

Zadania treningowe na kolokwium 12.12.2011

1. Stan układu binarnego zawierającego n_1 moli substancji typu 1 i n_2 moli substancji typu 2 parametryzujemy za pomocą stężenia substancji 1:

$$x = \frac{n_1}{n_1 + n_2}.$$

Stabilność mieszaniny ze względu na dyfuzję atomów jednej substancji w drugiej przy stałym ciśnieniu p i temperaturze T zadana jest warunkiem:

$$\delta G_{T,p} > 0$$

gdzie $G_{T,p}$ potencjał Gibbsa. Załóżmy, że układ podzielił się na dwa obszary α i β (np. dwie fazy) jednorodne ze względu na potencjały chemiczne μ_1 i μ_2 substancji 1 i 2 zawierające n_j^α i n_j^β moli substancji j ($j = 1, 2$). Potencjał Gibbsa dla tego układu można zapisać jako:

$$G = n_1^\alpha \mu_1^\alpha + n_2^\alpha \mu_2^\alpha + n_1^\beta \mu_1^\beta + n_2^\beta \mu_2^\beta.$$

- a) Wyznaczyć zmianę δG potencjału Gibbsa wynikającą z przeniesienia δn_1 moli substancji 1 z obszaru α do β oraz δn_2 moli substancji 2 z obszaru β do α i wykazać, że warunkiem koniecznym równowagi jest:

$$\mu_j^\alpha = \mu_j^\beta, \quad \text{dla } j = 1, 2$$

- b) Korzystając z równania Gibbsa- Duhema

$$SdT - Vdp + \sum_i n_i d\mu_i = 0$$

pokazać, że

$$\begin{aligned} n_1 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2} + n_2 \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2} &= 0 \\ n_1 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_2} \right)_{T,p,n_1} + n_2 \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n_2} \right)_{T,p,n_1} &= 0 \\ \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_2} \right)_{T,p,n_1} &= \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2} \end{aligned}$$

c) Pokazać, że

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_2} &= \frac{1-x}{n_1+n_2} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x}\right)_{T,p,n_2} = \\ \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_2} &= \frac{1-x}{n_1+n_2} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x}\right)_{T,p,n_2} = \\ \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1} &= \frac{-x}{n_1+n_2} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x}\right)_{T,p,n_1} = \\ \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1} &= \frac{-x}{n_1+n_2} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x}\right)_{T,p,n_1} =\end{aligned}$$

i wysnuć stąd wniosek, że $\mu_j(T, p, n_1, n_2) = \mu_j(T, p, x)$.

d) Udowodnić

$$\left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial n_1^2}\right)_{T,p,n_1} = \left(\frac{1-x}{n_1+n_2}\right)^2 \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial x^2}\right) - \frac{2(1-x)}{(n_1+n_2)^2} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x}\right)$$

2. Wyznaczyć molarne ciepło właściwe wzdłuż krzywej parowania:

$$c_{wsp} = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{wsp}$$

wiedząc, że molarne ciepło parowania jest równe h , a ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu jest równe c_p .

Odp.: $c_{wsp} \approx c_p - \frac{h}{T}$

Wsk.: zastosować przybliżenie gazu doskonałego do fazy gazowej oraz zaniedbać objętość molarną fazy ciekłej w porównaniu z objętością molarną fazy gazowej.

3. W pobliżu punktu potrójnego amoniaku (NH_3) równanie krzywej sublimacji ma postać

$$\ln p = 27,79 - 3726/T,$$

a równanie krzywej parowania

$$\ln p = 24,10 - 3005/T,$$

gdzie ciśnienie p jest mierzone w paskalach a temperatura T w kelwinach.

a) wyznaczyć ciśnienie i temperaturę punktu potrójnego

b) Jakie jest ciepło parowania i sublimacji amoniaku w punkcie potrójnym?

Wsk.: ad b) poprzednie zadanie.

4. Oszacuj zmianę temperatury topnienia czystej wody pod ciśnieniem $p = 2$ bar w stosunku do temperatury topnienia w warunkach normalnych. W warunkach normalnych liniowe współczynniki zmiany potencjału chemicznego w zależności od zmiany temperatury i ciśnienia wody we wzorze:

$$\mu_F = \mu_{F,0} + \beta_F \Delta p + \alpha_F \Delta T,$$

są dla fazy stałej ($F = s$) i ciekłej ($F = c$) równe odpowiednio $\alpha_s = -44,8$ J/mol/K, $\alpha_c = -69,9$ J/mol/K, $\beta_s = 1,973$ J/mol/bar, $\beta_c = 1,807$ J/mol/bar.

5. W temperaturze dużo niższej od temperatury krytycznej objętość molowa fazy ciekłej i gazowej spełnia nierówność:

$$v_c < v_g.$$

W tej granicy możemy traktować fazę gazową jako gaz doskonały. Podać zależność prężności pary nasyconej od temperatury zakładając, że molowe pojemności cieplne pary nasyconej i cieczy opisywane są wielomianami typu:

$$C_{\alpha,p} = a_\alpha + b_\alpha T + c_\alpha T^2,$$

gdzie $\alpha = c, g$.

