

Deeltoets *Fysische Chemie 2* op 8 december 2014

Educatorium Theatron, 15:15-18:15 uur

Er zijn in totaal 4 opgaven en 200 punten.

Bij iedere opgave staat het maximale aantal punten tussen rechte haken.

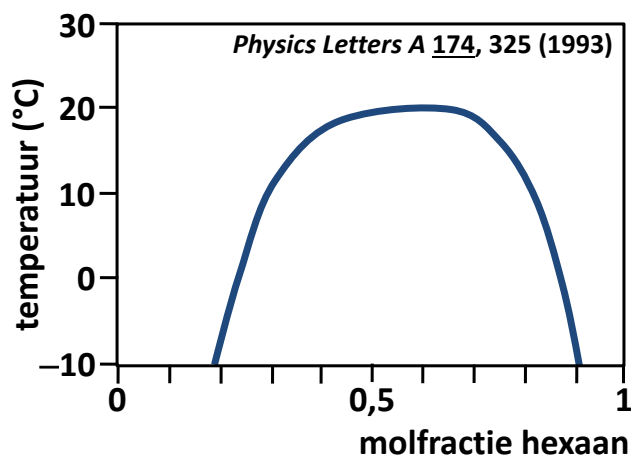
Het formuleblad voor "vloeistoffen" is op pagina 5.

Beantwoord thermodynamica en vloeistoffen op aparte vellen papier.

Pen, lineaal en rekenmachientje zijn de enige hulpmiddelen die zijn toegestaan.

Onderdeel vloeistoffen

1. Bij 10,0 °C wordt 0,500 mol hexaan samengevoegd met 0,500 mol nitrobenzeen. Dit leidt tot de vorming van twee vloeibare fasen volgens het fasediagram in de figuur. De vrije energie van de oplossing (stoffen 1 en 2, hoeveelheden n_1 en n_2 in mol, molfracties x_1 en x_2) wordt beschreven door:



$$G_{\text{tot}} = n_1\mu_1^0 + n_2\mu_2^0 + n_1RT \ln(x_1) + n_2RT \ln(x_2) + (n_1 + n_2)Wx_1x_2$$

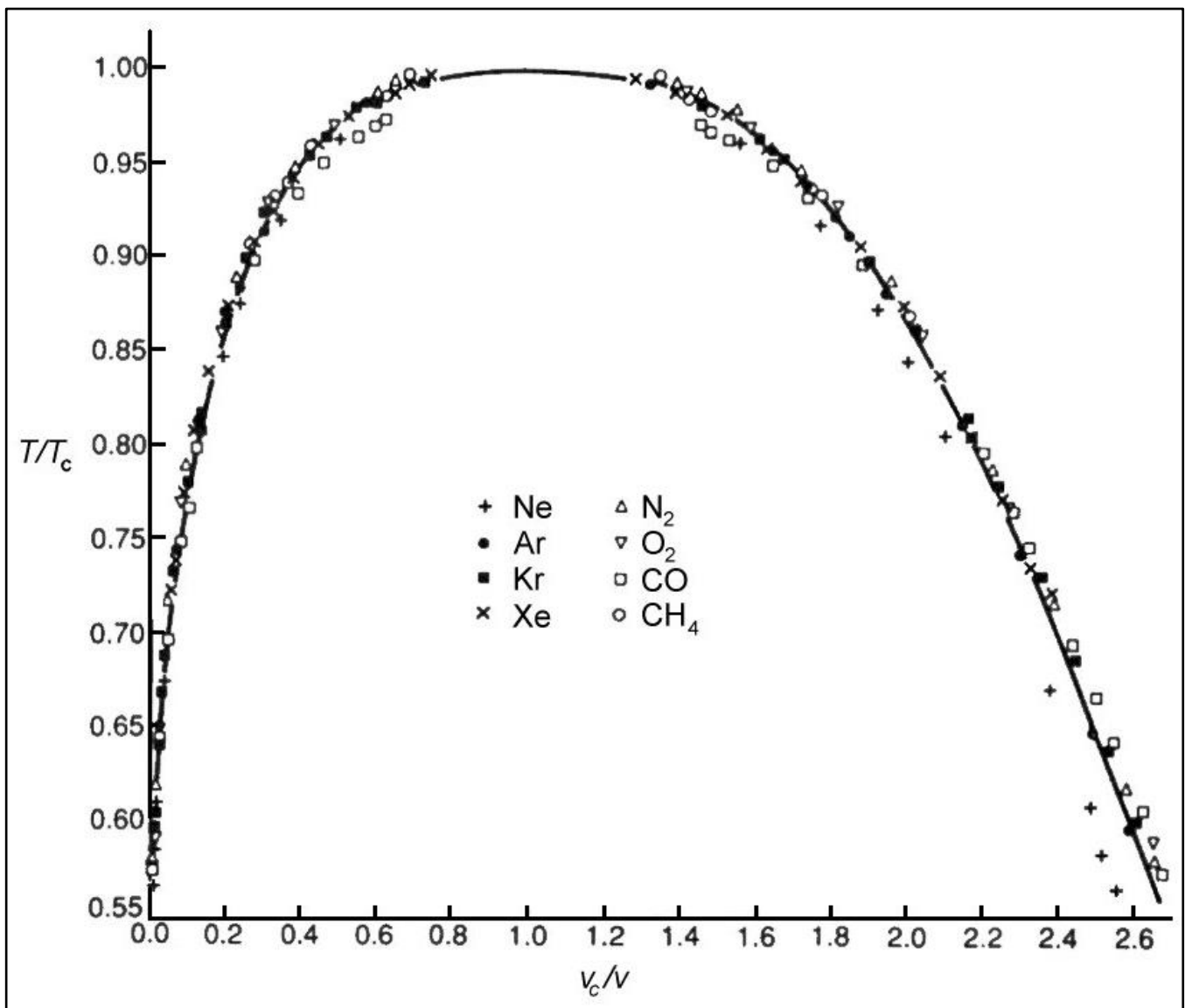
- a.[5] Geef¹ een uitdrukking voor de chemische potentiaal van hexaan in termen van de molfracties.
- b.[10] Geef¹ de wiskundige definitie van de chemische potentiaal van hexaan in de hexaan-rijke fase.
- c.[10] Geef¹ de relatie(s) tussen de chemische potentialen waarmee het evenwicht tussen de twee fasen wordt beschreven.
- d.[15] Bereken² de mengentropie ΔS .
- e.[15] Bereken² de mengwarmte ΔH .
- f.[10] Verwacht je dat de dampdruk van de hexaan-rijke fase hoger of lager zal zijn dan als er sprake zou zijn geweest van ideaal menggedrag? Leg uit.

¹ "Geef": hier wordt geen afleiding gevraagd. Noem wel de betekenis van symbolen die nog niet zijn geïdentificeerd.

