

# Tentamen Statistische Thermodynamica MS&T – 27/6/08

## Vraag 1. Toestandssom

De toestandssom van een systeem is in het algemeen gegeven door de volgende uitdrukking:

$$Z(T, V, N) = \sum_i e^{-E_i/k_B T}.$$

- a. Hoe is de toestandssom gerelateerd aan de Helmholtz vrije energie  $F$ ?
- b. Leg uit waarom het in het algemeen moeilijk is de toestandssom exact te bepalen.

We beschouwen in de rest van de opgave als voorbeeld een systeem dat bestaat uit één molecuul met drie interne toestanden (aangeduid als "0", "1" en "2") waarmee een energie gemoeid is van  $E_0 = 0$  eV,  $E_1 = 0.030$  eV, en  $E_2 = 0.050$  eV.

- c. Geef drie (algemene) voorbeelden van interne vrijheidsgraden van een molecuul.
- d. Bereken de temperatuur waarbij de (totale) kinetische energie van het molecuul gelijk is aan het energieverschil tussen de grondtoestand en toestand "1".  
[Ter herinnering:  $U_{\text{kin},x} = \frac{1}{2} k_B T$ ].
- e. Bereken de drie waarschijnlijkheden ( $P_0$ ,  $P_1$  en  $P_2$ ) om het molecuul aan te treffen in de drie mogelijke interne toestanden bij kamertemperatuur ( $T = 298$  K).  
[ $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$  J/K;  $1$  eV =  $1.6 \times 10^{-19}$  J].
- f. Bereken nu de *gemiddelde energie*,  $\bar{E}$ , van het molecuul bij kamertemperatuur.
- g. Welke waarde verwacht je voor de gemiddelde energie van het molecuul bij (i) hele lage temperaturen, (ii) hele hoge temperaturen? Licht je antwoord toe.

## Vraag 2. van der Waals gas

De Helmholtz vrije energie  $F(T, V, N)$  is gedefiniëerd als  $F = U - TS$ . De differentiaalvorm voor de Helmholtz vrije energie geeft aan hoe deze verandert bij een kleine variatie in  $T$ ,  $V$  of  $N$ :

$$dF = -S dT - p dV + \mu dN .$$

In het van der Waals model is de Helmholtz vrije energie gegeven door

$$F_{\text{vdW}} = -N k_{\text{B}} T \left[ \ln(V/N - b) - \ln(\Lambda^3) + 1 \right] - a \frac{N^2}{V} .$$

- a. Bepaal de druk in een van der Waals gas (herschrijf de gevonden uitdrukking voor  $p$  in termen van de dichtheid  $\rho$ ).
- b. Bepaal de chemische potentiaal in een *ideaal gas* (niet van der Waals gas!).
- c. Geef de viriaalreeks voor de druk.
- d. Voor wat voor soort systemen is de viriaalreeks relevant? Kies één uit het volgende rijtje: ideale gassen, verdunde gassen, vloeistoffen, vaste stoffen.

Uit de viriaalreeks voor een van der Waals gas kan men afleiden dat de tweede viriaalcoëfficiënt voor een van der Waals gas wordt gegeven door:

$$B_{\text{vdW}}(T) = b - \frac{a}{k_{\text{B}} T} .$$

- e. Geef een moleculaire interpretatie van de van der Waals parameters  $a$  en  $b$ .
- f. Geef de fysische reden waarom bij hoge temperaturen de invloed van de waarde van  $a$  op de tweede viriaalcoëfficiënt afneemt.

### Vraag 3. Isotherme expansie van een ideaal gas

De eerste hoofdwet van de thermodynamica zegt dat:

$$\Delta U = q + w ,$$

waarbij  $w$ , de arbeid verricht op het systeem, voor een infinitesimale verandering van het volume wordt gegeven door

$$w = -p_{\text{ex}} dV .$$

Voor een reversibele, isotherme expansie van een ideaal gas betekent dit dat

$$w = -n R T \ln(V_f/V_i) .$$

Verder is gegeven dat voor een (infinitesimale) isotherme verandering, de verandering van de entropie wordt gegeven door:

$$dS = \frac{q_{\text{rev}}}{T} .$$

We beschouwen het volgende proces waarin 2.00 mol van een ideaal gas een isotherme expansie ondergaat bij  $T = 300 \text{ K}$  van toestand 1, met  $V_1 = 1 \text{ m}^3$ , naar toestand 2, met  $V_2 = 2 \text{ m}^3$ .

