

Deeltoets *Fysische Chemie* 2 op 14 december 2016

Educatorium Beta, 13:30-16:00 uur

Er zijn in totaal 4 opgaven en 200 punten.

Bij iedere opgave staat het maximale aantal punten tussen rechte haken.

Het formuleblad voor "vloeistoffen" is op pagina 4.

Beantwoord thermodynamica en vloeistoffen op aparte vellen papier.

Pen, lineaal en rekenmachine zijn de enige hulpmiddelen die zijn toegestaan.

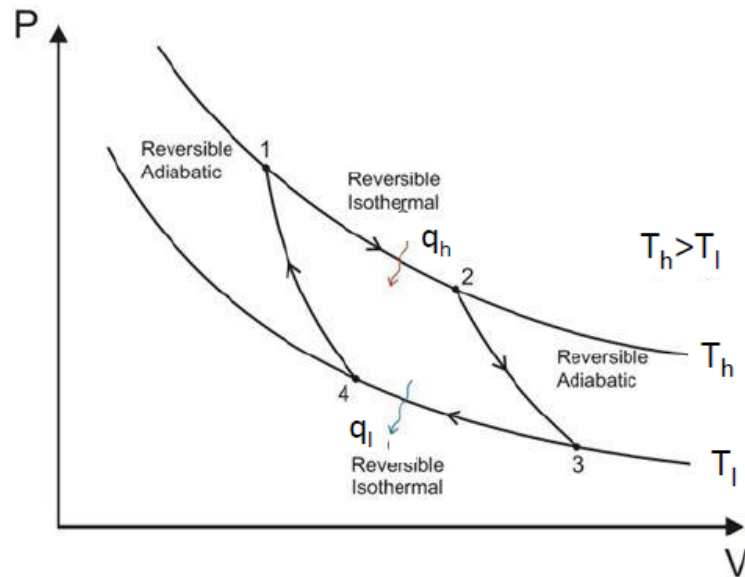
Laat bij het inleveren identificatie zien (studentkaart/rijbewijs/ID kaart/paspoort).

Onderdeel vloeistoffen

1. Bij 77,0 K en 1,00 atm bevindt 10,0 mL vloeibaar stikstof (0,288 mol) zich in een hermetisch afgesloten cel die heel hoge drukken aankan en een inhoud heeft van 50,0 mL. De cel wordt vervolgens opgewarmd naar 25 °C. De Van der Waals constanten zijn 0,141 Jm³mol⁻² en 39,1 cm³mol⁻¹ en de kritische temperatuur is 126,1 K.
 - 1a. [20] Bereken in eenheden van atm de druk in de cel bij 25 °C (298 K).
 - 1b. [10] Wat zijn de voornaamste fysische redenen dat de druk afwijkt van ideaal gedrag?
2. Bij 20 °C (293 K) heeft een equimolair mengsel van vloeistoffen A en B (molfractie $x = 0,50$ voor beide stoffen) een gemeten dampdruk van 1,31 kPa. Dit is lager dan voor de zuivere vloeistof A (2,34 kPa) en ook lager dan voor de zuivere vloeistof B (6,40 kPa).
 - 2a. [15] Formuleer de voorwaarden voor thermodynamisch evenwicht tussen het vloeibare mengsel en de damp. Verklaar de symbolen.
 - 2b. [10] Bereken wat de totale dampdruk zou zijn als de equimolaire oplossing zich ideaal zou gedragen. Bereken daartoe eerst de partiële drukken van A en B.
 - 2c. [10] Geef formules voor de partiële evenwichtsdrukken van A en B in termen van de molfracties in de vloeistof. Neem aan dat de vloeistof een regulier mengsel is. Verklaar de symbolen.
 - 2d. [20] Bereken op basis van de gemeten totale dampdruk bij $x = 0,50$ de netto molaire mengwarmte $w_{x_1x_2}$. Als dit niet lukt kun je in principe ook zonder berekening beredeneren wat het teken is en kun je de eenheden van de mengwarmte geven.
 - 2e. [15] Verwacht je dat de $x = 0,50$ oplossing bij 0 °C zal ontmengen? Leg uit, zonodig aan de hand van een berekening of een schema.

Onderdeel thermodynamica

3. Gegeven een mol ideaal gas dat een Carnot cyclus doorloopt, zoals geschetst in de onderstaande figuur.



Voor reversibele adiabatische expansie of compressie geldt $-pdV = C_v dT$, met $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$ de warmtecapaciteit bij constant volume. Bovendien geldt voor het (ideale) gas dat de energie gegeven is door $U = (3/2)RT$ en dat $pV = RT$.

- 3a. [20] Laat zien dat voor adiabatische expansie of compressie van een toestand a met p_a, V_a, T_a naar een toestand b met p_b, V_b, T_b geldt

dat $\frac{V_b}{V_a} = \left(\frac{T_a}{T_b} \right)^{C_v/R}$. Waarom lopen de adiabatische lijnen in het p-V vlak stijler dan de isotherme lijnen?

- 3b. [20] Laat zien dat de totale arbeid geleverd door een Carnot cyclus met 1 mol ideaal gas gegeven is door $w = R(T_h - T_l) \ln(V_1/V_2)$. Hier zijn V_1 en V_2 de volumes voor en na isotherme expansie in thermisch contact met het (hoge) temperatuur reservoir met temperatuur T_h , zoals aangegeven in de Figuur. Verder is gegeven dat in het

algemeen $w = - \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV$. Hint: maak gebruik van 3a ook als je de vergelijking niet hebt kunnen afleiden.

- 3c. [10] Geef een uitdrukking voor de uitgewisselde warmte q bij het doorlopen van een Carnot kringproces.

