

Deeltoets *Fysische Chemie 2* op 16 december 2015

Olympos Hal 1, 13:30-16:00 uur

Er zijn in totaal 5 opgaven en 200 punten.

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

Het formuleblad voor "vloeistoffen" is op pagina 4.

Beantwoord thermodynamica en vloeistoffen op aparte vellen papier.

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

Toon bij het inleveren identificatie (studentkaart/rijbewijs/ID kaart/paspoort).

Onderdeel thermodynamica

- 1a.** [20] Gegeven dat bij constante samenstelling $dU = TdS - pdV$. De afgeleide grootheden enthalpie, Helmholtz vrije energie en Gibbs vrije energie zijn respectievelijk gegeven door $H = U + pV$, $A = U - TS$, $G = H - TS$. Bewijs de Maxwell relatie $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$.

- 1b.** [30] Bereken de arbeid $w = -\int_{V_1}^{V_2} p(V)dV$ geleverd door 1 mol van een 1-atomig ideaal gas met warmtecapaciteit $C_V = 3R/2$ en $C_p = 5R/2$ bij:

1b.1 isotherme expansie van V_1 naar V_2 met $V_2 = 2V_1$ bij temperatuur T ;

1b.2 adiabatische expansie (geen warmte uitwisseling met de omgeving) van V_1 naar V_2 met $V_2 = 2V_1$ en begintemperatuur T . Gegeven is dat voor een reversibele adiabatische expansie van een ideaal gas geldt dat $-pdV = C_V dT$;

1b.3 isobare expansie (onder gelijke druk p) van V_1 naar V_2 met wederom $V_2 = 2V_1$ en bij begin temperatuur T .

Welke route (isotherm, adiabatisch, isobaar) levert de meeste arbeid? Verklaar waarom.

2. Beschouw een evenwicht tussen de gasvormige en vloeibare toestand van een zuivere component. Het gas gedraagt zich ideaal, oftewel $pV=nRT$.

2a. [20] Laat zien dat de coëxistentielijn van het gas en de vloeistof-toestand in het p,T vlak in goede benadering gegeven is door $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta h^{GL}}{RT^2}$, waarin $\Delta h^{GL} = h^G - h^L$ met h^G en h^L de (partieel) molaire enthalpie van de zuivere component in de gas en vloeistof toestand. Verder is gegeven dat voor de chemische potentiaal μ^a van een zuivere component in een fase a geldt : $\left(\frac{\partial \mu^a}{\partial T}\right)_p = -s^a$ en $\left(\frac{\partial \mu^a}{\partial p}\right)_T = v^a$, en dat $\mu^a = h^a - Ts^a$. Hier zijn s^a en v^a de (partieel) molaire entropie en volume van de zuivere component in fase a . Welk teken verwacht je voor de richtingscoëfficiënt van de coëxistentielijn in het p,T vlak?

2b. [20] Men voegt een zeer kleine hoeveelheid (ten opzichte van de initieel zuivere 'hoofd' component) van een tweede component toe. De tweede component blijkt zich te verdelen over de vloeistof en de gasfase. Voor zowel de vloeistof als het gas geldt dat de chemische potentiaal van de hoofdcomponent 1 gegeven is door $\mu_1^{(i)} = \mu_1^{*(i)} + RT \ln x_1^{(i)} = \mu_1^{*(i)} + RT \ln(1 - x_2^{(i)})$. In deze formule staat het superscript (i) voor vloeistof (L) of gas (G), en de subscripten 1 en 2 voor de hoofdcomponent en de tweede component. Het symbool x_j^i staat voor de molfractie van component j (1 of 2) in fase (gas of vloeistof) i . Het blijkt dat component 2 zich met een vaste verhouding verdeelt over de gas en vloeistoffase: $\frac{x_2^G}{x_2^L} = K$.

Leid een uitdrukking af voor het kookpunt T_b als functie van K . Ga uit van (zeer) kleine molfracties component 2 zodat $\ln(1-x_2) \approx -x_2$.

Zal het kookpunt van de oplossing stijgen, dalen, of ongewijzigd zijn ten opzichte van die van het zuivere oplosmiddel? Of zijn er meerdere mogelijkheden?

2c. [10] Hoeveel fases kunnen maximaal coëxisteren in het systeem in b.?

Onderdeel vloeistoffen

3. De druk van een Van der Waals fluïdum wordt gegeven door $P = RT(v-b)^{-1} - av^{-2}$.
- a. [15] Schets het verloop van $P(v)$ bij een T lager dan de kritische T . Let op de asymptote bij $v=b$ en op het benaderen van ideaal gedrag bij heel hoge v .
 - b. [15] Gebruik de Maxwellconstructie om de molaire volumina van vloeistof en gas aan te geven in jouw $P(v)$ schets.
 - c. [10] Aan welke twee wiskundige voorwaarden voldoet de $P(v)$ functie tegelijkertijd alleen in het kritische punt?
4. De molaire mengenthalpie van een regulier mengsel van vloeibare componenten 1 en 2 is voor $x_2 = 0,500$ gelijk aan $wx_1x_2 = 1210$ J/mol.
- a. [20] Bereken¹ de kritische ontmengingstemperatuur, aangenomen dat de mengenthalpie niet afhangt van de temperatuur.
 - b. [10] Ontmengt een ideaal mengsel bij hogere, lagere of gelijke temperatuur vergeleken met wat je onder **a** hebt berekend, of ontmengt het helemaal niet? Leg uit.
5. De ionsterkte van een gegeven eiwitoplossing wordt grotendeels bepaald door 50 mM toegevoegd zout (NaCl, in water, 25 °C, diëlektrische constante: 78).
- a. [20] Bereken¹ de Debyelengte.
 - b. [10] Bespreek de fysische betekenis van de Debyelengte voor de wisselwerkingen tussen de geladen groepen van de eiwitmoleculen.

¹ “Bereken”: laat werkwijze zien, vermeld eenheden, let op het teken.

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:

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

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

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

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

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

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

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: $G = H - TS$

kritisch punt:

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

6. Oplossingen van elektrolyten:

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

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

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

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

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

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:

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