

TENTAMEN

Thermodynamica en Statistische Fysica

(TN - 141002)

3 april 2007 09:00 - 12:30

- Het gebruik van het diktaat is **NIET** toegestaan.
- Zet op elk papier dat u inlevert uw *naam*.
- Begin iedere opgave bovenaan een *nieuwe* pagina.
- Vermeld bij ieder numeriek antwoord de *eenheid*.
- Het tentamen bestaat uit vier opgaven
- SUCCES!

Gegeven:

Gasconstante R	=	$8.3144 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
Boltzmann constante k_B	=	$1.3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Constante van Avogadro N_{Av}	=	$6.0220 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante van Planck h	=	$6.6262 \times 10^{-34} \text{ J s}$
massa waterstofatoom m_{H}	=	$1.6606 \times 10^{-27} \text{ kg}$
1 Angstrom	=	$1 \times 10^{-10} \text{ m}$
1 cal	=	4.1840 J

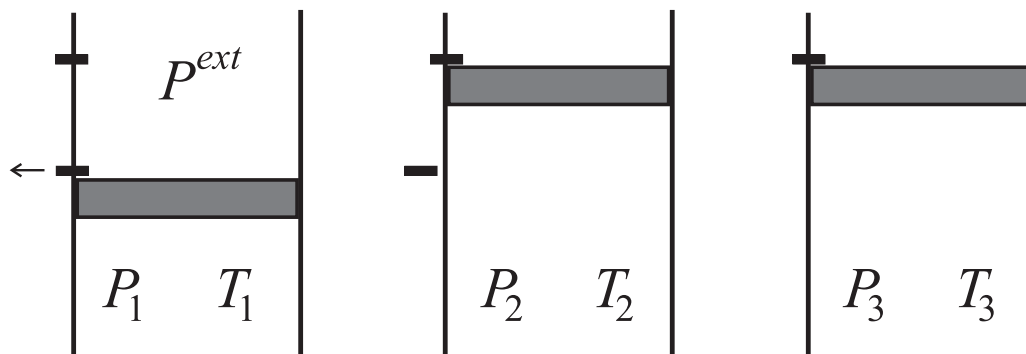
Opgave 1. Thermodynamica van een ideaal gas (20 punten)

Een systeem van 1 mol ideaal gas bevindt zich in een cilinder met een zuiger. De specifieke warmte bij constant volume van het gas wordt gegeven door $C_V = (3/2)R$. Initieel is het gas in evenwicht bij een temperatuur en druk van $T_1 = 300$ K en $P_1 = 10^5$ Pa. Er worden achtereenvolgens twee processen uitgevoerd (zie figuur):

(1 \rightarrow 2) We halen een palletje weg waardoor het gas irreversibel expandeert tegen een constante *buitendruk* van $P^{ext} = 0.2 \times 10^5$ Pa. De expansie wordt door middel van een tweede palletje gestopt als het volume 2 maal zijn oorspronkelijke waarde heeft bereikt. Het gas vindt hierna een nieuw evenwicht bij temperatuur $T_2 = T_1 = 300$ K en een druk $P_2 = \frac{1}{2}P_1 = 0.5 \times 10^5$ Pa.

(2 \rightarrow 3) Daarna koelen we het gas bij constant volume af van $T_2 = 300$ K naar $T_3 = 250$ K.

- Bereken de warmte Q die aan het systeem is toegevoerd, de arbeid w die op het systeem is uitgeoefend, en de energie toename ΔU van het systeem. Doe het bovengestane voor elk van de 2 processen apart en voor het complete proces.
- Bereken de enthalpie toename ΔH van het systeem voor elk van de 2 processen apart en voor het complete proces.
- Bereken de entropie toename ΔS van het systeem voor elk van de 2 processen apart en voor het complete proces.



Opgave 2. De Langmuir isotherm (25 punten)

In deze opgave beschouwen we een ideaal gas in evenwicht met een adsorberend oppervlak. Het adsorberende oppervlak heeft M adsorptie plaatsen. Hiervan zijn N_{ads} bezet.

a Laat zien dat het aantal realiseringsmogelijkheden wordt gegeven door

$$\Omega = \frac{M!}{N_{ads}!(M - N_{ads})!}$$

De energie van een geadsorbeerd deeltje is

$$\epsilon_{ads} = \epsilon_0 + \left(\frac{3}{2} + n_x + n_y + n_z\right)\hbar\omega$$

waarin n_x , n_y en n_z quantumgetallen zijn die ieder de waarde 0, 1, 2, ... kunnen zijn.

b Beredeneer dat de partitiefunctie luidt

$$Q = \frac{M!}{N_{ads}!(M - N_{ads})!} q^{N_{ads}}$$

Bereken q .

c Bereken de chemische potentiaal μ_{ads} .

d Bereken de chemische potentiaal van een ideaal gas van N deeltjes met temperatuur T en volume V . Gegeven:

$$q^t = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} V$$

e Het ideale gas is in evenwicht met het adsorberende oppervlak. Bereken de fractie N_{ads}/M als functie van temperatuur T en gasdruk P .

Gegeven:

- Stirling benadering: $\ln N! \approx N \ln N - N$, oftewel $N! \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N$
- $\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}$ mits $|x| < 1$.

Opgave 3. Een 1-dimensionale polymeer keten (25 punten)

In deze opgave beschouwen we de statistische mechanica van een 1-dimensionale polymeer keten, opgebouwd uit M opeenvolgende onrekbare segmenten van lengte l . Elk segment kan in de positieve of negatieve richting langs de x -as liggen, met andere woorden naar rechts of naar links ten opzichte van het eind van het vorige segment.

