

**UITWERKING TENTAMEN**  
**Thermodynamica en Statistische Fysica, 25 januari 2007**

**Opgave 1. Van der Waals gas (25 punten)**

a Let op het minteken bij de definitie van arbeid op een systeem:

$$\begin{aligned} W &= - \int_{V_1}^{V_2} P dV = - \int_{V_1}^{V_2} \left[ \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right] dV \\ &= \left[ -RT \ln(V-b) - \frac{a}{V} \right]_{V_1}^{V_2} = RT \ln \left( \frac{V_1-b}{V_2-b} \right) + \frac{a}{V_1} - \frac{a}{V_2} \end{aligned}$$

b De vrije energie  $A$  bevat de differentiaal naar  $V$  en  $T$ :

$$dA = -SdT - PdV$$

Omdat de volgorde van een tweede afgeleide omgekeerd mag worden, vinden we:

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

c Gebruik de eerste hoofdwet (in de vorm van de fundamentele vergelijking)

$$dU = TdS - PdV$$

en de Maxwell relatie uit b) om de afgeleide van de energie naar volume bij constante temperatuur te vinden:

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

De totale energietoename is daarmee

$$\begin{aligned} \Delta U &= \int_{V_1}^{V_2} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = \int_{V_1}^{V_2} \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV \\ &= \int_{V_1}^{V_2} \left[ T \frac{R}{V-b} - \frac{RT}{V-b} + \frac{a}{V^2} \right] dV = \frac{a}{V_1} - \frac{a}{V_2} \end{aligned}$$

(N.B. Op het tentamen is erg vaak geantwoord: “ $\Delta T = 0$  en omdat  $U = U(T)$  is  $\Delta U = 0$ ”. Dit is fout.  $U = U(T)$  ALLEEN voor een ideaal gas, dus niet voor een Van der Waals gas.)

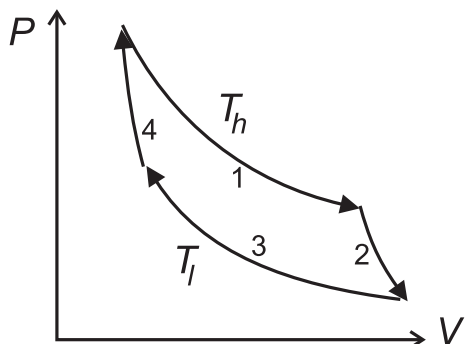
d Gebruik opnieuw de eerste hoofdwet (nu de algemene vorm)

$$Q = \Delta U - W = -RT \ln \left( \frac{V_1-b}{V_2-b} \right)$$

e Omdat dit proces isotherm is, is de entropietoename simpelweg  $Q/T$ :

$$\Delta S = \int \frac{q}{T} = \frac{Q}{T} = -R \ln \left( \frac{V_1-b}{V_2-b} \right)$$

f In onderstaand PV-diagram zijn 1 en 3 isothermen, en 2 en 4 adiabaten (met een grotere helling dan de isothermen want  $\gamma = C_P/C_V > 1$ ). Het systeem levert arbeid, dus  $W = -\oint P dV < 0$ . De kring-integraal  $\oint P dV$  is positief als het proces zich klokgewijs afspeelt.



g Omdat de entropie  $S$  een toestandsfunctie is, zal deze na 1 rondgang van het proces weer hetzelfde zijn, d.w.z.

$$\Delta S^{tot} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 = 0$$

Nu is voor een reversibel adiabatisch proces per definitie  $\Delta S = 0$  en voor een reversibel isotherm proces  $\Delta S = Q/T$ . Daarom:

$$\begin{aligned} \Delta S^{tot} &= \frac{Q_h}{T_h} + \frac{Q_l}{T_l} = 0 \quad \rightarrow \\ \frac{Q_h}{Q_l} &= -\frac{T_h}{T_l} \end{aligned}$$

h Ook de energie  $U$  is een toestandsfunctie, welke na 1 rondgang van het proces weer hetzelfde is. Voor precies 1 rondgang geldt dus  $\Delta U = W + Q = 0$ . Omdat  $W < 0$  (arbeid leverend proces), moet de totale  $Q$  dus positief zijn:

$$Q = Q_h + Q_l = \left(1 - \frac{T_l}{T_h}\right) Q_h > 0$$

Omdat  $T_l < T_h$  is de factor tussen haakjes positief, en moet dus  $Q_h > 0$  zijn.

