

NORGES TEKNISK NATURVITENSKAPELIGE UNIVERSITET
 INSTITUTT FOR KJEMI

Kontaktperson under eksamen:
 Professor Jon Brunvoll
 Tlf. 94175

SIK15 05 FYSIKALSK KJEMI GRUNNKURS
 26.mai 1999, kl.9.00 - 14.00

Tillatte hjelpemidler:

Godkjent kalkulator, SI Chemical Data, Formelsamling

Delspørsmål har lik vekt.

Oppgave 1.

Molekylært iod i fast fase, $I_2(s)$, er i likevekt med iod i gassfase, $I_2(g)$, ved trippelpunktet $T = 387 \text{ K}$ og $p = 1.21 \times 10^4 \text{ Pa}$.

- Hva er de termodynamiske likevektsbetingelsene?
- Damptrykket er gitt av Clausius- Clapeyrons ligning:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{sub}} H}{RT^2}$$

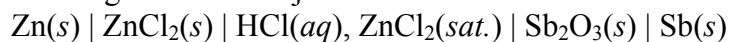
Utled ligningen.

- Beregn damptrykket ved 315 K, når $\Delta_{\text{sub}} H = 62 \text{ kJ}$ i intervallet $298 \text{ K} < T < 387 \text{ K}$.
- Beregn damptrykket (partialtrykket) av $I_2(g)$ ved 315 K når det er en inert gass tilstede, slik at totaltrykket er 10^8 Pa . Den inerte gassen løses ikke i $I_2(s)$.

(Hvis du ikke fant noe tall svar i c) kan du bruke verdien 150 Pa for dette damptrykket.)

Oppgave 2.

Gitt følgende elektrokjemiske celle:



- Skriv opp halvcellereaksjonene og totalreaksjonen. Forklar hva som skjer når en Faraday ladning overføres i den ytre krets fra venstre mot høyre.

- b) Still opp uttrykket for *emf*, E , (det strømløse potensial) som funksjon av aktiviteter. Velg metoder til å bestemme aktivitetene som inngår i uttrykket, fra følgende liste:

1. Damptrykkmåling
2. Måling av osmotisk trykk
3. Elektrokjemiske potensialmåling
4. Måling av kokepunktforhøyelse

- c) Uttrykk aktivitetene ved hjelp av konsentrasjoner, når konsentrasjonen av ZnCl_2 i oppløsningen er mye større enn konsentrasjonen av HCl . Beregn konsentrasjonen av $\text{HCl}(aq)$ som gir likevekt i cellen, c_{eq} .

Gitt $E^\theta = 0.757 \text{ V}$. Løselighetsproduktet for ZnCl_2 er 1.27×10^5

Oppgave 3.

For en partikkel i en endimensjonal boks er potensiell energi, V , lik null for $0 \leq x \leq L$. For $x < 0$ og for $x > L$, er $V = \infty$. Schrödingerligningen for dette systemet er

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi$$

med generell løsning:

$$\psi(x) = A \sin Bx + C \cos Bx$$

- a) Hvilke verdier må A , B og C ha for at ψ skal være en brukbar bølgefunksjon?
- b) Den molekylære partisjonsfunksjonen for translasjon av N_2 i en kubisk beholder på 1 dm^3 ved 300 K er gitt av

$$q^T = \frac{V}{\Lambda^3} \quad \text{der } \Lambda = h \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{1/2}$$

Den molekylære partisjonsfunksjonen for rotasjon er

$$q^R = \frac{1}{2hc\beta B}$$

Beregn varmekapasiteten $C_{V,m}$ for N_2 ved disse betingelsene.

$$U - U(0) = -N \left(\frac{\partial \ln q}{\partial \beta} \right)_V, \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

- c) Sackur-Tetrodes ligning for entropi gir følgende uttrykk for en enatomig, ideell gass:

$$S = nR \ln \left(\frac{e^{5/2} kT}{p \Lambda^3} \right)$$

Ligningen gir at $S \rightarrow -\infty$ når $T \rightarrow 0$. Hvordan kan dette forklares i forhold til termodynamikkens 3. lov, som sier at $S \rightarrow 0$ når $T \rightarrow 0$?

**NORGES TEKNISK-NATURVITENSKAPELIGE UNIVERSITET
INSTITUTT FOR KJEMI**

EKSAMEN I FAG SIK1505 FYSIKALSK KJEMI GK

Onsdag 26.5.99

Tid: Kl. 0900 - 1400

LØSNINGSFORSLAG

Oppgave 1

a) Likevektsbetingelser ved trippelpunktet er

$$\begin{aligned}\mu_{I_2}(s) &= \mu_{I_2}(l) = \mu_{I_2}(g) \\ T(s) &= T(l) = T(g) \\ p(s) &= p(l) = p(g)\end{aligned}$$

Dette representerer et singulært punkt i fasediagrammet, antall frihetsgrader er

$$F = C - P + 2 = 1 - 3 + 2 = 0$$

b) Start med Gibbs ligning som beskriver endring i Gibbs energi som følge av en endring i trykk og temperatur:

$$dG = Vdp - SdT$$

Tilsvarende for ett mol stoff:

$$d\mu = dG_m = V_m dp - S_m dT$$

Et punkt på damptrykkskurven (sublimasjonslinjen) representerer likevekt:

$$\mu(s) = \mu(g)$$

og med endring i betingelsene må endringene i kjemisk potensial være like etter at ny likevekt er innstilt:

$$\begin{aligned}d\mu(s) &= d\mu(g) \\ V_m(s)dp - S_m(s)dT &= V_m(g)dp - S_m(g)dT \\ [V_m(g) - V_m(s)] dp &= [S_m(g) - S_m(s)] dT\end{aligned}$$

Vi antar at

$$V_m(g) \approx \frac{RT}{p} \gg V_m(s)$$

Ved likevekt er

$$S_m(g) - S_m(s) = \Delta_{\text{sub}} S_m = \frac{\Delta_{\text{sub}} H_m}{T}$$

Dette gir

$$\begin{aligned}\frac{RT}{p} dp &= \frac{\Delta_{\text{sub}} H_m}{T} dT \\ \frac{dp}{p} &= \frac{\Delta_{\text{sub}} H_m}{RT^2} dT \\ \frac{d \ln p}{dT} &= \frac{\Delta_{\text{sub}} H_m}{RT^2}\end{aligned}$$

c) Ved konstant $\Delta_{\text{sub}} H_m$ kan vi integrere Clausius-Clapeyrons ligning:

$$\begin{aligned}\int_{1.21 \times 10^4 \text{ Pa}}^p d \ln p &= \frac{\Delta_{\text{sub}} H_m}{R} \int_{387 \text{ K}}^{315 \text{ K}} \frac{dT}{T^2} \\ \ln \frac{p}{1.21 \times 10^4 \text{ Pa}} &= -\frac{62000 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \left(\frac{1}{315 \text{ K}} - \frac{1}{387 \text{ K}} \right) = -4.4045 \\ \underline{\underline{p}} &= 1.21 \times 10^4 \text{ Pa} \times \exp(-4.4045) = \underline{\underline{150 \text{ Pa}}}\end{aligned}$$

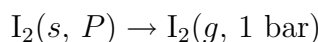
d) Vi betrakter likevekten mellom ren $\text{I}_2(s)$ og $\text{I}_2(g)$ i blanding med inert gass. Termodynamisk likevekt er fortsatt gitt av

$$\mu_{\text{I}_2}(s) = \mu_{\text{I}_2}(g)$$

Standard tilstand for gassfasen er ideell gass ved 1 bar og aktuell temperatur. Standard tilstand for fast fase er ren komponent ved aktuelt trykk og temperatur. Faseovergangen kan uttrykkes ved hjelp av en likevektskonstant:

$$\Delta\mu_{\text{I}_2}^{\ominus} = \mu_{\text{I}_2}^{\ominus}(g) - \mu_{\text{I}_2}^{\ominus}(s) = -RT \ln \frac{p_{\text{I}_2}}{a_{\text{I}_2}} = -RT \ln p_{\text{I}_2} \quad (1)$$

(Aktiviteten av $\text{I}_2(s)$ er lik 1.) $\Delta\mu_{\text{I}_2}^{\ominus}$ representerer prosessen



der P er totaltrykket med inert gass til stede (10^8 Pa). For å beregne $\Delta\mu_{\text{I}_2}^{\ominus}$ deler vi prosessen i tre trinn (p^* er damptrykket av $\text{I}_2(s)$ uten inert gass til stede):

$$\text{Trinn 1: } \text{I}_2(s, P) \rightarrow \text{I}_2(s, p^*), \Delta\mu = \int_P^{p^*} V(s) dp = V(s) \times (p^* - P) \approx -V(s)P$$

$$\text{Trinn 2: } \text{I}_2(s, p^*) \rightarrow \text{I}_2(g, p^*), \Delta\mu = 0 \text{ (Dette er en faselikevekt ved den gitte betingelse)}$$

$$\text{Trinn 3: } \text{I}_2(g, p^*) \rightarrow \text{I}_2(g, 1 \text{ bar}), \Delta\mu = \int_{p^*}^{1 \text{ bar}} V(g) dp = RT \ln \frac{1 \text{ bar}}{p^*}$$

I sum gir dette

$$\Delta\mu_{\text{I}_2}^{\ominus} = -V(s)P + RT \ln \frac{1 \text{ bar}}{p^*} = -V(s)P - RT \ln p^* \quad (2)$$

Lign. (1) og (2) kombinert gir

$$\begin{aligned}
RT \ln p_{I_2} &= V(s)P + RT \ln p^* \\
\ln \frac{p_{I_2}}{p^*} &= \frac{V(s)P}{RT} \\
\underline{p_{I_2}} &= p^* \exp \left[\frac{V(s)P}{RT} \right] \\
&= p^* \exp \left[\frac{MP}{\rho RT} \right] \\
&= 148 \text{ Pa} \times \exp \left[\frac{253.8 \text{ g mol}^{-1} \times 10^8 \text{ Pa}}{4.9 \times 10^6 \text{ g m}^{-3} \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 315 \text{ K}} \right] \\
&\underline{\underline{= 1070 \text{ Pa}}}
\end{aligned}$$

Alternativ løsning til oppg. d):

Vi betrakter først likevekten mellom ren $I_2(s)$ og $I_2(g)$. Den er gitt av

$$\mu_{I_2}(s) = \mu_{I_2}(g)$$

Så finner vi endringene i kjemisk potensial for I_2 når vi tilsetter inert gass, slik at trykket øker fra p^* til P . For gassfasen er endringen

$$\Delta\mu_{I_2}(g) = \int_{p^*}^{p_{I_2}} V(g) dp = RT \int_{p^*}^{p_{I_2}} \frac{dp}{p} = RT \ln \frac{p_{I_2}}{p^*}$$

For fast fase er endringen

$$\Delta\mu_{I_2}(s) = \int_{p^*}^{p_{I_2}} V(s) dp = V(s) \int_{p^*}^P dp = V(s) \times (P - p^*)$$

Disse to endringene må være like dersom vi fortsatt skal ha likevekt i systemet, dvs.

