

Lokapróf

Leyfð hjálpargögn: reiknivél og tvö A4 blöð (4 síður) sem nemandinn hefur skrifað. Prófið samanstendur af 4 spurningum sem hafa jafnt vægi og gilda samtals 100 punkta. Spurningarnar eru fyrst á ensku og svo á íslensku.

Kennari: Hannes Jónsson, farsími 892-3560

Aðstoðarkennari: Vilhjálmur Ásgeirsson, farsími 772-1188

Á ensku:

Problem 1: (25 pts)

Consider the thermodynamic state function defined as

$$\Phi = H - \mu N$$

where H is the enthalpy, μ is the chemical potential and N is the number of atoms.

- Derive an expression for the total differential of Φ in terms of infinitesimal changes in the natural variables by using the combined first and second law of thermodynamics (simplify as much as possible).
- Use the expression in (a) to find the partial derivative of Φ with respect to each of its natural variables.
- Derive a Maxwell relationship from the mixed second derivatives of Φ with respect to p and μ .
- Obtain an expression for the change in Φ as chemical potential is changed at constant temperature and pressure.

Problem 2: (25 pts)

Consider an ideal gas of diatomic molecules at temperature T and pressure p . Assume the molecular vibration can be approximated with the harmonic oscillator model and denote the vibrational frequency by ν .

- Give an expression for the vibrational energy in one mole of the gas. State clearly what you choose to be the zero of energy.
- Derive the high temperature limit of the vibrational energy and compare with the prediction of the equipartition principle.
- Use the results in (a) to derive an expression for the temperature dependence of the vibrational contribution to the constant pressure heat capacity of one mole of the gas.
- What is the low and high temperature limit of the vibrational contribution to the constant pressure heat capacity?
- The energy levels for rotation can be written as $E_J = BJ(J + 1)$ where B is a constant and J is the quantum number for angular momentum, $J = 0, 1, 2, \dots$. Write an

expression for the rotational contribution to the heat capacity of a mole of diatomic gas and make a sketch of C_p/R vs. T with numerical values shown on the y-axis and critical temperature values marked on the x-axis)

Problem 3: 25 pts)

Consider water in equilibrium with air (consisting of 80% nitrogen and 20% oxygen).

(a) Give expressions for the chemical potential of dissolved oxygen molecules and of dissolved nitrogen molecules in the water solution in terms of the total pressure and temperature (assume air can be described as an ideal gas).

(b) Oxygen molecules can adsorb on the surface of a metal electrode that is dipped into the solution. Let L be the number of sites on the surface where a molecule can adsorb and ϵ_1 be the binding energy (note: $\epsilon_1 > 0$). Assume the adsorbed molecules do not interact with each other. Write an expression for the grand partition function for the oxygen molecules on the surface and simplify as much as you can.

(c) Write an expression for the average number of oxygen molecules, $\langle N_1 \rangle$, bound to the surface of the electrode as a function of the total pressure of the air and find the limits of $\langle N_1 \rangle$ when $T \rightarrow 0$ and when $T \rightarrow \infty$.

(d) Now consider the possibility that dissolved nitrogen molecules also adsorb on the surface of the metal electrode with binding energy $\epsilon_2 < \epsilon_1$, competing with the oxygen molecules for the same L sites. Write an expression for the grand partition function for the two types of molecules adsorbed on the surface and simplify as much as you can.

(e) Write an expression for the ratio of the number of molecules adsorbed on the electrode surface, $\langle N_2 \rangle / \langle N_1 \rangle$, simplify the expression as much as possible and discuss the limit as $T \rightarrow 0$.

Problem 4: (25 pts)

Consider a two-dimensional free electron gas where the number of electrons per unit area is n .

(a) Derive an expression showing how the fermi energy, ϵ_F , depends on n . Explain each step in the derivation.

(b) Give an expression showing how the heat capacity per electron depends on n and T at low temperature assuming the chemical potential $\mu(T)$ depends linearly on T in that range, $\mu(T) = \gamma T$.

(c) A thin overlayer of metal atoms on a crystal surface can be approximated as a two-dimensional electron gas. Explain why the electronic contribution to the heat capacity will be larger than the contribution from atomic vibrations at low temperature.

(d) Derive an expression for the electronic contribution to the entropy of the two-dimensional gas as described in part (b).

(e) Derive an expression for the electronic contribution to the Gibbs free energy of the two-dimensional gas.

Á íslensku:

Dæmi 1: (25 punktar)

Varmafræðilega ástandsstærðin Ψ_F er skilgreind sem

$$\Phi = H - \mu N$$

þar sem H er Enthalpy orkan, μ er efnismættið og N er fjöldi atóma.

(a) Leiddu út líkingu fyrir afleiðu Φ þar sem örsæðar breytingar í náttúrulegu breytistærðunum koma fyrir, með því að nota samtengt fyrsta og annað lögmál varmafræðinnar (einfaldaðu eins og mögulegt er).

