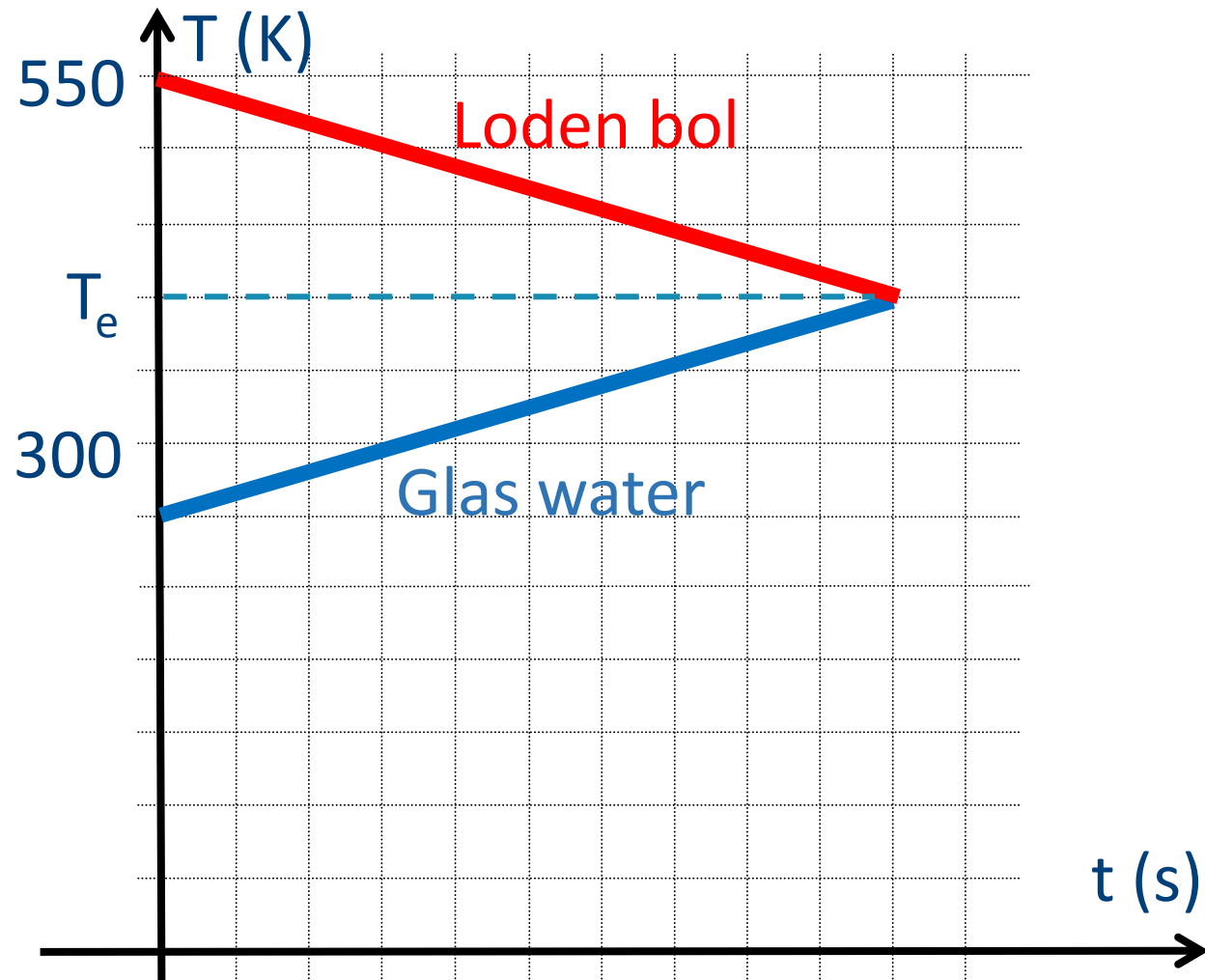


Statistische thermodynamica

Oasesessie 9

Liesbeth Volckaert - Hans Bekaert
Monitoraat Wetenschappen

Oefening 1



$$Q_{op} = -Q_{af}$$

$$\begin{aligned} Q_{op} &= m_w \cdot c_w \cdot \Delta T \\ &= m_w \cdot c_w \cdot (T_e - 300 \text{ K}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q_{af} &= m_{lood} \cdot c_{lood} \cdot \Delta T \\ &= m_{lood} \cdot c_{lood} \cdot (T_e - 550 \text{ K}) \end{aligned}$$

