

Tentamen fysische chemie 2 Statistische thermodynamica 040222

a. [10] Leg uit wat een canonieke verdeling is en waarom dat ook wel een Boltzmann verdeling wordt genoemd.

b. [15] Een heteronucleair twee-atomig molecuul heeft rotatie-energie niveaus gegeven door $\varepsilon_J = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$ met de rotatie - quantumgetallen $J = \{0, 1, 2, \dots\}$. I is het traagheidsmoment van het molecuul en h de constante van Planck. De bijbehorende ontaardingen zijn gegeven door $g_J = 2J + 1$.

Laat zien dat bij zeer lage temperatuur de moleculaire rotatieverdelingsfunctie gegeven is door $q_R = 1 + 3e^{-2\theta_R/T}$. Hier is de rotatie-temperatuur gegeven door $\theta_R = \frac{h^2}{8\pi^2 I k}$ met k de constante van Boltzmann.

c. [30] Geef een uitdrukking voor de rotatiebijdrage aan de entropie van een twee-atomig heteronucleair molecuul bij zeer lage temperatuur (als in b.) in termen van θ_R en T . Gaat de entropie naar 0 in de limiet dat $T \rightarrow 0$? Laat zien (een redenering zonder formule(s) kan ook punten opleveren).

d. [25] Laat zien uit de gegevens in b. dat voor $\theta_R \ll T$ de moleculaire rotatieverdelingsfunctie gegeven is door $q_R = T/\theta_R$. Geef vervolgens een uitdrukking voor de fractie moleculen in aangeslagen rotatie-toestanden ($J > 0$) in termen van θ_R en T , wederom voor het geval $\theta_R \ll T$.

e. [20] Beschouw 2 verschillende ideale gassen, ieder met N moleculen in compartimenten met gelijk volume V die van elkaar zijn gescheiden door een wand. Men verwijdert de wand, zodat de gassen (die niet met elkaar reageren) kunnen mengen. Bereken het verschil in entropie S tussen de situaties na en voor menging. Verwaarloos hierbij het volume ingenomen door de wand. Gegeven de toestandssom van N moleculen van een ideaal gas in een volume V en met interne vrijheidsgraden (subscript 'int') $Q = \frac{V^N}{\Lambda^{3N} N!} q_{int}^N$. Hier is Λ de thermische de Broglie golflengte (die alleen van de massa en temperatuur afhangt). Zullen de gassen spontaan mengen?

Gegevens bij statistische thermodynamica

Standaard integralen $\int_0^\infty e^{-bx^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{b}}$ $\int_0^\infty e^{-bx} dx = \frac{1}{b}$

Geometrische reeks $\sum_{n=0}^\infty x^n = \frac{1}{1-x} \quad (x < 1)$

Taylor ontwikkeling exponent $e^x = 1 + x \quad (x \ll 1)$

Stirling approximation: $\ln N! \approx N \ln N - N$ ($N \gg 1$)

$$A = U - TS = -kT \ln Q$$

$$S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V,N}$$

$$p = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,N}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N} \right)_{T,V}$$

$$U = -T^2 \left(\frac{\partial (A/T)}{\partial T} \right)_{N,V}$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V}$$

Chemical equilibrium: $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$

Independent particles

Distinguishable: $Q = q^N$

Indistinguishable: $Q = q^N / N!$

Moleculaire verdelingsfunctie $q = \sum_i e^{-\varepsilon_i/kT}$

UITWERKING

a. Voor een canonieke verdeling geldt dat de waarschijnlijkheid om een systeem in een toestand j te vinden gegeven is door $P_j = \frac{e^{-E_j/kT}}{Q}$, met E_j de energie eigenwaarde van de toestand j . De toestandssom $Q = \sum_j e^{-E_j/kT}$ is strikt genomen de normalisatie – factor van de verdeling. De Canonieke verdeling wordt ook de Boltzmann verdeling genoemd omdat het in feite dezelfde verdeling is: de kans om een deeltje aan te treffen in een toestand j is exponentieel evenredig met de energie die hoort bij die toestand.

