

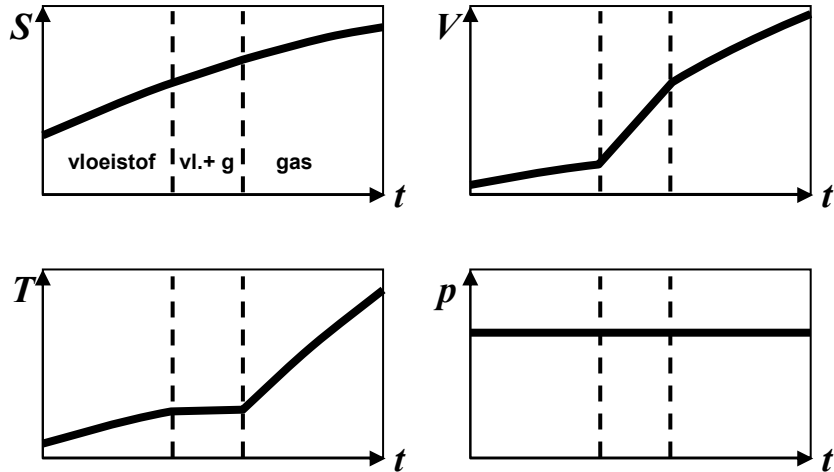
Hertentamen Statistische en Thermische Fysica II
Dinsdag 18 april 2006

OPGAVE 1: Verwarmen en verdampen bij constante druk

$dE = dQ - pdV$. In dit geval is dQ/dt constant. Verder zijn in beide fasen (vloeistof en gas) $(dE/dT)_p$ en $V^{-1}(dV/dT)_p$ ook constant. Als gevolg hiervan zijn $dE/dt = dQ/dt - p dV/dt$ en $dT/dt = (dE/dt)/(dE/dT)$ zowel in de vloeistof- als in de gasfase bijna constant:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{dQ/dt}{dE/dt + pV \cdot V^{-1} dV/dT}$$

Omdat V in beide fasen langzaam toeneemt, neemt het tempo van de temperatuuroename in beide fasen langzaam af. Uiteraard is de druk constant (wordt constant gehouden via zuiger en gewicht). Omdat gedurende het hele experiment dQ/dt constant blijft, is het tempo van de entropie omgekeerd evenredig met de temperatuur: $dS/dt = T^{-1} dQ/dt$. Als de vloeistof haar kookpunt bereikt (eerste stippellijn), breekt een periode aan van twee-fasen evenwicht. Gedurende deze periode blijft de temperatuur constant (het systeem werkt nu als een thermostaat). Het volume neemt lineair met de tijd toe (het gas neemt meer volume in dan de vloeistof). De entropie stijgt in een constant tempo tot de vloeistof geheel verdampt is (tweede stippellijn).



OPGAVE 2: Evenwicht van evenwichten

a) De evenwichtsconstante van de reactie $3A_2 + B_3 \rightleftharpoons 3A_2B$ bedraagt

$$K_1 = \frac{[A_2B]^3}{[A_2]^3 [B_3]} = \frac{[6 \cdot 10^7]^3}{[5 \cdot 10^{11}]^3 [3 \cdot 10^{10}]} \text{ liter/molecuul} = 5.76 \cdot 10^{-23} \text{ liter/molecuul}.$$

b) De evenwichtsconstante voor de tweede reactie $A_2B + B_3 \rightleftharpoons 2AB_2$ bedraagt:

$$K_2 = \frac{[AB_2]^2}{[A_2B][B_3]} = \frac{[6 \cdot 10^{12}]^2}{[3 \cdot 10^{10}][1 \cdot 10^{10}]} = 1.2 \cdot 10^5. \text{ Deze grootheid is dimensieloos. Vul}$$

nu de concentraties in van de A_2B en B_3 moleculen van opgave a) en vind:

$$[AB_2] = \sqrt{K_2 [A_2B][B_3]} = \sqrt{1.2 \cdot 10^5 \times 6 \cdot 10^7 \times 3 \cdot 10^{10}} = 4.6 \cdot 10^{11} \text{ moleculen/l}.$$

c) De evenwichtsconstante K_{totaal} voor de overkoepelende reactie $3A_2 + 4B_3 \rightleftharpoons 6AB_2$ vinden we uiteraard als

$$K_{\text{totaal}} = \frac{[AB_2]^6}{[A_2]^3 [B_3]^4}.$$

Vergelijken met de definities voor de evenwichtsconstanten van de twee deelreacties levert op

