

Tentamen Statistische Thermodynamica LST & MST

Dinsdag 4 april 2017 - Universitair Sportcentrum - 13.00-16.00

- Vermeld duidelijk leesbaar op ieder ingeleverd vel **naam**, Leids en Delfts **studentnummer** en LST of MST.
- U mag alleen gebruik maken van een eenvoudige rekenmachine (geen **grafische** rekenmachine).
- Eindantwoorden alleen tellen niet. Een goede motivatie en/of berekening is altijd noodzakelijk.
- **Lever ook deze tentamenopgaven weer in!**

Dit tentamen bestaat uit acht opgaven:

- LST studenten maken opgave 1 t/m 7 plus opgave 8-LST.
 - MST studenten maken opgave 1 t/m 7 plus opgave 8-MST.
-

Vraag 1. Achtergronden van de Statistische Thermodynamica

De toestandssom is gegeven door een sommatie over de Boltzmann factor:

$$Z = \sum_i e^{-E_i/k_B T}.$$

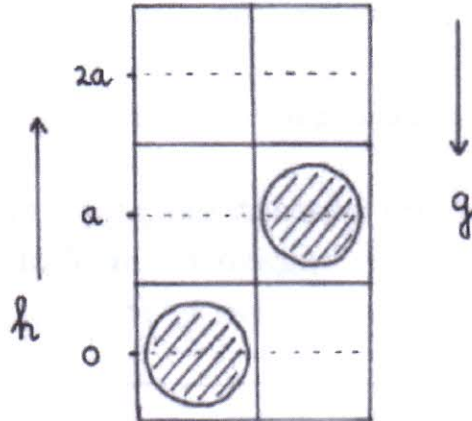
- Is de sommatie over i in de toestandssom over alle toestanden van het systeem, of alle toestanden van een molecuul, of alle energieniveaus van een molecuul, of alle energieniveaus van het systeem? Of is i simpelweg een dummy variabele?
- Hoe is de Helmholtz vrije energie F gerelateerd aan de toestandssom?

De Boltzmann factor kunnen we zien als een van de fundamentele ingrediënten van de Statistische Thermodynamica. Behalve als onderdeel van de toestandssom, zijn we de Boltzmann factor een aantal malen tegengekomen:

- Maxwell's snelheidsverdeling.
 - Barometrische hoogteverdeling van een ideaal gas.
 - Dichtheid van ionen rond een geladen oppervlak.
 - Dichtheid van moleculen rond een molecuul.
- Geef van elk van deze vier voorbeelden aan in welke vorm we de Boltzmann factor zijn tegengekomen (mag in woorden en/of formules) en geef aan welke energie in het geding is.
 - Wat is in het laatste van deze vier voorbeelden de aanname die wordt gemaakt zodat de Boltzmann factor een goede benadering is? Licht je antwoord toe.

Vraag 2. Toestandssom

We beschouwen een systeem van twee identieke moleculen ($N = 2$) op een tweedimensionaal rooster met 2×3 mogelijke posities in een zwaartekrachtsveld (zie figuur). Vanwege de repulsieve interactie kunnen de moleculen niet op dezelfde positie zitten. Er is géén attractieve interactie tussen de moleculen maar ieder molecuul bezit wel een energie $\varepsilon = m g h$ vanwege het zwaartekrachtsveld.



- Bepaal voor dit systeem een formule voor de toestandssom Z en herschrijf het resultaat in termen van $x = \exp(-m g a / k_B T)$.
- Bepaal (in termen van x) de volgende drie kansen:
 - P_2 = kans dat twee moleculen zich op hoogte $h = 0$ bevinden,
 - P_1 = kans dat één molecuul zich op hoogte $h = 0$ bevindt,
 - P_0 = kans dat er géén moleculen op hoogte $h = 0$ zitten.
- Voor (oneindig) hoge temperatuur, wat verwacht je dat de gemiddelde hoogte \bar{h} is van een molecuul in dit systeem? Licht je antwoord toe.

Vraag 3. Dubbellaag theorie

In het college hebben we de Debye-Hückel vergelijking opgelost voor een geladen vlakke plaat $\phi''(z) = \kappa^2 \phi(z)$ met als oplossing $\phi(z) = \phi_0 e^{-\kappa z}$ waarin

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\varepsilon k_B T}{4\pi \sum_i \rho_i (z_i e)^2} \right)^{1/2}.$$

- Bereken de waarde van κ^{-1} voor 0.02 M tweewaardig zout. [$k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K; $T = 298$ K; $\varepsilon = 8.9 \times 10^{-9}$ C²/(J m); $e = 1.6 \times 10^{-19}$ C; $N_A = 6.02 \times 10^{23}$ mol⁻¹].
- Uit de formule voor κ^{-1} halen we dat κ^{-1} afneemt als de hoeveelheid toegevoegd zout toeneemt. Geef een fysische interpretatie hiervoor.