b. Bij zeer lage temperaturen, ofwel $\theta_R \gg T$, is de leidende temperatuurs – afhankelijke term in de rotatieverdelingsfunctie degene die overeenkomt met $J=1$, oftewel $q_R = \sum_{J=0}^{\infty} g_J e^{-\epsilon_J/kT} \approx \sum_{J=0}^1 (2J+1) \exp\left(-J(J+1) \frac{\theta_R}{T}\right) = 1 + 3e^{-2\theta_R/T}$. $J>1$ geeft steeds kleinere bijdragen. Een ander (even plausibel) argument is dat bij lage temperatuur slechts de laagste energienivo's bezet zijn en bijdragen aan de rotatieverdelingsfunctie (dit argument is analoog aan het meenemen van alleen de grondtoestand voor de elektronen).

c. De rotatiebijdrage aan de entropie voor een molecuul is, gebruikmakend van het formuleblad, $s_R = k \ln q_R + kT \left(\frac{\partial \ln q_R}{\partial T} \right)_{N,V}$.

Substitutie van de rotatieverdelingsfunctie voor zeer lage temperatuur, (vraag b)

$q_R = 1 + 3e^{-2\theta_R/T}$, en

$$\left(\frac{\partial \ln q_R}{\partial T} \right)_{N,V} = \left(\frac{\partial \ln(1 + 3e^{-2\theta_R/T})}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{6\theta_R e^{-2\theta_R/T}}{T^2 (1 + 3e^{-2\theta_R/T})}$$

geeft

$$s_R = k \ln(1 + 3e^{-2\theta_R/T}) + \frac{6k\theta_R e^{-2\theta_R/T}}{T(1 + 3e^{-2\theta_R/T})}.$$

Het is eenvoudig te zien dat de eerste term naar nul gaat als $T \rightarrow 0$. Ook de tweede term gaat naar nul, want de exponentiële term $e^{-2\theta_R/T}$ gaat sneller naar nul met T dan T zelf, en dus

$$\lim_{T \rightarrow 0} s_R = 0 \quad (\text{qed})$$

Een plausibel formule – loos argument is dat als $T \rightarrow 0$ er slechts één enkele rotatietoestand bestaat, nl de grondtoestand met ontaardingsgraad 1. De rotatie-entropie is evenredig met het logaritme van het aantal rotatie-toestanden en dus 0.

d. $q_{rot} = \frac{T}{\theta_R}$ (voor de afleiding daarvan zie handout – maak gebruik van de rechter gegeven standaardintegraal op het formuleblad).

Fractie moleculen in aangeslagen toestanden $p_{J>0} = 1 - p_0 = 1 - \frac{1}{q_{rot}} = 1 - \frac{\theta_R}{T}$.

e. De Helmholtz vrije energie is $A = U - TS$ zodat $S = U/T - A/T = U/T + k \ln Q$. De temperatuur, en het totale aantal deeltjes blijft gelijk dus voor de ideale gassen is $U/T = \text{constant}$. De interne vrijheidsgraden (rotatie, vibratie, elektronen) zullen door mengen niet veranderen, en kunnen in principe in de constante worden gestopt. Hier doen we dat niet (maar het mag dus wel!). Voor mengen geldt, met $N_1 = N_2 = N$ en $V_1 = V_2 = V$,

$$Q_{voor} = Q_1 Q_2 = \frac{V^N}{\lambda_1^{3N} N!} q_{int,1}^N \frac{V^N}{\lambda_2^{3N} N!} q_{int,2}^N = \frac{V^{2N}}{\lambda_1^{3N} \lambda_2^{3N} (N!)^2} q_{int,1}^N q_{int,2}^N$$

terwijl na mengen geldt $V_1 = V_2 = 2V$,

$$Q_{na} = (Q_1 Q_2)_{na} = \frac{(2V)^{2N}}{\lambda_1^{3N} \lambda_2^{3N} (N!)^2} q_{int,1}^N q_{int,2}^N$$

Het verschil in entropie is $\Delta S = k \ln \frac{Q_{na}}{Q_{voor}} = 2Nk \ln \frac{2V}{V} = 2Nk \ln 2 \text{ J/K}$.

Mengen zal spontaan plaatsvinden want het verschil in entropie is groter dan nul. Het verschil in interne energie is gelijk aan 0 en dus is het verschil in Helmholtz vrije energie kleiner dan 0.