

**Eksamensoppgaver  
med løsningsforslag  
i  
fysikalsk kjemi,  
grunnkurs**

**institutt for kjemi**

**sist oppdatert:  
mai 2006**

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

Faglig kontakt under eksamen:  
Prof. Signe Kjelstrup,  
mobiltlf. 91897079

**Eksamen Fysikalsk kjemi grunnkurs,  
TKJ4160**

Tirsdag 31.mai 2005, kl. 9.00 -13.00  
Tillatte hjelpemidler: SI Chemical Data, Formelsamling,  
Typegodkjent kalkulator, med tomt minne (B1),  
Alle delspørsmål teller likt ved bedømmingen

Oppgave 1

- a) Beregn entropiendringen for blanding av 1 mol vann inn i en uendelig stor mengde sjøvann. Konsentrasjonen av vann i sjøvann er  $54.9 \text{ kmol/m}^3$ . Anta at blandingen er ideell.
- b) Beregn Gibbs energi for blandprosessen når sjøvannet har temperaturen  $10 \text{ }^\circ\text{C}$ . Hvordan kan denne prosessen levere arbeid?

Oppgave 2

- a) Vibrasjoner i et diatomisk molekyl beskrives vanligvis med en harmonisk oscillator. Hamiltonoperatoren for en harmonisk

oscillator for et diatomisk molekyl kan skrives som

$$\hat{H}(q) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial q^2} + \frac{1}{2}kq^2 \quad (1)$$

Her er  $q$  avstanden,  $r$ , minus likevektsavstanden,  $r_e$ , mellom atomene:  $q = r - r_e$ , og  $\mu$  er den reduserte massen  $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ . Massen for hver av de to atomene er  $m_1$  og  $m_2$ .

Hvordan vil du beskrive med ord de to ulike leddene i  $\hat{H}$ ?

Vis at bølgefunksjonen

$$\Psi(q) = \frac{2N}{\alpha} q e^{-\frac{\alpha^2}{2} q^2} \quad \text{med} \quad \alpha = \left(\frac{\hbar^2}{\mu k}\right)^{\frac{1}{4}} \quad \text{og} \quad \hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (2)$$

er en gyldig løsning av Schrödingerligningen for  $\hat{H}(q)$ .  $N$  er en normaliseringskonstant. Beregn oscillatorens energi som funksjon av frekvensen  $\nu$ .

Gitt:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3)$$

b) Energinivåene til en harmonisk oscillator er

$$\epsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu, \quad n = 0, 1, \dots \quad (4)$$

Kraftkonstanten  $k$  er 1902 N/m for karbonmonoksid. Hva er eksitasjonsenergien  $\Delta\epsilon = \epsilon_{n+1} - \epsilon_n$ ? Hvilken bølgelengde har de fotoner som kan eksitere CO-molekylet fra energinivå  $\epsilon_n$  til  $\epsilon_{n+1}$ ?

c) Beskriv med ord, og gi uttrykket for partisjonsfunksjonen for en harmonisk oscillator.

Anta at energinivåene for en harmonisk oscillator kan approksimeres til

$$\epsilon_n \approx nh\nu \quad n = 0, 1, \dots \quad (5)$$

Regn ut bidraget fra vibrasjoner til partisjonsfunksjonen for 1 CO molekyl ved 1500 K.

Hva er partisjonsfunksjonen for  $N$  molekyl som ikke kan skjelles fra hverandre? Hvilke øvrige bidrag har den molekylære partisjonsfunksjonen?

$$\text{Gitt } \sum_{n=0}^{\infty} Y^n = \frac{1}{1-Y}$$

### Oppgave 3

a) Betrakt en Carnotmaskin i en romstasjon. Gi uttrykket for maskinens virkningsgrad. Carnotmaskinen bruker varme fra stasjonen ved  $T_h$  til å levere arbeid, og leverer varme ut av stasjonen ved  $T_c$ . Overflaten av romskipet har en temperatur  $T_c$  som er høyere enn ellers i rommet. Den eneste måten varme kan ledes vekk fra stasjonen er ved stråling, og varmestrålingen er gitt ved Stefan-Boltzmanns lov;

$$\frac{dq_c}{dt} = kAT_c^4 \quad (6)$$

Her er  $k$  en konstant, og  $A$  er overflate-arealet til den radiatoren som varmen stråles fra.

Maskinen skal yte en konstant effekt  $P = dw/dt$ . Sett opp energibalansen (1. lov) for maskinen, som arbeider i stasjonær tilstand.

b) Det er viktig å spare på materialer i romstasjonen. Anta at  $T_h$  er konstant lik 300 K, men at vi kan bestemme  $T_c$  fritt. Hvilken  $T_c$  gir minst  $A$  for samme  $P$ .

## Løsningsforslag Eksamen TKJ4160 vår 2005

### Oppgave 1

a) Entropiendringen for blanding av ett mol rent vann med molar entropi  $S_w^0$  inn i en uendelig stor saltvannsløsning (med  $n_w$  mol vann og  $n_s$  mol salt) finner vi ved å ta entropi av sluttløsningen minus entropi av 1 mol rent vann og entropi av en uendelig stor mengde ( $n$  mol) sjøvann:

$$\Delta_{\text{mix}} S = [(n_w + 1)S_w + n_s S_s] - [n_w S_w + n_s S_s] - S_w^0 \quad (7)$$

$$= S_w - S_w^0 \quad (8)$$

Vi kan trygt anta at partiell molar entropi av vann ikke er mye forskjellig *sjøvannet* før og etter blanding, at  $S_s$  og  $S_w$  er uendret under blanding.

For en ideell blanding har vi den partielle molar entropien for vann definert ved:

$$S_w = S_w^0 - R \ln x_w \quad (9)$$

Her er  $x_w$  lik molfraksjonen til vann i sjøvann. (Aktivitetskoeffisienten er 1 for ideell blanding.) Vannkonsentrasjonen i sjøvann er  $54.9 \text{ kmol/m}^3$ , mens den er  $55.6 \text{ kmol/m}^3$  i rent vann. Molfraksjonen av vann i sjøvann blir  $54.9/55.6 = 0.987$ .

Blandingsentropien blir lik forskjellen i partiell molar entropi for vann i blanding og molar entropi for vann, lik

$$\Delta_{\text{mix}} S = -R \ln x_w = 0.013 \text{ J/mol} \quad (10)$$

Dette resultatet kan en også finne ved å se på blandprosessen som en kjemisk reaksjon.

b) Gibbs energi ved den idelle blandingprosessen er

$$\Delta_{\text{mix}} G = T \Delta_{\text{mix}} S \quad (11)$$

(En ideell blanding har  $\Delta_{\text{mix}} H = 0$ .) Ved en havvannstemperatur på  $10^\circ\text{C}$ , får vi

$$\Delta_{\text{mix}} G = 283 \cdot 8.314 \cdot \ln x_w = -30.1 \text{ J/mol} = -1.60 \text{ kJ/kgvann} \quad (12)$$

Den negative endringen i Gibbs blandingsenergi er et uttrykk for at blandprosessen er spontan. Dermed kan den også yte arbeid. Når en elv renner ned i sjøen blandes løsningene på en irreversibel måte. Ved å blande de to

løsningene på en reversibel måte, vil vi kunne få arbeid. Det er flere måter å gjøre dette på. (Et svar er nok for full uttelling).

Hvis vi setter

$$\Delta_{\text{mix}} G = -1.60 \text{ kJ/kgvann} = gh \quad (13)$$

finner vi en høyde for den tilsvarende potensielle energi,  $h = 163 \text{ m}$ .

I et saltkraftverk, blir vann transportert gjennom en membran mot en trykkforskjell som er mindre enn den osmotiske trykkforskjellen. Hvis sjøvann først faller en viss høyde og gir kraft via en turbin, kan det etterpå transporteres mot et hydrostatisk trykk mindre enn det osmotiske trykket gjennom en semipermeabel membran.

Eventuelt kan en sette opp en konsentrasjonscelle der de to sidene har forskjellig saltkonsentrasjon. Ionetransporten mellom halvcellene drives av konsentrasjonsforskjellen (egentlig forskjellen i kjemisk potensial) og gir elektrisk strøm og elektrisk arbeid. Verdien av  $\Delta_{\text{mix}} G$  vil gi det elektriske arbeidet via Nernst ligning.

### Oppgave 2

a) Schrödingerligningen sier at:

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

Vi har videre bølgefunksjonen

$$\psi = \frac{2N}{\alpha} q e^{-q^2/2a^2}$$

og Hamiltonoperatoren

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial q^2} + \frac{1}{2} k q^2$$

Det første leddet står for kinetisk energi operator, det andre for potensiell energi operator.

Vi deriverer leddet  $q e^{-q^2/2a^2}$  i bølgefunksjonen to ganger mhp  $q$ . Det gir

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial q^2} (q e^{-q^2/2a^2}) &= \frac{\partial}{\partial q} e^{-q^2/2a^2} \left(1 - \frac{q^2}{a^2}\right) \\ &= e^{-q^2/2a^2} \left(-\frac{2q}{a^2}\right) + \left(1 - \frac{q^2}{a^2}\right) \frac{-q}{a^2} e^{-q^2/2a^2} \\ &= -\frac{1}{a^2} q e^{-q^2/2a^2} \left[3 - \frac{q^2}{a^2}\right] \end{aligned}$$

Dermed blir venstre side av Schrödingerligningen lik:

$$\hat{H}\psi = \frac{\hbar^2}{2\mu\alpha^2} \left[ \frac{2N}{\alpha} q e^{-q^2/2\alpha^2} \right] \left[ 3 - \frac{q^2}{\alpha^2} \right] + \frac{1}{2} k q^2 \frac{2N}{\alpha} q e^{-q^2/2\alpha^2}$$

Ved å sammenligne med høyre side av samme ligning finner vi at energien er gitt av

$$E = \frac{\hbar^2}{2\mu\alpha^2} \left[ 3 - \frac{q^2}{\alpha^2} \right] + \frac{1}{2} k q^2 = \frac{3\hbar^2}{2\mu\alpha^2} + q^2 \left( \frac{k}{2} - \frac{\hbar^2}{2\mu\alpha^4} \right)$$

Vi setter inn uttrykket for  $\alpha$  fra a). Den siste parentes forsvinner da, som den skal ( $E$  skal ikke avhenge av  $q$ ). Resultatet er

$$E = \frac{3\hbar^2}{2\mu\alpha^2} = \frac{3\hbar^2}{2\mu} \sqrt{\frac{\mu k}{\hbar^2}} = \frac{3}{2} \hbar \nu$$

Vi ser at konstanten  $N$  ikke er nødvendig for løsningen.

b) Eksitasjonsenergi for den harmoniske oscillatoren er

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n = \hbar\nu \left( n + 1 + \frac{1}{2} - n - \frac{1}{2} \right) = \hbar\nu$$

Fotonene som eksiterer CO molekylet har bølgelengden  $\lambda$

$$\lambda = 2\pi c \sqrt{\frac{\mu}{k}}$$

Den reduserte massen er  $\mu = 1.139 \cdot 10^{-26} \text{ kg} = 1.145 \cdot 10^{-22} \text{ kg}$  med de vanligst forekommende isotoper  $^{12}\text{C}$  og  $^{16}\text{O}$ . Med lyshastigheten  $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ , og kraftkonstanten  $k = 1902 \text{ N/m}$ , finner vi  $\lambda = 2 \cdot 3.14 \cdot 0.2453 \cdot 10^{-10} \cdot 3 \cdot 10^8 = 4608 \text{ nm}$ .

c) Energienivå for harmonisk oscillator kan approksimeres med

$$\varepsilon_n = n\hbar\nu \quad n = 1, 2, \dots$$

For 1 molekyl CO har vi da partisjonsfunksjonen

$$q = \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-\varepsilon_n/kT) = \sum_{n=1}^{\infty} [\exp(-\hbar\nu/kT)]^n$$

Summen er en geometrisk rekke med kvotient  $\exp(-\hbar\nu/kT)$ . Dette gir

$$q = \frac{1}{1 - \exp(-\hbar\nu/kT)}$$

Med  $\nu = \lambda/c$  of  $T = 1500 \text{ K}$ , får vi  $q = 1.1425$

For et mol partikler som ikke kan skjelnes fra hverandre får vi

$$Q = \frac{q^N}{N!} = \frac{1}{N!} [q_{\text{trans}} q_{\text{rot}} q_{\text{vib}}]^N$$

I tillegg til vibrasjonsbidrag er det også translasjonsbidrag og rotasjonsbidrag til partisjonsfunksjonen.

### Oppgave 3

a) Virkningsgraden for en Carnotmaskin er  $\eta = (T_h - T_c)/T_h$ . Dette kan utledes ved å betrakte en ideell gas som går gjennom en reversibel syklus-prosess med to adiabater og to isotermer, kfr. læreboken (ikke nødvendig her). Virkningsgraden er arbeid utført i forhold til energi (varme) tilført ( $q_h$ , derfor  $T_h$  i nevner).

