

Hertentamen Statistische Thermodynamica MS&T – 27/8/08

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 ?

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, $E_1=0.020$ eV, en $E_2=0.030$ eV.

b. Geef drie (algemene) voorbeelden van interne vrijheidsgraden van een molecuul.

c. Bereken de temperatuur waarbij de (totale) kinetische energie van het molecuul gelijk is aan het energieverval tussen de grondtoestand en toestand "1".

[Ter herinnering: $U_{\text{kin},x} = \frac{1}{2} k_B T$].

d. 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 = 1.6×10^{-19} J].

e. Bereken nu de *gemiddelde energie*, \bar{E} , van het molecuul bij kamertemperatuur.

f. 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. Correlatiefunctie in vloeistoffen en gassen

Een begrip dat we hebben geïntroduceerd voor de beschrijving van gassen en vloeistoffen is de *correlatiefunctie* $g(r)$.

a. Leg in woorden uit wat dit begrip inhoudt.

b. Schets in één figuur de correlatiefunctie voor (i) een verdund gas en (ii) een vloeistof en let in het bijzonder op:

- Gedrag van $g(r)$ als $r \rightarrow 0$.

- Gedrag van $g(r)$ als $r \rightarrow \infty$.

- Verschil in locatie tussen (i) en (ii) van het *maximum* van $g(r)$.

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

$$w = nRT \ln(p_f/p_i).$$

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 3.00 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 $V_2 = 2 \text{ m}^3$.

- Leg uit waarom voor een ideaal gas $\Delta U = 0$ wanneer de expansie op *isotherme* wijze wordt uitgevoerd.
- Bereken w en q als de isotherme expansie op reversibele wijze plaatsvindt.
- Bereken ΔS als de isotherme expansie op reversibele wijze plaatsvindt.
- Bereken w en q voor het omgekeerde proces ($2 \rightarrow 1$) ook op reversibele wijze uitgevoerd.
- Bereken w en q als de isotherme expansie plaatsvindt door plotsklaps de druk van p_1 naar p_2 te verlagen.
- Bereken nu ook ΔS 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

Voor verdunde gassen en vloeistoffen kunnen we de druk beschrijven met een viriaalreeks en is op het college 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 nemen aan dat de interactiepotentiaal tussen de moleculen wordt gegeven door de zogenaamde “square well potential”:

$$U(r) = \begin{cases} \infty & 0 < r < \sigma_1 \\ -\varepsilon & \sigma_1 < r < \sigma_2 \\ 0 & r > \sigma_2 \end{cases}$$

- Schets de “square well potential” in een figuur.
- Bepaal voor deze potentiaal de tweede viriaalcoëfficiënt $B(T)$.
- Wanneer de diepte van de “square-well” 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 **b** met de uitdrukking voor de tweede viriaalcoëfficiënt in een van der Waals vloeistof:

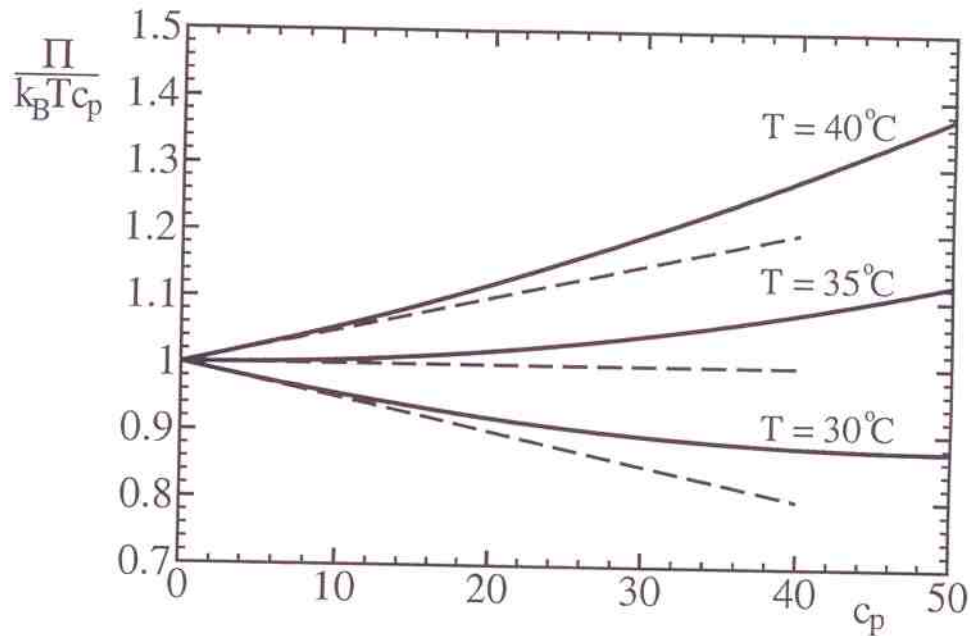
$$B_{vdW}(T) = b - \frac{a}{k_B T} .$$

Druk de van der Waals parameters a en b uit in σ_1 , σ_2 en ε .