² "Bereken": laat werkwijze zien, vermeld eenheden, let op het teken.

2. Bij een druk van 10,52 atm heeft vloeibaar ammoniak (NH_3 , 17,03 g/mol) een kookpunt van 27°C . Onder deze omstandigheden hebben vloeistof en damp dichtheden van respectievelijk 600 en $8,25 \text{ kg/m}^3$.

- a.[15] Bereken de 2^e viriaalcoëfficiënt die beschrijft hoe sterk de druk van de dampfase afwijkt van de ideale gaswet. Laat je werkwijze zien, vermeld de eenheden en let op het teken.
- b.[10] Zou op basis van de bovenstaande gegevens het kritische punt kunnen liggen bij 20°C ? Leg uit waarom wel of waarom niet.
- c.[10] Maak op basis van het onderstaande "universele" fasediagram van Guggenheim (*J. Chem. Phys.* 13, 253 (1945)) en de relatieve dichtheden van de twee fasen bij 27°C een ruwe schatting van de kritische temperatuur van ammoniak via een korte simpele berekening.



Onderdeel thermodynamica

3. Een elastiekje wordt uitgerekt met een kracht F over een lengte x , hierbij blijft het volume constant. Als het uitrekken bij constante temperatuur gebeurt, geldt dat de som van de uitgewisselde warmte en arbeid precies gelijk is aan nul.

a.[10] Het elastiekje wordt vervolgens adiabatisch (geen warmte-uitwisseling) uitgerekt. Laat zien dat in dat geval bij een infinitesimale uitrekking van het elastiekje dx de verandering van de interne energie gegeven is door $dU = -Fdx$.

b.[20] Gegeven is dat voor een functie $f(x,y,z)$ waarvan x en y afhangen van z geldt $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z$ (hier is x niet de lengte van het elastiekje!). Laat zien dat de reversibele adiabaat in dit geval gegeven is door

$$-Fdx = C_V dT \quad (1)$$

met C_V de warmtecapaciteit bij constant volume.

c.[20] Laat de kracht die het elastiekje uitoefent gegeven zijn door $F = -\kappa x$, met x de lengte van het elastiekje ten opzichte van de lengte waarbij $F = 0$. Verder is κ de krachtconstante die in goede benadering onafhankelijk is van de temperatuur. Als de temperatuur T_0 bedraagt bij $x=0$ (elastiekje 'in rust'), laat zien dat de temperatuur als functie van de adiabatische uitrekking x gegeven is door

$$T = T_0 + \frac{\kappa x^2}{2C_V} \quad (2)$$

(hint: maak gebruik van vergelijking (1), ook als je het bewijs niet hebt kunnen leveren)

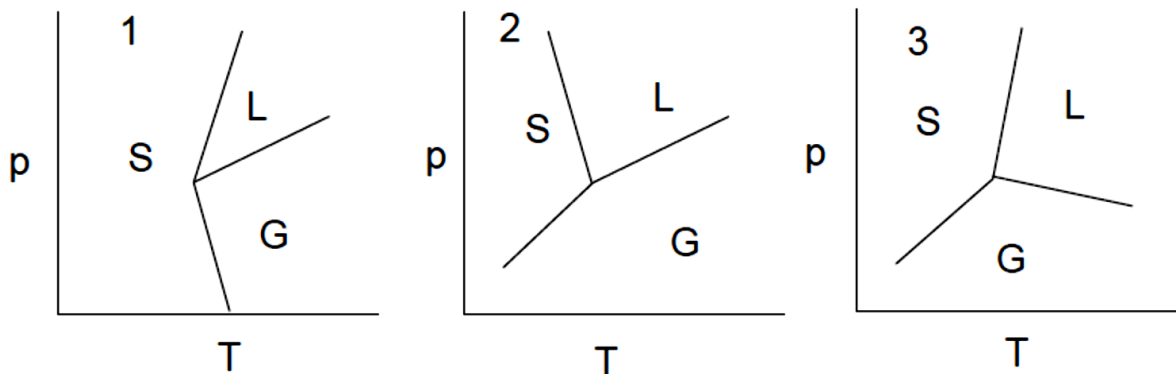
4.

- a.**[20] De molaire entropie van een zuivere stof in fase α (waarin α bijvoorbeeld gas, vloeistof of vast kan zijn) is gegeven door $s^\alpha = -\left(\frac{\partial \mu^\alpha}{\partial T}\right)_p$. Het molaire volume is $v^\alpha = \left(\frac{\partial \mu^\alpha}{\partial p}\right)_T$. Laat zien dat voor evenwichtlijnen tussen twee fasen de wet van Clapeyron geldt:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v}$$

met Δs en Δv het molaire entropie verschil en het verschil in molair volume tussen de fasen, respectievelijk.

- b.**[20] Drie onderzoeksgroepen, 1, 2, en 3, claimen onderstaande evenwichtsdiagrammen tussen vaste (S), vloeistof (L) en gasvorm (G) van een zuivere component. Bespreek elk van deze diagrammen in termen van de wet van Clapeyron, en geef beargumenteerd aan of de claim plausibel is.



- c.**[10] In aanwezigheid van een opgeloste component met molfractie x is de chemische potentiaal van het oplosmiddel gegeven door $\mu_1^L = \mu_1^{L*} + RT \ln(1-x)$. De opgeloste component is in verwaarloosbare hoeveelheden aanwezig in de vaste toestand en in het gas. Geef schematisch aan en verklaar hoe de evenwichtslijn tussen vast en vloeistof (S-L) verschuift bij toevoegen van een opgeloste component aan de vloeistof.

FORMULEBLAD FYSISCHE CHEMIE 2

(Gassen, vloeistoffen, oplossingen en grensvlakken)

1. LIJST VAN CONSTANTEN

Constante van Avogadro	N_A	$6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante van Boltzmann	k_B	$1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
Gasconstante	R	$8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Permittiviteit van vacuüm	ϵ_0	$8,85419 \cdot 10^{-12} \text{ C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
Elementaire lading	e	$1,6021 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Constante van Faraday	F	$96487 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
Valversnelling	g	$9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$

1 atmosfeer = $1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

1. Viriaalontwikkeling:

$$P = RT \left[\frac{1}{v} + \frac{B(T)}{v^2} + \frac{C(T)}{v^3} + \dots \right]$$

$$B(T) = 2\pi N_A \int_0^\infty (1 - e^{-w(r)/k_B T}) r^2 dr$$

2. Van der Waals-vergelijking:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

$$a = -\frac{1}{2} N_A^2 \int_0^\infty w(r) 4\pi r^2 dr \quad b = 4N_A v_0$$

Kritisch punt:

$$v_c = 3b \quad P_c = \frac{a}{27b^2} \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

