

Tentamen Statistische Thermodynamica MST – 29/6/2012

Vraag 1. Isotherme compressie van een ideaal gas

De eerste hoofdwet van de thermodynamica zegt dat:

$$\Delta U = q + w,$$

waarbij w , de arbeid verricht op het systeem, voor een infinitesimale verandering van het volume wordt gegeven door

$$w = -p_{\text{ex}} dV.$$

Voor een reversibel proces geldt bovendien dat $p_{\text{ex}} = p$, de druk binnenin het systeem. Verder is gegeven dat voor een (infinitesimale) isotherme verandering, de verandering van de entropie wordt gegeven door:

$$dS = \frac{q_{\text{rev}}}{T}.$$

a. Het begrip entropie is een van de kernbegrippen in de Statistische Thermodynamica. Onder welke omstandigheden geldt dat de entropie in ieder spontaan proces zal toenemen? Kies drie grootheden uit het volgende rijtje die dan constant moeten worden gehouden: $p, V, U, S, T, \mu, N, F, \Omega, G, c_p, c_v$.

We beschouwen in de rest van deze opgave het proces waarin 3.00 mol van een ideaal gas een isotherme compressie ondergaat bij $T = 300 \text{ K}$ van toestand 1, met $V_1 = 3 \text{ m}^3$, naar toestand 2, met $V_2 = 1 \text{ m}^3$.

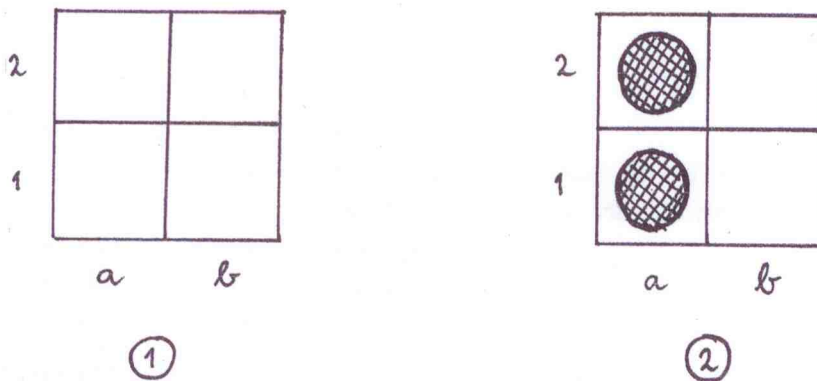
- Leg uit waarom voor een ideaal gas $\Delta U = 0$ wanneer de compressie op *isotherme* wijze wordt uitgevoerd.
- Bereken w en q als de isotherme compressie op reversibele wijze plaatsvindt.
- Bereken ΔS als de isotherme compressie op reversibele wijze plaatsvindt.
- Bereken w en q als de isotherme compressie plaatsvindt door plotsklaps de druk van p_1 naar p_2 te verlagen.
- Bereken nu ook ΔS als de isotherme compressie plaatsvindt door plotsklaps de druk van p_1 naar p_2 te verlagen. Licht je antwoord toe.

Vraag 2. Toestandssom

Voor een systeem dat bestaat uit N gelijke moleculen in een volume V bij temperatuur T is de toestandssom (partition function) gegeven door de volgende formule

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

- Leg uit waar het symbool i voor staat in bovenstaande formule.
- Hoe is de toestandssom gerelateerd aan de Helmholtz vrije energie F ?



We beschouwen nu een systeem van twee moleculen ($N=2$) op een twee-dimensionaal rooster met 4 mogelijke posities (zie figuur 1). Gegeven is dat de moleculen niet op dezelfde positie kunnen zitten. Verder is gegeven dat wanneer de twee moleculen naast elkaar zitten (horizontaal of verticaal) de (interactie) energie gelijk is aan: $E = \Delta E$. Als ze diagonaal van elkaar zitten is er géén energieverval: $E=0$.