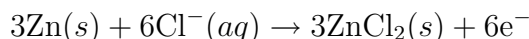
$$\begin{aligned}
RT \ln \frac{p_{I_2}}{p^*} &= V(s) \times (P - p^*) \approx V(s)P \\
\ln \frac{p_{I_2}}{p^*} &= \frac{V(s)P}{RT}
\end{aligned}$$

Innsetting av tallverdier gir:

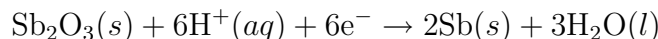
$$\begin{aligned}
\underline{p_{I_2}} &= p^* \exp \left[\frac{V(s)P}{RT} \right] \\
&= p^* \exp \left[\frac{MP}{\rho RT} \right] \\
&= 148 \text{ Pa} \times \exp \left[\frac{253.8 \text{ g mol}^{-1} \times 10^8 \text{ Pa}}{4.9 \times 10^6 \text{ g m}^{-3} \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 315 \text{ K}} \right] \\
&\underline{\underline{= 1070 \text{ Pa}}}
\end{aligned}$$

Oppgave 2.

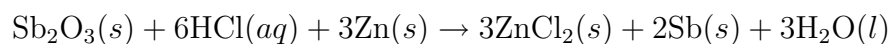
a) Venstre elektrode



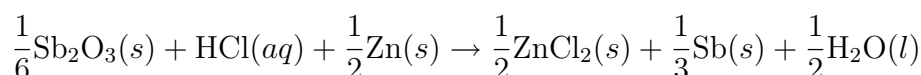
Høyre elektrode



Totalreaksjon for en ladning på 6 Faraday overført i ytre krets



For en ladning på en Faraday overført:



b) Nernst ligning:

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2} \times a_{\text{Sb}}^{1/3} \times a_{\text{ZnCl}_2}^{1/2}}{a_{\text{Zn}}^{1/2} \times a_{\text{HCl}} \times a_{\text{Sb}_2\text{O}_3}^{1/6}}$$

Her er $a_{\text{Zn}} = 1$ og $a_{\text{Sb}} = 1$ per definisjon fordi metallene er i ren, fast tilstand. Vi har også $a_{\text{Sb}_2\text{O}_3} = 1$, fordi oksidet er rent, og a_{ZnCl_2} er det samme fordi oppløsningen er mettet, og den faste fase er ren.

Definisjonen på aktiviteten av vann $a_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2\text{O}}^*$ forteller også hvordan den kan måles, ved å bestemme damptrykket over oppløsningen i forhold til metningstrykket over rent vann. Her er antatt at vanndampen er en ideell gas.

Aktiviteten til HCl, a_{HCl} , kan måles i en elektromotorisk celle, slik som i laboppgave 7. Definisjonen er

$$a_{\text{HCl}} = c_{\text{H}^+} c_{\text{Cl}^-} \gamma_{\pm}^2$$

der $c_{\text{H}^+} = c$ er konsentrasjonen av HCl, c_{Cl^-} er konsentrasjonen av HCl pluss $2 \times$ konsentrasjonen av ZnCl_2 ($c + 2c_{\text{ZnCl}_2}$), og γ_{\pm} er midlere ioniske aktivitetskoeffisient. Ved uendelig fortykning er denne gitt av Debye-Huckels formel.

Potensialet E^\ominus er cellens standardpotensial. Det måles når alle aktiviteter er lik 1, mens E måles når dette ikke er tilfelle.

c) Vi har en sammenheng mellom a_{HCl} og $a_{\text{H}_2\text{O}}$ via Gibbs Duhem's ligning ($d\mu_{\text{ZnCl}_2} = 0$ i mettet løsning):

$$\begin{aligned} d\mu_{\text{H}_2\text{O}} &= -\frac{n_{\text{HCl}}}{n_{\text{H}_2\text{O}}} d\mu_{\text{HCl}} \\ d \ln a_{\text{H}_2\text{O}} &= -\frac{c}{c_{\text{H}_2\text{O}}} d \ln a_{\text{HCl}} = -\frac{c}{c_{\text{H}_2\text{O}}} (d \ln c + d \ln c_{\text{ZnCl}_2}) \\ &= -\frac{c}{c_{\text{H}_2\text{O}}} d \ln c = -\frac{dc}{c_{\text{H}_2\text{O}}} \\ \ln a_{\text{H}_2\text{O}} &= -\frac{c}{55.5 \text{ mol dm}^{-3}} \end{aligned}$$

Når disse sammenhengene settes inn i uttrykket for E får vi

$$\begin{aligned} E &= E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2}}{a_{\text{HCl}}} \right) \\ &= E^\ominus + \frac{RT}{2F} \frac{c}{55.5 \text{ mol dm}^{-3}} + \frac{RT}{F} \ln c(c + 2c_{\text{ZnCl}_2}) \\ &\approx E^\ominus + \frac{RT}{F} \frac{c}{111 \text{ mol dm}^{-3}} + \frac{RT}{F} \ln(2cc_{\text{ZnCl}_2}) \end{aligned}$$

I likevekt er $E = 0$, og

$$E^\ominus + \frac{RT}{F} \frac{c_{eq}}{111 \text{ mol dm}^{-3}} + \frac{RT}{F} \ln(2c_{eq}c_{\text{ZnCl}_2}) = 0$$

Med $E^\ominus = 0.757 \text{ V}$ og $c_{\text{ZnCl}_2} = \left(\frac{K_{sp}}{4}\right)^{1/3} = 31.7 \text{ mol dm}^{-3}$, blir

$$\begin{aligned} \ln c_{eq} + \frac{c_{eq}}{111 \text{ mol dm}^{-3}} &\approx \ln c_{eq} = -\frac{FE^\ominus}{RT} - \ln 2 - \ln(31.7) = -33.7 \\ c_{eq} &= \underline{\underline{2.31 \times 10^{-15} \text{ mol dm}^{-3}}} \end{aligned}$$

Oppgave 3.

a) ψ må være sammenhengende og entydig. Det gir at

$$\begin{aligned} \psi(0) &= 0, \text{ som gir } C = 0 \\ \psi(L) &= 0, \text{ som gir } BL = n\pi; n = 1, 2, \dots \end{aligned}$$

A bestemmes av normaliseringskravet,

$$\begin{aligned} \int_0^L \psi^2(x) dx &= 1 \\ \int_0^L A^2 \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right) dx &= A^2 \frac{L}{2} = 1 \\ A &= \sqrt{\frac{2}{L}} \end{aligned}$$

b) Vi benytter definisjonen av C_V og av β :

$$\begin{aligned} C_{V,m} &= \left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial U_m}{\partial \beta}\right)_V = \left(-\frac{1}{kT^2} \frac{\partial U_m}{\partial \beta}\right)_V \\ U &= U(0) - N \left(\frac{\partial \ln q}{\partial \beta}\right)_V \\ q &= q^T q^R \\ U &= U(0) - N \left(\frac{\partial \ln q^T}{\partial \beta}\right)_V - N \left(\frac{\partial \ln q^R}{\partial \beta}\right)_V \end{aligned}$$

Den deriverte av $\ln q^T$ er

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial \ln q^T}{\partial \beta}\right)_V &= \left(\frac{\partial \ln V}{\partial \beta}\right)_V - \left(\frac{\partial \ln \Lambda^3}{\partial \beta}\right)_V \\
 &= 0 - 3 \frac{\partial \ln \Lambda}{\partial \beta} = -3 \frac{\partial \ln h \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{1/2}}{\partial \beta} \\
 &= -3 \frac{\partial \ln h}{\partial \beta} - 3 \frac{\partial \ln \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{1/2}}{\partial \beta} \\
 &= 0 - \frac{3}{2} \frac{\partial \ln \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)}{\partial \beta} = -\frac{3}{2} \frac{\partial \ln \beta}{\partial \beta} + \frac{3}{2} \frac{\partial \ln 2\pi m}{\partial \beta} \\
 &= -\frac{3}{2} \frac{1}{\beta}
 \end{aligned}$$

Den deriverte av $\ln q^R$ er

$$\left(\frac{\partial \ln q^R}{\partial \beta}\right)_V = -\frac{\partial \ln 2hc\beta B}{\partial \beta} = -\frac{1}{\beta}$$

Dette gir for U og $\left(\frac{\partial U_m}{\partial \beta}\right)_V$:

$$\begin{aligned}
 U &= U(0) + \frac{3N}{2} \frac{1}{\beta} + \frac{N}{\beta} = U(0) + \frac{5N}{2} \frac{1}{\beta} \\
 \left(\frac{\partial U}{\partial \beta}\right)_V &= -\frac{5N}{2} \frac{1}{\beta^2} = -\frac{5N}{2} (kT)^2
 \end{aligned}$$

Vi finner da for C_V og $C_{V,m}$:

$$\begin{aligned}
 C_V &= \left(-\frac{1}{kT^2} \frac{\partial U}{\partial \beta}\right)_V = \frac{5N(kT)^2}{2kT^2} = \frac{5}{2} Nk \\
 \underline{\underline{C_{V,m}}} &= \frac{5}{2} R = \frac{5}{2} \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = \underline{\underline{20.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}}
 \end{aligned}$$

Vibrasjonsbidraget er antakelig neglisjerbart ved 300 K.

c) Sackur-Tetrodes ligning gir $S \rightarrow -\infty$ når $T \rightarrow 0$. Ved $T = 0$ gjelder imidlertid ikke Sackur-Tetrodes ligning fordi termodynamikkens 3. lov forutsetter perfekt krystall ved $T = 0$. Da vil $q \rightarrow 1$ og $S \sim \ln q \rightarrow 0$.

