

הצבר הגרנד-קנוני / גז ואן דר ואלס

אמיר בר

23 במאי 2013

1 הצבר הגרנד קנוני

1.1 הקדמה

ראינו בשעורים ותרגולים הקודמים שמעבר מהצבר המיקרו-קנוני לקנוני, מעבר למשמעות הפיסיקלית שלו (חיבור המערכת לאמבט חום), מאפשר לעיתים פתרון קל יותר של בעיות. בתרגיל זה נראה שזה המצב גם ביחסית בין הצבר הקנוני לגרנד קנוני, ונתרגל מעט את מושג הפוטנציאל הכימי

1.2 מרכזי ספיחה

נדמיון מערכת של M מרכזי ספיחה (נייחים) על משטח, אשר כל אחד מהם יכול להיות מאוכלס לכל היותר במולקולת גז יחידה. כאשר מרכז ספיחה מאוכלס האנרגיה שלו היא $-\epsilon$ וכאשר הוא ריק היא 0. בנפח V מעל המשטח יש בסך הכל N מולקולות גז אידאלי. נרצה לחשב מה יהיה האכלוס הממוצע של מרכזי ספיחה.

1.2.1 חישוב קנוני

ראשית ננסה לחשב בצבר הקנוני עבור המערכת כולה. פונקציית החלוקה הקנונית עבור המערכת היא

$$Q(N) = \sum_{n=0}^{\min(M,N)} \binom{M}{n} e^{\beta \epsilon n} Q_{id}(N-n) \quad (1)$$

כאשר $Q_{id}(k)$ היא פונקציית החלוקה הקנונית של גז אידאלי עם k חלקיקים, הנתונה על ידי

$$Q_{id}(k) = \frac{1}{k!} \left(\frac{V}{\lambda_T^3} \right)^k \quad (2)$$

כאשר נציב את ביטוי (2) נקבל

$$\begin{aligned} Q(N) &= \sum_{n=0}^{\min(M,N)} \binom{M}{n} e^{\beta \epsilon n} Q_{id}(N-n) \\ &= \sum_{n=0}^{\min(M,N)} \binom{M}{n} e^{\beta \epsilon n} \frac{1}{(N-n)!} \left(\frac{V}{\lambda_T^3} \right)^{N-n} \end{aligned} \quad (3)$$

לא ניתן לחשב ביטוי זה במדויק. הדרך להתקדם היא להעריך את הסכום לפי האיבר המקסימלי שלו. במקום זאת, נעבור לצבר הגרנד קנוני

1.2.2 חישוב גרנד קנוני

לפי הגדרה, פונקציית החלוקה הגרנד קנונית נתונה על ידי

$$\begin{aligned} \mathcal{L} &= \sum_{N=0}^{\infty} Q(N) z^N \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} z^N \sum_{n=0}^{\min(M,N)} \binom{M}{n} e^{\beta \epsilon n} \frac{1}{(N-n)!} \left(\frac{V}{\lambda_T^3} \right)^{N-n} \\ &= \sum_{n=0}^M \sum_{N=n}^{\infty} z^N \binom{M}{n} e^{\beta \epsilon n} \frac{1}{(N-n)!} \left(\frac{V}{\lambda_T^3} \right)^{N-n} \end{aligned} \quad (4)$$

כאשר החלפנו את סדר הסכימה. נגדיר משתנה $k = N - n$ ואז

$$\begin{aligned}\mathcal{L} &= \sum_{n=0}^M \binom{M}{n} z^n e^{\beta \epsilon n} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} z^k \left(\frac{V}{\lambda_T^3} \right)^k \\ &= (1 + e^{\beta \epsilon} z)^M \exp \left(\frac{Vz}{\lambda_T^3} \right)\end{aligned}\quad (5)$$

מספר חלקיקי הגז הכולל ניתן על ידי

$$\begin{aligned}N &= \frac{\partial \log \mathcal{L}}{\partial \log z} \\ &= M \frac{e^{\beta \epsilon} z}{1 + e^{\beta \epsilon} z} + \frac{Vz}{\lambda_T^3} \Rightarrow\end{aligned}\quad (6)$$

ואילו מספר חלקיקי הגז הספוחים על ידי

$$\begin{aligned}N_1 &= \frac{\partial \log \mathcal{L}}{\partial (\beta \epsilon)} \\ &= M \frac{e^{\beta \epsilon} z}{1 + e^{\beta \epsilon} z}\end{aligned}\quad (7)$$

$$= N - \frac{Vz}{\lambda_T^3}\quad (8)$$

לכן מצד אחד

$$z = \frac{N_1}{(M - N_1) e^{\beta \epsilon}}$$

ומצד שני

$$z = \frac{\lambda_T^3}{V} (N - N_1)$$

בהשוואת שני הביטויים נקבל

$$\frac{N_1}{M - N_1} e^{-\beta \epsilon} = \frac{\lambda_T^3 (N - N_1)}{V}\quad (9)$$

זו משוואה ריבועית עבור N_1 . האכלוס הממוצע של מרכז ספיחה אחד הוא N_1/M .

