

Tentamen Statistische en Thermische Fysica II

Donderdag 20 december 2007

Duur: 3 uur

Vermeld op elk blad duidelijk je naam, studierichting, en evt. collegekaartnummer! (TIP: lees eerst alle vragen rustig door, begin met de vraag die je het makkelijkst vindt, besteed niet teveel tijd aan één vraag). Bij vraag 1 is een rekenmachine nodig. Heb je die niet, geef dat dan even op je blad aan en probeer zo ver mogelijk te komen. *Dit tentamen bestaat uit vier vragen.*

1. Chemisch evenwicht

Stel dat voor een bepaalde chemische reactie bekend is dat de reactieconstante K bij een bepaalde temperatuur T_0 de waarde K_0 heeft, en dat de reactiewarmte W is. De wet van Van 't Hoff beschrijft de afhankelijkheid van de reactieconstante van de temperatuur:

$$\frac{\partial \ln K}{\partial \beta} = W.$$

Hierbij zijn K en W zo gedefinieerd dat bijv. voor de “reactie” $A \leftrightarrow B$ geldt dat $K = n_B/n_A$ en W de warmte is die *vrijkomt* als $A \rightarrow B$.

- (a) Gebruik de wet van Van 't Hoff (hier in rationale eenheden) om af te leiden dat voor $K(T)$ geldt dat

$$K(T) = K_0 \exp \left(W \left(\frac{1}{k_B T} - \frac{1}{k_B T_0} \right) \right).$$

Stel nu dat we een reactie $2A \leftrightarrow A_2$ beschouwen bij kamertemperatuur, $T_0 = 293\text{K}$. Deze reactie is endotherm, d.w.z., er moet energie worden toegevoegd om bij constante temperatuur $2A$ tot A_2 te laten reageren. De reactiewarmte, die onafhankelijk van de temperatuur is, blijkt te zijn

$$W = -1.2k_B T_0 (= 4.86 \times 10^{-21} \text{J per deeltje}).$$

Verder is gegeven dat de reactie plaatsvindt in een afgesloten vat, en bij temperatuur T_0 bevindt zich daarin 0.8 mol A en 0.1 mol A_2 .

- (b) Bepaal de evenwichtsconstante van de reactie $2A \leftrightarrow A_2$ op temperatuur T_0 .
- (c) Gebruik het onder (a) afgeleide resultaat om K te bepalen op temperatuur $T_1 = 586\text{K} = 2T_0$
- (d) Leid hieruit af wat de hoeveelheden A en A_2 zijn bij deze temperatuur. Naar welke kant van de reactie is het evenwicht verschoven?
- (e) Aangenomen is dat de moleculen zich als een klassiek ideaal gas gedragen. Wat kun je zeggen over de druk in het reactievat op T_1 vergeleken met T_0 ? Als we in plaats van een reactief mengsel een zuiver, inert gas hadden genomen, was de druk dan groter of kleiner geweest?

2. Gescheiden gassen

We beschouwen een geïsoleerd volume V waarin zich N deeltjes bevinden met een totale energie E . In het volume bevindt zich een scheidingswand. De beginsituatie is als volgt. Het volume V_A aan de linkerkant van de wand is gevuld met N_A deeltjes van type A, terwijl het volume V_B aan de rechterkant van de wand is gevuld met N_B deeltjes van type B. Verder is de totale energie in het linkerdeel gelijk aan E_A en in het rechterdeel gelijk aan E_B .

De A-deeltjes zijn klassieke puntdeeltjes en de B-deeltjes zijn klassieke diatomaire moleculen. De entropie voor de A-deeltjes is

$$S_A = N_A (\log (V_A/N_A) + 3/2 \log (E_A/N_A) + C)$$

en voor de B-deeltjes:

$$S_B = N_B (\log (V_B/N_B) + 5/2 \log (E_B/N_B) + C)$$

waar C een constante is.

- (a) Geef een fysische interpretatie van de verschillende factoren ($3/2$ tegenover $5/2$) in de twee entropieën.
- (b) De bovenstaande entropiefuncties zijn in tegenspraak met een van de axioma's van de thermodynamica. Welke is dat? En waarom?
- (c) Bereken de evenwichtswaarden voor E_A en E_B in het geval dat de scheidingswand niet kan bewegen maar wel *diathermisch* is, d.w.z, warmte doorlaat.
- (d) Veronderstel nu dat de diathermische scheidingswand ook vrijelijk kan bewegen. Wat zijn de evenwichtswaarden van E_A , E_B , V_A en V_B ?
- (e) Neem nu een vrij bewegende wand aan die geen warmte doorlaat. In dit geval is het aanzienlijk moeilijker om de evenwichtstoestand te berekenen dan in onderdeel (c) en (d). Waarom is dat zo? (Je hoeft niet de uiteindelijke evenwichtstoestand te berekenen).
- (f) Stel dat we beginnen vanuit de evenwichtstoestand die we in onderdeel (d) hebben berekend. Verwijder nu de wand in zijn geheel en wacht tot het systeem weer in evenwicht is. Wat is de verandering van de entropie (de zogeheten *mengentropie*)?
- (g) Stel dat we beginnen in de situatie uit onderdeel (d), maar met identieke gassen in de twee compartimenten. Neem aan dat beide compartimenten gevuld zijn met deeltjes van type A. Wat is nu de verandering van de entropie als men de scheidingswand verwijdert? Voor de duidelijkheid kun je N_B , E_B en V_B vervangen door N'_A , E'_A en V'_A .