**NORGES TEKNISK-NATURVITENSKAPELIGE UNIVERSITET
INSTITUTT FOR KJEMI**

Faglig kontakt under eksamen: Forsker Steffen Møller-Holst, tlf. 98382, mobil nr. 97686227

EKSAMEN I FAG SIK1505 FYSIKALSK KJEMI

Fredag 4. august 2000

Tid: kl. 0900 - 1300

Hjelpemidler: B2-Typegodkjent kalkulator, med tomt minne, i henhold til utarbeidet liste tillatt

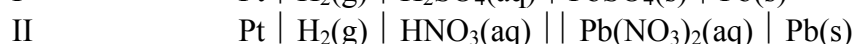
Aylward & Findlay: "SI Chemical Data" tillatt

Formelsamling tillatt

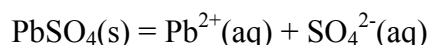
Alle delspørsmålene teller likt.

Oppgave 1

Disse to elektrokjemiske cellene er gitt:



- Angi halvcellereaksjonene, cellereaksjonen og standard emf for begge cellene.
- Bruk emf-data fra a) til å beregne løselighetsproduktet og løseligheten av PbSO₄ i vann ved 25 °C. Hvis du ikke har besvart delspørsmål a), kan du anta at standard emf for oppløsningsreaksjonen



er $E^\circ = -0.2 \text{ V}$.

- Beregn den molare ledningsevnen til PbSO₄ løst i vann ved 25 °C. Anta at ledningsevnen er den samme som ved uendelig fortykning.

Oppgave 2

- Et gammelt råd for å holde kjelleren frostfri, er å sette inn ei bøtte med vann. En vinterdag mister kjelleren 10⁴ kJ/time til omgivelsene. 7% av denne varmen tas fra en bøtte med 7 liter rent vann, som holder 18 °C når den settes i kjelleren. Hvor lang tid vil det ta før vannet har frosset?
- I stedet for rent vann, velger du å fylle bøtta med saltvann (NaCl-løsning). Hvor mange gram NaCl må du tilsette bøtta (som er fylt med 7 liter vann) for at frysepunktet skal senkes til -1 °C?
- Beskriv hva som skjer med saltløsningen når temperaturen synker fra 18 til -5 °C. Hva skjer ved utfrysing?

Gitt: Følgende formel beskriver sammenhengen mellom frysepunktsdepresjon og mengden oppløst stoff: $\Delta T_{fp} = \frac{RT_{fp}^2}{\Delta H_{fus}} x$

Oppgave 3

En harmonisk oscillator har energinivåer $\epsilon_v = (v + \frac{1}{2})\hbar\omega$, der v er et kvantetall med mulige verdier $v = 0, 1, 2, \dots$ og $\hbar\omega$ er avstanden mellom energinivåene.

a) Vis at den molekylære partisjonsfunksjonen for oscillatoren er

$$q = e^{-\beta\hbar\omega/2} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

Gitt: Partisjonsfunksjonen er definert som

$$q = \sum_v e^{-\beta\epsilon_v} \text{ og } \beta = 1/kT$$

- b) Hva er sannsynligheten for å finne oscillatoren i en tilstand med kvantetall $v = 3$ ved en temperatur som er slik at $\beta\hbar\omega = 1.0$?
- c) Tre uavhengige harmoniske oscillatorer danner et isolert system med total energi $\frac{9}{2}\hbar\omega$. Oscillatorene er like, dvs. ikke identifiserbare. Hvor mange tilstander (kombinasjoner av kvantetall) har systemet? Hvilken tilstand er den mest sannsynlige? Hvor sannsynlig er denne tilstanden?
- d) Karakteriser hver av de følgende påstandene som sanne eller usanne:
1. Statistisk mekanikk kan bare brukes på gasser ved lav tetthet.
 2. Molekylære partisjonsfunksjoner gjelder bare for gasser ved lav tetthet.
 3. En tilstand med høy energi kan ha høyere sannsynlighet enn en tilstand med lav energi.
 4. Likevektskonstanten for en isomeriseringsreaksjon kan bare ha verdien 1,0.
 5. Verdien av partisjonsfunksjonen kan tolkes som et effektivt antall tilstander i et system ved gitt trykk og temperatur.
 6. I beregning av partisjonsfunksjonen kan en sum over tilstander erstattes med en sum over energinivåer.
 7. Et stort (makroskopisk) system er karakterisert av den mest sannsynlige tilstanden.
 8. Termodynamiske størrelser beregnet fra statistisk mekanikk er alltid mindre pålitelige enn eksperimentelle verdier.

Gi en kort begrunnelse for hvert svar.

**NORGES TEKNISK-NATURVITENSKAPELIGE UNIVERSITET
INSTITUTT FOR KJEMI**

EKSAMEN I FAG SIK1505 FYSIKALSK KJEMI GK

Onsdag 4.8.00

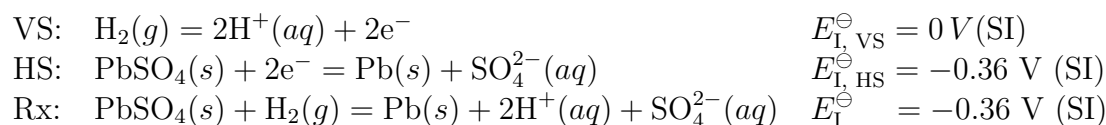
Tid: Kl. 0900 - 1300

LØSNINGSFORSLAG

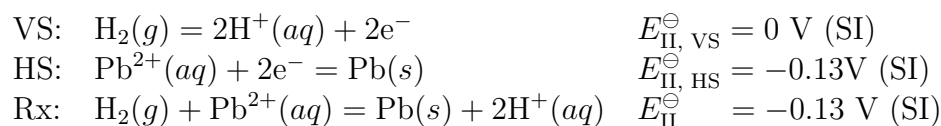
Oppgave 1

a)

Celle I:



Celle II:



b) Løseligheten av $\text{PbSO}_4(s)$

Kombinerer de to cellene over:



$$E^\ominus = E_{\text{I}}^\ominus - E_{\text{II}}^\ominus = (-0.36 - (-0.13)) \text{ V} = -0.23 \text{ V}$$

Ved likevekt er $\Delta G = 0$ og

$$\begin{aligned} \Delta G^\ominus &= -RT \ln K_{sp} \quad (\text{har også } G = -nFE) \\ \Rightarrow E^\ominus &= \frac{RT}{nF} \ln K_{sp} \\ \Rightarrow \ln K_{sp} &= E^\ominus \frac{nF}{RT} = -0.23 \text{ V} \times \frac{2 \times 96500 \text{ C mol}^{-1}}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K}} = -17.917 \\ \Rightarrow K_{sp} &= 1.66 \times 10^{-8} \text{ ved } 25^\circ\text{C} \quad (\text{løselighetsproduktet}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K_{sp}(\text{PbSO}_4(s)) &= c_{\text{Pb}^{2+}} \times c_{\text{SO}_4^{2-}} = 1.66 \times 10^{-8} \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}^2 \\ \Rightarrow c_{\text{Pb}^{2+}} &= c_{\text{SO}_4^{2-}} = 1.29 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \end{aligned}$$

altså er løseligheten $1.29 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$

b)

Ledningsevnen til $\text{PbSO}_4(aq)$: Ved så lave konsentrasjoner antas det at det ikke er noen interaksjoner mellom ionene.

SI:

$$\Lambda_+(\text{Pb}^{2+}) = 14 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Lambda_-(\text{SO}_4^{2-}) = 16 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\underline{\underline{\Lambda_m^\circ(\text{PbSO}_4(aq)) = \Lambda_+(\text{Pb}^{2+}) + \Lambda_-(\text{SO}_4^{2-}) = 30 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}}}$$

Oppgave 2

a)

Basis: 1 time

Varmetap fra kjelleren: 10 000 kJ

Varmetap fra bøtta: 700 kJ

Varmeinnhold i bøtta ved kjøling fra 18°C til 0°C (frosset).

$$\frac{7000 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} \cdot \left[\frac{75 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}{1000 \text{ J/kJ}} (18 - 0) \text{ K} + 6 \text{ kJ mol}^{-1} \right] = 2858 \text{ kJ}$$

Vannet i bøtta vil være frosset etter: $\frac{2858 \text{ kJ}}{700 \text{ kJ/time}} = \underline{\underline{4.1 \text{ time}}}$

b)

$$\Delta T_{\text{fp}} = \frac{RT_{\text{fp}}^2}{\Delta_{\text{fus}} H} x = 1 \text{ K}$$

$$x_{\text{ioner}} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{RT_{\text{fp}}^2} \Delta T_{\text{fp}} = \frac{6000 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times (273.15 \text{ K})^2} \cdot 1 \text{ K} = 9.7 \times 10^{-3}$$

$$x_{\text{ioner}} = \frac{n_{\text{Na}^+} + n_{\text{Cl}^-}}{n_{\text{Na}^+} + n_{\text{Cl}^-} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{2 \frac{W_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}}}}{2 \frac{W_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}}} + \frac{W_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}} = 9.7 \times 10^{-3}$$

Ser at $n_{\text{Na}^+} = n_{\text{Cl}^-} \ll n_{\text{H}_2\text{O}}$, og neglisjerer derfor $2 \frac{W_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}}}$ i nevneren. Dette er allerede en av antagelsene for likningen for frysepunktsdepresjon.

$$\underline{\underline{W_{\text{NaCl}}}} = \frac{1}{2} \times 9.7 \times 10^{-3} \times \frac{W_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \times M_{\text{NaCl}} = \underline{\underline{110 \text{ g NaCl}}}$$

Dette tilsvarer 15.8 g NaCl per liter rent vann.

c)

Utfrysning av rent vann, som er i likevekt med saltløsningen. Etter hvert som temperaturen synker blir løsningen mer og mer konsentrert. Eutektisk punkt nås ikke.

