

Hertentamen Statistische en Thermische Fysica II
Woensdag 14 februari 2007
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: Polymeergedrag

We bestuderen een model voor een polymeermolecuul. In ons model wordt het molecuul voorgesteld als een verzameling van N monomeren, die we de vorm geven van starre staafjes, elk met een lengte l . Samen vormen de monomeren een keten met een totale lengte Nl . De monomeren zijn met elkaar verbonden met scharnierende bindingen. We beperken ons tot een beschrijving waarbij de monomeren uitsluitend kunnen liggen langs de assen van een kubisch rooster. De bindingen maken dus hoeken van 0 , 90 en 180° . Er is in ons model geen voorkeur voor specifieke geometrieën (bijvoorbeeld hoeken). De keten mag zichzelf kruisen en monomeren mogen gelijktijdig langs hetzelfde segment van het rooster liggen (bijvoorbeeld in het geval van een bindingshoek van 180°), opnieuw zonder voorkeuren. In deze opgave leiden we stap voor stap af dat ons molecuul zich gedraagt als een klassieke veer.

- a) Wat zijn de energieën van de volgende twee extreme geometrieën: (i) volledig gestrekt molecuul, met lengte Nl en (ii) maximaal opgevouwen molecuul, met lengte l . Wat is de verhouding tussen de waarschijnlijkheden voor het optreden van deze twee geometrieën? Motiveer je antwoorden.

In de meeste configuraties is het molecuul veel compacter dan volledig gestrekt maar veel minder compact dan volledig opgevouwen.

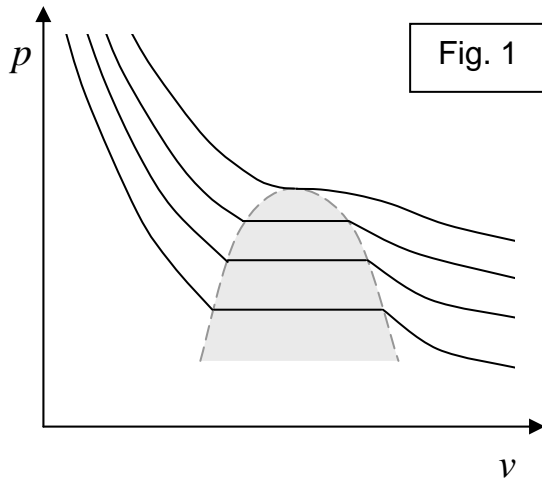
- b) Leid de typische afstand af $\sqrt{\langle R^2 \rangle} = \sqrt{\langle x^2 + y^2 + z^2 \rangle}$ tussen het beginpunt en het eindpunt van het molecuul. Gebruik bij je afleiding de analogie met een dronkenmanswandeling ('random walk'; diffusie).
- c) Gebruik dezelfde analogie om aan te tonen dat de waarschijnlijkheids(dichtheids)verdeling van de lengte van het molecuul langs één specifieke richting, bijvoorbeeld x , de volgende vorm heeft (we gebruiken hier stilzwijgend de benadering dat N heel groot is en zijn overgegaan van discrete coördinaten naar een continue verdeling):

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

- d) De waarschijnlijkheid $P(x)dx$ is evenredig met het aantal configuraties met een begin-eind afstand in de x -richting tussen x en $x+dx$. Gebruik dit om een uitdrukking op te stellen voor de bijbehorende entropie.
- e) Hoe groot is de Helmholtz vrije energie van de keten $F(x,T)$ met begin-eind afstand (in de x -richting) x en $x+dx$?
- f) Gebruik $f = -dF/dx$ om te laten zien dat de kracht f zich voordoet als die van een klassieke veer. Hoe hangt de effectieve veerconstante af van de temperatuur?

OPGAVE 2: Het kritische punt van Berthelot

Het onderstaande, schematische $p-v$ diagram (druk versus molair volume) toont een aantal karakteristieke isothermen voor een substantie in het (p, v) gebied waar het als gas of vloeistof kan voorkomen.

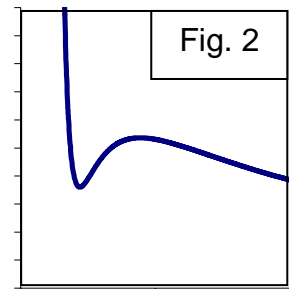


- Geef in deze figuur aan waar de vloeistoffase en de gasfase zich bevinden. Wat is het karakter van de substantie in het grijze gebied? Wat verandert er van links naar rechts over elk van de isothermen in dit gebied?
- Waarom lopen de isothermen precies horizontaal in het grijze deel van de grafiek?

Berthelot heeft een eeuw geleden de volgende verfijning voorgesteld ten opzichte van de ideale gaswet.

$$\left(p + \frac{a}{k_B T v^2} \right) (v - v_0) = k_B T, \text{ waarbij } v_0 \text{ en } a \text{ constanten zijn.}$$

Een typisch voorbeeld van deze relatie is te zien in het diagram hiernaast.



- Hier ontbreekt het horizontale segment. Beredeneer hoe je de gelijkheid van de affiniteit in de twee fasen (gas en vloeistof) kunt gebruiken om te bepalen waar het horizontale segment moet komen, als je verder aanneemt dat de formule van Berthelot wel een correcte beschrijving geeft van de vloeistof en het gas.
- Waar bevindt zich in het bovenstaande diagram (Fig. 1) het kritische punt? Wat kun je zeggen over de afgeleide $(\partial p / \partial v)_T$ en de kromming $(\partial^2 p / \partial v^2)_T$ van de isotherm door het kritische punt?
- Bij welke temperatuur en druk bevindt zich het kritische punt voor het niet-ideale gas van Berthelot?

OPGAVE 3: Omschrijven met en zonder Bridgeman

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 4: Evenwichtig

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.

- 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.

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

- Druk de temperatuursafhankelijkheid van de evenwichtsconstante K_{totaal} uit in W_1 en W_2 .
- 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?

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

<ul style="list-style-type: none"> Differentialen: $dE = TdS - pdV$ $dF = -SdT - pdV$ $dH = TdS + Vdp$ $dG = -SdT + Vdp$ 	<ul style="list-style-type: none"> Definities: $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p, \beta_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T$ $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$
--	--

- Trucs met part. afgeleiden:**
- $\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = 1 / \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z$
- $\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = - \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x / \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y$
- $\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial w} \right)_z / \left(\frac{\partial y}{\partial w} \right)_z$
- $\left(\frac{\partial w(x, y)}{\partial x} \right)_z = \left(\frac{\partial w}{\partial x} \right)_y + \left(\frac{\partial w}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z$

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