

UITWERKING

Thermodynamica en Statistische Fysica

(TN - 141002)

3 april 2007

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

- a Proces (1 → 2) is een irreversibel proces tegen een constante *buitendruk*, waarvoor geldt (met $PV = RT$ voor 1 mol ideaal gas):

$$\begin{aligned}w &= - \int_{V_1}^{V_2} P^{ext} dV = -P^{ext}(2V_1 - V_1) = -\frac{P^{ext}}{P_1}RT_1 \\ &= -0.2 \times 8.314 \times 300 = -498.8\text{J}.\end{aligned}$$

Omdat de temperatuur aan het begin en eind van het proces hetzelfde is, en we in dit geval te maken hebben met een ideaal gas, is de energie toename gelijk aan nul (denk er aan: de energie is een toestandsgröotheid, warmte of arbeid niet!):

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \frac{3}{2}R(T_2 - T_1) = 0.$$

De toegevoerde warmte berekenen we met behulp van de eerste hoofdwet:

$$Q = \Delta U - w = -w = 498.8\text{J}.$$

Proces (2 → 3) is een isochore afkoeling, waarvoor geldt:

$$\begin{aligned}w &= 0 \\ Q &= C_V \Delta T = \frac{3}{2}R(T_3 - T_2) = \frac{3}{2} \times 8.314 \times (250 - 300) = -623.6\text{J} \\ \Delta U &= Q + w = -623.6\text{J}.\end{aligned}$$

Voor het complete proces vinden we dus $w = -498.8$ J, $Q = -124.8$ J, en $\Delta U = -623.6$ J.

- b De enthalpie H is gedefinieerd als $U + PV$ (deze is, evenals de energie U en entropie S , een toestandsgröotheid). Met de ideale gaswet $PV = RT$ vinden we voor proces (1 → 2)

$$\Delta H = \Delta(U + PV) = \Delta U + P_2V_2 - P_1V_1 = \Delta U + RT_2 - RT_1 = 0,$$

en voor proces (2 → 3)

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta(U + PV) = \Delta U + P_3V_2 - P_2V_2 = \Delta U + V_2 \left(\frac{RT_3}{V_2} - \frac{RT_2}{V_2} \right) \\ &= \Delta U + R(T_3 - T_2) = -623.6 + 8.314(250 - 300) = -1039.3\text{J}.\end{aligned}$$

Voor het complete proces vinden we dus ook $\Delta H = -1039.3$ J.

- c De entropie toename van het systeem in proces (1 → 2) vinden we door een equivalent reversibel proces van dezelfde begintoestand naar dezelfde eindtoestand te construeren. Dit is een isotherme reversibele expansie van het ideale gas, waarvoor geldt ($n = 1$ mol):

$$\begin{aligned}\Delta S &= \int \frac{q}{T} = \int \frac{P}{T} dV = \int \frac{R}{V} dV = R \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= R \ln 2 = 8.314 \times \ln 2 = 5.76\text{J/K},\end{aligned}$$

waar we gebruik hebben gemaakt van $dU = q - PdV = 0$ (pas op: dit geldt alleen in dit geval voor een ideaal gas bij constante temperatuur!). Voor proces (2 \rightarrow 3) beschouwen we een reversibele isochore afkoeling, waarvoor geldt:

$$\Delta S = \int \frac{C_V dT}{T} = C_V \ln \frac{T_3}{T_2} = \frac{3}{2} \times 8.314 \times \ln \frac{250}{300} = -2.27 \text{ J/K.}$$

De totale entropie toename is dus $\Delta S = 3.49 \text{ J/K}$.