Oefening 1

- We stellen de opgenomen warmte van het water gelijk aan de afgegeven warmte van het lood:

$$m_w c_w (T_e - 300 \text{ K}) = -m_{lood} c_{lood} (T_e - 550 \text{ K})$$

- We werken uit naar T_e :

$$T_e = \frac{m_{lood} c_{lood} \cdot 550 \text{ K} + m_w c_w \cdot 300 \text{ K}}{m_{lood} c_{lood} + m_w c_w} \approx 323 \text{ K}$$

- **BESLUIT:** De eindtemperatuur bedraagt 323 K

Oefening 1

- De thermische volumetrische uitzettingscoëfficiënt wordt gedefinieerd door:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \Rightarrow \quad \int_1^2 \beta dt = \int_1^2 \frac{1}{V} dV$$

$$\Rightarrow \beta \cdot \Delta T = \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$\Rightarrow e^{\beta \cdot \Delta T} = \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Rightarrow V_2 = V_1 e^{\beta \cdot \Delta T}$$

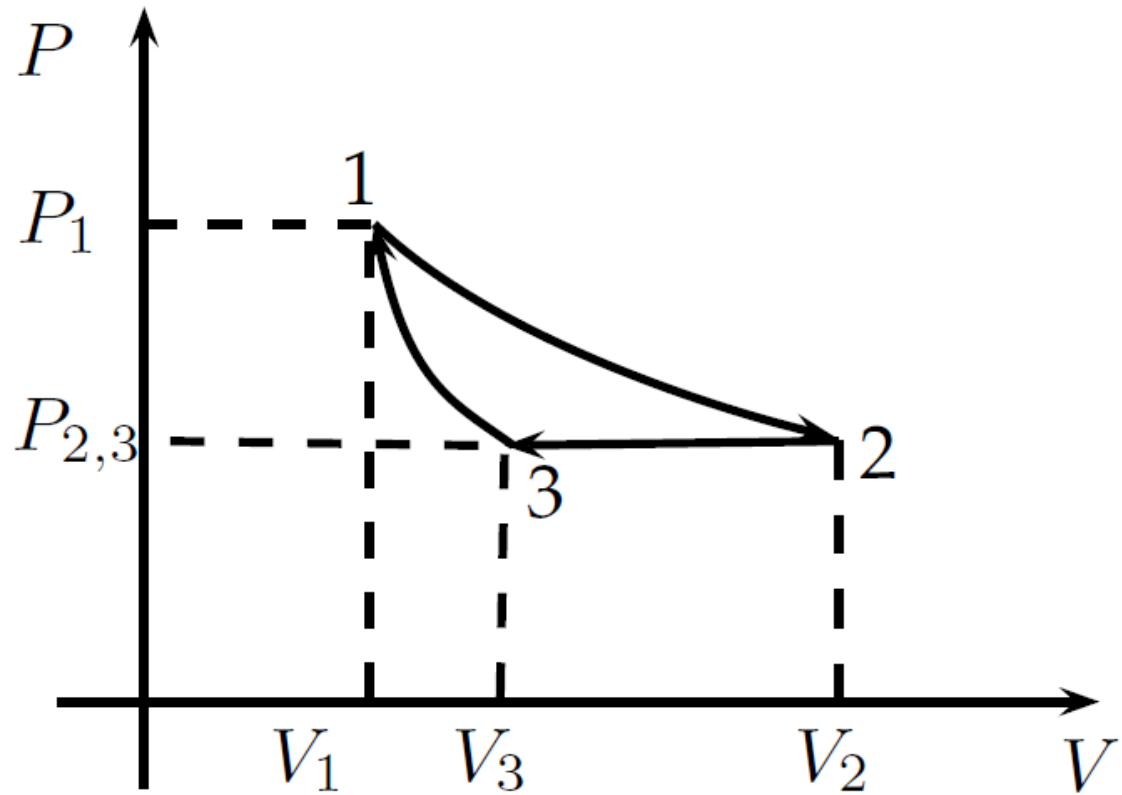
$$\Rightarrow V_2 \approx V_1 e^{3\alpha \cdot \Delta T} = 0.625 \text{ dm}^3 \cdot e^{3 \cdot 2.90 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \cdot (-250 \text{ K})}$$

$$\Rightarrow V_2 \approx 0.612 \text{ dm}^3$$

- BESLUIT:** Het eindvolume bedraagt ongeveer 0,612 dm³

Oefening 2

- De schets van de grafiek:



