**Dugga i teoretisk kemi, statistisk termodynamik, onsdag 17 oktober 2012 kl 10-12 i KD2.**

Uppgifterna är på totalt 12 poäng, godkänt resultat är 6 poäng.

$$Z = \sum_j \exp(-E_j/kT)$$

$$P = kT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_{T,Nb}$$

$$U = kT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{V,Nb}$$

$$S = U/T + k \ln Z$$

$\ln Z = N \ln z - \ln N!$ för $N$ identiska, ej särskiljbara, ej växelverkande partiklar

$\ln N! = N \ln N - N$ Stirlings approximation

$z_{tr} = (2\pi mkT/h^2)^{3/2} V$ Molekylär tillståndssumma för translation

$k$ =1.38065 E-23 J/K

$h$= 6.626069 E-34 Js

$N_A$ = 6.022142 E23 mol$^{-1}$

1) Ädelgasen krypton har atommassan 83.80 g/mol. Beräkna den inre energin U och entropin S för en mol Kr som ideal gas vid 300°C i en volym av 1 m$^3$.
(3p)

2) Utgå från definitionerna av entalpi $H \equiv U + PV$ och Gibbs' fria energi $G \equiv H - TS$ för att visa att

$$G = kTV^2\left[\frac{\partial (V^{-1} \ln Z)}{\partial V}\right]_{T,Nb}$$

(3p)

3) Låt $E_0$ vara den lägsta av kvanttillståndens energier $E_j$ i uttrycket för tillståndsumman $Z$ ovan. Visa hur $U$ respektive $S$ ändras om $E_0$ subtraheras från alla $E_j$.
(3p)

4) $Z = z^N/N!$ gäller för ett system av ej särskiljbara och ej växelverkande partiklar under förutsättning att sannolikheten är väldigt låg för att två partiklar har samma kvanttillstånd. Det är fallet om den molekylära tillståndssumman för translation $z_{tr}$ inte är för liten i förhållande till antalet partiklar i systemet $N$. Ange tre olika fall som skulle kunna ge ett mycket litet värde på kvoten $z_{tr} / N$. (3p)

David Frisk, Kf-3
891217-4839

12p G

(1.) $M = 83{,}8\,g/mol$, $T = (300+273{,}15)\,K = 573{,}15\,K$, $V = 1\,m^3$, $n = 1\,mol$

Sökt: $U$, $S$

$$U = kT^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\ln Z\right)_{V,N_b}, \quad S = \frac{U}{T} + k\ln Z$$

$$\ln Z = N\ln z - \ln N! = \left\{\text{Monoatomär}, z = z_{tr}\right\} = N\ln\left(\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\cdot V\right) - (N\ln N - N)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\ln Z\right)_{V,N_b} = N\cdot\underbrace{\left(\left(\frac{\cancel{h^2}}{\cancel{2\pi mk}T}\right)^{3/2}\cdot\frac{1}{\cancel{V}}\right)}_{\frac{d}{dx}\ln x = \frac{1}{x}}\cdot\underbrace{\left(\frac{\cancel{2\pi mk}}{\cancel{h^2}}\right)^{3/2}\cdot\cancel{V}\cdot\frac{3}{2}T^{1/2}}_{\text{Inre derivata}} = N\cdot\left(\frac{1}{T}\right)^{3/2}\cdot\frac{3}{2}T^{1/2}$$

Vi sätter in värden för att beräkna $\ln Z$ och $\left(\frac{\partial}{\partial T}\ln Z\right)_{V,N_b}$, använder $m = \frac{M_{kr}}{N_A}$, övriga variabler är givna!

$$\Rightarrow \begin{cases} \ln Z = 1{,}3798\cdot 10^{25} \\ \left(\frac{\partial}{\partial T}\ln Z\right)_{V,N_b} = 1{,}5761\cdot 10^{21} \end{cases} \text{Sätt in dessa i } U \text{ och } S$$

$$\boxed{\begin{aligned} U &= kT^2\cdot\left(\frac{\partial}{\partial T}\ln Z\right)_{V,N_b} = 7148{,}15\ J/mol \\ S &= \frac{U}{T} + k\ln Z = 202{,}98\ J/mol\cdot K \end{aligned}}$$