- Bepaal voor dit systeem een formule voor de toestandssom Z in termen van ΔE .
- Laat zien dat de kans P_1 dat de twee moleculen in de configuratie zitten van figuur 2 (moleculen op posities a1 en a2), gelijk is aan

$$P_1 = \frac{1}{2} (2 + e^{\Delta E/k_B T})^{-1}.$$

e. Als we nu $\Delta E = 0.0100$ eV nemen, bereken de gemiddelde energie, \bar{E} , van het systeem bij kamertemperatuur in drie decimalen nauwkeurig.

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

f. Als we weer $\Delta E = 0.0100$ eV nemen, bereken de temperatuur T^* waarbij de kans dat de twee moleculen diagonaal van elkaar zitten precies 50 % is.

g. Zonder de berekening expliciet uit te voeren, wat verwacht je dat de gemiddelde energie, \bar{E} , is bij hele hoge temperaturen?

Vraag 3. Toestandsvergelijking

In het college zijn een aantal (modellen voor) toestandsvergelijkingen aan bod gekomen. Drie voorbeelden:

$$1: p = \frac{k_B T}{1/\rho - b} - a \rho^2,$$

$$2: p = \rho k_B T - \frac{2\pi}{3} \rho^2 \int_0^\infty dr r^3 U'(r) g(r),$$

$$3: p = \rho k_B T + B(T) k_B T \rho^2 + C(T) k_B T \rho^3 + \dots$$

a. Voor toestandsvergelijking 1:

- geef aan of deze exact is of een benadering
- geef aan voor wat voor soort systemen deze geldig is (kies één uit het volgende rijtje: ideale gassen, verdunde gassen, vloeistoffen, gassen en vloeistoffen, vaste stoffen)
- geef de dimensie van de parameters a en b
- geef de fysische achtergrond van de parameters a en b

b. Voor toestandsvergelijking 2:

- geef aan of deze exact is of een benadering
- geef aan voor wat voor soort systemen deze geldig is (kies één uit het volgende rijtje: ideale gassen, verdunde gassen, vloeistoffen, gassen en vloeistoffen, vaste stoffen)
- geef de definitie van de functie $g(r)$

c. Voor toestandsvergelijking 3:

- geef aan of deze exact is of een benadering
- geef aan voor wat voor soort systemen deze geldig is (kies één uit het volgende rijtje: ideale gassen, verdunde gassen, vloeistoffen, gassen en vloeistoffen, vaste stoffen)
- geef de dimensie van de functie $B(T)$
- schets in een figuur hoe $B(T)$ in het algemeen afhangt van $1/T$

Vraag 4. Energie U

In niet ideale-gassen en vloeistoffen kunnen we de energie U (per volume) uitdrukken in termen van de interactiepotentiaal:

$$\frac{U}{V} = \frac{3}{2} \rho k_B T + 2\pi \rho^2 \int_0^{\infty} dr r^2 U(r) g(r).$$

- Wat is de fysische achtergrond van de eerste term in deze formule?
- Hoe is de functie $g(r)$ gedefiniëerd?

We zullen in het vervolg aannemen dat:

$$g(r) = \begin{cases} 0 & 0 < r < \sigma \\ 1 & r > \sigma \end{cases}$$

waarbij σ de diameter is van het molecuul.

Verder nemen we aan dat de interactiepotentiaal tussen de moleculen wordt gegeven door de volgende vorm:

$$U(r) = \begin{cases} -\varepsilon & 0 < r < \sigma \\ -\varepsilon (\sigma/r)^6 & r > \sigma \end{cases}$$

- Schets in een figuur de vorm van deze interactiepotentiaal als functie van r (neem $\varepsilon > 0$). Let in het bijzonder op de betekenis van σ en ε in dit figuur.
- Kun je iets zeggen over de fysische reden om $-\varepsilon (\sigma/r)^6$ voor het attractieve gedeelte van de interactiepotentiaal te nemen?
- Bepaal nu voor deze interactiepotentiaal een formule voor de energie U (per volume).