Oefening 2

P_2 kunnen we vinden uit $P_1 V_1 = P_2 V_2$

$$P_2 = \frac{P_1 V_1}{V_2} = 3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

V_3 vinden we uit $P_1 V_1^\gamma = P_3 V_3^\gamma = P_2 V_3^\gamma$

$$V_3 = \left(\frac{P_1 V_1^\gamma}{P_2} \right)^{\frac{1}{\gamma}} = \left(\frac{5 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot (0.015 \text{ m}^3)^{7/5}}{3 \cdot 10^5 \text{ Pa}} \right)^{5/7} \approx 0.022 \text{ m}^3$$

Oefening 2

- Voor stap 1-2 (isotherm) bekomen we dan

$$W_{1 \rightarrow 2} = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = P_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \approx 3831 \text{ J}$$

$$\Delta E_{1 \rightarrow 2} = 0 \text{ J}$$

$$Q_{1 \rightarrow 2} = W_{1 \rightarrow 2} \approx 3831 \text{ J}$$

Oefening 2

- Voor stap 2-3 (isobaar) bekommen we dan

$$W_{2 \rightarrow 3} = P_2 (V_3 - V_2) = -1018 \text{ J}$$

$$Q_{2 \rightarrow 3} = n \cdot C_p (T_3 - T_2) = C_p \cdot \left(\frac{P_3 V_3}{R} - \frac{P_2 V_2}{R} \right)$$

$$= \frac{C_p}{R} (P_2 V_3 - P_2 V_2) = \frac{7}{2} P_2 (V_3 - V_2) \approx -3564 \text{ J}$$

$$\Delta E_{2 \rightarrow 3} = Q_{2 \rightarrow 3} - W_{2 \rightarrow 3} \approx -2546 \text{ J}$$

Oefening 2

- Voor stap 3-1 (adiabatisch) bekommen we dan

$$Q_{3 \rightarrow 1} = 0$$

$$W_{3 \rightarrow 1} = P_1 \cdot V_1^\gamma \int_{V_3}^{V_1} V^{-\gamma} dV = \frac{P_1 \cdot V_1^\gamma}{1 - \gamma} (V_1^{1-\gamma} - V_2^{1-\gamma}) \approx -2546 \text{ J}$$

$$\Delta E_{3 \rightarrow 1} = -W_{3 \rightarrow 1} \approx 2546 \text{ J}$$

Oefening 2

- Voor de volledige cyclus geeft dat dan

$$\begin{aligned}\Delta E &= \Delta E_{1 \rightarrow 2} + \Delta E_{2 \rightarrow 3} + \Delta E_{3 \rightarrow 1} \\ &= 0 \text{ J} - 2546 \text{ J} + 2546 \text{ J} = 0 \text{ J}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}Q &= Q_{1 \rightarrow 2} + Q_{2 \rightarrow 3} + Q_{3 \rightarrow 1} \\ &= 3831 \text{ J} - 3564 \text{ J} + 0 \text{ J} = 267 \text{ J}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}W &= W_{1 \rightarrow 2} + W_{2 \rightarrow 3} + W_{3 \rightarrow 1} \\ &= 3831 \text{ J} - 1018 \text{ J} - 2546 \text{ J} = 267 \text{ J}\end{aligned}$$

Oefening 3

- **Definitie cursustekst p. 44**
- De Gibbs vrije energie wordt bepaald door

$$G(T, P, N) = H - TS = E - TS + PV$$

- Als het systeem in contact staat met een reservoir bij vaste temperatuur en druk wordt stabiel evenwicht gevonden bij minimale Gibbs vrije energie. Hierin zijn T, P en N de natuurlijke variabelen.
- **Definitie Schroeder p. 150**
- Als het systeem zich in een omgeving op constante druk en temperatuur bevindt, dan is de arbeid die *jij* moet leveren om het te creëren (= *uit het niets maken én in de omgeving plaats geven*) gelijk aan de Gibbs vrije energie:

$$G \equiv E - TS + PV$$

Oefening 3

- De thermodynamische identiteit is dan gelijk aan

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

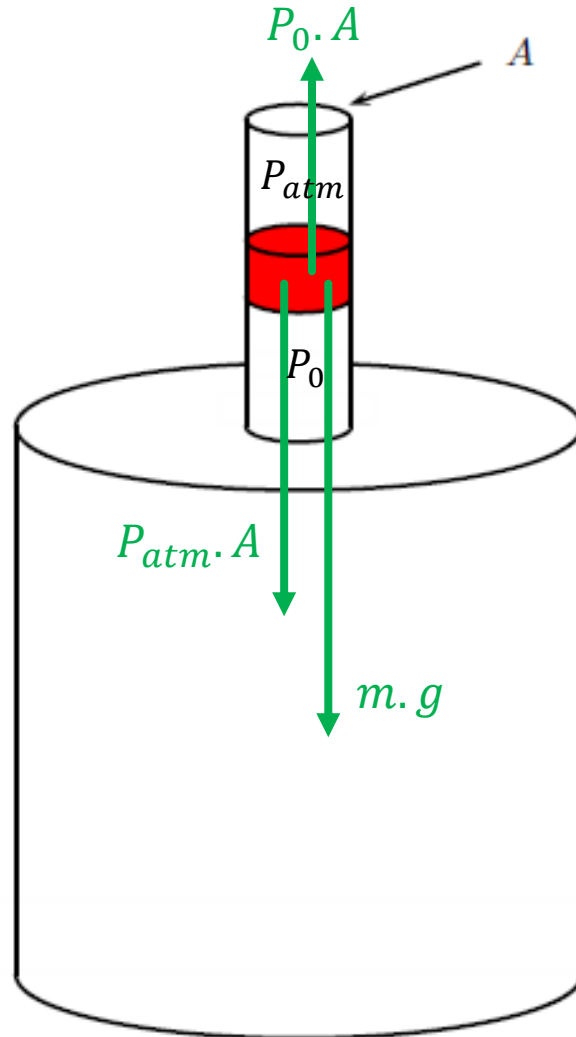
- Hierin is $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N} = -S$ $\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{P,T} = \mu$

- Hieruit volgt dat

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{P,N} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{P,T}\right)_{P,N} = \left(\frac{\partial}{\partial N} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N}\right)_{P,T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{P,T}$$

Oefening 4

- De druk bovenaan het gewicht is P_{atm} en de druk onderaan het gewicht is de gasdruk P_0
- De krachten op het gewicht zijn :



Deze moeten resulterend nul geven, dus :

$$P_0 \cdot A = P_{atm} \cdot A + m \cdot g$$

$$\Rightarrow \boxed{P_0 = P_{atm} + \frac{m \cdot g}{A}}$$

Oefening 4

kleine verschuiving van gewicht \Rightarrow gas ondergaat **kleine adiabatische** compressie / expansie

x

ΔV
en
 ΔP

$$\Rightarrow P_0 \cdot V_0^\gamma = (P_0 + \Delta P) \cdot (V_0 + \Delta V)^\gamma$$

$$= P_0 \cdot \left(1 + \frac{\Delta P}{P_0}\right) \cdot V_0^\gamma \left(1 + \frac{\Delta V}{V_0}\right)^\gamma$$

$$= P_0 \cdot \left(1 + \frac{\Delta P}{P_0}\right) \cdot V_0^\gamma \left(1 + \gamma \cdot \frac{\Delta V}{V_0}\right)$$

$$= P_0 \cdot V_0^\gamma \cdot \left(1 + \frac{\Delta P}{P_0} + \gamma \cdot \frac{\Delta V}{V_0} + \cancel{\gamma \cdot \frac{\Delta P}{P_0} \cdot \frac{\Delta V}{V_0}}\right) \cong 0$$

\downarrow

$\cong 0$ Q.E.D.