3. Inter moleculaire wisselwerking

(a) Oriëntatie-effect:

$$\langle w \rangle = -\frac{2}{3k_B T} \left(\frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi \epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{r^6}$$

(b) Inductie-effect:

$$\langle w \rangle = -\frac{\alpha_1 \mu_2^2 + \alpha_2 \mu_1^2}{(4\pi \epsilon_0)^2 r^6}$$

(c) Dispersie-effect:

$$w = -\frac{3}{4} \frac{\alpha_1^2 \bar{E}_1}{(4\pi \epsilon_0)^2 r^6}$$

(d) Lennard-Jones potentiaal:

$$w(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

2. RELEVANTE WISKUNDE

1. Taylor-reeksontwikkeling: $f(x) = f(0) + \left(\frac{df}{dx} \right)_{x=0} x + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2 f}{dx^2} \right)_{x=0} x^2 + \dots$

- $\frac{1}{1+x} = 1 - x + x^2 - \dots$
- $\ln(1+x) = x - \frac{1}{2}x^2 + \dots$
- $e^x = 1 + x + \frac{1}{2}x^2 + \dots$

2. Totale differentiaal: $df = \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{x_j \neq i} dx_i, \quad \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} \right) = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_j \partial x_i} \right)$

4. LIJST VAN FORMULES

4. Oplossingen

(a) Ideale oplossingen

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln x_i$$

(b) Reguliere oplossingen:

$$\mu_1 = \mu_1^0(T, P) + RT \ln x_1 + w x_2^2$$

$$\mu_2 = \mu_2^0(T, P) + RT \ln x_2 + w x_1^2$$

interactieparameter:

$$w = N_A z \left[w_{12} - \frac{(w_{11} + w_{22})}{2} \right]$$

dampdruk:

$$\frac{P_1}{P_1^0} = (1 - x_2) e^{w x_2^2 / RT}$$

kritisch punt:

$$\frac{w}{RT_c} = 2 \quad \text{en} \quad x_{2,c} = \frac{1}{2}$$

5. Polymeeroplossingen:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \left[\ln \phi_1 + \left(1 - \frac{1}{r} \right) \phi_2 + \chi \phi_2^2 \right]$$

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \left[\ln \phi_2 + (1 - r) \phi_1 + r \chi \phi_1^2 \right]$$

interactieparameter:

$$\chi = \frac{w}{RT}$$

dampdruk:

$$\frac{P_1}{P_1^0} = (1 - \phi_2) \exp \left[\left(1 - \frac{1}{r} \right) \phi_2 + \chi \phi_2^2 \right]$$

osmotische druk:

$$\Pi = RT \left[\frac{c_2}{M_2} + A_2 c_2^2 + \dots \right] \quad \text{met} \quad A_2 = \frac{\frac{1}{2} - \chi}{\rho_2^2 v_2^2}$$

3. THERMODYNAMICA

1. Eerste hoofdwet: $dU = \delta q + \delta w$

2. Tweede hoofdwet: $dq_{rev} = T ds$

3. Legendre-transformaties:

(a) Enthalpie: $H = U + PV$

(b) Helmholtz vrije energie: $A = U - TS$

(c) Gibbs vrije energie: $G = H - TS$

Energie: $1 \text{ J} = 1 \text{ N m} = 1 \text{ V C}$

Druk: $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2}$

Kracht: $1 \text{ N} = 1 \text{ kg m s}^{-2}$

kritisch punt:

$$\phi_{2,c} = (1 + \sqrt{r})^{-1} \quad \text{en} \quad \chi_c = (1 + \sqrt{r})^2 / 2r$$

6. Oplossingen van electrolyten:

$$\mu_{\pm} = \mu^0 + \nu RT \ln c_{\pm} + \nu RT \ln \gamma_{\pm}$$

$$\gamma_{\pm}^{\nu} = \gamma_{+}^{\nu_{+}} \gamma_{-}^{\nu_{-}}$$

$$\log \gamma_{\pm} = -z_{+} z_{-} A \sqrt{I}$$

$$A = 0,5091 (\text{dm}^3)^{1/2} (\text{mol})^{-1/2} \quad (\text{water bij } 25^\circ \text{C})$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$

Debye-lengte (1:1 electrolyt):

$$\xi = \kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{2e^2 n_0}}$$

7. Grensvlakchemie

(a) Vergelijking van Young-Dupré:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}}$$

(b) Wet van Laplace:

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

(c) Gibbs-Kelvin vergelijking:

$$P_r = P_0 \exp \left(\frac{2\gamma v_1}{r RT} \right)$$

(d) Adsorptievergelijking van Gibbs:

$$\Gamma_i^{(1)} = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_i} \right)_{T, \mu_j \neq i}$$

Onderdeel vloeistoffen

1.

- a.[5] We definiëren nitrobenzeen als component 1, hexaan als component 2, α als de nitrobenzeen-rijke fase en β als de hexaan-rijke fase. De chemische potentiaal hexaan in de hexaan-rijke fase

$$\mu_{2,\beta} = \mu_2^0 + RT \ln(x_{2,\beta}) + w(x_{1,\beta})^2$$

waarbij μ_2^0 de chemische potentiaal van zuiver hexaan

w een netto interactieparameter

b.[10] $\mu_2 = (\partial G_{\text{tot}} / \partial n_2)_{P,T,n_1}$

c.[10] $\mu_{1,\alpha} = \mu_{1,\beta}$ en $\mu_{2,\alpha} = \mu_{2,\beta}$.

d.[15] $-T\Delta S = n_1 RT \ln(x_1) + n_2 RT \ln(x_2)$

zodat $\Delta S = -n_1 R \ln(x_1) - n_2 R \ln(x_2)$

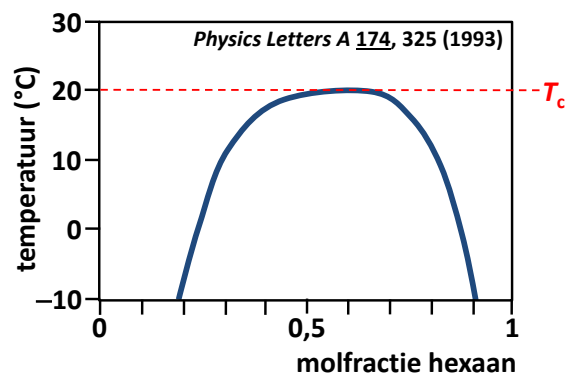
$$\Delta S = -(0,500 \text{ mol}) (8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}) \ln(0,500)$$

$$-(0,500 \text{ mol}) (8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}) \ln(0,500) = +5,76 \text{ JK}^{-1}$$

De entropie neemt toe bij mengen, dus het teken is positief.

