

Tentamen Statistische Thermodynamica MST – 19/6/2014

Vraag 1. Soortelijke warmte ('heat capacity' or 'specific heat')

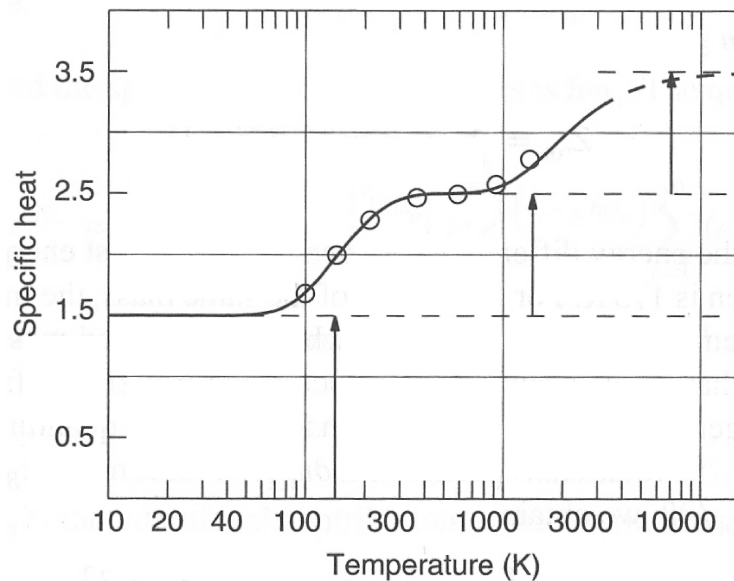
De soortelijke warmte geeft het vermogen weer van een systeem om warmte op te nemen. Dit vermogen is afhankelijk van of deze opname plaatsvindt bij constante druk of bij constant volume:

- Constant volume: $q_V = \Delta U \longrightarrow$ soortelijke warmte: $c_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$
- Constante druk: $q_p = \Delta H \longrightarrow$ soortelijke warmte: $c_p \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$

We beschouwen eerst een **ideaal gas** zonder interne vrijheidsgraden dat bestaat uit N gelijke moleculen bij een temperatuur T .

a. Bepaal c_p en c_V voor een ideaal gas uit bovenstaande formules.

In het vervolg beschouwen we één enkel waterstof molecuul ($N = 1$). Onderstaand figuur geeft de soortelijke warmte c_V weer voor het waterstof molecuul als functie van de temperatuur:



De temperatuur is uitgedrukt in Kelvin en de soortelijke warmte is uitgedrukt in k_B .

b. Geef een fysische interpretatie voor de aanwezigheid van de drie niveau's in het figuur (stippellijnen).

c. Geef tevens een **quantitatieve** verklaring voor de hoogte van de drie niveau's gebruikmakend van de equipartitiewet. Doe dit zo volledig mogelijk door steeds de vrijheidsgraad en de daarbij behorende energie te identificeren.

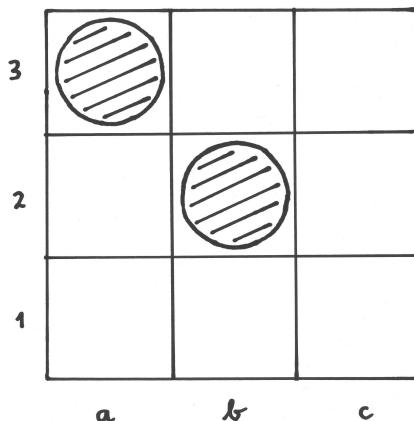
d. Maak op grond van het figuur een schatting voor de waarden van Θ_{vib} en Θ_{rot} voor waterstofgas. Neem voor deze schatting het figuur netjes over en geef hierin aan hoe je de waarden voor Θ_{vib} en Θ_{rot} hebt bepaald.

Vraag 2. Toestandssom

We beschouwen een systeem dat bestaat uit N gelijke moleculen bij temperatuur T .

a. Geef een formule voor de toestandssom Z en geef in een formule aan hoe de toestandssom gerelateerd is aan de Helmholtz vrije energie F .

We beschouwen in het vervolg een systeem van twee identieke moleculen ($N=2$) op een 3×3 rooster met 9 mogelijke posities:



b. Eerst nemen we aan dat er géén interactie is tussen de twee moleculen ($E=0$). Bepaal voor die situatie: (i) de één-deeltjes toestandssom z , (ii) de toestandssom Z .

