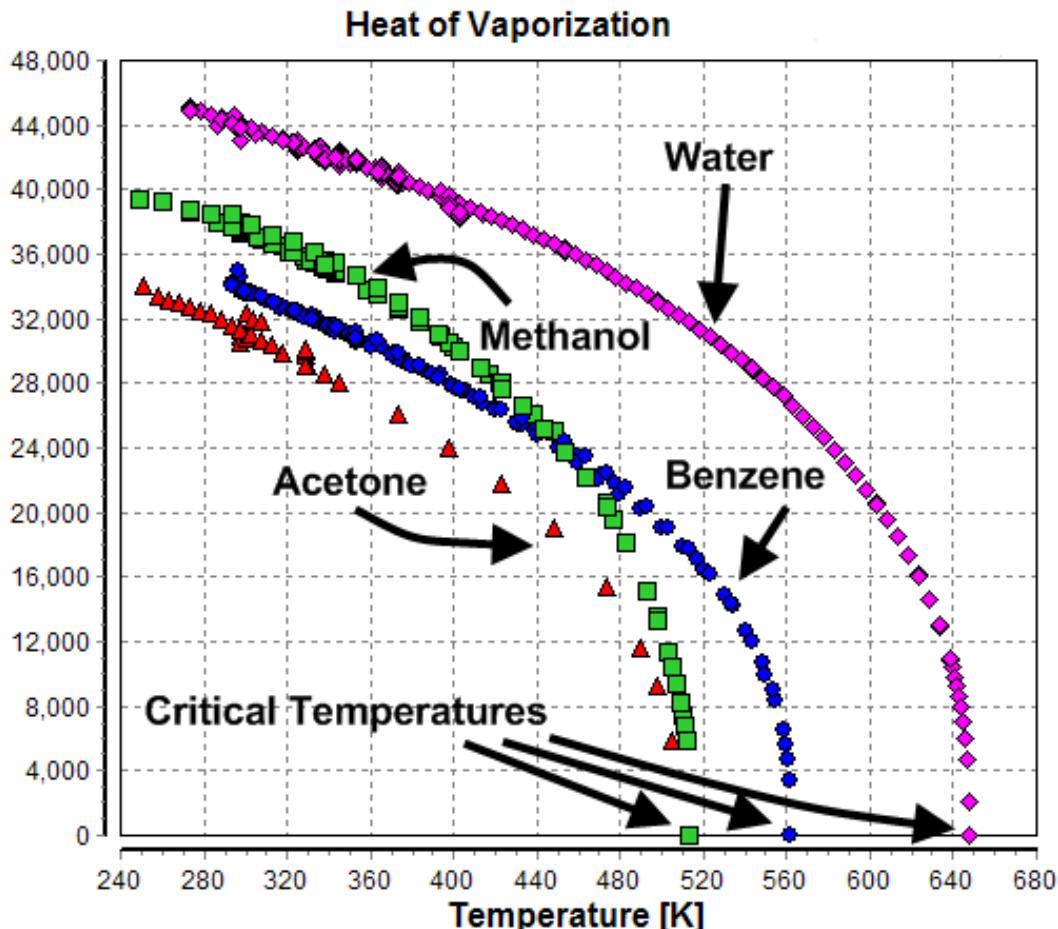
Bruk disse opplysingene og Clapeyrons ligning til å diskutere entropiendringen ΔS ved faseovergangen for noen ulike temperaturer (se figuren). Hvilken av de to fasene vil du karakterisere som mest ordnet? Hva er den latente varmen dersom faseovergangen skjer i null ytre magnetfelt?

Oppgave 4

Figuren viser molare fordampingsvarmer $l_f(T)$ i enheten kJ/mol for vann og tre andre stoffer. En funksjon på formen

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

gir god tilpasning til eksperimentelle verdier helt opp til kritisk punkt, med passende valg av l_f^0 og n .



(Ref: Wikipedia/Dortmund Data Bank)

Bruk vannets trippelpunkt som referanse (612 Pa, 273.16 K) og Clapeyrons ligning, med $l_f(T)$ som beskrevet over, og bestem damptrykk-kurven $p(T)$ for vann mellom 280 K og 647 K. Bruk tilnærrelsens $\Delta V = V_g - V_v \simeq V_g$, samt ideell gass tilstandslegning. Hvorfor blir $\Delta V \simeq V_g$ en tvilsom tilnærrelse når vi nærmer oss det kritiske punktet?