

**Uitwerking tentamen Statistische en Thermische Fysica II**  
**Donderdag 7 april 2005**

**OPGAVE 1: Druk, druk, druk**

a) De door het zout veroorzaakte, osmotische druk  $p_{os}$  zal aanleiding geven tot het stijgen van het waterniveau in het linkse compartiment waar zich het zout bevindt. De hoeveelheid water in dat gedeelte bepaalt namelijk het volume waarover het zout zich kan verdelen en daarmee de entropie die daarmee is gemoeid; door dit volume te vergroten, wordt de totale entropie verhoogd. Het hoogteverschil loopt op tot de waarde  $\Delta h$  waarbij de tegendruk  $\rho g \Delta h$  gelijk is aan  $p_{os}$ . We kunnen dit resultaat ook zonder entropische argumenten voorspellen. Zelfs in het gesuggereerde geval waarin de zoutionen geen ruimte innemen en er op het eerste gezicht geen interactie lijkt te zijn tussen het zout en het water, is er wel degelijk sprake van een wisselwerking. Het opgeloste zout gedraagt zich effectief als een ideaal gas dat een druk  $p_{os}$  uitoefent op alle wanden. Deze druk lijkt wellicht niet op het water te slaan, maar het vrije wateroppervlak fungeert voor de zoutionen uiteraard ook als een 'harde' wand; immers, de zoutionen kunnen niet boven de waterspiegel uitstijgen. De waterspiegel in het linkse compartiment ondervindt daarom van het zout een opwaartse druk  $p_{os}$ . Deze waterspiegel stijgt daardoor totdat het hoogteverschil tussen de twee compartimenten voldoet aan  $\rho g \Delta h = p_{os}$ .

b) We beginnen met de Gibbs-Duhem vergelijking voor de rechterhelft:

$N_w^r d\alpha_w^r + (E^r + p^r V^r) d\beta^r + \beta^r V^r dp^r = 0$ , waarbij het subscript  $w$  staat voor "water" en het superscript  $r$  voor "rechts". Voor de linkerhelft krijgen we eenzelfde vergelijking, waarin ook bijdragen voorkomen van de twee ion-soorten die zijn opgelost:

$N_{Na^+}^l d\alpha_{Na^+}^l + N_{Cl^-}^l d\alpha_{Cl^-}^l + N_w^l d\alpha_w^l + (E^l + p^l V^l) d\beta^l + \beta^l V^l dp^l = 0$ . Hierbij geldt dat  $N_{Na^+}^l = N_{Cl^-}^l = x N_A$ , waarbij  $x$  het aantal mol opgelost zout is en  $N_A$  het getal van Avogadro. Uitgedrukt per volume-eenheid luiden de twee vergelijkingen:

$$n_w d\alpha_w^r + (\varepsilon^r + p^r) d\beta + \beta dp^r = 0 \text{ en}$$

$n_{Na^+}^l d\alpha_{Na^+}^l + n_{Cl^-}^l d\alpha_{Cl^-}^l + n_w d\alpha_w^l + (\varepsilon^l + p^l) d\beta + \beta dp^l = 0$ , waarbij dichtheden van het water in de beiden gedeeltes gelijk zijn,  $n_w^l = n_w^r = n_w$  en waarbij ook de temperaturen in de twee compartimenten gelijk zijn genomen  $\beta^l = \beta^r = \beta$ . Omdat de temperatuur constant gehouden wordt,  $d\beta = 0$ , vereenvoudigen de vergelijkingen verder naar:

$n_w d\alpha_w^r + \beta dp^r = 0$  en  $n_{Na^+}^l d\alpha_{Na^+}^l + n_{Cl^-}^l d\alpha_{Cl^-}^l + n_w d\alpha_w^l + \beta dp^l = 0$ . Tenslotte zijn de affiniteiten voor het water in beide compartimenten altijd even groot,  $\alpha_w^l = \alpha_w^r = \alpha_w$ , zodat tenslotte:  $n_w d\alpha_w + \beta dp^r = 0$  en  $n_{Na^+}^l d\alpha_{Na^+}^l + n_{Cl^-}^l d\alpha_{Cl^-}^l + n_w d\alpha_w + \beta dp^l = 0$ .

c) In de limiet van sterke verdunning geldt dat de gevraagde affiniteiten gegeven worden door:

$\alpha_{Na^+} = -\ln(n_{Na^+}) + f_{Na^+}^0$  en  $\alpha_{Cl^-} = -\ln(n_{Cl^-}) + f_{Cl^-}^0$ . De bijbehorende differentiaal zijn:

$$d\alpha_{Na^+} = -\frac{dn_{Na^+}}{n_{Na^+}} \text{ en } d\alpha_{Cl^-} = -\frac{dn_{Cl^-}}{n_{Cl^-}}.$$

d) Substitutie van het resultaat van c) in de laatste vorm van de Gibbs-Duhem vergelijking voor het linkergedeelte (zie b) geeft:

$-dn_{Na^+} - dn_{Cl^-} + n_w d\alpha_w + \beta dp^l = 0$ . We gebruiken de Gibbs-Duhem vergelijking voor het rechterdeel om de derde term om te schrijven:

$-dn_{Na^+} - dn_{Cl^-} + \beta(dp^l - dp^r) = 0$ . Bij het oplossen van het keukenzout nemen de concentraties van beide ionen met gelijke tred toe:

$dn_{Na^+} = dn_{Cl^-} = \frac{N_A}{V} dx$ . De verandering in de osmotische druk is  $dp_{os} = dp^l - dp^r$ .

