

Dugga i teoretisk kemi, statistisk termodynamik, onsdag 16 oktober 2013 kl 10-12 i KD2.

Skrivningen omfattar totalt 12 poäng. Godkänt resultat är 6 poäng eller mer.

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

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

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

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

OBS! Z i uttrycken ovan är stora Z , den kanoniska tillståndssumman.

Boltzmanns konstant: $k = 1.38065 \text{ E-23 J/K} = R/N_A$

Plancks konstant: $h = 6.626069 \text{ E-34 Js}$

Avogadros konstant: $N_A = 6.022142 \text{ E23 mol}^{-1}$

- 1) En ren ideal gas är ett system med N identiska, ej särskiljbara och icke växelverkande partiklar (molekyler), och då gäller vid normala tryck och temperaturer

$$\ln Z = N \ln z - \ln N!$$

där (lilla) z är den molekylära tillståndssumman.

- a) Visa vilka av tillståndsfunktionerna P , U och S som påverkas av om termen $\ln N!$ är med eller inte. (2p)

- b) Härled Stirlings formel $\ln N! = N \ln N - N$ för stora N , då följande summering kan approximeras av en integral:

$$\ln N! = \sum_{x=1}^N \ln x \approx \int_1^N \ln x \, dx \quad (2p)$$

Tips: vad är derivatan av $x \ln x$?

- 2) Den molekylära tillståndssumman för translation ges av $z_{tr} = (2\pi mkT/h^2)^{3/2} V$.

- a) Visa att idealgaslagen $PV = nRT$ gäller för en monoatomär ideal gas. (2p)
b) Visa att $U = 1.5RT$ för monoatomär ideal gas. (1p)
c) Idealgaslagen gäller för alla gaser, dvs även när $z > z_{tr}$. Förklara varför. (1p)

- 3) För en viss monoatomär gas är $S = 154.8 \text{ J/mol K}$ vid temperaturen 25°C och 1 bars tryck. Avvikelser från idealitet kan försummas.

- a) Beräkna molmassan för denna gas. (2p)
b) Beräkna $\ln Z$ och z_{tr} för en liter av denna gas vid 25°C och 1 bar. (2p)