FY1005/TFY4165 Termisk fysikk. Institutt for fysikk, NTNU. Våren 2014.

Løsningsforslag til øving 9

Oppgave 1

a) Den termodynamiske identitet, $TdS = dU + pdV$, kombinert med $G = U - TS + pV$, dvs $dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp$, gir $dG = -SdT + Vdp$, som betyr at $-S = (\partial G/\partial T)_p$ og $V = (\partial G/\partial p)_T$. Derivasjon av $-S$ mhp p, derivasjon av V mhp T og likhet mellom de to resulterende andrederiverte av G på høyre side viser at

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

b) Arbeid utført på kobberblokken:

$$\begin{aligned} W &= -\int_{V_1}^{V_2} pdV = -\int_{p_1}^{p_2} p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp \\ &= \kappa_T V \int_{p_1}^{p_2} pdp = \frac{1}{2}\kappa_T V(p_2^2 - p_1^2). \end{aligned}$$

Med tallverdier gitt i oppgaveteksten gir dette

$$W = 0.5 \cdot 0.721 \cdot 10^{-11} \cdot 10^{-6} \cdot (1300^2 - 1^2) \cdot 10^{10}\,\text{J} = 0.061\,\text{J}.$$

c) Med resultatet fra punkt a) og med $(\partial V/\partial T)_p$ antatt konstant:

$$dS = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp = -\alpha_V V dp.$$

Integrasjon på begge sider, med V (tilnærmet) konstant, gir entropiendringen

$$\Delta S = S_2 - S_1 = -\alpha_V V(p_2 - p_1),$$

som med oppgitte tallverdier blir

$$\Delta S = -50.4 \cdot 10^{-6} \cdot 10^{-6} \cdot 1299 \cdot 10^5 = -6.55\ \text{mJ/K}.$$

Endringen i indre energi er

$$\Delta U = Q + W = T\Delta S + W = -0.59\ \text{J}.$$

(Volumendringen: Med $dV = -\kappa_T V dp$ og $V \simeq$ konstant er $\Delta V \simeq -\kappa_T V(p_2 - p_1) \simeq -0.001\ \text{cm}^3$.)

Oppgave 2

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

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

som viser at

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

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

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

som viser at

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

Oppgave 3

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

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

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:

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

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

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

Tilhørende diskretiserte verdier for molar fordampningsvarme blir

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

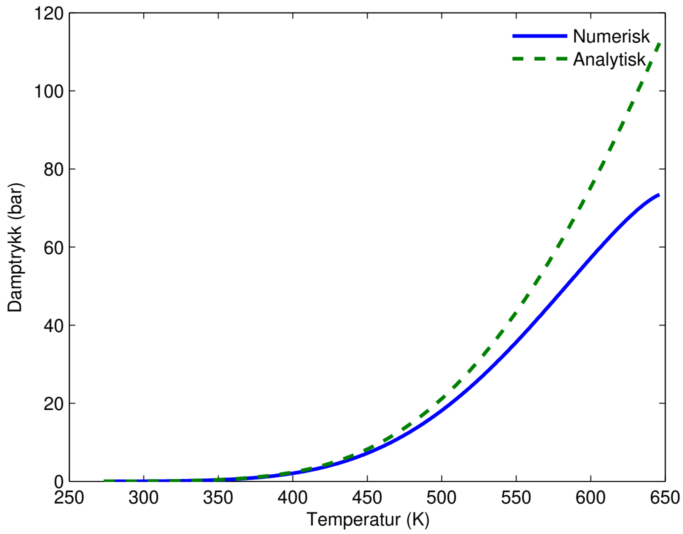
Dette gir damptrykkverdiene

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

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.