Opgave 2. De Langmuir isotherm (25 punten)

- a Het eerste deeltje kunnen we op M verschillende adsorptie plaatsen kwijt. Als deze geplaatst is, kunnen we het tweede deeltje op $M - 1$ verschillende adsorptie plaatsen kwijt. Etcetera tot we alle N_{ads} deeltjes geplaatst hebben. Dit geeft $M \times (M - 1) \times (M - 2) \times \dots \times (M - N_{ads} + 1) = M!/N_{ads}!$ mogelijkheden. We hebben nu de N_{ads} deeltjes echter in een specifieke volgorde geplaatst, alsof ze onderscheidbaar zijn. In werkelijkheid zijn ze ononderscheidbaar en moeten we dus ook nog delen door het aantal mogelijkheden om N_{ads} deeltjes te ordenen, dat zijn $N_{ads}!$ mogelijkheden.
- b De partitiefunctie Q is de som van van $\exp(-\beta E_{ads})$ over alle mogelijke toestanden, met E_{ads} de totale energie van alle geadsorbeerde deeltjes. Een toestand betekent in deze situatie een specifieke (ruimtelijke) configuratie van N_{ads} deeltjes op het adsorberende oppervlak *en* een specifieke set quantumgetallen n_{x1}, n_{y1}, n_{z1} voor deeltje 1, n_{x2}, n_{y2}, n_{z2} voor deeltje 2, etcetera.

De totale energie bij een specifieke set quantum getallen is:

$$E_{ads} = \sum_{i=1}^{N_{ads}} \left[\epsilon_0 + \left(\frac{3}{2} + n_{xi} + n_{yi} + n_{zi} \right) \hbar\omega \right]$$

De som over alle mogelijke sets quantumgetallen van $\exp(-\beta E_{ads})$ geeft dan

$$\begin{aligned} \sum_{n_{x1}=0}^{\infty} \sum_{n_{y1}=0}^{\infty} \dots \sum_{n_{zN_{ads}}}^{\infty} \exp \left\{ -\beta \sum_{i=1}^{N_{ads}} \left[\epsilon_0 + \left(\frac{3}{2} + n_{xi} + n_{yi} + n_{zi} \right) \hbar\omega \right] \right\} &= \\ \prod_{i=1}^{N_{ads}} \left(\sum_{n_{xi}} \sum_{n_{yi}} \sum_{n_{zi}} \exp \left\{ -\beta \left[\epsilon_0 + \left(\frac{3}{2} + n_{xi} + n_{yi} + n_{zi} \right) \hbar\omega \right] \right\} \right) &\equiv q^{N_{ads}} \end{aligned}$$

met N_{ads} identieke termen q . We moeten dit getal nog vermenigvuldigen met het aantal mogelijke ruimtelijke configuraties, welke we in opgave a) berekend hebben. Tezamen vinden we dus:

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

De 1-deeltjes partitiefunctie q is gelijk aan:

$$\begin{aligned} q &= \sum_{n_x=0}^{\infty} \sum_{n_y=0}^{\infty} \sum_{n_z=0}^{\infty} \exp \left\{ -\beta \left[\epsilon_0 + \left(\frac{3}{2} + n_x + n_y + n_z \right) \hbar\omega \right] \right\} \\ &= \exp \left\{ -\beta \epsilon_0 - \beta \frac{3}{2} \hbar\omega \right\} \left[\sum_{n=0}^{\infty} (\exp(-\beta \hbar\omega))^n \right]^3 \\ &= \exp \left\{ -\beta \epsilon_0 - \beta \frac{3}{2} \hbar\omega \right\} \left[\frac{1}{1 - \exp(-\beta \hbar\omega)} \right]^3 \end{aligned}$$

- c De chemische potentiaal kunnen we afleiden uit de vrije energie, welke we kunnen afleiden uit de partitiefunctie:

$$\begin{aligned}\mu_{ads} &= \left(\frac{\partial A}{\partial N_{ads}} \right)_{T,M} \\ A &= -k_B T \ln Q \\ &= -k_B T [\ln M! - \ln N_{ads}! - \ln(M - N_{ads})! + N_{ads} \ln q] \\ &= -k_B T [M \ln M - N_{ads} \ln N_{ads} - (M - N_{ads}) \ln(M - N_{ads}) + N_{ads} \ln q] \\ \frac{\mu}{k_B T} &= \ln N_{ads} + 1 - \ln(M - N_{ads}) - 1 - \ln q = -\ln \left[q \left(\frac{M}{N_{ads}} - 1 \right) \right]\end{aligned}$$

(dit geeft de volle punten; eventueel kun je q uit opgave b) invullen).

