

Tentamen Fysische Chemie 2, 31 Mei 2006

1) Eén van de belangrijke aannames binnen de statistische thermodynamica is het beginsel van 'a priori gelijke waarschijnlijkheden van toestanden'. Wat wordt hier precies mee bedoeld?

2) De moleculaire partitiefunctie,  $q$ , speelt een centrale rol in de bepaling van thermodynamische eigenschappen van bulk materiaal. Wat is de eenheid van  $q$ ? Geef een beschrijving van  $q$  in relatie tot de energietoestanden van een lineair molecuul (geen gedetailleerde formules nodig).

3) Hoeveel vibratiemodi heeft ammonia,  $\text{NH}_3$ ? Stel dat het gas in een constant volume  $V$  zit bij een temperatuur  $T$  ver boven de vibratietemperatuur  $\theta_{\text{vib}}$  van de vibratiemodus met de hoogste energie. Wat is de molaire warmtecapaciteit (bij constant volume),  $C^m_v$ , van  $\text{NH}_3$ ?

4)  $\text{CO}_2$  is een lineair molecuul met een rotatieconstante  $B = 0.39 \text{ cm}^{-1}$ . In een absorptie spectrum meten we de intensiteiten van twee lijnen:  
lijn1 is de absorptie vanuit niveau  $J=3$  en heeft een intensiteit 1.0 (relatieve eenheden),  
lijn2 is de absorptie vanuit niveau  $J=6$  en heeft een intensiteit 0.2.

Wat is de temperatuur van het gas?

5) De energieniveaus van een harmonische oscillator zijn:  $E_n = (n+1/2)\omega_e$ . Geef een expliciete afleiding van de vibrationele partitiefunctie  $q^v$  bij een gegeven temperatuur  $T$ . Wat is de vibratietemperatuur,  $\theta_{\text{vib}}$ , en hoe kan de partitiefunctie  $q^v$  benaderd worden voor temperaturen  $T \gg \theta_{\text{vib}}$ .

6) Stel we hebben een twee-niveau systeem met een energieverschil,  $\epsilon$ , tussen de twee niveaus  $\epsilon = 460 \text{ cm}^{-1}$ . Wat is de gemiddelde energie van 1 mol bij  $T = 1000$  Kelvin.

7) Laat zien dat de molaire entropie van een ideaal monoatomair gas is  $S = R \ln(e^{5/2} kT / (p \Lambda^3))$ . Hoe groot is de entropie  $S$  voor 1 mol Xenon bij  $T=100$  Celcius;  $m(\text{Xe}) = 131$  atomaire massa-eenheden.

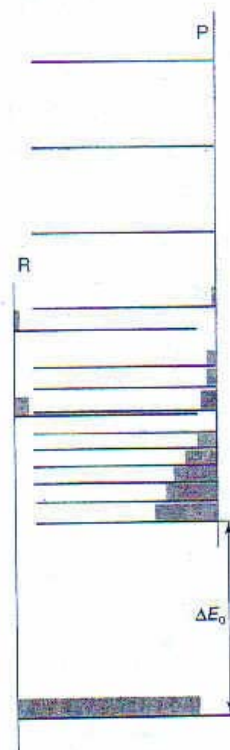
**Zie ommezijde.**

8) In nevenstaande figuur is schematisch weergegeven hoe de energieniveaus van reactanten, R, liggen t.o.v. de niveaus van de producten, P.

Leid af dat de evenwichtsconstante K wordt gegeven door:

$$K = (q^P/q^R) e^{(-\Delta E_0/RT)}$$

Stel dat de partitiefunctie van R,  $q^R$ , 10 maal zo klein is als de partitiefunctie van P,  $q^P$ . Bij welke temperatuur T geldt dat  $K = 0.5$ , wanneer gegeven is dat  $\Delta E_0 = 31 \text{ kJ/mol}$ .



**Constantes en formules:**

$c = 2.99792458 \cdot 10^8 \text{ m/s}$   
 elementaire lading  $e = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$   
 kg  
 $k = 1.3807 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$   
 $R = 8.31447 \text{ J/(K mol)}$

$h = 6.62608 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$   
 atomaire massa eenheid  $u = 1.66054 \cdot 10^{-27}$   
 $1 \text{ cm}^{-1} = 1.9864 \cdot 10^{-23} \text{ J}$   
 getal van Avogadro:  $N_A = 6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

De entropie van een systeem van N ononderscheidbare deeltjes met moleculaire partitiefunctie q:

$$S = (U-U(0))/T + k \ln (q^N/N!)$$

Voor grote N:  $\ln N! = N \ln N - N$

De translationele partitiefunctie voor een één-dimensionaal systeem met lengte L:  
 $q = L/\Lambda$ , met  $\Lambda = h (\beta/2\pi m)^{1/2}$ ,  $\beta = 1/kT$ .