

# Examen Statistische Thermodynamica

Alexander Mertens

28 juni 2014

Dit zijn de vragen van het examen statistische thermodynamica op donderdag 26 juni 2014. De vragen zijn overgeschreven door Sander Belmans en zijn normaal gezien wel correct. Het examen duurde vier uur en bevatte tien vragen. Normaal gezien was dit ruim voldoende tijd. Vroeger was dit examen mondeling, dit jaar was het schriftelijk. Het gebruik van een grafisch rekenmachine was ook toegelaten.

De oplossingen zijn gemaakt door mijzelf. Aangezien ik ook maar een student ben kunnen hier zeker fouten in zitten. Neem mijn oplossing dus niet al te serieus maar gebruik hem als je niet goed weet hoe je moet beginnen aan het oplossen van een vraag.

## 1 Vraag 1

### 1.1 Vraag a

Teken isothermen van een reeël fluïdem (vloeistof of gas). Neem bijvoorbeeld  $CO_2$  zoals we de isothermen opmeten tussen 10 en  $50^\circ C$ . De kritische isotherm loopt daarbij  $\pm 31^\circ C$ . Duidt ook het kritisch punt aan op je tekening.

### 1.2 Antwoord a

Figuur 13 in de cursus

### 1.3 Vraag b

Maak een tekening van de Gibbs vrije energie bij evenwicht in functie van de temperatuur voor ij-water-damp bij atmosferische druk. Duid op een zelfde 2e tekening ook aan hoe we daaruit heuristisch kunnen begrijpen dat de kooktemperatuur van zout water hoger komt te liggen.

### 1.4 Antwoord b

Antwoord b: Figuur 20 in de cursus

## 2 Vraag 2

### 2.1 Vraag

Een ideaal gas bestaat uit een ideaal mengsel van 2 mol stikstof ( $N_2$ ) en 5 mol helium ( $He$ ). Dat gas comprimeert adiabatisch van 3L naar 1L bij een begintemperatuur van  $35^\circ C$  en een eindtemperatuur van  $200^\circ C$ . Wat is de bijhorende verandering in entropie voor dat mengsel?

### 2.2 Antwoord

Antwoord: Het verschil in entropie voor een ideaal gas is

$$\Delta S = C_V \log \frac{T_f}{T_i} + nR \log \frac{V_f}{V_i}$$

We weten ook dat  $C_V = C_V^{N_2} + C_V^{He} = n_{N_2} \frac{f_{N_2} R}{2} + n_{He} \frac{f_{He} R}{2}$ . Aangezien He mono-atomisch is en  $N_2$  di-atomisch geldt  $f_{He} = 3$  en  $f_{N_2} = 5$ . Nu moeten we gewoonweg alles invullen en berekenen. Dan krijgen we dat  $\Delta S = 108.5 \frac{J}{K}$ . Vergeet niet de temperatuur om te zetten naar K, dit maakt uiteraard uit bij het berekenen van een logaritme.

### 3 Vraag 3

#### 3.1 Vraag

Water heeft een smeltwarmte van  $3.33 \cdot 10^5 \frac{J}{kg}$  bij  $0^\circ C$ . Wat is de verandering in entropie, enthalpie en Gibbs vrije energie bij het smelten van  $20kg$  ijs?

#### 3.2 Antwoord

Bij een reversibel proces, zoals smelten, geldt

$$\Delta S = \frac{\delta Q_{rev}}{\Delta T}$$

We kunnen dus het verschil in entropie meteen berekenen aangezien ijs smelt bij  $T = 0^\circ C = 273.15K$ .

$$\Delta S = \frac{20 \cdot 3.33 \cdot 10^5}{273.15} = 2.44 \cdot 10^4 \frac{J}{K}$$

Volgens de definitie van enthalpie:

$$H = E + PV$$

Het verschil in enthalpie is dan

$$dH = TdS + \mu dN + VdP$$

Aangezien we werken met een constant aantal deeltjes en onder constante druk kunnen we zeggen dat

$$\Delta H = T\Delta S = Q_{rev} = 20 \cdot 3.33 \cdot 10^5 = 6.66 \cdot 10^6 J$$

Volgens de definitie van de Gibbs vrije energie

$$G = E + PV - TS$$

Het verschil in Gibbs vrij energie is dan

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN$$

Aangezien smelten gebeurt bij constante temperatuur, constante druk en constant aantal deeltjes is  $\Delta G = 0$ .