Door te integreren vinden we:  $p_{os} = 2 \frac{xN_A}{\beta V} = 2kTn_{NaCl}$ . De factor 2 is een natuurlijke consequentie van het feit dat elke NaCl eenheid twee ionen in de oplossing bijdraagt.

- e) Zoals al aangegeven bij a) wordt de hierboven uitgerekende osmotische druk uitgeoefend op de scheidingswand. Als de wand kan bewegen, zal deze onder invloed van deze druk naar rechts verschuiven. Omdat bij alle posities van de wand de concentraties  $n_{Na^+}$  en  $n_{Cl^-}$  links groter zijn dan rechts (rechts blijven de concentraties nul), zal de scheidingswand naar rechts blijven schuiven en pas volledig tegen de rechterwand van het reservoir tot rust komen. Het zout is dan verdeeld over het maximale volume van  $2V$ .

### OPGAVE 2: Omschrijven

- a) Bij een adiabatisch proces is de entropie constant. De gevraagde afgeleide is dus

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S &= \left(\frac{\partial V(T, S)}{\partial T}\right)_S = \left(\frac{\partial V(T, p(T, S))}{\partial T}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S \\ &= V\beta_p + V\kappa_T \frac{(\partial S/\partial T)_p}{(\partial S/\partial p)_T} = V\beta_p + V\kappa_T \frac{C_p/T}{-V\beta_p} = V\beta_p - \frac{\kappa_T C_p}{T\beta_p} \end{aligned}$$

- b) De Helmholtz vrije energie varieert bij een adiabatisch proces met de temperatuur als:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_S &= -S - p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S. \text{ We substitueren nu het resultaat van a) en vinden dat:} \\ \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_S &= -S - pV\beta_p + \frac{p\kappa_T C_p}{T\beta_p} \end{aligned}$$

- c) In het 'jargon' van de Bridgeman tabel vinden we de gevraagde afgeleide als:

$$\frac{(\partial F)_S}{(\partial T)_S} = \frac{pV^2\beta_p^2 + SV\beta_p - pVC_p\kappa_T/T}{-V\beta_p} = -pV\beta_p - S + \frac{pC_p\kappa_T}{T\beta_p},$$

hetgeen klopt met het antwoord bij b).

### OPGAVE 3: Adsorptie en associatieve desorptie

- a) De groot-canonieke partitiefunctie  $\Lambda(\alpha, \beta)$  voor een individuele adsorptiepositie bevat slechts twee bijdragen, namelijk voor situaties waarbij die positie leeg is of

$$\text{vol: } \Lambda(\alpha, \beta) = \sum_{N=0}^1 e^{(-\alpha - \beta\varepsilon)N} = 1 + e^{-\alpha - \beta\varepsilon}.$$

De bijbehorende groot-canonieke potentiaal is  $\psi(\alpha, \beta) = \ln \Lambda(\alpha, \beta) = \ln(1 + e^{-\alpha - \beta\varepsilon})$ .

- b) De gemiddelde bezettingsgraad  $\theta$ , ofwel het gemiddeld aantal moleculen op een adsorptiepositie, vinden we eenvoudig met

$$\theta = -\left(\frac{\partial \psi}{\partial \alpha}\right)_\beta = -\frac{1}{\Lambda}\left(\frac{\partial \Lambda}{\partial \alpha}\right)_\beta = \frac{e^{-\alpha-\beta\varepsilon}}{1+e^{-\alpha-\beta\varepsilon}}.$$

- c) Het lijkt wellicht vreemd om bij b) een aanpak te gebruiken die eigenlijk alleen toegestaan is in de thermodynamische limiet (grote aantallen), terwijl het hier berekende aantal  $\theta$  tussen 0 en 1 ligt. Dat dit toch geen probleem oplevert, is het gevolg van het feit dat de bezettingsstatistiek niet afhangt van het aantal adsorptieposities  $K$ . De groot-canonicke partitiefunctie voor de gehele collectie van  $K$  posities is daarom  $\Lambda_K(\alpha, \beta) = [\Lambda(\alpha, \beta)]^K$ , zodat de bijbehorende groot-canonicke potentiaal voor het gehele systeem  $\psi_K(\alpha, \beta) = \ln \Lambda_K(\alpha, \beta) = K \ln \Lambda(\alpha, \beta)$  bedraagt, dus niets anders dan  $K$  keer het resultaat van b) voor één positie. Als we hiermee het gemiddeld aantal bezette posities uitrekenen en dat vervolgens delen door  $K$  om de gemiddelde bezettingsgraad te verkrijgen, komen we daarom op dezelfde uitdrukking voor  $\theta$  als bij b).
- d) Het aantal  $A_2$ -moleculen dat zich op het gehele oppervlak per tijdseenheid vormt, is evenredig met het aantal naaste-buur paren  $N_{nb}$  dat zich gemiddeld op elk tijdstip op het oppervlak bevindt,  $N_{nb} = K\theta \cdot \frac{1}{2} \cdot 4\theta = 2K\theta^2$ ; de factor 4 weerspiegelt het feit dat elke positie 4 directe burenen heeft, terwijl met de factor  $\frac{1}{2}$  voorkomen wordt dat alle paren dubbel meetellen. De frequentie van reacties per paar bedraagt  $\Gamma = \Gamma_0 e^{-\beta E_r}$ . De totale reactiefrequentie op het oppervlak is dus:

$$\Gamma_{tot} = \Gamma N_{nb} = \Gamma_0 e^{-\beta E_r} 2K\theta^2 = \frac{2\Gamma_0 K e^{-2\alpha-\beta(2\varepsilon+E_r)}}{(1+e^{-\alpha-\beta\varepsilon})^2}$$