Oppgave 3

a)

Partisjonsfunksjonen er $q = \sum e^{-\beta \epsilon_\nu}$. Skrevet ut er den:

$$q = e^{-\beta \hbar \omega / 2} (1 + e^{-\beta \hbar \omega} + e^{-2\beta \hbar \omega} + e^{-3\beta \hbar \omega} + \dots)$$

Innholdet i parentesen er en geometrisk rekke med sum

$$1 + e^{-\beta\hbar\omega} + e^{-2\beta\hbar\omega} + e^{-3\beta\hbar\omega} + \dots = \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

noe som gir resultatet

$$q = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

b)

Sannsynligheten for å finne oscillatoren i en tilstand med energi ε_ν er

$$p_\nu = \frac{e^{-\beta\varepsilon_\nu}}{q}$$

For den gitte tilstanden er

$$p_3 = \frac{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}{e^{-\beta\hbar\omega/2}} e^{-\beta(3+\frac{1}{2})\hbar\omega} = (1 - e^{-\beta\hbar\omega})e^{-3\beta\hbar\omega} = (1 - e^{-1})e^{-3} = 0.0315$$

c)

Hver av de tre oscillatorene har energi som gitt i oppgaven, med uavhengige kvantetall ν_1 , ν_2 og ν_3 . Den totale energien er $\frac{9}{2}\hbar\omega$, og siden de tre oscillatorene har energinivå er gitt av $(\nu + \frac{1}{2})\hbar\omega$, må summen av kvantetallene være $\frac{9}{2} - 3 \cdot \frac{1}{2} = 3$. Energien tilsvarer med andre ord et totalt kvantetall $\nu = \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 = 3$. Totalenergien kan realiseres på følgende måter:

ν_1	ν_2	ν_3
0	0	3
0	1	2
0	2	1
0	3	0
1	0	2
1	1	1
1	2	0
2	0	1
2	1	0
3	0	0

Tilsammen er dette 10 tilstander. Den mest sannsynlige fordelingen av kvantetallene er kombinasjonen 0-1-2, som finnes i 6 av de 10 kombinasjonene. Sannsynligheten for å finne denne tilstanden blir derfor $p = \frac{6}{10} = 0.6$

d)

Påstandene er (uten begrunnelse):

Påstand nr.	Sann/usann
1	usann
2	usann
3	sann
4	usann
5	sann
6	sann
7	sann
8	usann

NORGES TEKNISK-NATURVITENSKAPELIGE UNIVERSITET

INSTITUTT FOR KJEMI

Faglig kontakt under eksamen: Morten Helbæk, tlf.: 906 25 877

EKSAMEN I FAG SIK 3052 og FAG SIK 1505 FYSIKALSK KJEMI

Lørdag 12. mai 2001

Tid: kl. 0900 – 1300 (Sensur faller 2. juni)

Tillatte hjelpemidler: SI Chemical Data, Formelsamling, Typegodkjent kalkulator, med tomt minne (B1).

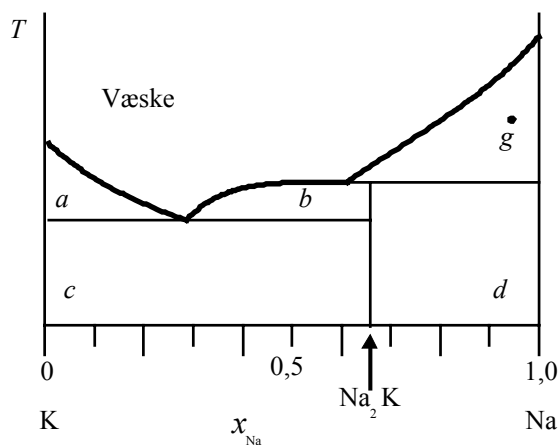
Alle delspørsmål teller likt ved bedømmingen.

Oppgave 1

- a) De to væskene A og B danner en tilnærmet ideell blanding. Damptrykk for rene komponenter er oppitt. Tegn et kokepunktsdiagram for blandingen ved $P = 1$ bar.

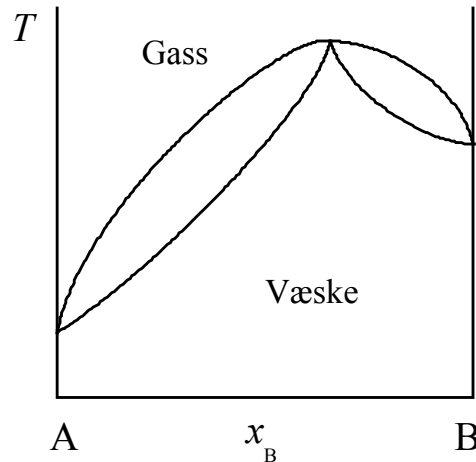
$t / ^\circ\text{C}$	P_A^* / bar	P_B^* / bar
50		1,00
60	0,200	1,80
70	0,375	3,50
80	1,00	

- b) Beregn antall mol væske og antall mol gass for en blanding av 2 mol A og 3 mol B i en lukket beholder ved 70°C og 1 bar.
- c) Etanol og benzen danner en azeotrop blanding ved 31,7 vekt% etanol. Ved 1 atm koker denne blandingen ved 341,05 K. Kokepunkt for ren etanol og ren benzen ved 1 atm er henholdsvis 351,45 K og 353,25 K. Tegn et kokepunktsdiagram for systemet etanol–benzen ved 1 atm.
- d) Under ser du faseagrammet for systemet natrium–kalium.
- Beskriv fasene som finnes i områdene *a*, *b*, *c*, og *d*.
 - Hvilken sammensetning har fasene i punkt *g*?
 - Gjennomgår forbindelsen Na_2K kongruent eller inkongruent smelting? Begrunn



svaret.

- e) I noen lærebøker i termodynamikk finnes fasediagram for tokomponentsystem, der væske er i likevekt med gass, tegnet på denne måten:



Forklar hvorfor dette fasediagrammet prinsipielt sett må være galt.

Oppgave 2

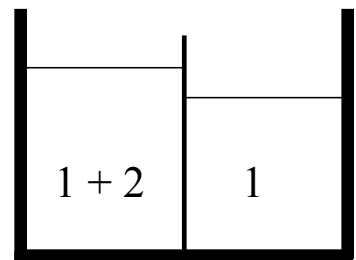
Trykk kan beregnes fra den kanoniske partisjonsfunksjonen med uttrykket:

$$P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = kT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T$$

Gjør nødvendige antagelser, og bruk dette uttrykket for å vise at neongass følger ideell gasslov.

Oppgave 3

- a) De to rommene i beholderen i figuren til høyre er adskilt med en semipermeabel membran. Det ene rommet inneholder rent løsningsmiddel (komponent 1) mens det andre rommet i tillegg inneholder et oppløst stoff (komponent 1 + 2). Komponent 2 er en sterk elektrolytt.



Ta utgangspunkt i at kjemisk potensial for løsningsmiddelet på et gitt nivå i beholderen er det samme på de to sidene ved likevekt ($\mu_1(T, P + \Pi, x_1) = \mu_1^*(T, P)$), og utled følgende uttrykk for osmotisk trykk: $\Pi = 2RTc_2$. Anta ideell løsning.

Rekkeutviklingen: $\ln(1-x) = -x - \frac{1}{2}x^2 - \frac{1}{3}x^3 - \dots$ er oppgitt.

- b) Beregn osmotisk trykk ved 25,0 °C for en 0,15 M vannløsning med AgNO_3 .
- c) Anta videre at vi setter elektroder ned i oppløsningene. Elektrodene består av sølv. Det tilsettes videre litt AgNO_3 til side 1. Membranen slipper bare Ag^+ gjennom (i tillegg til vann). Hva er cellespenningen?

**NORGES TEKNISK-NATURVITENSKAPELIGE UNIVERSITET
INSTITUTT FOR KJEMI**

EKSAMEN I FAG SIK 3052 og FAG SIK 1505 FYSIKALSK KJEMI

Lørdag 12. mai 2001

Løsninger

Oppgave 1

- a) Sammensetning av væskefasen er gitt av følgende uttrykk (Raoult's lov gjelder for en idell blanding)

$$P = P_A + P_B = x_A P_A^* + x_B P_B^* = x_A P_A^* + (1 - x_A) P_B^* = P_B^* + (P_A^* - P_B^*) x_A$$

$$\Leftrightarrow x_A = \frac{P - P_B^*}{P_A^* - P_B^*}$$

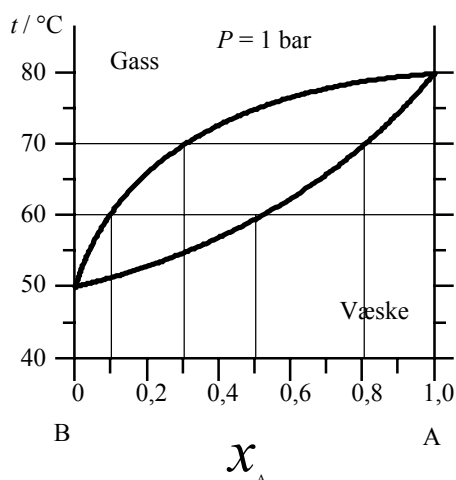
Sammensetningen av gassfasen er gitt av

$$y_A = \frac{P_A}{P} = \frac{x_A P_A^*}{P}$$

Innsatt gitte data gir det

$t/^\circ\text{C}$	P_A^*/bar	P_B^*/bar	x_A	y_A
50		1,00		
60	0,200	1,80	0,50	0,10
70	0,375	3,50	0,80	0,30
80	1,00			

Kokepunktsdiagram:



- b) Total molfraksjon for A:

$$x_{A,\text{tot}} = \frac{2}{2+3} = 0.4$$

Fra vektstangsregelen beregnes forholdet mellom antall mol væske og gass:

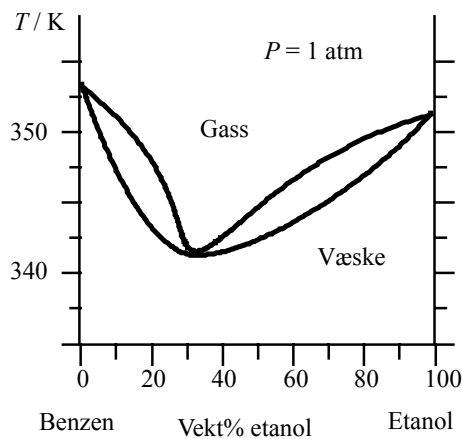
$$\frac{n_l}{n_g} = \frac{x_{A,\text{tot}} - y_A}{x_A - x_{A,\text{tot}}} = \frac{0.4 - 0.3}{0.8 - 0.4} = 0.25$$

Siden totalt antall mol er 5:

$$n_l + n_g = 5 \Leftrightarrow 0.25n_g + n_g = 5 \Leftrightarrow n_g = 4 \text{ mol}$$

$$n_l = 5 - 4 = 1 \text{ mol}$$

c)



d) (i)

a: Fast K i likevekt med en flytende fase av K og Na.

b: Fast Na_2K i likevekt med en flytende fase av K og Na.

c: Fast Na_2K og K.

d: Fast Na_2K og Na.

