

TENTAMEN VOORBLAD

CURSUS: Fysische Chemie 2
CURSUSCODE: SK-BFYCH
TENTAMEN: Deeltoets 1
TIJD: 15-12-2017 van 17.00u tot 19.30u
LENGTE: 2u30m (plus evt. 25m extra tijd=2u55)
PLAATS: Educatorium Alfa

BELANGRIJK

- Leg uw identiteitsbewijs (met foto) op tafel en laat het zien wanneer u het tentamen inlevert.
- Schrijf uw naam en studentnummer op elk antwoordvel.
- Doe de onderdelen "Thermodynamica" en "Vloeistoffen" bij voorkeur op verschillende vellen papier
- Wanneer u het tentamen inlevert mag u de toetsvragen meenemen (verschijnt later ook op BlackBoard)

SPECIFICITEITEN

- Deze toets telt mee voor 50% van het eindcijfer.
- Voor deze toets moet minimaal een 5,0 worden gescoord om herkansing te voorkomen. Om deel te mogen nemen aan het hertentamen, dient het eindcijfer van de cursus minimaal 4,0 te zijn.
- Het maximum aantal te behalen punten staat aangegeven tussen rechte haken na het nummer van iedere opgave: in totaal 100 voor thermodynamica en 100 voor vloeistoffen.
- Houd bij het beantwoorden van de vragen rekening met: Laat zien dat u de opgaven heeft begrepen en hoe u tot uw antwoorden komt en vergeet niet om goed te letten op de eenheden wanneer een opgave bestaat uit een berekening.

TOEGESTANE HULPMIDDELEN

Geen hulpmiddelen zijn toegestaan behalve een (eventueel grafische) rekenmachine en schrijfgerei.

VEEL SUCCES!

Examinatoren: Willem Kegel, Ben Ern 

ALGEMENE REGELS RONDOM EXAMINERING

- De eerste 30 minuten mag u de zaal niet verlaten; laatkomers worden tot 30 minuten na aanvang toegelaten.
- Alle elektronische apparatuur dient uitgeschakeld te zijn (dus ook mobiele telefoons), m.u.v. apparatuur die door de examinerator is toegestaan.
- Uw jas en gesloten tas legt u op de grond.
- Steek uw hand op als u het toilet wilt bezoeken; 1 persoon per keer. Leg uw uitgeschakelde telefoon zichtbaar op tafel voor u gaat.
- Steek uw hand op als u een vraag hebt over het tentamen, of b.v. extra papier nodig hebt.
- Het niet opvolgen van de aanwijzingen van de examinerator of de surveillant kan leiden tot uitsluiting van het tentamen.
- Bij het vermoeden van fraude wordt het tentamen terstond in genomen. De examinerator handelt conform het Onderwijs- en Examen Reglement (OER) en verwittigt binnen 1 werkdag schriftelijk de Kamer van de Examencommissie en de onderwijsmanager.
- Na de uitslag kunt u bij de examinerator een verzoek om inzage indienen. Mogelijk wordt er een collectief inzagemoment georganiseerd.

Onderdeel thermodynamica

1a. [15] Bewijs de thermodynamische relatie $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$. Gegeven

$$dU = TdS - pdV, \text{ en } G = U - TS + pV.$$

1b. [25] Laat zien door gebruik te maken van de randvoorwaarde $dS(p, T) = 0$ dat voor een adiabatische ('isentropische') expansie of compressie van 1 mol

ideaal gas met $pV = RT$ geldt $\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{C_p/R}$. Gegeven dat voor een

'nette' functie $z(x, y)$ geldt $z(x, y) = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$. Verder is

gegeven dat $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}$. Hint: maak gebruik van de

thermodynamische relatie onder 1a, ook als je die niet hebt kunnen afleiden.

1c. [10] Waarom lopen bij een Carnot cyclus van een eenatomig ideaal gas de adiabatische lijnen in het p-V vlak stijler dan de isotherme lijnen? Gegeven voor een mol eenatomig ideaal gas $C_p = 5R/2$.

2. Een zuiver oplosmiddel heeft een kookpunt T_b^* bij een druk van 1 atmosfeer. Toevoeging van een tweede component in lage concentratie dat zich alleen in de vloeistof (en niet in de damp) bevindt doet het kookpunt verschuiven naar temperatuur T_b . Gegeven de chemische potentiaal van het oplosmiddel $\mu_1(T, p, x_1) = \mu_1^*(T, p) + RT \ln x_1$ met x_1 de molfractie van het oplosmiddel.

Verder is gegeven dat $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_p = -s_i$, met s_i de partieel molaire entropie van component i .

2a. [10] Laat zien dat het nieuwe kookpunt gegeven is door

$$T_b = T_b^* - \frac{R(T_b^*)^2 \ln x_1}{\Delta h_1^{vap}}$$
. Hier is Δh_i^{vap} de verdampingsenthalpie van component i , gegeven door $\Delta h_i^{vap} = h_i^g - h_i^{liq} = T_b^* \Delta s_i^{vap}$ met $\Delta s_i^{vap} = s_i^g - s_i^{liq}$. De superscripten verwijzen naar de gas (g) en vloeistof (liq) toestand. Is het kookpunt verhoogd of verlaagd ten opzichte van dat van het zuivere oplosmiddel? Of blijft het gelijk?

