FYSA2041, Statistical Physics A
Vihjeet # 5

13. helmikuuta 2023

Tehtävä # 1

(a) Se, mitkä yhtälöt määrittävät kriittisen pisteen on ehkä helpoin hahmottaa matemaattisesti. Tarkastelemalla isotermejä eri lämpötilan T arvoilla huomataan, että suoraan tilanyhtälöstä määritetyillä isotermeillä Van der Waals kaasulla on (P, V) tasossa yksi lokaali minimi ja maksimi. Nämä ääriarvot ovat metastabiilien faasien rajat. Näissä ääriarvoissa paineen osittaisderivaatta tilavuuden suhteen on luonnollisesti nolla, mutta näiden välissä stabiilisuusehdon perusteella kielletyllä alueella tämä osittaisderivaatta on > 0. Koska tämä osittaisderivaatta on jatkuva funktio, on sen saavutettava näiden kahden edellä mainitun pisteen välillä jokin maksimiarvo. Tässä ns. käännepisteessä osittaisderivaatalla on ääriarvo, eli osittaisderivaatan osittaisderivaatta (eli paineen toinen osittaisderivaatta tilavuuden suhteen) on nolla. Jos nostetaan kaasun lämpötilaa, siirtyy isotermi ylemmäs (P, V) tasossa. Tämän seurauksena myös metastabiilien faasien rajat lähestyvät toisiaan, ja niiden väliin jäävä kielletty alue pienenee. Mitä näille pisteille, ja niiden väliselle käännepisteelle tapahtuu, kun lähestytään kriittistä isotermiä? Mikäli ei halua miettiä tätä kohtaa analyysin kautta, niin vastaus löytyy myös suoraan lukemalla luentomonisteesta. Kriittisen pisteen paine, tilavuus ja lämpötila voidaan ratkaista saadusta kahdesta yhtälöstä, sekä tilayhtälöstä. Kokoonpuristuvuuden toteaminen on yksinkertainen "sijoitus kaavaan" tehtävä. Redusoituun yhtälöön päästään määrittelemällä redusoidut suureet (esim. $V_{\text{red.}} = V/V_c$), jonka jälkeen tämäkin on yksinkertainen sijoitus tehtävä.

(b) Negatiivisen paineen tulkintaa miettiessä kannattaa aluksi miettiä, mitä positiivinen paine itseasiassa merkitsee. Metastabiilien faasien rajat Maxwellin konstruktiolla on käsitelty luennoissa kohtalaisen kattavasti. Kannattaa perehtyä näihin.

Tehtävä # 2

Tätä tehtävää varten tarvitaan tilayhtälö redusoidussa muodossa. Tämä johdettiin aiemmassa tehtävässä, ja tulos on siis

$$\left(P_{\text{red.}} + \frac{3}{V_{\text{red.}}^2}\right)(3V_{\text{red.}} - 1) = 8T_{\text{red.}}. \tag{1}$$

Tässä ollaan kiinnostuttu aineen käytöksestä kriittisen pisteen lähellä vakiolämpötilassa (mitä $T_{\text{red.}}$ silloin on?). Sijoittamalla redusoituun tilayhtälöön muutokset $V_{\text{red.}} = 1+\delta V$ ja $P_{\text{red.}} = 1+\delta P$, saadaan paineen poikkeama δP tilavuuden poikkeaman δV funktiona. Nyt poikkeamat oletetaan pieniksi ($\delta P, \delta V \ll 1$), joten yhtälön δV-riippuvaista puolta voidaan approksimoida samalla tavalla Taylorin polynomilla kuin funktioita aiempien demojen parissa tehtävässä. Tämän jälkeen tulos seuraa melko suoraviivaisesti.

Tehtävä # 3

Kannattaa lähteä liikkeelle luennoissa johdetusta kaavasta Joule-Thomson kertoimelle

$$\alpha_{\text{JT}} = -\frac{V}{C_P}\left[1 - \frac{T}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]. \tag{2}$$

Tilavuuden osittaisderivaatta lämpötilan suhteen saattaa olla hiukan työläs laskea suoraan tilanyhtälöstä. Helpompi on laskea lämpötilan osittaisderivaatta tilavuuden suhteen, jolloin tästä saadaan tilavuuden osittaisderivaatta lämpötilan suhteen. Tässä tuloksessa on mukana myös P, jonka saa eliminoitua käyttämällä tilayhtälöä. Kannattaa tässä vaiheessa myös muistaa, että kaasu on harvaa, ja approksimoida hankalan näköisiä termejä käyttäen Taylorin sarjoista saatuja polynomeja, jolloin lopullisessa lämpötilan osittaisderivaatassa kaikki termit ovat $\propto V^n$, missä $n \in \mathbb{Z}$. Kannattaa myös muistaa, että kun $b/V \ll 1$, ja $2a/RTV \ll 1$, niin termit jotka ovat $\propto (b/V)^2$, $\propto (2a/RTV)^2$ ja $2ab/RTV^2$, sekä näitä korkeamman kertaluvun termit voidaan pudottaa perustellusti. Lopulta saadaan haluttu tilavuuden osittaisderivaatta lämpötilan suhteen käyttämällä lämpötilan osittaisderivaattaa tilavuuden suhteen. Tässä vaiheessa kannattaa vielä approksimoida samalla tavalla kuin aiemmin.

Tehtävä # 4

Tehtävänannossa annetut vihjeet ovat jo itsessään melko kattavat tämän tehtävän tekemisen osalta (lasku ei ole pitkä). Tässä siis kun otetaan derivaatta annetusta yhtälöstä puolittain, se tehdään koeksistenssikäyrää pitkin, eli painetta ei pidetä vakiona. Lämpölaajenemiskertoimen saa liitettyä entropiaan ja paineeseen käyttämällä sen määritelmässä sopivaa Maxwellin relaatiota.