

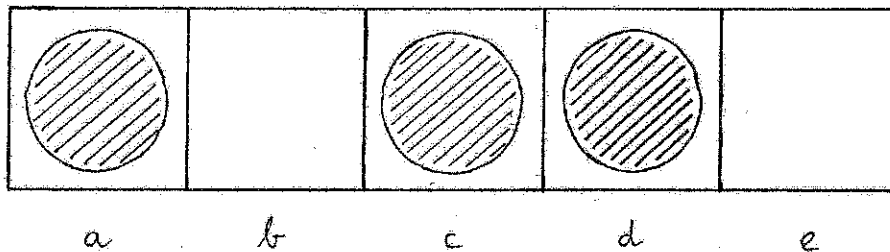
# Tentamen Statistische Thermodynamica MST – 28/6/2013

## Vraag 1. Toestandssom

De Boltzmann verdeling is gegeven door de volgende formule

$$P_i = \text{constante} \cdot e^{-E_i/k_B T}.$$

- Leg uit waar de index  $i$  voor staat in bovenstaande formule.
- De *constante* in deze formule is onafhankelijk van  $i$ . Hoe is deze *constante* gedefiniëerd? Leg uit in een formule waarom bovenstaande *constante* in de Boltzmann verdeling zo belangrijk is voor de Statistische Thermodynamica.



We beschouwen nu een systeem van drie identieke moleculen ( $N = 3$ ) op een één-dimensionaal rooster met 5 mogelijke posities (zie figuur 1). Gegeven is dat de moleculen niet op dezelfde positie kunnen zitten. Verder is gegeven dat wanneer twee moleculen naast elkaar zitten de (interactie) energie gelijk is aan:  $E = \Delta E$  met  $\Delta E > 0$ . Als ze zich niet naast elkaar bevinden is er géén energieverschil:  $E = 0$ .

- Bepaal voor dit systeem een formule voor de toestandssom  $Z$  in termen van  $\Delta E$ .
- Neem  $\Delta E = 0.0100$  eV en bereken de volgende drie kansen bij kamertemperatuur ( $T = 298$  K) in drie decimalen nauwkeurig:

$P_0$  = kans dat geen molecuul naast een ander zit,

$P_1$  = kans dat slechts twee moleculen naast elkaar zitten,

$P_2$  = kans dat alle drie de moleculen naast elkaar zitten.

$[k_B = 1.38 \times 10^{-23}$  J/K;  $1$  eV =  $1.6 \times 10^{-19}$  J].

- Neem weer  $\Delta E = 0.0100$  eV en bereken nu ook de gemiddelde energie,  $\bar{E}$ , van het systeem bij kamertemperatuur in drie decimalen nauwkeurig.

- Laat zien dat de temperatuur  $T^*$  waarvoor geldt dat  $P_0 = P_1$  wordt gegeven door de volgende formule:

$$T^* = \frac{\Delta E}{\ln(6) k_B}.$$

- Zonder de berekening expliciet uit te voeren, wat verwacht je dat de gemiddelde energie,  $\bar{E}$ , is bij hele hoge temperaturen?



## Vraag 2. Het vermoeden van Berthelot

We beschouwen een chemische reactie in een afgesloten container bij **constante temperatuur** en **constante druk**. Het vermoeden van Berthelot voorspelt dat een exotherme reactie of proces dan (uiteindelijk) *altijd* spontaan zal plaatsvinden.

- Leg uit waarom het vermoeden van Berthelot niet altijd opgaat en doe dit aan de hand van een voorbeeld van een reactie of proces waarvoor het vermoeden van Berthelot niet opgaat.
- Welke formule uit onderstaand rijtje correspondeert met het vermoeden van Berthelot? Licht je antwoord toe.
- Welke formule uit onderstaand rijtje geeft dan wél een correcte beschrijving voor het wel of niet plaatsvinden van een chemische reactie onder deze omstandigheden?
- Geef twee voorbeelden van andere experimentele omstandigheden met de daarbij behorende formule uit onderstaand rijtje die voorspelt of een reactie (uiteindelijk) wel of niet zal plaatsvinden.