- e.[15] De mengwarmte wordt gegeven door $(n_1 + n_2)w x_1 x_2$.

De interactieparameter w volgt uit de kritische temperatuur van 20 °C, zie de figuur, via $w = 2RT_c$.



$$\Delta H = (1,000 \text{ mol}) 2(8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1})(293 \text{ K})(0,500)(0,500) = +1218 \text{ J}$$

De mengenthalpie is positief, anders zou geen ontmenging optreden.

- f.[10] Gezien de positieve mengenthalpie zal de totale dampdruk hoger zijn dan voor een ideaal mengsel. De bijdrage van hexaan aan de totale dampdruk wordt gegeven door $P_2 = P_2^0 x_2 \exp[w x_1^2 / (RT)]$

met $\exp[w x_1^2 / (RT)] > 1$ vanwege de positieve waarde van w

en met $P_2 = P_2^0 x_2$ in het geval van een ideaal mengsel. Ook de bijdrage van nitrobenzeen aan de totale dampdruk is verhoogd, op analoge wijze.

2.

- a.[15] Niet expliciet gevraagd (dus niet nodig in het antwoord) maar het is goed om te verifiëren hoe sterk de compressibiliteitsfactor afwijkt van 1, dwz $Z = Pv/(RT)$

$$\text{met } P = (10,52 \text{ atm})(101325 \text{ Pa/atm}) = 1066000 \text{ Pa}$$

$$\text{en } v = (8,25 \text{ kg/m}^3)^{-1} [0,01703 \text{ kg/mol}] = 0,002097 \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$Z = (1066000 \text{ Pa})(0,002097 \text{ m}^3/\text{mol}) / [(8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1})(300 \text{ K})] = 0,90$$

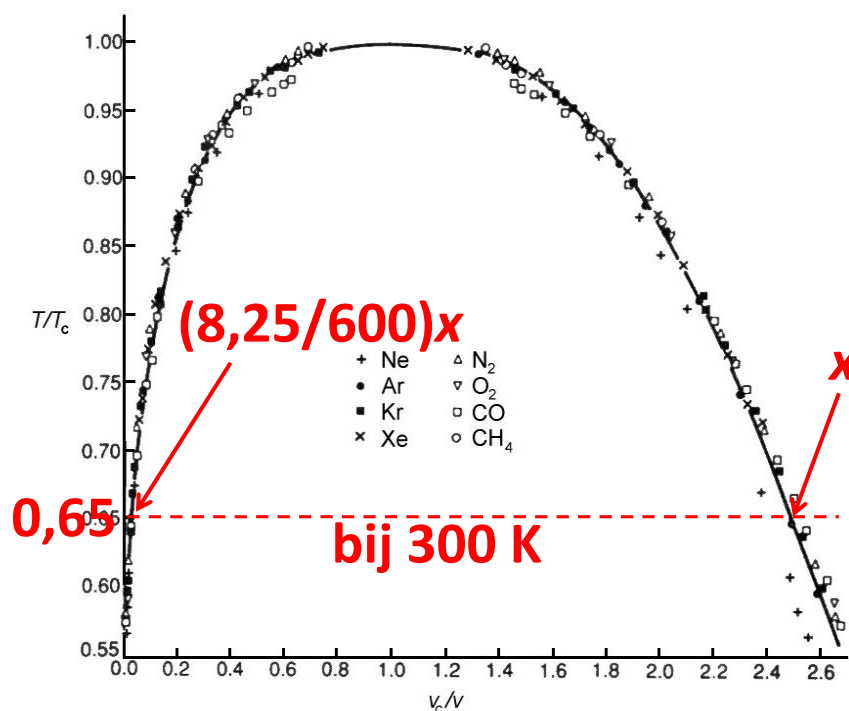
De afwijking van ideaal gedrag is klein genoeg dat we hogere orde termen kunnen verwaarlozen. Uit $Pv/(RT) = 1 + B/v$ volgt dat $B = v [(Pv)/(RT) - 1]$ en

$$B = (0,002097 \text{ m}^3/\text{mol}) \{ [(1066000 \text{ Pa})(0,002097 \text{ m}^3/\text{mol})] / [(8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1})(300 \text{ K})] - 1 \}$$

$$B = -0,218 \text{ dm}^3/\text{mol}$$

- b.[10] Aangezien er bij 27 °C coëxistentie is waargenomen tussen vloeistof en damp is 27 °C lager dan de kritische temperatuur, wat dus ook geldt voor 20 °C. Dit volgt uit de betekenis van de kritische temperatuur: die temperatuur waarbij en waarboven geen vloeistof-damp coëxistentie meer kan optreden.

- c.[10] In het diagram kunnen we afschatten hoe groot T/T_c is bij $T = 300 \text{ K}$, omdat we weten dat dan de verhouding van de dichtheden (evenredig met $1/v$) van de coëxisterende fasen gelijk is aan $600/8,25$. Stel dat we uitkomen op $T/T_c = 0,65$ dan is de kritische temperatuur $300 \text{ K} / 0,65 = 462 \text{ K}$. Zo'n schatting van de kritische temperatuur is niet al te best, gezien de grote fout in het aflezen van het diagram en gezien het feit dat de werkelijke kritische temperatuur van ammoniak 405,5 K is.



Onderdeel thermodynamica

3.a. $dU = dq + dw$ met bij een adiabatisch proces $dq=0$. Verder is het volume constant zodat de arbeid gegeven is door $dw = -Fdx$. En dus $dU=-Fdx$.

b. Gebruik maken van de gegeven differentiatieregel geeft

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_S = \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_T + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_x \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S. \text{ Uit de gegevens } (q + w = 0 \text{ bij constante } T, \text{ en dus}$$

U is een constante functie van x) volgt dat $\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_T = 0$. De overgebleven termen

vermenigvuldigen met dx levert $\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_S dx = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_x dT$. De afgeleide aan de linkerkant

is gelijk aan $-F$ (zie onder a), en de afgeleide aan de rechterkant is C_V , aangezien niet alleen x constant is hier maar ook V (in dit geval is bovendien in goede benadering $C_V = C_p -$ dat is anders bij een ideaal gas, uiteraard). Hiermee is bewezen dat voor de elastiekjes-adiabaat geldt $-Fdx = C_V dT$.

c. Invullen van $F=-kx$ en integreren van $x=0$ tot x , en tegelijkertijd van T_0 tot T , met

andere woorden $\kappa \int_{x=0}^x x dx = C_V \int_{T_0}^T dT$ levert $\frac{1}{2} \kappa x^2 = C_V (T - T_0)$. Wat reorganiseren levert

de gevraagde relatie. [Opmerking: invullen van een negatieve waarde van x levert hetzelfde resultaat. Dat is veroorzaakt door het feit dat zowel bij uitrekken als krimpen van het elastiekje arbeid geleverd wordt op het systeem. De kracht heeft een omgekeerd teken bij rekken en krimpen, maar de arbeid niet, wegens de kwadratische afhankelijkheid van de uitwijking. Het is bovendien eenvoudig te controleren dat de temperatuur afneemt wanneer het elastiekje vanuit een uitgerekte toestand met lengte x terugkeert naar de lengte x_0]

