

TENTAMEN

Thermodynamica en Statistische Fysica

(TN - 141002)

25 januari 2007 13:30 - 17:00

- 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. Van der Waals gas (25 punten)

In deze opgave beschouwen een Van der Waals gas bestaande uit 1 mol moleculen. Bij een temperatuur T en volume V (van 1 mol) wordt de druk P gegeven door

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

Eerst beschouwen we een reversibel proces waarin we het volume van het Van der Waals gas *bij constante temperatuur* veranderen van V_1 naar V_2 .

- a Bereken de totale arbeid W die in dit proces op het gas wordt uitgevoerd.
- b Bewijs de volgende Maxwell relatie:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V.$$

- c Bereken de totale energie toename ΔU van het gas in dit proces.
- d Bereken de warmte Q toegevoerd aan het gas in dit proces.
- e Bereken de totale entropie toename ΔS van het gas in dit proces.

Vervolgens beschouwen we een reversibel kringproces van het Van der Waals gas. Dit kringproces wordt uitgevoerd tussen twee isothermen (een bij hoge temperatuur T_h en een bij lage temperatuur T_l) en twee adiabaten. Dit is een zogenaamde Carnot cyclus. In deze opgave beschouwen we een arbeid *leverend* kringproces.

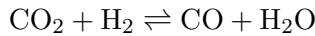
- f Teken het kringproces in een P-V diagram en geef de richting aan waarin het proces zich afspeelt.
- g We definiëren Q_h als de hoeveelheid warmte die aan het gas wordt toegevoerd (per cyclus) bij de isotherm T_h en Q_l als de hoeveelheid warmte die aan het gas wordt toegevoerd (per cyclus) bij de isotherm T_l . Laat zien dat

$$\frac{Q_h}{Q_l} = -\frac{T_h}{T_l}.$$

- h Is $Q_h > 0$ of $Q_h < 0$? Leg uit waarom.

Opgave 2. Chemische reactie (25 punten)

In deze opgave beschouwen we de volgende chemische reactie:



bij een temperatuur van $T = 2000$ K en referentie-druk $P^0 = 1$ atm. Onder deze omstandigheden vindt de reactie in zijn geheel in de gasfase plaats, welke we kunnen benaderen als een ideaal gasmengsel. Thermodynamisch evenwicht wordt bereikt als

$$\sum_{i=1}^C \mu_i \nu_i = 0,$$

met C het aantal verschillende componenten en ν_i de zogenaamde stoichiometrische coëfficiënten van de reactie (dus +1 voor CO en H₂O, en -1 voor CO₂ en H₂ in bovenstaande reactie). μ_i is de chemische potentiaal (per mol) van component i , welke in een ideaal gasmengsel wordt gegeven door

$$\mu_i(P, T) = \mu_i^*(T) + RT \ln \left(\frac{P}{P^0} x_i \right),$$

met $x_i = n_i / (\sum_{j=1}^C n_j)$ de molfractie van component i . $\mu_i^*(T)$ is de chemische potentiaal van een pure component i bij temperatuur T en referentie-druk P^0 . Deze wordt gegeven door ($T^0 = 298.15$ K en h^0 , s^0 en c_P getabelleerd in standaard-tabellen):

$$\mu_i^*(T) = h^0 - T s^0 + c_P(T - T^0) - c_P T \ln \left(\frac{T}{T^0} \right).$$

- a Laat zien dat de voorwaarde $\sum_i \mu_i \nu_i = 0$ betekent dat de evenwichtsconstante K_p , gedefinieerd als

$$K_p \equiv \prod_{i=1}^C \left(\frac{P}{P^0} x_i \right)^{\nu_i},$$

gelijk moet zijn aan

$$K_p = \exp \left(-\frac{\Delta \mu_r^*(T)}{RT} \right)$$

met $\Delta \mu_r^*(T) = \sum_{i=1}^C \mu_i^*(T) \nu_i$.

- b Bereken $\Delta \mu_r^*(2000\text{K})$ van de reactie met de getallen gegeven in onderstaande tabel.

	h^0	s^0	c_p
component	kJ/mol	J/mol/K	J/mol/K
CO	-110.53	197.54	29.14
H ₂ O	-241.82	188.72	33.60
CO ₂	-393.52	213.69	37.05
H ₂	0	130.57	29.16

- c Stel dat we beginnen met $n_{\text{CO}_2} = 1$ mol CO₂ en $n_{\text{H}_2} = 1$ mol H₂ bij $T = 2000$ K en referentie-druk P^0 . Onze reactie zal plaatsvinden. Hoeveel mol CO₂, H₂, CO en H₂O zijn er in evenwicht?
- d Is het mogelijk de ligging van bovenstaand chemisch evenwicht te beïnvloeden door de druk P te veranderen? Leg uit waarom wel/niet.