4. Beschouw een evenwicht tussen de vaste en vloeibare toestand van een zuivere component.

4a. [20] Laat zien dat de coëxistentielijn van de vaste en de vloeistof-

toestand in het p,T vlak gegeven is door $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s^{SL}}{\Delta v^{SL}}$, waarin

$\Delta s^{SL} = s^S - s^L$ met s^S en s^L de (partieel) molaire entropie van de zuivere component in de vaste en vloeistof toestand. $\Delta v = v^S - v^L$ met v^S en v^L het (partieel) molair volume van de zuivere component in de vaste en vloeistof toestand. Verder is gegeven dat voor de chemische potentiaal μ^α van een zuivere component in een fase α

geldt : $\left(\frac{\partial \mu^\alpha}{\partial T}\right)_p = -s^\alpha$ en $\left(\frac{\partial \mu^\alpha}{\partial p}\right)_T = v^\alpha$. Welk teken verwacht je

voor de richtingscoëfficiënt van de coëxistentielijn in het p,T vlak?

4b. [10] Gegeven de fasenregel $F = c - P + 2$, met F het aantal vrijheidsgraden, c het aantal componenten en P het aantal coëxisterende fases. Hoeveel fases kunnen maximaal coëxisteren bij de zuivere stof onder a? Hoeveel fases kunnen maximaal coëxisteren indien een tweede component wordt toegevoegd?

4c. [20] Men voegt een lage concentratie van een tweede component toe die de chemische potentiaal van de hoofdc component 1 in de vloeistof verandert volgens $\mu_1^L = \mu_1^{*L} + RT \ln(1-x_2)$. Hierin is μ_1^{*L} de chemische potentiaal van de zuivere hoofdc component in de vloeistof, en x_2 is de molfractie component 2 in de vloeistof. De chemische potentialen van de vaste en gastoestand zijn in goede benadering onafhankelijk van component 2.

Laat via een schets in het $\mu - T$ vlak zien dat wanneer component 2 wordt toegevoegd aan de zuivere vloeistof, zowel het vriespunt wordt verlaagd als het kookpunt wordt verhoogd. Hint: denk aan de richtingscoëfficiënten van de vast-vloeistof-gas lijnen in het $\mu - T$ vlak, en zie vraag 4a.

FORMULEBLAD FYSISCHE CHEMIE 2 (Gassen, vloeistoffen, oplossingen en grensvlakken)

1. LIJST VAN CONSTANTEN

Constante van Avogadro	N_A	$6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante van Boltzmann	k_B	$1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
Gasconstante	R	$8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Permittiviteit van vacuüm	ϵ_0	$8,85419 \cdot 10^{-12} \text{ C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
Elementaire lading	e	$1,6021 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Constante van Faraday	F	$96487 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
Valversnelling	g	$9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$

1 atmosfeer = $1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

1. Viriaalontwikkeling:

$$P = RT \left[\frac{1}{v} + \frac{B(T)}{v^2} + \frac{C(T)}{v^3} + \dots \right]$$

$$B(T) = 2\pi N_A \int_0^\infty (1 - e^{-w(r)/k_B T}) r^2 dr$$

2. Van der Waals-vergelijking:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

$$a = -\frac{1}{2} N_A^2 \int_0^\infty w(r) 4\pi r^2 dr \quad b = 4N_A v_0$$

Kritisch punt:

$$v_c = 3b \quad P_c = \frac{a}{27b^2} \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

3. Intermodulaire wisselwerking

(a) Oriëntatie-effect:

$$\langle w \rangle = -\frac{2}{3k_B T} \left(\frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi \epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{r^6}$$

(b) Inductie-effect:

$$\langle w \rangle = -\frac{\alpha_1 \mu_2^2 + \alpha_2 \mu_1^2}{(4\pi \epsilon_0)^2 r^6}$$

(c) Dispersie-effect:

$$w = -\frac{3}{4} \frac{\alpha_1^2 \bar{E}_1}{(4\pi \epsilon_0)^2 r^6}$$

(d) Lennard-Jones potentiaal:

$$w(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

2. RELEVANTE WISKUNDE

1. Taylor-reeksontwikkeling: $f(x) = f(0) + \left(\frac{df}{dx} \right)_{x=0} x + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2 f}{dx^2} \right)_{x=0} x^2 + \dots$

- $\frac{1}{1+x} = 1 - x + x^2 - \dots$
- $\ln(1+x) = x - \frac{1}{2}x^2 + \dots$
- $e^x = 1 + x + \frac{1}{2}x^2 + \dots$

2. Totale differentiaal: $df = \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{x_{j \neq i}} dx_i, \quad \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} \right) = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_j \partial x_i} \right)$

4. LIJST VAN FORMULES

4. Oplossingen

(a) Ideale oplossingen

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln x_i$$

(b) Reguliere oplossingen:

$$\mu_1 = \mu_1^0(T, P) + RT \ln x_1 + w x_2^2$$

$$\mu_2 = \mu_2^0(T, P) + RT \ln x_2 + w x_1^2$$

interactieparameter:

$$w = N_A z \left[w_{12} - \frac{(w_{11} + w_{22})}{2} \right]$$

dampdruk:

$$\frac{P_1}{P_1^0} = (1 - x_2) e^{w x_2^2 / RT}$$

kritisch punt:

$$\frac{w}{RT_c} = 2 \quad \text{en} \quad x_{2,c} = \frac{1}{2}$$

5. Polymeeroplossingen:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \left[\ln \phi_1 + \left(1 - \frac{1}{r} \right) \phi_2 + \chi \phi_2^2 \right]$$

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \left[\ln \phi_2 + (1 - r) \phi_1 + r \chi \phi_1^2 \right]$$

interactieparameter:

$$\chi = \frac{w}{RT}$$

dampdruk:

$$\frac{P_1}{P_1^0} = (1 - \phi_2) \exp \left[\left(1 - \frac{1}{r} \right) \phi_2 + \chi \phi_2^2 \right]$$

osmotische druk:

$$\Pi = RT \left[\frac{c_2}{M_2} + A_2 c_2^2 + \dots \right] \quad \text{met} \quad A_2 = \frac{\frac{1}{2} - \chi}{\rho_2^2 v_1^2}$$