Maskinen tar en varmemengde  $dq_h/dt$  fra et varmereservoir. Den yter effekten  $P = dw/dt$  og leverer den en varmemengde per tidsenhet til omgivelsene

$$\frac{dq_c}{dt} = kAT_c^4 \quad (14)$$

For en syklus i Carnotmaskinen er  $dU/dt = 0$ . Dette gir

$$\frac{dq_h}{dt} - \frac{dq_c}{dt} - P = 0 \quad (15)$$

De to første leddene gir netto varme tilført maskinen per tidsenhet. Denne energien må være lik arbeid utført per tidsenhet. Ligningen gir energibalansen for maskinen.

Samtidig vet vi at

$$P = \eta \frac{dq_h}{dt} \quad (16)$$

c) Vi eliminerer  $dq_h/dt$  i ligningene over og finner sammenhengen

$$\left( \frac{1}{\eta} - 1 \right) P = \frac{T_c}{T_h - T_c} P = \frac{dq_c}{dt} = kAT_c^4 \quad (17)$$

Arealet på radiatoren er proporsjonal med  $P$ :

$$A = \frac{P}{k} \frac{T_c^{-3}}{T_h - T_c} \quad (18)$$

Vi deriverer  $A$  mhp  $T_c$  for å finne minimum i  $A$ . De andre størrelsene er konstante.

$$\frac{dA}{dT_c} = \frac{P}{k} \left[ \frac{-3T_c^{-4}}{T_h - T_c} + \frac{T_c^{-3}}{(T_h - T_c)^2} \right] \quad (19)$$

Løsningen har et ekstremalpunkt når

$$T_c = \frac{3}{4}T_h = 900/4K = 225K \quad (20)$$

Med positiv 2. derivert er dette et minimum. Arealet på radiatoren har minimum når temperaturen på utsiden av romskipet er 225 K.

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

Faglig kontakt under eksamen:  
Førsteamanuensis Morten Helbæk  
Tilgjengelig på mobiltilf. 92654567

**Kontinuasjonseksamen Fysikalsk kjemi grunnkurs,  
TKJ4160**

August 2005, kl. 9.00 -13.00

Tillatte hjelpemidler: SI Chemical Data, Formelsamling,  
Typegodkjent kalkulator, med tomt minne (B1),  
Alle delspørsmål teller likt ved bedømmingen

Oppgave 1

- Beregn entropiendringen for 1 mol vann som fryser ved  $-10^\circ\text{C}$ .
- Hva er entropiendringen i omgivelsene. Er svaret sannsynlig?

Oppgave 2

- Anta at energinivåene for en harmonisk oscillator kan approksimeres til

$$\epsilon_n \approx nh\nu \quad n = 0, 1, \dots \quad (21)$$

Vis at uttrykket for partisjonsfunksjonen for en harmonisk oscillator er

$$q = \frac{1}{1 - \exp(h\nu/kT)}$$

Bølgetall ( $\lambda^{-1}$ ) for foton ved eksitasjon mellom nærmestliggende vibrasjonsnivå for HCl er  $2990 \text{ cm}^{-1}$ . Regn ut bidraget fra vibrasjoner til partisjonsfunksjonen for 1 HCl molekyl ved 300 K og 1500 K. Forklar forskjellen. Hvilke øvrige bidrag har den molekylære partisjonsfunksjonen?

Gitt:  $\sum_{n=0}^{\infty} V^n = \frac{1}{1-V}$

b) Hvordan er sammenhengen mellom systemets totale energi,  $E = \sum_i n_i \epsilon_i$ , og den indre energien,  $U$ ? Hva er partisjonsfunksjonen for  $N$  molekyl som ikke kan skjernes fra hverandre?

Den indre energien for ett mol molekyl kan beregnes i forhold til en nullpunktsenergi fra partisjonsfunksjonen,  $Q$ , fra

$$U - U(0) = - \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_V, \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (22)$$

Beregn varmekapasiteteten ved konstant volum  $C_{V,m}$  for vibrasjonsbidraget til partisjonsfunksjonen for 1 mol HCl molekyl ved 1500 K.

c) Om et HCl molekyl dissosierer til ioner  $\text{H}^+$  og  $\text{Cl}^-$  i et plasma, så endres alle bidrag til den molekylære partisjonsfunksjonen. Beregn forandringen i Helmholtz energi  $\Delta A = A_2 - A_1$  som skyldes bidrag fra vibrasjoner, når halvparten av de  $N$  molekylene dissosierer ved 1500 K.

Gitt:

$$A - A(0) = -k_B T \ln Q, \quad \frac{q^N}{N!} \approx \left( \frac{qe}{N} \right)^N \quad (23)$$

### Opgave 3

a) Betrakt en Carnotmaskin i en romstasjon. Gi uttrykket for maskinens virkningsgrad. Carnotmaskinen bruker varme fra stasjonen ved  $T_h$  til å levere arbeid, og leverer varme ut av stasjonen ved  $T_c$ . Overflaten av romskipet har en temperatur  $T_c$  som er høyere enn ellers i rommet. Den eneste måten varme kan ledes vekk fra stasjonen er ved stråling, og varmestrålingen er gitt ved Stefan-Boltzmanns lov;

$$\frac{dq_c}{dt} = kAT_c^4 \quad (24)$$

Her er  $k$  en konstant, og  $A$  er overflate-arealet til den radiatoren som varmen stråles fra.

Maskinen skal yte en konstant effekt  $P = dw/dt$ . Sett opp energibalansen (bruk 1. lov) for maskinen, som arbeider i stasjonær tilstand.

b) Det er viktig å spare på materialer i romstasjonen. Anta at  $T_h$  er konstant lik 300 K, men at vi kan bestemme  $T_c$  fritt. Hvilken  $T_c$  gir minst  $A$  for samme  $P$ .

## Løsningsforslag Kontinuasjoneksamen TKJ4160 sommer 2005

### Oppgave 1

a) Flytende vann som holder en temperatur på  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  ved et trykk på 1 bar, vil fryse spontant. Vi beregner  $\Delta S$  for prosessen via tre reversible delprosesser ved 1 bar:

A. Oppvarming av vannet fra  $-10$  til  $0\text{ }^\circ\text{C}$

B. Faseovergang fra væske til fast stoff ved  $0\text{ }^\circ\text{C}$

C. Avkjøling av isen fra  $0$  til  $-10\text{ }^\circ\text{C}$

Antall mol vann er  $n = \frac{1000\text{g}}{18\text{g/mol}} = 55.7\text{ mol}$   $-10$  til  $0\text{ }^\circ\text{C}$  blir per mol. Entropiendringen for vannet i prosess A:

$$\begin{aligned}\Delta S_A &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p m}{T} dT = 75.3(\text{J/Kmol}) \int_{263\text{ K}}^{273\text{ K}} \frac{dT}{T} & (25) \\ &= 75.3(\text{J/Kmol}) \ln \frac{273}{263} = 2.81\text{ kJ/Kmol} & (26)\end{aligned}$$

Entropiendringen i faseovergangen B er

$$\Delta S_B = \frac{\Delta_{fr}H}{T_{fr}} = -\frac{6020\text{ J/mol}}{273\text{ K}} = -22.1\text{ J/Kmol}$$

Entropiendringen for vannet i prosess C:

$$\Delta S_C = 37.7(\text{J/Kmol}) \int_{273\text{ K}}^{263\text{ K}} \frac{dT}{T} = 37.7(\text{J/Kmol}) \ln \frac{263}{273} = -1.41\text{ kJ/Kmol}$$

For totalprosessen får vi

$$\Delta S_{\text{sys}} = n(\Delta S_A + \Delta S_B + \Delta S_C) = 1150\text{ J/K}$$

b) I denne prosessen har omgivelsene hele tiden temperaturen  $-10\text{ }^\circ\text{C}$ . Omgivelsenes entropiendring finner vi når vi har bestemt varmen som tilføres omgivelsene

I prosess A fjernes varmen:  $-c_p \Delta T = -75.3(\text{J/K mol})10\text{K} = -753\text{ J/mol}$

I prosess B tilføres varmen:  $\Delta_{fr}H = 6020\text{ J/mol}$

I prosess C tilføres varmen:  $c_p \Delta T = 37.7(\text{J/K mol})(10)\text{K} = 377\text{ J/mol}$

Netto varmeendring i omgivelsene er da:  $55.7\text{ mol} (-753 + 6020 + 377)\text{ J} = 31400\text{ J}$

Entropiendringen er dermed:  $\Delta S_{\text{omg}} = 31400/263\text{ J/K} = 1192\text{ J/K}$

c) Den totale entropiendringen er summen av entropiendringen i omgivelsene og systemet. Vi finner

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{omg}} = 42\text{ J/K} > 0$$

Positiv entropiforandring for en irreversibel prosess er i samsvar med 2. lov

### Oppgave 2

a) Energinivå  $\epsilon_n$  for harmonisk oscillator kan approksimeres med

$$\epsilon_n \approx nh\nu \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Partisjonsfunksjonen,  $q$ , gis som

$$q = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\epsilon_n/k_B T) = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-nh\nu/k_B T)$$

Summen er en geometrisk rekke med kvotient  $\exp(-h\nu/k_B T)$ . Dette gir

$$q = \frac{1}{1 - \exp(-h\nu/k_B T)}$$

Vi har  $h\nu = hc\lambda^{-1}$ .

$$\nu = c\lambda^{-1} = 2.998 \cdot 10^8\text{ ms}^{-1} \cdot 2990\text{ cm}^{-1} \cdot 100\text{ cm/m} = 8.964 \cdot 10^{13}\text{ s}^{-1}$$

Ved  $300\text{ K}$ :  $h\nu/k_B T = 14.340$ ,  $\exp(-h\nu/k_B T) = 5.919 \cdot 10^{-7}$ ,  $q = 1.0000006$

Ved  $1500\text{ K}$ :  $h\nu/k_B T = 2.8681$ ,  $\exp(-h\nu/k_B T) = 0.0568$ ,  $q = 1.0602$

Partisjonsfunksjonen kan skrives som

$$q = 1 + \exp(-h\nu/k_B T) + \exp(-2h\nu/k_B T) + \dots$$

Ved  $300\text{ K}$ ,  $q = 1.0000006$ , er nesten bare grunntilstanden okkupert, mens eksiterte tilstander gir betydelig bidrag ved  $1500\text{ K}$ .

Den molekylære partisjonsfunksjonen har bidrag fra translasjon, rotasjon, vibrasjon og elektroniske eksitasjoner. Bidraget fra elektroniske eksitasjoner kan vanligvis neglisjeres.

b) Den totale energien,  $E$ , er den indre energien,  $U$ , relatert til et nullpunkt,  $U(0)$ ,

$$E = U - U(0)$$

Partisjonsfunksjonen,  $Q$ , for  $N$  partikler som ikke kan skjelles fra hverandre gis som

$$Q = \frac{q^N}{N!}$$

Varmekapasiteten,  $C_V$ , gis som

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_V \frac{\partial \beta}{\partial T} = -k_B \beta^2 \left( \frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_V$$

Den indre energien gis som

$$U - U(0) = - \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right) = - \left( \frac{\partial \ln \left( \frac{q^N}{N!} \right)}{\partial \beta} \right)_V = -N \left( \frac{\partial \ln q}{\partial \beta} \right)_V = \frac{-N}{q} \left( \frac{\partial q}{\partial \beta} \right)_V$$

For  $q = \frac{1}{1 - \exp(-h\nu/k_B T)} = \frac{1}{1 - \exp(-\beta h\nu)}$  fås

$$U - U(0) = \frac{-N}{q} \left( \frac{\partial q}{\partial \beta} \right)_V = -N (1 - \exp(-\beta h\nu)) \frac{-h\nu \exp(-\beta h\nu)}{(1 - \exp(-\beta h\nu))^2} = \frac{N h\nu \exp(-\beta h\nu)}{1 - \exp(-\beta h\nu)}$$

$C_V$  fås som

$$C_V = -k_B \beta^2 \left( \frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_V = -k_B \beta^2 N h\nu \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{\exp(-\beta h\nu)}{1 - \exp(-\beta h\nu)} \right) = N k_B (\beta h\nu)^2 \frac{\exp(-\beta h\nu)}{(1 - \exp(-\beta h\nu))^2}$$

$C_{V,m}$  fås som

$$\begin{aligned} C_{V,m} &= R (\beta h\nu)^2 \frac{\exp(-\beta h\nu)}{(1 - \exp(-\beta h\nu))^2} \\ &= 8.3145 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} (2.8681)^2 \frac{0.0568}{(1 - 0.0568)^2} = 4.37 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

c) Helmholtz energi for  $N$  molekyl (og  $n$  mol) gis som

$$A_1 - A_1(0) = -k_B T \ln Q_1 = -k_B T \ln \frac{q^N}{N!} \approx -k_B T N \left( \ln \frac{q}{N} + 1 \right) = -nRT \left( \ln \frac{q}{nN_A} + 1 \right)$$