2b. [10] De tweede component blijkt dimeren te vormen volgens $2A \rightleftharpoons A_2$ met

evenwichtsconstante $K = \frac{x_{A_2}}{x_A^2}$. Hier zijn x_{A_2} en x_A de molfracties dimeer en monomeer in de oplossing. Beredeneer dat de uitdrukking voor de kookpuntsverandering bij lage concentraties van de tweede component gelijk is aan die onder **2a**.

2c. [20] Laat zien dat in termen van totale molfractie van de tweede component x_A^{tot} , en bij $x_A^{\text{tot}} \ll 1$, het nieuwe kookpunt gegeven is

door
$$T_b = T_b^* + \frac{R(T_b^*)^2 x_A (1 + K x_A)}{\Delta h_1^{vap}}, \text{ met } x_A = \frac{1}{4K} \left(\sqrt{1 + 8K x_A^{\text{tot}}} - 1 \right).$$
 Verder

is gegeven voor $x \ll 1$ de Taylor expansie $\ln(1-x) \approx -x$.

2d. [10] Geef uitdrukkingen voor T_b als functie van x_A^{tot} (en nog steeds bij $x_A^{\text{tot}} \ll 1$) als $K x_A^{\text{tot}} \ll 1$ en als $K x_A^{\text{tot}} \gg 1$. Gegeven de Taylor expansie

voor $x \ll 1$: $\sqrt{1+x} \approx 1 + \frac{x}{2}$. Geef een interpretatie van het resultaat.

Onderdeel vloeistoffen

- 3.** De druk van 1,00 mol cyclohexaan in 3,00 dm³ is 10,11 atm bij 440 K en 11,82 atm bij 500 K. In beide gevallen is er slechts 1 fase.

3a. [15] Bereken de tweede viriaalcoëfficiënt bij beide temperaturen.

3b. [15] Gebruik de viriaalcoëfficiënten berekend in **3a** om de Van der Waals constanten a en b te berekenen. Ga er vanuit dat de 2^e viriaalcoëfficiënt gelijk is aan $b - a/(RT)$.

*Geen antwoord voor **3a** ? Ga uit van $-1,8 \times 10^{-3}$ en $-1,5 \times 10^{-3}$, in SI eenheden.*

3c. [10] Gebruik de antwoorden uit **3b** om het kritische punt (druk, temperatuur, molair volume) te voorspellen.

*Geen antwoord voor **3a** ? Ga uit van $a=8$ en $b=4 \times 10^{-4}$, in SI eenheden.*

3d. [10] Stel dat bij 500 K het volume van 3,00 dm³ geleidelijk wordt verkleind. Zal de druk altijd blijven toenemen of kan de druk tijdens het comprimeren ook weer afnemen of constant blijven? Leg uit.

- 4.** Dampdrukken bij 32,5 °C zijn 46 kPa voor aceton, 40 kPa voor chloroform, en 34 kPa voor een equimolair mengsel van aceton en chloroform ($x = 1/2$).

4a. [10] Geef voor het mengsel de relaties waaraan de chemische potentialen voldoen bij vloeistof-damp evenwicht. Verklaar de symbolen.

4b. [10] Geef formules voor de partiële dampdrukken van de 2 stoffen boven het mengsel in termen van de interactieparameter w . Neem regulier menggedrag aan, verklaar de symbolen, maar geef geen afleiding.

4c. [15] Gebruik de uitkomst van **4b** om een uitdrukking te geven voor de totale dampdruk bij $x = 1/2$ en gebruik dit om w te berekenen uit de dampdrukken van mengsel en zuivere vloeistoffen.

4d. [15] Verwacht je dat de vloeistoffen bij 32,5 °C ontmengen? Leg uit. Maak zonodig een berekening of een schets. Geef een algemeen antwoord als je je niet kunt uitspreken over het specifieke geval.

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

$$\bullet \frac{1}{1+x} = 1 - x + x^2 - \dots$$

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

$$\bullet e^x = 1 + x + \frac{1}{2}x^2 + \dots$$

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

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:

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

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

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

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

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

Debye-lengte (1:1 electrolyt):

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

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:

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

Delftse 15 Dec 2017 Th

1a) $dG = -SdT + Vdp \Rightarrow$ Maxwell relatie $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

1b) $dS(p,T)=0 = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT$

$= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp + \frac{C_p}{T} dT$ [1] uit (a) + gegeven $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}$

Ideaal gas $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{p}\right)_p = \frac{R}{p}$

Invullen in [1]: $R \frac{dp}{p} = C_p \frac{dT}{T}$

Integreer p_1, p_2 en $T_1, T_2 \rightarrow \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = \frac{C_p}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} \Rightarrow \boxed{\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{C_p/R}}$
(via $\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{C_p}{R} \ln \frac{T_2}{T_1}$)