Oefening 4

$$\frac{\Delta P}{P_0} + \gamma \cdot \frac{\Delta V}{V_0} = 0$$

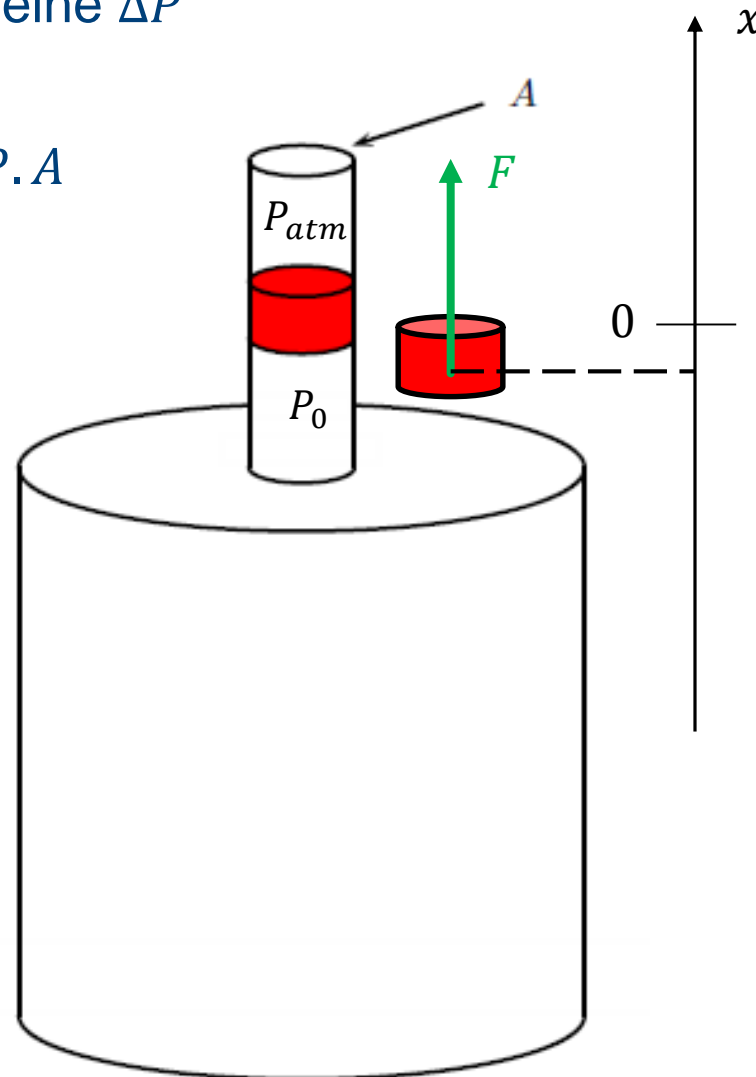
Nu : kleine $x \Rightarrow$ kleine $\Delta V \Rightarrow$ kleine ΔP

zorgt voor kleine **kracht** $F_x = \Delta P \cdot A$
bovenop andere krachten
(die samen evenwicht gaven)

$$\begin{aligned} F_x &= \Delta P \cdot A \\ &= \left(-\gamma \cdot \frac{P_0}{V_0} \cdot \Delta V\right) \cdot A \\ &= -\underbrace{\gamma \cdot \frac{P_0}{V_0}}_{\text{"k"}} \cdot A^2 \cdot x \end{aligned}$$

is dus terugroepkracht !

\Rightarrow harmonische trilling ...