$\Delta S \leq 0$	$\Delta S \geq 0$	$\Delta G \leq 0$	$\Delta G \geq 0$
$\Delta F \leq 0$	$\Delta F \geq 0$	$\Delta \Omega \leq 0$	$\Delta \Omega \geq 0$
$\Delta U \leq 0$	$\Delta U \geq 0$	$\Delta H \leq 0$	$\Delta H \geq 0$
$q \geq 0$	$c_p \geq c_v$	$T \geq 0$	$\Delta S \leq \frac{q}{T}$



### Vraag 3. Vibratietoestandssom en de Wet van Equipartitie

De Gibbs-Helmholtz vergelijking is

$$U = \left[ \frac{\partial(F/T)}{\partial(1/T)} \right]_{V,N}$$

We beschouwen een systeem bestaande uit één enkel molecuul met *interne vibratietoestanden*. We zullen de nulpuntsenergie verwaarlozen. Dan blijkt dat de energie van iedere (niet ontaarde) vibratietoestand te worden gegeven door:

$$\frac{\varepsilon_n}{k_B T} = \frac{\Theta}{T} n$$

met  $\Theta = \Theta_{\text{vib}} = h\nu/k_B$  en de index  $n = 0, 1, 2, \dots$

a. Laat zien dat de vibratietoestandssom wordt gegeven door:

$$z_{\text{vib}} = \frac{1}{1 - \exp(-\Theta/T)}$$

b. Bepaal een formule voor  $z_{\text{vib}}$  voor  $T \gg \Theta$ .

c. Schets in een figuur  $z_{\text{vib}}$  als functie van de temperatuur. Let in het bijzonder op de betekenis van  $\Theta$  in dit figuur en geef het resultaat gevonden onder **b.** aan in het figuur.

d. Bepaal een formule voor de bijdrage van de vibratietoestanden aan de Helmholtz vrije energie ( $f_{\text{vib}}$ ) voor  $T \gg \Theta$ .

e. Bepaal een formule voor de bijdrage van de vibratietoestanden aan de energie ( $u_{\text{vib}}$ ) voor  $T \gg \Theta$ .

f. Wat kun je zeggen over het resultaat voor  $u_{\text{vib}}$  gevonden onder **e.**? Denk aan de equipartitiewet.

10

#### Vraag 4. Energie $U$

De viriaaluitdrukking voor de energie  $U$  (per volume) is gegeven door de volgende uitdrukking:

$$\frac{U}{V} = \frac{3}{2} \rho k_B T + 2\pi \rho^2 \int_0^{\infty} dr r^2 U(r) g(r).$$

We zullen in het vervolg een model behandelen waarin we aannemen dat:

$$g(r) = \begin{cases} 0 & 0 < r < d \\ 1 & r > d \end{cases}$$

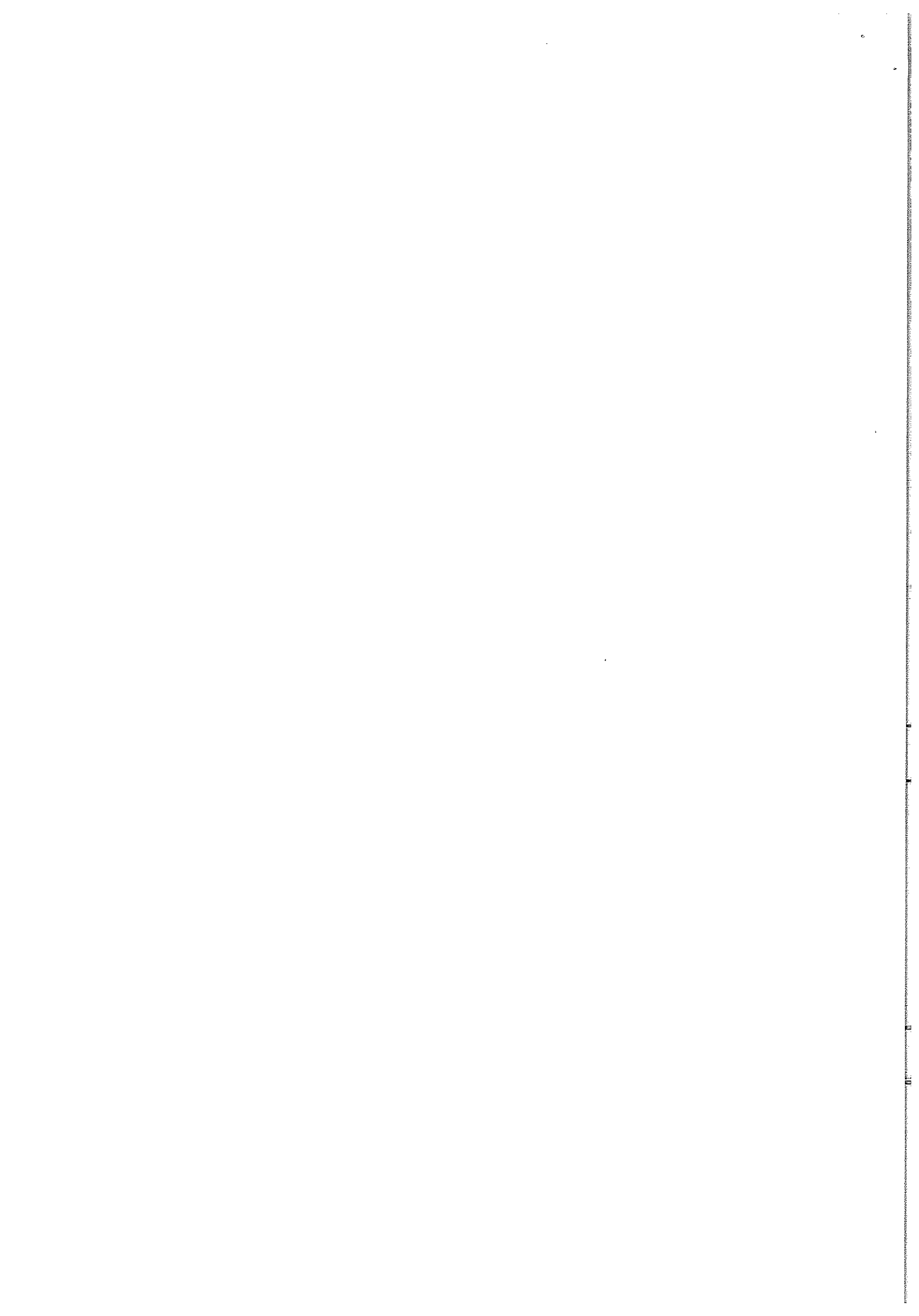
waarbij  $d$  de diameter is van het molecuul.

- Hoe is in het algemeen de functie  $g(r)$  gedefiniëerd?
- Schets in één figuur de vorm van  $g(r)$  als functie van  $r$  voor een *verdund gas* en voor een vloeistof tezamen met bovenstaande formule voor  $g(r)$ .

In het vervolg nemen we aan dat de interactiepotentiaal tussen de moleculen wordt gegeven door de volgende vorm ( $\varepsilon > 0$ ):

$$U(r) = \begin{cases} -\varepsilon & 0 < r < d \\ -\varepsilon e (d/r)^2 e^{-r/d} & r > d \end{cases}$$

- De aantrekkende krachten worden in beschouwing genomen via de term  $\propto e^{-r/d}$  in de interactiepotentiaal. Worden ook de repulsieve krachten meegenomen in bovenstaand model voor de energie. Zo ja, op welke wijze?
- Bepaal nu voor deze interactiepotentiaal een formule voor de energie  $U$  (per volume).





### Vraag 5. Electrostatistische interactie

De Poisson-Boltzmann vergelijking voor de electrostatistische potentiaal nabij een geladen wand in een waterige oplossing met éénwaardig toegevoegd zout (met deeltjesdichtheid  $\rho_0$ ) en dielectrische constante  $\varepsilon$ , wordt gegeven door:

$$\Delta\phi(\vec{r}) = \frac{8\pi e \rho_0}{\varepsilon} \sinh\left(\frac{e\phi(\vec{r})}{k_B T}\right). \quad (1)$$

waarin de Laplaciaan  $\Delta = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$ . Hieruit wordt de Debye-Hückel vergelijking afgeleid:

$$\Delta\phi(\vec{r}) = \frac{8\pi e^2 \rho_0}{\varepsilon k_B T} \phi(\vec{r}) \quad (2)$$

a. Geef aan welke benadering voor de electrostatistische energie en kinetische energie van een ion zijn gemaakt om uit de Poisson-Boltzmann vergelijking de Debye-Hückel vergelijking af te leiden.