6. Obliczyć w przybliżeniu molowe ciepło parowania wody w $T = 0^\circ$ jeżeli ciśnienie pary nasyconej nad ciekłą wodą w temperaturze $t_1 = 0^\circ C$ wynosi $p_1 = 4,549$ mm Hg, a w $t_2 = 1^\circ C$ wynosi $p_2 = 4,926$ mm Hg (powietrze odpompowano z naczynia).
7. Wyznaczyć czynnik struktury dla kryształu blendy cynkowej: sieć Bravais typu f.c.c. z dwoma atomami w bazie połączonymi wektorem bazy $\mathbf{b} = \frac{a}{4}(1, 1, 1)$, gdzie a - stała sieci.

8. W wyniku drgań termicznych atomy w sieci krystalicznej są przesunięte o przypadkowy wektor $\delta \mathbf{R}_n$ względem idealnych położeń sieciowych $\mathbf{R}_n$. Zakładając, że $\delta \mathbf{R}_n$ podlega rozkładowi Gaussa o wartości średniej $\langle \delta \mathbf{R}_n \rangle = 0$ i $\sqrt{\langle \delta \mathbf{R}_n^2 \rangle} = \sigma \ll a$ (a - stała sieci) przedyskutować wpływ tych przesunięć na natężenie widma dyfrakcji rentgenowskiej na kryształ. W szczególności rozważyć problem małych i dużych wektorów $\mathbf{G}$.
9. Wykazać, że gęstość powierzchniowa punktów sieciowych na płaszczyźnie sieciowej należącej do rodziny płaszczyzn odległych o d jest równa d/Ω_0 , gdzie Ω_0 - objętość komórki elementarnej. Znaleźć rodzinę płaszczyzn o największej gęstości punktów sieciowych w
- a) sieci f.c.c.
b) sieci b.c.c
10. W jednowymiarowym modelu ciasnego wiązania hamiltonian elektronu w polu periodycznym zapisujemy w postaci:

$$\hat{H} = E_A \sum_{i=1}^N |i, A\rangle \langle i, A| + 2t \left(\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N |i, A\rangle \langle i+1, A| + |i+1, A\rangle \langle i, A| \right)$$

gdzie $|i, A\rangle$ oznacza orbital typu A scentrowany w węźle i jednowymiarowej sieci periodycznej. Naszkicować układ, który można opisać tym hamiltonianem. Znaleźć energie i stany własne hamiltonianu zakładając periodyczne warunki brzegowe dla funkcji falowej $\psi(i+N) = \psi(i)$. Określić położenie minimum i maksimum pasma energii dozwolonych.

11. Wyprowadzić wzór na postać energii elektronu od wektora falowego dla trójwymiarowej sieci regularnej o stałej sieci a zawierającej $N \times N \times N$ komórek dla której hamiltonian w przybliżeniu ciasnego wiązania ma postać:

$$\hat{H} = E_o \sum_{j,k,l}^N |j, k, l, A\rangle \langle j, k, l, A| + t_x \left(\sum_{j,k,l}^N |j, k, l, A\rangle \langle j+1, k, l, A| + |j+1, k, l, A\rangle \langle j, k, l, A| \right) +$$

$$\begin{aligned}
& +t_y \left(\sum_{j,k,l}^N |j, k, l, A \rangle \langle j, k+1, l, A| + |j, k+1, l, A \rangle \langle j, k, l, A| \right) + \\
& +t_z \left(\sum_{j,k,l}^N |j, k, l, A \rangle \langle j, k, l+1, A| + |j, k, l+1, A \rangle \langle j, k, l, A| \right)
\end{aligned}$$

gdzie $|i, j, k, A \rangle$ oznacza orbital typu A scentrowany w węźle $\mathbf{R}_{jkl} = j\mathbf{a}\mathbf{e}_x + k\mathbf{a}\mathbf{e}_y + l\mathbf{a}\mathbf{e}_z$, a $t_{x,y,z}$ oznaczają całki przeskoiku między sąsiednimi węzłami. Obliczyć masę efektywną w pobliżu środka strefy Brillouina.

12. Symetryczna funkcja falowa w modelu ciasnego wiązania ma postać sumy po wszystkich wektorach sieci periodycznej $\mathbf{R}_n$:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}_n} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n),$$

gdzie $\phi(\mathbf{r})$ oznacza funkcję falową orbitala atomowego scentrowanego w zerze.

Pokazać, że $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ spełnia twierdzenie Blocha:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

i w związku z tym może być zapisana w postaci:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}),$$

gdzie $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ periodyczna funkcja ze względu na translacje sieciowe.

13. Sieć odwrotna do sieci dwuwymiarowej (czyli nieskończenie cienkiego kryształu) może być rozumiana jako sieć złożona z linii prostych prostopadłych do powierzchni kryształu przesywających ją w punktach dwuwymiarowej sieci odwrotnej. Stosując warunek Bragga do tak rozumianej sieci odwrotnej wyjaśnić dlaczego powyżej pewnej krytycznej długości wektora falowego fali padającej $\mathbf{k}_0$ zawsze wystąpią refleksy. Ile wynosi krytyczna wartość k_0 dla powierzchni (001) miedzi o stałej sieci a ?