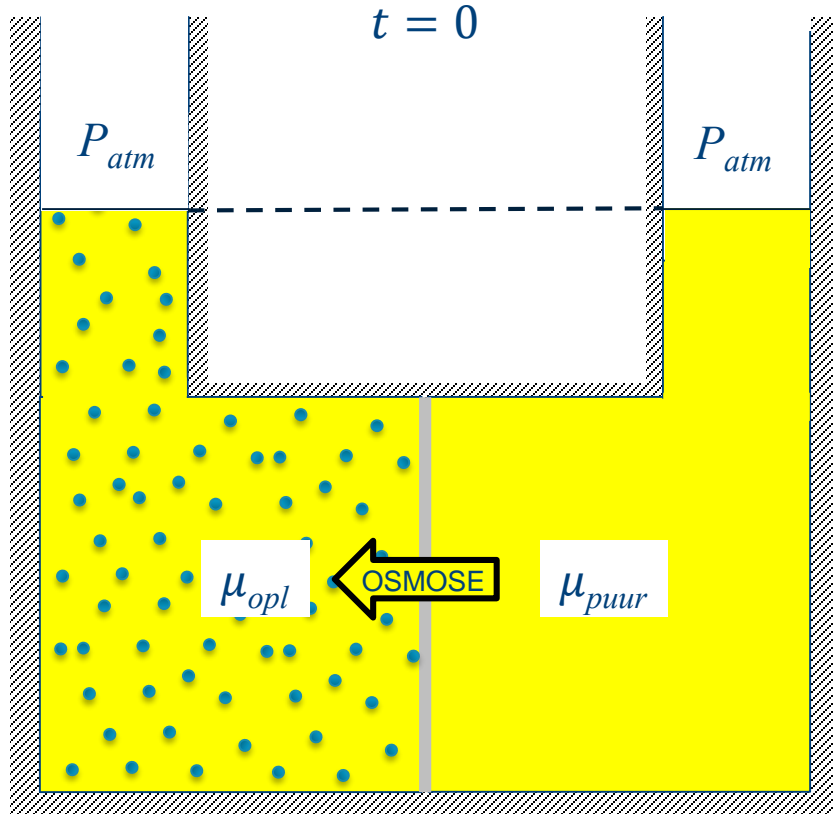


... met frequentie :

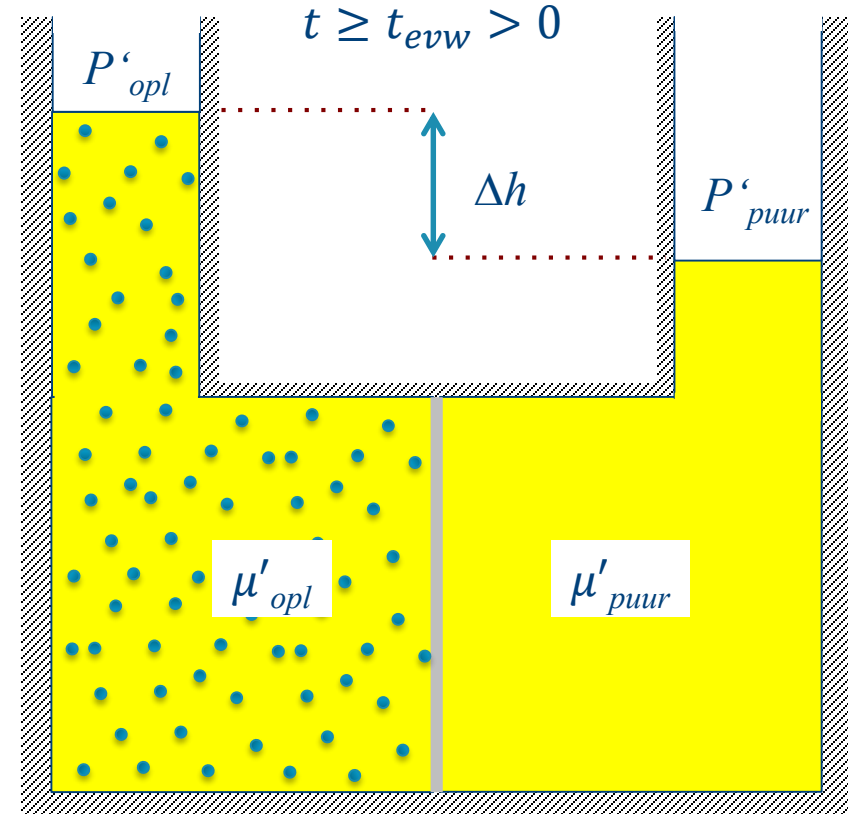
$$\Rightarrow f = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{\gamma \cdot P_0 \cdot A^2}{m \cdot V_0}}$$

$$T = \text{const.}$$

Oefening 5 a)



tot evenwicht :



$$\mu'_{opl} \stackrel{evw}{=} \mu'_{puur}$$

$$\mu_{opl} \neq \mu_{puur}$$

$$\mu_{opl} = \mu_{puur} - \underbrace{\frac{N_B \cdot k \cdot T}{N_A}}_{\mu - \text{verlaging door B}}$$