4.a. Voor de evenwichtslijn tussen fase a en b geldt $d\mu^a = d\mu^b$. Invullen van de p en T

afhankelijkheid, $d\mu^a = \left(\frac{\partial \mu^a}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial \mu^a}{\partial p}\right)_T dp = -s^a dT + v^a dp$ geeft $-s^a dT + v^a dp = -$

$s^b dT + v^b dp$. Dit levert de gevraagde uitdrukking waarin $\Delta s = s^a - s^b$ en $\Delta v = v^a - v^b$. Uiteraard kan ook $\Delta s = s^b - s^a$ en $\Delta v = v^b - v^a$.

b. De wet van Clapeyron geeft de richtingscoëfficiënt van de coexistentielijnen in het pT vlak. Tussen SG en LG verwacht je positieve richtingscoëfficiënten omdat zowel het molair volume als entropie van een gas groter zijn dan van vast en vloeistof, zodat Δs en Δv hetzelfde teken hebben. Dat klopt niet voor de SG lijn in diagram 1, en ook niet voor de LG lijn in diagram 3. Dus diagrammen 1 en 3 zijn niet plausibel. In diagram 2 heeft alleen SL een negatieve richtingscoëfficiënt, dus daar hebben Δs en Δv een verschillend teken. Dat kan; een welbekend voorbeeld is water waarbij het molair volume van de vloeistof kleiner is dan van ijs, terwijl de molaire entropie van de vloeistof groter is dan van ijs.

c. Omdat $0 < x < 1$ daalt de chemische potentiaal van de vloeistof met opgeloste component ten opzichte van die van de zuivere vloeistof. De situatie is weergegeven in Fig. 4.1 p. 23 van de handout. Uit de figuur volgt dat de SL evenwichtslijn bij constante p opschuift naar lagere T ('vriespuntsverlaging'). Dat betekent een translatie van de SL evenwichtslijnen evenwijdig aan de T -as naar lagere T (dus naar links in de diagrammen). Alternatief is uitrekenen van de vriespuntsverlaging met als resultaat vgl. 4.20 in de handout.

Deeltoets *Fysische Chemie* 2 op 27 januari 2015

BBG-201 / BBG-205, 9:00-12:00 uur

Zowel het onderdeel “thermodynamica” als het onderdeel “vloeistoffen”

- bestaat uit opgaven a-f,
- heeft in totaal 100 punten (gegeven tussen rechte haakjes) en
- is voorzien van een blad met formules (zie pagina's 3 en 6).

Beantwoord de twee onderdelen op aparte vellen papier.

Pen, lineaal en rekenmachine zijn de enige hulpmiddelen die zijn toegestaan.

Onderdeel thermodynamica

- a. [10] Een hetero-nucleair twee-atomig molecuul heeft rotatie-energie

niveaus gegeven door $\varepsilon_J = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$ met de rotatie -

quantumgetallen $J = \{0, 1, 2, \dots\}$. I is het traagheidsmoment van

het molecuul en h de constante van Planck. De bijbehorende

ontaardingen zijn gegeven door $g_J = 2J + 1$.

Laat zien dat het aantal moleculen dat zich in de eerste

aangeslagen rotatie - toestand ($J=1$) bevindt ten opzichte van het

aantal moleculen in de grondtoestand ($J=0$) gegeven is door

$\frac{n_{J=1}}{n_{J=0}} = 3e^{-2\theta_R/T}$, waarin de rotatie-temperatuur gegeven is door

$\theta_R = \frac{h^2}{8\pi^2 I k}$ met k de constante van Boltzmann.

- b. [20] Leid uit de gegevens bij (a) een uitdrukking af voor de fractie

moleculen in aangeslagen rotatie-toestanden ($J>0$) in termen van

θ_R en T voor het geval $\theta_R \ll T$.

- c. [10] Beschouw onafhankelijke deeltjes met quantum-mechanische energie – niveaus gegeven door $\varepsilon_n = n\varepsilon$ met $n = \{0, 1, 2, \dots\}$ en $\varepsilon > 0$. Laat zien dat de moleculaire verdelingsfunctie gegeven is

$$\text{door } q = \frac{1}{1 - e^{-\varepsilon/kT}}.$$

- d. [20] Laat zien dat de interne energie per deeltje (uit vraag c) gegeven is door $\langle u \rangle = q\varepsilon e^{-\varepsilon/kT}$. Hint: definieer $\beta = 1/(kT)$ zodat

$$q = \sum_n e^{-\beta\varepsilon_n} \text{ en } \langle u \rangle = - \left(\frac{\partial \ln q}{\partial \beta} \right)_V.$$

- e. [20] Geef een uitdrukking voor de interne energie per deeltje (uit vraag c en d) in de limieten $T \rightarrow 0$ en $T \rightarrow \infty$. Bonusvraag: geef een interpretatie in termen van het equipartitie – theorema.

- f. [20] Beschouw 3 verschillende ideale gassen, ieder met N moleculen in compartimenten met gelijk volume V die van elkaar zijn gescheiden door wanden. Men verwijdert de wanden, zodat de gassen (die niet met elkaar reageren) kunnen mengen. Bereken het verschil in entropie S tussen de situaties na en voor menging. Verwaarloos hierbij het volume ingenomen door de wand. Zullen de gassen spontaan mengen?

Gegevens bij statistische thermodynamica

Standaard integralen $\int_0^{\infty} e^{-bx^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{b}}$ $\int_0^{\infty} e^{-bx} dx = \frac{1}{b}$

Geometrische reeks $\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x} \quad (x < 1)$

Taylor ontwikkeling exponent $e^x = 1 + x \quad (x < 1)$

Stirling approximation: $\ln N! \approx N \ln N - N \quad (N \gg 1)$

$$A = U - TS = -kT \ln Q$$

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N} \quad p = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N} \quad \mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{T,V}$$

$$U = -T^2 \left(\frac{\partial(A/T)}{\partial T}\right)_{N,V} \quad C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{N,V}$$