3. THERMODYNAMICA

1. Eerste hoofdwet: $dU = \delta q + \delta w$

2. Tweede hoofdwet: $dq_{rev} = T ds$

3. Legendre-transformaties:

(a) Enthalpie: $H = U + PV$

(b) Helmholtz vrije energie: $A = U - TS$

(c) Gibbs vrije energie: $G = H - TS$

Energie: $1 \text{ J} = 1 \text{ N m} = 1 \text{ V C}$

Druk: $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2}$

Kracht: $1 \text{ N} = 1 \text{ kg m s}^{-2}$

kritisch punt:

$$\phi_{2,c} = (1 + \sqrt{r})^{-1} \quad \text{en} \quad \chi_c = (1 + \sqrt{r})^2 / 2r$$

6. Oplossingen van electrolyten:

$$\mu = \mu^0 + \nu RT \ln c_{\pm} + \nu RT \ln \gamma_{\pm}$$

$$\gamma_{\pm}^{\nu} = \gamma_{+}^{\nu_{+}} \gamma_{-}^{\nu_{-}}$$

$$\log \gamma_{\pm} = -z_{+} z_{-} A \sqrt{I}$$

$$A = 0,5091 (\text{dm}^3)^{1/2} (\text{mol})^{-1/2} \quad (\text{water bij } 25^\circ\text{C})$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$

Debye-lengte (1:1 electrolyt):

$$\xi = \kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{2e^2 n_0}}$$

7. Grensvlakchemie

(a) Vergelijking van Young-Dupré:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}}$$

(b) Wet van Laplace:

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

(c) Gibbs-Kelvin vergelijking:

$$P_r = P_0 \exp \left(\frac{2\gamma v_1}{r RT} \right)$$

(d) Adsorptievergelijking van Gibbs:

$$\Gamma_i^{(1)} = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_i} \right)_{T, \mu_{j \neq i}}$$

Deeltoets *Fysische Chemie* 2 op 1 februari 2017

Educatorium Gamma, 13:30-16:00 uur

Deze toets heeft 4 bladzijden, inbegrepen het formuleblad op pagina 4.

Beantwoord de vragen voor “vloeistoffen” en “thermodynamica” op aparte vellen papier.

Voor beide onderdelen is het maximale aantal punten gelijk aan 100.

Per opgave staat het maximale aantal punten tussen rechte haken.

Pen, lineaal en rekenmachine zijn de enige hulpmiddelen die zijn toegestaan.

Laat bij het inleveren identificatie zien (studentkaart/rijbewijs/ID kaart/paspoort).

Onderdeel statistische thermodynamica

1a.[10] Gegeven een ideaal gas van N twee-atomige moleculen in een volume V . De

toestandssom is gegeven door $Q = \frac{V^N}{\Lambda^{3N} N!} (q_R q_V g_0 e^{-\varepsilon_{e0}/kT})^N$. Hier is Λ de deBroglie golflengte van een molecuul, die afhangt van T maar niet van N en V . q_R en q_V zijn de rotationele en vibrationele verdelingsfuncties. ε_{e0} en g_0 zijn de energie van de elektronen grondtoestand en de ontarding daarvan. Verder is T de absolute temperatuur en k is de constante van Boltzmann. Geef een uitdrukking voor de druk als functie van N , V , T .

1b.[15] Gegeven de energie eigenwaarden van een harmonische oscillator $\varepsilon_n = (n + \frac{1}{2})h\nu$. Hier is n het vibratie kwantumgetal dat de vibratie-toestand aangeeft, met $n = \{0, 1, 2, \dots\}$. h is de constante van Planck en ν is de vibratie-frequentie. Laat zien dat de vibrationele moleculaire

verdelingsfunctie gegeven is door $q_V = \frac{e^{-\Theta_V/2T}}{(1 - e^{-\Theta_V/T})}$. Hier is $\Theta_V = h\nu/k$ de vibratie-temperatuur.

1c.[20] Laat zien dat de fractie moleculen in de n -de vibratie toestand gegeven is door $f_n = e^{-n\Theta_V/T} (1 - e^{-\Theta_V/T})$.

1d.[20] f_n heeft een maximum als functie van T voor $n \geq 1$. Laat zien dat het maximum voor alle $n \geq 1$ gegeven is door $T_n = \Theta_V / \ln\left(\frac{n+1}{n}\right)$. [Hint: ga uit van de vergelijking voor f_n bij c., ook als je die niet kon afleiden, en substitueer $y = e^{-\Theta_V/T}$.]

1e.[15] Geef een fysische verklaring voor het feit dat de fractie f_n ($n \geq 1$) een maximum heeft. Hoe gedraagt f_0 zich als functie van T , van $T=0$ tot zeer hoge T ? Heeft f_0 ook een maximum?

1f.[20] N_1 twee-atomige moleculen in een volume V_1 zijn via een wand (met verwaarloosbaar volume) gescheiden van N_2 één-atomige moleculen in een volume V_2 . Het systeem is in warmtecontact met een thermostaat bij temperatuur T . Men verwijdt de wand zodat de systemen mengen (onder constante temperatuur). Het systeem gedraagt zich als een ideaal gas. Bereken het verschil in entropie tussen de situatie na en voor mengen. Zal menging spontaan plaatsvinden?