## 4 Vraag 4

### 4.1 Vraag

Beschouw de uitdrukking

$$\left(\frac{R}{P} + \frac{3b}{T^4}\right) dT - \frac{RT}{P^2} dP$$

Toon aan dat dit een exacte differentiaal is, noem die  $dV$ . Dat betekent dat de uitdrukking de kleine verandering (tot op de 1<sup>e</sup> orde in een Taylorreeks) voor  $V(T, P)$  van een toestandsgrrootheid  $V$  uitdrukt.

Bereken de meest algemene toetandsvergelijking voor het zuiver fluidum dat met deze uitdrukking een differentiaal overeenkomt.

### 4.2 Antwoord

We moeten bewijzen dat

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{R}{P} + \frac{3b}{T^4}\right)}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial\left(-\frac{RT}{P^2}\right)}{\partial T}\right)_P$$

Het linkerlid kunnen we als volgt uitwerken  $\left(\frac{\partial\left(\frac{R}{P} + \frac{3b}{T^4}\right)}{\partial P}\right)_T = -\frac{R}{P^2}$  en het rechterlid  $\left(\frac{\partial\left(-\frac{RT}{P^2}\right)}{\partial T}\right)_P = -\frac{R}{P^2}$ . Deze zijn dus gelijk aan elkaar en nu is bewezen dat dit een exacte differentiaal is.

Om de corresponderende toestandsfunctie te vinden doen we het volgende:

$$V = \int dV = \int \left(\frac{R}{P} + \frac{3b}{T^4}\right) dT = \frac{RT}{P} - \frac{b}{T^3} + C(P)$$

Ook geldt:

$$V = \int dV = \int -\frac{RT}{P^2} dP = \frac{RT}{P} + C(T)$$

Hieruit kunnen we dus concluderen dat  $V(T, P) = \frac{RT}{P} - \frac{b}{T^3}$ .

## 5 Vraag 5

### 5.1 Vraag

In een cilinder van een dieselmotor bevindt zich lucht bij  $20^\circ\text{C}$ . Het wordt gecomprimeerd van een begindruk van 1 tam en een volume van  $800 \text{ cm}^3$  naar een volume van  $60 \text{ cm}^3$ . De compressie is reversibel en adiabatisch. Lucht wordt hier als een ideaal diatonisch gas beschouwd.

Vind de einddruk en eindtemperatuur van de lucht.

Wat is de geleverde arbeid?

### 5.2 Antwoord

Voor een adiabaat geldt

$$P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma \text{ met } \gamma = \frac{f+2}{f} = 1.4$$

Hieruit kunnen we dus rechtstreeks de einddruk berekenen:  $P_f = 3.81 \cdot 10^6$  Pa. Als we de ideale gaswet toepassen kunnen we ook afleiden dat

$$T_i V_i^{\gamma-1} = T_f V_f^{\gamma-1}$$

Hieruit kunnen we ook rechtstreeks de eindtemperatuur berekenen:  $T_f = 826.2 \text{ K}$ .

Volgens de definitie van een adiabaat is  $Q = 0$ . Volgens de eerste wet geldt dan  $\Delta E = W$ . Om de arbeid te berekenen kunnen we dus de wet van equipartitie toepassen. Dan wordt

$$W = \frac{f}{2} n R (T_f - T_i)$$

Als we op deze vergelijking de ideale gaswet opnieuw toepassen krijgen we:

$$W = \frac{f}{2} (P_f V_f - P_i V_i) = 29.5 \text{ J}$$

## 6 Vraag 6

### 6.1 Vraag

Veronderstel dat de volgende relatie geldt tussen entropie  $S$ , het volume  $V$ , de inwendige energie  $E$  en het deeltjesaantal  $N$  van een thermodynamisch systeem:

$$S = a(NVE)^{\frac{1}{3}}$$

Bepaal de toestandsvergelijking; Dat is een vergelijking tussen de druk  $P$ , het deeltjesaantal  $N$ , het volume  $V$  en de temperatuur  $T$ .

