

# Tentamen Statistische Thermodynamica

Donderdag 12 maart 2020 - Universitair Sportcentrum - 13.00-15.00

- Vermeld duidelijk leesbaar op ieder ingeleverd vel **naam**, Leids en Delfts **studentnummer** en LST of MST.
- Je mag alleen gebruik maken van een eenvoudige rekenmachine (geen **grafische** rekenmachine).
- Eindantwoorden alleen tellen niet. Alleen ja of nee levert geen punten op. Een goede motivatie en/of berekening is altijd noodzakelijk.
- Let op: dit tentamen duurt **twee** uur

**Dit tentamen bestaat uit vier opgaven:**

---

## 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:

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

De differentiaalvorm voor de Helmholtz vrije energie  $F = U - TS$  is gegeven door:

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

We beschouwen het proces waarin 3.00 mol van een ideaal gas een isotherme compressie ondergaat bij  $T = 300$  K van toestand 1, met  $V_1 = 3$  m<sup>3</sup>, naar toestand 2, met  $V_2 = 2$  m<sup>3</sup>. [ $R = 8.31$  J / (mol K)]

- a. Beargumenteer waarom voor dit proces  $\Delta U = 0$  wanneer de compressie van het ideale gas op *isotherme* wijze wordt uitgevoerd.
- b. Bereken  $w$  en  $q$  als de isotherme compressie op reversibele wijze plaatsvindt.
- c. Bereken  $\Delta S$  als de isotherme compressie op reversibele wijze plaatsvindt.
- d. Bereken  $w$  en  $q$  als de isotherme compressie plaatsvindt door plotsklaps de druk van  $p_1$  naar  $p_2$  te verhogen.
- e. Bereken nu ook  $\Delta S$  als de isotherme compressie plaatsvindt door plotsklaps de druk van  $p_1$  naar  $p_2$  te verhogen. Licht je antwoord toe.

## Vraag 2. Fundamenten van de Statistische Thermodynamica

We beschouwen een systeem van  $N$  moleculen in een volume  $V$  en temperatuur  $T$ .

- Hoe is de toestandssom van dit systeem gedefiniëerd? Geef een formule en leg uit wat de verschillende grootheden in de formule betekenen.
- Hoe kan je de Helmholtz vrije energie bepalen uit de toestandssom?
- Voor dit systeem, waarom is de Helmholtz vrije energie zo bijzonder (in vergelijking met de Gibbs vrije energie of de Grand vrije energie)?

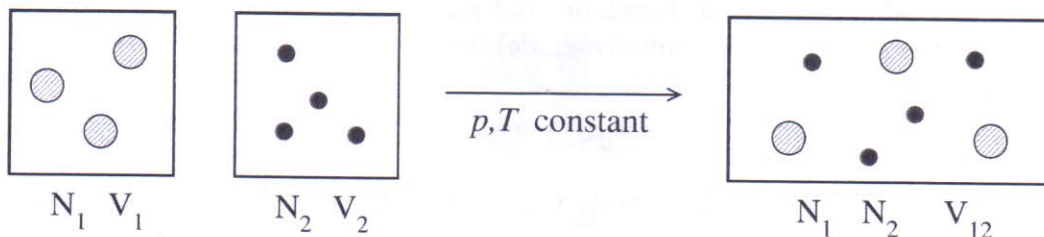
In het van der Waals model is de Helmholtz vrije energie gegeven als:

$$F_{\text{vdW}} = -N k_B T \ln \left( \frac{V - Nb}{N \Lambda^3} \right) - N k_B T - a \frac{N^2}{V},$$

waarbij de de Broglie golflengte  $\Lambda = \left( \frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{1/2}$ .

- Geef de fysische achtergrond van de van der Waals parameters  $a$  en  $b$ .
- Bepaal de toestandsvergelijking voor de druk  $p_{\text{vdW}}$  in een van der Waals gas (herschrijf je antwoord in termen van de deeltjesdichtheid  $\rho = N/V$ ).

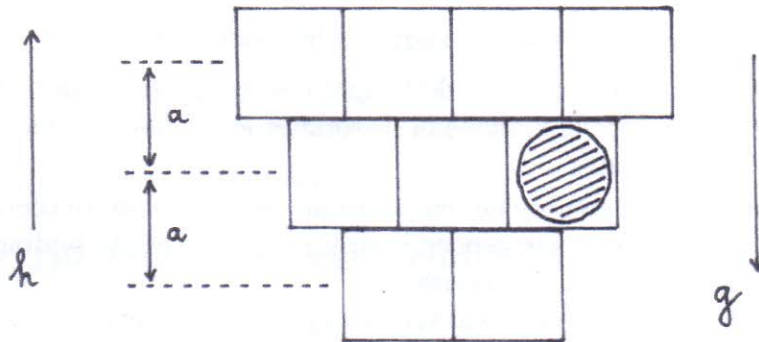
We beschouwen het mengen van twee *ideale* gassen. Het ene ideale gas bestaat uit  $N_1$  moleculen met massa  $m_1$  in een volume  $V_1$  met vrije energie  $F_1$  en het andere ideale gas bestaat uit  $N_2$  moleculen met massa  $m_2$  in een volume  $V_2$  met vrije energie  $F_2$ . De twee ideale gassen worden gemengd bij *constante druk en temperatuur*. Het resultaat is een ideaal gas-mengsel met een volume  $V_{12}$  (zie figuur).