## Opgave 2. Chemische reactie (25 punten)

a Invullen van de gegeven formules geeft

$$\begin{aligned}\sum_i \mu_i \nu_i &= \sum_i \left[ \mu_i^* + RT \ln \left( \frac{P}{P^0} x_i \right) \right] \nu_i = 0 \\ RT \ln \left[ \prod_i \left( \frac{P}{P^0} x_i \right)^{\nu_i} \right] &= - \sum_i \mu_i^* \nu_i \\ K_p \equiv \prod_i \left( \frac{P}{P^0} x_i \right)^{\nu_i} &= \exp \left( - \frac{\Delta \mu_r^*}{RT} \right)\end{aligned}$$

b Opnieuw een invuloefening:

$$\begin{aligned}\Delta \mu_r^*(2000\text{K}) &= \sum_i \left\{ h_i^0 \nu_i - T s_i^0 \nu_i + c_{pi} \nu_i (T - T^0) - c_{pi} \nu_i T \ln \frac{T}{T^0} \right\} \\ \sum_i h_i^0 \nu_i &= -110.53 - 241.82 - -393.53 = 41.18 \text{ kJ/mol} \\ \sum_i s_i^0 \nu_i &= 197.54 + 188.72 - 213.69 - 130.57 = 42.00 \text{ J/mol/K} \\ \sum_i c_{pi} \nu_i &= 29.14 + 33.60 - 37.05 - 29.16 = -3.47 \text{ J/mol/K} \\ \Delta \mu_r^*(2000\text{K}) &= 41.18 \times 10^3 - 2000 \times 42.00 - 3.47 \times (2000 - 298.15) \\ &\quad + 3.47 \times 2000 \times \ln \left( \frac{2000}{298.15} \right) = -35.5 \times 10^3 \text{ J/mol}\end{aligned}$$

c Stel dat  $\alpha$  mol CO, en dus ook  $\alpha$  mol H<sub>2</sub>O wordt gevormd, dan is er nog  $(1 - \alpha)$  mol CO<sub>2</sub> en  $(1 - \alpha)$  mol H<sub>2</sub> over. De molfracties zijn dan op dat moment  $x_{\text{CO}} = \frac{1}{2}\alpha$ ,  $x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{2}\alpha$ ,  $x_{\text{CO}_2} = \frac{1}{2}(1 - \alpha)$  en  $x_{\text{H}_2} = \frac{1}{2}(1 - \alpha)$ . Volgens de definitie van  $K_p$ :

$$\begin{aligned}K_p &= \left( \frac{P}{P^0} x_{\text{CO}} \right)^1 \left( \frac{P}{P^0} x_{\text{H}_2\text{O}} \right)^1 \left( \frac{P}{P^0} x_{\text{CO}_2} \right)^{-1} \left( \frac{P}{P^0} x_{\text{H}_2} \right)^{-1} \\ &= \frac{x_{\text{CO}} x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{CO}_2} x_{\text{H}_2}} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)^2}\end{aligned}$$

Anderzijds, voor evenwicht  $K_p = \exp \left( - \frac{\Delta \mu_r^*}{RT} \right) = 8.47$ . Verder uitwerken:

$$\begin{aligned}K_p &= \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)^2} \\ \pm \sqrt{K_p} &= \frac{\alpha}{1 - \alpha} \\ \alpha &= \frac{\pm \sqrt{K_p}}{1 \pm \sqrt{K_p}} = 1.52 \quad \text{of} \quad 0.744\end{aligned}$$

De eerste oplossing is onfysisch omdat dit zou leiden tot een negatief aantal mol CO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>. Het antwoord is dus 0.744 mol CO en H<sub>2</sub>O en 0.256 mol CO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>.

d Het is niet mogelijk de ligging van dit chemisch evenwicht te beïnvloeden door de druk  $P$  te veranderen. Ondanks dat in de uitdrukking voor  $K_p$  de druk  $P$  verschijnt, valt de drukafhankelijkheid helemaal weg als de som van de stoichiometrische coëfficiënten nul is,  $\sum \nu_i = 0$ . (In genoemde reactie gaan 2 moleculen in en 2 moleculen eruit. De druk blijft dus precies hetzelfde als de reactie verloopt. Andersom is het daarom ook niet mogelijk om de reactie d.m.v. een drukverandering te beïnvloeden.)

