

Deeltoets Fysische Chemie 2, 16 dec 2015, uitwerkingen

onderdeel thermodynamica

1a. $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ via $dA = -SdT - pdV$.

1b. $w = -\int_{V_1}^{V_2} p(V)dV$ met $V_2 = 2V_1$ wordt

1b.1 $w = -\int_{V_1}^{V_2} p(V)dV = -RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -RT \ln \frac{V_2}{V_1} = -RT \ln 2 \approx -0.69 RT$

1b.2 $w = -\int_{V_1}^{V_2} p(V)dV = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V(T_2 - T_1) = C_V T \left(\frac{T_2}{T_1} - 1\right)$. Uit integratie van $-pdV = C_V dT$,

na substitutie van $p=RT/V$, volgt dat $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{-R/C_V}$ (integratie loopt van V_1 naar V_2 met T_1

naar T_2). Met $V_2 = 2V_1$ wordt $w = \frac{3RT}{2}(2^{-2/3} - 1)$ (De initiële temperatuur $T_1=T$)

$\approx -0.56 RT$

1b.3 $w = -\int_{V_1}^{V_2} p(V)dV = -p \int_{V_1}^{V_2} dV = -p(V_2 - V_1) = -RT \left(\frac{V_2}{V_1} - 1\right) = -RT$

Route (3) (isobaar) levert de meeste arbeid. Bij route (1) en (2) gaat de druk omlaag bij expansie. Alleen bij route (3) blijft de druk constant en wordt, wegens $w = -\int_{V_1}^{V_2} p(V)dV$ de

meeste arbeid geleverd. Grafisch is de arbeid gegeven door het oppervlak onder de functie $p(V)$ – dat is een rechthoek in het p - V vlak in het geval van isobare expansie. Het oppervlak is kleiner dan dat van de rechthoek bij de andere routes. Bij de adiabatische route wordt de minste arbeid geleverd want daar gaat de druk extra omlaag vergeleken bij het isotherme proces omdat ook de temperatuur omlaag gaat. (Ter illustratie : bij de isobare route moet de temperatuur van de eindtoestand 2x zo hoog zijn als van de begintoestand, wegens $pV_1/T_1 = pV_2/T_2$. Dat is tamelijk warm als je bij kamertemperatuur (290K –ish) begint.)

2a. Zie dictaat (2015-16) paragraaf 4.3: $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v}$ met de fasen α en β de gas (G) en vloeistof (L) toestand (of andersom). De gevraagde uitdrukking volgt uit $\Delta v = v^{\text{gas}} = RT/p$ en $\Delta s = \Delta h/T$, waarbij gebruik is gemaakt van $\frac{dp}{p} = d \ln p$. In het geval dat α staat voor de gastoestand, en β voor vloeistof, geldt $\Delta s = s^G - s^L = \Delta h/T > 0$ en $\Delta v = v^G - v^L > 0$. Is de definitie andersom, dan zijn $(\Delta s, \Delta v) < 0$. In beide gevallen geldt dat $dp/dT > 0$ dus de richtingscoëfficiënt van de coëxistentielijn heeft een positief teken.

2b. Bij coëxistentie geldt $\mu_1^L = \mu_1^G$, met $\mu_1^L = \mu_1^{L*} + RT \ln(1-x_2^L) - s^L(T_b - T_b^*)$, en $\mu_1^G = \mu_1^{G*} + RT \ln(1-x_2^G) - s^G(T_b - T_b^*)$. Uitwerken geeft

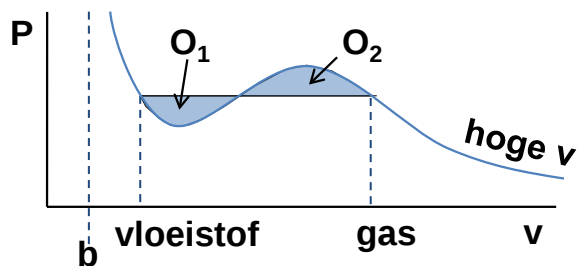
$$T_b = T_b^* + \frac{RT_b^* [\ln(1-x_2^G) - \ln(1-x_2^L)]}{\Delta S^{GL}} \approx T_b^* + \frac{RT_b^* [x_2^L - x_2^G]}{\Delta S^{GL}} = T_b^* + \frac{RT_b^* x_2^L [1-K]}{\Delta S^{GL}} = T_b^* + \frac{R(T_b^*)^2 x_2^L [1-K]}{\Delta h^{GL}}$$

Hier is $\Delta S^{GL} = s^G - s^L = T_b^* \Delta h^{GL} > 0$. Verifieer dat de bekende formule voor kookpuntsverhoging wordt teruggevonden door te stellen $x_2^G=0$ of $K=0$. In het algemeen geldt dat als $K < 1$ of $x_2^L > x_2^G$ het kookpunt is verhoogd, en als $K > 1$ of $x_2^L < x_2^G$ het is verlaagd ten opzichte van de zuivere component. In het bijzondere geval dat $K=1$ of $x_2^L = x_2^G$ blijft het kookpunt ongewijzigd.

2c. Het aantal vrijheidsgraden $F = c - p + 2$. Het maximaal aantal coëxisterende fases volgt uit $F = 0$. Met aantal componenten $c = 2$ wordt $p = 4$. Dus maximaal 4 coëxisterende fases.

Onderdeel vloeistoffen

3.



- Een VdW lus, met een asymptote bij $v=b$, positieve kromming bij hoge v , een lokaal minimum gevolgd door een lokaal maximum.
- In bovenstaande schets hebben O_1 en O_2 hetzelfde oppervlak.
- De 1^e en 2^e afgeleiden van $P(v)$ zijn alleen in het kritische punt tegelijkertijd nul: $P' = P'' = 0$.

$$4. \quad a. \quad T_c = \frac{w}{2R} = \frac{\left(\frac{1210 \text{ J mol}^{-1}}{(0,500)(0,500)} \right)}{2(8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})} = 291 \text{ K}$$

- Een ideaal mengsel ontmengt niet. Daarvoor is een positieve mengenthalpie nodig. Alleen dan vertoont de $G(x)$ functie twee buigpunten en kan het systeem zijn vrije energie verlagen door te ontmengen in twee coëxisterende fases.

$$5. \quad a. \quad \kappa^{-1} = \sqrt{\frac{(8.85 \times 10^{-12} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^{-1})(78)(1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1})(298 \text{ K})}{2(1.6 \times 10^{-19} \text{ C})^2 \frac{0.050 \text{ mol}}{\text{L}} \frac{1000 \text{ L}}{\text{m}^3} \frac{6.02 \times 10^{23}}{\text{mol}}}} = 1.36 \times 10^{-9} \text{ m}$$

- De Debyelengte is een karakteristieke afstand die de dracht van de elektrostatische interacties aangeeft. Een willekeurige lading wordt afgeschermd door een tegengeladen ionenwolk waarvan de straal effectief overeenkomt met de Debyelengte. Voorbij de Debyelengte is een willekeurige lading afgeschermd en is daar geen invloed meer van te merken. De Debyelengte geeft dus aan binnen welke afstand de geladen groepen van de eiwitmoleculen elektrostatisch met elkaar wisselwerken.