1.2.3 אנליזה

נארגן מחדש את המשוואה ונקבל

$$\frac{N_1}{(M - N_1)(N - N_1)} = \frac{\lambda_T^3}{V} e^{\beta \epsilon}\quad (10)$$

אפשר לראות שכאשר $T \rightarrow \infty$, $e^{\beta \epsilon} \rightarrow 1$ ו $\lambda_T \rightarrow 0$ ולכן $N_1 \rightarrow 0$, כלומר המערכת מעדיפה שהגז יהיה חופשי, מכיוון שהאנרגיה גבוהה יותר כך. לעומת זאת כאשר $T \rightarrow 0$, צד ימין של המשוואה מתבדר, מה שאומר ש $N_1 \rightarrow \min(M, N)$. לבסוף, אפשר לראות שגם ההתנהגות כפונקציה של V היא אינטואיטיבית - כאשר V גדל N_1 קטן.

1.3 התייחסות כשתי מערכות

פונקציית החלוקה הגרנד קנונית (5) היא מכפלה של פונקציות החלוקה הגרנד קנוניות של שתי תתי המערכות - הגז החופשי והגז הספוח. במקום לחשב את פונקציית החלוקה עבור המערכת כולה, אנחנו יכולים להתייחס לכל תת מערכת בנפרד, ולבסוף לדרוש שיוויון של פוטנציילים כימיים כתנאי שיווי המשקל. כדי להתאמן עוד קצת בחישוב בצברים שונים, הבה נחזור על החישוב מנקודת מבט זו כאשר את הגז החופשי אנחנו מחשבים בצבר הגרנד קנוני אבל את הגז הספוח אנחנו מחשבים בצבר הקנוני. נניח שיש N_1 חלקיקים ספוחים, ואז פונקציית החלוקה הקנונית של הגז הספוח היא

$$\mathcal{Q}_1(N_1) = \binom{M}{N_1} e^{\beta \epsilon N_1}\quad (11)$$

עבור הגז החופשי פונקציית החלוקה הגרנד קנונית נתונה על ידי

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_2 &= \sum_{k=0}^{\infty} Q_{id}(k) z_2^k \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \left(\frac{V}{\lambda_T^3} \right)^k z_2^k \\ &= \exp \left[\frac{V z_2}{\lambda_T^3} \right] \end{aligned} \quad (12)$$

מספר המולקולות הממוצע בגז החופשי הוא

$$N_2 = \frac{V z_2}{\lambda_T^3} \quad (13)$$

סך כל המולקולות הוא N ולכן נדרוש $N = N_1 + N_2$, כלומר $N_2 = N - N_1$. בנוסף, מכיוון שה"מערכות" השונות (הגז החופשי והמולקולות הספוחות) יכולים להחליף חלקיקים, שיווי המשקל יתקבל כאשר הפוטנציאלים הכימיים שווים. הפוטנציאל הכימי של הגז הספוח הוא

$$\beta \mu_1 = -\frac{\partial \log Q_1}{\partial N_1} = -\beta \epsilon + \log \left(\frac{N_1}{M - N_1} \right) \quad (14)$$

השוואת הפוטנציאלים הכימיים משמעותה $z_2 = e^{\beta \mu_1}$ ובהצבה במשוואה (13) מקבלים

$$N - N_1 = \frac{N_1}{M - N_1} \frac{V}{\lambda_T^3} e^{-\beta \epsilon}$$

וארגון מחדש מוביל למשוואה (9)

1.3.1 פוטנציאל כימי כאנרגיה

ניתן לראות שהפוטנציאל הכימי של הגז הספוח מורכב מרכיב אנטרופי $k_B T \log \left(\frac{N_1}{M - N_1} \right)$ ומהפרש האנרגיה הפוטנציאלית בין מולקולה ספוחה למולקולה חופשית. במקרה זה, בו יש מחיר אנרגטי נתון למעבר בין תת המערכות, אפשר לחשב את הפוטנציאלים הכימיים של כל מערכת בפני עצמה, במקרה שלנו

$$\mu_1 = k_B T \log \left(\frac{N_1}{M - N_1} \right) \quad (15)$$

$$\mu_2 = k_B T \log z_2 \quad (16)$$

ולדרוש

$$\mu_2 = \mu_1 - \epsilon$$

וניתן לראות שהתוצאה היתה זהה.