Wanneer we een geladen *vlakke* plaat beschouwen op  $z=0$  beschouwen (met de  $z$ -as in de richting loodrecht op het oppervlak) dan hangt de electrostatistische potentiaal alleen af van  $z$ , d.w.z.  $\phi(\vec{r}) = \phi(z)$ . De Debye-Hückel vergelijking kunnen we dan oplossen met als resultaat

$$\phi(z) = \frac{4\pi\sigma}{\varepsilon} e^{-\kappa z}.$$

b. Laat zien dat bovenstaande  $\phi(z)$  inderdaad een oplossing is van de Debye-Hückel vergelijking is en bepaal een formule voor de constante  $\kappa^{-1}$ .

c. Bereken met behulp van de formule gevonden onder **b.** de waarde van  $\kappa^{-1}$  voor 0.001 M toegevoegd zout.

$[k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}; T = 298 \text{ K}; \varepsilon = 8.9 \times 10^{-9} \text{ C}^2/(\text{J m}); e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}; N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}]$ .



## Vraag 6. Polymerisatiereactie

We beschouwen  $N_p$  polymeren in een waterige oplossing bij constante temperatuur  $T$  en volume  $V$ . De polymeerconcentratie is dan  $c_p = N_p/V$ . Alle polymeren zijn even lang. We beschrijven de polymeeroplossing aan de hand van een model waarin de vrije energie wordt beschreven door de volgende uitdrukking:

$$F = F_1 + F_2,$$

met

$$\frac{F_1}{k_B T} = -N_p \ln\left(\frac{V}{N_p \Lambda^3}\right) - N_p,$$
$$\frac{F_2}{k_B T} = \frac{v N_p^2 N^2}{2 V} + \frac{C_p N_p^3}{2 V^2}.$$

- Geef de fysische achtergrond van de eerste bijdrage aan de vrije energie.
- Geef de fysische achtergrond van de tweede bijdrage aan de vrije energie.
- Bepaal voor dit model de osmotische druk  $\Pi$  van de polymeren.
- Er vindt een polymerisatiereactie plaats waarbij alle polymeren paarsgewijs aan elkaar vast komen te zitten. Na de reactie zijn er dus  $N_p/2$  polymeren die allemaal twee keer zo lang zijn. Wat is het gevolg van deze reactie voor:
  - de osmotische druk volgens de wet van van 't Hoff?
  - de Flory straal in een goed oplosmiddel?
  - de gyrationstraal in een  $\Theta$ -oplosmiddel?
  - de uitgesloten volume parameter in een goed oplosmiddel?
  - de uitgesloten volume parameter in een  $\Theta$ -oplosmiddel?
  - de tweede viriaalcoëfficiënt voor de interactie tussen polymeren in een goed oplosmiddel?
  - de totale kinetische energie van de polymeren?

[Geeft steeds een kwantitatief antwoord in de vorm: “de ... wordt ... keer zo groot/klein/blijft gelijk” en ondersteun dit antwoord met een formule].



### Vraag 7. 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:

$$F_1(h) = -\pi d h \sigma_{lv} \cos(\theta),$$

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

a. Als de contacthoek in het interval  $0 < \theta < 90^\circ$  is, dan geeft de vorm van  $F_1(h)$  aan dat het energetisch gunstig is dat de vloeistof binnen het capillair stijgt. Geef de fysische reden waarom dit het geval is; leg daarbij ook uit wat de fysische reden is waarom dat alleen waar is wanneer  $0 < \theta < 90^\circ$ .