3. De viriaalreeks

We beschouwen een niet-ideaal driedimensionaal gas met de volgende interactiepotentiaal $w(r)$: voor $r < d$ is er een "hard-core" afstoting, $w(r) \rightarrow +\infty$, voor $r \geq d$ is er een zwakke aantrekking van de vorm $w(r) = -a/r^6$, met $a > 0$, waarbij $|w(r)| \ll k_B T$ voor $r \geq d$. Hier is r de lengte van de vector \mathbf{r} , die de middelpunten van twee deeltjes verbindt.

- (a) Toon aan dat de tweede viriaalcoëfficiënt

$$B_2(T) = -2\pi \int_0^\infty (e^{-\beta w(r)} - 1)r^2 dr$$

kan worden benaderd door

$$B_2(T) \approx v_0 - \frac{b}{k_B T}$$

met $v_0 = \frac{2}{3}\pi d^3$ en $b = \frac{2}{3}\pi a/d^3$ beide groter dan nul. Hiertoe kun je het integratiedomein splitsen in $0 \leq r < d$ en $d \leq r < \infty$, en de e-macht tot op eerste orde in het argument ontwikkelen.

- (b) In wat volgt nemen we de eerste drie termen van de viriaalreeks,

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{1}{v} + B_2(T) \frac{1}{v^2} + B_3 \frac{1}{v^3},$$

waar v het volume per deeltje is. We nemen aan dat $B_3 = \text{constant} > 0$. De coëfficiënt $B_2(T)$ is gegeven als de benadering in (a). Schets de isothermen in het (p, V) -diagram. Net als voor het Van der Waalsgas zijn de isothermen voor voldoende lage temperatuur niet fysisch, omdat ze een negatieve compressibiliteit vertonen. Wat is de fysische interpretatie van deze krommen?

- (c) Bereken het kritisch punt, d.w.z., geef de waarden $p = p^*$, $v = v^*$, $B_2 = B_2^*$ en $T = T^*$ waar voor de isothermen geldt dat $(\partial p / \partial v)_T = 0$ en $(\partial^2 p / \partial v^2)_T = 0$.
- (d) Echte stoffen vertonen typisch dat $p^* v^* \approx 3.4 k_B T^*$. Hoe verhoudt dat zich tot ons model?
- (e) Bestudeer het gedrag van de kritische isotherm, $T = T^*$, rond het kritisch punt (p^*, v^*) door $p/k_B T^*$ te berekenen voor waarden van $v = v^* + \Delta v$ met $\Delta v \ll v^*$. Door $p/k_B T^*$ te ontwikkelen tot op derde orde in Δv vind je dan een machtswet van de vorm

$$\Pi \sim - \left(\frac{v - v^*}{v^*} \right)^3$$

met $\Pi = (p - p^*)/p^*$. Hint: denk aan de sommatieformule voor een meetkundige reeks, $1/(1 - q) = 1 + q + q^2 + q^3 + \dots$.

4. Enkele algemene vragen

Probeer kort en bondig antwoord te geven op deze vragen.

- (a) Wat zijn de sterktes en zwakheden van de thermodynamica, vergeleken met de statistische fysica?
- (b) Schets (kwalitatief) de curve voor de entropie als functie van de energie voor een “typisch” systeem, en voor een geïsoleerd systeem waarvan het bereik van de mogelijke energieën begrensd is (zeg $E_- < E < E_+$). Neem aan dat de entropie alleen van de energie afhangt (bijv. omdat N en V constant zijn). Schets ook de krommen voor de temperatuur als functie van de entropie voor deze twee gevallen (die krommen volgen uiteraard rechtstreeks uit $S = S(E)$). Wat gebeurt er als we deze systemen met elkaar in (thermisch) contact brengen?
- (c) In principe kunnen we de evenwichtsconstante voor een reactie met *verdund* gas bepalen met zuiver theoretische overwegingen. Voor de reactie tussen componenten die zich in een oplossing bevinden, is dit veel moeilijker, als het al niet onmogelijk is. Waarom?