(ii)

Leser av $x_{\text{Na}} = 0,8$ på fasegrensen til venstre for punktet g. Det betyr at det er en ren fast Na-fase i likevekt med væskefase med $x_{\text{Na}} = 0,8$.

(iii)

Inkongruent smelting. Det ser man av formen på fasediagrammet over områdene der Na_2K dannes.

e) Et fasediagramm av denne typen er prinsipielt galt fordi $dT/dx = 0$ i begge faser i azeotrop-punktet. Vi har ved $P = \text{konst.}$:

$$x_A(l) d\mu_A(l) + x_B(l) d\mu_B(l) - S_l dT = 0$$

$$y_A(g) d\mu_A(g) + y_B(g) d\mu_B(g) - S_g dT = 0$$

Ved likevekt er

$$d\mu_i(l) = d\mu_i(g)$$

for $i = \text{A,B}$. I azeotropen er $x_A = y_A$ og $x_B = y_B$. Eneste mulighet som oppfyller disse kravene er $(S_g - S_l)dT = 0$ og $dT/dx = 0$.

Oppgave 2

a) I en monoatomisk ideell gass kan ikke molekylene skjernes fra hverandre:

$$P = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T = kT \left[\frac{\partial}{\partial V} \ln \left(\frac{q^N}{N!} \right) \right]_T = kT \left[\frac{\partial}{\partial V} \ln \left(\frac{q_t^N q_r^N q_v^N q_e^N}{N!} \right) \right]_T$$

Det er kun partisjonsfunksjonen for translasjon som avhenger av V :

$$\begin{aligned} P &= kT \left[\frac{\partial}{\partial V} \ln \left(\frac{q_t^N}{N!} \right) \right]_T = NkT \left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial V} \right)_T = NkT \left(\frac{\partial}{\partial V} \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3} \right] \right)_T \\ &= NkT \left(\frac{\partial \ln V}{\partial V} \right)_T = \frac{NkT}{V} = \frac{nN_A kT}{V} = \frac{nRT}{V} \end{aligned}$$

som er ideell gasslov.

Oppgave 3

a) På et gitt nivå har vi ved likevekt at kjemisk potensial for vann (1) er likt på de to sidene:

$$\mu(T, P + \Pi, x_1) = \mu^*(T, P)$$

Antar at løsningen er ideell, og innfører $\mu_1^{\text{væske}} - \mu_1^{*,\text{væske}} = RT \ln x_1$

Det gir

$$\mu(T, P + \Pi, x_1) = \mu^*(T, P + \Pi, x_1 = 1) + RT \ln x_1 = \mu^*(T, P) \quad (1)$$

Vi må vi finne ut hvordan μ avhenger av trykket og bruker sammenhengen

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \quad (\text{Jfr. Maxwellrelasjonene})$$

Kjemisk potensial for en komponent er lik den deriverte av G mhp. antall mol. For den rene væskefasenen får vi:

$$\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial P} \right)_T = V_1^* \Leftrightarrow d\mu^* = V_1^* dP$$

Antar at væsken er inkompressibel (V_1^* er konstant), og integrerer fra P til $P + \Pi$:

$$\int_P^{P+\Pi} d\mu^* = V_1^* \int_P^{P+\Pi} dP \Leftrightarrow \mu^*(T, P + \Pi) - \mu^*(T, P) = V_1^* \Pi$$

Kombinert med ligning (1) gir dette en sammenheng mellom osmotisk trykk og løsningens sammensetning:

$$V_1^* \Pi + RT \ln x_1 = 0 \quad (2)$$

Innfører $\ln x_1 = \ln(1 - x_2) = -x_2 - \frac{1}{2}x_2^2 - \frac{1}{3}x_2^3 - \dots \approx -x_2$

Komponent 2 er sterk elektrolytt. Siden n_1 er mye større enn n_2 kan vi sette:

$$-x_2 = -\frac{2n_2}{n_1 + 2n_2} \approx -\frac{2n_2}{n_1}$$

Innsatt i ligning (2) gir det:

$$V_1^* \Pi - RT \frac{2n_2}{n_1} = 0 \Leftrightarrow \Pi = \frac{2RTn_2}{n_1V_1^*}$$

Siden konsentrasjonen av komp 2 er lav i løsningen, vil den ikke bidra nevneverdig til volumet, og vi kan sette

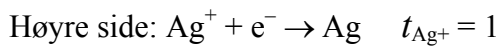
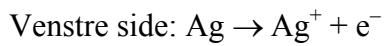
$$n_1V_1^* \approx V$$

$$\therefore \Pi = \frac{2RTn_2}{n_1V_1^*} \approx \frac{2RTn_2}{V} = 2RTc_2$$

b) Osmotisk trykk beregnes til:

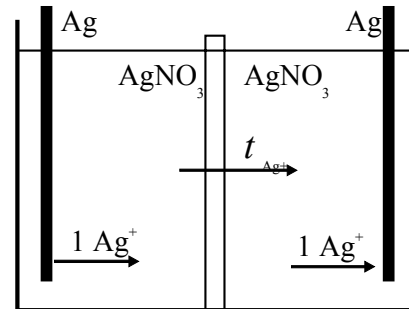
$$\begin{aligned} \underline{\underline{\Pi}} &= 2RTc_2 = 2 \times 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K} \times 0.15 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3} \\ &= 2 \times 3.72 \times 10^5 \text{ Pa} = \underline{\underline{7.3 \text{ atm}}} \end{aligned}$$

c) Basis er 1 F overført:



Det er ingen endring i innhold av AgNO_3 hverken på høyre eller venstre side. Vi må ha

$$\Delta G = \sum \mu_i \Delta n_i = 0. \text{ Dermed er også } E = -\frac{\Delta G}{F} = 0.$$



NORGES TEKNISK-NATURVITENSKAPELIGE UNIVERSITET
INSTITUTT FOR KJEMI

Målform: Bokmål

Faglig kontakt under eksamen: Morten Helbæk, tlf.: 906 25 877

EKSAMEN I FAG SIK 3025 FYSIKALSK KJEMI GRUNNKURS

Onsdag 8. mai 2002

Tid: kl. 0900 – 1300

Tillatte hjelpemidler: SI Chemical Data, Formelsamling, Typegodkjent kalkulator, med tomt minne (B1).

Alle delspørsmål teller likt ved bedømmingen.

Oppgave 1

Det er av interesse å bruke naturgass i brenselceller i biler og busser. Membranen i brenselcellen leder O^{2-} . Ønskemålet er å omsette metan direkte etter følgende reaksjon:



Foreløpig er det bare mulig å bruke hydrogen som drivstoff:



Hydrogen til reaksjon (II) må derfor først lages fra metan.

- Hva taper vi i celledøpning fra reaksjon (I) til (II), når alle komponenter er i sin standardtilstand ved 298 K?
- Hva er varmetøningen for en brenselcelle med reaksjon (I)?
- Hva er varmetøningen for prosessen hvis vi først må lage hydrogen fra metan, og så bruker brenselcelle med reaksjon (II)?
- Gi noen grunner til at det ennå ikke er fordelaktig å omsette (I) i en elektrokjemisk celle.

Oppgave 2

Når en ledningsevnecelle er fylt med en KCl-oppløsning (med konsentrasjon 0.0200 kmol/m^3) er motstanden 17.6Ω . Ved denne temperaturen er spesifikk ledningsevne (for 0.0200 kmol/m^3 KCl) lik $2.399 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$. Motstanden i en oppløsning med eddiksyre med konsentrasjon 0.100 mol m^{-3} er 91.8Ω . Finn dissosiasjonsgraden for eddiksyre med konsentrasjon 0.100 mol m^{-3} .

Oppgave 3

Benzen (komp. 1) og toluen (komp. 2) danner en tilnærmet ideell væskeblanding. Ved 90 °C er damptrykk for ren benzen og toluen:

$$P_1^* = 1.361 \text{ bar}, P_2^* = 0.543 \text{ bar}$$

- a) Vis at boblepunktslinjen og duggpunktslinjen i et damptrykksdiagram for denne blandingen ved 90 °C beskrives ved ligningene (x_1 og y_1 er variabler langs den horisontale akse i diagrammet):

$$P = (0.543 + 0.818x_1) \text{ bar}, \quad P = \left(\frac{0.739}{1.361 - 0.818y_1} \right) \text{ bar}$$

- b) Tegn et damptrykksdiagram (P - x -diagram) for blandingen benzen - toluen ved 90 °C. Angi faser, boblepunktslinje og duggpunktslinje i diagrammet.
- c) Vi blander 4 mol benzen og 8 mol toluen. Beregn sammensetning av gass- og væskefase for denne blandingen ved 90 °C og 0.750 bar.
- d) Beregn damptrykk over en blanding med 2 mol benzen og 3 mol toluen ved 40 °C. Molar fordampningsentalpi ($\Delta_{\text{vap}}H_m$) for toluen er 38.0 kJ mol⁻¹, mens den for benzen er 34.0 kJ mol⁻¹. Normalkokepunktet (ved 1.00 bar) er 80.1 °C for benzen og 110.6 °C for toluen. Clausius-Clapeyrons ligning er oppgitt:

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Oppgave 4

- a) Beregn energi for et foton med bølgelengde 475 nm.
- b) Vis at grunntilstandens bølgefunksjon for en harmonisk oscillator:

$$\psi_0(x) = \alpha^{-1/2} \pi^{-1/4} e^{-x^2/(2\alpha^2)} \quad \alpha = \left(\frac{\hbar^2}{mk} \right)^{1/4}$$

er en løsning av Schrödingerligningen: $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2\psi = E\psi$

- c) Tenk deg en partikkel i en kubeformet boks der alle sidene har lengde a . Energi for partikkelen er:

$$E = \left(\frac{h^2}{8ma^2} \right) (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

På laveste nivå er energien: $E = \left(\frac{3h^2}{8ma^2} \right)$

Hva er degenerasjonen for energinivået som har tre ganger så høy energi som laveste nivå?

