

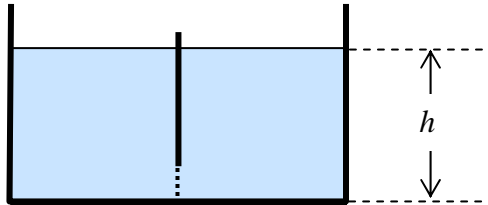
**Tentamen Statistische en Thermische Fysica II**  
**Donderdag 7 april 2005**  
**Duur: 3 uur**

Vermeld op elk blad duidelijk je **naam, studierichting**, en evt. **collegekaartnummer!** (TIP: lees eerst alle vragen rustig door, begin met de vraag die je het makkelijkst vindt, besteed niet teveel tijd aan één vraag)

**Uitslag:** over ca. 3 weken bij studentenadministratie en op de STF2-webpagina. Als je bezwaar hebt tegen vermelding van je uitslag op de webpagina, geef dit dan duidelijk aan op het eerste blad.

OPGAVE 1: Druk, druk, druk

Beschouw het getekende reservoir, gevuld tot hoogte  $h$  met water van temperatuur  $T$ . Het reservoir is door een wand verdeeld in twee gelijke volumina van ieder  $V$ . Helemaal onderin de wand bevindt zich een kleine opening die uitsluitend voor water doorgankelijk is.



We strooien nu bij constant blijvende temperatuur in het linkergedeelte een bescheiden hoeveelheid van  $x$  mol keukenzout, NaCl. Neem aan dat het zout volledig oplost, m.a.w. dat het zich volledig verdeelt in afzonderlijke (gehydrateerde)  $\text{Na}^+$  en  $\text{Cl}^-$  ionen (in de linkerhelft van het reservoir). Neem verder aan dat de dichtheid van het water in de linkerhelft bij toevoeging van het zout niet verandert, m.a.w. verwaarloos het door het zout ingenomen volume.

- Beschrijf eerst in woorden wat de respons zal zijn van het water in het reservoir op het toevoegen van het zout. Leidt de door het zout veroorzaakte osmotische druk (het drukverschil tussen links en rechts) tot een niveauverschil tussen de waterspiegels van de twee delen van het reservoir en, zo ja, aan welke kant stijgt het water dan? Motiveer je antwoord.
- Schrijf de Gibbs-Duhem vergelijking op voor de linkerhelft van het reservoir en die voor de rechterhelft. Houd hierbij rekening met alle deeltjessoorten die in het systeem voorkomen.
- Geef uitdrukkingen voor de affiniteiten  $\alpha_{\text{Na}^+}$  en  $\alpha_{\text{Cl}^-}$  voor de opgeloste ionen (limiet van sterke verdunning) in het linkerdeel van het reservoir en hun differentiaal  $d\alpha_{\text{Na}^+}$  en  $d\alpha_{\text{Cl}^-}$ .
- Substitueer het resultaat van c) in de vergelijkingen van b) en gebruik het resultaat hiervan om de grootte van de osmotische druk (drukverschil tussen links en rechts) uit te rekenen in termen van de temperatuur  $T$ , de hoeveelheid zout  $x$  en het watervolume in het linkerdeel  $V$  (vóór toevoeging van het zout).
- Als de scheidingswand in de horizontale richting kan bewegen, wat is dan de evenwichtspositie waarop deze zich na het toevoegen van het zout zal instellen?

### OPGAVE 2: Omschrijven

Van een substantie kunnen we de volgende grootheden in tabellenboeken opzoeken als functie van druk en temperatuur:

(i) de molaire warmtecapaciteit bij constante druk, (ii) de thermische expansiecoëfficiënt, (iii) de isotherme compressibiliteit, (iv) de molaire entropie en (v) het molaire volume.

- Beschouw een adiabatisch proces. Wat is bij zo'n proces constant? Hoe verandert bij zo'n proces het volume bij temperatuurveranderingen? M.a.w. leid een uitdrukking af voor  $\partial V/\partial T$  onder deze omstandigheden, volledig uitgedrukt in de vijf hierboven genoemde, getabelleerde grootheden.
- Bereken het tempo van de verandering van de Helmholtz vrije energie  $\partial F/\partial T$  van de substantie bij het adiabatische proces, opnieuw volledig uitgedrukt in de vijf hierboven genoemde, getabelleerde grootheden.
- Construeer het antwoord op b) ook met behulp van de bijgevoegde Bridgeman tabel en vergelijk het resultaat met dat bij b).

### OPGAVE 3: Adsorptie en associatieve desorptie

Een reactief metaaloppervlak biedt voor gasmoleculen van type  $A$  een tweedimensionaal rooster van  $K$  adsorptieposities. Bij adsorptie van een molecuul op zo'n positie wordt de potentiële energie verlaagd met een bedrag  $-\varepsilon$ . Elke positie kan maximaal één molecuul bevatten. De adsorptieposities zijn gerangschikt in een regelmatig patroon met vierkante symmetrie. We gebruiken het gasvolume boven het oppervlak als een grote buffervoorraad waarmee de affiniteit  $\alpha$  van de  $A$ -moleculen kan worden ingesteld. Verder worden het gas en het oppervlak op een gelijke temperatuur  $T$  gehouden. ( $K$  is voldoende groot om eventuele randeffecten in deze opgave buiten beschouwing te kunnen laten)

- Beschouw één individuele adsorptiepositie, in evenwicht met de gasfase. Schrijf voor deze positie de groot-canonieke partitiefunctie  $\Lambda(\alpha, \beta)$  op. Reken hieruit de bijbehorende groot-canonieke potentiaal  $\psi(\alpha, \beta)$  uit.
- Gebruik het resultaat van a) om een uitdrukking af te leiden voor de gemiddelde bezettingsgraad  $\theta$  van een adsorptiepositie (het gemiddeld aantal moleculen op die positie).
- Laat zien dat het resultaat identiek is met dat voor het volledige ensemble van  $K$  adsorptieposities. Waarom is dat zo?

