

Uitwerking hertentamen Statistische en Thermische Fysica II
Woensdag 14 februari 2007

OPGAVE 1: Polymeergedrag

- a) Omdat er voor geen enkele geometrie voorkeur (of afkeer) bestaat, zijn alle geometrieën, inclusief die van het volledig gestrekte molecuul en die van het maximaal opgevouwen molecuul, volstrekt gelijkwaardig. We kunnen dit formuleren als een situatie waarin elke geometrie een even hoge energie E heeft en we kunnen er zelfs voor kiezen om voor alle geometrieën een energie van nul te nemen. Dit betekent dat de waarschijnlijkheden van alle individuele geometrieën exact gelijk zijn aan elkaar, zodat de verhouding tussen de waarschijnlijkheden voor het optreden van elk tweetal geometrieën, inclusief de twee extreme geometrieën, identiek is aan 1.
- b) We beschouwen elke configuratie als het resultaat van een dronkenmanswandeling ('random walk') in 3 dimensies. Elke monomeer wordt gezien als een discrete stap, met een afmeting l in een van de zes mogelijke richtingen, namelijk $\pm x$, $\pm y$, of $\pm z$. Het totaal aantal stappen is dan N en het gemiddeld aantal 'stappen' langs een van de assen, bijvoorbeeld de x -as, bedraagt dan $N_x = \frac{1}{3} N$.

De gemiddelde verplaatsing in de x -richting $\langle x \rangle$ is dan nul, maar het gemiddelde verplaatsingskwadraat in de x -richting is dan

$$\langle x^2 \rangle = \left\langle \left(N_x^+ - N_x^- \right)^2 \right\rangle l^2 = N_x l^2 = \frac{1}{3} N l^2,$$

waarbij N_x^+ en N_x^- het aantal stappen aanduiden in respectievelijk de positieve en de negatieve x -richting. De typische afstand tussen het beginpunt en het eindpunt van het molecuul vinden we dan als

$$\sqrt{\langle R^2 \rangle} = \sqrt{\langle x^2 + y^2 + z^2 \rangle} = \sqrt{3 \langle x^2 \rangle} = \sqrt{N} l.$$

- c) De waarschijnlijkheids(dichtheids) verdeling van de projectie van de vector tussen het beginpunt en het eindpunt van het molecuul langs één specifieke richting, bijvoorbeeld x , moet (voor voldoende grote aantallen monomeren N) een Gauss-functie zijn van het type

$$P(x) = \left(\frac{1}{4\pi D^* t} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{x^2}{4D^* t} \right),$$

waarbij D^* en t in de context van diffusie de betekenis hebben van de diffusiecoëfficiënt en de verstreken tijd. We moeten nu de 'vertaling' vinden van het product $D^* t$, dat bepalend is voor de breedte van de verdeling, en de relevante details van ons molecuul, namelijk de monomeerlengte l en het aantal monomeren N . Hiertoe vertalen we de continuümbeschrijving in termen van D^* en t eerst naar de 'taal' van sprongdiffusie in 3 dimensies. We hebben daarvoor de (Einstein) relatie $D^* t = \frac{1}{6} l^2 t / \tau$, waarbij l de spronglengte is en τ de gemiddelde tijd tussen opeenvolgende sprongen. De voorfactor $\frac{1}{6} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{3}$ weerspiegelt dat slechts eenderde van de sprongen in de x -richting plaatsvindt. Het quotiënt t/τ is het totaal aantal sprongen dat (gemiddeld) in de tijd t wordt gemaakt en speelt dus precies de rol van het totale aantal monomeren N in ons molecuul. Daarom is de juiste vertaling: $D^* t = \frac{1}{6} N l^2$, zodat

$$P(x) = \left(\frac{3}{2\pi Nl^2} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{3x^2}{2Nl^2} \right).$$

Voor de volledigheid: in de andere twee richtingen hebben we uiteraard precies dezelfde verdelingen. De combinatie van deze drie verdelingen levert voor de afstandsverdeling (dus niet geprojecteerd langs een specifieke richting) opnieuw een Gauss-functie op, maar nu met een extra afstandsafhankelijke voorfactor:

$$P(r) = 4\pi r^2 \left(\frac{3}{2\pi Nl^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{3r^2}{2Nl^2} \right)$$

- d) De configuratieve entropie van dit molecuul bedraagt $S = k_B \ln \Omega$, waarbij Ω het aantal configuraties is waarin het molecuul kan voorkomen. Als we ons beperken tot de dichtheid van configuraties $\Omega(x)$ waarbij de begin-eind afstand van het molecuul langs de x -richting x is, dan is de entropie voor dat deel van configuraties gelijk aan

$$S(x) = k_B \ln \Omega(x) = k_B \ln [cnst. \times P(x)] = k_B \ln P(x) + cnst. = -k_B \frac{3x^2}{2Nl^2} + cnst.$$

- e) De Helmholtz vrije energie van de keten met begin-eind afstand (in de x -richting) van x bedraagt

$$F(x, T) = E - TS(x) = -TS(x) = k_B T \frac{3x^2}{2Nl^2} + cnst.$$

- f) Met $f = -dF/dx$ vinden we dat het molecuul een kracht uitoefent ter grootte van

$$f(x, T) = -\frac{3}{Nl^2} k_B T x = -k_{eff} x.$$

Dit lijkt inderdaad op het gedrag van een klassieke veer met een effectieve veerconstante

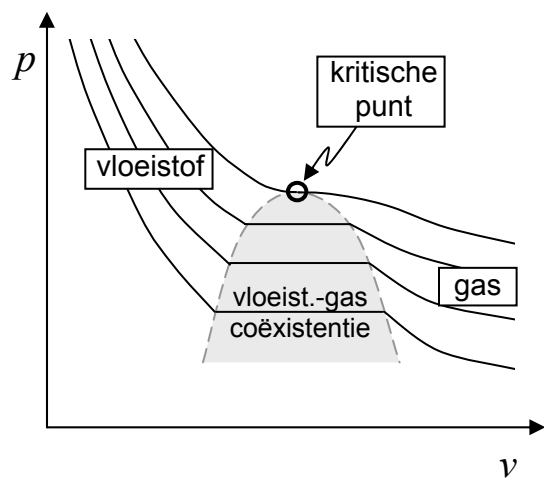
$$k_{eff} = \frac{3}{Nl^2} k_B T,$$

die omgekeerd evenredig is met het aantal monomeren en evenredig met de temperatuur.