- d Voor een ideaal gas:

$$\begin{aligned}Q_{id} &= \frac{(q^t)^N}{N!} = \left(\frac{q^t e}{N} \right)^N \\ A_{id} &= -k_B T \ln Q_{id} = -N k_B T \ln \left(\frac{q^t e}{N} \right) \\ \mu_{id} &= \left(\frac{\partial A_{id}}{\partial N} \right)_{T,V} = -k_B T \ln \left(\frac{q^t e}{N} \right) + k_B T \\ &= -k_B T \ln \left(\frac{q^t}{N} \right)\end{aligned}$$

(dit geeft de volle punten; eventueel kun je de gegeven q^t invullen).

- e In evenwicht zijn de chemische potentialen van deeltjes aan het adsorberende oppervlak gelijk aan de chemische potentiaal van het ideale gas. Met andere woorden:

$$\begin{aligned}\mu &= \mu_{id} \\ -k_B T \ln \left[q \left(\frac{M}{N_{ads}} - 1 \right) \right] &= -k_B T \ln \left(\frac{q^t}{N} \right) \\ \frac{M}{N_{ads}} &= 1 + \frac{q^t}{Nq}\end{aligned}$$

Invullen van q^t en q , gebruik makend van $PV = Nk_B T$ voor het ideale gas, vinden we

$$\frac{M}{N_{ads}} = 1 + \exp \left\{ \beta \epsilon_0 + \beta \frac{3}{2} \hbar \omega \right\} [1 - \exp(-\beta \hbar \omega)]^3 \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{k_B T}{P}$$

De fractie bezette posities op het adsorberende oppervlak is de inverse van dit getal. (Voor constante temperatuur T en variërende druk gaat de fractie bezette posities dus als $N_{ads}/M = 1/(1 + C/P) = P/(P + C)$, met C een temperatuur-afhankelijke constante. Dit heet een Langmuir isotherm.)

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

- a De tekening bevat een horizontale lijn met daarin aangegeven een eerste segment, eventueel een paar volgende, en het laatste segment. R is een pijl van het begin van het eerste segment naar het eind van het laatste segment.

Vervolgens:

$$\begin{aligned} R &= N_+l + N_-(-l) = (N_+ - N_-)l \quad \rightarrow \quad N = N_+ - N_- \\ M &= N_+ + N_- \end{aligned}$$

Optellen resp. aftrekken van deze twee vergelijkingen geeft $2N_+ = M + N$ en $2N_- = M - N$.

- b We hebben in totaal N_+ naar rechts wijzende segmenten. Deze moeten we verdelen over de in totaal M segmenten. Voor het eerste naar rechts wijzende segment kunnen we kiezen uit M posities, voor het tweede naar rechts wijzende segment kunnen we kiezen uit $M - 1$ posities. Etcetera, tot we voor segment nummer N_+ kunnen kiezen uit $M - N_+ + 1$ posities. In totaal hebben we dus $M \times (M - 1) \times \dots \times (M - N_+ + 1) = M! / (M - N_+)!$ keuzes kunnen maken. We hadden onze N_+ segmenten echter op willekeurige volgorde mogen kiezen, dus we moeten het aantal keuzes delen door het aantal mogelijke permutaties voor de volgorde van N_+ segmenten; dit is $N_+!$. Het totaal aantal verschillende configuraties is dus

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

(N.B. Er zijn meerdere en dus ook andere manieren om dit uit te leggen.)