(Alla beräkningar är gjorda för $n = 1\,mol$, får därför enhet "per mol" i resultaten)

/3

(3) Sätt $\tilde{E}_j = E_j - E_0$. $\boxed{\tilde{Z}} = \sum_j \exp(-\tilde{E}_j/kT) = \sum_j \exp(-(E_j - E_0)/kT) =$

$$= \exp(E_0/kT)\sum_j \exp(-E_j/kT) = \boxed{\exp(E_0/kT)\cdot Z}$$

$$\Rightarrow \ln\tilde{Z} = \ln(\exp(E_0/kT)\cdot Z) = \frac{E_0}{kT} + \ln Z$$ — Använd $\ln\tilde{Z}$ för beräkning av nya $U$ och $S$, $\tilde{U}$ resp $\tilde{S}$.

$$\boxed{\tilde{U}} = kT^2\left(\frac{\partial\ln\tilde{Z}}{\partial T}\right)_{V,N_b} = kT^2\left(\frac{\partial\ln Z}{\partial T} + \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{E_0}{kT}\right)\right)_{V,N_b} = kT^2\left(\frac{\partial\ln Z}{\partial T}\right)_{V,N_b} - \cancel{kT^2}\cdot\frac{E_0}{\cancel{kT^2}}$$

$$\boxed{= U - E_0} \Rightarrow U \text{ minskar med } E_0$$

$$\boxed{\tilde{S}} = \frac{\tilde{U}}{T} + k\ln\tilde{Z} = \frac{U - E_0}{T} + k\left(\frac{E_0}{kT} + \ln Z\right) = \frac{U}{T} + k\ln Z + \cancel{\frac{E_0}{T}} - \cancel{\frac{E_0}{T}}$$

$$= \boxed{S} \Rightarrow S \text{ är oförändrad}$$

Svar: $U$ minskar med $E_0$, $S$ är oförändrad, när vi subtraherar $E_0$ från alla energier $E_j$ /3

(2.) $\left.\begin{array}{l} H \equiv U + PV \\ G \equiv H - TS \end{array}\right\} G = U + PV - TS$ . Sätt in ekvationer för P, S

$$\Rightarrow G = U + V \cdot kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_{T,N_b} - T\left(\frac{U}{T} + k \ln Z\right) =$$

$$= \cancel{U} + VkT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_{T,N_b} - \cancel{U} - Tk \ln Z =$$

$$= kTV^2 \left(\frac{1}{V}\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_{T,N_b} - \frac{1}{V^2} \ln Z\right) = (*)$$

Utgå från det vi vill visa:

$$G = kTV^2 \left(\frac{\partial\left(\frac{1}{V} \ln Z\right)}{\partial V}\right)_{T,N_b} = kTV^2\left(\frac{1}{V}\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_{T,N_b} - \frac{1}{V^2} \ln Z\right) = (*)$$

(Vi utgick från $G = U + PV - TS$ och $G = kTV^2\left(\frac{\partial\left(\frac{1}{V}\ln Z\right)}{\partial V}\right)_{T,N_b}$ och visade att vi kunde skriva båda uttrycken på samma form) ☒ /3

(4.) Tre fall då $z_{tr}/N$ blir mycket litet:

- Vid mycket låga temperaturer,

  $z_{tr} = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2}\right)^{3/2} \cdot V$ . Vi ser att om vi rör oss mot absoluta nollpunkten kommer $T \to 0$

  När $T \to 0$ kommer $z_{tr} \to 0$ och $z_{tr}/N$ blir mycket litet.

- Vid höga tryck, om vi komprimerar systemet till en liten volym V och bibehåller temperaturen T, så kommer $z_{tr}$ bli litet eftersom V blir litet. Då kommer $\frac{z_{tr}}{N}$ bli mycket litet.

- Om massan för varje partikel är mycket liten, då ser vi att $z = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2}\right)^{3/2} \cdot V \xrightarrow{m \to 0} 0$ , och då skulle $\frac{z_{tr}}{N}$ bli mycket litet.

/3