### 6.2 Antwoord

Volgens de thermodynamische identiteit geldt

$$TdS = dE + PdV - \mu dN$$

Of we kunnen dus ook zeggen dat:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{1}{T} \text{ en } \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} = \frac{P}{T}$$

Als we dit uitwerken voor de gegeven  $S$  krijgen we:

$$\frac{1}{T} = \frac{a(NV)^{\frac{1}{3}}}{3E^{\frac{2}{3}}} \text{ en } \frac{P}{T} = \frac{a(NE)^{\frac{1}{3}}}{3V^{\frac{2}{3}}}$$

Wanneer we dit verder uitwerken krijgen we:

$$E^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{aT(NV)^{\frac{1}{3}}}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \text{ en } \frac{P}{T} = \frac{a(N)^{\frac{1}{3}}}{3V^{\frac{2}{3}}} \left(\frac{aT(NV)^{\frac{1}{3}}}{3}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Zo wordt dit dus uiteindelijk

$$3^{\frac{3}{2}}PV^{\frac{1}{2}} = (aT)^{\frac{2}{3}}N^{\frac{1}{2}}$$

## 7 Vraag 7

### 7.1 Vraag

Een gas bestaande uit heel veel ( $N$ ) deeltjes (met dezelfde massa  $m$ ) is opgesloten in een kubusvormige container  $\Lambda_l$  met de oorsprong in het midden en met zijde  $l$ . Het gas is in evenwicht bij een temperatuur  $T$  met energie als functie van de (micro-)toestand gegeven door:

$$E(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) = \sum_{i=1}^N \left( \frac{p_i^2}{2m} + w|\vec{r}_i| \right) \text{ met } \vec{r}_i \in \Lambda_l$$

waar per definitie  $|\vec{r}_i| = |x_i| + |y_i| + |z_i|$ , de som is van de absolute waarde van de drie componenten van de positie  $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$  en  $w > 0$  is een constante. Wat is de gemiddelde energie en wat is de druk?

### 7.2 Antwoord

We gaan deze vraag oplossen met behulp van het canonisch ensemble. We weten dus het volgende:

$$\rho(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)}$$

We berekenen eerst de normalisatiefactor  $Z$ , deze is gelijk aan

$$Z = \int_{\Lambda_l} d\vec{r}_1 \dots \int_{\Lambda_l} d\vec{r}_N \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{p}_1 \dots \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{p}_N \cdot e^{-\beta E(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)}$$

Dit kunnen we verder uitwerken, we krijgen dan

$$Z = \left( \int_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}} e^{-\beta w|r|} dr \cdot \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \right)^{3N}$$

$$Z = \left( \frac{2}{\beta w} \left( e^{-\frac{\beta w l}{2}} - 1 \right) \cdot \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \right)^{3N}$$

Om de gemiddelde energie  $\langle E \rangle$  te berekenen gebruiken we

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta}$$

Hierdoor krijgen we dat

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2\beta} \cdot \frac{e^{-\frac{l\beta w}{2}} + 3e^{-\frac{l\beta w}{2}} - 3}{e^{-\frac{l\beta w}{2}} - 1}$$

Om de druk te berekenen gebruiken we de volgende twee dingen:

$$F = -\frac{\ln(Z)}{\beta} \text{ en } P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}$$

Met  $V = l^3$ . Hieruit kunnen we het volgende concluderen:

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_{T,N} \left(\frac{\partial l^3}{\partial l}\right)^{-1} = -\frac{1}{3l^2} \left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_{T,N}$$

We berekenen dan het volgende:

$$P = \frac{Nw}{2l^2} \frac{e^{-\frac{l\beta w}{2}}}{e^{-\frac{l\beta w}{2}} - 1}$$

## 8 Vraag 8

### 8.1 Vraag

We beschouwen een systeem van heel veel (N) driewaardige spins  $\sigma_i \in \{-2, 0, 2\}$  met als energiefunctie:

$$E(\sigma) = \sum_{i=1}^N (a(\sigma_i^2 - 8) + b(\sigma_i - 1)^2)$$

voor bepaalde constante a en b. Bereken de verwachte magnetisatie  $\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sigma_i$  in het canonisch ensemble bij temperatuur T. Bepaal daarvoor het limietgedrag bij zeer hoge ( $T \uparrow \infty$ ) en zeer lage ( $T \downarrow 0$ ) temperaturen, in het geval dat  $a \gg b > 0$ .