NORGES TEKNISK-NATURVITENSKAPELIGE UNIVERSITET
INSTITUTT FOR KJEMI

EKSAMEN I FAG SIK 3025 FYSIKALSK KJEMI GK

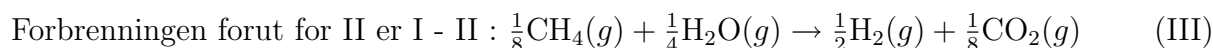
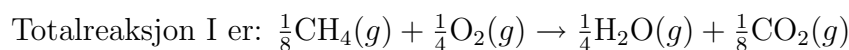
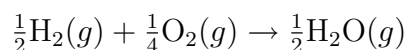
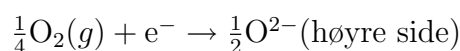
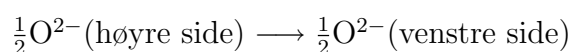
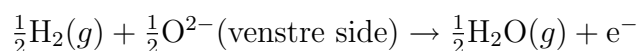
Onsdag 8.5.02

Tid: Kl. 0900 - 1300

LØSNINGSFORSLAG

Oppgave 1

Brenselcellereaksjonen i celle II er:



Reaksjonen finner sted når alle gasser har trykk $P^\ominus = 1$ bar og $T = 298$ K.

a) Vann er i væskefase: Beregner E^\ominus fra $\Delta_r G_{\text{II}}^\ominus$:

$$\Delta_r G_{\text{II}}^\ominus = \frac{1}{2}\Delta_f G_{\text{H}_2\text{O}}^\ominus - \frac{1}{4}\Delta_f G_{\text{O}_2}^\ominus - \frac{1}{2}\Delta_f G_{\text{H}_2}^\ominus = \frac{1}{2}\Delta_f G_{\text{H}_2\text{O}}^\ominus = \frac{1}{2}237 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{Det betyr at: } E_{\text{II}}^\ominus = -\frac{\Delta_r G_{\text{H}_2\text{O}}^\ominus}{2F} = 1.23 \text{ V}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{\text{I}}^\ominus &= \frac{1}{8}\Delta_f G_{\text{CO}_2}^\ominus + \frac{1}{4}\Delta_f G_{\text{H}_2\text{O}}^\ominus - \frac{1}{4}\Delta_f G_{\text{O}_2}^\ominus - \frac{1}{8}\Delta_f G_{\text{CH}_4}^\ominus \\ &= \left[\frac{1}{8}(-394.4) + \frac{1}{4}(-237.1) - \frac{1}{4} \times 0 - \frac{1}{8}(-50.5) \right] \text{ kJ mol}^{-1} = 102 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{Det betyr at: } E_{\text{I}}^\ominus = 1.06 \text{ V}$$

Vi taper $1.23 \text{ V} - 1.06 \text{ V} = \underline{\underline{0.17 \text{ V}}}$ i cellespenning ved at metan ikke kan omsettes direkte.

b) Varmetoningen for brenselcellen med totalreaksjon I er

$$\begin{aligned} \underline{\underline{q_{\text{rev}}}} &= T\Delta_r S_{\text{I}} = 298 \text{ K} \times \left(\frac{1}{8}S_{\text{CO}_2}^\ominus + \frac{1}{4}S_{\text{H}_2\text{O}}^\ominus - \frac{1}{4}S_{\text{O}_2}^\ominus - \frac{1}{8}S_{\text{CH}_4}^\ominus \right) \\ &= 298 \text{ K} \times \left(\frac{1}{8}214 + \frac{1}{4}70 - \frac{1}{4}205 - \frac{1}{8}186 \right) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = \underline{\underline{-9.02 \text{ kJ mol}^{-1}}} \end{aligned}$$

c) Varmetoningen for prosessen III + II ($\frac{1}{8}\text{CH}_4(g) + \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}(g) \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2(g) + \frac{1}{8}\text{CO}_2(g)$):

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{\text{III}} &= \left(\frac{1}{8}\Delta_f H_{\text{CO}_2}^\ominus + \frac{1}{2}\Delta_f H_{\text{H}_2}^\ominus - \frac{1}{4}\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}}^\ominus - \frac{1}{8}\Delta_f H_{\text{CH}_4}^\ominus \right) \\ &= \left[\frac{1}{8}(-394) + \frac{1}{2} \times 0 - \frac{1}{4}(-286) - \frac{1}{8}(-74) \right] \text{ kJ mol}^{-1} = \underline{\underline{31.5 \text{ kJ mol}^{-1}}} \end{aligned}$$

$$T\Delta_r S_{II} = 298 \text{ K} \times \left(\frac{1}{2}S_{\text{H}_2\text{O}}^\ominus - \frac{1}{4}S_{\text{O}_2}^\ominus - \frac{1}{2}S_{\text{H}_2}^\ominus \right)$$

$$= 298 \text{ K} \times \left(\frac{1}{2}70 - \frac{1}{4}205 - \frac{1}{2}131 \right) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = \underline{\underline{-24.4 \text{ kJ mol}^{-1}}}$$

$$\text{Sum varmetoning: } 31.5 \text{ kJ mol}^{-1} - 24.4 \text{ kJ mol}^{-1} = \underline{\underline{7.1 \text{ kJ mol}^{-1}}}$$

d) Celle I har store overpotensialer på den siden som skal redusere metan.

$E = E_1^\ominus - (\eta_C + \eta_A) - RI$. Her er η_C og η_A overpotensialene på hhv. katode og anode, og leddet RI representerer indre motstand i cellen.

Oppgave 2

Ledningsevne: $G = \frac{1}{R}$. Spesifikk ledningsevne: $\kappa = \frac{G}{C}$ der C er cellekonstanten.

$$\frac{1}{R_{\text{KCl}}} = \kappa_{\text{KCl}} C \Leftrightarrow C = \frac{1}{R_{\text{KCl}} \times \kappa_{\text{KCl}}} = \frac{1}{17.6 \Omega \times 2.399 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}} = 23.7 \text{ m}$$

Med eddiksyre har vi:

$$\kappa_{\text{HAc}} = \frac{1}{C \times R_{\text{HAc}}} = c_{\text{HAc}} \lambda_{\text{HAc}}$$

$$\lambda_{\text{HAc}} = \frac{1}{C \times R_{\text{HAc}} \times c_{\text{HAc}}} = \frac{1}{23.7 \text{ m} \times 91.8 \Omega \times 0.1 \text{ mol m}^{-3}} = 4.60 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

Dissosiasjonsgrad: $\alpha = \lambda_{\text{HAc}} / \lambda_{\text{HAc}}^0$

$$\lambda_{\text{HAc}}^0 = \lambda_{\text{H}^+}^0 + \lambda_{\text{Ac}^-}^0 = (35.0 + 4.1) \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1} = 39.1 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\underline{\underline{\alpha = \frac{4.60 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}}{39.1 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}} = 0.12}}$$

Oppgave 3

a) Et uttrykk for **boblepunktslinjen** utledes ved bruk av Raoult's lov:

$$P = P_1 + P_2 = x_1 P_1^* + x_2 P_2^* = x_1 P_1^* + (1 - x_1) P_2^* = P_2^* + (P_1^* - P_2^*) x_1$$

$$= 0.543 \text{ bar} + (1.361 \text{ bar} - 0.543 \text{ bar}) x_1 = [0.543 + 0.818 x_1] \text{ bar}$$

Ved utledning av uttrykket for **duggpunktslinjen** finner man først x_1 som funksjon av y_1 :

$$y_1 = \frac{P_1}{P} = \frac{x_1 P_1^*}{P_2^* + (P_1^* - P_2^*) x_1} \Leftrightarrow x_1 = \frac{y_1 P_2^*}{P_1^* + (P_2^* - P_1^*) y_1}$$

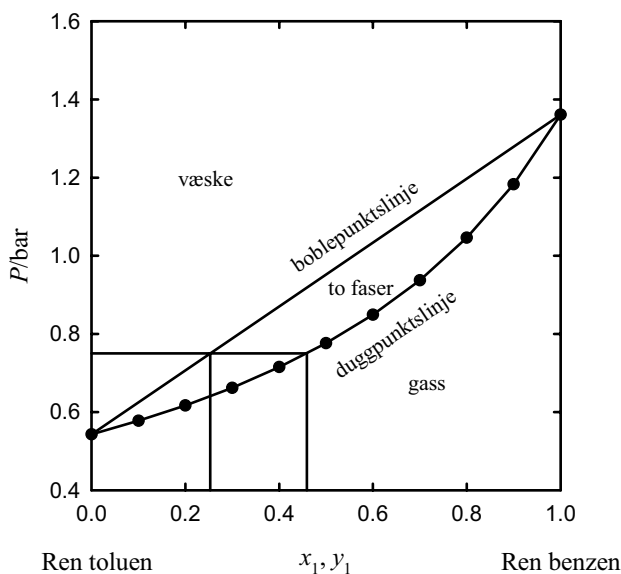
Dette settes inn i uttrykket for boblepunktslinjen:

$$P = P_2^* + (P_1^* - P_2^*) \frac{y_1 P_2^*}{P_1^* + (P_2^* - P_1^*) y_1} = \frac{P_1^* P_2^*}{P_1^* + (P_2^* - P_1^*) y_1}$$

$$= \frac{1.361 \text{ bar} \times 0.543 \text{ bar}}{1.361 \text{ bar} + (0.543 \text{ bar} - 1.361 \text{ bar}) y_1} = \frac{0.739}{1.361 - 0.818 y_1} \text{ bar}$$

b) Boblepunktslinjen er rettlinjett og kan tegnes rett inn i diagrammet. For duggpunktslinjen må det beregnes punkter:

y_1	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
P , bar	0.543	0.578	0.617	0.662	0.715	0.776	0.849	0.937	1.046	1.183	1.361



Figur 1.

