

Exempel på dugga i teoretisk kemi: statistisk termodynamik.

- I. $Z = \sum_j \exp(-E_j/kT)$
- II. $P = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T,N}$
- III. $U = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V,N}$
- IV. $S = U/T + k \ln Z$

$$k = 1.38065 \text{ E-23 J/K}$$

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

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

- 1) Namnge Z , P , U och S på svenska och engelska.
- 2) För ett system med N identiska, ej särskiljbara och icke växelverkande partiklar (molekyler) gäller

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

där z är den molekylära tillståndssumman.

- a) Förklara vilken funktion termen $\ln N!$ har i uttrycket. För vilket sorts system gäller istället $\ln Z = N \ln z$?
 - b) Vilka av tillståndsfunktionerna P , U och S påverkas om termen $\ln N!$ är med eller inte?
 - c) Vilken av de två varianterna av tillståndssumma stämmer bäst för en ideal gas?
- 3) Härled Stirlings formel $\ln N! = N \ln N - N$ för stora N , då följande summering kan approximeras av en integral:

$$\ln N! = \sum_{x=1}^N \ln x \approx \int_1^N \ln x \, dx$$

Tips: vad är derivatan av $x \ln x$?

- 4) För Ar(g) som ideal gas vid 25°C och en bars tryck är $S = 154.8 \text{ J/mol K}$ och $U = 3.718 \text{ kJ/mol}$ (om man sätter $U = 0$ vid 0K). Beräkna Z , $\ln Z$ och z för en liter argongas (ideal) vid 25°C och 1 bar.
- 5) Den molekylära tillståndssumman för translation ges av $z_{tr} = (2\pi mkT/h^2)^{3/2} V$.
 - a) Visa med hjälp av ekvation II ovan att idealgaslagen $PV = nRT$ gäller för en monoatomär ideal gas.
 - b) Idealgaslagen gäller för alla gaser, dvs även när $z > z_{tr}$. Förklara varför.