Etter dissosiasjon, fås Helmholtz energi for  $N/2$  molekyl (og  $n/2$  mol) som

$$A_2 - A_2(0) = -\frac{1}{2} nRT \left( \ln \frac{q}{\frac{1}{2} nN_A} + 1 \right)$$

For nullpunktsenergien er  $A(0) = U(0)$ . Forandringen i nullpunktse energi gis som

$$A_2(0) - A_1(0) = U_2(0) - U_1(0) = \Delta U(0) = \frac{1}{2} nN_A D_e$$

$D_e$  er dissosiasjonsenergin per molekyl. Forandringen i Helmholtz energi fås som

$$\begin{aligned} \Delta A &= A_2 - A_1 - \Delta U(0) = -\frac{1}{2} nRT \left( \ln \frac{q}{\frac{1}{2} nN_A} + 1 \right) + nRT \left( \ln \frac{q}{nN_A} + 1 \right) - \Delta U(0) \\ &= \frac{1}{2} nRT \left( \ln \frac{q}{nN_A} - \ln 2 + 1 \right) - \Delta U(0) = \frac{1}{2} nRT \left( \ln \frac{q}{2nN_A} + 1 \right) - \Delta U(0) \end{aligned}$$

Normalt gis energien som en molær størrelse,

$$\Delta A = \frac{1}{2} RT \left( \ln \frac{q_m}{2N_A} + 1 \right) - \frac{1}{2} N_A D_e$$

Den molekylære partisjonsfunksjonen er  $q = q_t q_v q_r q_e$ . Bidraget til Helmholtz energi fra vibrasjoner gis som

$$\Delta A_v = \frac{1}{2} RT \ln \frac{q_{v,m}}{2N_A}$$

$$= 0.5 \cdot 8.3145 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} 1500 \text{ K} \ln \frac{1.0602}{2} = -3.96 \text{ kJ/mol}$$

### Oppgave 3

a) Virkningsgraden for en Carnotmaskin er  $\eta = (T_h - T_c)/T_h$ . Dette kan utledes ved å betrakte en ideell gas som går gjennom en reversibel syklusprosess med to adiabater og to isotermer, kfr. læreboken (ikke nødvendig her). Virkningsgraden er arbeid utført i forhold til energi (varme) tilført ( $q_h$ , derfor  $T_h$  i nevner).

Maskinen tar en varmemengde  $dq_h/dt$  fra et varmereservoir. Den yter effekten  $P = dw/dt$  og leverer den en varmemengde per tidsenhet til omgivelsene

$$\frac{dq_c}{dt} = kAT_c^4 \quad (27)$$



For en syklus i Carnotmaskinen er  $dU/dt$  i 1. lov lik 0. Dette gir

$$\frac{dq_h}{dt} - \frac{dq_c}{dt} - P = 0 \quad (28)$$

De to første leddene gir netto varme tilført maskinen per tidsenhet. Denne energien må være lik arbeid utført per tidsenhet. Ligningen gir energibalansen for maskinen.

Samtidig vet vi at

$$P = \eta \frac{dq_h}{dt} \quad (29)$$

c) Vi eliminerer  $dq_h/dt$  i ligningene over og finner sammenhengen

$$\left(\frac{1}{\eta} - 1\right)P = \frac{T_c}{T_h - T_c} P = \frac{dq_c}{dt} = kAT_c^4 \quad (30)$$

Arealet på radiatoren er proporsjonal med P:

$$A = \frac{P}{k} \frac{T_c^{-3}}{T_h - T_c} \quad (31)$$

Vi deriverer  $A$  mhp  $T_c$  for å finne minimum i  $A$ . De andre størrelsene er konstante.

$$\frac{dA}{dT_c} = \frac{P}{k} \left[ \frac{-3T_c^{-4}}{T_h - T_c} + \frac{T_c^{-3}}{(T_h - T_c)^2} \right] \quad (32)$$

Løsningen har et ekstremalpunkt når

$$T_c = \frac{3}{4}T_h = 900/4K = 225K \quad (33)$$

Med positiv 2. derivert er dette et minimum. Arealet på radiatoren har minimum når temperaturen på utsiden av romskipet er 225 K.

## NORGES TEKNISK- NATURVITENSKAPELIGE UNIVERSITET INSTITUTT FOR KJEMI

Faglig kontakt under eksamen:

Institutt for kjemi, Gløshaugen, Professor Bjørn Hafskjold, (735)94487, mobil nr. 91897078

Eksamen i emne TKJ 4160 Fysikalsk kjemi grunnkurs

Torsdag 13. mai 2004 Tid: 0900-1300

Hjelpemidler: Typegodkjent lommekalkulator med tomt minne

Aylward og Findlay: SI Chemical Data

Vedlagte formelsamling

Alle delspørsmål teller likt.

Bokmål

### Oppgave 1

Ett mol etan gass varmes opp fra 25°C til 2000°C ved konstant trykk på 1 bar. Den molare varmekapasiteten for gassen under oppvarmingen kan uttrykkes som

$$C_{P,m} = (5.351 + 177.669 \times 10^{-3}T/K - 687.01 \times 10^{-7}T^2/K^2) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

a) Beregn endringen i entalpi ( $\Delta H$ ) for gassen.

b) Anta at oppvarmingen skjer reversibelt og beregn endringen i entropi ( $\Delta S$ ) for gassen.

c) Under den reversible oppvarmingen tas varmen fra et reservoar. Beregn endringen i entropi for reservoaret.

d) Anta at gassen varmes opp fra 25°C til 2000°C ved konstant trykk på 1 bar, men slik at den plutselig settes i kontakt med et varmereservoar som holder 2000°C (irreversibel oppvarming). Hva blir endringene i entropi for gassen og for reservoaret i dette tilfellet?

### Oppgave 2

a) I formelsamlingen er det oppgitt at

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S.$$

Vis ut fra dette at  $\Delta_r G$  og  $\Delta_r H$  for en kjemisk reaksjon følger sammenhengen

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_r G}{T}\right)\right]_P = -\frac{\Delta_r H}{T^2}$$

(Gibbs-Helmholtz ligning).

b) Vis videre følgende sammenheng mellom  $\Delta_r H^\ominus$ ,  $\Delta_r S^\ominus$  og den termodynamisk likevektskonstanten:

$$\ln K = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{RT} + \frac{\Delta_r S^\ominus}{R}$$

c) For likevekten  $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g})$  er det funnet følgende verdier for den termodynamiske likevektskonstanten  $K$ :

T/K	K
1900	$2.31 \times 10^{-4}$
2000	$4.08 \times 10^{-4}$
2100	$6.86 \times 10^{-4}$

Beregn  $\Delta_r H^\ominus$  og  $\Delta_r S^\ominus$  for reaksjonen i temperaturintervallet mellom 1900 K og 2100 K.

d) For likevekten  $\text{N}_2\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g})$  er det funnet at 25% av  $\text{N}_2\text{O}_2$  er dissosiert ved 40°C og totaltrykk 1 bar. Beregn  $K$  og  $\Delta_r G^\ominus$  for dissosiasjonsreaksjonen ved den aktuelle betingelsen. Anta at gassene er ideelle.

#### Oppgave 3

a) Skriv elektrodereaksjonene og cellereaksjonen for cellen  
Pt |  $\text{H}_2(\text{g})$  |  $\text{HCl}(\text{aq})$  |  $\text{AgCl}(\text{s})$  | Ag (s).

b) Standard  $emf$  er målt som funksjon av temperaturen, og det er funnet at den følger

$$E^\ominus = (0.2366 - 4.8564 \times 10^{-4}t/^\circ\text{C} - 3.4205 \times 10^{-6}t^2/^\circ\text{C}^2) \text{ V.}$$

Beregn  $\Delta_r G^\ominus$ ,  $\Delta_r S^\ominus$ , og  $\Delta_r H^\ominus$  for cellereaksjonen ved 25°C.

NTNU, Inst. for Kjemi

#### MIDTSEMESTERPRØVE I FAG SIK 3025 FYSIKALSK KJEMI GRUNNKURS

3. mars 2004, tid: kl. 1200 – 1500

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

#### Oppgave 1 (40%)

a) Beregn endring i entropi for 1,00 mol ideell gass som ekspanderer reversibelt og isotermt ved  $T = 298 \text{ K}$  fra  $V_1 = 0,0100 \text{ m}^3$  til  $V_2 = 0,100 \text{ m}^3$ .

b) Beregn endring i entropi for omgivelsene når gassen ekspanderer isotermt og irreversibelt mot et ytre trykk på 0,24 bar (samme start- og sluttvolum som i a). Beregn også total endring i entropi i dette tilfellet.

c) 1 kg vanddamp [ $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ] ved 90 °C og 1 bar kondenseres irreversibelt til væske [ $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ]. Beregn entropiendring for vannet, for omgivelsene og netto (total) entropiendring.

Fordampningsvarme for vann:  $\Delta_{\text{vap}}H = 44,00 \text{ kJ mol}^{-1}$

Varmekapasiteter:  $C_{p,m}[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = 75,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $C_{p,m}[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] = 34,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

#### Oppgave 2 (40%)

Anta at benzen (1) og toluen (2) danner en ideell væskeblanding.

Ved 340 K er damptrykk for rene komponenter:

$$P_1^* = 0,637 \text{ bar} \quad P_2^* = 0,216 \text{ bar}$$

a) Tegn et damptrykkdiagram ( $P$ - $x$ -diagram) for blandingen benzen - toluen ved 340 K og angi faser, boblepunktslinje og duggpunktslinje i diagrammet.

b) En blanding inneholder totalt 2,00 mol benzen og 2,00 mol toluen. Beregn sammensetning av gass- og væskefase for denne blandingen ved 340 K og 0,400 bar, samt antall mol gass og antall mol væske.

#### Oppgave 3 (20%)

To metaller A og B danner de intermetalliske forbindelsene  $\text{AB}_3$ ,  $\text{A}_3\text{B}_3$ ,  $\text{A}_4\text{B}_3$  og  $\text{A}_3\text{B}$ . Alle gjennomgår kongruent smelting, og smeltepunktene har rekkefølgen:

$$T_A > T_{\text{A}_3\text{B}_3} > T_{\text{A}_4\text{B}_3} > T_B > T_{\text{A}_3\text{B}} > T_{\text{AB}}$$

. Skisser et faseagram for blandingen A–B. Bruk  $x_A$  langs den horisontale akselen.

**Løsning:****Oppgave 1**

a)

$$\Delta S_{\text{gass}} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = (1 \text{ mol})(8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \ln \frac{0,1}{0,01} = 19,14 \text{ J K}^{-1}$$

b) På systemet utføres det følgende arbeid:

$$w = -P \Delta V = -(0,24 \cdot 10^5)(0,1 - 0,01) \text{ J} = -2160 \text{ J}$$

En isoterm prosess på en ideell gass gir  $\Delta U = 0$  og  $q = -w$ 

Systemet får dermed tilført varmemengden:

$$q = 2160 \text{ J}$$

Omgivelsene får tilført varmemengden:

$$q = -2160 \text{ J}$$

ved konstant temperatur:

$$S_{\text{omg}} = \frac{-2160 \text{ J}}{298 \text{ K}} = -7,25 \text{ J K}^{-1}$$

Dette gir

$$S_{\text{tot}} = S_{\text{gass}} + S_{\text{omg}} = 19,14 \text{ J K}^{-1} - 7,25 \text{ J K}^{-1} = 11,89 \text{ J K}^{-1}$$

c) Dampen vil kondenseres i en irreversibel prosess (spontan).  $\Delta S$  kan ikke beregnes for den irreversibile prosessen, og beregningene må gjøres for tre reversible delprosesser ( $P = 1 \text{ bar}$ ):

A: Oppvarming av dampen fra 90 °C til 100 °C.

B: Kondensasjon fra damp til væske ved 100 °C.

C: Avkjøling av væsken fra 100 °C til 90 °C.

$$\text{Antall mol vann} = \frac{1000 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} = 55,56 \text{ mol}$$

Entropiendring for dampen ved oppvarming fra 90 °C til 100 °C (per mol):

$$\begin{aligned} \Delta S_A &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{P,m}}{T} dT = \int_{363 \text{ K}}^{373 \text{ K}} \frac{(34,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})}{T} dT \\ &= (34,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \ln \left( \frac{373}{363} \right) = 0,92 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Entropiendring for vannet når det kondenseres (per mol):

$$\Delta S_B = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T} = -\frac{44000 \text{ J mol}^{-1}}{373,15 \text{ K}} = -117,96 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Entropiendring for vannet ved avkjøling (per mol):

$$\begin{aligned} \Delta S_C &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{P,m}}{T} dT = \int_{373 \text{ K}}^{363 \text{ K}} \frac{(75,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})}{T} dT \\ &= (75,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \ln \left( \frac{363}{373} \right) = -2,04 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Entropiendring for 1 kg vann gjennom hele prosessen blir:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{system}} &= (55,56 \text{ mol})(\Delta S_A + \Delta S_B + \Delta S_C) = \\ &= (55,56 \text{ mol})(0,92 - 117,96 - 2,04) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = -6616 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

I prosessen har omgivelsene hele tiden temperaturen 90 °C. For å beregne omgivelsenes entropiendring finner vi først den varmemengde som omgivelsene tar opp.