In de rest van deze opgave zullen we aannemen dat er wél interactie is tussen de twee moleculen en dat de interactie ervoor zorgt dat de twee moleculen niet op dezelfde positie kunnen zitten en dat:

- $E=0$, wanneer de twee moleculen niet direct naast elkaar zitten (16 manieren),
- $E=\varepsilon$, ($\varepsilon > 0$) wanneer de twee moleculen schuin direct naast elkaar zitten zoals in het figuur (8 manieren),
- $E=3\varepsilon$, wanneer de twee moleculen horizontaal of verticaal direct naast elkaar zitten (12 manieren).

P_0 = kans dat de twee moleculen niet direct naast elkaar zitten,

P_1 = kans dat de twee moleculen schuin direct naast elkaar zitten,

P_2 = kans dat de twee moleculen horizontaal of verticaal direct naast elkaar zitten.

c. Bepaal voor dit systeem een formule in termen van ε voor de toestandssom Z .

d. Bepaal voor dit systeem een formule in termen van ε voor de temperatuur T^* waarvoor geldt dat $P_1=P_2$.

e. Neem $\varepsilon=0.0100$ eV en bereken P_0 , P_1 en P_2 in drie decimalen nauwkeurig.

[$k_B=1.38 \times 10^{-23}$ J/K; $1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19}$ J; $T=298$ K].

f. Neem weer $\varepsilon=0.0100$ eV en bereken in drie decimalen nauwkeurig de kans dat de twee moleculen in de toestand zitten die is weergegeven in het figuur (P_{figuur}).

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

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

Vraag 3. 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 zullen de interactiepotentiaal opsplitsen in een *attractief* en een *repulsief* gedeelte:

$$U(r) = U_{\text{rep}}(r) + U_{\text{att}}(r) .$$

a. Laat zien dat als $U_{\text{att}}(r) \ll k_B T$, de tweede viriaalcoëfficiënt kan worden geschreven als de som van twee termen $B(T) = B_{\text{rep}}(T) + B_{\text{att}}(T)$ waarbij:

$$B_{\text{rep}}(T) = 2\pi \int_0^{\infty} dr r^2 [1 - e^{-U_{\text{rep}}(r)/k_B T}] ,$$
$$B_{\text{att}}(T) = 2\pi \int_0^{\infty} dr r^2 \frac{U_{\text{att}}(r)}{k_B T} e^{-U_{\text{rep}}(r)/k_B T} .$$

We beschouwen een model waarin het attractieve en repulsieve gedeelte van de interactiepotentiaal tussen de moleculen wordt gegeven door de volgende uitdrukking:

$$U_{\text{rep}}(r) = \begin{cases} \infty & 0 < r < d \\ 0 & r > d \end{cases}$$
$$U_{\text{att}}(r) = \begin{cases} -\varepsilon & 0 < r < \alpha d \\ 0 & r > \alpha d \end{cases}$$

b. Schets $U_{\text{rep}}(r)$ en $U_{\text{att}}(r)$ samen in één figuur (neem $\varepsilon > 0$ en $\alpha > 1$).

c. Bepaal voor deze potentiaal de tweede viriaalcoëfficiënt $B(T)$.

d. Vergelijk de uitdrukking voor $B(T)$ gevonden in **c.** met de uitdrukking voor de tweede viriaalcoëfficiënt in een van der Waals vloeistof: $B_{\text{vdW}} = b - \frac{a}{k_B T}$. Druk voor dit model de van der Waals parameters a en b uit in d , ε en α .

Vraag 4. Toestandsvergelijking

In het college zijn een aantal (modellen voor) toestandsvergelijkingen aan bod gekomen. Drie voorbeelden:

$$\mathbf{1}: \quad p = \frac{k_B T}{1/\rho - b} - a \rho^2,$$

$$\mathbf{2}: \quad p = \rho k_B T - \frac{2\pi}{3} \rho^2 \int_0^\infty dr r^3 U'(r) g(r),$$

$$\mathbf{3}: \quad p = \rho k_B T + B(T) k_B T \rho^2 + C(T) k_B T \rho^3 + \dots$$

a. Voor toestandsvergelijking **1**:

- geef aan of deze exact is of een benadering
- geef aan voor wat voor soort systemen deze geldig is (kies één uit het volgende rijtje: ideale gassen, verdunde gassen, vloeistoffen, gassen en vloeistoffen, vaste stoffen)
- geef de dimensie van de parameters a en b
- geef de fysische achtergrond van de parameters a en b

b. Voor toestandsvergelijking **2**:

- geef aan of deze exact is of een benadering
- geef aan voor wat voor soort systemen deze geldig is (kies één uit het volgende rijtje: ideale gassen, verdunde gassen, vloeistoffen, gassen en vloeistoffen, vaste stoffen)
- geef de definitie van de functie $g(r)$

c. Voor toestandsvergelijking **3**:

- geef aan of deze exact is of een benadering
- geef aan voor wat voor soort systemen deze geldig is (kies één uit het volgende rijtje: ideale gassen, verdunde gassen, vloeistoffen, gassen en vloeistoffen, vaste stoffen)
- geef de dimensie van de functie $B(T)$
- schets in een figuur hoe $B(T)$ in het algemeen afhangt van $1/T$

Vraag 5. Eiwitmoleculen in oplossing

In het algemeen is de differentiaalvorm voor de Helmholtz vrije energie gegeven door:

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

We beschouwen nu een bepaald theoretisch model voor N eiwitmoleculen opgelost in water waarvoor de Helmholtz vrije energie van de eiwitmoleculen wordt gegeven door de volgende uitdrukking:

$$\frac{F_{\text{eiwit}}}{k_{\text{B}}T} = N \ln \left(\frac{N v_0}{V} \right) - N + B_{\text{eiwit}} \frac{N^2}{V} + \frac{1}{2} C_{\text{eiwit}} \frac{N^3}{V^2}.$$

Hierbij is v_0 het volume van het eiwitmolecuul en is onafhankelijk van T en de eiwitconcentratie. De constanten B_{eiwit} en C_{eiwit} hangen ook niet af van de eiwitconcentratie maar nog wel van de temperatuur.

- Bepaal de osmotische druk Π_{eiwit} voor bovenstaand theoretische model (schrijf het antwoord in termen van de eiwitconcentratie $\rho = N/V$).
- Kun je op grond van het antwoord gevonden onder **a.** iets zeggen over de aannames gemaakt in het theoretisch model en de fysische achtergrond van de verschillende termen in bovenstaande vrije energie?
- Bepaal de chemische potentiaal μ_{eiwit} voor bovenstaand theoretische model (schrijf het antwoord weer in termen van de eiwitconcentratie $\rho = N/V$).

Vraag 6. 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:

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

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

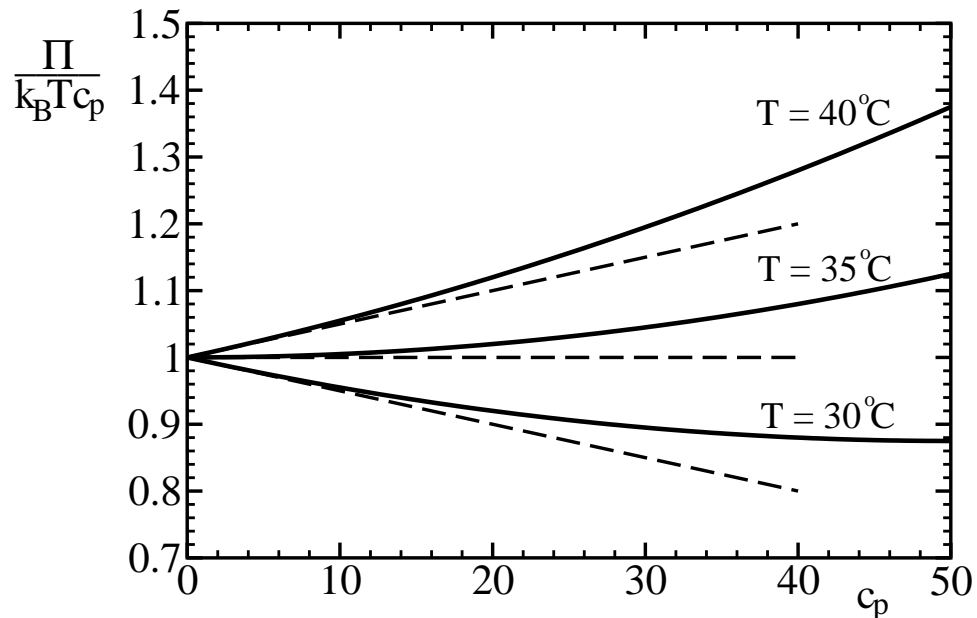
$$\frac{1}{\kappa} = \kappa^{-1} = \left(\frac{\varepsilon k_{\text{B}}T}{4\pi \sum_i \rho_i (z_i e)^2} \right)^{1/2}.$$

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

- Bereken de waarde van κ^{-1} voor 0.01 M driewaardig zout. [$k_{\text{B}} = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K; $T = 298$ K; $\varepsilon = 8.9 \times 10^{-9}$ C²/(J m); $e = 1.6 \times 10^{-19}$ C; $N_{\text{A}} = 6.02 \times 10^{23}$ mol⁻¹].
- Uit de formule voor κ^{-1} halen we dat κ^{-1} afneemt als de hoeveelheid toegevoegd zout toeneemt. Geef een fysische interpretatie

Vraag 7. Osmotische druk in een polymeeroplossing

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



a. Leg uit waarom de drie doorgetrokken curves de waarde 1 benaderen wanneer $c_p \rightarrow 0$?

b. Aan welke grootheid zijn de drie onderbroken curves gerelateerd?