Vraag 4. van der Waals model

De Helmholtz vrije energie is gedefinieerd als $F = U - TS$. Uit de fundamentele vergelijking halen we dat de differentiaalvorm voor de Helmholtz vrije energie wordt gegeven door:

$$dF = -S dT - p dV + \mu dN.$$

In het van der Waals model is de Helmholtz vrije energie gegeven als:

$$F_{\text{vdW}} = -N k_B T \ln \left(\frac{V - Nb}{N \Lambda^3} \right) - N k_B T - a \frac{N^2}{V},$$

waarbij de de Broglie golflengte $\Lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{1/2}$.

- Bepaal de toestandsvergelijking voor de druk p_{vdW} in het van der Waals model (herschrijf je antwoord in termen van de deeltjesdichtheid $\rho = N/V$).
- Hoe haal je in het algemeen uit de toestandsvergelijking (dus niet noodzakelijk de van der Waals toestandsvergelijking) de tweede viriaalcoëfficiënt B ?
- Gebruik de procedure geschetst in **b.** om te laten zien dat de door U gevonden toestandsvergelijking in **a.** leidt tot de volgende uitdrukking voor de tweede viriaalcoëfficiënt in het van der Waals model:

$$B_{\text{vdW}} = b - \frac{a}{k_B T}.$$

- Bepaal de chemische potentiaal van een *ideaal* gas.

Vraag 5. Energie in vloeistoffen en gassen

De viriaaluitdrukking voor de energie U (per volume) is gegeven door de volgende uitdrukking:

$$\frac{U}{V} = \frac{3}{2} \rho k_B T + 2\pi \rho^2 \int_0^\infty dr r^2 U(r) g(r).$$

- Wat is de fysische achtergrond van de eerste term in deze viriaaluitdrukking?

We zullen in het vervolg een model behandelen waarin we aannemen dat:

$$g(r) = \begin{cases} 0 & 0 < r < d \\ 1 & r > d \end{cases}$$

waarbij d de diameter is van het molecuul. Verder nemen we aan dat de interactiepotentiaal voor de interactie tussen moleculen wordt gegeven door de volgende vorm ($\varepsilon > 0$):

$$U(r) = \begin{cases} -\varepsilon & 0 < r < d \\ -\varepsilon \left(\frac{d}{r}\right)^2 \exp\left(-\frac{r}{d} + 1\right) & r > d \end{cases}$$

- De aantrekkende krachten worden in beschouwing genomen via de tweede term in de interactiepotentiaal. Worden ook de repulsieve krachten meegenomen in bovenstaand model voor de energie. Zo ja, op welke wijze?
- Bepaal nu voor deze interactiepotentiaal een formule voor de energie U (per volume).

Vraag 6. Waterige polymeeroplossing

We beschouwen N_p polymeren in een waterige oplossing bij constante temperatuur T en volume V . De polymeerconcentratie is dan $c_p = N_p/V$. Alle polymeren zijn even lang.

- a. Geef de viriaalreeks voor de osmotische druk Π .
- b. Geef aan onder welke experimentele omstandigheden de viriaalreeks géén goede benadering voor de osmotische druk meer is?
- c. We willen nagaan wat er gebeurt met de polymeeroplossing wanneer we de temperatuur veranderen. Onderscheid drie temperatuurregimes en beschrijf wat er gebeurt in ieder van de drie regimes met (1) de excluded volume parameter, (2) de oplosbaarheid van de polymeren, en (3) de Flory straal. Onderbouw je antwoorden zo veel mogelijk met formules.
- d. Beschrijf op welke manier de excluded volume parameter kan worden bepaald in een experiment.

We beschouwen nu een enkele polymeerketen. De vrije energie van de keten blijkt goed te kunnen worden beschreven door de volgende uitdrukking voor de vrije energie:

$$F(R) = F_0 + k_B T b^3 \frac{N^2}{R^3} + \frac{3}{2} k_B T \frac{R^2}{b^2 N}.$$

- e. Wat is de fysische achtergrond van deze vorm voor de vrije energie? Leg daarbij uit waarom de ene term toeneemt en de andere term juist afneemt als functie van de polymeer eind-eind afstand R .
- f. Bereken de Flory exponent ν_F onder de omstandigheden waarvoor de vrije energie gegeven is door bovenstaande uitdrukking.

