

Onderdeel statistische thermodynamica

a. Voor een Canonieke verdeling geldt dat de waarschijnlijkheid om een systeem in een toestand j te vinden gegeven is door $P_j = \frac{e^{-E_j/kT}}{Q}$, met E_j de energie eigenwaarde van de toestand j . De toestandssom $Q = \sum_j e^{-E_j/kT}$ is strikt genomen de normalisatie – factor van de verdeling. De Canonieke verdeling wordt ook de Boltzmann verdeling genoemd omdat het in feite dezelfde verdeling is: de kans om een deeltje aan te treffen in een toestand j is exponentieel evenredig met de energie die hoort bij die toestand.

b. Kans op deeltje in rotatietoestand J is $p_J = \frac{g_J e^{-\epsilon_J/kT}}{q_R}$ met

$$q_R = \sum_{J=0}^{\infty} g_J e^{-\epsilon_J/kT} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left(-J(J+1) \frac{\theta_R}{T}\right) \text{ de moleculaire rotatie- verdelingsfunctie.}$$

De fractie deeltjes in aangeslagen toestanden is $p_{J>1} = 1 - p_0$, met $p_0 = \frac{g_0 e^{-\epsilon_0/kT}}{q_R} = \frac{1}{q_R}$. Nu nog de rotatieverdelingsfunctie berekenen. Omdat de temperatuur veel hoger is dan de rotatietemperatuur mag de som $\sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left(-J(J+1) \frac{\theta_R}{T}\right)$ worden vervangen door een integraal zodat $q_R = \int_0^{\infty} (2J+1) \exp\left(-J(J+1) \frac{\theta_R}{T}\right) dJ$. Substitutie van $x=J(J+1)$ zodat

$dx=(2J+1)dJ$ levert, via de gegeven standaardintegraal $q_R = \frac{T}{\theta_R}$ (het symmetriegetal van een heteronucleaire starre rotator $\sigma = 1$). Dit levert

$$p_{J>1} = 1 - \frac{\theta_R}{T} = 1 - \frac{2}{200} = 0.99.$$

c. In beide gevallen is de druk gegeven door $p=NkT/V$ en is dus gelijk. De druk is gegeven als (zie formuleblad) $p = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T}$. Alleen de volume-term in de toestandssom, nl de term $N \ln V$ draagt bij aan de druk en die is voor beide systemen gelijk.

d. 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 $N_1 = N_2 = N$ en $V_1 = V_2 = V$,

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

terwijl na mengen geldt $V_1=V_2=2V$,

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

Het verschil in entropie is $\Delta S = k \ln \frac{Q_{na}}{Q_{voor}} = 2Nk \ln \frac{2V}{V} = 2Nk \ln 2 \text{ J/K}$.

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.

e. Bij zeer lage temperaturen, ofwel $\theta_R \gg T$, is de leidende temperatuurs – afhankelijke term in de rotatieverdelingsfunctie degene die overeenkomt met $J=1$, oftewel

$$q_R = \sum_{J=0}^{\infty} g_J e^{-\varepsilon_J/kT} \approx \sum_{J=0}^1 (2J+1) \exp\left(-J(J+1) \frac{\theta_R}{T}\right) = 1 + 3e^{-2\theta_R/T}. \quad J>1 \text{ geeft steeds kleinere}$$

bijdragen. Een ander (even plausibel) argument is dat bij lage temperatuur slechts de laagste energienivo's bezet zijn en bijdragen aan de rotatieverdelingsfunctie (dit argument is analoog aan het meenemen van alleen de grondtoestand voor de elektronen).

f. De rotatiebijdrage aan de entropie voor een molecuul is, gebruikmakend van het

$$\text{formuleblad, } s_R = k \ln q_R + kT \left(\frac{\partial \ln q_R}{\partial T} \right)_{N,V}.$$