Equations for statistical thermodynamics

Standard integrals $\int_0^{\infty} e^{-ax} dx = 1/a$ $\int_0^{\infty} e^{-bx^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{b}}$

Standard differentiation $\frac{dx^n}{dx} = nx^{n-1}$ $\frac{d \ln(x)}{dx} = \frac{1}{x}$

Geometric series $\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}$ ($x \leq 1$)

Stirling approximation: $\ln N! \approx N \ln N - N$ ($N \gg 1$)

$$A = U - TS = -kT \ln Q \quad S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N} \quad U = -T^2 \left(\frac{\partial(A/T)}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$p = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N} \quad \mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{T,V}$$

Chemical equilibrium: $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$

Independent particles

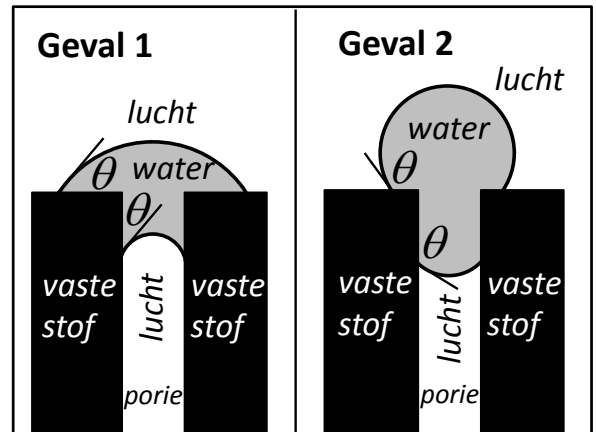
Distinguishable: $Q = q^N$

Indistinguishable: $Q = q^N / N!$

$$q = \sum_i e^{-\epsilon_i / kT}$$

Onderdeel vloeistoffen

2. In een fysisch model kan een handdoek worden voorgesteld als een verzameling van evenwijdige cilindrische poriën met een straal van $1,00 \times 10^{-6}$ m. We nemen aan dat de luchtdruk overal gelijk is, ook in de poriën. De bevochtigingseigenschappen van de vaste stof bepalen of een druppel aan de ingang van een porie wel of niet de handdoek intrekt. De figuur illustreert een **geval 1** met matige bevochtiging ($\theta = 45^\circ$) en een **geval 2** met slechte bevochtiging ($\theta = 120^\circ$).



- 2a.**[20] Geen van de twee tekeningen beschrijft een situatie van mechanisch evenwicht. Leg dit uit en schets de evenwichtssituatie die de druppel zal nastreven in beide gevallen.
- 2b.**[10] Bereken in geval 1 het drukverschil over het water-lucht grensvlak dat zich in de porie bevindt. Ga uit van water bij 20°C ($18,0$ g/mol; $1,00$ g/mL; oppervlaktespanning: $0,073$ N/m).
- 2c.**[20] In welk van de twee gevallen is verdamping van de druppel thermodynamisch gezien het meest gunstig bij 100% luchtvochtigheid? Leg uit.
3. Bij lage zoutconcentratie neemt de oplosbaarheid van een eiwit toe met de concentratie NaCl. De energie U geeft de attractie tussen tegenggeladen groepen op twee wisselwerkende moleculen op een afstand r van elkaar:

$$U = -k_B T \cdot \frac{\lambda}{r} \cdot \exp(-\kappa r) \quad (1)$$

met $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$, T = absolute temperatuur, $\lambda = e^2 / (4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T) = 0,7 \text{ nm}$ voor water bij 25°C ($\epsilon_r = 78$), $\kappa = \sqrt{8\pi\lambda n_0}$ en n_0 het aantal Na^+ ionen per m^3 .

3a.[10] Bespreek kort de fysische oorsprong van de factor $\exp(-\kappa r)$.

3b.[20] Bereken $-U/(k_B T)$ voor $r = 2,0 \text{ nm}$ bij 100 mM NaCl .

3c.[20] Hoe verandert de activiteit van de eiwitmoleculen wanneer de zoutconcentratie van een verzadigde eiwitoplossing toeneemt? Stijging, daling, of geen verandering? Leg uit.

FORMULEBLAD FYSISCHE CHEMIE 2

(Gassen, vloeistoffen, oplossingen en grensvlakken)

1. LIJST VAN CONSTANTEN

Constante van Avogadro	N_A	$6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante van Boltzmann	k_B	$1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
Gasconstante	R	$8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Permittiviteit van vacuüm	ϵ_0	$8,85419 \cdot 10^{-12} \text{ C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
Elementaire lading	e	$1,6021 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Constante van Faraday	F	$96487 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
Valversnelling	g	$9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$

1 atmosfeer = $1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

1. Viriaalontwikkeling:

$$P = RT \left[\frac{1}{v} + \frac{B(T)}{v^2} + \frac{C(T)}{v^3} + \dots \right]$$

$$B(T) = 2\pi N_A \int_0^\infty (1 - e^{-w(r)/k_B T}) r^2 dr$$

2. Van der Waals-vergelijking:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

$$a = -\frac{1}{2} N_A^2 \int_d^\infty w(r) 4\pi r^2 dr \quad b = 4N_A v_0$$

Kritisch punt:

$$v_c = 3b \quad P_c = \frac{a}{27b^2} \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

3. Intermodculaire wisselwerking

(a) Oriëntatie-effect:

$$\langle w \rangle = -\frac{2}{3k_B T} \left(\frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi \epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{r^6}$$

(b) Inductie-effect:

$$\langle w \rangle = -\frac{\alpha_1 \mu_2^2 + \alpha_2 \mu_1^2}{(4\pi \epsilon_0)^2 r^6}$$

(c) Dispersie-effect:

$$w = -\frac{3}{4} \frac{\alpha_1^2 \bar{E}_1}{(4\pi \epsilon_0)^2 r^6}$$

(d) Lennard-Jones potentiaal:

$$w(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

2. RELEVANTE WISKUNDE

1. Taylor-reeksontwikkeling: $f(x) = f(0) + \left(\frac{df}{dx} \right)_{x=0} x + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2 f}{dx^2} \right)_{x=0} x^2 + \dots$

