

Deeltoets *Fysische Chemie* 2 op 27 januari 2016

Educatorium Gamma, 17:00-19:30 uur

Bij iedere opgave staat het maximale aantal punten tussen rechte haken, in totaal 100 voor statistische thermodynamica en 100 voor vloeistoffen.

Beantwoord statistische thermodynamica en vloeistoffen op aparte vellen papier.

Pen, lineaal en rekenmachiene (leeg geheugen) zijn de toegestane hulpmiddelen.

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

De opgaven mag je meenemen; de antwoorden komen spoedig op BlackBoard.

Equations for statistical thermodynamics

Standard integrals $\int_0^{\infty} e^{-ax} dx = 1/a$ $\int_0^{\infty} e^{-bx^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{b}}$

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

$$A = U - TS = -kT \ln Q \quad S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V,N}$$

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

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

Independent particles

Distinguishable: $Q = q^N$

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

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

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:

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

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

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. 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

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

(b) Reguliere oplossingen:

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

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

interactieparameter:

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

dampdruk:

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

kritisch punt:

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

5. Polymeeroplossingen:

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

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

interactieparameter:

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

dampdruk:

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

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

- Eerste hoofdwet: $dU = \delta q + \delta w$
- Tweede hoofdwet: $dq_{rev} = T ds$
- Legendre-transformaties:
 - Enthalpie: $H = U + PV$
 - Helmholtz vrije energie: $A = U - TS$
 - 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:

$$\mu = \mu^\circ + \nu RT \ln c_\pm + \nu RT \ln y_\pm$$

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

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

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

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

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:

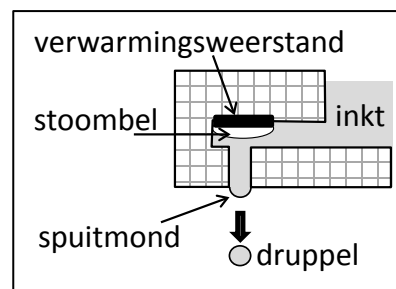
$$\Gamma_i^{(1)} = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_i} \right)_{T, \mu_{j \neq i}}$$

Onderdeel vloeistoffen

De temperatuur is $20,0\text{ }^{\circ}\text{C}$. De inkt is bij benadering water ($1,00\text{ g/mL}$, $18,0\text{ g/mol}$), behalve dat in opgaven a-d de oppervlaktespanning gelijk is aan $0,030\text{ N/m}$. Punten: begrip/aanpak/formulekeuze: ca. 50%; tussenstappen/variabelen invullen: ca. 40%; eindantwoord: ca. 10%.

Een spuitmond van een inktjetprinter heeft een diameter van $10,0\text{ }\mu\text{m}$ ($\mu\text{m} = 10^{-6}\text{ m}$). Met een stroompuls door een verwarmingsweerstand wordt een stoombel gevormd die een gelijk volume vloeistof naar buiten perst.

- a. [10] Bereken in Pa hoeveel druk moet worden uitgeoefend op de vloeistof om een halve bol te maken aan de spuitmond, zie schets. Inkt bevochtigt goed het kanaaltje dat leidt tot de spuitmond.

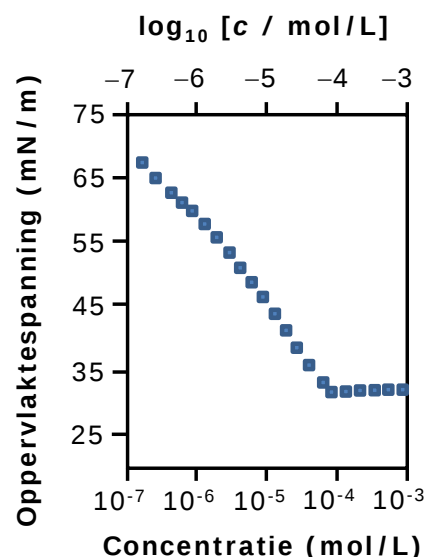


Een druppeltje met een diameter van $10,0\text{ }\mu\text{m}$ wordt losgelaten.

- b. [10] Bereken de oppervlakte-energie van de druppel ($1\text{ bol} = 4\pi r^2$).
- c. [20] Voor de verdampingssnelheid van de druppel is van belang het verschil ΔP tussen de waterdampdruk P_{druppel} van de druppel en de partiële druk P_{omgeving} van waterdamp in de omgeving. Stel dat de luchtvochtigheid 100% is, dat wil zeggen, P_{omgeving} is gelijk aan de normale dampdruk van water: $0,034\text{ atm}$. Bereken $\Delta P = P_{\text{druppel}} - P_{\text{omgeving}}$ en geef je antwoord in Pa.
- d. [30] Bereken hoeveel hoger de chemische potentiaal van water is in de druppel vergeleken met water dat een literfles vult. Leid eerst de relevante formule af (onderdeel Gibbs-Kelvin afleiding).

De inkt heeft een lagere oppervlaktespanning dan zuiver water, vanwege een oppervlakte-actieve stof X. Met stijgende concentratie c van X daalt de oppervlaktespanning, totdat micellen ontstaan.

- e. [30] Bereken uit de grafiek de maximale adsorptiedichtheid van stof X aan het water/lucht grensvlak. X in water is een ideale oplossing. ($\ln A = [\ln 10] \cdot \log_{10} A$)



Onderdeel statistische thermodynamica

- a. [10] Leg uit wat een canonieke verdeling is en waarom dat ook wel een 'Boltzmann verdeling' wordt genoemd.

Beschouw een zeer verdund gas bestaande uit N tweeatomige, heteronucleaire moleculen in een vat met volume V en temperatuur $T=200\text{K}$.

- b. [20] Gegeven de energie eigenwaarden van een starre rotator

$$\varepsilon_J = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1), \text{ en ontaardingsgraad } g_J = (2J+1), \text{ met } J =$$

$\{0, 1, 2, \dots\}$. In deze vergelijking is h de constante van Planck, en I het traagheidsmoment. Bereken de fractie moleculen in aangeslagen rotatietoestanden ($J > 0$) als verder gegeven is de

waarde van de rotatietemperatuur, $\Theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I k} = 2\text{K}$.

- c. [10] In een ander vat, met eveneens volume V en temperatuur $T=200\text{K}$, bevinden zich (ook) N deeltjes, maar nu bestaande uit een enkel atoom. Hoe verhoudt zich de druk p in dit systeem tot de druk in het systeem bij (b)? Verklaar je resultaat.

- d. [20] De systemen onder (b) en (c) bevinden zich in compartimenten die van elkaar zijn gescheiden door een wand. Men verwijdert de wand, 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?

- e. [20] Laat zien dat bij zeer lage temperatuur, waar $\theta_r \gg T$, de moleculaire rotatieverdelingsfunctie van een (heteronucleair) tweeatomig molecuul gegeven is door

$$q_R = 1 + 3e^{-2\theta_r/T}$$

- f. [20] Geef een uitdrukking voor de rotatiebijdrage aan de entropie van één zo'n molecuul bij zeer lage temperatuur (als bij vraag e.). Gaat de entropie naar 0 in de limiet dat $T \rightarrow 0$? Laat zien (een redenering zonder formule(s) kan ook punten opleveren).