Af en toe treedt er een spontane chemische reactie op tussen twee direct naast elkaar geadsorbeerde moleculen, waarbij het reactieproduct,  $A_2$ , meteen desorbeert. De probeerfrequentie (pre-exponentiële factor) voor dit proces is  $\Gamma_0$  en de activeringsenergie voor de reactie bedraagt  $E_r$ .

- Gebruik deze gegevens om uit te rekenen hoeveel  $A_2$ -moleculen zich op het gehele oppervlak per tijdseenheid vormen.

**Table S6.2** The Bridgeman transformation table\*

$(\partial T)_p$	$-(\partial p)_T$	$\longrightarrow$	1
$(\partial V)_p$	$-(\partial p)_V$	$\longrightarrow$	$V\beta$
$(\partial S)_p$	$-(\partial p)_S$	$\longrightarrow$	$C/T$
$(\partial E)_p$	$-(\partial p)_E$	$\longrightarrow$	$C - pV\beta$
$(\partial H)_p$	$-(\partial p)_H$	$\longrightarrow$	$C$
$(\partial G)_p$	$-(\partial p)_G$	$\longrightarrow$	$-S$
$(\partial F)_p$	$-(\partial p)_F$	$\longrightarrow$	$-S - pV\beta$
$(\partial V)_T$	$-(\partial T)_V$	$\longrightarrow$	$V\kappa$
$(\partial S)_T$	$-(\partial T)_S$	$\longrightarrow$	$V\beta$
$(\partial E)_T$	$-(\partial T)_E$	$\longrightarrow$	$TV\beta - pV\kappa$
$(\partial H)_T$	$-(\partial T)_H$	$\longrightarrow$	$TV\beta - V$
$(\partial G)_T$	$-(\partial T)_G$	$\longrightarrow$	$-V$
$(\partial F)_T$	$-(\partial T)_F$	$\longrightarrow$	$-pV\kappa$
$(\partial S)_V$	$-(\partial V)_S$	$\longrightarrow$	$V^2\beta^2 - VC\kappa/T$
$(\partial E)_V$	$-(\partial V)_E$	$\longrightarrow$	$TV^2\beta^2 - VC\kappa$
$(\partial H)_V$	$-(\partial V)_H$	$\longrightarrow$	$TV^2\beta^2 - VC\kappa - V^2\beta$
$(\partial G)_V$	$-(\partial V)_G$	$\longrightarrow$	$SV\kappa - V^2\beta$
$(\partial F)_V$	$-(\partial V)_F$	$\longrightarrow$	$SV\kappa$
$(\partial E)_S$	$-(\partial S)_E$	$\longrightarrow$	$pV^2\beta^2 - pVC\kappa/T$
$(\partial H)_S$	$-(\partial S)_H$	$\longrightarrow$	$-VC/T$
$(\partial G)_S$	$-(\partial S)_G$	$\longrightarrow$	$SV\beta - VC/T$
$(\partial F)_S$	$-(\partial S)_F$	$\longrightarrow$	$pV^2\beta^2 + SV\beta - pVC\kappa/T$
$(\partial H)_E$	$-(\partial E)_H$	$\longrightarrow$	$pV^2\beta + pVC\kappa - VC - pTV^2\beta^2$
$(\partial G)_E$	$-(\partial E)_G$	$\longrightarrow$	$pV^2\beta + TSV\beta - VC - pSV\kappa$
$(\partial F)_E$	$-(\partial E)_F$	$\longrightarrow$	$pTV^2\beta^2 - pVC\kappa$
$(\partial G)_H$	$-(\partial H)_G$	$\longrightarrow$	$TSV\beta - VC - VS$
$(\partial F)_H$	$-(\partial H)_F$	$\longrightarrow$	$(TV\beta - V)(S + pV\beta) - pV\kappa$
$(\partial F)_G$	$-(\partial G)_F$	$\longrightarrow$	$pSV\kappa - SV - pV^2\beta$

\*In this table  $C \equiv C_p$ ,  $\beta \equiv \beta_p$ , and  $\kappa \equiv \kappa_T$ .

HULPMIDDELEN BIJ HET OMSCHRIJVEN VAN THERMODYNAMISCHE AFGELEIDEN

• **Differentialen:**

$$dE = TdS - pdV$$

$$dF = -SdT - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

• **Definities:**

$$C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p, \quad \beta_p = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

• **Trucs:**

$$\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = 1 / \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_z$$

$$\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = - \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x / \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y$$

$$\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \left( \frac{\partial x}{\partial w} \right)_z / \left( \frac{\partial y}{\partial w} \right)_z$$

gebruik  $\mu = G$  (per mol)

Alles ( $p, T, S, V, E, F, H, G, \mu$ )  
omschrijven naar  $p, T, S, V, C_p, \beta_p, \kappa_T$

met afgeleiden van het type:

$$\left( \frac{\partial (S \text{ of } V)}{\partial (p \text{ of } T)} \right)_{(T \text{ of } p)}$$

Gebruik zonnig ook 'spelregels' van het type:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_V = \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V$$