### Opgave 3. Rotaties van HCl (25 punten)

- a In het kanoniek ensemble is de kans op een bepaalde toestand  $P_{J,M} = \frac{1}{q^r} \exp(-\beta \epsilon_{J,M}^r)$ . Teken dus een simpele exponentiele functie, afnemend met  $\epsilon_{J,M}^r$ .
- b Voor de kans op een bepaalde  $J$ , *onafhankelijk van de waarde van  $M$* , moeten we rekening houden met de ontarding van de energie behorend bij quantum-getal  $J$ . Dit is natuurlijk gelijk aan het aantal mogelijkheden voor  $M$ , namelijk  $\omega_J = 2J + 1$ . De gevraagde kans is dus  $P_J = \frac{1}{q^r} (2J + 1) \exp(-\beta \epsilon_J^r)$ . Omdat  $\epsilon_J^r$  evenredig is met  $J(J + 1)$ , is de factor  $(2J + 1)$  ongeveer gelijk aan  $2\sqrt{\epsilon_J^r}$ . Teken dus het product van de tekening bij a) en een wortelfunctie. Dit is een functie beginnend bij nul, snel stijgend naar een maximum, en dan weer geleidelijk afnemend naar nul. (Dit was een heel grove schatting, genoeg voor de volle punten op het tentamen. Iets preciezer, als  $\epsilon_J^r = 0$ , dan is  $J = 0$ . De kans daarop is natuurlijk niet nul, maar  $P_0 = \frac{1}{q^r}$ .)
- c De moleculaire partitiefunctie is, met  $\Theta^r = \frac{\hbar^2}{2k_B I}$ :

$$\begin{aligned} q^r &= \sum_J \sum_M \exp\{-\beta \epsilon_{J,M}^r\} = \sum_J (2J + 1) \exp\left\{-\beta \frac{\hbar^2}{2I} J(J + 1)\right\} \\ &\approx \int_0^\infty dJ (2J + 1) \exp\left\{-\beta \frac{\hbar^2}{2I} J(J + 1)\right\} \\ &= -\frac{2I}{\beta \hbar^2} \exp\left\{-\beta \frac{\hbar^2}{2I} J(J + 1)\right\} \Big|_0^\infty = \frac{2I}{\beta \hbar^2} = \frac{T}{\Theta^r} \end{aligned}$$

- d Invullen:

$$\begin{aligned} R_e^2 &= \frac{I}{\mu} = \frac{\hbar^2}{2k_B \Theta^r} \frac{m_{\text{H}} + m_{\text{Cl}}}{m_{\text{H}} m_{\text{Cl}}} \\ &= \frac{(6.62 \times 10^{-34} / (2\pi))^2}{2 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 15.02} \frac{1}{1.66 \times 10^{-27}} \frac{1 + 35.45}{1 \times 35.45} \rightarrow \\ R_e &= 1.29 \times 10^{-10} \text{ m} \end{aligned}$$

- e Volgens b), met onze nieuwe notatie  $\Theta^r = \hbar^2 / (2k_B I)$ :

$$P_J = \frac{1}{q^r} \omega_J \exp\left\{-\beta \frac{\hbar^2}{2I} J(J + 1)\right\} = \frac{\Theta^r}{T} (2J + 1) \exp\left\{-\frac{\Theta^r}{T} J(J + 1)\right\}$$

Bij 300 K is  $\Theta^r / T = 15.02 / 300 = 0.05007$ , waarmee we berekenen  $P_0 = 0.050$ ,  $P_1 = 0.136$ ,  $P_2 = 0.185$ ,  $P_3 = 0.192$ , en  $P_4 = 0.166$ .