1c.) Invullen $\frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{p_1 V_1}$ bij resultaat onder 1b levert

$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{p_2 V_2}{p_1 V_1}\right)^{C_p/R} \rightarrow \frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\frac{C_p/R}{1-C_p/R}} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{-5/3}$
als $C_p = \frac{5R}{2}$

Nu bij adiabaat geldt $p \propto \frac{1}{V^{5/3}}$

vergelijk isothermen $p \propto \frac{1}{V}$

$\rightarrow$ adiabaat loopt stijler in pV vlak



2a. Zie dictaat 2017-18 p. 38-39. Kooldpunt is verhoogd want $\Delta S_1^{\text{van}}, \Delta h_1^{\text{vap}} \neq 0$ EN $X_1 < 1$

$$\text{Dus } \frac{RT_b^*{}^2 \ln X_1}{\Delta h_{\text{vap}}} < 0$$

2b. Het dimerisatie-nummer bepaalt de waarde van $X_1 = 1 - X_A - X_{A_2}$, ~~van~~ de volgorde bij 2a is nog steeds correct (hoewel niet operationeel handig).

2c. Invullen $X_1 = 1 - X_A - X_{A_2}$ | $X_1 = 1 - X_A(1 + kX_A)$
 $k = \frac{X_{A_2}}{X_A^2}$ dus $X_{A_2} = kX_A^2$ | $\ln X_1 \approx -X_A(1 + kX_A)$ (Taylor)
 En dus $T_b = T_b^* + \frac{RT_b^*{}^2 X_A(1 + kX_A)}{\Delta h_{\text{vap}}}$

X_A via massa behoud: $X_A^{\text{tot}} = X_A + 2X_{A_2}$
 $= X_A + 2kX_A^2$

Oplossen $2kX_A^2 + X_A - X_A^{\text{tot}} = 0$ | $X_A = \frac{-1 \pm \sqrt{1 + 8kX_A^{\text{tot}}}}{4k}$

(alleen $X_A > 0$ voldoet)

en dus $X_A = \frac{1}{4k}(\sqrt{1 + 8kX_A^{\text{tot}}} - 1)$ goed.

2d) Als $kX_A^{\text{tot}} \ll 1$ dan is ook $8kX_A^{\text{tot}} \ll 1$ en $\sqrt{1 + 8kX_A^{\text{tot}}} \approx 1 + 4kX_A^{\text{tot}}$
 $\rightarrow X_A \approx X_A^{\text{tot}}$ EN $1 + kX_A \approx 1 \Rightarrow T_b = T_b^* + \frac{RT_b^*{}^2 X_A^{\text{tot}}}{\Delta h_{\text{vap}}}$ Alleen in monomeer vorm
 Als $kX_A^{\text{tot}} \gg 1$ dan is $\sqrt{1 + 8kX_A^{\text{tot}}} - 1 \approx \sqrt{8kX_A^{\text{tot}}}$ en $X_A(1 + kX_A) \approx kX_A^2$
 $\rightarrow T_b = T_b^* + \frac{RT_b^*{}^2 X_A^{\text{tot}}}{2\Delta h_{\text{vap}}} \rightarrow$ A in de vorm van dimeren dus factor 2 verschijnt

Onderdeel vloeistoffen

3a. $B = \left(\frac{Pv}{RT} - 1 \right) v$

$$B(440\text{K}) = \left(\frac{\left(10,11 \text{ atm} \frac{101325 \text{ Pa}}{\text{atm}} \right) \left(3,00 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right)}{\left(8,314 \text{ JK}^{-1} \text{mol}^{-1} \right) (440\text{K})} - 1 \right) \left(3,00 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right) = -4,80 \times 10^{-4} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$B(500\text{K}) = \left(\frac{\left(11,82 \text{ atm} \frac{101325 \text{ Pa}}{\text{atm}} \right) \left(3,00 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right)}{\left(8,314 \text{ JK}^{-1} \text{mol}^{-1} \right) (500\text{K})} - 1 \right) \left(3,00 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right) = -4,07 \times 10^{-4} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

3b. Gegeven $B_1 = b - \frac{a}{RT_1}$ en $B_2 = b - \frac{a}{RT_2}$ kunnen we a en b berekenen, bijv.:

$$B_1 - B_2 = \frac{a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \rightarrow \quad a = R \frac{B_1 - B_2}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \quad \text{en} \quad b = B_1 + \frac{a}{RT_1}$$

$$a = \left(8,314 \text{ JK}^{-1} \text{mol}^{-1} \right) \frac{(-4,80 + 4,07) \times 10^{-4} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}}{\frac{1}{500\text{K}} - \frac{1}{440\text{K}}} = 2,23 \text{ Jm}^3 \text{mol}^{-2}$$

[met de alternatieve gegevens: $a = 9,15 \text{ Jm}^3 \text{mol}^{-2}$]

$$b = -4,80 \times 10^{-4} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} + \frac{2,23 \text{ Jm}^3 \text{mol}^{-2}}{\left(8,314 \text{ JK}^{-1} \text{mol}^{-1} \right) (440\text{K})} = 1,30 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{mol}^{-1}$$