- Wat is de vrije energie  $F_{12}$  van dit mengsel?
- Het blijkt dat de vrije energie afneemt in dit proces, d.w.z.  $F_{12} - F_1 - F_2 < 0$ . Wat is de fysische achtergrond die ten grondslag ligt aan deze daling? Licht je antwoord toe en betrek het energieverval  $\Delta U = U_{12} - U_1 - U_2$  in je antwoord.

### Vraag 3. Toestandssom

We beschouwen een systeem betaande uit één molecuul op een rooster met 9 mogelijke posities in een zwaartekrachtsveld (zie figuur). Vanwege het zwaartekrachtsveld heeft het molecuul een zwaartekrachtsenergie  $\varepsilon = m g h$ .



- Bepaal voor dit systeem een formule voor de toestandssom  $Z$  en herschrijf het resultaat in termen van  $x = \exp(-m g a / k_B T)$ .
- Bepaal (in termen van  $x$ ) de volgende drie kansen:  
 $P_0$  = kans dat het molecuul zich op een van de laagste posities bevindt,  
 $P_1$  = kans dat het molecuul zich op een van de middelste posities bevindt,  
 $P_2$  = kans dat het molecuul zich op een van de hoogste posities bevindt.
- Bepaal (een formule voor) de gemiddelde hoogte  $\bar{h}$  van het molecuul in dit systeem.
- Voor een (oneindig) hoge temperatuur, wat verwacht je dat de gemiddelde hoogte  $\bar{h}$  is van een molecuul in dit systeem? Licht je antwoord toe.
- Bepaal (een formule voor) de temperatuur  $T^*$  waarvoor de kans dat het molecuul zich op een van de hoogste posities bevindt gelijk is aan de kans dat het zich op een van de laagste posities bevindt.



#### Vraag 4. Interne vrijheidsgraden en de evenwichtsconstante

We beschouwen de rotatietoestandssom  $z_{\text{rot}}$  van een enkel staafvormig molecuul. Gegeven is dat iedere rotatietoestand wordt gekarakteriseerd door twee quantumgetallen  $J = 0, 1, 2, \dots$  en  $m_J = -J, -J + 1, \dots, J - 1, J$ . De bijbehorende energie is gegeven door:

$$\varepsilon = k_B \Theta J(J + 1).$$

waarbij  $\Theta$  een constante is die alleen afhangt van het soort molecuul.

- Voor lage temperaturen zijn alleen de laagste energieniveau's van belang. Geef in dat geval de eerste drie bijdrages aan de rotatietoestandssom behorende bij de laagste drie energieniveau's.
- Met welke grootte moeten we de temperatuur vergelijken om te concluderen of de temperatuur inderdaad laag genoeg is en we alleen de eerste bijdrages aan de rotatietoestandssom kunnen beschouwen?
- Op grond van de equipartitiewet, wat verwacht je dat de *gemiddelde* rotatieenergie is van een staafvormig molecuul bij **hoge** temperaturen (de klassieke limiet)? Licht je antwoord toe. En voor niet-staafvormige moleculen?

We beschouwen de bepaling van de evenwichtsconstante voor de dissociatiereactie  $A_2 \leftrightarrow 2A$ . We zullen aannemen dat de rotatie en vibratie vrijheidsgraden kunnen worden verwaarloosd voor zowel molecuulsoort  $A$  als molecuulsoort  $A_2$ . Verder nemen we aan dat beide moleculen in de elektronische grondtoestand verkeren met ontarding  $g_A$  en  $g_{A_2}$ . De evenwichtsconstante is dan gegeven door

$$K = \frac{(z_A/V)^2}{(z_{A_2}/V)},$$

met

$$z = z_{\text{trans}} z_{\text{el}} = \frac{V}{\Lambda^3} z_{\text{el}}.$$

Verder is gegeven dat de dissociatie-energie gelijk is aan  $D$  en dat de massa van een enkel molecuul  $A$  gelijk is aan  $m$ .

- Maak een nette schets van de interactiepotentiaal  $U(r)$  als functie van de afstand tussen twee moleculen  $A$  en geef aan welke afstand overeenkomt met  $A_2$  en welke met  $2A$ . Geef het nulpunt van de energie aan en de dissociatie-energie  $D$ .
- Geef een uitdrukking voor  $z_A$  en  $z_{A_2}$  (schrijf  $\Lambda$  uit) en bepaal tenslotte een uitdrukking voor de evenwichtsconstante.