Damptrykksdiagram for benzen (1) og toluen (2) ved 90 °C er vist i figur 1.

c) For å beregne sammensetning i væskefasen benyttes Raoult's lov:

$$P = P_1 + P_2 = x_1 P_1^* + x_2 P_2^* = x_1 P_1^* + (1 - x_1) P_2^* = P_2^* + (P_1^* - P_2^*) x_1 \Leftrightarrow$$

$$\underline{x_1} = \frac{P - P_2^*}{P_1^* - P_2^*} = \frac{0.75 - 0.543}{1.361 - 0.543} \underline{\underline{= 0.253}}, \underline{x_2} = 1 - 0.253 \underline{\underline{= 0.747}}$$

Molfraksjon i gassfasen beregnes enklest etter:

$$\underline{y_1} = \frac{P_1}{P} = \frac{x_1 P_1^*}{P} = \frac{0.253 \times 1.361 \text{ bar}}{0.75 \text{ bar}} \underline{\underline{= 0.450}}, \underline{y_2} = 1 - 0.450 \underline{\underline{= 0.550}}$$

En kan også lese av verdiene for x og y i fasediagrammet.

d) Vi finner først damptrykk for rene komponenter ved 40 °C (= 313 K) vha. Clausius-Clapeyrons ligning:

$$\text{benzen: } \ln\left(\frac{P_{1, 313 \text{ K}}^*}{1.00 \text{ bar}}\right) = \frac{34000 \text{ J mol}^{-1}}{8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left(\frac{1}{353 \text{ K}} - \frac{1}{313 \text{ K}}\right) \Rightarrow P_{1, 313 \text{ K}}^* = 0.228 \text{ bar}$$

$$\text{toluen: } \ln\left(\frac{P_{2, 313 \text{ K}}^*}{1.00 \text{ bar}}\right) = \frac{38000 \text{ J mol}^{-1}}{8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left(\frac{1}{353 \text{ K}} - \frac{1}{313 \text{ K}}\right) \Rightarrow P_{2, 313 \text{ K}}^* = 0.0672 \text{ bar}$$

Beregner damptrykk over blandingen vha. Raoult's lov:

$$\underline{P} = x_1 P_1^* + x_2 P_2^* = \frac{2}{5} 0.228 \text{ bar} + \frac{3}{5} 0.0672 \text{ bar} \underline{\underline{= 0.132 \text{ bar}}}$$

Oppgave 4

a) Energien for et foton beregnes etter:

$$\underline{E} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.625 \times 10^{-34} \text{ J s} \times 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{475 \times 10^{-9} \text{ m}} \underline{\underline{= 4.18 \times 10^{-19} \text{ J}}}$$

b) Deriverer først bølgefunksjonen to ganger (husk at α er konstant):

$$\begin{aligned}\frac{d\psi_0}{dx} &= \alpha^{-1/2}\pi^{-1/4} \left(-\frac{2x}{2\alpha^2}\right) e^{-x^2/(2\alpha^2)} = -\alpha^{-5/2}\pi^{-1/4} x e^{-x^2/(2\alpha^2)} \\ \frac{d^2\psi_0}{dx^2} &= -\alpha^{-5/2}\pi^{-1/4} \left[e^{-x^2/(2\alpha^2)} + x \left(-\frac{2x}{2\alpha^2}\right) e^{-x^2/(2\alpha^2)} \right] \\ &= -\alpha^{-5/2}\pi^{-1/4} \left(\frac{x^2}{\alpha^2} - 1\right) e^{-x^2/(2\alpha^2)} = \left(\frac{x^2}{\alpha^4} - \frac{1}{\alpha^2}\right) \psi_0\end{aligned}$$

Når dette settes inn i Schrödingerligningen, får vi: $-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{x^2}{\alpha^4} - \frac{1}{\alpha^2}\right) \psi_0 + \frac{1}{2}kx^2\psi_0 = E_0\psi_0$

Og når ψ_0 forkortes bort, blir dette: $-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{x^2}{\alpha^4} - \frac{1}{\alpha^2}\right) + \frac{1}{2}kx^2 = E_0$

Resultatet kan også skrives: $\left(\frac{k}{2} - \frac{\hbar^2}{2m\alpha^4}\right)x^2 + \frac{\hbar^2}{2m\alpha^2} = E_0$

Oppgaven var å vise at ψ_0 er en løsning av Schrödingerligningen. Det vil den være dersom den gitte α tilfredsstillter et krav til E_0 , nemlig at E_0 er uavhengig av x . Vi setter inn $\alpha = \left(\frac{\hbar^2}{mk}\right)^{1/4}$ og finner $E_0 = \left(\frac{k}{2} - \frac{\hbar^2 mk}{2m\hbar^2}\right)x^2 + \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{mk}{\hbar^2}\right)^{1/2} = \frac{\hbar}{2} \left(\frac{k}{m}\right)^{1/2}$ som tilfredsstillter kravet, og vi har vist at ψ_0 er en løsning av Schrödingerligningen.

c) Tre ganger så høy energi som laveste nivå betyr: $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 9$

Det oppnåes av kombinasjonene ($2^2 + 2^2 + 1 = 9$): $(n_x^2, n_y^2, n_z^2) = (2, 2, 1)$ eller $(1, 2, 2)$ eller $(2, 1, 2)$ som gir **degenerasjon = 3**.

**NORGES TEKNISK-NATURVITENSKAPELIGE UNIVERSITET
INSTITUTT FOR KJEMI**

Faglig kontakt under eksamen: Morten Helbæk, tlf.: 906 25 877

EKSAMEN I FAG SIK 3025 FYSIKALSK KJEMI GRUNNKURS

Mandag 5. mai 2003, tid: kl. 0900 - 1300

Tillatte hjelpemidler: SI Chemical Data, Formelsamling, Typegodkjent kalkulator, med tomt minne (B1).

Alle delspørsmål teller likt ved bedømmingen.

Oppgave 1

Gitt cellen: (Pt) H_2 (g , 1 atm) | HCl (c) | Hg_2Cl_2 (s) | Hg (l)

- a) Hva er cellereaksjon når en Faraday overføres fra venstre til høyre i ytre krets ?
- b) Hva er cellens elektromotoriske kraft (emf) som funksjon av HCl -konsentrasjonen c ?
- c) Følgende emf ble målt:

c , mol dm^{-3}	E , V
0.00504	0.5437
0.07508	0.4119

Ved den laveste konsentrasjonen gjelder Debye-Hückels ligning for den midlere aktivitetskoeffisienten γ_{\pm} . Bruk den første målingen til å beregne standard emf for cellen, og den andre målingen til å beregne γ_{\pm} . Sammenlign siste verdi med den verdi Debye-Hückels ligning gir.

Oppgave 2

- a) Tetthet for en blanding med 20 masse% etanol i vann er 0.9687 g cm^{-3} (ved $20 \text{ }^\circ\text{C}$). I denne blandingen er partielt molart volum for etanol $52.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Beregn partielt molart volum for vann i blandingen.
- b) Damptrykket for ren benzen ved 334 K er $P_B^* = 0.533 \text{ bar}$. Når 25.4 g av en ukjent organisk forbindelse løses i 600 g benzen, synker damptrykket til 0.514 bar (den ukjente forbindelsen finnes ikke i gassfasen). Anta at Raoult's lov gjelder for løsningsmiddelet (benzen), og beregn molvekt for den ukjente forbindelsen.
- c) Aceton (A) og metanol (M) danner ikke ideell blanding. Ved $57 \text{ }^\circ\text{C}$ er damptrykk for rene komponenter: $P_A^* = 1.048 \text{ bar}$ og $P_M^* = 0.734 \text{ bar}$. Ved $57 \text{ }^\circ\text{C}$ og 1.00 bar har man ved likevekt funnet følgende sammensetning for væske- og gassfase: $x_A = 0.392$ og $y_A = 0.503$. Beregn aktivitetskoeffisienter for aceton og metanol i væskefasen.

Oppgave 3

a) Et system med total energi lik 4ε består av 4 partikler (molekyler). Partiklene har 5 ulike energinivå tilgjengelig med energiene $0, \varepsilon, 2\varepsilon, 3\varepsilon, 4\varepsilon$. Sett opp en tabell over alle mulige fordelinger av de 4 partiklene ut på de 5 energinivåene som gir en totalenergi lik 4ε . For hver fordeling skal du også beregne antall mulige kombinasjoner Ω og sannsynlighet.

$$\Omega = \frac{N!}{(n_0!)(n_1!)\dots(n_i!)} = \frac{N!}{\prod_i n_i!}$$

der n_i er antall partikler på energinivå nr. i .

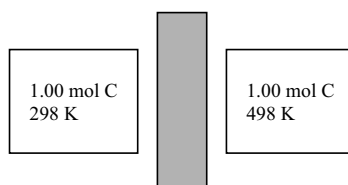
b) Beregn den molekylære partisjonsfunksjonen for neongass (molvekt = 20.18 g mol^{-1}) ved 298.15 K og volum 23.00 liter . Gjenta beregningen for krypton (molvekt = 83.80 g mol^{-1}), og forklar forskjellen i svarene ved å si noe om energinivåene for translasjonsbevegelsen. Translasjonsbidraget til den molekylære partisjonsfunksjonen er gitt ved:

$$q_t = \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3}$$

c) Standard molar entropi for grafitt (C) er gitt ved de tre ulike temperaturene:

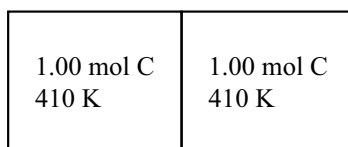
T/K	$S_m^\ominus/\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
298	5.69
410	9.03
498	11.63

Først har man 1.00 mol grafitt ved 298 K og 1.00 mol grafitt ved 498 K , som er isolert fra hverandre:



Beregn antall mulige mikrotilstander W for de to systemene tilsammen. Det er oppgitt at: $S = k \ln W$.

Så settes de to systemene i kontakt med hverandre, slik at varme kan strømme fritt mellom dem. Når likevekt har innstilt seg, er temperaturen i begge reservoarene lik 410 K .



Beregn antall mulige mikrotilstander W for de to systemene tilsammen under disse forutsetningene. Forklar hvorfor likevektstemperaturen 410 K ikke er gjennomsnittet mellom temperaturene 298 K og 498 K (som er 398 K), som man kanskje kunne forvente. Forklar også hvorfor overgangen fra den første til den andre tilstanden er en spontan prosess.