[met de alternatieve gegevens: $b = 7,01 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{mol}^{-1}$]

3c. $v_c = 3b = 3,90 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{mol}^{-1}$ [alt. geg.: $2,1 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{mol}^{-1}$]
]

$$T_c = \frac{8a}{27Rb} = \frac{8(2,23 \text{ Jm}^3 \text{mol}^{-2})}{27(8,314 \text{ JK}^{-1} \text{mol}^{-1})(1,30 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{mol}^{-1})} = 611\text{K} \quad [\text{alt. geg.: } 713\text{K}]$$

$$P_c = \frac{a}{27b^2} = \frac{2,23 \text{ Jm}^3 \text{mol}^{-2}}{27(1,30 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{mol}^{-1})^2} = 4,9 \times 10^6 \text{ Pa} \quad [\text{alt. geg.: } 18,3 \text{ atm}]$$

3d. 500 K is lager dan de kritische temperatuur en 3 liter per mol is hoger dan het kritische molair volume. Hieruit kunnen we concluderen dat het beschouwde systeem de gasfase is. Wanneer dit wordt samengeperst zal bij bepaalde hogere druk een vloeistoffase ontstaan. De druk blijft vervolgens constant terwijl de gasfase krimpt en de vloeistoffase groeit. Pas wanneer er geen gasfase meer overblijft stijgt de druk weer naarmate de vloeistoffase wordt gecomprimeerd.

- 4a. $\mu_{ac,liq} = \mu_{ac,vap}$
 $\mu_{ch,liq} = \mu_{ch,vap}$
 $\mu_{x,y}$ = chemische potential van stof x (ac = aceton, ch = chloroform) in fase y (liq = vloeistof, vap = damp).

4b.
$$P_{ac} = P_{ac}^0 x_{ac} \exp\left(\frac{w x_{ch}^2}{RT}\right)$$

$$P_{ch} = P_{ch}^0 x_{ch} \exp\left(\frac{w x_{ac}^2}{RT}\right)$$

P_A = bijdrage van stof A aan de totale dampdruk

P_A^0 = dampdruk van zuivere vloeistof van stof A

x_A = molfractie van stof A

w = netto interactieparameter, zie formuleblad

4c.
$$P_{tot} = P_{ac} + P_{ch} = P_{ac}^0 x_{ac} \exp\left(\frac{w x_{ch}^2}{RT}\right) + P_{ch}^0 x_{ch} \exp\left(\frac{w x_{ac}^2}{RT}\right)$$

$$P_{tot} = P_{ac}^0 \frac{1}{2} \exp\left(\frac{w \left(\frac{1}{2}\right)^2}{RT}\right) + P_{ch}^0 \frac{1}{2} \exp\left(\frac{w \left(\frac{1}{2}\right)^2}{RT}\right) = \frac{P_{ac}^0 + P_{ch}^0}{2} \exp\left(\frac{w \left(\frac{1}{2}\right)^2}{RT}\right)$$

$$w = 4RT \ln \frac{P_{tot}}{\frac{P_{ac}^0 + P_{ch}^0}{2}} = 4(8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(305,5 \text{ K}) \ln \frac{34 \text{ kPa}}{\frac{46 \text{ kPa} + 40 \text{ kPa}}{2}} = -2390 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

- 4d. Een negatieve netto interactieparameter betekent dat er voor fasescheiding geen enthalpische aanleiding is. Ook entropisch is fasescheiding ongunstig. De stoffen blijven op basis van deze gegevens gemengd. Dit valt ook te verwachten uit het feit dat de dampdruk van het mengsel lager is dan die van de zuivere stoffen; dit geeft aan dat de ongelijke deeltjes op zo'n manier met elkaar wisselwerken dat dit gunstig is voor mengen en voor verblijf in de vloeistoffase, met een verschuiving van het vloeistof-damp evenwicht tot gevolg ten gunste van de vloeistoffase.

TENTAMEN VOORBLAD

CURSUS: Fysische Chemie 2
CURSUSCODE: SK-BFYCH
TENTAMEN: Deeltoets 2
TIJD: 02-02-2018 van 13.30u tot 16.30u
LENGTE: 2u30m (plus evt. 25m extra tijd=2u55)
PLAATS: Beatrixgebouw, 7^e verdieping

BELANGRIJK

- Leg uw identiteitsbewijs (met foto) op tafel en laat het zien wanneer u het tentamen inlevert.
- Schrijf uw naam en studentnummer op elk antwoordvel.
- Doe de onderdelen "Thermodynamica" en "Vloeistoffen" bij voorkeur op verschillende vellen papier.
- Wanneer u het tentamen inlevert mag u de toetsvragen meenemen (verschijnt later ook op BlackBoard).