Voor een bepaalde configuratie duiden we het aantal segmenten naar rechts aan met N_+ en het aantal segmenten naar links met N_- . Voor het gemak laten we het eerste segment op positie $x = 0$ beginnen. We willen nu het *aantal mogelijke configuraties* berekenen waarvoor het eind van het laatste segment op positie $x = R$ ligt.

- a Maak een tekening van de situatie. Laat zien dat $N_+ = \frac{1}{2}(M + N)$ en $N_- = \frac{1}{2}(M - N)$, met $N = R/l$.
- b Maak aannemelijk dat het aantal verschillende configuraties, met het eind van het laatste segment op R , wordt gegeven door

$$\Omega(R) = \frac{M!}{N_+!N_-!}.$$

We nemen aan dat er verder geen energetische bijdragen zijn, $U = 0$, zodat de vrije energie bij een bepaalde afstand R tussen de uiteinden wordt gegeven door

$$A(R) = -TS(R) = -k_B T \ln \Omega(R).$$

De kracht $f(R)$ die tussen de twee uiteinden van de polymeer keten wordt uitgeoefend is

$$f(R) = -\frac{dA(R)}{dR}.$$

- c Laat zien dat voor grote M de kracht tussen de twee uiteinden wordt gegeven door (hint: gebruik de Stirling benadering; merk ook op dat $M = \text{constant}$ en $R = Nl$)

$$f(R) = \frac{k_B T}{2l} \ln \left(\frac{1 - \frac{R}{Ml}}{1 + \frac{R}{Ml}} \right)$$

en leg uit wat er gebeurt voor $R \rightarrow Ml$.

- d Voor kleine afstanden tussen de uiteinden, $R \ll Ml$, is de kracht $f(R)$ evenredig met de afstand. Dit komt overeen met een Hookse (harmonische) veer, $f(R) = -kR$. Laat zien dat de effectieve veerconstante k wordt gegeven door

$$k = \frac{k_B T}{Ml^2}$$

- e Bovenstaande polymeerketen staat model voor het gedrag van een rubber elastiekje. Beschrijf wat er gebeurt met de spanning in een elastiekje als je de twee uiteinden van het elastiekje tussen twee klemmen spant en de temperatuur verhoogt.

Gegeven:

- Taylor ontwikkeling: $\ln(1+x) \approx x - \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{3}x^3 - \dots$
- Stirling benadering: $\ln N! \approx N \ln N - N$.

Opgave 4. NO gas (30 punten)

In deze opgave beschouwen we een ideaal gas van N stikstofmonoxide (NO) moleculen (elk met massa m) in een volume V bij temperatuur T . De moleculaire partitie functie q wordt gegeven door een product van elektronische, vibratie-, rotatie- en translatie-partitie functies:

$$\begin{aligned}q &= q^e q^v q^r q^t \\q^e &= \omega_0^e \exp\{-\beta \epsilon_0^e\} \\q^v &= \frac{\exp\{-\frac{1}{2}\Theta^v/T\}}{1 - \exp\{-\Theta^v/T\}} \\q^r &= \frac{T}{\sigma \Theta^r} \\q^t &= V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2}\end{aligned}$$

De totale partitie functie van het hele systeem is $Q = \frac{1}{N!} q^N$.

- σ is het symmetriegetal. Wat is de waarde van σ hier?
- Leg uit waarom de uitdrukking voor Q een factor $1/N!$ bevat.
- Laat zien dat de entropie van het gas wordt gegeven door

$$\begin{aligned}\frac{S}{Nk_B} &= \ln \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} e^{5/2} \frac{V}{N} \right] + \ln \left(\frac{T}{\sigma \Theta^r} e \right) \\&\quad + \frac{\Theta^v/T}{e^{\Theta^v/T} - 1} - \ln(1 - e^{-\Theta^v/T}) + \ln \omega_0^e\end{aligned}$$

- Wat is voor 1 NO molecuul de kans dat hij in het canonieke ensemble (N , V en T constant) in vibratietoestand $n^v = 2$ (met energie $\frac{5}{2}\hbar\omega = \frac{5}{2}k_B\Theta^v$) wordt aangetroffen? Bereken deze kans bij $T = 300$ K. Gegeven: $\Theta^v(\text{NO}) = 2719$ K en $\Theta^r(\text{NO}) = 2.45$ K.

In het canoniek ensemble is de kans dat de x -component van de impuls van een deeltje tussen p_x en $p_x + dp_x$ ligt gelijk aan

$$f^p(p_x) dp_x = C \exp \left\{ -\frac{1}{2mk_B T} p_x^2 \right\} dp_x$$

- Geef een formule voor de normeringsfactor C .
- Wat is de gemiddelde snelheid $\langle v_x \rangle$ in de x -richting van een NO molecuul?
- Laat zien dat de wortel uit de gemiddelde kwadratische (oftewel de “root-mean-square”) snelheid wordt gegeven door $\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$. Let op: het molecuul kan in drie dimensies (x , y , en z) bewegen, maar elke dimensie is equivalent. Bereken $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$ van een NO molecuul bij $T = 300$ K. Gegeven: $m_{\text{NO}} = 30m_{\text{H}}$.

Gegeven:

- Stirling benadering: $\ln N! \approx N \ln N - N$, oftewel $N! \approx \left(\frac{N}{e} \right)^N$
- $\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha x^2) dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$.
- $\int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp(-\alpha x^2) dx = \frac{1}{2\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$.