

Hertentamen Statistische en Thermische Fysica II
Dinsdag 18 april 2006
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: Verwarmen en verdampen bij constante druk

We verhitten een substantie die zich in een cilinder bevindt, die met een wrijvingsloze zuiger en een gewicht op een constante druk wordt gehouden. Cilinder, zuiger en gewicht hebben geen warmtecapaciteit. De verhitting geschiedt zodanig dat er op elk tijdstip een vaste hoeveelheid warmte per tijdseenheid in de substantie wordt gestoken. De substantie neemt zowel in de vloeistoffase als in de gasfase een merkbaar volume in en in beide fasen is de thermische uitzettingscoëfficiënt constant, maar ongelijk aan nul. In elk van de fasen heeft de substantie een constante warmtecapaciteit. De verwarming begint als de substantie geheel vloeibaar is en zich onder het kookpunt bevindt en stopt als deze geheel verdampt is en duidelijk heter is dan het kookpunt.

Maak schetsen van de entropie, de temperatuur, de druk en het volume als functie van de tijd over het beschreven verwarmingstraject. Gebruik waar nodig een korte afleiding om aan te geven welk type verband je verwacht.

OPGAVE 2: Evenwicht van evenwichten

We beschouwen een reactie-evenwicht tussen 5×10^{11} moleculen A_2 en 3×10^{10} moleculen B_3 enerzijds en 6×10^7 moleculen A_2B anderzijds, opgelost in 1 liter water bij een temperatuur van 500 K.

a) Bepaal de evenwichtsconstante K_1 van dit reactie-evenwicht. Wat is de eenheid van deze grootheid?

Samen met extra B_3 moleculen kan het A_2B verder reageren naar AB_2 . In een afzonderlijk experiment wordt gemeten dat deze reactie op evenwicht uitkomt bij 1×10^{10} moleculen B_3 , 3×10^{10} moleculen A_2B en 6×10^{12} moleculen AB_2 in 1 liter water, opnieuw bij 500 K.

b) Bepaal voor de situatie van opgave a) hoeveel AB_2 moleculen er in de oplossing waren.

c) Leid een relatie af tussen de evenwichtsconstante K_{totaal} voor de overkoepelende reactie van A_2 en B_3 naar AB_2 en de evenwichtsconstanten K_1 en K_2 voor de twee deelreacties (zie vragen a en b).

Gegeven is dat de eerste deelreactie *endotherm* is: er moet warmte W_1 per mol geproduceerd A_2B toegevoerd worden om de temperatuur constant te houden. De tweede deelreactie is *exotherm* en levert W_2 op per mol geproduceerd AB_2 .

- d) Druk de temperatuursafhankelijkheid van de evenwichtsconstante K_{totaal} uit in W_1 en W_2 .
- e) Geldt voor de totaalreactie de wet van Van 't Hoff? Motiveer je antwoord. Generaliseer je antwoord: wat kan je aan een reactie-evenwicht of de temperatuursafhankelijkheid daarvan aflezen over het bestaan en/of het karakter van eventuele tussentoestanden in de reactie?

OPGAVE 3: In andere termen

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.

- a) Beschouw een proces waarbij de totale energie constant wordt gehouden. Bereken voor dit proces de expansiecoëfficiënt $V^{-1}(\partial V/\partial T)$, volledig uitgedrukt in de vijf hierboven genoemde, getabelleerde grootheden.
- b) Construeer het antwoord op a) ook met behulp van de bijgevoegde Bridgeman tabel en vergelijk het resultaat met dat bij a).

OPGAVE 4: Gefunctionaliseerd oppervlak

Voor het construeren van een detector voor moleculen van type "A" maken we gebruik van een groot oppervlak waarop deze moleculen kunnen adsorberen vanuit de gasfase. Om ervoor te zorgen dat de detector zeer specifiek voor A-moleculen gevoelig is, wordt een oppervlak gekozen dat voor vrijwel alle moleculen, inclusief A-moleculen, een positieve adsorptie-energie heeft, m.a.w. het kost energie om een molecuul aan het oppervlak te laten plakken: $E_A^{ads} > 0$. Er wordt nu gebruik gemaakt van een tweede molecuulsoort, "B", dat wel sterk plakt aan het oppervlak, $E_B^{ads} \ll 0$, en dat de bijzondere eigenschap heeft dat A-moleculen er aan binden, $E_{A-B}^{binding} < 0$. We zeggen dat het oppervlak wordt gefunctionaliseerd met B-moleculen om specifiek gevoelig te worden voor A-moleculen. Het detectoroppervlak bevat $N \times M$ adsorptieposities, waarop ten hoogste één A- of één B-molecuul kan plakken, of een combinatie van één B-molecuul met daaraan gebonden één A-molecuul. Beide soorten moleculen zijn in de gasfase boven het oppervlak voorhanden, met partiële drukken van p_A en p_B . Verder mag je aannemen dat A en B zich als ideale gassen gedragen en dat hun massa's gelijk zijn. De gassen en het oppervlak worden op kamertemperatuur gehouden.

- a) Welk thermodynamisch ensemble gebruik je om deze situatie beschrijven? Waarom?
- b) Beschouw één afzonderlijke adsorptiepositie op het oppervlak en geef daarvoor een uitdrukking voor de partitiefunctie.
- c) Als we een verwaarloosbaar lage druk van B-moleculen aanbieden, $p_B \ll p_A \exp\left[-(E_A^{ads} - E_B^{ads})/k_B T\right]$, zodat er zich (vrijwel) geen B-moleculen op het

oppervlak bevinden, hoe groot is dan het gemiddeld aantal op het oppervlak geadsorbeerde A-moleculen?

- d) Als we nu de partiële druk p_B voldoende hoog maken om een groot deel van het oppervlak met B-moleculen te decoreren, welke fractie van deze geadsorbeerde B-moleculen draagt dan een A-molecuul? Wat is het gemiddelde totaal aantal A-moleculen op het oppervlak?

GEHEUGENSTEUNTJE: 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 zonodig ook 'spelregels' van het type:

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

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 $\kappa \equiv \kappa_T$.