De *tweede* viriaalcoëfficiënt in een polymeeroplossing wordt gegeven door:

$$B_p(T, N) = \frac{1}{2} v N^2 .$$

c. 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?

d. Wat is (ongeveer) de waarde van de Θ -temperatuur voor de polymeeroplossing waarvan de gereduceerde osmotische druk is weergegeven in bovenstaand figuur? Licht je antwoord toe.

De Flory-straal van een polymeer wordt gegeven door

$$R_F = b N^{3/5} .$$

e. Geef aan wat de parameters b en N betekenen en of deze formule geldt voor een goed oplosmiddel, slecht oplosmiddel, of Θ -oplosmiddel.

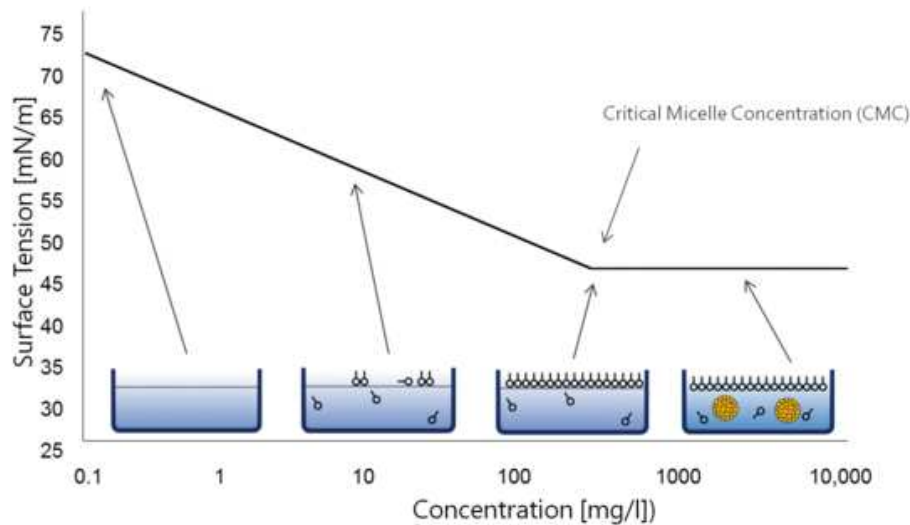
f. Hoe is de Flory-straal R_F gedefiniëerd? Leg je antwoord uit aan de hand van een schets van de polymeerketen.

Vraag 8. Surfactantadsorptie

De Gibbs adsorptievergelijking is gegeven door:

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

Op de website van Krüss GmbH is onderstaand figuur te vinden over het bepalen van de cmc voor surfactant oplossingen.



De oppervlaktespanning is gegeven in 10^{-3} N/m en de surfactant concentratie is gegeven in 10^{-3} gram / liter op een logarithmische (10 log) schaal. Uit de figuur lezen we af dat als de concentratie gelijk is aan 0.100 mg/l de oppervlaktespanning gelijk is aan 73 mN/m, dat de cmc gelijk is aan 300 mg/l en dat de oppervlaktespanning voorbij de cmc gelijk blijft en gelijk is aan 48 mN/m.

- De pictogrammen in het figuur schetsen de verdeling van de surfactanten in de oplossing. Natuurlijk moeten deze schetsen niet te letterlijk worden genomen maar toch wordt er een enorme conceptuele **blunder** in gemaakt. Kun je aangeven welke dat is?
- Bepaal op twee decimalen nauwkeurig de surfactantadsorptie van het verzadigde oppervlak. [$\ln(x) = \ln(10) \cdot {}^{10}\log(x)$; $T = 298$ K].
- Bepaal uit het antwoord gevonden onder **b.** de gemiddelde afstand tussen twee naburige surfactantmoleculen op het verzadigde oppervlak.
- We meten nu de waarde van de cmc als functie van de temperatuur. Als je de logaritme van de cmc uitzet als functie van $1/(k_B T)$ blijkt er een rechte lijn uit te komen. Leg uit waarom je verwacht dat de helling hiervan *negatief* is.
- Wat is (ongeveer) de waarde van de surfactantadsorptie bij de hoogste surfactant concentraties? Licht je antwoord toe en bespreek de rol van bovenstaande formule.