- a. Bereken de bijbehorende drukken  $p_1$  en  $p_2$ . [ $R = 8.31 \text{ J}/(\text{mol K})$ ].
- b. Leg uit waarom voor een ideaal gas  $\Delta U = 0$  wanneer de expansie op *isotherme* wijze wordt uitgevoerd.
- c. Bereken  $w$  en  $q$  als de isotherme expansie op reversibele wijze plaatsvindt.
- d. Bereken  $\Delta S$  als de isotherme expansie op reversibele wijze plaatsvindt.
- e. Bereken  $w$  en  $q$  voor het omgekeerde proces ( $2 \rightarrow 1$ ) ook op reversibele wijze uitgevoerd.
- f. Bereken  $w$  en  $q$  als de isotherme expansie plaatsvindt door plotsklaps de druk van  $p_1$  naar  $p_2$  te verlagen.
- g. Bereken nu ook  $\Delta S$  als de isotherme expansie plaatsvindt door plotsklaps de druk van  $p_1$  naar  $p_2$  te verlagen. Licht je antwoord toe.

#### Vraag 4. Tweede viriaalcoëfficiënt

Op het college is de volgende formule afgeleid voor de tweede viriaalcoëfficiënt in termen van de interactiepotentiaal:

$$B(T) = 2\pi \int_0^{\infty} dr r^2 [1 - e^{-U(r)/k_B T}] .$$

We beschouwen een model waarin de interactiepotentiaal tussen de moleculen wordt gegeven door de volgende uitdrukking:

$$U(r) = \begin{cases} -\varepsilon & 0 < r < \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases}$$

- a. Schets deze potentiaal in een figuur (neem  $\varepsilon > 0$ ).
- b. Wat verwacht je dat de waarde is van de tweede viriaalcoëfficiënt wanneer  $\varepsilon = 0$ ? Licht je antwoord toe.
- c. Bepaal voor deze potentiaal de tweede viriaalcoëfficiënt  $B(T)$ .
- d. Wanneer de energie  $\varepsilon$  klein is vergeleken met  $k_B T$ , kunnen we de volgende benadering maken:  $\exp(\varepsilon/k_B T) \approx 1 + \varepsilon/k_B T$ . Vergelijk de uitdrukking voor  $B(T)$  gevonden in c met de uitdrukking voor de tweede viriaalcoëfficiënt in een van der Waals vloeistof:

$$B_{vdW}(T) = b - \frac{a}{k_B T} .$$

Druk voor dit model de van der Waals parameters  $a$  en  $b$  uit in  $\sigma$  en  $\varepsilon$ .

## Vraag 5. Polymeergrootte

De Flory-straal  $R_F$  van een polymeer wordt gegeven door

$$R_F = b N^{\nu_F} .$$

- Leg uit wat de verschillende symbolen in deze formule betekenen en geef de dimensies aan.
- Wat is de waarde van  $\nu_F$  voor (i) een *ideale* polymeerketen en voor (ii) een polymeerketen in een *goed* oplosmiddel?
- In het college hebben we de waarde voor  $\nu_F$  berekend in een goed oplosmiddel. Dat deden we uitgaande van de volgende uitdrukking voor de vrije energie  $F(R)$  van een polymeerketen wiens straal gelijk is aan  $R$ :

$$F(R) = \frac{3}{2} k_B T \frac{R^2}{b^2 N} + k_B T v \frac{N^2}{R^3} .$$

Wat is de fysische achtergrond van beide termen (afleiding is niet noodzakelijk)? Leg daarbij uit waarom de ene term toeneemt en de andere term afneemt als functie van  $R$ .

- Laat zien hoe het resultaat voor  $\nu_F$  zoals gebruikt in **b** voor een goed oplosmiddel kan worden gevonden m.b.v. de uitdrukking voor de vrije energie in **c** (neem voor de eenvoud  $v \simeq b^3$ ).
- In plaats van een goed oplosmiddel beschouwen we nu een  $\Theta$ -oplosmiddel. Wat heeft dit voor consequenties voor de tweede term van de vrije energie in **c**?