Steg A: Når vannet varmes fra 90 °C til 100 °C, avgir omgivelsene varme. Varmemengde tatt opp blir:

$$q_{m,A} = \Delta T \cdot C_{P,m} = -(10 \text{ K})(34,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = -340 \text{ J mol}^{-1}$$

Steg B: Ved kondensasjonen tar omgivelsene opp en varmemengde lik fordampningsentalpien.  $q_{m,B} = \Delta_{\text{vap}}H = 44,00 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Steg C: Når væsken avkjøles tar omgivelsene opp en varmemengde lik:

$$\Delta T \cdot C_{P,m} = (10 \text{ K})(75,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = 750 \text{ J mol}^{-1}$$

Totalt tar omgivelsene imot en varmemengde fra vannet lik:

$$(55,56 \text{ mol})(-340 + 44000 + 750) \text{ J mol}^{-1} = 2467420 \text{ J}$$

Omgivelsene holder en temperatur lik 90 °C under hele prosessen. Entropiendring for omgivelsene blir dermed:

$$\Delta S_{\text{omg}} = \frac{q}{T} = \frac{2467420 \text{ J}}{363,15 \text{ K}} = 6797 \text{ J K}^{-1}$$

Netto for system og omgivelser blir entropiendringen:

$$\Delta S_{\text{tot}} = (-6616 + 6797) \text{ J K}^{-1} = 181 \text{ J K}^{-1}$$

Den totale entropien øker for en irreversibel prosess. Denne totale entropiendringen blir større enn i forrige oppgave, fordi faseovergangen mellom gass og væske gir et mye større bidrag til en entropiendring enn faseovergangen mellom væske og fast stoff.

### Oppgave 2

a) Et uttrykk for boblepunktslinjen utledes ved bruk av Raoults lov:

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

$$= 0,216 \text{ bar} + (0,637 \text{ bar} - 0,216 \text{ bar}) x_1 = [0,216 + 0,421 \cdot x_1] \text{ bar}$$

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:

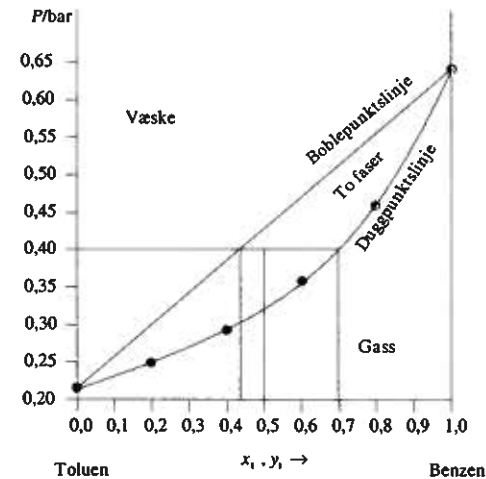
$$P = P_2^* + (P_1^* - P_2^*) \frac{y_1 P_2^*}{P_1^* + (P_2^* - P_1^*) y_1} = \frac{P_1^* P_2^*}{P_1^* + (P_2^* - P_1^*) y_1}$$

$$= \frac{(0,637)(0,216)}{0,637 + (0,216 - 0,637) y_1} \text{ bar} = \left[ \frac{0,138}{0,637 - 0,421 \cdot y_1} \right] \text{ bar}$$

Boblepunktslinjen er rettlinet 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
$P$	0,22	0,23	0,25	0,27	0,29	0,29	0,32	0,36	0,40	0,46	
	0,54	0,64									

Damptrykksdiagram for benzen (1) og toluen (2) ved 340 K:



b) For å beregne sammensetning i væskefasen benyttes Raoults lov:

$$P_{\text{tot}} = P_1 + P_2 = x_1 P_1^* + x_2 P_2^* = x_1 P_1^* + (1 - x_1) P_2^* \Leftrightarrow$$

$$x_1 = \frac{P_{\text{tot}} - P_2^*}{P_1^* - P_2^*} = \frac{0,4 - 0,216}{0,637 - 0,216} = 0,437 \Leftrightarrow x_2 = 1 - 0,437 = 0,563$$

Molfraksjon i gassfasen beregnes enklest ener:

$$y_1 = \frac{P_1}{P_{\text{tot}}} = \frac{x_1 P_1^*}{P_{\text{tot}}} = \frac{0,437 \cdot 0,637 \text{ bar}}{0,4 \text{ bar}} = 0,696 \Leftrightarrow y_2 = 1 - 0,696 = 0,304$$

Antall mol gass og væske beregnes vha. vektstangsregelen. (Totalsammensetning er  $x_{1,t} = 0,5$ ).

$$\frac{n_l}{n_g} = \frac{y_1 - x_{1,t}}{x_{1,t} - x_1} = \frac{0,696 - 0,5}{0,5 - 0,437} = 3,11$$

Med totalt 4 mol gir dette:

$$n_l + n_g = 4 \text{ mol} \Leftrightarrow 3,11 n_g + n_g = 4 \text{ mol} \Leftrightarrow$$

$$n_g = 0,97 \text{ mol} \quad n_l = (4 - 0,97) \text{ mol} = 3,03 \text{ mol}$$

## Oppgave 3

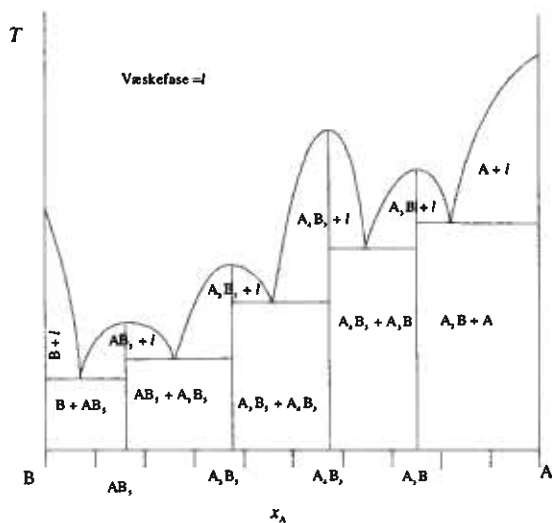
Med  $x_A$  som variabel langs den horisontale akse, beregnes molfraksjoner som gir maksimum på smeltepunktskurven:

$$x_A(AB_2) = 1/(1+5) = 1/6 = 0,1667$$

$$x_A(A_3B_2) = 3/(3+5) = 3/8 = 0,375$$

$$x_A(A_4B_3) = 4/(4+3) = 4/7 = 0,571$$

$$x_A(A_3B) = 3/(3+1) = 3/4 = 0,75$$



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

Gi cellen:  $(Pt) H_2(g) (1 \text{ atm}) | HCl(c) | Hg_2Cl_2(s) | Hg(l)$

- 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:

$$c = 0,00504 \text{ mol/dm}^3 \quad E = 0,5437 \text{ V}$$

$$c = 0,07508 \text{ mol/dm}^3 \quad E = 0,4119 \text{ V}$$

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

## Oppgave 2

- a) Tetthet for en blanding med 20 masse% etanol i vann er  $0,9687 \text{ g cm}^{-3}$  (ved  $20^\circ\text{C}$ ). 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  $334 \text{ K}$  er  $P_B^* = 0,533 \text{ bar}$ . Når  $25,4 \text{ g}$  av en ukjent organisk forbindelse løses i  $600 \text{ g}$  benzen, synker damptrykket til  $0,514 \text{ bar}$  (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  $57^\circ\text{C}$  er damptrykk for rene komponenter:  $P_A^* = 1,048 \text{ bar}$   $P_M^* = 0,734 \text{ bar}$ . Ved  $57^\circ\text{C}$  og  $1,00 \text{ bar}$  har man ved likevekt funnet følgende sammensetning for væske- og gassfase:  $x_A = 0,392$   $y_A = 0,503$ . 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, ε, 2ε, 3ε, 4ε. 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.

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

der  $n_i$  er antall partikler på energinivå nr.  $i$ .

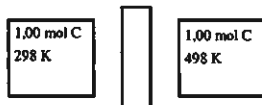
b) Beregn den molekylære partisjonsfunksjonen for neongass (molvekt = 20,18 g mol<sup>-1</sup>) ved 298,15 K og volum 23,00 liter. Gjenta beregningen for krypton (molvekt = 83,80 g mol<sup>-1</sup>), og forklar forskjellen i svarene ved å si noe om energinivåene for translasjonsbevegelsen. Translasjonsbidraget 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 temperatuene:

T / K	S <sub>m</sub> <sup>o</sup> / (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
298	5,69
410	9,03
498	11,63

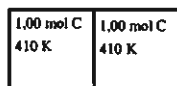
Først har man 1,00 mol grafitt ved 298 K og 1,00 mol grafitt ved 498 K, som er isolert fra hverandre:



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.

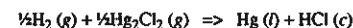
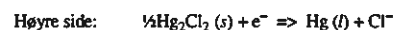
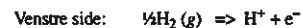
Forklar hvorfor likevektstemperaturen 410 K ikke er gjennomsnittet mellom temperatuene 298 K og 498 K (som er 398 K), som man kanskje kunne forvente.

Forklar også hvorfor overgangen fra den første til den andre tilstanden er en spontan prosess.

## Løsningsforslag eksamen i Fysikalsk kjemi (SIK 3052), 5. mai 2003

## Oppgave 1

a) Basis I F :



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

$$\text{Med } P_{\text{H}_2} = 1 \quad a_{\text{Hg}} = a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = 1 \quad a_{\text{HCl}} = (c/c^\circ)^2 \gamma_{\pm}^2 :$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{HCl}} = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln [(c/c^\circ)^2 \gamma_{\pm}^2]$$

c)

$$E = E^\circ - 2 \frac{RT}{F} \ln c^u \gamma_{\pm}$$

$$E^\circ = 0,5437 + 2 \frac{8,3145 \cdot 298}{96485} [\ln(0,00504) + (\ln 10)(0,5091 \sqrt{0,00504})] = 0,2763 \text{ V}$$

$$0,4119 - 0,2763 + 2 \frac{8,3145 \cdot 298}{96485} \ln(0,07508) = -2 \cdot 0,059 \log \gamma_{\pm} \Rightarrow \gamma_{\pm} = 0,950$$

$$\text{Debye-Hückels ligning: } \log \gamma_{\pm} = -0,5091 \sqrt{0,07508} \Rightarrow \gamma_{\pm} = 0,725$$

## Oppgave 2

a) Volumet av blandingen uttrykkes:  $V = n_{\text{H}_2\text{O}} V_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{Et}} V_{\text{Et}}$

Velger å studere 1 cm<sup>3</sup> blanding. Denne veier 0,9687 g, og inneholder 0,77496 g vann og 0,19374 g etanol. Det gir:

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,77496 \text{ g}}{18,02 \text{ g mol}^{-1}} = 0,0430 \text{ mol} \quad n_{\text{Et}} = \frac{0,19374 \text{ g}}{46,07 \text{ g mol}^{-1}} = 0,00421 \text{ mol}$$

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

$$1 \text{ cm}^3 = (0,0430 \text{ mol}) V_{\text{H}_2\text{O}} + (0,00421 \text{ mol})(52,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}) \Rightarrow V_{\text{H}_2\text{O}} = \underline{18,15 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}}$$

$$\text{b) } 600 \text{ g benzen tilsvarer } n_{\text{B}} = \frac{600 \text{ g}}{78,11 \text{ g mol}^{-1}} = 7,681 \text{ mol}$$

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

$$P = x_{\text{B}} P_{\text{B}}^* = \left( \frac{n_{\text{B}}}{n_{\text{B}} + n_{\text{U}}} \right) P_{\text{B}}^* \Rightarrow n_{\text{U}} = n_{\text{B}} \left( \frac{P_{\text{B}}^*}{P} - 1 \right) = 7,681 \text{ mol} \left( \frac{0,533 \text{ bar}}{0,514 \text{ bar}} - 1 \right) = 0,2839 \text{ mol}$$

$$\text{Molvekt av det ukjente stoffet blir: } M_{\text{U}} = \frac{m_{\text{U}}}{n_{\text{U}}} = \frac{25,4 \text{ g}}{0,2839 \text{ mol}} = \underline{89,5 \text{ g mol}^{-1}}$$

c) Beregner aktivitet fra uttrykkene:  $a_A = P_A / P_A^*$      $a_M = P_M / P_M^*$

Må først finne partialtrykk for komponentene:

$$y_A = \frac{P_A}{P_{\text{tot}}} \Rightarrow P_A = y_A P_{\text{tot}} = (0,503)(1,00 \text{ bar}) = 0,503 \text{ bar}$$

$$y_M = \frac{P_M}{P_{\text{tot}}} \Rightarrow P_M = y_M P_{\text{tot}} = (1 - 0,503)(1,00 \text{ bar}) = 0,497 \text{ bar}$$