SPECIFICITEITEN

- Deze toets telt mee voor 50% van het eindcijfer.
- Voor deze toets moet minimaal een 5,0 worden gescoord om herkansing te voorkomen. Om deel te mogen nemen aan het hertentamen, dient het eindcijfer van de cursus minimaal 4,0 en maximaal 5,0 te zijn (eindcijfers van 5,1-5,4 worden als 5,0 geregistreerd).
- Het maximum aantal te behalen punten staat aangegeven tussen rechte haken na het nummer van iedere opgave: in totaal 100 voor thermodynamica en 100 voor vloeistoffen.
- Houd bij het beantwoorden van de vragen rekening met: Laat zien dat u de opgaven heeft begrepen en hoe u tot uw antwoorden komt en vergeet niet om goed te letten op de eenheden wanneer een opgave bestaat uit een berekening.

TOEGESTANE HULPMIDDELEN

Geen hulpmiddelen zijn toegestaan behalve een (eventueel grafische) rekenmachine en schrijfgerei.

VEEL SUCCES!

Examinatoren: Willem Kegel, Ben Ern 

ALGEMENE REGELS RONDOM EXAMINERING

- De eerste 30 minuten mag u de zaal niet verlaten; laatkomers worden tot 30 minuten na aanvang toegelaten.
- Alle elektronische apparatuur dient uitgeschakeld te zijn (dus ook mobiele telefoons), m.u.v. apparatuur die door de examinerator is toegestaan.
- Uw jas en gesloten tas legt u op de grond.
- Steek uw hand op als u het toilet wilt bezoeken; 1 persoon per keer. Leg uw uitgeschakelde telefoon zichtbaar op tafel voor u gaat.
- Steek uw hand op als u een vraag hebt over het tentamen, of b.v. extra papier nodig hebt.
- Het niet opvolgen van de aanwijzingen van de examinerator of de surveillant kan leiden tot uitsluiting van het tentamen.
- Bij het vermoeden van fraude wordt het tentamen terstond in genomen. De examinerator handelt conform het Onderwijs- en Examen Reglement (OER) en verwittigt binnen 1 werkdag schriftelijk de Kamer van de Examencommissie en de onderwijsmanager.
- Na de uitslag kunt u bij de examinerator een verzoek om inzage indienen. Mogelijk wordt er een collectief inzagemoment georganiseerd.

Onderdeel statistische thermodynamica

1. Beschouw een zeer verdund systeem van N één-atomige deeltjes die bewegen op een ring met omtrek L (een ééndimensionaal gas). De translatie energienivo's van deze atomen zijn gegeven door

$$\varepsilon_n = \frac{h^2 n^2}{2mL^2} \quad n=0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

met m de massa van een atoom en h de constante van Planck.

- a. [20] Laat zien dat onder bepaalde voorwaarden de toestandssom van het systeem geschreven kan worden als

$$Q = \frac{L^N}{\Lambda^N N!} \quad \text{met} \quad \Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}}$$

Geef aan welke aannames je hebt gemaakt.

- b. [20] De (infinitesimale) verandering van de Helmholtz vrije energie van het systeem is gegeven door

$$dA = -SdT - pdL + \mu dN$$

Bereken de druk p van het systeem en geef een interpretatie van het resultaat in termen van de ideale gaswet.

- c. [20] Bereken de interne energie U van het systeem en geef een interpretatie van het resultaat in termen van het equipartitie theorema.
- d. [20] Leid een uitdrukking af voor de fractie moleculen in aangeslagen translatie-toestanden in dit 1-dimensionale systeem.
- e. [20] De ring wordt vergroot (systeem 'expandeert') van L naar $2L$ bij constante temperatuur en aantal atomen. Bereken het verschil in entropie tussen de 'geëxpandeerde' toestand en de begin-toestand.

Equations for statistical thermodynamics

Standard integral $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$

Geometrical series $\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x} \quad (x < 1)$

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

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

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

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

Independent particles

Distinguishable: $Q = q^N$

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

$$q = \sum_{i(\text{states})} e^{-\varepsilon_i / kT} = \sum_{j(\text{levels})} g_j e^{-\varepsilon_j / kT}$$

Onderdeel vloeistoffen

In onderstaande opgaven is het onvoldoende om alleen maar een correct numeriek antwoord te produceren. Even belangrijk is uw uitleg van de gevolgde aanpak.

- 2.[40] De kortste afstand tussen negatief geladen fosfaatgroepen op complementaire strengen van een dubbele helix van DNA is ~ 2 nm. De dubbele helix die aanwezig is onder fysiologische zoutcondities (0,15 M NaCl) valt uit elkaar in twee losse strengen in gedemineraliseerd water (10^{-7} M H^+ , 10^{-7} M OH^-): de geladen strengen stoten elkaar af en de relatief zwakke bindingen tussen de strengen worden verbroken.

Verklaar het effect van zoutconcentratie op de stabiliteit van de dubbele helix. Betrek in uw antwoord berekeningen van de Debye-lengte en een schets van elektrische potentiaal versus afstand. Laat zien met welke gegevens u rekent, inclusief eenheden. De diëlektrische constante van water is 80 bij 20 °C.