- $\frac{1}{1+x} = 1 - x + x^2 - \dots$
- $\ln(1+x) = x - \frac{1}{2}x^2 + \dots$
- $e^x = 1 + x + \frac{1}{2}x^2 + \dots$

2. Totale differentiaal: $df = \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{x_j \neq i} dx_i, \quad \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} \right) = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_j \partial x_i} \right)$

4. LIJST VAN FORMULES

4. Oplossingen

(a) Ideale oplossingen

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln x_i$$

(b) Reguliere oplossingen:

$$\mu_1 = \mu_1^\circ(T, P) + RT \ln x_1 + w x_2^2$$

$$\mu_2 = \mu_2^\circ(T, P) + RT \ln x_2 + w x_1^2$$

interactieparameter:

$$w = N_A z \left[w_{12} - \frac{(w_{11} + w_{22})}{2} \right]$$

dampdruk:

$$\frac{P_1}{P_1^\circ} = (1 - x_2) e^{w x_2^2 / RT}$$

kritisch punt:

$$\frac{w}{RT_c} = 2 \quad \text{en} \quad x_{2,c} = \frac{1}{2}$$

5. Polymeeroplossingen:

$$\mu_1 = \mu_1^\circ + RT \left[\ln \phi_1 + \left(1 - \frac{1}{r} \right) \phi_2 + \chi \phi_2^2 \right]$$

$$\mu_2 = \mu_2^\circ + RT \left[\ln \phi_2 + (1 - r) \phi_1 + r \chi \phi_1^2 \right]$$

interactieparameter:

$$\chi = \frac{w}{RT}$$

dampdruk:

$$\frac{P_1}{P_1^\circ} = (1 - \phi_2) \exp \left[\left(1 - \frac{1}{r} \right) \phi_2 + \chi \phi_2^2 \right]$$

osmotische druk:

$$\Pi = RT \left[\frac{c_2}{M_2} + A_2 c_2^2 + \dots \right] \quad \text{met} \quad A_2 = \frac{\frac{1}{2} - \chi}{\rho_2^2 v_1^2}$$

3. THERMODYNAMICA

1. Eerste hoofdwet: $dU = \delta q + \delta w$

2. Tweede hoofdwet: $dq_{rev} = T ds$

3. Legendre-transformaties:

(a) Enthalpie: $H = U + PV$

(b) Helmholtz vrije energie: $A = U - TS$

(c) Gibbs vrije energie: $G = H - TS$

Energie: $1 \text{ J} = 1 \text{ N m} = 1 \text{ V C}$

Druk: $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2}$

Kracht: $1 \text{ N} = 1 \text{ kg m s}^{-2}$

kritisch punt:

$$\phi_{2,c} = (1 + \sqrt{r})^{-1} \quad \text{en} \quad x_c = (1 + \sqrt{r})^2 / 2r$$

6. Oplossingen van electrolyten:

$$\mu = \mu^\circ + \nu RT \ln c_\pm + \nu RT \ln \gamma_\pm$$

$$\gamma_\pm = \gamma_+^\nu \gamma_-^\nu$$

$$\log \gamma_\pm = -z_+ z_- A \sqrt{I}$$

$$A = 0,5091 (\text{dm}^3)^{1/2} (\text{mol})^{-1/2} \quad (\text{water bij } 25^\circ \text{C})$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$

Debye-lengte (1:1 electrolyt):

$$\xi = \kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{2e^2 n_0}}$$

7. Grensvlakchemie

(a) Vergelijking van Young-Dupré:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}}$$

(b) Wet van Laplace:

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

(c) Gibbs-Kelvin vergelijking:

$$P_r = P_0 \exp \left(\frac{2\gamma v_1}{r R T} \right)$$

(d) Adsorptievergelijking van Gibbs:

$$\Gamma_i^{(1)} = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_i} \right)_{T, \mu_{j \neq i}}$$

Uitwerkingen van **Deeltoets Fysische Chemie 2 op 14 december 2016**

1a.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} = \frac{(8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1})(298 \text{ K})}{\left(\frac{50,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3}{0,288 \text{ mol}}\right) - (39,1 \times 10^{-6} \text{ m}^3\text{mol}^{-1})} - \frac{(0,141 \text{ Jm}^3\text{mol}^{-2})}{\left(\frac{50,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3}{0,288 \text{ mol}}\right)^2} = 13,74 \text{ MPa} \frac{\text{atm}}{101,3 \text{ kPa}} = 135,6 \text{ atm}$$

1b. Vanwege het eigen volume van de moleculen is een deel van het totale volume van het systeem uitgesloten voor beweging van de moleculen; hier houdt de Van der Waals vergelijking rekening mee via de parameter b . Attracties tussen de moleculen verlagen de druk; hier wordt rekening mee gehouden via de parameter a .

2a. $P_{\text{liq}} = P_{\text{vap}}$; de totale druk is gelijk in beide fasen (liq= de oplossing; vap = de damp).

$T_{\text{liq}} = T_{\text{vap}}$; de temperatuur is gelijk in beide fasen.

$\mu_{A,\text{liq}} = \mu_{A,\text{vap}}$; $\mu_{B,\text{liq}} = \mu_{B,\text{vap}}$; voor iedere afzonderlijke chemische component is de chemische potentiaal gelijk in beide fasen.

2b. $P_A = x_A P_A^0 = (0,50)(2,33 \text{ kPa}) = 1,17 \text{ kPa}$

$P_B = x_B P_B^0 = (0,50)(6,40 \text{ kPa}) = 3,20 \text{ kPa}$

Totale dampdruk als de oplossing ideaal is: 4,37 kPa.

