

Tentamen Statistische Thermodynamica

Vrijdag 5 maart 2021 - Universitair Sportcentrum - 9.00-11.00

- 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 vijf opgaven:

Vraag 1. Fundamenten van de Statistische Thermodynamica (8p)

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

- (3p) Hoe is de toestandssom van dit systeem gedefiniëerd? Geef een formule en leg uit wat de verschillende grootheden in de formule betekenen.
- De differentiaalvorm voor de *Helmholtz* vrije energie $F = U - TS$ is gegeven door:

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

- (2p) Hoe kan je de Helmholtz vrije energie bepalen uit de toestandssom?
- (3p) Voor dit systeem, waarom is de Helmholtz vrije energie zo bijzonder (in vergelijking met de Gibbs vrije energie of de Grand vrije energie)?

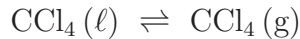
Vraag 2. Interne vrijheidsgraden (7p)

Er wordt in het college gesproken over een ideaal gas zonder interne vrijheidsgraden en een ideaal gas met interne vrijheidsgraden.

- (3p) Geef minimaal drie voorbeelden van interne vrijheidsgraden.
- (4p) Zonder gebruik te maken van microscopische technieken, op welke experimentele manier zou je de aanwezigheid van interne vrijheidsgraden kunnen onderzoeken? Hoe zou je daarbij kunnen zien of een molecuul staafvormig is of meer ruimtelijk verdeeld?

Vraag 3. Bepaling van het kookpunt (8p)

De temperatuur waarbij het volgende proces in evenwicht is bij $p = 1$ bar is het kookpunt van tetrachloride:



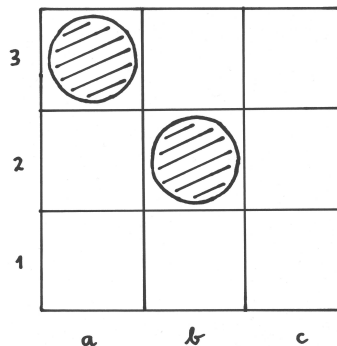
Gegeven zijn de volgende waarden bij kamertemperatuur ($T = 298$ K):

	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J / (mol K))
$\text{CCl}_4(\text{g})$	-106.7	-64.0	309.4
$\text{CCl}_4(\ell)$	-139.3	-68.6	214.4

- (2p) Bij $T = 298$ K, is CCl_4 vloeibaar of gasvormig? Licht je antwoord toe.
- (2p) Deze reactie is entropisch gunstig. Waarom is een gas entropisch gunstiger dan een vloeistof bij gelijke druk en temperatuur?
- (2p) Bereken het kookpunt.
(2p) Welke aannames heb je gemaakt bij deze berekening?

Vraag 4. Toestandssom (9p)

We beschouwen een systeem van twee identieke moleculen ($N = 2$) op een tweedimensionaal rooster met 3×3 mogelijke posities. Er is geen repulsieve interactie tussen de moleculen maar wel aantrekking. Wanneer de twee moleculen op dezelfde positie zitten dan is er een energiewinst van $-\varepsilon$ met $\varepsilon > 0$.



- (3p) Bepaal voor dit systeem een formule voor de toestandssom Z .
- (3p) Wat is de gemiddelde energie voor dit systeem? Geef een formule.
- (3p) Bij welke temperatuur is de kans dat de twee moleculen wel of niet op dezelfde positie zitten gelijk aan 50%? Geef een formule.

Vraag 5. Barometrische hoogteverdeling (16p)

We beschouwen de verdeling van een ideaal gas in een zwaartekrachtsveld. De moleculen in het ideale gas hebben een massa m en een zwaartkrachtsenergie $\varepsilon = mgh$ waarbij h de hoogte is van het molecuul boven het aardoppervlak. De dichtheid van moleculen noemen we $\rho(h)$ en de dichtheid van moleculen op hoogte $h = 0$ (aardoppervlak) noemen we $\rho(0) = \rho_0$. We nemen verder aan dat de temperatuur op iedere hoogte gelijk is aan $T = 298$ K.

- a. (2p) Het is duidelijk dat de moleculen de laagste energie hebben op het aardoppervlak. Waarom zullen dan relatief de meeste maar niet **alle** moleculen zich op het aardoppervlak bevinden?
- b. (4p) Bepaal een formule voor de hoogteverdeling $\rho(h)$. Welke fundamentele wet heb je hierbij gebruikt?
- c. (3p) Maak een nette schets van de in (b) gevonden verdeling en geef aan welke grootte de lengteschaal op de x -as (de hoogte h) bepaalt.
- d. (2p) De kans(dichtheid) $P(h)$ om een molecuul op hoogte h aan te treffen is evenredig met de hoogteverdeling $\rho(h)$. De evenredigheidsconstante wordt bepaald door de voorwaarde dat

$$\int_0^{\infty} dh P(h) = 1.$$

Wat is de achtergrond van deze voorwaarde?

- e. (5p) Bepaal nu een uitdrukking voor $P(h)$ en voor de gemiddelde hoogte van een molecuul \bar{h} in het zwaartekrachtsveld.