$$K_{\text{totaal}} = K_1 K_2^3.$$

Uiteraard is dit geen toeval. We hadden deze relatie ook op een andere manier kunnen afleiden, namelijk

$$[A_2 B] = \sqrt[3]{K_1 [A_2]^3 [B_3]} \quad (\text{eerste reactie}) \text{ en}$$

$$[AB_2] = \left(K_1 [A_2]^3 [B_3] \right)^{1/6} \left(K_2 [B_3] \right)^{1/2} = K_1^{1/6} K_2^{1/2} [A_2]^{1/2} [B_3]^{7/6} \quad (\text{tweede reactie met } [A_2 B]$$

gesubstitueerd uit eerste reactie-evenwicht). Uiteraard komen de (verhoudingen tussen) de machten precies overeen met het aantal moleculen dat bij de reactie wordt geproduceerd en geconsumeerd. De gevraagde evenwichtsconstante wordt verkregen door de 6^e macht te nemen van de laatste vergelijking, met hetzelfde resultaat als hierboven.

$$d) \frac{\partial \ln K_{\text{totaal}}}{\partial \beta} = \frac{\partial \ln (K_1 K_2^3)}{\partial \beta} = \frac{\partial \ln K_1}{\partial \beta} + 3 \frac{\partial \ln K_2}{\partial \beta} = -3W_1 + 3 \cdot 2W_2 = -3W_1 + 6W_2.$$

- e) Voor de totaalreactie geldt inderdaad de wet van Van 't Hoff. Voor elke mol AB_2 moet eerst 0.5 mol aan $A_2 B$ worden geproduceerd, waarbij per mol W_1 aan warmte moet worden toegevoerd, waarna in de tweede stap per mol geproduceerd AB_2 W_2 aan warmte vrijkomt. De evenwichtsconstante voor de totaalreactie $3A_2 + 4B_3 \rightleftharpoons 6AB_2$ is genormeerd op de productie van 6 AB_2 moleculen. De netto hoeveelheid warmte die hierbij vrijkomt bedraagt $W_{\text{totaal}} = -3W_1 + 6W_2$, zodat inderdaad geldt dat:

$$\frac{\partial \ln K_{\text{totaal}}}{\partial \beta} = W_{\text{totaal}}.$$

Wat we zien is dat informatie over tussenproducten en tussenstappen in de reactie van A_2 en B_3 naar AB_2 wegvalt uit zowel de evenwichtsconstante van de totaalreactie (daarin komen uitsluitend de concentraties voor van de "grondstoffen" en het "eindproduct") als de temperatuurafhankelijkheid van die evenwichtsconstante (daarin komt uitsluitend het energieverval tussen begin- en eindtoestand voor).

OPGAVE 3: In andere termen

- a) We beginnen met:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_E &= - \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V / \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = \left[-T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_V \right] / \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \left(\frac{\partial V}{\partial V} \right)_T \right] \\ &= \left[-T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p - T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right] / \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T / \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T - p \right] \\ &= \left[-T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p - T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \left(- \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p / \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right] / \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T / \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T - p \right] \\ &= \left[-C_p + TV \beta_p^2 / \kappa_T \right] / \left[T \beta_p / \kappa_T - p \right] \\ &= \left[TV \beta_p^2 - C_p \kappa_T \right] / \left[T \beta_p - p \kappa_T \right] \end{aligned}$$

zodat:

$$\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_E = \frac{TV \beta_p^2 - C_p \kappa_T}{TV \beta_p - pV \kappa_T}$$

b) Invullen uit de Bridgeman tabel levert:

$$\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_E = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_E = \frac{1}{V} \frac{TV^2 \beta_p^2 - VC_p \kappa_T}{TV \beta_p - pV \kappa_T}$$

$$= \frac{TV \beta_p^2 - C_p \kappa_T}{TV \beta_p - pV \kappa_T}$$

Dit resultaat komt inderdaad overeen met dat bij a).

OPGAVE 4: Gefunctionaliseerd oppervlak

a) We gebruiken het grootkanoniek ensemble dit systeem te beschrijven, omdat de temperatuur wordt gegeven en via de partiedrukken de affiniteiten worden vastgelegd en de aantallen op het oppervlak geadsorbeerde moleculen zich vrij kunnen instellen.

b) Elke positie op het oppervlak kan in vier toestanden voorkomen: leeg, bedekt met een A-molecuul, bedekt met een B-molecuul, en bedekt met een AB-complex. De bijbehorende groot-kanonieke partitiesom is:

$\Lambda = 1 + e^{-\alpha_A - E_A^{ads}/k_B T} + e^{-\alpha_B - E_B^{ads}/k_B T} + e^{-\alpha_A - \alpha_B - (E_B^{ads} + E_{A-B}^{binding})/k_B T}$. Merk op dat in de laatste term zowel de affiniteit van B-moleculen voorkomt als die van A-moleculen. Immers, beide moleculen worden voor het maken van het complex worden onttrokken aan de gasfase. De energie die met het complex gemoeid is, is de combinatie (som) van de adsorptie-energie van een B-molecuul en de wisselwerkingsenergie die wordt toegevoegd als daarop een A-molecuul wordt geadsorbeerd.

c) Als we een verwaarloosbaar lage druk van B-moleculen aanbieden, zodat er zich (vrijwel) geen B-moleculen op het oppervlak bevinden, dan vereenvoudigt de partitiesom tot:

$\Lambda \approx 1 + e^{-\alpha_A - E_A^{ads}/k_B T}$. Hieruit vinden we het gemiddeld aantal geadsorbeerde A-moleculen per positie op het oppervlak door eerst de thermodynamische potentiaal te bepalen en daarvan de afgeleide naar de affiniteit voor A-moleculen:

$$\psi = \ln \Lambda \approx \ln \left(1 + e^{-\alpha_A - E_A^{ads}/k_B T} \right).$$

De gevraagde afgeleide is:

$$P_A = - \frac{\partial \psi}{\partial \alpha_A} = - \frac{\partial (\ln \Lambda)}{\partial \alpha_A} \approx - \frac{\partial \left[\ln \left(1 + e^{-\alpha_A - E_A^{ads}/k_B T} \right) \right]}{\partial \alpha_A} = \frac{e^{-\alpha_A - E_A^{ads}/k_B T}}{1 + e^{-\alpha_A - E_A^{ads}/k_B T}},$$

zodat het gemiddeld aantal geadsorbeerde A-moleculen op het volledige oppervlak uitkomt op

$$\langle N_A \rangle = NM \frac{e^{-\alpha_A - E_A^{ads}/k_B T}}{1 + e^{-\alpha_A - E_A^{ads}/k_B T}}.$$

d) We volgen dezelfde aanpak als bij c) om de kans op een B-molecuul zonder een A-molecuul en de kans op een B-molecuul met een daarop geadsorbeerd A-molecuul te bepalen. Deze kansen bedragen respectievelijk:

$$P_B^{zonder A} = \frac{e^{-\alpha_B - E_B^{ads}/k_B T}}{1 + e^{-\alpha_A - E_A^{ads}/k_B T} + e^{-\alpha_B - E_B^{ads}/k_B T} + e^{-\alpha_A - \alpha_B - (E_B^{ads} + E_{A-B}^{binding})/k_B T}}$$

$$P_B^{met A} = \frac{e^{-\alpha_A - \alpha_B - (E_B^{ads} + E_{A-B}^{binding})/k_B T}}{1 + e^{-\alpha_A - E_A^{ads}/k_B T} + e^{-\alpha_B - E_B^{ads}/k_B T} + e^{-\alpha_A - \alpha_B - (E_B^{ads} + E_{A-B}^{binding})/k_B T}}$$

De gevraagde fractie van met A-moleculen bedekte B-moleculen bedraagt dan:

$$\begin{aligned} \text{Fractie bedekt B} &= \frac{P_B^{met A}}{P_B^{zonder A} + P_B^{met A}} = \frac{e^{-\alpha_A - \alpha_B - (E_B^{ads} + E_{A-B}^{binding})/k_B T}}{e^{-\alpha_B - E_B^{ads}/k_B T} + e^{-\alpha_A - \alpha_B - (E_B^{ads} + E_{A-B}^{binding})/k_B T}} \\ &= \frac{e^{-\alpha_A - E_{A-B}^{binding}/k_B T}}{1 + e^{-\alpha_A - E_{A-B}^{binding}/k_B T}} \end{aligned}$$

Merk op dat deze functie precies dezelfde vorm heeft als die bij opgave c), maar nu met de veel gunstigere (lagere) adsorptie-energie $E_{A-B}^{binding}$. Het gemiddelde totaal aantal A-moleculen op het oppervlak is:

$$\langle N_A \rangle = NM \frac{e^{-\alpha_A - E_A^{ads}/k_B T} + e^{-\alpha_A - \alpha_B - (E_B^{ads} + E_{A-B}^{binding})/k_B T}}{1 + e^{-\alpha_A - E_A^{ads}/k_B T} + e^{-\alpha_B - E_B^{ads}/k_B T} + e^{-\alpha_A - \alpha_B - (E_B^{ads} + E_{A-B}^{binding})/k_B T}} \cdot$$