2c. $P_A = x_A P_A^0 \exp\left(\frac{w(x_B)^2}{RT}\right)$ en $P_B = x_B P_B^0 \exp\left(\frac{w(x_A)^2}{RT}\right)$ met

P_A en P_B = de partiële (evenwichts)drukken van A en B boven de oplossing

P_A^0 en P_B^0 = de (evenwichts) dampdrukken van zuivere vloeistoffen A en B

x_A en x_B = de molfracties van respectieeljk A en B in de vloeistof

R = de gasconstante = $8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

T = de absolute temperatuur

w = de netto interactieparameter

2d. De molaire mengwarmte is in J/mol en aangezien de gemeten dampdruk lager is dan verwacht op basis van ideaal gedrag kan in ieder geval worden geconcludeerd dat w en de mengenthalpie negatief zijn. Voor de totale dampdruk P_{tot} kunnen we schrijven:

$$P_{\text{tot}} = P_A + P_B = (0,50)P_A^0 \exp\left(\frac{w(0,50)^2}{RT}\right) + (0,50)P_B^0 \exp\left(\frac{w(0,50)^2}{RT}\right)$$

Dit verder uitwerken levert

$$w = \frac{RT}{(0,50)^2} \ln\left(\frac{P_{\text{tot}}}{(0,50)P_A^0 + (0,50)P_B^0}\right) = \frac{(8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1})(293 \text{ K})}{(0,50)^2} \ln\left(\frac{1,31 \text{ kPa}}{(0,50)(2,34 \text{ kPa}) + (0,50)(6,40 \text{ kPa})}\right)$$

zodat $w = -11,8 \text{ kJ/mol}$ en $wx_1x_2 = -2,9 \text{ kJ/mol}$.

2e. Zowel de negatieve mengwarmte als de (altijd) positieve mengentropie zijn gunstig voor mengen. Als de mengwarmte bij benadering onafhankelijk is van de temperatuur verwachten we geen ontmenging, ook niet bij lagere temperatuur.

3a. Invullen $p = RT/V$ en integreren. De Lijnen lopen stijler voor de adiabaten omdat invullen van $T_i = p_i V_i / R$ in $\frac{V_b}{V_a} = \left(\frac{T_a}{T_b}\right)^{C_v/R}$ levert $p_a V_a^{5/3} = p_b V_b^{5/3}$ oftewel $pV^{5/3} = \text{constant}$ en $p \propto V^{-5/3}$. Bij isotherme expansie of compressie geldt $p \propto V^{-1}$ (want $pV = \text{constant}$) en dus lopen de adiabaten stijler in het pV vlak.

3b. Totale arbeid verricht in een cyclus is de som van alle stappen, oftewel $w = w_{1 \rightarrow 2} + w_{2 \rightarrow 3} + w_{3 \rightarrow 4} + w_{4 \rightarrow 1}$. Voor het isotherme proces $1 \rightarrow 2$ geldt $w_{1 \rightarrow 2} = -\int_{V_1}^{V_2} p(V) dV = -RT_h \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -RT_h \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$. Voor de andere isotherme stap $3 \rightarrow 4$ geldt analoog $w_{3 \rightarrow 4} = -RT_l \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)$. Voor het adiabatische proces gebruiken we het gegeven dat $-pdV = C_v dT$ en dus dat $w_{2 \rightarrow 3} = -\int_{V_2}^{V_3} p(V) dV = C_v \int_{T_h}^{T_l} dT = C_v (T_l - T_h)$. Analoog hebben we $w_{4 \rightarrow 1} = C_v \int_{T_l}^{T_h} dT = C_v (T_h - T_l)$. Alles optellen (waarbij de arbeid van de adiabatische processen samen nul oplevert) levert $w = -RT_l \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) - RT_h \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$. Dit kunnen we vereenvoudigen door gebruik te maken van de eigenschappen van de adiabaten dat $\frac{V_b}{V_a} = \left(\frac{T_a}{T_b}\right)^{C_v/R}$ (bij 1a), met andere woorden $\frac{V_2}{V_3} = \left(\frac{T_l}{T_h}\right)^{C_v/R} = \frac{V_1}{V_4}$ en dus $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$. Daarmee wordt $w = -RT_l \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) - RT_h \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = R(T_h - T_l) \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$ en QED. Verifieer dat $w < 0$, arbeid wordt geleverd door het systeem.

3c. Omdat voor het hele kringproces geldt dat $\oint dU = 0$ oftewel de energie verandering is nul voor het hele kringproces (energie is een toestandsgrrootheid) hebben we $q + w = 0$ en $q = -w = -R(T_h - T_l) \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = R(T_h - T_l) \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$.

4a. Zie dictaat (2016-17) paragraaf 4.3: $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v}$ met de fasen α en β de vaste (S) en vloeistof (L) toestand (of andersom). Bij vast-vloeistof evenwicht geldt in het algemeen dat $\Delta s = s^S - s^L < 0$ (de entropie van een vaste toestand is in het algemeen lager dan voor een vloeistof), en $\Delta v = v^S - v^L < 0$, ook het volume per mol is voor een vaste stof in het algemeen kleiner dan voor de vloeistof. Dus in de meeste gevallen verwacht je een positieve richtingscoëfficiënt van de S-L evenwichtslijn in het pT vlak. Een opmerkelijke uitzondering is water, met $\Delta v = v^S - v^L > 0$. Voor water geldt dan ook een negatieve richtingscoëfficiënt van de S-L evenwichtslijn in het $p-T$ vlak. Met andere woorden, zowel een positieve als een negatieve richtingscoëfficiënt is mogelijk voor vloeistof-vast evenwicht.