- 3.[20] Schat de oppervlaktespanning van aceton (0,784 g/mL, 58,08 g/mol) op basis van de verdampingsenergie: 28,8 kJ/mol bij 1,00 atm en 25 °C. Neem aan dat moleculen 10 naaste burens hebben binnen de vloeistof en 8 naaste burens aan het oppervlak. Neem aan dat naaste burens zich op een evenwichtsafstand van elkaar bevinden. Er zijn $N^{2/3}$ deeltjes aan ieder vlak van een kubus die N deeltjes bevat.

4. Een meettechniek om te bepalen hoe breed de poriën zijn in een poreus materiaal is gebaseerd op de verlaging van het smeltpunt van ijs in de poriën. Beschouw een porie met daarin een bolvormig ijskristal met een straal van 5 nm in evenwicht met vloeibaar water. Het grensvlak tussen ijs en vloeibaar water heeft een spanning van 0,032 N/m en dankzij de kromming van het ijsoppervlak is de druk in het ijs (18,0 g/mol, 0,92 g/mL) hoger dan in de vloeibare fase, waarin we 1 atm aannemen.

- a.[20] Bereken hoeveel hoger (1) de druk en (2) de chemische potentiaal van de watermoleculen zijn in de ijsfase vergeleken met de vloeibare fase. Hint: dit is een van de stappen van de afleiding van de Gibbs-Kelvin vergelijking.
- b.[20] Bereken het smeltpunt van het ijskristal op basis van de smeltentropie, $\Delta S = 22 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, en uw antwoord op 4a (als u daar geen antwoord vond, ga dan uit van 220 J/mol voor $\Delta\mu$). Maak een schets van chemische potentiaal versus temperatuur in vloeistof, macroscopisch ijs en in het nanokristal. Verwaarloos de T -afhankelijkheden van de oppervlakte-spanning(en) en van ΔS .

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:

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

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

2. Van der Waals-vergelijking:

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

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

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

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:

$$\Pi = RT \left[\frac{c_2}{M_2} + A_2 c_2^2 + \dots \right] \quad \text{met} \quad A_2 = \frac{\frac{1}{2} - \chi}{\rho_2^2 v_0^2}$$

3. THERMODYNAMICA

- Eerste hoofdwet: $dU = \delta q + \delta w$
- Tweede hoofdwet: $dq_{rev} = T ds$
- Legendre-transformaties:
 - Enthalpie: $H = U + PV$
 - Helmholtz vrije energie: $A = U - TS$
 - Gibbs vrije energie: $G = H - TS$

Energie: $1 \text{ J} = 1 \text{ Nm} = 1 \text{ VC}$

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

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:

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

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

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

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

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

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:

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

Onderdeel statistische thermodynamica

1a.

$$q = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{-\varepsilon_n/kT} = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha n^2} \text{ met } \alpha = \frac{h^2}{2mL^2kT}$$

Aangenomen dat het verschil tussen opeenvolgende translatie energienivo's $\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n \ll kT$, dan kunnen we de som vervangen door een integraal:

$$q = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha n^2} \approx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha n^2} dn = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = \frac{\sqrt{2\pi mkT}}{h} L = \frac{L}{\Lambda}$$

Als verder geldt dat de deeltjes ononderscheidbaar zijn en het aantal beschikbare toestanden veel groter dan N dan geldt $Q = \frac{q^N}{N!} = \frac{L^N}{\Lambda^N N!}$. qed

$$\mathbf{1b.} \quad p = -\left(\frac{\partial A}{\partial L}\right)_{N,T} = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial L}\right)_{N,T} = kT \frac{\partial}{\partial L} (N \ln L + \dots) = \frac{NkT}{L}$$

Hier betekent “...” termen die niet van L afhangen. Het resultaat $p=NkT/L$ lijkt op de ideale gaswet $p=NkT/V$. In 1 dimensie is het volume vervangen door de lengte L van het systeem. [Voor de liefhebbers: de druk p in 1 dimensie heeft de eenheid energie/lengte, dus is effectief een kracht.]

1c. $U = kT^2 \frac{\partial \ln Q}{\partial T} = \frac{1}{2} NkT$. Afleiding is analoog aan een 3-dimensionaal ideaal gas; zie handout met als resultaat (in 3D) $U = (3/2)NkT$. Dit is een manifestatie van het equipartitie-theorema: in de klassieke limiet levert elke vrijheidsgraad $kT/2$ per deeltje op. Met 1 dimensionale translatie is er 1 vrijheidsgraad dus $NkT/2$ voor N deeltjes.

1d. Kans op deeltje in aangeslagen toestand = (1 – kans op deeltje in de grondtoestand) met andere woorden:

$P(n > 0) = 1 - P(n = 0) = 1 - \frac{e^{-\varepsilon_{n=0}/kT}}{q} = 1 - \frac{1}{q} = 1 - \frac{\Lambda}{L}$. In het algemeen is $L \gg \Lambda$ dus met verwaarloosbare fout geldt $P(n>0)=1$.

1e. $A=U-TS$ en dus $S = \frac{-A}{T} + \frac{U}{T} = k \ln Q + \frac{U}{T}$. De interne energie hangt alleen van N en

T af en die blijven constant, zodat $\Delta S = k \ln \frac{Q_2}{Q_1} = k \ln \frac{[(2L)^N / \Lambda^N N!]}{[L^N / \Lambda^N N!]} = Nk \ln 2$. Dus entropie neemt toe bij expansie in 1 dimensie, zoals te verwachten.

