

Universitetet i Stavanger

Ekseamen i FTT 180 Statistisk fysikk

10. mai 2005

KORTFATTET LØSNINGSFORSLAG

1.

a) Det følgende er en annen formulering av løsningen:

$$\begin{aligned}\bar{N} &= \sum_{nr} N_{nr} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{nr} N e^{\beta(\mu N - E_{nr})} \\ &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \sum_{nr} e^{\beta(\mu N - E_{nr})} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \mathcal{Z} \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \mathcal{Z} = - \frac{\partial}{\partial \mu} (-kT \ln \mathcal{Z}) = - \frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\end{aligned}$$

b)

For ett enkelt nivå: ($\tilde{\mathcal{Z}}$ - partisjonsfunksjon i dette tilfellet)

$$\begin{aligned}\tilde{\mathcal{Z}}(\tau, V, \mu) &= e^{\beta(\mu \cdot 0 - 0)} + e^{\beta(\mu \cdot 1 + \epsilon_0)} + e^{\beta(\mu \cdot 1 + \epsilon_0)} \\ &\quad \uparrow \quad \quad \quad \uparrow \quad \quad \quad \uparrow \\ &\quad N=0 \quad \quad N=1, \text{ spin opp} \quad \quad N=1, \text{ spin ned} \\ &= 1 + 2e^{\beta(\mu + \epsilon_0)}\end{aligned}$$

Hvis n nivåer (ritte se sagt, mulige posisjoner!) med innbyrdes uavhengige fyllinger, vil $\mathcal{Z}$ være at man tar produktet av $\tilde{\mathcal{Z}}$ for hvert enkelt nivå. Dermed:

$$\mathcal{Z}(\tau, V, \mu) = (1 + 2e^{\beta(\mu + \epsilon_0)})^n \quad (\text{som skulle vises})$$

c)

La n_d angi aktuelt fyllingsstall, ~~hvor~~ ^{hvor} ifølge teorien $n_d \approx N$ for store n .

$$\begin{aligned}n_d &\approx \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \{ (1 + 2e^{\beta(\mu + \epsilon_0)})^n \} \\ &= \frac{1}{\beta} n \frac{1}{1 + 2e^{\beta(\mu + \epsilon_0)}} 2\beta e^{\beta(\mu + \epsilon_0)} \\ &= \frac{n}{1 + \frac{1}{2} e^{-\beta(\mu + \epsilon_0)}}\end{aligned}$$

2.

a) "Krisen" på de manglet i opgaveteksten er typografiske skæder:

$$dQ = dE + p dV$$

$$= d(H - pV) + p dV = dH - p dV - V dp + p dV$$

$$= dH - V dp$$

$$\rightarrow \underline{dH} \quad \text{hvis konstant tryk, } dp = 0!$$

b) i kvevstilsstanden; betragt overgang af 1 mol ved konstant P:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{\Delta H}{T}$$

$$\Delta V = V_{\text{molar}}^{\text{vædt}} - V_{\text{molar}}^{\text{gædt}}$$

$$= \frac{M}{\rho_{\text{vædt}}} - \frac{M}{\rho_{\text{gædt}}}$$

$$= \frac{M(\rho_g - \rho_h)}{\rho_g \rho_h}$$

Gunsatt:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T} \frac{\rho_g \rho_h}{M(\rho_g - \rho_h)} = \frac{\Delta H \rho_g \rho_h}{T M (\rho_g - \rho_h)} \quad (\text{som skulle vise})$$

c) Gunsatt, for $T = 291 \text{ K}$ og $P = 101325 \text{ Pa}$:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{2238 \times 5.75 \times 7.3 \times (10^3)^2}{291 \times 0.1187 \times (8.75 - 7.3) \times 10^3} \text{ Pa/K} = \underline{\underline{-1.755 \times 10^6 \text{ Pa/K}}} = \underline{\underline{-17.32 \frac{\text{atm}}{\text{K}}}}$$

Under antagelse om konstant $\frac{dP}{dT}$:

$$\Delta T \approx \frac{\Delta P}{\frac{dP}{dT}} = \frac{(100 - 1) \text{ atm}}{17.32 \frac{\text{atm}}{\text{K}}} = \underline{\underline{-5.72 \text{ K}}}$$

dvs. ny kvevststemperatur

$$T_2' = (291 + (-5.72)) \text{ K} = \underline{\underline{285.28 \text{ K} = 12.13^\circ \text{C}}}$$

3.