- 4b.** Het aantal vrijheidsgraden $F = c - P + 2$. Het maximaal aantal coëxisterende fases volgt uit $F = 0$. Met aantal componenten $c = 1$ (dus zuiver component) wordt $P = 3$. Dus maximaal 3 coëxisterende fases bij een zuivere component. Met een toegevoegde component wordt $c=2$ en daarmee geldt $P=4$ bij $F=0$, en dus maximaal 4 coëxisterende fases.
- 4c.** Zie dictaat (2016-17) paragraaf 4.5.2 en in het bijzonder Figuur 4.1. De richtingscoëfficiënten in het $\mu - T$ vlak zijn gegeven door $\left(\frac{\partial \mu^\alpha}{\partial T}\right)_p = -s^\alpha$ bij vraag 2a, waarbij $s^S < s^L < s^G$ oftewel de richtingscoëfficiënt voor de gas fase in het $\mu - T$ vlak is meer negatief dan die voor vloeistof, en die is weer meer negatief dan die voor vast. Toevoegen van component 2 geeft een translatie naar lagere μ voor de vloeistof toestand, zodat de snijpunten met de vaste en gas-toestand verschuiven naar respectievelijk lagere en hogere temperatuur. Zie Fig 4.1 in het dictaat.

Onderdeel statistische thermodynamica

a. De druk is (formuleblad) $p = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N} = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{T,N} = kT \left[\frac{\partial}{\partial V} N \ln V + \dots\right]_{T,N}$
met '...' alle termen die niet van V afhangen. Het resultaat is de ideale gaswet
$$p = \frac{NkT}{V}$$

b. De moleculaire verdelingsfunctie is

$$q_V = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\varepsilon_n/kT} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+1/2)h\nu/kT} = e^{-h\nu/2kT} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\nu/kT}$$
$$e^{-h\nu/2kT} \sum_{n=0}^{\infty} \left(e^{-h\nu/kT}\right)^n = \frac{e^{-h\nu/2kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}} = \frac{e^{-\Theta_V/2T}}{1 - e^{-\Theta_V/T}} \text{ (qed).}$$

Bij de een na laatste stap is gebruik gemaakt van een geometrische reeks (formuleblad).

c. De fractie is de kans op een molecuul in vibratie toestand n, en dat is $f_n = \frac{e^{-\varepsilon_n/kT}}{q_V}$.

Invullen van $\varepsilon_n = (n + \frac{1}{2})h\nu$ en de uitdrukking voor q_V levert de gezochte uitdrukking op.

d. Substitueer $y = e^{-\Theta_V/T}$ zodat $f_n = y^n(1 - y) = y^n - y^{n+1}$. Op het maximum van de functie geldt $df_n/dy = 0$. (In feite is het maximum gegeven door $df_n/dT = 0$. Dat is weer te schrijven als $df_n/dT = df_n/dy \times dy/dT = 0$. Hier voldoet $df_n/dy = 0$ als fysische oplossing.) De differentiatie levert $df_n/dy = ny^{n-1} - (n+1)y^n = 0$. Delen door y^{n-1} levert de vergelijking $n - (n+1)y = 0$ met de oplossing $y = \frac{n}{n+1}$. Invullen van $y = e^{-\Theta_V/T}$ levert de gezochte temperatuur waarbij de fractie moleculen in toestand n een maximum heeft, dus we kunnen een subscript n toevoegen aan T. (Dat is een kwestie van notatie).

e. Begin bij n=1. Bij zeer lage temperatuur is de fractie $f_1 \approx 0$. De fractie neemt toe met toenemende temperatuur, maar gaat weer afnemen zodra de temperatuur zo hoog wordt dat ook hogere (n>1) vibratie toestanden worden aangeslagen. Dus bij hogere temperatuur neemt de fractie weer af. Voor n=2 geldt hetzelfde, maar bij hogere temperatuur dan voor n=1. Voor steeds grotere n is er een steeds hogere temperatuur waarbij de fractie maximaal is.

[voor de liefhebbers: bij $n \gg 1$ geldt $\ln\left(\frac{n+1}{n}\right) = \ln\left(1 + \frac{1}{n}\right) \approx 1/n$ (Taylor reeks), zodat $T_{n \gg 1} = \Theta_V / \ln\left(\frac{n+1}{n}\right) \approx n\Theta_V$ en dus bij $n \gg 1$ liggen de maxima als functie van T precies Θ_V uit elkaar voor opeenvolgende n.]

Voor $n=0$ is de fractie $f_0 = (1 - e^{-\Theta_v/T})$ maximaal voor $T=0$ (namelijk 1), en continu dalend met de temperatuur. Het is verdedigbaar om f_0 ($T=0$) een maximum te noemen (en dat levert ook punten op), hoewel het dat formeel wiskundig niet is, want de functie f_0 is niet gedefinieerd bij $T < 0$. Dat argument levert ook punten op.

f. Vóór mengen geldt

$$Q_{\text{voor}} = Q_1 Q_2 = \frac{V_1^{N_1}}{\Lambda_1^{3N_1} N_1!} q_{\text{int},1}^{N_1} \frac{V_2^{N_2}}{\Lambda_2^{3N_2} N_2!} q_{\text{int},2}^{N_2} = \frac{V_1^{N_1} V_2^{N_2}}{\Lambda_1^{3N_1} \Lambda_2^{3N_2} N_1! N_2!} q_{\text{int},1}^{N_1} q_{\text{int},2}^{N_2}$$

Hier is q_{int} de interne verdelingsfunctie: voor de twee-atomige moleculen is $q_{\text{int}} = q_R q_V g_0 e^{-\epsilon_{e0}/kT}$, en voor de éénatomige $q_{\text{int}} = g_0 e^{-\epsilon_{e0}/kT}$. In beide gevallen verandert q_{int} niet bij menging.