Onderdeel vloeistoffen

2. De Debye-lengte is groter in gedemineraliseerd water,

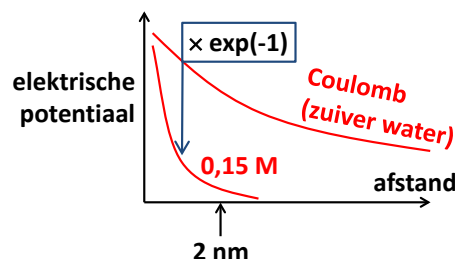
$$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k T}{2 e^2 n}} = \sqrt{\frac{(9 \times 10^{-12} \text{ CV}^{-1} \text{ m}^{-1})(80)(1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1})(293 \text{ K})}{2(1,6 \times 10^{-19} \text{ C})^2 \times \frac{10^{-7} \text{ mol}}{10^{-3} \text{ m}^3} \times \frac{6,02 \times 10^{23}}{\text{mol}}}} = 1,0 \text{ } \mu\text{m},$$

dan in fysiologische zoutoplossing,

$$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k T}{2 e^2 n}} = \sqrt{\frac{(9 \times 10^{-12} \text{ CV}^{-1} \text{ m}^{-1})(80)(1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1})(293 \text{ K})}{2(1,6 \times 10^{-19} \text{ C})^2 \times \frac{0,15 \text{ mol}}{10^{-3} \text{ m}^3} \times \frac{6,02 \times 10^{23}}{\text{mol}}}} = 0,79 \text{ nm}.$$

Vanwege de sterkere afscherming van ladingen door een tegengeladen ionenwolk in fysiologische zoutoplossing is de afstand waarover de lading op een fosfaatgroep de elektrische potentiaal verhoogt veel korter dan in gedemineraliseerd water. Op 2 nm afstand ondervindt

een tweede fosfaatgroep op de complementaire DNA keten nauwelijks nog enige elektrische interactie, terwijl in gedemineraliseerd water er op de lengteschaal van enkele nanometers nauwelijks enige afscherming van ladingen plaatsvindt: de interactie wordt bij benadering gegeven door de Coulomb vergelijking, terwijl bij 0,15 M NaCl de interactie zwakker is met een factor $\exp(-\kappa r) < 0,1$.



3. Bij verdamping gaan 5 contacten per molecule verloren, zodat de verdampingsenthalpie overeenkomt met 5 maal het aantal moleculen keer de interactie-energie per contact:

$$\epsilon = \frac{28,8 \times 10^3 \text{ J}}{5 \times 6,02 \times 10^{23}} = 9,6 \times 10^{-21} \text{ J}$$

Het aantal moleculen per vierkante meter is vloeistofoppervlak is:

$$\left[(1 \text{ m}^3) \times \frac{794 \text{ kg}}{\text{m}^3} \times \frac{1000 \text{ mol}}{58,08 \text{ kg}} \times \frac{6,022 \times 10^{23}}{\text{mol}} \right]^{2/3} = 4,1 \times 10^{18}$$

Wanneer het vloeistofoppervlak wordt vergroot gaat per molecule 1 contact met naaste burens verloren (van 10 contacten per 2 moleculen gaat men naar 8 contacten per 2 moleculen: $5 - 4 = 1$). Daarmee is de oppervlaktespanning:

$$\gamma = (4,1 \times 10^{18} \text{ m}^{-2})(9,6 \times 10^{-21} \text{ J}) = 0,039 \text{ N/m}$$

In werkelijkheid is de gemeten oppervlaktespanning wat lager maar wel van dezelfde orde van grootte: 0,025 N/m.

- 4a. De druktoename is gelijk aan het Laplacedrukverschil over het gekromde grensvlak:

$$\Delta P = 2\gamma/r = \frac{2(0,032 \text{ N/m})}{5 \times 10^{-9} \text{ N/m}} = 126 \text{ atm},$$

met r de kromtestraal het ijskristal.

Wanneer de druk toeneemt van P_1 naar P_2 neemt de chemische potentiaal toe met

$$\Delta\mu_w = \int_{P_1}^{P_2} \frac{\partial\mu}{\partial P} dP = \int_{P_1}^{P_2} v dP$$

met v het molaire volume, waarvan de veronderstellen dat het constant is.