a)

$$Z_{\text{vib}} = \sum_{\alpha} e^{\beta \epsilon_{\alpha}^{\text{vib}}} = \sum_{r=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega (r + \frac{1}{2})}$$

$$= e^{-\hbar \omega / 2} \sum_{r=0}^{\infty} e^{-x r}$$

$$(x = \beta \hbar \omega)$$

$$= \frac{e^{-x/2}}{1 - e^{-x}}$$

(som skulle vites)

b) 1. molekyl:

$$C_{\text{vib}} = \frac{\partial}{\partial T} \bar{\epsilon}_{\text{vib}} = \frac{\partial \bar{\epsilon}_{\text{vib}}}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T}$$

$$= - \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} (\ln Z_{\text{vib}}) \frac{\partial \beta}{\partial T}$$

~~kan vi ikke se på~~

$$= - \frac{\partial^2}{\partial x^2} (\ln Z_{\text{vib}}) \underbrace{\left(\frac{\partial x}{\partial \beta} \right)^2}_{\text{her}} \frac{\partial \beta}{\partial T} \quad (\text{iden } \frac{\partial x}{\partial \beta} \text{ er nok. af } \beta)$$

Her er:

$$\frac{\partial x}{\partial \beta} = \hbar \omega, \quad \frac{\partial \beta}{\partial T} = - \frac{1}{k T^2} = - \frac{k}{(\hbar \omega)^2} x^2$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \ln Z_{\text{vib}} = - \frac{1}{2} - \frac{\partial}{\partial x} \ln(1 - e^{-x})$$

$$= - \frac{1}{2} - \frac{(-1)^2 e^{-x}}{1 - e^{-x}}$$

$$= - \frac{1}{2} + \frac{1}{1 - e^{-x}}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \ln Z_{\text{vib}} = - (1 - e^{-x})^2 (-1) e^{-x} = \frac{e^{-x}}{(e^x - 1)^2}$$

$$\Rightarrow C_{\text{vib}} = - \frac{e^{-x}}{(e^x - 1)^2} (\hbar \omega)^2 \left(- \frac{k}{(\hbar \omega)^2} x^2 \right) = k x^2 \frac{e^{-x}}{(e^x - 1)^2}$$

For 1 mol, med N_A molekyler:

$$C_{\text{vib}} = N_A C_{\text{vib}} = R x^2 \frac{e^{-x}}{(e^x - 1)^2} \quad (\text{som skulle vites})$$

$$c) \theta_{\text{vib}} = \frac{\hbar \omega}{k} = \frac{0.3}{8.62 \times 10^{-5}} \text{ K} =$$

$$\underline{\underline{3480 \text{ K}}}$$

$$\Rightarrow x = \frac{\theta_{\text{vib}}}{T} = \frac{3480}{1000} =$$

$$\underline{\underline{3.48}}$$

$$C_{vib}^{N_2} = R(3.48)^2 \frac{e^{3.48}}{(e^{3.48} - 1)^2} \approx$$

$$\underline{\underline{0.397 R}}$$

3 grensen $T \rightarrow \infty$ ($x \rightarrow 0$):

$$C_{vib} = R x^2 \frac{1+x+\dots}{(1+x+\frac{1}{2}x^2+\dots-1)^2} \xrightarrow{x \rightarrow 0} R x^2 \frac{1+x}{x^2(1+\frac{1}{2}x)^2}$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{\lim_{T \rightarrow \infty} C_{vib} = R}}$$

Siden værelsetemperatur er betydelig lavere enn 1000 K, er vibrasjonsfrihetsgraden da ikke eksisterer for N_2 .

4.

(4 all konket:)

a) Makrotilstand: Tilstand for makroskopisk system beskrevet ved (noen få) makroskopisk observerbare variable

Mikro 4: Tilstanden beskrevet fullstendig på atomskala.

b) # mikrotilstander kompatible med gitt makrotilstand.

c) Curies lov.

d) F og G har minimum ved likevekt.

e) $S=0$ for $T=0$.

f) Temperaturen i en reell gass forandrer seg (avtar vanligvis) når gassen ekspanderer fort mot vakuumstrykk.

h) Nei. Grunnen er at partisjon funksjonen kan uttrykkes som et produkt av et bidrag som tilsvarende perfekt gass og et annet som inneholder konfigurasjonsenergien.

i) $\mu_{boson} < 0$, $\mu_{fermion} > 0$.

j) $\mu(\text{fermion}, T=0) = \text{Fermienergien } e_F = \text{høyeste besatte energinivå.}$

g) f er tilstandstettheten, # tillatte tilstander pr. energi-, frekvens-, k -, p -(osv.) intervall.

k) G forandrer seg ikke ved infinitesimal reaksjonsforskyning i noen retning (eventuelt også:)

Det kjemiske potensialet til en forbindelse er sammensett additivt av komponentenes kjemiske potensialer for enkelte type reaksjoner.