Na mengen geldt $V_1 = V_2 = V_1 + V_2$ en

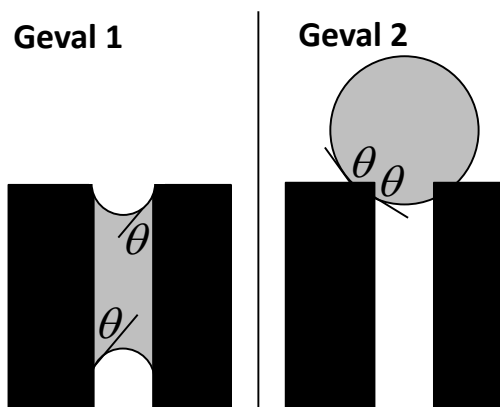
$$Q_{\text{na}} = (Q_1 Q_2)_{\text{na}} = \frac{(V_1 + V_2)^{N_1} (V_1 + V_2)^{N_2}}{\Lambda_1^{3N_1} \Lambda_2^{3N_2} N_1! N_2!} q_{\text{int},1}^{N_1} q_{\text{int},2}^{N_2}$$

Het verschil in entropie is $\Delta S = k \ln \frac{Q_{\text{na}}}{Q_{\text{voor}}} = k \left(N_1 \ln \left(1 + \frac{V_2}{V_1} \right) + N_2 \ln \left(1 + \frac{V_1}{V_2} \right) \right)$.

Mengen vindt spontaan plaats want $\Delta S > 0$ voor $V_1, V_2 > 0$.

Onderdeel vloeistoffen

2a. Overal moet de druppel dezelfde kromtestraal hebben en hetzelfde teken van de kromming: overal hol of overal bol aan de waterkant van het grensvlak. Anders is het drukverschil tussen de atmosfeer en de binnenkant van de druppel niet overal gelijk, wat overeenkomt met verschillen in druk binnen de waterfase en daardoor gebrek aan mechanisch evenwicht. In dit licht gaat geval 1 naar een situatie waar de



druppel geheel in de porie is en aan beide kanten aan de binnenkant bol staat en in geval 2 wordt een bolvormige druppel gevormd aan de uitgang van de porie, een bol die alleen aan de rand van de porie wordt onderbroken door vast materiaal.

2b. Het Laplace-drukverschil wordt in geval 1 gegeven door

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} = \frac{2\gamma}{\sqrt{2}r} = \frac{2(0,073 \text{ N/m})}{\sqrt{2}(1,00 \times 10^{-6} \text{ m})} = 1,03 \times 10^5 \text{ Pa} = 1,02 \text{ atm}$$

2c. In geval 2 is verdamping thermodynamisch gezien gunstiger dan in geval 1. Vergeleken met de atmosferische druk wordt de druk in de waterfase in geval 2 verhoogd vanwege het Laplace-drukverschil over het water-lucht grensvlak, terwijl in geval 1 de druk wordt verlaagd in de waterfase. Consequentie is dat de chemische potentiaal van water in de druppel wordt verhoogd in geval 2 en verlaagd in geval 1. Daarmee wordt ook de chemische potentiaal van water in een dampfase die in evenwicht zou zijn met de druppel verhoogd in geval 2 en verlaagd in geval 1, wat volgens de Gibbs-Kelvin vergelijking overeenkomt met een hogere evenwichts-dampdruk van de druppel in geval 2 dan in geval 1. In geval 2 is de evenwichts-dampdruk groter dan overeenkomt met 100% luchtvochtigheid en zal de druppel verdampen, terwijl in geval 1 de evenwichts-dampdruk lager is dan overeenkomt met 100% luchtvochtigheid en de druppel zal dan niet verdampen maar groeien, zogenaamde capillaire condensatie.

3a. Iedere elektrische lading wordt afgeschermd door een tegengeladen ionenwolk, waarmee de dracht van de elektrische wisselwerkingen wordt verkort en beperkt tot een afstand in de orde van de Debye-lengte, $1/\kappa$.

$$3b. \quad -\frac{U}{k_B T} = \frac{\lambda}{r} \exp(-\kappa r)$$

Men kan rekenen aan de hand van de gegeven waarde van λ (de zogenaamde Bjerrum-lengte), via $\kappa = \sqrt{8\pi n_0}$, of men kan zich realiseren dat κ gelijk is aan de reciproke Debye-lengte:

$$\kappa = \sqrt{8\pi n_0 \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T}} = \sqrt{\frac{2e^2 n_0}{\epsilon_0\epsilon_r k_B T}}$$

Hoe dan ook vindt men in principe

$$\kappa = \sqrt{\frac{2(1,6 \times 10^{-19} \text{ C})^2 \left(\frac{0,100 \text{ mol}}{\text{L}} \cdot \frac{1000 \text{ L}}{\text{m}^3} \cdot \frac{6,02 \times 10^{23}}{\text{mol}} \right)}{(9 \times 10^{-12} \text{ CV}^{-1}\text{m}^{-1})(80)(1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K})(298 \text{ K})}} = 1,03 \times 10^9 \text{ m}^{-1}$$

$$\frac{\lambda}{r} \exp(-\kappa r) = \frac{0,7 \text{ nm}}{2 \text{ nm}} \exp\left(- (1,03 \times 10^9 \text{ m}^{-1})(2,0 \times 10^{-9} \text{ m})\right) = 0,045$$

3c. De opgeloste eiwitmoleculen zijn in evenwicht met de vaste fase van neergeslagen eiwit. De chemische potentiaal van de eiwitmoleculen in de neerslag is invariant, aangezien die fase een vaste samenstelling heeft. Daarmee zal ook de activiteit van de eiwitmoleculen in de oplossing onveranderd blijven wanneer zout wordt toegevoegd. Wat wel verandert is de activiteitscoëfficiënt van de opgeloste eiwitmoleculen; die neemt af, vanwege afscherming door de zoutoplossing. Aangezien activiteit gelijk is aan activiteitscoëfficiënt maal concentratie moet bij constante activiteit en afname van de activiteitscoëfficiënt de concentratie toenemen, anders is er geen evenwicht meer met de vaste fase.