- f Als we de kansen hebben is het berekenen van een gemiddelde eenvoudig:

$$\begin{aligned} \langle \epsilon^r \rangle &= \sum_J P_J \epsilon_J^r = \sum_J \frac{1}{q^r} \omega_J \exp\{-\beta \epsilon_J^r\} \epsilon_J^r = \frac{1}{q^r} \sum_J \epsilon_J^r \omega_J \exp\{-\beta \epsilon_J^r\} \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[ \ln \left( \sum_J \omega_J \exp\{-\beta \epsilon_J^r\} \right) \right] = -\frac{\partial \ln q^r}{\partial \beta} \end{aligned}$$

- g De gemiddelde rotatie energie per molecuul is  $-(\partial / \partial \beta) \ln(T / \Theta^r) = k_B T$ . De rotatie energie van 1 mol moleculen is daarom  $N_{Av} k_B T = RT$ . Daarom:

$$c_V^r = \frac{\partial}{\partial T} (RT) = R = 8.314 \text{ J/mol/K}$$

## Opgave 4. Het harmonische kristal (25 punten)

- a Omdat de  $3N$  oscillatoren onafhankelijk zijn, is de totale toestandssom een simpel product van  $3N$  identieke termen.
- b In dit model zitten de deeltjes vast (met een harmonische veer) aan hun evenwichtspositie. Het is daarom mogelijk de deeltjes te labelen met een nummer. Ook na lange tijd zal een bepaald gelabeld deeltje zich rond dezelfde evenwichtspositie bevinden. De deeltjes zijn daarom onderscheidbaar.

(Opmerking: in een echt kristal zitten de atomen niet vast aan een bepaalde evenwichtspositie, maar bevinden ze zich in een potentiaal-landschap bepaald door de onderlinge afstanden tussen de deeltjes. Het is mogelijk dat deeltjes van plaats verwisselen. Ze zijn dan principieel ononderscheidbaar en we moeten alle mogelijke combinaties van deeltjes-bezetting meenemen. Voor het specifieke geval van de harmonische oscillator geeft dit precies hetzelfde resultaat als op voorhand aannemen dat de deeltjes onderscheidbaar zijn.)

- c De kans op een toestand  $n$  wordt gegeven door

$$P_n = \frac{1}{q} \exp\{-\beta\epsilon(n)\} = \frac{1}{q} \exp\left\{-\beta\hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)\right\}$$

$$q = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left\{-\beta\hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)\right\} = e^{-\beta\frac{1}{2}\hbar\omega} \sum_{n=0}^{\infty} \left(e^{-\beta\hbar\omega}\right)^n = e^{-\beta\frac{1}{2}\hbar\omega} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

- d Analoog aan opgave 3f) schrijven we

$$\langle\epsilon\rangle = \sum_n P_n \epsilon(n) = \frac{1}{q} \sum_n \epsilon(n) \exp\{-\beta\epsilon(n)\} = -\frac{\partial \ln q}{\partial \beta}$$

$$\ln q = -\beta\frac{1}{2}\hbar\omega - \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega})$$

$$\langle\epsilon\rangle = \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

- e Omdat de oscillatoren onafhankelijk zijn is de totale energie is simpelweg  $3N$  maal de gemiddelde energie per oscillator:

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

- f Differentieren naar  $T$ :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial U}{\partial \beta}\right)_{V,N} \frac{d\beta}{dT}$$

$$= -\frac{1}{k_B T^2} 3N\hbar\omega \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} = 3Nk_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2}$$

Teller en noemer delen door  $\exp\{2\beta\hbar\omega\}$  geeft het gewenste resultaat. Voor de schets van  $C_V$  versus  $k_B T/(\hbar\omega)$ , zie het diktaat. Belangrijk is dat  $C_V \rightarrow 0$  als  $T \downarrow 0$ . De limiet voor hoge temperatuur  $T$  vinden we door de exponent in de noemer te Taylor-ontwikkelen ( $\beta$  gaat immers naar nul als  $T$  naar oneindig gaat):

$$\lim_{T \rightarrow \infty} C_V = 3Nk_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \frac{1}{\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2} = 3Nk_B$$