Aktiviteter:  $a_A = \frac{0,503 \text{ bar}}{1,048 \text{ bar}} = 0,480$      $a_M = \frac{0,497 \text{ bar}}{0,734 \text{ bar}} = 0,677$

Aktivitetskoeffisientene blir:  $\gamma_A = \frac{a_A}{x_A} = \frac{0,480}{0,392} = 1,22$      $\gamma_M = \frac{a_M}{x_M} = \frac{0,677}{1 - 0,392} = 1,11$

**Oppgave 3**

a)  $\Omega$  beregnes etter formelen:

$$\Omega = \frac{N!}{(n_0!)(n_1!) \dots (n_4!)} = \frac{4!}{(n_0!)(n_1!) \dots (n_4!)} = \frac{24}{(n_0!)(n_1!) \dots (n_4!)}$$

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

Energiniivå:	0	e	2e	3e	4e	W	p
	3	0	0	0	1	4	4/35 = 0,114
	2	1	0	1	0	12	12/35 = 0,343
	1	2	1	0	0	12	12/35 = 0,343
	2	0	2	0	0	6	6/35 = 0,171
	0	4	0	0	0	1	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:

$$q = \frac{\left(2\pi \left(\frac{20,18 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}}\right) (1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1})(298,15 \text{ K})\right)^{3/2} (23,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^{-3})}{(6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s})^3} = 2,016 \cdot 10^{30}$$

For krypton:

$$q = \frac{\left(2\pi \left(\frac{83,80 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}}\right) (1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1})(298,15 \text{ K})\right)^{3/2} (23,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^{-3})}{(6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s})^3} = 1,706 \cdot 10^{31}$$

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 til sammen:  $S = (5,69 + 11,63) \text{ J K}^{-1} = 17,32 \text{ J K}^{-1}$

Antall mulige mikrotilstander:

$$S = k \ln W \Rightarrow W = e^{\frac{S}{k}} = e^{\frac{17,32 \text{ J K}^{-1}}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}}} = e^{1,255 \cdot 10^{24}}$$

Total entropi for de to sammensatte systemene til sammen:  $S = 2(9,03) \text{ J K}^{-1} = 18,06 \text{ J K}^{-1}$

Antall mulige mikrotilstander:

$$S = k \ln W \Rightarrow W = e^{\frac{S}{k}} = e^{\frac{18,06 \text{ J K}^{-1}}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}}} = e^{1,309 \cdot 10^{24}}$$

At likevektstemperaturen 410 K ikke er gjennomsnittet mellom temperaturene 298 K og 498 K, skyldes at varmekapasiteten for grafit øker med økende temperatur. I prosessen overføres varme til grafiten med starttemperatur 298 K. At varmekapasiteten øker betyr at det kreves mer varme for en temperaturøkning på 1 K. Derfor kommer ikke slutt-temperaturen opp i gjennomsnittstemperaturen 410 K.

Prosessen er spontan fordi:

$$\Delta S = S_{\text{slutt}} - S_{\text{start}} = (18,06 - 17,32) \text{ J K}^{-1} = 0,74 \text{ J K}^{-1} > 0$$

Kan også forklares ved at  $W$  øker:  $W_{\text{slutt}} - W_{\text{start}} = e^{1,309 \cdot 10^{24}} - e^{1,255 \cdot 10^{24}} > 0$

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

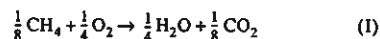
Onsdag 8. mai 2002, tid: kl. 0900 – 1300

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 ledningsevneceelle er fylt med en KCl-oppløsning (med konsentrasjon  $0,0200 \text{ kmol/m}^3$ ) er motstanden  $17,6 \text{ ohm}$ . Ved denne temperaturen er spesifikk ledningsevne (for  $0,0200 \text{ kmol/m}^3$  KCl) lik  $2,399 \cdot 10^{-3} \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^{-1}$ . Motstanden i en oppløsning med eddiksyre med konsentrasjon  $10^{-4} \text{ mol/m}^3$  er  $91,8 \text{ ohm}$ .

- Finn dissosiasjonsgrad for eddiksyre med konsentrasjon  $0,100 \text{ kmol/m}^3$ .

## Oppgave 3

Benzen (komp. 1) og toluen (komp. 2) danner en tilnærmet ideell væskeblending. Ved  $90^\circ\text{C}$  er damptrykk for ren benzen og toluen:

$$P_1^* = 1,361 \text{ bar} \quad P_2^* = 0,543 \text{ bar}$$

a) Vis at boblepunktslinjen og duggpunktslinjen i et damptrykksdiagram for denne blandingen ved  $90^\circ\text{C}$  beskrives ved ligningene ( $x_1$  og  $y_1$  er variabler langs den horisontale akse i diagrammet):

$$P = [0,543 + 0,818 \cdot x_1] \text{ bar} \quad P = \left[ \frac{0,739}{1,361 - 0,818 \cdot y_1} \right] \text{ bar}$$

b) Tegn et damptrykksdiagram ( $P$ - $x$ -diagram) for blandingen benzen - toluen ved  $90^\circ\text{C}$ . 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  $90^\circ\text{C}$  og  $0,750 \text{ bar}$ .

d) Beregn damptrykk over en blanding med 2 mol benzen og 3 mol toluen ved  $40^\circ\text{C}$ . Molar fordampningsentalpi ( $\Delta_{\text{vap}}H_m$ ) for toluen er  $38,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ , mens den for benzen er  $34,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Normalbøkepunktet (ved  $1,00 \text{ bar}$ ) er  $80,1^\circ\text{C}$  for benzen og  $110,6^\circ\text{C}$  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  $475 \text{ nm}$ .

b) Vis at grunntilstandens bølgefunksjon for en harmonisk oscillator:

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

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

c) Tenk deg en partikkel i en kubeformet boks der alle sidene har lengde  $a$ .

$$\text{Energi for partikkelen er: } E = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

$$\text{På laveste nivå er energien: } E = \frac{3h^2}{8ma^2}$$

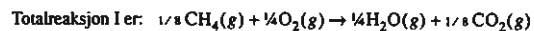
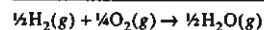
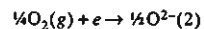
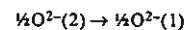
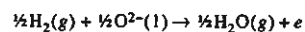
Hva er degenerasjonen for energinivået som har tre ganger så høy energi som laveste nivå?



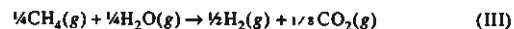
Løsningsforslag eksamen i Fysikalsk kjemi (SIK 3052), mai 2002

Oppgave 1.

Brenselcellereaksjonen i celle II er:



Forbrenningen forut for II er I - II:



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

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

$$\Delta_r G_{\text{II}}^{\circ} = \frac{1}{2} \Delta_f G_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} - \frac{1}{2} \Delta_f G_{\text{O}_2}^{\circ} - \frac{1}{2} \Delta_f G_{\text{H}_2}^{\circ} = \frac{1}{2} \Delta_f G_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = -\frac{1}{2} \cdot 285 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{Det betyr at: } E_{\text{II}}^{\circ} = -\Delta_r G_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} / (2F) = 1,48 \text{ V}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{\text{I}}^{\circ} &= \frac{1}{8} \Delta_f G_{\text{CO}_2}^{\circ} + \frac{1}{4} \Delta_f G_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} - \frac{1}{4} \Delta_f G_{\text{O}_2}^{\circ} - \frac{1}{8} \Delta_f G_{\text{CH}_4}^{\circ} \\ &= [1/8 \cdot (-393) + 1/4 \cdot (-285 - 0) - 1/8 \cdot (-51)] \text{ kJ mol}^{-1} = 114 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{Det betyr at: } E_{\text{I}}^{\circ} = 1,18 \text{ V}$$

Vi taper  $1,48 \text{ V} - 1,18 \text{ V} = 0,30 \text{ V}$  i celledøpning ved at metan ikke kan omsettes direkte.

b) Varmetoningen for brenselcellen med totalreaksjon I er

$$\begin{aligned} q_{\text{rev}} &= T \Delta_r S_{\text{I}} = (298 \text{ K}) (\frac{1}{8} S_{\text{CO}_2}^{\circ} + \frac{1}{4} S_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} - \frac{1}{4} S_{\text{O}_2}^{\circ} - \frac{1}{8} S_{\text{CH}_4}^{\circ}) \\ &= (298 \text{ K}) (\frac{1}{8} \cdot 214 + \frac{1}{4} \cdot 70 + \frac{1}{4} \cdot 205 + \frac{1}{8} \cdot 186) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8,98 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

c) Varmetoningen for prosessen III + II:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{\text{III}} &= \frac{1}{8} \cdot \Delta_f H_{\text{CO}_2}^{\circ} + \frac{1}{4} \cdot \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} - \frac{1}{4} \cdot \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} - \frac{1}{8} \cdot \Delta_f H_{\text{CH}_4}^{\circ} \\ &= (\frac{1}{8} \cdot (-393) + \frac{1}{4} \cdot (0) - \frac{1}{4} \cdot (-285) - \frac{1}{8} \cdot (-75)) \text{ kJ mol}^{-1} = 41,9 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T \Delta_r S_{\text{II}} &= (298 \text{ K}) (\frac{1}{2} S_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} - \frac{1}{2} S_{\text{O}_2}^{\circ} - \frac{1}{2} S_{\text{H}_2}^{\circ}) \\ &= (298 \text{ K}) (\frac{1}{2} \cdot 70 - \frac{1}{2} \cdot 205 - \frac{1}{2} \cdot 131) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = -24,1 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{Sum varmetoning: } 41,9 \text{ kJ mol}^{-1} - 24,1 \text{ kJ mol}^{-1} = 17,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

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

$$E = E_1^{\circ} - (\eta_{\text{C}} + \eta_{\text{A}}) - RI$$

↑ Overpotensialer      ↑ Indre motstand

Oppgave 2.

Ledningsevne:  $G = 1/R$ . Spesifikk ledningsevne:  $\kappa$  dft  $\kappa = G/C$  ( $C$  er cellekonstant)

$$1/R_{\text{KCl}} = \kappa_{\text{KCl}} \cdot C \Leftrightarrow$$

$$C = \frac{1}{R_{\text{KCl}} \cdot \kappa_{\text{KCl}}} = \frac{1}{(17,6 \text{ ohm})(2,399 \cdot 10^{-3} \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^{-1})} = 23,7 \text{ m}$$

Med eddiksyre har vi:

$$\kappa_{\text{HAc}} = 1/(C R_{\text{HAc}}) = C_{\text{HAc}} \lambda_{\text{HAc}}$$

$$\lambda_{\text{HAc}} = \frac{1}{(C R_{\text{HAc}} C_{\text{HAc}})} = \frac{1}{(23,7 \text{ m})(91,8 \text{ ohm})(10^{-4} \text{ mol m}^{-3})} = 4,60 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

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

$$\lambda_{\text{HAc}}^{\circ} = \lambda_{\text{H}^+}^{\circ} + \lambda_{\text{Ac}^-}^{\circ} = (35,0 + 4,1) \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1} = 39,1 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\alpha = \frac{4,60 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}}{39,1 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}} = 0,12$$

Oppgave 3.