Substitutie van de rotatieverdelingsfunctie voor zeer lage temperatuur, $q_R = 1 + 3e^{-2\theta_R/T}$, en

$$\left(\frac{\partial \ln q_R}{\partial T} \right)_{N,V} = \left(\frac{\partial \ln(1 + 3e^{-2\theta_R/T})}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{6\theta_R e^{-2\theta_R/T}}{T^2 (1 + 3e^{-2\theta_R/T})}$$

geeft

$$s_R = k \ln(1 + 3e^{-2\theta_R/T}) + \frac{6k\theta_R e^{-2\theta_R/T}}{T(1 + 3e^{-2\theta_R/T})}.$$

De eerste term gaat naar nul gaat als $T \rightarrow 0$. Ook de tweede term gaat naar nul, want de exponentiële term $e^{-2\theta_R/T}$ gaat sneller naar nul met T dan T zelf, en dus

$$\lim_{T \rightarrow 0} s_R = 0 \quad (\text{qed})$$

Een plausibel formule – loos argument is dat als $T \rightarrow 0$ er slechts één enkele rotatietoestand bestaat, nl de grondtoestand met ontaardingsgraad 1. De rotatie-entropie is evenredig met het logaritme van het aantal rotatie-toestanden en dus 0.

Onderdeel vloeistoffen

a. $\Delta P = \frac{2\gamma}{r} = \frac{2 \cdot (0,030 \text{ N/m})}{\frac{1}{2} \cdot 10,0 \times 10^{-6} \text{ m}} = 12000 \text{ Pa}$

b. $4\pi r^2 \gamma = 4\pi \left(\frac{1}{2} \cdot 10,0 \times 10^{-6} \text{ m} \right)^2 (0,030 \text{ N/m}) = 9,42 \times 10^{-12} \text{ J}$

c. $P_{\text{druppel}} - P_{\text{omgeving}} = P_0 \left[\exp \left(\frac{2\gamma v_L}{rRT} \right) - 1 \right]$

$$= \left(0,034 \text{ atm} \cdot \frac{101325 \text{ Pa}}{\text{atm}} \right) \exp \left[\frac{2(0,030 \text{ N/m}) \left(\frac{18,0 \text{ g}}{\text{mol}} \cdot \frac{\text{mL}}{1,00 \text{ g}} \cdot \frac{\text{L}}{1000 \text{ mL}} \cdot \frac{0,001 \text{ m}^3}{\text{L}} \right)}{\left(\frac{1}{2} \cdot 10,0 \times 10^{-6} \text{ m} \right) (8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) (293 \text{ K})} \right] - 1$$

= 0,3 Pa

d. $\mu_{\text{H}_2\text{O},L} = \mu_{\text{H}_2\text{O},L}(P = 1 \text{ atm}) + \int_{1 \text{ atm}}^{1 \text{ atm} + \frac{2\gamma}{r}} \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right) dP = \mu_{\text{H}_2\text{O},L}(P = 1 \text{ atm}) + \frac{2\gamma}{r} v_L$

dit aangezien $dG = VdP - SdT + \mu dn$ zodat $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right) = \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right) = v_L$

Dus wat berekend dient te worden is: $\mu_{\text{H}_2\text{O},L} - \mu_{\text{H}_2\text{O},L}(P = 1 \text{ atm}) = \Delta \mu = \frac{2\gamma}{r} v_L$

Invullen geeft: $\frac{2\gamma}{r} v_L = \frac{2(0,030 \text{ N/m})}{\frac{1}{2} \cdot 10,0 \times 10^{-6} \text{ m}} \cdot \frac{18,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3}{\text{mol}} = 0,216 \text{ J/mol}$

e. De adsorptiedichtheid wordt gegeven door $\Gamma = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu} \right)$

Met $\mu = \mu^0 + RT \ln c$ en $d\mu = RT d \ln c$ wordt dit $\Gamma = - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln c} \right)$

Vanwege $\ln A = \ln 10 \cdot \log_{10} A$ wordt dit $\Gamma = - \frac{1}{RT \ln 10} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \log_{10} c} \right)$

De helling van γ versus $\log_{10} c$ is bij benadering $-(0,070/4) \text{ N/m}$ zodat invullen geeft

$\Gamma = - \frac{1}{(8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(293 \text{ K}) \ln 10} \left(\frac{-0,070 \text{ N/m}}{4} \right) = 3 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2$