NORGES TEKNISK-NATURVITENSKAPELIGE UNIVERSITET
INSTITUTT FOR KJEMI

EKSAMEN I FAG SIK 3025 FYSIKALSK KJEMI GK

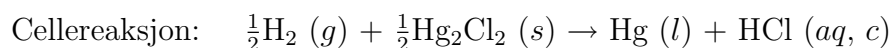
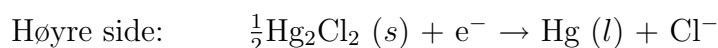
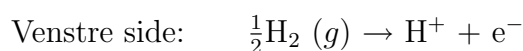
Mandag 5.5.03

Tid: Kl. 0900 - 1300

LØSNINGSFORSLAG

Oppgave 1

a) Basis 1 F:



b)
$$E = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{\text{Hg}} a_{\text{HCl}}}{(P_{\text{H}_2}/P^\ominus)^{1/2} a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}} \right)$$

Med $P_{\text{H}_2} = 1$, $a_{\text{Hg}} = a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = 1$ og $a_{\text{HCl}} = \left(\frac{c}{c^\ominus}\right)^2 \gamma_{\pm}^2$:

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{HCl}} = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \left[\left(\frac{c}{c^\ominus}\right)^2 \gamma_{\pm}^2 \right] = E^\ominus - \frac{2RT}{F} \ln (c^u \gamma_{\pm}) \text{ der } c^u = \frac{c}{c^\ominus}.$$

c)

$$E = E^\ominus - \frac{2RT}{F} \ln (c^u \gamma_{\pm}) \Leftrightarrow E^\ominus = E + \frac{2RT}{F} \ln (c^u \gamma_{\pm}) = E + \frac{2RT}{F} (\ln c^u + \ln \gamma_{\pm})$$

For den laveste konsentrasjonen bruker vi Debye-Hückels ligning:

$$\ln \gamma_{\pm} = \ln 10 \times \log \gamma_{\pm} = -\ln 10 \times 0.5091 \sqrt{0.00504} = -0.08321$$

$$\text{Det gir: } \underline{\underline{E^\ominus}} = 0.5437 \text{ V} + \frac{2 \times 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K}}{96485 \text{ C mol}^{-1}} (\ln 0.00504 - 0.08321) \underline{\underline{= 0.2677 \text{ V}}}$$

For den høyeste konsentrasjonen bruker vi:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\pm} &= \frac{F}{2RT} (E^\ominus - E) - \ln c^u \\ &= \frac{96485 \text{ C mol}^{-1}}{2 \times 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K}} (0.2677 \text{ V} - 0.4119 \text{ V}) - \ln 0.07508 = -0.2181 \end{aligned}$$

$$\underline{\underline{\gamma_{\pm} = 0.8040}}$$

$$(\text{Debye-Hückels ligning gir } \log \gamma_{\pm} = -0.5091 \sqrt{0.07508} = -0.1395 \Rightarrow \gamma_{\pm} = 0.725)$$

Oppgave 2

a) Volumet av blandingen uttrykkes: $V = n_{\text{H}_2\text{O}}V_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{Et}}V_{\text{Et}}$. Vi velger å studere 1 cm^{-3} blanding som basis. Denne veier 0.9687 g , og inneholder 0.7750 g vann og 0.1937 g etanol. Det gir:

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0.7750 \text{ g}}{18.02 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0430 \text{ mol} \text{ og } n_{\text{Et}} = \frac{0.1937 \text{ g}}{46.07 \text{ g mol}^{-1}} = 0.00421 \text{ mol}.$$

Kan nå benytte ligningen for volumet til å beregne partielt molart volum for vann:

$$V = n_{\text{H}_2\text{O}}V_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{Et}}V_{\text{Et}}$$

$$1 \text{ cm}^3 = 0.0430 \text{ mol} \times V_{\text{H}_2\text{O}} + 0.00421 \text{ mol} \times 52.2 \text{ cm}^3 \Rightarrow \underline{\underline{V_{\text{H}_2\text{O}} = 18.2 \text{ cm}^3}}$$

$$\text{b) } 600 \text{ g benzen tilsvare } n_{\text{B}} = \frac{600 \text{ g}}{78.11 \text{ g mol}^{-1}} = 7.68 \text{ mol}$$

Raoult's lov gir ($U =$ ukjent forbindelse):

$$P = x_{\text{B}}P_{\text{B}}^* = \left(\frac{n_{\text{B}}}{n_{\text{B}}+n_{\text{U}}}\right)P_{\text{B}}^* \Rightarrow n_{\text{U}} = n_{\text{B}}\left(\frac{P_{\text{B}}^*}{P} - 1\right) = 7.68 \text{ mol}\left(\frac{0.533 \text{ bar}}{0.514 \text{ bar}} - 1\right) = 0.2839 \text{ mol}.$$

$$\text{Molvekt av det ukjente stoffet blir: } \underline{\underline{M_{\text{U}}}} = \frac{m_{\text{U}}}{n_{\text{U}}} = \frac{25.4 \text{ g}}{0.2839 \text{ mol}} = \underline{\underline{89.5 \text{ g mol}^{-1}}}$$

$$\text{c) Beregner aktivitet fra uttrykkene: } a_{\text{A}} = \frac{P_{\text{A}}}{P_{\text{A}}^*}, a_{\text{M}} = \frac{P_{\text{M}}}{P_{\text{M}}^*}$$

Må først finne partialtrykk for komponentene:

$$y_{\text{A}} = \frac{P_{\text{A}}}{P_{\text{tot}}} \Rightarrow P_{\text{A}} = y_{\text{A}}P_{\text{tot}} = 0.503 \times 1.00 \text{ bar} = 0.503 \text{ bar}$$

$$y_{\text{M}} = \frac{P_{\text{M}}}{P_{\text{tot}}} \Rightarrow P_{\text{M}} = y_{\text{M}}P_{\text{tot}} = (1 - 0.503) \times 1.00 \text{ bar} = 0.497 \text{ bar}$$

$$\text{Aktiviteter: } a_{\text{A}} = \frac{0.503 \text{ bar}}{1.048 \text{ bar}} = 0.480, a_{\text{M}} = \frac{0.497 \text{ bar}}{0.734 \text{ bar}} = 0.677$$

$$\text{Aktivitetskoeffisientene blir: } \underline{\underline{\gamma_{\text{A}}}} = \frac{a_{\text{A}}}{x_{\text{A}}} = \frac{0.480}{0.392} = \underline{\underline{1.22}}, \underline{\underline{\gamma_{\text{M}}}} = \frac{a_{\text{M}}}{x_{\text{M}}} = \frac{0.677}{1-0.392} = \underline{\underline{1.11}}$$

Oppgave 3

$$\text{a) } \Omega \text{ beregnes etter formelen: } \Omega = \frac{N!}{(n_0!)(n_1!)\dots(n_4!)} = \frac{4!}{(n_0!)(n_1!)\dots(n_4!)} = \frac{24}{(n_0!)(n_1!)\dots(n_4!)}$$

$$\text{Sannsynligheter beregnes som: } p = \frac{\Omega}{\sum \Omega} = \frac{\Omega}{35}$$

Energivå	0	ε	2ε	3ε	4ε	W	p
	3	0	0	0	1	4	$\frac{4}{35} = 0.114$
	2	1	0	1	0	12	$\frac{12}{35} = 0.343$
	1	2	1	0	0	12	$\frac{12}{35} = 0.343$
	2	0	2	0	0	6	$\frac{6}{35} = 0.171$
	0	4	0	0	0	1	$\frac{1}{35} = 0.029$
						35	1.000

b) Den molekylære partisjonsfunksjonen har kun bidrag fra translasjonsbevegelse for de enatomige molekylene neon og krypton, dvs. $q = q_t$.

For neon:

$$\underline{q} = \frac{\left[2\pi \left(\frac{20.18 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \right) 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \times 298.15 \text{ K} \right]^{3/2} \times 23.00 \times 10^{-3} \text{ m}^{-3}}{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})^3} = \underline{\underline{2.016 \times 10^{30}}}$$

For krypton:

$$\underline{q} = \frac{\left[2\pi \left(\frac{83.80 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \right) 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \times 298.15 \text{ K} \right]^{3/2} \times 23.00 \times 10^{-3} \text{ m}^{-3}}{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})^3} = \underline{\underline{1.706 \times 10^{31}}}$$

Siden krypton har høyest masse, ligger energinivåene for translasjon tettere (mindre avstand mellom hvert nivå). Det medfører at flere nivå er befolket, og at partiklene er mer spredt ut over høyere energinivå. Dermed blir partisjonsfunksjonen større.

c) Total entropi for de to adskilte systemene tilsammen:

$$S = (5.69 + 11.63) \text{ J K}^{-1} = 17.32 \text{ J K}^{-1}$$

$$\text{Antall mulige mikrotilstander: } S = k \ln W \Rightarrow W = e^{S/k} = e^{\frac{17.32 \text{ J K}^{-1}}{1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}}} = e^{1.255 \times 10^{24}}$$

Total entropi for de to sammensatte systemene tilsammen:

$$S = 2 \times 9.03 \text{ J K}^{-1} = 18.06 \text{ J K}^{-1}$$

$$\text{Antall mulige mikrotilstander: } S = k \ln W \Rightarrow W = e^{S/k} = e^{\frac{18.06 \text{ J K}^{-1}}{1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}}} = e^{1.309 \times 10^{24}}$$

At likevektstemperaturen 410 K ikke er gjennomsnittet mellom temperaturene 298 K og 498 K, skyldes at varmekapasiteten for grafitt øker med økende temperatur. I prosessen overføres varme til grafitten med starttemperatur 298 K. At varmekapasiteten øker betyr at det kreves mer varme for en temperaturøkning på 1 K. Derfor blir likevektstemperaturen høyere enn gjennomsnittstemperaturen på 398 K. Prosessen er spontan fordi:

$$\Delta S = S_{\text{slutt}} - S_{\text{start}} = (18.06 - 17.32) \text{ J K}^{-1} = 0.74 \text{ J K}^{-1} > 0$$

$$\text{Kan også forklares ved at } W \text{ øker: } W_{\text{slutt}} - W_{\text{start}} = e^{1.309 \times 10^{24}} - e^{1.255 \times 10^{24}} > 0$$