- Geef een moleculaire interpretatie van de van der Waals parameters a en b op grond van de resultaten gevonden in **c**.
- Geef de fysische reden waarom bij hoge temperaturen de invloed van de waarde van a op de tweede viriaalcoëfficiënt afneemt.

Vraag 5. Osmotische druk in een polymeeroplossing

In het figuur hieronder zijn metingen van de (gereduceerde) osmotische druk, $\Pi/(k_B T c_p)$, weergegeven als functie van de polymeerconcentratie c_p voor drie verschillende temperaturen (doorgetrokken lijnen):



- Geef de viriaalreeks voor de osmotische druk Π .
- Waarom benaderen de drie doorgetrokken curves de waarde 1 wanneer de polymeerconcentratie $c_p \rightarrow 0$?
- Aan welke grootheid zijn de drie onderbroken curves gerelateerd?

De tweede viriaalcoëfficiënt in een polymeeroplossing wordt gegeven door:

$$B_p(T, N) = \frac{1}{2} v N^2 = \frac{1}{2} v_0 \left(1 - \frac{\Theta}{T}\right) N^2.$$

- Benoem de verschillende grootheden in deze formule.
- Wat kun je zeggen over de grootheid v in bovenstaande formule voor: (i) een goed oplosmiddel, (ii) in een slecht oplosmiddel, (iii) in een Θ -oplosmiddel?
- Wat is (ongeveer) de waarde van de Θ -temperatuur voor de polymeeroplossing waarvan de gereduceerde osmotische druk is weergegeven in bovenstaand figuur?
- Zal de Flory straal groter zijn in een goed oplosmiddel of in een Θ -oplosmiddel? Licht je antwoord toe gebruikmakend van het begrip "Flory-exponent".

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 θ de contacthoek is van de meniscus met het glas van het capillair.

a. 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:

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

b. Wat is de fysische achtergrond van deze bijdrage aan de vrije energie? (afleiding niet noodzakelijk)

c. 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 oppervlaktetension (σ) als functie van de logaritme van de surfactantconcentratie (ρ) 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 oppervlaktetension 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 electrostatistische potentiaal $\phi(z)$ als functie van de afstand z voor een vlakke geladen plaat in een waterige zout-oplossing met dielectrische constante ϵ , wordt gegeven door:

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

Hierbij is de Debije-lengte gegeven door de volgende uitdrukking:

$$\frac{1}{\kappa} = \kappa^{-1} = \left(\frac{\epsilon k_B T}{\sum_i \rho_i (z_i e)^2} \right)^{1/2}.$$

De sommatie \sum_i is over alle zoutionen met valentie z_i en bulk concentratie ρ_i .

a. Bereken de waarde van κ^{-1} voor 1 M NaCl en 0.01 M NaCl.

[$k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K; $T = 298$ K; $\epsilon = 7.1 \times 10^{-10}$ C²/(J m); $e = 1.6 \times 10^{-19}$ C; $N_A = 6.02 \times 10^{23}$ mol⁻¹].

b. Schets in één figuur de ionverdelingen $\rho_+(z)$, $\rho_-(z)$ in een zoutoplossing rond een negatief geladen vlakke plaat als functie van de afstand, z , tot de plaat. Gegeven is dat het toegevoegd zout éénwaardig is met een bulkconcentratie ρ_0 . Let bij het maken van de figuur weer in het bijzonder op:

- Gedrag van $\rho_+(z)$, $\rho_-(z)$ als $z \rightarrow 0$.
- Gedrag van $\rho_+(z)$, $\rho_-(z)$ als $z \rightarrow \infty$.
- Verschil in oppervlak onder de grafiek tussen $\rho_+(z)$ en $\rho_-(z)$.

c. Bij de bepaling van de electrostatistische potentiaal $\phi(z)$ hebben we aangenomen dat $e\phi_0 \ll k_B T$. Wat betekent deze aanname fysisch? Leg uit wat de gevolgen zijn voor de tegenionen in de oplossing wanneer $e\phi_0 \gg k_B T$.