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

$$\begin{aligned} P &= P_1 + P_2 = x_1 P_1^* + x_2 P_2^* = x_1 P_1^* + (1 - x_1) P_2^* = P_2^* + (P_1^* - P_2^*) x_1 \\ &= 0,543 \text{ bar} + (1,361 \text{ bar} - 0,543 \text{ bar}) x_1 = [0,543 + 0,818 \cdot x_1] \text{ bar} \end{aligned}$$

Ved utledning av uttrykket for duggpunktlinjen finner man først  $x_1$  som funksjon av  $y_1$ :

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

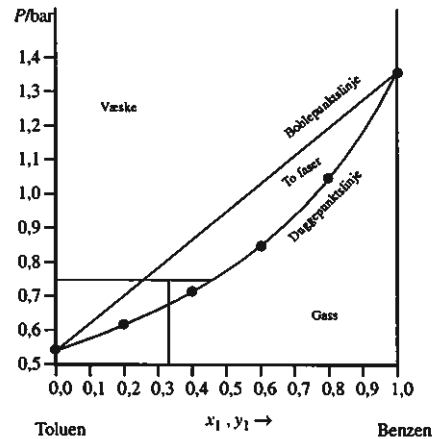
Dette settes inn i uttrykket for boblepunktslinjen:

$$\begin{aligned} P &= P_2^* + (P_1^* - P_2^*) \frac{y_1 P_2^*}{P_1^* + (P_2^* - P_1^*) y_1} = \frac{P_1^* P_2^*}{P_1^* + (P_2^* - P_1^*) y_1} \\ &= \frac{(1,361 \text{ bar})(0,543 \text{ bar})}{1,361 \text{ bar} + (0,543 \text{ bar} - 1,361 \text{ bar}) y_1} = \left[ \frac{0,739}{1,361 - 0,818 \cdot y_1} \right] \text{ bar} \end{aligned}$$

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

0,0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7 0,8 0,9 1,0  
0,543 0,578 0,617 0,662 0,715 0,776 0,849 0,937 1,046 1,183 1,361

Damptrykksdiagram for benzen (1) og toluen (2) ved 90 °C:



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

$$P_{\text{tot}} = P_1 + P_2 = x_1 P_1^* + x_2 P_2^* = x_1 P_1^* + (1 - x_1) P_2^* \Leftrightarrow$$

$$x_1 = \frac{P_{\text{tot}} - P_2^*}{P_1^* - P_2^*} = \frac{0,75 - 0,543}{1,361 - 0,543} = 0,253 \Leftrightarrow x_2 = 1 - 0,253 = 0,747$$

Molfraksjon i gassfasen beregnes enklest etter:

$$y_1 = \frac{P_1}{P_{\text{tot}}} = \frac{x_1 P_1^*}{P_{\text{tot}}} = \frac{0,253 \cdot 1,361 \text{ bar}}{0,75 \text{ bar}} = 0,459 \Leftrightarrow y_2 = 1 - 0,459 = 0,541$$

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

$$\text{benzen: } \ln\left(\frac{P_{1,313\text{K}}^*}{1,00 \text{ bar}}\right) = \frac{-34000 \text{ J mol}^{-1}}{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left(\frac{1}{353 \text{ K}} - \frac{1}{313 \text{ K}}\right) \Rightarrow P_{1,313\text{K}}^* = 0,228 \text{ bar}$$

$$\text{toluen: } \ln\left(\frac{P_{2,313\text{K}}^*}{1,00 \text{ bar}}\right) = \frac{-38000 \text{ J mol}^{-1}}{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left(\frac{1}{384 \text{ K}} - \frac{1}{313 \text{ K}}\right) \Rightarrow P_{2,313\text{K}}^* = 0,0672 \text{ bar}$$

Beregner damptrykk over blandingen vha. Raoult's lov:

$$P_{\text{tot}} = x_1 P_1^* + x_2 P_2^* = (2/5) \cdot 0,228 \text{ bar} + (3/5) \cdot 0,0672 \text{ bar} = 0,132 \text{ bar}$$

#### Oppgave 4

a) Energien for et foton beregnes etter:

$$E = h\nu = hc/\lambda = \frac{(6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s})(2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1})}{475 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 4,18 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

b) Deriverer først bølgefunksjonen to ganger (husk at  $\alpha$  er konstant):

$$\frac{d\Psi_0}{dx} = \alpha^{-1/2} \pi^{-1/4} \left(-\frac{2x}{2\alpha^2}\right) e^{-x^2/(2\alpha^2)} = -\alpha^{-5/2} \pi^{-1/4} x e^{-x^2/(2\alpha^2)}$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2\Psi_0}{dx^2} &= -\alpha^{-5/2} \pi^{-1/4} \left(e^{-x^2/(2\alpha^2)} + x \left(-\frac{2x}{2\alpha^2}\right) e^{-x^2/(2\alpha^2)}\right) \\ &= \alpha^{-5/2} \pi^{-1/4} \left(\frac{x^2}{\alpha^2} - 1\right) e^{-x^2/(2\alpha^2)} = \left(\frac{x^2}{\alpha^2} - 1\right) \Psi_0(x) \end{aligned}$$

Når dette settes inn i Schrödingerligningen, får vi:  $-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{x^2}{\alpha^2} - 1\right) \Psi_0 + \frac{1}{2} k x^2 \Psi_0 = E_0 \Psi_0$

Og når  $\Psi_0$  forkortes bort, blir dette:  $-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{x^2}{\alpha^4} - \frac{1}{\alpha^2}\right) + \frac{1}{2} k x^2 = E_0$

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

Siden  $E_0$  er konstant og uavhengig av  $x$ , må innholdet i parentesen være null. Det gir:

$$\frac{k}{2} - \frac{\hbar^2}{2m\alpha^4} = 0 \Rightarrow \alpha = \left(\frac{\hbar^2}{mk}\right)^{1/4}$$

Det stemmer med utgangspunktet:  $\Psi_0(x) = \alpha^{-1/2} \pi^{-1/4} \cdot e^{-x^2/(2\alpha^2)}$   $\alpha = \left(\frac{\hbar^2}{mk}\right)^{1/4}$

og vi har dermed vist at  $\Psi_0$  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 ( $2^2 + 2^2 + 1^2 = 9$ ):

$(n_x, n_y, n_z) = (2, 2, 1)$  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 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 oppgitt. Tegn et kokepunktsdiagram for blandingen ved  $P = 1$  bar.

$t / ^\circ\text{C}$	$\hat{p}_A / \text{bar}$	$\hat{p}_B / \text{bar}$
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  $70^\circ\text{C}$  og 1 bar.

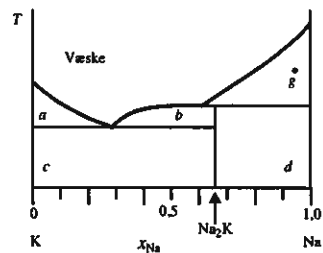
c) Etanol og benzen danner en azeotrop blanding ved 31,7 vekt% etanol. Ved 1 atm koker denne blandingen ved 341,05 K. Kokepunkt for ren etanol og ren benzen ved 1 atm er henholdsvis 351,45 K og 353,25 K. Tegn et kokepunktsdiagram for systemet etanol–benzen ved 1 atm.

d) Under ser du faseagrammet for systemet natrium–kalium.

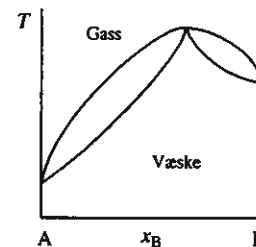
(i) Beskriv fasene som finnes i områdene a, b, c, og d.

(ii) Hvilken sammensetning har fasene i punkt g?

(iii) Gjennomgår forbindelsen  $\text{Na}_2\text{K}$  kongruent eller inkongruent smelting? Begrunn svaret.



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



Forklar hvorfor dette faseagrammet prinsipielt sett må være galt.

**Oppgave 2**

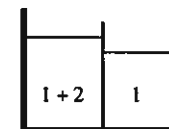
Trykk kan beregnes fra den kanoniske partisjonsfunksjonen med uttrykket:

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

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:  $\ln(1-x) = -x - (1/2)x^2 - (1/3)x^3 - \dots$  er oppgitt.

b) Beregn osmotisk trykk ved  $25,0^\circ\text{C}$  for en 0,15 M vannløsning med  $\text{AgNO}_3$ .

c) Anta videre at vi setter elektroder ned i oppløsningene. Elektrodene består av sølv. Det tilsettes videre litt  $\text{AgNO}_3$  til side 1. Membranen slipper bare  $\text{Ag}^+$  gjennom (i tillegg til vann). Hva er sellespenningen?

## Løsningsforslag eksamen i Fys. kj. mai 2001

### Oppgave 1:

a) Sammensetning av væskefasen (Raoult's lov gjelder for en ideell blanding) ved 70 °C:

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

$$\Leftrightarrow x_A = \frac{P - P_B^*}{P_A^* - P_B^*} = \frac{1 - 3,50}{0,375 - 3,50} = 0,80 \Leftrightarrow x_B = 0,20$$

Sammensetning av gassfasen ved 70 °C:  $y_A = \frac{P_A}{P} = \frac{x_A P_A^*}{P} = \frac{0,80 \cdot 0,375}{1} = 0,30 \Leftrightarrow y_B = 0,70$

Sammensetning av væskefasen (Raoult's lov gjelder for en ideell blanding) ved 60 °C:

$$x_A = \frac{1 - 1,8}{0,2 - 1,8} = 0,50 \Leftrightarrow x_B = 0,50$$

Sammensetning av gassfasen ved 60 °C:

$$y_A = \frac{0,50 \cdot 0,2}{1} = 0,10 \Leftrightarrow y_B = 0,90$$

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:  $\frac{n_l}{n_g} = \frac{x_{A, \text{tot}} - y_A}{y_A - x_A} = \frac{0,4 - 0,3}{0,8 - 0,4} = 0,25$

Siden totalt antall mol er 5:

$$n_l + n_g = 5 \Leftrightarrow 0,25 n_g + n_g = 5 \Leftrightarrow n_g = 4,0 \text{ mol}$$

$$n_l = 5 - 4 = 1,0 \text{ mol}$$

c) Se figur.

d) (i) a: Fast K i likevekt med en flytende fase av K og Na. b: Fast Na<sub>2</sub>K i likevekt med en flytende fase av K og Na. c: Fast Na<sub>2</sub>K og K. d: Fast Na<sub>2</sub>K og Na.

(ii) Leser av  $x_{Na} = 0,8$  på fasegrensen til venstre for punktet g.

(iii) Inkongruent smelting. Det ser man av formen på fasediagrammet over områdene der Na<sub>2</sub>K dannes.

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

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

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

Med likevekt er  $d\mu_i(l) = d\mu_i(g)$  for  $i = A, B$ . I azeotropen er  $x_A = y_A$  og  $x_B = y_B$ .

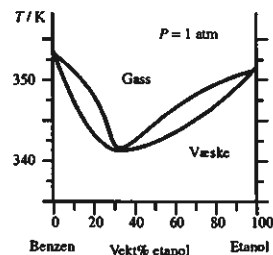
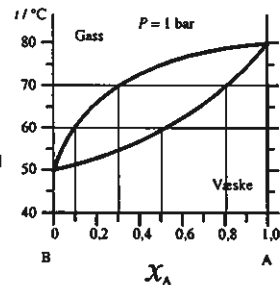
Eneste mulighet som oppfyller disse kravene er:  $(S_g - S_l) dT = 0$  og  $dT/dx = 0$ .

### Oppgave 2:

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

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

Det er kun partisjonsfunksjonen for translasjon som avhenger av V:



$$P = kT \left[ \frac{\partial}{\partial V} \ln \left( \frac{q^N}{N!} \right) \right]_T = NkT \left( \frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_T = NkT \left( \frac{\partial}{\partial V} \ln \left[ \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3} \right] \right)_T$$

$$= NkT \left( \frac{\partial}{\partial V} \ln V \right)_T = \frac{NkT}{V} = \frac{nN_A kT}{V} = \frac{nRT}{V}$$

Ideell gasslov!

### Oppgave 3:

a) På et gitt nivå har vi ved likevekt at kjemisk potensial for vann (l) er likt på de to sidene:  $\mu(T, P + \Pi, x_1) = \mu^*(T, P)$

Antar at løsningen er ideell, og innfører  $\mu_1^{\text{væsk}} - \mu_1^{\text{gass}} = RT \ln x_1$ :  $\mu^*(T, P + \Pi) + RT \ln x_1 = \mu^*(T, P)$  (\*)

Må vi finne ut hvordan  $\mu$  avhenger av trykket.

Har sammenhengen:  $\left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$  (Jfr. Maxwellrelasjonene)

Kjemisk potensial for en komponent er lik den deriverte av G mhp. antall mol.

For den rene væskefasen 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+ $\Pi$ :

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

Kombinert med ligning (\*) gir dette en sammenheng mellom osmotisk trykk og løsningens sammensetning:  $V_1^* \cdot \Pi + RT \ln x_1 = 0$  (\*\*)

Innfører  $\ln x_1 = \ln(1 - x_2) = -x_2 - (1/2)x_2^2 - (1/3)x_2^3 - \dots = -x_2$

Komponent 2 er sterk elektlytt. Siden  $n_1$  er mye større enn  $n_2$  kan vi sette:  $-x_2 = -\frac{2n_2}{n_1 + 2n_2} = -\frac{2n_2}{n_1}$

Innsatt i ligning (\*\*) gir det:  $V_1^* \cdot \Pi - RT \frac{2n_2}{n_1} = 0 \Leftrightarrow \Pi = \frac{2RTn_2}{n_1 V_1^*}$

Siden konsentrasjonen av komp 2 er lav i løsningen, vil den ikke bidra nevneverdig til volumet, og vi kan sette  $n_1 V_1^* = V$ :  $\Pi = \frac{2RTn_2}{n_1 V_1^*} = \frac{2RTn_2}{V} = 2RTc_2$

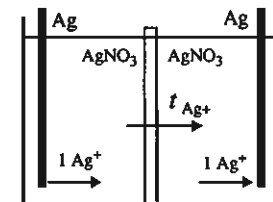
b) Osmotisk trykk beregnes til:  $\Pi = 2c_2 RT = 2(0,15 \cdot 10^3 \text{ mol m}^{-3})(8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298 \text{ K})$   
 $= 2 \cdot 3,72 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 7,44 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 7,34 \text{ atm}$

c) Basis er l F overført:

Venstre side:  $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + e^-$

Høyre side:  $\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$   $i_{\text{Ag}^+} = 1$

Det er ingen endring i innhold av AgNO<sub>3</sub> hverken på høyre eller venstre side. Vi må ha  $\Delta G = \sum \mu_i \Delta n_i = 0$ .  
 Dermed er også  $E = -\Delta G/F = 0$



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

Faglig kontakt under eksamen: Signe Kjelstrup, tlf.: 73 59 41 79

EKSAMEN I FAG SIK 3025 og FAG SIK 1505 FYSIKALSK KJEMI

august 2001

Tid: kl. 0900 – 1300

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

Alle delspørsmål teller likt ved bedømmingen.

