

Hertentamen Statistische Thermodynamica MS&T – 26/8/09

Vraag 1. Toestandssom

De toestandssom van een systeem is in het algemeen gegeven door de volgende uitdrukking:

$$Z(T, V, N) = \sum_i e^{-E_i/k_B T}.$$

- Hoe is de toestandssom gerelateerd aan de Helmholtz vrije energie F ?
- Leg uit waarom het in het algemeen moeilijk is de toestandssom exact te bepalen.

We beschouwen in de rest van de opgave als voorbeeld een systeem dat bestaat uit één molecuul met drie interne toestanden (aangeduid als "0", "1" en "2") waarmee een energie gemoeid is van $E_0 = 0$ eV, $E_1 = 0.040$ eV, en $E_2 = 0.050$ eV.

- Bereken de temperatuur waarbij de (totale) kinetische energie van het molecuul gelijk is aan het energieverschil tussen de grondtoestand en toestand "1".

[Ter herinnering: $U_{\text{kin},x} = \frac{1}{2} k_B T$].

- Bereken de drie waarschijnlijkheden (P_0 , P_1 en P_2) om het molecuul aan te treffen in de drie mogelijke interne toestanden bij kamertemperatuur ($T = 298$ K).

[$k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K; 1 eV = 1.6×10^{-19} J].

- Bereken nu de *gemiddelde energie*, \bar{E} , van het molecuul bij kamertemperatuur.
- Welke waarde verwacht je voor de gemiddelde energie van het molecuul bij (i) hele lage temperaturen, (ii) hele hoge temperaturen? Licht je antwoord toe.

Vraag 2. van der Waals gas

De Helmholtz vrije energie $F(T, V, N)$ is gedefiniëerd als $F = U - TS$. De differentiaalvorm voor de Helmholtz vrije energie geeft aan hoe deze verandert bij een kleine variatie in T , V of N :

$$dF = -S dT - p dV + \mu dN.$$

In het van der Waals model is de Helmholtz vrije energie gegeven door

$$F_{\text{vdW}} = -N k_B T \left[\ln(V/N - b) - \ln(\Lambda^3) + 1 \right] - a \frac{N^2}{V}.$$

- Bepaal de druk in een van der Waals gas (herschrijf de gevonden uitdrukking voor p in termen van de dichtheid ρ).
- Bepaal de chemische potentiaal in een *ideaal gas* (niet van der Waals gas!).
- Geef de viriaalreeks voor de druk.
- Voor wat voor soort systemen is de viriaalreeks relevant? Kies één uit het volgende rijtje: ideale gassen, verdunde gassen, vloeistoffen, vaste stoffen.

Uit de viriaalreeks voor een van der Waals gas kan men afleiden dat de tweede viriaalcoëfficiënt voor een van der Waals gas wordt gegeven door:

$$B_{\text{vdW}}(T) = b - \frac{a}{k_B T}.$$

- Geef een moleculaire interpretatie van de van der Waals parameters a en b .
- Geef de fysische reden waarom bij hoge temperaturen de invloed van de waarde van a op de tweede viriaalcoëfficiënt afneemt.

Vraag 3. Interacties in vloeistoffen en gassen

a. De beschrijving van interacties is een belangrijk onderdeel van de Statistische Thermodynamica. Een aantal interacties die we zijn tegengekomen:

- Chemische binding.
- van der Waals.
- Coulomb.
- Electrostatisch.
- Depletie.
- Hydrofoob.

Bij iedere interactie behoren twee uit de volgende lijst met kenmerken:

afscherming, crowding, fluctuaties, korte dracht, lading, lange dracht, Lennard-Jones, osmotische druk, self-assembly, sterke interactie, quantummechanica, zeep.

Geef voor iedere interactie aan welke twee kenmerken daar het beste bijhoren (gebruik ieder kenmerk precies één maal).

b. De Boltzmann factor kunnen we zien als een van de fundamentele ingrediënten van de Statistische Thermodynamica. Behalve als onderdeel van de toestandssom, zijn we de Boltzmann factor een aantal malen tegengekomen:

- Maxwell's snelheidsverdeling.
- Barometrische hoogteverdeling.
- Correlatiefunctie voor een verdund gas.
- Ionen rond een geladen oppervlak.

Geef van elk van deze situaties aan in welke vorm we de Boltzmann factor zijn tegengekomen (mag in woorden en/of formules) en geef aan welke energie in het geding is.

Vraag 4. Tweede viriaalcoëfficiënt

Op het college is de volgende formule afgeleid voor de tweede viriaalcoëfficiënt in termen van de interactiepotentiaal:

$$B(T) = 2\pi \int_0^{\infty} dr r^2 [1 - e^{-U(r)/k_B T}] .$$

We beschouwen een model waarin de interactiepotentiaal tussen de moleculen wordt gegeven door de volgende uitdrukking:

$$U(r) = \begin{cases} -\varepsilon & 0 < r < \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases}$$

- Schets deze potentiaal in een figuur (neem $\varepsilon > 0$).
- Wat verwacht je dat de waarde is van de tweede viriaalcoëfficiënt wanneer $\varepsilon = 0$? Licht je antwoord toe.
- Bepaal voor deze potentiaal de tweede viriaalcoëfficiënt $B(T)$.
- Wanneer de energie ε klein is vergeleken met $k_B T$, kunnen we de volgende benadering maken: $\exp(\varepsilon/k_B T) \approx 1 + \varepsilon/k_B T$. Vergelijk de uitdrukking voor $B(T)$ gevonden in c met de uitdrukking voor de tweede viriaalcoëfficiënt in een van der Waals vloeistof:

$$B_{vdW}(T) = b - \frac{a}{k_B T} .$$

Druk voor dit model de van der Waals parameters a en b uit in σ en ε .