$\Delta\mu$ is gelijk aan:

$$\Delta\mu_{w,ijs-vloeist} = \frac{2\gamma}{r} v = \frac{2(0,032 \frac{N}{m})}{5 \times 10^{-9} m} \left[\frac{mL}{0,92 g} \times \frac{10^{-6} m^3}{mL} \times \frac{18,0 g}{mol} \right] = 250 J/mol$$

- 4b.** Bij het vriespunt (smeltpunt) moet de chemische potentiaal van de watermoleculen gelijk zijn in beide fasen. Bij 1 atm druk bevriest macroscopisch water bij 273 K:

$$\Delta\mu_{w,vloeist}^0 = \Delta\mu_{w,ijs}^0$$

Vanwege de druktoename geldt bij 273 K dat nu vloeistof de meest gunstige fase is:

$$\Delta\mu_{w,liq}^0 < \Delta\mu_{w,ijs}^0 + 250 J/mol$$

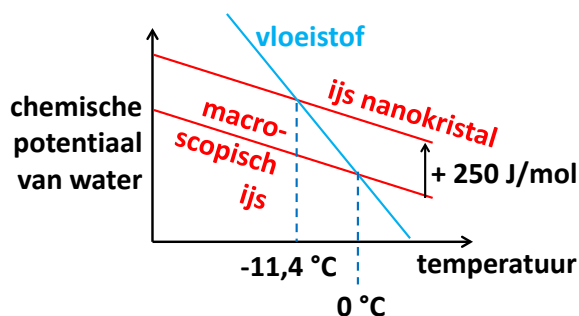
Pas bij lagere temperatuur zijn de chemische potentialen in vloeistofvorm en in ijsvorm weer aan elkaar gelijk, vanwege de verschillende temperatuursafhankelijkheden van de chemische potentiaal:

$$\frac{\partial\Delta\mu_{w,liq}^0}{\partial T} - \frac{\partial\Delta\mu_{w,ijs}^0}{\partial T} = \Delta S$$

Hieruit volgt het nieuwe vriespunt:

$$\Delta T = \frac{250 \frac{J}{mol}}{22 J K^{-1} mol^{-1}} = -11,4 ^\circ C$$

Deze voorspelling is van dezelfde orde van grootte als in experimenten.



Men kan zich aanvragen hoe goed alle gemaakte aannamen zijn, in het bijzonder de druk van 1 atm in de vloeistoffase, waarin men zou kunnen verwachten dat de druk ongelijk is aan de buitendruk, vanwege een Laplacedrukverschil; een druk in de vloeistof die ongelijk is aan 1 atm zou leiden tot verder verschil in chemische potentiaal tussen de twee fasen, aangezien ze verschillende dichtheden hebben.

Nabespreking van opgaven over “vloeistoffen” bij deoltoets 2 van SK-BFYCH op 2 februari 2018

Opgave 2.

- Velen maakten (grote) fouten in de berekening van de Debye-lengte, enigszins treurig gezien dat er meerdere keren aandacht hiervoor was op hoorcollege, werkcollege, checklist en aangezueb op BlackBoard bleek dat deze berekening voorkwam in vrijwel in alle deoltoetsen uit het verleden. De aanbeveling is om deze berekening te blijven oefenen, op z’n minst totdat men geen onfysische uitkomsten meer krijgt (in water zijn geen Debyelengten groter dan een micrometer of kleiner dan 0,1 nm mogelijk).
- Velen hadden geen goede schets, terwijl dit wel letterlijk een van de werkcollege-opgaven was. Velen produceerden hier een schets van de Lennard-Jones potentiaal, waardoor men 15 van de 40 punten misliep voor deze opgave: men had dan duidelijk essentiële aspecten van de hoofdstukken over wisselwerkingen en over elektrolytoplossingen niet begrepen.

Opgave 3.

- Dit was een combinatie van werkcollege opgaven uit de hoofdstukken over wisselwerkingen en elektrolytoplossingen. Voor zo’n 12 uit 20 punten volstond het aantonen dat men de grote lijn van de moleculaire oorsprong van oppervlaktespanning had begrepen, het allereerste dat voor dit hoofdstuk in hoorcollege, werkcollege en dictaat werd besproken.

Opgave 4a.

- (1) Wie had begrepen dat het gewoon een kwestie was van invullen van de uitdrukking voor het Laplacedrukverschil kon heel kort zijn met deze subopgave. Anderen schreven hier meer dan een pagina vol, wat helaas onbeloond bleef omdat geen correcte inzichten werden getoond.
- (2) De opgave was niet geheel zuiver geformuleerd. De bedoeling was een berekening van het effect van de verhoogde druk op de chemische potentiaal. Vanwege de ambiguïteit van de opgave zijn ook sommige andere interpretaties of zinvolle uitwerkingen goedgekeurd, waaronder de simpele verklaring dat het verschil nul moest zijn vanwege evenwicht tussen de twee fasen, niet wat met de opgave werd beoogd, maar desondanks goed gevonden.

Opgave 4b.

De bedoeling van deze opgave was dat het iets moeilijker zou zijn dan de rest, omdat men een niet eerder uitgevoerde berekening te doen kreeg op basis van de leerstof. De verandering van het smeltpunt hadden velen goed, omdat de eenheden al aangaven dat men de twee gegeven getallen op elkaar moest delen. Echter werd dit door velen onterecht geïnterpreteerd als het absolute smeltpunt of als een verhoging van het smeltpunt in plaats van een verlaging.

Alleen enkele studenten die over het sterkste inzicht in de thermodynamica beschikten waren in staat om foutloos de gevraagde schets te realiseren.