Chemical equilibrium: $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$

Independent particles

Distinguishable: $Q = q^N$

Indistinguishable: $Q = q^N / N!$

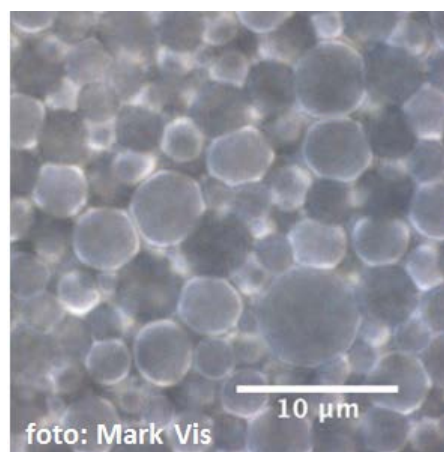
Moleculaire verdelingsfunctie $q = \sum_i e^{-\varepsilon_i / kT}$

Onderdeel vloeistoffen

	<i>water</i>	<i>olijfolie</i>	<i>lecithine</i>	<i>NaCl</i>
<i>molmassa</i> (g/mol)	18,015	~ 280	~ 770	58,44
<i>dichtheid</i> (g/cm ³)	0,9982	~ 0,91	~ 1,05	2,165
ϵ_r	80,10	~ 3,1		
<i>oppervlaktespanning</i> (N/m)	0,07275	~ 0,032		
<i>dipoolmoment</i> (D)	6,13	~ 2,5		

Alle gegevens en opgaven gaan uit van $T = 20,0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Olijfolie en lecithine bestaan slechts bij benadering uit één soort molecuul, vandaar “~”. Laat je werkwijze zien, identificeer symbolen, let op eenheden, let op het teken.

- a. [10]** Een mayonaise wordt gemaakt uitgaande van olijfolie en water (we verwaarlozen het azijnzuur). De olie is verspreid in de waterfase in de vorm van druppeltjes met een straal van ongeveer $2,0 \times 10^{-6}\text{ m}$. Gegeven

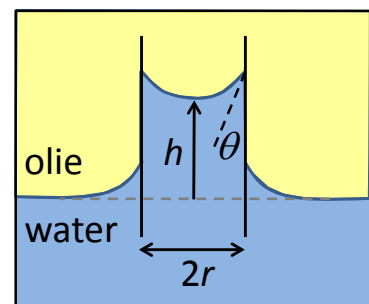


een druk van 1,00 atm in de waterfase en een olie/water grensvlakspanning van ongeveer 0,03 N/m, bereken de druk in de oliedruppeltjes.

- b. [30]** Leid af hoe de chemische potentiaal van de olie in de microscopische druppeltjes met een straal r zich verhoudt tot de chemische potentiaal van olie in een macroscopische oliefase (zoals men bijvoorbeeld aantreft in een literfles van de olie).

c. [10] Om te voorkomen dat de oliedruppeltjes samenvloeien wordt eigeel toegevoegd. Daarin zit onder andere lecithine, oppervlakte-actieve moleculen met een elektrisch geladen kop en een apolaire (dubbele) staart. Vermoedelijk zorgt dat ervoor dat de oliedruppels elkaar op korte afstand elektrisch afstoten. Schat de karakteristieke afstand waarbinnen ladingen elkaar beïnvloeden in de waterfase, gegeven een NaCl concentratie van 64 g/L.

d. [30] Om de grensvlakspanning precies te bepalen wordt in een bekglas eerst water toegevoegd en daaroverheen olie. Door het vlakke olie/water grensvlak wordt verticaal een



cilindrisch glazen buisje gestoken, een kort buisje waarvan het ene uiteinde uitkomt in de olie en het andere uiteinde in het water, zie de schets. De hoek θ tussen het glas en het olie/water grensvlak is 30° . Het buisje heeft een straal r van 1,0 mm en de capillaire stijging h is 5,0 cm. De druk van een willekeurige kolom vloeistof is ρgh . Bereken de grensvlakspanning.

e. [10] Bereken de capillaire stijging wanneer de meting uit opgave d zou worden herhaald met, in plaats van het buisje, twee evenwijdige vlakke glasplaatjes op een afstand van 2,0 mm van elkaar.

f. [10] Speelt het dispersie-effect een rol in de attractie tussen de olijfoliemoleculen? Leg uit waarom wel of waarom niet.

FORMULEBLAD FYSISCHE CHEMIE 2

(Gassen, vloeistoffen, oplossingen en grensvlakken)

1. LIJST VAN CONSTANTEN

Constante van Avogadro	N_A	$6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante van Boltzmann	k_B	$1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
Gasconstante	R	$8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Permittiviteit van vacuüm	ϵ_0	$8,85419 \cdot 10^{-12} \text{ C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
Elementaire lading	e	$1,6021 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Constante van Faraday	F	$96487 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
Valversnelling	g	$9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$

1 atmosfeer = $1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

1. Viriaalontwikkeling:

$$P = RT \left[\frac{1}{v} + \frac{B(T)}{v^2} + \frac{C(T)}{v^3} + \dots \right]$$

$$B(T) = 2\pi N_A \int_0^\infty (1 - e^{-w(r)/k_B T}) r^2 dr$$

Van der Waals-vergelijking:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

$$a = -\frac{1}{2} N_A^2 \int_d^\infty w(r) 4\pi r^2 dr \quad b = 4N_A v_0$$

Kritisch punt:

$$v_c = 3b \quad P_c = \frac{a}{27b^2} \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

3. Intermodulaire wisselwerking

(a) Oriëntatie-effect:

$$\langle w \rangle = -\frac{2}{3k_B T} \left(\frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi \epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{r^6}$$

(b) Inductie-effect:

$$\langle w \rangle = -\frac{\alpha_1 \mu_2^2 + \alpha_2 \mu_1^2}{(4\pi \epsilon_0)^2 r^6}$$

(c) Dispersie-effect:

$$w = -\frac{3}{4} \frac{\alpha_1^2 \bar{E}_1}{(4\pi \epsilon_0)^2 r^6}$$

(d) Lennard-Jones potentiaal:

$$w(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

2. RELEVANTE WISKUNDE

1. Taylor-reeksontwikkeling: $f(x) = f(0) + \left(\frac{df}{dx} \right)_{x=0} x + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2 f}{dx^2} \right)_{x=0} x^2 + \dots$

- $\frac{1}{1+x} = 1 - x + x^2 - \dots$
- $\ln(1+x) = x - \frac{1}{2}x^2 + \dots$
- $e^x = 1 + x + \frac{1}{2}x^2 + \dots$

2. Totale differentiaal: $df = \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{x_j \neq i} dx_i, \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} \right) = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_j \partial x_i} \right)$