De tweede bijdrage,  $F_2(h)$ , aan de vrije energie geeft aan dat het energetisch ongunstig is wanneer het vloeistofniveau binnen het capillair verschilt van het vloeistofniveau buiten het capillair. Deze tweede bijdrage blijkt de volgende vorm te hebben:

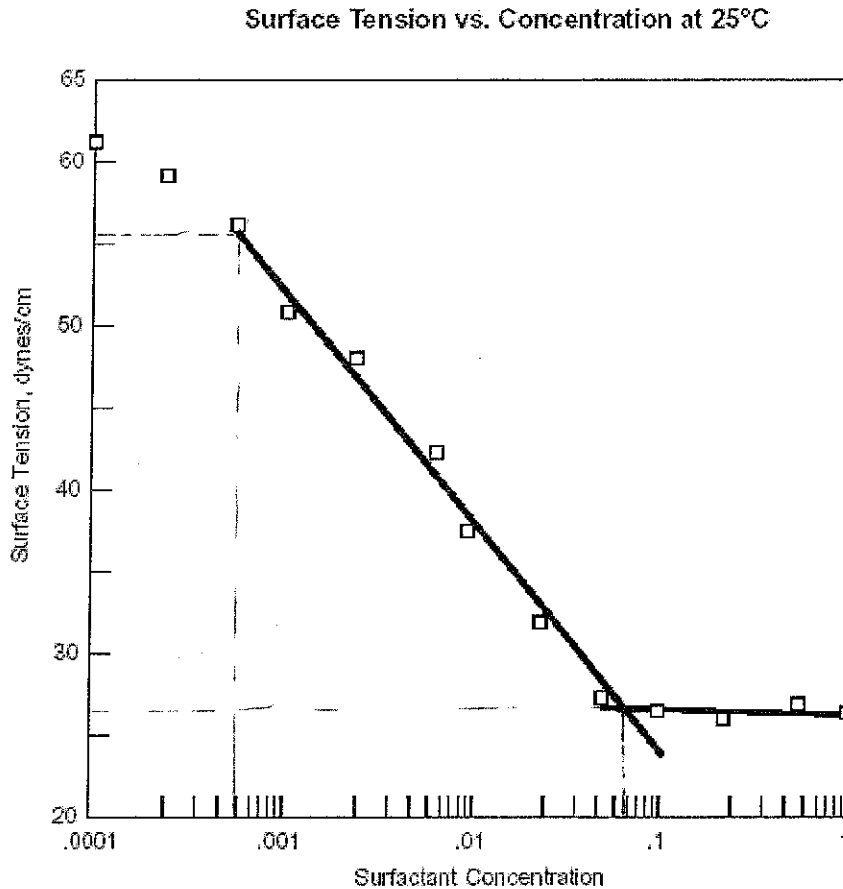
$$F_2(h) = \frac{\pi}{8} \Delta \rho m g d^2 h^2.$$

b. Gebruikmakend van de uitdrukkingen voor  $F_1(h)$  en  $F_2(h)$ , bepaal nu een formule voor de capillaire stijging  $h$ .



### Vraag 8. Surfactantadsorptie

Onderstaand figuur geeft de oppervlaktespanning weer voor de dodecyl ether van hexaethyleen oxide ( $C_{12}E_6$ ) gemeten als functie van de surfactant concentratie.



De oppervlaktespanning is gegeven in dynes/cm ( $1 \text{ dyn} = 10^{-5} \text{ N/m}$ ) en de surfactant concentratie is gegeven in  $10^{-3} \text{ mol / liter}$  op een logarithmische ( $^{10}\log$ ) schaal. Belangrijk in de beschrijving van de oppervlaktespanning is de volgende formule:

$$\left( \frac{\partial \sigma}{\partial \ln(\rho_s)} \right)_T = -k_B T \Gamma.$$

- Bepaal zo nauwkeurig mogelijk (twee decimalen) uit de figuur de surfactant-adsorptie van het verzadigde oppervlak. Geef aan hoe je aan je antwoord komt.  $[\ln(x) = \ln(10) \cdot {}^{10}\log(x)]$ .
- Bepaal uit het antwoord gevonden onder a. de gemiddelde afstand tussen twee naburige surfactantmoleculen op het oppervlak.
- Bepaal zo nauwkeurig mogelijk (één á twee decimalen) uit de figuur de cmc.
- Wat verwacht je dat er met de waarde van de cmc gebeurt als je de temperatuur verhoogt? Licht je antwoord toe aan de hand van de drijvende kracht vóór en tegen micelvorming.
- Wat is (ongeveer) de waarde van de surfactantadsorptie bij de hoogste surfactant concentraties? Licht je antwoord toe en bespreek de rol van bovenstaande formule.

Manwai

✓

Maga Minda i