## Vraag 6. Capillaire stijging

De capillaire stijging  $h$  van een vloeistof binnen een nauw capillair (diameter  $d$ ), wordt bepaald door de competitie tussen twee bijdragen aan de vrije energie. De eerste bijdrage,  $F_1(h)$ , blijkt de volgende vorm te hebben:

$$\begin{aligned} F_1(h) &= \pi d h (\sigma_{sl} - \sigma_{sv}) \\ &= -\pi d h \sigma_{lv} \cos(\theta) . \end{aligned}$$

waarbij  $\theta$  de contacthoek is van de meniscus met het glas van het capillair.

- Geef de fysische achtergrond aan van deze bijdrage aan de vrije energie.

De tweede bijdrage,  $F_2(h)$ , aan de vrije energie blijkt de volgende vorm te hebben:

$$F_2(h) = \frac{\pi}{8} \Delta \rho g d^2 h^2 .$$

- Wat is de fysische achtergrond van *deze* bijdrage aan de vrije energie? (afleiding niet noodzakelijk)
- Gebruikmakend van de uitdrukkingen voor  $F_1(h)$  en  $F_2(h)$ , laat zien dat de capillaire stijging gelijk is aan:

$$h = \frac{4 \sigma_{lv} \cos(\theta)}{\Delta \rho g d} .$$

## Vraag 7. Surfactantadsorptie en micelleformatie

- a.** Schets de water-lucht oppervlaktespanning ( $\sigma$ ) als functie van de logaritme van de surfactantconcentratie ( $\rho$ ) wanneer surfactant aan het water wordt toegevoegd.
- b.** Wat karakteriseert de zogenaamde “critical micelle concentration” (cmc)? Kies één antwoord uit een van de onderstaande vier mogelijkheden en motiveer je keuze.
- b1.** De cmc is de concentratie waarbij de oppervlaktespanning zó laag is dat vesicles met een groot oppervlak kunnen worden gevormd.
- b2.** De cmc is de concentratie waarbij er zoveel surfactant in de bulk oplossing aanwezig is dat ze liever assembleren tot micellen dan los van elkaar zijn.
- b3.** De cmc is de concentratie waarbij er zoveel surfactant op het oppervlak aanwezig is dat de surfactant moleculen gedwongen worden in de bulk oplossing te gaan waar ze assembleren tot micellen.
- b4.** De cmc is de concentratie waarvoor de Gibbs adsorptievergelijking niet meer opgaat omdat de surfactantoplossing niet meer als ideaal kan worden beschouwd.
- c.** Schets de vorm van een micelle in water en leg uit wat de drijvende kracht is achter micelleformatie.
- d.** Gaat de Gibbs adsorptievergelijking op voor het gehele concentratiebereik geschetst onder **a**? Licht je antwoord toe.

## Vraag 8. Electrostatistische interactie

De Poisson-Boltzmann vergelijking voor een geladen, vlakke plaat in een waterige zoutoplossing wordt gegeven door:

$$\phi''(z) = \frac{32\pi e^2 \rho_0}{\epsilon k_B T} \phi(z).$$

De oplossing van bovenstaande Poisson-Boltzmann vergelijking blijkt gegeven door

$$\phi(z) = \phi_0 e^{-\kappa z},$$

waarbij

$$\phi_0 = \frac{4\pi \sigma}{\epsilon \kappa}.$$

- a.** Schets in een figuur de electrostatistische potentiaal  $\phi(z)$  wanneer de vlakke plaat *positief* geladen is. Schets hierbij ook de rol van  $\kappa^{-1}$ , de Debije-lengte.
- b.** Geef in hetzelfde figuur als in **a** de electrostatistische potentiaal aan wanneer aan de oplossing extra zout wordt toegevoegd. Geef tevens een fysische interpretatie van dit effect.
- c.** Bepaal aan de hand van de Poisson-Boltzmann vergelijking en bovenstaande oplossing voor  $\phi(z)$  een uitdrukking voor de Debije-lengte,  $\kappa^{-1}$ .