4. LIJST VAN FORMULES

4. Oplossingen

(a) Ideale oplossingen

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln x_i$$

(b) Reguliere oplossingen:

$$\mu_1 = \mu_1^0(T, P) + RT \ln x_1 + w x_2^2$$

$$\mu_2 = \mu_2^0(T, P) + RT \ln x_2 + w x_1^2$$

interactieparameter:

$$w = N_A z \left[w_{12} - \frac{(w_{11} + w_{22})}{2} \right]$$

dampdruk:

$$\frac{P_1}{P_1^0} = (1 - x_2) e^{w x_2^2 / RT}$$

kritisch punt:

$$\frac{w}{RT_c} = 2 \quad \text{en} \quad x_{2,c} = \frac{1}{2}$$

5. Polymeeroplossingen:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \left[\ln \phi_1 + \left(1 - \frac{1}{r} \right) \phi_2 + \chi \phi_2^2 \right]$$

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \left[\ln \phi_2 + (1 - r) \phi_1 + r \chi \phi_1^2 \right]$$

interactieparameter:

$$\chi = \frac{w}{RT}$$

dampdruk:

$$\frac{P_1}{P_1^0} = (1 - \phi_2) \exp \left[\left(1 - \frac{1}{r} \right) \phi_2 + \chi \phi_2^2 \right]$$

osmotische druk:

$$\Pi = RT \left[\frac{c_2}{M_2} + A_2 c_2^2 + \dots \right] \quad \text{met} \quad A_2 = \frac{\frac{1}{2} - \chi}{\rho_2^2 v_1^2}$$

3. THERMODYNAMICA

1. Eerste hoofdwet: $dU = \delta q + \delta w$

2. Tweede hoofdwet: $dq_{rev} = T ds$

3. Legendre-transformaties:

(a) Enthalpie: $H = U + PV$

(b) Helmholtz vrije energie: $A = U - TS$

(c) Gibbs vrije energie: $G = H - TS$

Energie: $1 \text{ J} = 1 \text{ N m} = 1 \text{ V C}$

Druk: $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2}$

Kracht: $1 \text{ N} = 1 \text{ kg m s}^{-2}$

kritisch punt:

$$\phi_{2,c} = (1 + \sqrt{r})^{-1} \quad \text{en} \quad x_{c,2} = (1 + \sqrt{r})^2 / 2r$$

6. Oplossingen van electrolyten:

$$\mu = \mu^0 + \nu RT \ln c_{\pm} + \nu RT \ln \gamma_{\pm}$$

$$\gamma_{\pm}^{\nu_{\pm}} = \gamma_{+}^{\nu_{+}} \gamma_{-}^{\nu_{-}}$$

$$\log \gamma_{\pm} = -z_{+} z_{-} A \sqrt{I}$$

$$A = 0,5091 (\text{dm}^3)^{1/2} (\text{mol})^{-1/2} \quad (\text{water bij } 25^\circ\text{C})$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$

Debye-lengte (1:1 electrolyt):

$$\xi = \kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{2e^2 n_0}}$$

7. Grensvlakchemie

(a) Vergelijking van Young-Dupré:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}}$$

(b) Wet van Laplace:

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

(c) Gibbs-Kelvin vergelijking:

$$P_r = P_0 \exp \left(\frac{2\gamma v_1}{r RT} \right)$$

(d) Adsorptievergelijking van Gibbs:

$$\Gamma_i^{(1)} = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_i} \right)_{T, \mu_{j \neq i}}$$

Onderdeel thermodynamica

a. $\frac{n_{J=1}}{n_{J=0}} = \frac{g_1 e^{-\varepsilon_1/kT}}{g_0 e^{-\varepsilon_0/kT}} = 3e^{-2\theta_R/T}$. Hier hebben we gebruikt dat

$$\frac{n_{J=1}}{n_{J=0}} = \frac{p_{J=1}}{p_{J=0}} = \frac{g_1 e^{-\varepsilon_1/kT} / q}{g_0 e^{-\varepsilon_0/kT} / q}$$

b. $p_{J>0} = 1 - p_0 = 1 - \frac{1}{q_{rot}} = 1 - \frac{\theta_R}{T}$

want $q_{rot} = \frac{T}{\theta_R}$ (voor de afleiding daarvan zie Ball en college – aantekeningen)

c. $q = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\varepsilon_n/kT} = \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\varepsilon/kT})^n = \frac{1}{1 - e^{-\varepsilon/kT}}$. Bij de laatste stap is gebruik gemaakt van een geometrische reeks (zie formuleblad).

d. Met de Hint $\langle u \rangle = - \left(\frac{\partial \ln q}{\partial \beta} \right)_V$ schrijven we

$$\langle u \rangle = - \frac{1}{q} \left(\frac{\partial q}{\partial \beta} \right) = - \frac{1}{q} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta\varepsilon}} \right) = q\varepsilon e^{-\beta\varepsilon} \text{ (gebruik de productregel).}$$

e.

$$\lim_{T \rightarrow 0} \langle u \rangle = \lim_{T \rightarrow 0} (q\varepsilon e^{-\varepsilon/kT}) = 0$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \langle u \rangle = \lim_{T \rightarrow 0} (q\varepsilon e^{-\varepsilon/kT}) = \frac{\varepsilon(1 - \varepsilon/kT)}{1 - (1 - \varepsilon/kT)} = kT - \varepsilon \approx kT$$

(bij de tweede stap is gebruik gemaakt van de Taylor ontwikkeling van de exponent en bij de laatste stap dat $kT \gg \varepsilon$ in de hoge T limiet)

Bonus: De quantum – mechanische energie nivo's zijn analoog aan een harmonische oscillator met $\varepsilon = h\nu$, met het verschil dat we hier geen nulpuntsenergie hebben. De lage temperatuur limiet van de interne energie is daarom 0 en niet $\varepsilon = h\nu / 2$ zoals bij een quantum-mechanische harmonische oscillator. De hoge-T limiet is wel die van de harmonische oscillator want in die limiet is de grondtoestand niet relevant. Dat betekent twee vrijheidsgraden volgens het equipartitie-theorema.

f. De Helmholtz vrije energie is $A=U-TS$ zodat $S=U/T - A/T = U/T + k \ln Q$. De temperatuur, en het totale aantal deeltjes blijft gelijk dus voor de ideale gassen is $U/T = \text{constant}$. De interne vrijheidsgraden (rotatie, vibratie, elektronen) zullen door mengen niet veranderen, en kunnen in principe in de constante worden gestopt. Hier doen we dat niet (maar het mag dus wel!). Voor mengen geldt, met $N_1 = N_2 = N_3 = N$ en $V_1 = V_2 = V_3 = V$,

$$Q_{\text{voor}} = Q_1 Q_2 Q_3 = \frac{V^N}{\lambda_1^{3N} N!} q_{\text{int},1}^N \frac{V^N}{\lambda_2^{3N} N!} q_{\text{int},2}^N \frac{V^N}{\lambda_3^{3N} N!} q_{\text{int},3}^N = \frac{V^{3N}}{\lambda_1^{3N} \lambda_2^{3N} \lambda_3^{3N} (N!)^3} q_{\text{int},1}^N q_{\text{int},2}^N q_{\text{int},3}^N$$

terwijl na mengen geldt $V_1=V_2=V_3=3V$,

$$Q_{\text{na}} = (Q_1 Q_2 Q_3)_{\text{na}} = \frac{(3V)^{3N}}{\lambda_1^{3N} \lambda_2^{3N} \lambda_3^{3N} (N!)^3} q_{\text{int},1}^N q_{\text{int},2}^N q_{\text{int},3}^N$$

Het verschil in entropie is $\Delta S = k \ln \frac{Q_{\text{na}}}{Q_{\text{voor}}} = 3Nk \ln \frac{3V}{V} = 3Nk \ln 3 \text{ J/K}$.