2 מספר הערות על גז ואן דר ואלס

משוואת המצב של ואן דר ואלס

$$\left(P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = k_B T \quad (17)$$

מהווה תיקון למשוואת הגז האידיאלי המתאים באופן סביר למציאות, אבל העניין העיקרי שלנו בה הוא בהיותה מודל פשוט שבו אפשר לזהות מעבר פאזה. בתרגיל הבית תחשבו את נקודת מעבר הפאזה, ובחלק זה של התרגול נדבר מעט על המשמעות של מעבר הפאזה.

2.1 קומפרסביליות בנקודת המעבר

בטמפרטורת המעבר T_c , לפונקציה $P(v)$ יש נקודת פיתול, כלומר נקודה שבה $P'(v) = P''(v) = 0$. מהקשר $\frac{\partial P}{\partial v} = 0$ אנו לומדים כי בנקודה זו הקומפרסביליות $\frac{\partial v}{\partial P}$ מתבדרת. המשמעות הפיזיקלית היא ששינוי קטן בלחץ גורר שינוי גדול בנפח. זה קורה כי בנקודה זו החומר הופך מגז (בעל נפח גדול יותר) לנוזל (בעל נפח קטן). למעשה, הנקודה הקריטית היא הטמפרטורה בה מתחיל ההבדל בין נוזל וגז. בטמפרטורה גבוהה יותר, אין מעבר צבירה בין מצבים אלה, אלא השינוי הוא רציף.

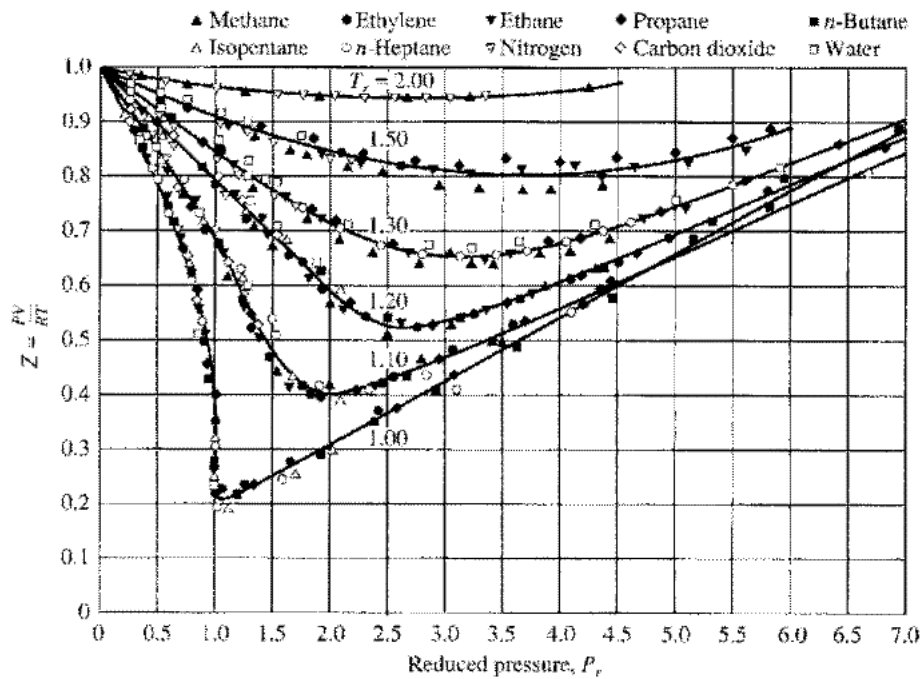


Figure 1.9. The Compression Factor as a Function of Reduced Pressure and Reduced Temperature for a Number of Gases. This figure shows the extent to which 10 substances obey the law of corresponding states. From G. S. *Ind. Eng. Chem.* **38**, 803 (1946). Used by permission of the copyright holder.

איור 1: לקוח מהאתר <http://people.cst.cmich.edu/teckl1mm/PChemI/Chm351Ch1-Ch2F01.htm>

2.2 מצבים תואמים

אם נסמן את נקודת הפיתול ב v_c ו $P_c = P(v_c)$ (אותם תחשבו בתרגיל) ונמדוד טמפרטורה, נפח ולחץ ביחידות של הגדלים הקריטיים T_c , P_c ו v_c בהתאמה (גדלים אלה שונים בין גזים שונים), נקבל שגזים שונים יתנהגו בצורה דומה, כפי שאפשר לראות באיור 1. אפשר להבין התנהגות זו אם מציבים במשוואת המצב של ואן דר ואלס את הגדלים המנוורמלים, $\tau \equiv \frac{T}{T_c}$, $\theta = \frac{v}{v_c}$ ו $\pi \equiv \frac{P}{P_c}$. אז נקבל את המשוואה

$$\left(\pi + \frac{3}{\theta^2}\right) \left(\theta - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\tau \quad (18)$$

במשוואה זו מופיעים רק קבועים מספריים (ולא a , b) ולכן גזים שונים עם ערכי פרמטרים שונים יקיימו את אותה משוואה.