**Oppgave 1**

Et mol av gassen argon har trykk 0,08206 atm og volum 300 liter ved likevekt. Volumet økes til 600 liter, samtidig som trykket synker til 0,04103 atm. Kritisk temperatur og trykk for argon er 151 K og 48 atm. Anta at gassen er ideell.

- Hvorfor er antagelsen om ideell gass rimelig?
- Beregn det største arbeidet som gassen kan utføre ved utvidelsen, samt den varmemengde som utveksles med omgivelsene.
- Beregn  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ , og  $\Delta G$  ved volumutvidelsen.
- Hvilke verdier har  $C_V$ ,  $C_P$  og  $(\partial U/\partial T)_V$  for argon?
- Hvilke verdier har størrelsene  $(\partial S/\partial T)_P$  og  $(\partial S/\partial T)_V$  for argon ved 300 K?

**Oppgave 2**

a) Ta utgangspunkt i følgende uttrykk for translasjonsenergi for et enatomig gassmolekyl:

$$\epsilon_t = \epsilon_x + \epsilon_y + \epsilon_z = \frac{h^2 n_x^2}{8m l_x^2} + \frac{h^2 n_y^2}{8m l_y^2} + \frac{h^2 n_z^2}{8m l_z^2}$$

og vis at den kanoniske partisjonsfunksjonen for translasjon kan uttrykkes:  $q_t = \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3}$

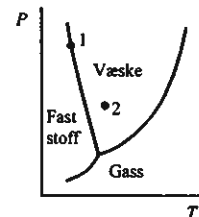
Her oppgis integralet:  $\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \left( \frac{\pi}{a} \right)^{1/2}$

b) Bruk opplysningene i a) og vis at indre energi for en ideell gass er  $(3/2)RT$ .

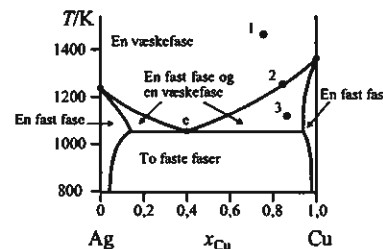
**Oppgave 3**

a) Skisser et damptrycksdiagram ( $P$ - $x$  diagram ved en konstant temperatur) for en ideell blanding av komponentene A og B, når komponent A har høyere normalbrennpunkt enn B. Skisser deretter et damptrycksdiagram for en blanding av A og B som avviker fra idealitet ved at kreftene mellom like molekyler (A–A og B–B) er sterkere enn kreftene mellom ulike molekyler (A–B).

b) Bestem antall frihetsgrader i punktene 1 og 2 i fasediagrammet for rent vann:



Bestem antall frihetsgrader i punktene 1, 2 og 3 i fasediagrammet for blandingen sølv-kobber:



**Oppgave 4**

For cellen:  $\text{Pb(s)} \mid \text{PbCl}_2(\text{s}) \mid \text{KCl(aq)} \mid \text{AgCl(s)} \mid \text{Ag(s)}$

måles spenningen  $E = 0,4902 \text{ V}$  ved  $25^\circ\text{C}$

Spenningsvariasjonen med temperaturen er:  $\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = -1,86 \cdot 10^{-4} \text{ V K}^{-1}$

- Hva er cellereaksjonen?
- Beregn  $\Delta G^\circ$  og  $\Delta fP$  ved konstant trykk.

## Løsningsforslag kontinuasjonseksamen i Fys. kj. 2001

### Oppgave 1:

$$T_1 = \frac{P_1 V_1}{R} = \frac{(0,08206 \text{ atm})(300 \text{ l})}{(0,08206 \text{ l atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1})} = 300 \text{ K}$$

$$a) \quad T_2 = \frac{P_2 V_2}{R} = \frac{(0,04103 \text{ atm})(600 \text{ l})}{(0,08206 \text{ l atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1})} = 300 \text{ K}$$

Volumutvidelsen er isoterm. Antagelsen om ideell gass er rimelig fordi:  $T \gg T_c$  og  $P \ll P_c$ .

b) Det største arbeidet har vi for en reversibel prosess:

$$w = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -1 \cdot 8,3145 \cdot 300 \cdot \ln 2 = -1729 \text{ J}$$

Siden  $w < 0$ , er arbeid utført på omgivelsene lik 1729 J.  $\Delta U = 0$  for en isoterm prosess på en ideell gass:

$$\Delta U = q + w = 0 \Rightarrow q = -w = 1729 \text{ J}$$

$$c) \quad \Delta U = 0 \quad \Delta H = \Delta(U + PV) = \Delta U + nR\Delta T = 0$$

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{1729 \text{ J}}{300 \text{ K}} = 5,76 \text{ J K}^{-1} \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S = -1729 \text{ J}$$

d) Argon er en enatomig gass:

$$C_V = (3/2)R = 12,47 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad C_P = (5/2)R = 20,79 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V = 12,47 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T} = \frac{20,79 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{300 \text{ K}} = 0,06929 \text{ J K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$$

$$e) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} = \frac{12,47 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{300 \text{ K}} = 0,04157 \text{ J K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$$

### Oppgave 2

a) Partisjonsfunksjonen for translasjon kan faktoriseres i tre partisjonsfunksjoner:

$$q_1 = \sum_i e^{-\epsilon_i/kT} = \sum_i e^{-(\epsilon_x + \epsilon_y + \epsilon_z)/kT} = \left(\sum_{n_x} e^{-\epsilon_x/kT}\right) \left(\sum_{n_y} e^{-\epsilon_y/kT}\right) \left(\sum_{n_z} e^{-\epsilon_z/kT}\right) = q_x q_y q_z$$

$$\text{Betrakter en av disse partisjonsfunksjonene: } q_x = \sum_{n_x} e^{-\frac{h^2 n_x^2}{8mkT l_x^2}}$$

Kvantetallet  $n_x$  kan ha alle mulige verdier (av heltall) fra 0 og oppover. Siden avstanden mellom hvert energinivå for translasjonsbevegelsen er meget liten, kan denne partisjonsfunksjonen beregnes ved å integrere fra 0 til uendelig med  $n_x$  som variabel:

$$q_x = \int_0^{\infty} e^{-\frac{h^2}{8mkT l_x^2} n_x^2} dn_x = \frac{(2\pi mkT)^{1/2} l_x}{h}$$

Partisjonsfunksjonene  $q_y$  og  $q_z$  beregnes på tilsvarende måte. Det gir partisjonsfunksjonen for translasjon:

$$q_1 = \frac{(2\pi mkT)^{1/2} l_x}{h} \frac{(2\pi mkT)^{1/2} l_y}{h} \frac{(2\pi mkT)^{1/2} l_z}{h} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2} l_x l_y l_z}{h^3} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3}$$

b) I en ideell gass kan ikke molekylene skjelnes fra hverandre. Med  $N$  molekyler gjelder følgende partisjonsfunksjon:

$$\ln Q = \ln \left(\frac{q^N}{N!}\right) = N \ln q - \ln N!$$

Med Stirlings formel innført, får vi:  $\ln Q = N \ln q - N \ln N + N$

For molar indre energi ( $U_m$ ) gjelder dermed:

$$U - U(0) = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V = kT^2 \left[\frac{\partial (N \ln q - N \ln N + N)}{\partial T}\right]_V \\ = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_V = n N_A kT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_V = nRT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_V$$

Per mol får vi:  $U_m - U_m(0) = RT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_V$

Siden gassen er monoatomisk, blir:  $q = q_1 = \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3}$

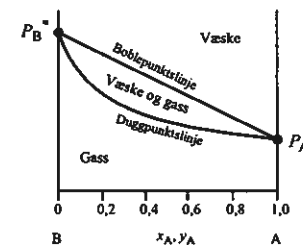
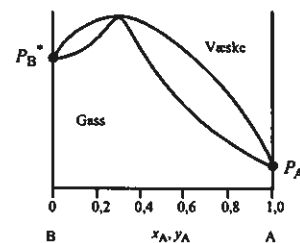
Innsatt i uttrykket for indre energi gir dette:

$$U_m - U_m(0) = RT^2 \left(\frac{\partial [\ln((2\pi mk)^{3/2} V) - \ln(h^3) + \ln(T^{3/2})]}{\partial T}\right)_V \\ = \frac{3}{2} RT^2 \left(\frac{\partial (\ln T)}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2} RT^2 \frac{1}{T} = \frac{3}{2} RT$$

### Oppgave 3

a) Ideell blanding  $\rightarrow$

Ikke ideell blanding  $\downarrow$  (positivt avvik fra Raoult's lov).

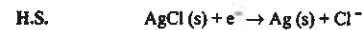
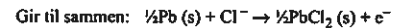
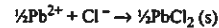


b) I fasediagrammet for rent vann: I punkt 1 har  $vi_f = 1$ , og i punkt 2 har  $vi_f = 2$

I fasediagrammet for blandingen sølv-kobber: I punkt 1 har  $vi_f = 2$ , i punkt 2 har  $vi_f = 1$  og i punkt 3 har  $vi_f = 2$

#### Oppgave 4

a)



b) For denne totalreaksjonen er  $E = E^\circ$  (kun faste faser og 25 °C).

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -(1 \cdot 96485 \cdot 0,4902) \text{ J mol}^{-1} = -47297 \text{ J mol}^{-1} = \underline{-47,3 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

$$\Delta S^\circ = -\left(\frac{\partial}{\partial T} \Delta G^\circ\right)_P = nF\left(\frac{\partial}{\partial T} E^\circ\right)_P$$

$$= 1 \cdot 96485 \cdot (-1,86 \cdot 10^{-4}) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = -17,95 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ$$

$$= -47,3 \text{ kJ mol}^{-1} + (298 \text{ K})(-17,95 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = -5396 \text{ J mol}^{-1} = \underline{-5,40 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

### NORGES TEKNISK- NATURVITENSKAPELIGE UNIVERSITET INSTITUTT FOR KJEMI

Faglig kontakt under eksamen:  
Institutt for kjemi, Gløshaugen  
Professor Bjørn Hafskjold, (735)94487, mobil nr. 91897078

Eksamen i fag SIK 3025 Fysikalsk kjemi grunnkurs

Tirsdag 23. mai 2000 Tid: 0900-1300

Hjelpemidler: Typegodkjent lommekalkulator med tomt minne  
Aylward og Findlay: SI Chemical Data  
Formelsamling

Alle delspørsmål teller likt.

#### Oppgave 1

I et gasskraftverk produseres elektrisk kraft ved forbrenning av naturgass og en gassturbin.

a) Skriv forbrenningsreaksjonen for naturgass og beregn standard forbrenningsentalpi for 1 standard kubikkmeter ( $\text{Sm}^3$ ) naturgass. Anta fullstendig forbrenning, at naturgass består av 100% metan og at vann dannes i gassform. Metan kan antas å være en ideell gass ved standardbetingelser.

b) Termodynamikkens 2. lov setter en øvre grense for virkningsgraden for varmekraftmaskiner (Carnot). En gassturbin opererer ved en temperatur på 1300 °C, mens avgassen har en temperatur på 550 °C. Hvor mye varme må turbinen ta opp fra brenselet (varmt reservoar) for å produsere 1 kWh arbeid? Hvor mye går tapt som varme i avgassen (kaldt reservoar)? Anta at gassturbinen er en ideell Carnot-maskin. Gitt:  $\frac{T_A}{T_C} = -\frac{a_b}{a_c}$

c) Brenselceller konverterer naturgassen direkte til elektrisk energi ved 1000 °C. Øvre grense for elektrisk arbeid fra elektrokjemiske celler er gitt av Gibbs energiendring for reaksjonen. Virkelige celler gir imidlertid kun 60% av dette. Hvis du primært er interessert i elektrisk energi (og ikke kan gjøre nytte av varmen), hvilken teknologi ville du velge, gassturbiner eller elektrokjemiske celler? Se bort fra økonomiske forhold. Er det spesielle miljømessige gevinster ved å velge en av teknologiene? Svar kort. Følgende termodynamiske data er gitt ved 1000 °C:

Komponent	$\Delta_f H^\circ$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$S^\circ$ [J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ]
CH <sub>4</sub>	-91.8	266
H <sub>2</sub> O	-249.3	243.4
CO <sub>2</sub>	-395.2	282.8
O <sub>2</sub>	0	251.9

#### Oppgave 2

a) En partikkel med masse  $m$  befinner seg i en en-dimensjonal boks med lengde  $L$ . Partikkelens bølgefunksjon er

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

der  $n$  er et kvantetall;  $n = 1, 2, 3, \dots$ , og  $x$  er partikkelens posisjon. Partikkelens energi er

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

der  $h$  er Plancks konstant.