$\mu - \text{verlaging door B}$

$$T = const.$$

Oefening 5 a)

$$\mu'_{opl} \stackrel{evw}{=} \mu'_{puur}$$

$$\left(\mu_{puur} - \frac{N_B \cdot k \cdot T}{N_A} \right) + (P'_{opl} - P_{atm}) \cdot \left[\frac{\partial \mu}{\partial P} \right]_T = \mu_{puur} + (P'_{puur} - P_{atm}) \cdot \left[\frac{\partial \mu}{\partial P} \right]_T$$

vanuit initiële waarden
eerste orde benaderd i.f.v. P

$$-\frac{N_B \cdot k \cdot T}{N_A} + P'_{opl} \cdot \left[\frac{\partial \mu}{\partial P} \right]_T = P'_{puur} \cdot \left[\frac{\partial \mu}{\partial P} \right]_T$$

$$\frac{N_B \cdot k \cdot T}{N_A} = (P'_{opl} - P'_{puur}) \cdot \frac{1}{N_A} \left[\frac{\partial G}{\partial P} \right]_T$$

van μ naar G/N (en $N \cong N_A$)

$$\frac{N_B \cdot k \cdot T}{N_A} = (P'_{opl} - P'_{puur}) \cdot \frac{V}{N_A}$$

$$\text{"OSMOTISCHE DRUK"} \quad P'_{opl} - P'_{puur} = \frac{N_B \cdot k \cdot T}{V}$$

"colligatieve" eigenschap !

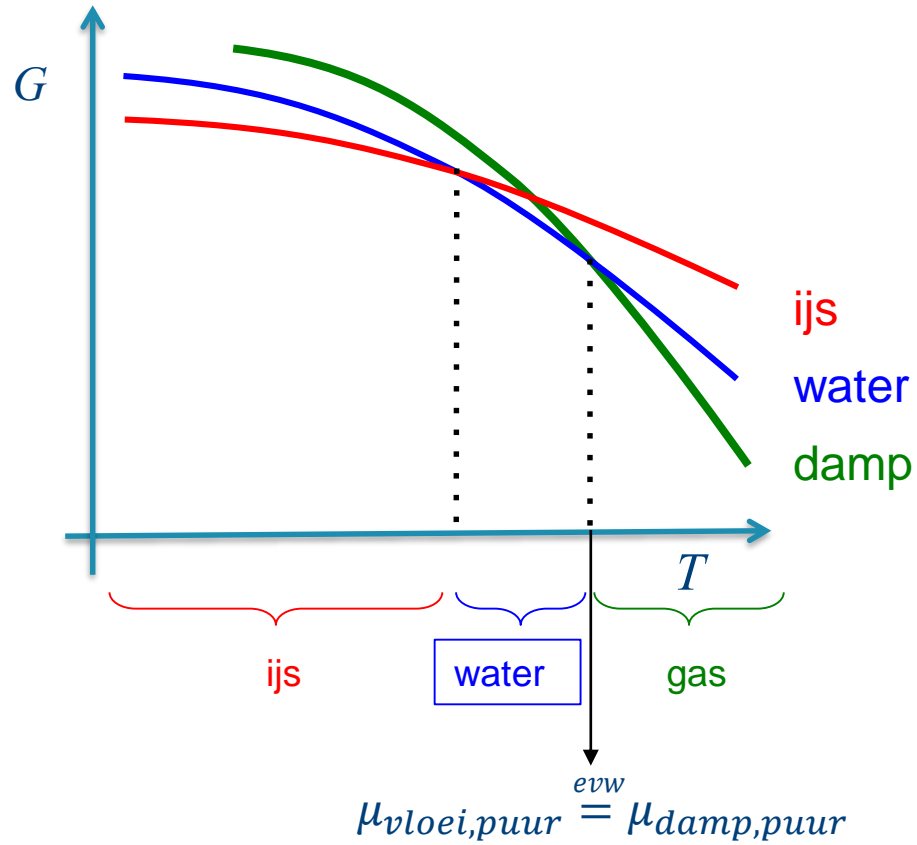
Van 't Hoff, 1901 : cf. ideaal gas B in vacuüm !