Mengen zal spontaan plaatsvinden want het verschil in entropie is groter dan nul. Het verschil in interne energie is gelijk aan 0 en dus is het verschil in Helmholtz vrije energie kleiner dan 0.

Onderdeel vloeistoffen

- a. De druk in de oliedruppeltjes zal hoger zijn dan 1,00 atm. De verhoging wordt gegeven door de Laplacedruk $\Delta P = 2\gamma/r$. [5 pt]

$$\Delta P = 2\gamma/r = 2(0,03 \text{ N/m}) / (2,0 \times 10^{-6} \text{ m}) = 30 \text{ kPa} = 0,3 \text{ atm} \quad [5 \text{ pt}]$$

- b. Zoals bekend van de afleiding van de Gibbs-Kelvin vergelijking zal vanwege de verhoogde druk in de oliedruppels ook de chemische potentiaal van de olie verhoogd zijn. De verandering van de chemische potentiaal met de druk wordt gegeven door het molaire volume van de olie, die bij benadering druk onafhankelijk is: [10 pt]

$$\frac{\partial \mu}{\partial P} = \frac{V}{n} = \bar{v}$$

De toename van de chemische potentiaal wordt verkregen door $\partial \mu / \partial P$ te integreren van de druk in de macroscopische oliefase tot de druk in de druppel: [10 pt]

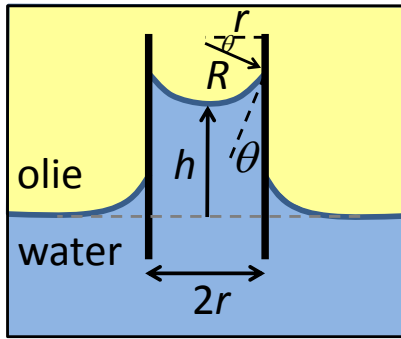
$$\Delta \mu = \int_{1 \text{ atm}}^{1 \text{ atm} + \Delta P} \frac{\partial \mu}{\partial P} dP = \bar{v} \frac{2\gamma}{r}$$

De chemische potentiaal $\mu(\text{druppel})$ van de olie in de druppel verhoudt zich tot de chemische potentiaal $\mu(\text{bulk})$ van olie in de macroscopische bulk fase als volgt: [10 pt]

$$\mu(\text{druppel}) = \mu(\text{bulk}) + \bar{v} \frac{2\gamma}{r}$$

- c. De gevraagde karakteristieke afstand is de Debye-lengte:

$$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{2e^2 n}} = \sqrt{\frac{(9 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{V}^{-1} \text{m}^{-1})(80,10)(1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K})(293 \text{ K})}{2(1,6 \times 10^{-19} \text{ C})^2 \left(\frac{64 \text{ g}}{\text{L}} \frac{1000 \text{ L}}{\text{m}^3} \frac{\text{mol}}{58,44 \text{ g}} \frac{6 \times 10^{23}}{\text{mol}} \right)}} = 0,3 \text{ nm} \quad [10 \text{ pt}]$$



d.

Net onder de meniscus is de druk lager dan op het niveau van het vlakke olie/water grensvlak, $\Delta P = \rho_{\text{water}}gh$ lager. Op dezelfde hoogte in de olie is de druk ook lager, maar nu verschilt dat nog maar $\Delta P = \rho_{\text{olie}}gh$ met de druk op het niveau van het vlakke olie/water grensvlak; bovendien, diezelfde druk heerst ook in de oliefase net boven de meniscus, omdat in dezelfde fase op dezelfde hoogte de druk gelijk moet zijn, anders is er geen evenwicht en gaat de vloeistof stromen. Daarmee is het drukverschil over de meniscus gelijk aan $\Delta P_{\text{meniscus}} = (\Delta\rho)gh$, [5 pt] waarbij $\Delta\rho$ het verschil in dichtheid is tussen de twee vloeistoffen. Het Laplace drukverschil over de meniscus wordt gegeven door $\Delta P_{\text{meniscus}} = 2\gamma/R$, [5 pt] waarbij R niet de straal van het buisje is maar de kromtestraal van de meniscus. In de situatieschets valt te zien dat $R = r/\cos\theta$. [5 pt] Door de twee uitdrukkingen voor $\Delta P_{\text{meniscus}}$ aan elkaar gelijk te stellen en op te lossen voor de grensvlakspanning vindt men de volgende uitdrukking: [5 pt]

$$\gamma = \frac{\Delta\rho g h r}{2 \cos\theta}$$

Invullen van de gegevens leidt tot: [10 pt]

$$\gamma = \frac{(0,9982-0,91) \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \frac{10^6 \text{ cm}^3}{\text{m}^3} \frac{\text{kg}}{10^3 \text{ g}} (9,8 \text{ ms}^{-2}) (0,050 \text{ m}) (1,0 \times 10^{-3} \text{ m})}{2 \cos(30^\circ)} = 0,025 \text{ N/m}$$

- e. Met twee evenwijdige glasplaatjes op een afstand van 2,0 mm wordt het Laplacedrukverschil gehalveerd. Het grensvlak heeft nu een vorm die lijkt op een cilinder die doorzaagt is in de lengterichting, evenwijdig aan de centrale as, met één kromtestraal van $r=1,0$ mm (de helft van de afstand tussen de twee plaatjes) en één oneindige kromtestraal: [5 pt]

$$\Delta P_{\text{meniscus}} = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \gamma \left(\frac{1}{R=r/\cos\theta} + \frac{1}{\infty} \right) = \frac{\gamma}{r} \cos\theta \text{ in plaats van } \Delta P_{\text{meniscus}} = 2 \frac{\gamma}{r} \cos\theta \text{ bij}$$

de vorige opgave, de helft dus: 2,5 cm. [5 pt]

- f. Het dispersie-effect (gecorrleerd fluctuerende dipolen) speelt altijd een rol in de interactie tussen moleculen, ongeacht de aanwezigheid van een permanent elektrisch dipoolmoment. Ook voor olijfolie speelt het dus een rol. Vermoedelijk is het zelfs de belangrijkste attractie tussen de moleculen. [10 pt]