### 8.2 Antwoord

Bij het canonisch ensemble weten we dat:

$$prob[\sigma] = \frac{1}{Z} e^{-\beta E(\sigma)}$$



We berekenen eerst de normalisatiefactor  $Z$  dus:

$$Z = \sum_{\sigma} \text{prob}[\sigma] = \left( \sum_{\sigma_i \in \{-2,0,2\}} e^{-\beta a(\sigma_i^2 - 8) + b(\sigma_i - 1)^2} \right)^N$$

Als we dit uitrekenen krijgen we:

$$Z = \left( e^{-\beta(-8a+b)} + e^{-\beta(-4a+9b)} + e^{-\beta(-4a+b)} \right)^N$$

Om nu de verwachte magnetisatie te berekenen gebruiken we het feit dat

$$\left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sigma_i \right\rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle \sigma_i \rangle = \langle \sigma_1 \rangle$$

Dit rekenen we dan uit volgens de definitie van de verwachte waarde:

$$\langle \sigma_1 \rangle = \sum_{\sigma} \sigma_1 \cdot \text{prob}[\sigma]$$

$$\langle \sigma_1 \rangle = \left( e^{-\beta(-8a+b)} + e^{-\beta(-4a+9b)} + e^{-\beta(-4a+b)} \right)^{N-1} \cdot \sum_{\sigma_1 \in \{-2,0,2\}} \frac{\sigma_1}{Z} e^{-\beta a(\sigma_1^2 - 8) + b(\sigma_1 - 1)^2}$$

$$\langle \sigma_1 \rangle = \frac{2e^{-\beta(-4a+b)} - 2e^{-\beta(-4a+9b)}}{e^{-\beta(-8a+b)} + e^{-\beta(-4a+9b)} + e^{-\beta(-4a+b)}}$$

Dit kunnen we vereenvoudigen naar

$$\langle \sigma_1 \rangle = \frac{2e^{-\beta b} - 2e^{-9\beta b}}{e^{-\beta(-4a+b)} + e^{-9\beta b} + e^{-\beta b}}$$

Als we dan gaan kijken we naar de magnetisatie bij hoge temperaturen krijgen we (vergeet niet  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ ):

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \langle \sigma_1 \rangle = \lim_{\beta \rightarrow 0} \langle \sigma_1 \rangle = 0$$

En bij lage temperaturen:

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} \langle \sigma_1 \rangle = \frac{0}{\lim_{\beta \rightarrow \infty} (e^{-\beta(-4a+b)})}$$

Aangezien we weten dat  $a \gg b > 0$

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} \langle \sigma_1 \rangle = \frac{0}{\lim_{\beta \rightarrow \infty} (e^{\beta 4a})} = 0$$

## 9 Vraag 9

### 9.1 Vraag

Geef de Maxwell relatie voor:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \dots$$

en geef de bijhorende thermodynamische potentiaal die de gelijkheid genereert.

### 9.2 Antwoord

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$$

Deze relatie wordt gegeneerd door enthalpie H want

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P}$$

## 10 Vraag 10

### 10.1 Vraag

Geef een fysische uitleg waarom de warmtecapaciteit  $C_V$  van 1 mol helium bij kamertemperatuur niet afhangt van het volume  $V$  waarin dat het gas zich bevindt. (Dat vraagt hoogstens een drietal lijnen schrijven) Geef ook de warmtecapaciteit  $C_P$  van 2 mol helium in een vat van 2L.

### 10.2 Antwoord

Aangezien volgens de definitie van warmtecapaciteit  $C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V$ , volgens de wet van behoud van energie bij constant volume:  $\Delta E = Q$  en volgens equipartitie  $E = \frac{f}{2}nRT$  geldt:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{N,V} = \frac{f}{2}nR = 12.5 \frac{J}{K}$$

Dit is duidelijk onafhankelijk van het volume. Om de  $C_P$  te berekenen gebruiken we de mayer relatie  $C_P = C_V + nR$ . We kunnen dus zeggen dat:

$$C_P = \left(\frac{f}{2} + 1\right) nR = 41.6 \frac{J}{K}$$