c

$$\begin{aligned} A(R) &= -k_B T \ln \Omega(R) \\ &= -k_B T \ln \left(\frac{M!}{\left(\frac{1}{2}(M + N)\right)! \left(\frac{1}{2}(M - N)\right)!} \right) \\ &= -k_B T \left[M \ln M - M - \frac{1}{2}(M + N) \ln(M + N) + \frac{1}{2}(M + N) \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2}(M - N) \ln \frac{1}{2}(M - N) + \frac{1}{2}(M - N) \right] \\ f(R) &= -\frac{dA(R)}{dR} = -\frac{\partial A(M, N)}{\partial N} \frac{dN}{dR} \\ &= \frac{k_B T}{l} \frac{\partial}{\partial N} \left[-\frac{1}{2}(M + N) \ln \frac{1}{2}(M + N) - \frac{1}{2}(M - N) \ln \frac{1}{2}(M - N) \right] \\ &= \frac{k_B T}{l} \left[-\frac{1}{2} \ln \frac{1}{2}(M + N) - 1 + \frac{1}{2} \ln(M - N) + 1 \right] \\ &= \frac{k_B T}{2l} \ln \left(\frac{M - N}{M + N} \right) = \frac{k_B T}{2l} \left(\frac{1 - \frac{N}{M}}{1 + \frac{N}{M}} \right) \\ &= \frac{k_B T}{2l} \ln \left(\frac{1 - \frac{R}{Ml}}{1 + \frac{R}{Ml}} \right) \end{aligned}$$

Als R naar Ml nadert wordt de hele polymeerketen tot op zijn uiterste uitgerekt. Verder dan Ml kan hij niet rekken, dus daar wordt de kracht oneindig groot, zoals te zien is aan de logaritme waarvan het argument naar nul gaat.

d Voor kleine uitwijkingen $R \ll Ml$ geldt:

$$\begin{aligned} f(R) &= \frac{k_B T}{2l} \left[\ln\left(1 - \frac{R}{Ml}\right) - \ln\left(1 + \frac{R}{Ml}\right) \right] \\ &\approx \frac{k_B T}{2l} \left[-\frac{R}{Ml} - \frac{1}{2} \left(\frac{R}{Ml}\right)^2 - \dots - \frac{R}{Ml} + \frac{1}{2} \left(\frac{R}{Ml}\right)^2 - \dots \right] \\ &\approx -\frac{k_B T}{Ml^2} R \end{aligned}$$

Dus voor kleine uitwijkingen is de veerconstante $k = k_B T / (Ml^2)$.

e Als we een elastiekje tussen twee klemmen spannen en het elastiekje verwarmen zal de veerconstante *toenemen* (in tegenstelling tot de meeste andere materialen). De spanning zal dus toenemen met toenemende temperatuur.

Opgave 4. NO gas (30 punten)

- a Omdat we hier te maken hebben met een heterogeen twee-atomig molecuul is het symmetriegetal 1.
- b Alle NO moleculen zijn identiek en moeten volgens de quantum mechanica onderscheidbaar zijn. Als we q^N schrijven voor de totale partitie functie, beschouwen we de moleculen nog als onderscheidbaar. Dit corrigeren we met de factor $1/N!$.
- c

$$\begin{aligned}
 A &= -k_B T \ln Q = -k_B T \ln \frac{q^N}{N!} \\
 &= -k_B T \ln \left(\frac{qe}{N} \right)^N = -Nk_B T \ln \frac{qe}{N} \\
 S &= - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{N,V} \\
 &= Nk_B \ln \frac{qe}{N} + Nk_B T \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{qe}{N} \\
 &= Nk_B \left[\ln \omega_0^\epsilon - \frac{\epsilon_0^\epsilon}{k_B T} - \frac{1}{2} \frac{\Theta^v}{T} - \ln \left(1 - e^{-\Theta^v/T} \right) + \ln \frac{T}{\sigma \Theta^r} + \ln \left\{ \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} e \frac{V}{N} \right\} \right] \\
 &\quad + Nk_B T \left[\frac{\epsilon_0^\epsilon}{k_B T^2} + \frac{1}{2} \frac{\Theta^v}{T^2} - \frac{-e^{-\Theta^v/T} (\Theta^v/T^2)}{1 - e^{-\Theta^v/T}} + \frac{1}{T} + \frac{3}{2} \frac{1}{T} \right] \\
 \frac{S}{Nk_B} &= \ln \omega_0^\epsilon - \ln \left(1 - e^{-\Theta^v/T} \right) + \frac{\Theta^v/T}{e^{\Theta^v/T} - 1} + \ln \frac{T e}{\sigma \Theta^r} + \ln \left\{ \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} e^{5/2} \frac{V}{N} \right\}
 \end{aligned}$$