$$P_B - P_{vac} = \frac{N_B \cdot k \cdot T}{V}$$
$$\parallel$$
$$0$$

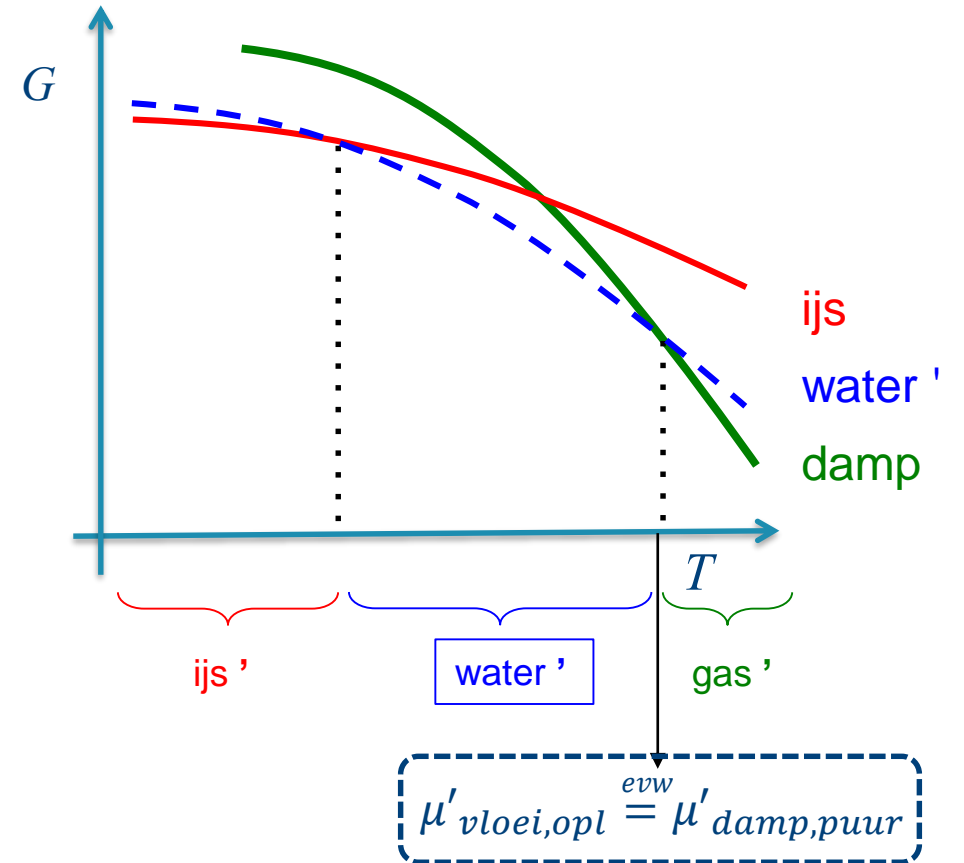
$$P = \text{const.}$$

Oefening 5 b)

$t < 0$



$t = t_{evw} > 0$



$$P = \text{const.}$$

Oefening 5 b)

$$\mu'_{\text{vloei,opl}} \stackrel{\text{evw}}{=} \mu'_{\text{damp,puur}}$$

$$\left(\mu_{\text{vl,puur}} - \frac{N_B \cdot k \cdot T}{N_A} \right) + (T'_{\text{kook}} - T_{\text{kook}}) \cdot \left[\frac{\partial \mu_{\text{vl,puur}}}{\partial T} \right]_P = \mu_{\text{d,puur}} + (T'_{\text{kook}} - T_{\text{kook}}) \cdot \left[\frac{\partial \mu_{\text{d,puur}}}{\partial T} \right]_P$$

vanuit initiële waarden
eerste orde benaderd i.f.v. T

$$-\frac{N_B \cdot k \cdot T}{N_A} + (T'_{\text{kook}} - T_{\text{kook}}) \cdot \left[\frac{\partial \mu_{\text{vl,puur}}}{\partial T} \right]_P = (T'_{\text{kook}} - T_{\text{kook}}) \cdot \left[\frac{\partial \mu_{\text{d,puur}}}{\partial T} \right]_P$$

$$-\frac{N_B \cdot k \cdot T}{N_A} = (T'_{\text{kook}} - T_{\text{kook}}) \cdot \frac{1}{N_A} \left(\left[\frac{\partial G_d}{\partial T} \right]_P - \left[\frac{\partial G_{\text{vl}}}{\partial T} \right]_P \right)$$

van μ naar G/N (en $N \cong N_A$)

$$-N_B \cdot k \cdot T = -(T'_{\text{kook}} - T_{\text{kook}}) \cdot (S_d - S_{\text{vl}})$$

$$N_B \cdot k \cdot T = (T'_{\text{kook}} - T_{\text{kook}}) \cdot \frac{L}{T}$$

(totale) smeltwarmte L

$$\text{“KOOKPUNTSVERHOGING”} \quad \frac{N_B \cdot k \cdot T^2}{L} = T'_{\text{kook}} - T_{\text{kook}}$$

“colligatieve” eigenschap !

(analoog voor vriespuntsverlaging)