(b) Notaðu líkinguna í lið (a) til að finna hlutafleiður Φ með tilliti til náttúrulegu breytistærðanna.

(c) Leiddu út Maxwell vensl út frá blönduðum hlutafleiðum Φ með tilliti til p og μ .

(d) Leiddu út líkingu fyrir breytingu Φ þegar efnismættið breytist við fast hitastig og þrýsting.

Dæmi 2: (25 punktar)

Gas tvíatóma sameinda er við hitastig T og þrýsting p . Gerðu ráð fyrir að titringi sameindanna sé hægt að lýsa með kjörsveifilnálgun og að titringstíðnin sé ν .

(a) Skrifðu líkingu fyrir titringsorku eins móls af gasinu. Tilgreindu hvaða núllpunkt þú velur fyrir orkuna.

(b) Leiddu út háhitamarkgildið fyrir titringsorkuna og berðu saman við jafndreifilíkinguna.

(c) Notaðu líkinguna frá (a) til að leiða út hvernig varmarýmd eins móls af gasinu við fastan þrýsting breytist með hitastigi.

(d) Hver eru markgildi framlags titrings til varmarýmdarinnar, C_p/R , við lágt og hátt hitastig?

(e) Orkuþrep snúnings er hægt að skrifa sem $E_J = BJ(J + 1)$ þar sem B er fasti og J er skammtatala hverfiþungans, $J = 0, 1, 2, \dots$. Skrifðu líkingu fyrir framlag snúnings til varmarýmdar eins móls af tvíatóma gasi og teiknaðu C_p/R fyrir tvíatóma gas sem fall af T með töluleg gildi merkt á y-ásinn og líkingar fyrir mikilvæg hitastig merkt á x-ásinn.

Dæmi 3: 25 punktar)

Vatn er í jafnvægi við loft (80% köfnunarefni og 20% súrefni).

(a) Skrifðu líkingu fyrir efnismætti uppleystra súrefnis og köfnunarefnissameinda í vatninu þar sem heildar þrýstingur og hitastig koma fyrir (gerðu ráð fyrir að loftinu sé hægt að lýsa sem kjörgasi).

(b) Súrefnisatómin geta sogast á yfirborð málmrafskauts sem stungið er í vatnslausnina. Fjöldi bindistaða er L og bindiorka sameindanna á yfirborðinu er ϵ_1 . (Ath. $\epsilon_1 > 0$). Gerðu

ráð fyrir að sameindirnar á yfirborðinu víxlverki ekki hver við aðra. Skrifðu líkingu fyrir stóru dreifisummu súrefnissameindanna á yfirborðinu og einfaldaðu eins og mögulegt er.

(c) Skrifðu líkingu fyrir meðal fjölda súrefnissameinda, $\langle N_1 \rangle$, sem bundin eru á yfirborði rafskautsins sem fall af heildarþrýstingi loftsins og finndu markgildi $\langle N_1 \rangle$ þegar $T \rightarrow 0$ og $T \rightarrow \infty$.

(d) Bættu nú við þeim möguleika að köfnunarefnissameindir setjist á yfirborð málmrafskautsins með bindiorku $\epsilon_2 < \epsilon_1$, og keppi við súrefnissameindirnar um sömu K bindistaðina. Skrifðu líkingu fyrir stóru dreifisummuna þar sem báðar tegundir sameinda geta verið á yfirborðinu og einfaldaðu eins og mögulegt er.

(e) Skrifðu líkingu fyrir hlutfallslegum fjölda sameinda á yfirborðinu, $\langle N_2 \rangle / \langle N_1 \rangle$, einfaldaðu eins og mögulegt er og gerðu grein fyrir markgildinu þegar $T \rightarrow 0$.

Dæmi 4: (25 punktar)

Verkefnið fjallar um tvívítt rafeindagas þar sem fjöldi rafeinda á flatareiningu er n .

(a) Leiddu út líkingu sem sýnir hvernig fermiorkan, ϵ_F , er háð n . Útskýrðu hvert skref í útleiðslunni.

(b) Skrifðu líkingu sem sýnir hvernig varmarýmd per rafeind er háð n og T við lágt hitastig þegar gert er ráð fyrir því að efnismættið sé línulega háð hitastigi, $\mu(T) = \gamma T$.

(c) Hægt er að nálgast rafeindir í þunnu lagi af málmatómum á yfirborði kristalls sem tvívítt rafeindagas. Útskýrðu hvers vegna framlag rafeinda til varmarýmdarinnar verður stærra en framlag titrings atómanna við lágt hitastig.

(d) Leiddu út líkingu fyrir framlag rafeindanna til entrópíu tvívíða rafeindagassins samkvæmt lið (b).

(e) Leiddu út líkingu fyrir framlag rafeindanna til Gibbsfríorku tvívíða rafeindagassins.