- d De kans om $n^v = 2$ aan te treffen is

$$\begin{aligned}
 \frac{\langle m_{n^v=2} \rangle}{N} &= \frac{e^{-\beta \epsilon^v (n^v=2)}}{q^v} \\
 &= e^{-\beta \frac{5}{2} k_B \Theta^v} \frac{1 - e^{-\Theta^v/T}}{e^{-\frac{1}{2} \Theta^v/T}} \\
 &= e^{-2\Theta^v/T} \left(1 - e^{-\Theta^v/T} \right)
 \end{aligned}$$

Voor $T = 300$ K en $\Theta^v = 2719$ K is deze kans gelijk aan 1.34×10^{-8} . (Bijna alle NO moleculen zitten in de vibratie-grondtoestand bij kamertemperatuur.)

- e De som van alle kansen moet 1 zijn. In dit geval voeren we een som uit over kleine intervallen dp_x . Als we de limiet voor dp_x naar nul nemen, verandert de som in een integraal:

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

met andere woorden, C wordt gegeven door

$$C = \left[\int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{1}{2m k_B T} p_x^2 \right\} dp_x \right]^{-1} = \left[\sqrt{\frac{\pi}{1/(2m k_B T)}} \right]^{-1} = \sqrt{\frac{1}{2\pi m k_B T}}$$

f De gemiddelde snelheid is de gemiddelde impuls gedeeld door de massa, $\langle v_x \rangle = \langle p_x \rangle / m$. De gemiddelde impuls in de x -richting wordt gegeven door

$$\langle p_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} p_x f^p(p_x) dp_x$$

Omdat $f^p(p_x)$ een even functie is, is de integrand oneven. De integraal zal dus nul opleveren. (Gemiddeld gaan deeltjes even vaak naar links als naar rechts. De gemiddelde snelheid is daarom nul.)

g De gemiddelde kwadratische snelheid $\langle v^2 \rangle$ is gelijk aan $\langle p^2 \rangle / m^2$. Volgens Pythagoras geldt $\langle p^2 \rangle = \langle p_x^2 \rangle + \langle p_y^2 \rangle + \langle p_z^2 \rangle$. Elke dimensie is equivalent, dus de gemiddelde kwadratische snelheid wordt gegeven door $3 \langle p_x^2 \rangle / m^2$. Rest ons nog $\langle p_x^2 \rangle$ te berekenen:

$$\begin{aligned} \langle p_x^2 \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} p_x^2 f^p(p_x) dp_x = \int_{-\infty}^{\infty} p_x^2 \left(\frac{1}{2\pi m k_B T} \right)^{1/2} \exp \left\{ -\frac{1}{2m k_B T} p_x^2 \right\} dp_x \\ &= \left(\frac{1}{2\pi m k_B T} \right)^{1/2} \frac{1}{2/(2m k_B T)} \left(\frac{\pi}{1/(2m k_B T)} \right)^{1/2} = m k_B T \end{aligned}$$

De wortel uit de gemiddelde kwadratische snelheid bij 300 K is daarom

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

Voor een NO molecuul bij $T = 300$ K geeft dit

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 300}{30 \times 1.66 \times 10^{-27}}} = \sqrt{2.49 \times 10^5} = 499 \text{ m/s.}$$