Opgave 3. Rotaties van HCl (25 punten)

In deze opgave beschouwen we een ideaal gas bij constante temperatuur $T = 300$ K en constant volume V bestaande uit N twee-atomige HCl moleculen. De energie van een HCl molecuul bestaat uit verschillende bijdragen, namelijk elektronisch, translatie, vibratie en rotatie, welke in eerste benadering onafhankelijk van elkaar zijn. In deze opgave concentreren we ons op de rotatie-energie, welke volgens de quantum mechanica wordt gegeven door

$$\epsilon_{J,M}^r = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1).$$

Hier is J het (hoofd) rotatie-quantum getal, welke de waarden $0, 1, 2, 3, \dots$ kan aannemen. Bij gegeven J zijn verschillende toestanden mogelijk, elk gelabeld met een ander neven rotatie-quantum getal M , welke de waarden $-J, -J+1, \dots, 0, \dots, J-1, J$ kan aannemen. Verder is $\hbar = h/(2\pi)$ en is I het traagheidsmoment van het molecuul, gegeven door

$$I = \mu R_e^2$$

met R_e de evenwichtsafstand tussen de H en Cl kernen, en μ de gereduceerde massa

$$\mu = \frac{m_{\text{H}} m_{\text{Cl}}}{m_{\text{H}} + m_{\text{Cl}}}.$$

- Geef een schets van de kans $P_{J,M}$ om een toestand (J, M) aan te treffen, geplot als functie van de energie $\epsilon_{J,M}^r$.
- Geef een schets van de kans P_J om een molecuul met rotatie-quantum getal J aan te treffen, onafhankelijk van de waarde van M , geplot als functie van de energie ϵ_J^r .
- Laat zien dat de moleculaire rotationele partitie functie, gedefinieerd als $q^r = \sum_J \sum_M \exp\{-\beta \epsilon_{J,M}^r\}$ met $\beta = 1/(k_B T)$, wordt gegeven door

$$q^r = \frac{T}{\Theta^r}$$

met $\Theta^r = \frac{\hbar^2}{2k_B I}$. Hint: je mag de sommatie over J vervangen door een integratie over J .

- Experimenteel is bepaald dat $\Theta^r = 15.02$ K. Bereken de evenwichtsafstand R_e tussen de H en Cl kern in een HCl molecuul. Gebruik dat $m_{\text{Cl}} = 35.45 m_{\text{H}}$.
- Bereken de gemiddelde bezettingsgraad van rotatie-quantum getal J , d.w.z. de kans P_J om een molecuul met rotatie-quantum getal J aan te treffen, voor de gevallen $J = 0, 1, 2, 3$ en 4 bij $T = 300$ K.
- Laat zien dat de gemiddelde rotatie energie per molecuul geschreven kan worden als

$$\langle \epsilon^r \rangle = -\frac{\partial \ln q^r}{\partial \beta}.$$

- Laat zien dat de bijdrage van de rotaties aan de soortelijke warmte (bij constant volume) van 1 mol HCl moleculen wordt gegeven door

$$c_V^r = R.$$

Opgave 4. Het harmonische kristal (25 punten)

In het model van Einstein wordt een kristal opgevat als een systeem van N onafhankelijke deeltjes die trillen rond hun evenwichtspositie. Deze trillingen worden per deeltje beschreven als drie onafhankelijke harmonische oscillatoren (1 voor elke richting). Er zijn dus $3N$ oscillatoren, ieder met energieniveau's

$$\epsilon(n) = \frac{1}{2}\hbar\omega + n\hbar\omega$$

met $n = 0, 1, 2, 3, \dots$

- Wat betekent het onafhankelijk zijn van de $3N$ oscillatoren voor de totale toestandssom?
- Moeten we in de berekening van de toestandssom nog rekening houden met onderscheidbaarheid van de deeltjes (waarom wel/niet)?
- Wat is voor 1 oscillator de kans dat hij in het canonieke ensemble (N , V en T constant) de toestand met quantumgetal n aanneemt?
- Geef een uitdrukking voor de gemiddelde energie per oscillator.
- Laat zien dat de totale energie van het kristal gelijk is aan

$$U = \frac{3}{2}N\hbar\omega + 3N\hbar\omega \frac{\exp(-\beta\hbar\omega)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)}$$

- Laat zien dat de soortelijke warmte bij constant volume gelijk is aan

$$C_V = 3Nk_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(-\hbar\omega/(k_B T))}{[1 - \exp(-\hbar\omega/(k_B T))]^2}$$

Maak een schets van C_V versus $k_B T/(\hbar\omega)$. Wat is de limiet voor hoge temperatuur T ?

Je kunt gebruik maken van de volgende aanwijzingen:

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} nx^n = \frac{x}{(1-x)^2}$$