OPGAVE 2: Het kritische punt van Berthelot

- a) Zie figuur voor de vloeistoffase en de gasfase. In het grijze gebied is de substantie ontmengd in een vloeibaar deel en een gasvormig deel. Uiterst links in dit gebied is het geheel vloeibaar, helemaal rechts is het geheel gasvormig. Daartussen verandert de samenstelling lineair.
- b) In het grijze deel van de grafiek lopen de isothermen precies horizontaal omdat het evenwicht tussen het vloeibare en het gasvormige deel in dit coëxistentiegebied vereist dat de druk in beide fasen gelijk is.
- c) We gebruiken nu de Gibbs-Duhem relatie:

$Nd\alpha + (E + pV)d\beta + \beta Vdp = 0$. Op de isotherm is $d\beta = 0$, zodat $Nd\alpha + \beta Vdp = 0$, ofwel, uitgedrukt m.b.v. het molaire volume $d\alpha + \beta v dp = 0$. De eis dat de affiniteit



α bij het betreden van het co-existentiegebied vanuit de vloeistoffase (links) gelijk moet zijn aan de affiniteit bij het verlaten van dit gebied bij de gasfase (rechts) impliceert dat

$$\int_{\text{begin}}^{\text{eind}} d\alpha = -\beta \int_{\text{begin}}^{\text{eind}} v dp = 0,$$

waarbij de integratie loopt langs de Berthelot isotherm en de drup p voor de begin- en eindpunten gelijk moet zijn. Vanwege de 'slinger' in de Berthelot isotherm loopt het eerste deel en het laatste deel van deze integratie in de richting van afnemende p , terwijl daartussen de druk juist toeneemt langs deze isotherm. De eis dat de som van de bijbehorende negatieve, positieve en weer negatieve bijdragen aan de integraal op nul uitkomt laat zich vertalen in het eenvoudige voorschrift van Maxwell dat de twee oppervlakken die ingesloten liggen tussen de horizontale lijn en de Berthelot isotherm, het eerste oppervlak onder de horizontale lijn en het tweede erboven, precies gelijk moeten zijn aan elkaar.

- d) Het kritische punt is het punt uit het co-existentiegebied tussen vloeistof en gas met de hoogste druk (zie figuur). Dat impliceert voor de afgeleide van de isotherm door het kritische punt dat $(\partial p / \partial v)_T = 0$ en voor de kromming dat $(\partial^2 p / \partial v^2)_T = 0$.
- e) We vinden de combinatie (p_c, T_c) en daarmee ook v_c voor het kritische punt van het niet-ideale gas van Berthelot door de bij d) geformuleerde eisen aan de eerste en tweede afgeleiden van de isotherm toe te passen. Hiervoor herschrijven we de gegeven uitdrukking als

$$p = \frac{k_B T}{(v - v_0)} - \frac{a}{k_B T v^2}.$$

Hieruit vinden we voor de twee afgeleiden:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{k_B T_c}{(v_c - v_0)^2} + \frac{2a}{k_B T_c v_c^3} = 0 \text{ en } \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = \frac{2k_B T_c}{(v_c - v_0)^3} - \frac{6a}{k_B T_c v_c^4} = 0. \text{ Ofwel}$$

$\frac{k_B T_c}{(v_c - v_0)^2} = \frac{2a}{k_B T_c v_c^3}$ en $\frac{2k_B T_c}{(v_c - v_0)^3} = \frac{6a}{k_B T_c v_c^4}$. Door deze vergelijkingen door elkaar te delen krijgen we

$$\frac{1}{2}(v_c - v_0) = \frac{1}{3}v_c \text{ en daaruit}$$

$$v_c = 3v_0.$$

Als we dit weer invullen in een van de twee vergelijkingen voor de afgeleiden, vinden we

$$k_B T_c = \sqrt{\frac{8}{27} \frac{a}{v_0}}.$$

Tenslotte substitueren we dit in de Berthelot vergelijking en vinden zo

$$p_c = \left(\sqrt{\frac{2}{27}} - \sqrt{\frac{1}{24}}\right) \sqrt{\frac{a}{v_0^3}} \approx 0.068 \sqrt{\frac{a}{v_0^3}}.$$

OPGAVE 3: Omschrijven met en zonder Bridgeman

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 4: Evenwichtig

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

$$K_{\text{totaal}} = \frac{[AB_2]^6}{[A_2]^3 [B_3]^4}. \text{ Vergelijken met de definities voor de evenwichtsconstanten}$$

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

$$[A_2B] = \sqrt[3]{K_1 [A_2]^3 [B_3]} \text{ (eerste reactie) en}$$

$$[AB_2] = \left(K_1 [A_2]^3 [B_3]\right)^{1/6} \left(K_2 [B_3]\right)^{1/2} = K_1^{1/6} K_2^{1/2} [A_2]^{1/2} [B_3]^{2/3} \text{ (tweede reactie met } [A_2B]$$

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_2B 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).