Vis at bølgefunksjonen og energien passer i Schrödinger-ligningen,

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi_n + V(x) \cdot \psi_n = E_n \cdot \psi_n$$

der  $V(x)$  er partikkelens potensielle energi gitt av

$$V(x) = \begin{cases} \infty & \text{for } x < 0 \text{ og } x > L \\ 0 & \text{for } 0 \leq x \leq L \end{cases}$$

b) Et elektron befinner seg i en en-dimensjonal boks med lengde 10 nm.

Hvor mange energinivåer har elektronet mellom 0 J og  $10^{-18}$  J?

Hvor mange energinivåer har elektronet mellom  $10^{-18}$  J og  $2 \cdot 10^{-18}$  J?

Gitt: Elektronet har masse  $m = 9.11 \cdot 10^{-31}$  kg. Plancks konstant er  $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$  Js.

c) Du skal produsere en vindusrute med filter som hindrer UV-lys i trengre inn. Du har fått et forslag om å lage UV-filteret som en film med polyacetylen, som har en kjede med konjugerte dobbeltbindinger. De konjugerte dobbeltbindingene danner delokaliserte  $\pi$ -orbitaler langs kjeden, og fungerer som elektron i en endimensjonal boks. Kjedelengden er ca. 2.5 nm. Vurder om filteret kan absorbere UV-lys og emittere energien som ufarlig stråling. Anta at UV-lys har bølglengde  $\lambda = 200$  nm ( $= 2 \cdot 10^{-7}$  m) og at elektronet blir eksitert fra grunntilstanden ( $n = 1$ ).

Gitt: Lys med bølglengde  $\lambda$  har energi  $\frac{hc}{\lambda}$  der  $c$  er lysets hastighet,  $c = 2.998 \cdot 10^8$  m s $^{-1}$ .

### Oppgave 3

Følgende elektrokjemiske celle kan brukes for konvertering av kjemisk energi direkte til elektrisk energi:



Oksygen til cellen tas enklest fra lufta, mens hydrogen tilføres i ren form. Hydrogen og oksygen er adskilt av en protonledende membran. Det dannes vann i væskeform i reaksjonen. I denne oppgaven kan man anta ideelle gasser.

a) Skriv opp cellens halvcellereaksjoner og totalreaksjonen. Beregn cellens spenning ( $emf$ ) ved 25 °C og gasstrykk 1 atm for både  $\text{H}_2$  og luft. Anta at luft består av 80%  $\text{N}_2$  og 20%  $\text{O}_2$ .

b) Reaksjonshastigheten er lav ved romtemperatur. Derfor varmes cellen opp til 80 °C under drift. Beregn cellens  $emf$  ved 80 °C. Anta konstante entalpi og entropier i temperaturintervallet 25-80 °C, og se bort fra vandamptrykket. Gitt:  $dG = Vdp - SdT$

c) Vi ønsker høyest mulig  $emf$  fra cellen. Kan vi oppnå økt  $emf$  ved å øke temperaturen? Hvordan vil økt trykk virke inn på cellens  $emf$ ?

d) Drivstoffet til cellen, hydrogen, må produseres. Dette kan gjøres f.eks. ved reformering av naturgass eller ved vann-elektrolyse. Kan hydrogen fremstilles ved termisk spaltning hvis man varmer opp vann til 2300 K? Sett opp et uttrykk for likevektskonstanten for dekomponeringsreaksjonen. Beregn hvor mye av vannet som er spaltet ved likevekt. Finn svaret ut fra beregninger av dissosiasjonsgraden.

Gitt: Standard Gibbs energi for dekomponeringsreaksjonen:  $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$  er 118.08 kJ mol $^{-1}$  ved 2300 K.

### Løsningsforslag GK - 23. mai 2000

#### Oppgave 1

a. Forbrenningsreaksjon



Standard forbrenningsentalpi ved 25°C finner vi fra data i SF:

Komponent	$\Delta_f H^\circ$ [kJ mol $^{-1}$ ]
$\text{CH}_4$	-75
$\text{H}_2\text{O}$	-242
$\text{CO}_2$	-393
$\text{O}_2$	0

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= \Delta_f H^\circ (\text{CO}_2) + 2\Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^\circ (\text{CH}_4) - 2\Delta_f H^\circ (\text{O}_2) \\ &= (-393 - 2 \cdot 243 + 75 - 0) \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -802 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Basis for beregningen skulle være 1 Sm $^3$  naturgass. Dette utgjør et antall mol gitt av ideell gaslov:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 1 \text{ m}^3}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = 40.9 \text{ mol}$$

Forbrenningsentalpi for gitt basis blir da:

$$\Delta_r H^\circ = -802 \text{ kJ mol}^{-1} \cdot 40.9 \text{ mol} = \underline{\underline{32.8 \text{ MJ}}}$$

b. Virkningsgraden for en Carnot-maskin er

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{T_h - T_c}{T_h} \\ &= \frac{(1573 - 823) \text{ K}}{1573 \text{ K}} = 0.477 \end{aligned}$$

Varmemengden som må tilføres den ideelle Carnot-maskinen er

$$\underline{q_h} = \frac{1 \text{ kWh}}{0.477} = \underline{\underline{2.10 \text{ kWh}}}$$

Varmemengden som går ut med avgassen er

$$\underline{q_c} = 2.10 \text{ kWh} - 1 \text{ kWh} = \underline{\underline{1.10 \text{ kWh}}}$$



- c. Vi må her vurdere  $\Delta_r G^\circ$  for reaksjonen ved 1000°C. Fra de oppgitte data finner vi

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= (-395.2 - 2 \cdot 249.3 + 91.8 - 0) \text{ kJ mol}^{-1} = -802 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta_r S^\circ &= (282.8 + 2 \cdot 243.4 - 266 - 2 \cdot 251.9) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = -0.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ \Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -802 \text{ kJ mol}^{-1} + 1273 \text{ K} \cdot 0.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = -801.7 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Siden  $\Delta_r G^\circ \approx \Delta_r H^\circ$  fordi  $\Delta_r S^\circ$  er svært liten, kan vi sammenligne virkningsgradene direkte (47.7% mot 60%). Det vil derfor være fordelaktig å bruke elektrokjemiske celler hvis man primært er interessert i elektrisitet. En bør også ta i betraktning at gasturbinen i praksis vil levere mindre en 47.7% fordi den ikke er en ideell Carnot-maskin. Imidlertid kan en utnytte varmen i avgassen (550°C til å kjøre en damp turbin ("Combined Cycle"). Sammenligningen blir derfor ganske reell. Det er spesielt  $\text{NO}_x$  som kan reduseres ved å erstatte gasturbiner med brenselceller. Hvis den totale virkningsgraden er høyere, kan også utslipp av  $\text{CO}_2$  reduseres.

## Oppgave 2

- a. Bølgefunksjonen partiellderiveres mhp.  $x$ :

$$\begin{aligned}\psi_n &= \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \\ \frac{\partial}{\partial x} \psi_n &= \frac{n\pi}{L} \sqrt{\frac{2}{L}} \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \\ \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi_n &= -\frac{n^2 \pi^2}{L^2} \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) = -\frac{n^2 \pi^2}{L^2} \psi_n\end{aligned}$$

Setter dette deretter inn på venstre side i Schrödinger-ligningen, for intervallet  $0 \leq x \leq L$ :

$$\begin{aligned}-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi_n + V(x) \cdot \psi_n &= -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \cdot \frac{-n^2 \pi^2}{L^2} \psi_n + 0 \cdot \psi_n \\ &= \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2} \psi_n = E_n \cdot \psi_n\end{aligned}$$

- b. Vi må finne hvor mange energinivåer som er mindre enn  $E_{\text{max}} = 10^{-18} \text{ J}$ :

$$\begin{aligned}E_{\text{max}} &\geq E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2} \\ n^2 &\leq \frac{E_{\text{max}} \cdot 8mL^2}{\hbar^2} = \frac{10^{-18} \text{ J} \cdot 8 \cdot 9.11 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot (10 \cdot 10^{-9} \text{ m})^2}{(6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s})^2} = 1660 \\ n &\leq 40.7 \Rightarrow n = 40\end{aligned}$$

Det enkleste er å kopiere beregningene over bare med å finne antall energinivåer mindre enn  $E_{\text{max}} = 2 \cdot 10^{-18} \text{ J}$ :

$$\begin{aligned}n^2 &\leq \frac{E_{\text{max}} \cdot 8mL^2}{\hbar^2} = 3320 \\ n &\leq 57.6 \Rightarrow n = 57\end{aligned}$$

Over fant vi ut at det var 40 energinivåer mindre enn  $10^{-18} \text{ J}$ , derfor er det  $57 - 40 = 17$  energinivåer mellom  $10^{-18} \text{ J}$  og  $2 \cdot 10^{-18} \text{ J}$

- c. Polymeren skal absorbere energi fra lyset ved at et elektron eksiteres fra grunntilstanden  $n = 1$  til en høyere verdi av  $n$ . For at energien skal kunne emitteres som ufarlig stråling, må  $n > 2$ , slik at elektronet kan falle tilbake til grunntilstanden i flere trinn, hvert med emittring av lys med lengre bølglengde. Energien som absorberes er

$$E = E_n - E_1 = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2} - \frac{\hbar^2}{8mL^2} = \frac{(n^2 - 1) \hbar^2}{8mL^2}$$

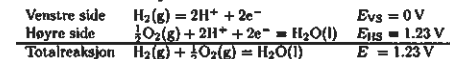
Dette settes lik energien fra det innkomne fotonet,  $hc/\lambda$ :

$$\begin{aligned}\frac{(n^2 - 1) \hbar^2}{8mL^2} &= \frac{hc}{\lambda} \\ (n^2 - 1) &= \frac{8mcL^2}{\hbar \lambda} = \frac{8 \cdot 9.11 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1} \cdot (2.5 \cdot 10^{-9} \text{ m})^2}{6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 2 \cdot 10^{-7} \text{ m}} = 103 \\ n^2 &= 104 \\ n &= 10\end{aligned}$$

Konklusjon: Det ser ut at filteret kan brukes for å fjerne UV-stråling.

## Oppgave 3

- a. Cellens halvcellereaksjoner er



Standard reduksjonspotensialer fra SI er brukt. Tallene gjelder for 25°C og  $P_{\text{O}_2} = P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$ . Når cellen bruker luft er  $P_{\text{O}_2} = 0.20 \text{ atm}$ . Da er

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{1}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

eller

$$\begin{aligned}E &= E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}} \\ &= 1.23 \text{ V} - \frac{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}}{2 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1}} \ln \frac{1}{1 \cdot 0.2^{1/2}} = 1.22 \text{ V}\end{aligned}$$

- b. Vi trenger et uttrykk for  $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P$ . Det finner vi fra

$$dG = VdP - SdT \text{ konstant trykk, } dP \text{ er lik } 0$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -\Delta S$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{nF} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta S}{nF}$$

Fra SI finner vi:

Komponent	$S, \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O} (\text{l})$	70
$\text{H}_2 (\text{g})$	131
$\text{O}_2 (\text{g})$	205

For totalreaksjonen er da

$$\Delta S = (70 - 131 - \frac{1}{2} \cdot 205) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = -163.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$E_{30^\circ\text{C}} = E_{25^\circ\text{C}} + \int_{25^\circ\text{C}}^{30^\circ\text{C}} \frac{\Delta S}{nF} dT = 1.22 \text{ V} - \frac{163.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}{2 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1}} (353 - 298) \text{ K} = 1.17 \text{ V}$$

- c. Siden  $(\frac{\partial E}{\partial p})_T < 0$ , vil EMF synke ved økende temperatur, og vi bør ikke øke temperaturen. Fra uttrykket

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p}\right)_T = \Delta V$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V}{nF}$$

ser vi at volumendring er viktig. Siden molmengde gass avtar når reaksjonen går mot høyre, er  $-\frac{\Delta V}{nF} > 0$ , og EMF øker med økende trykk. En kvantitativ beregning kan baseres på ideell gasslov:

$$\begin{aligned} \Delta V &= V_{\text{H}_2\text{O} (\text{l})} - V_{\text{H}_2 (\text{g})} - \frac{1}{2} V_{\text{O}_2 (\text{g})} \approx -\frac{3RT}{2p} \\ &= -\frac{3 \cdot 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{2 \cdot 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}} = -0.03669 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T = \frac{0.03669 \text{ m}^3}{2 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1}} = 1.9 \cdot 10^{-7} \text{ V Pa}^{-1} = 0.019 \text{ V bar}^{-1}$$

- d. Dette delspørsmålet er eksempel 9.2 i Atkins, Physical Chemistry, 6. utg. side 221 (dvs. den gamle læreboka). Likevektskonstanten for reaksjonen  $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$  er

$$\begin{aligned} \ln K &= -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{118.08 \text{ kJ mol}^{-1}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 2300 \text{ K}} = -6.175 \\ K &= 2.08 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

Dissosiasjonsgraden  $\alpha$  finner vi fra følgende betraktning. Valgt basis er 1 mol  $\text{H}_2\text{O}$  ved start:

Komponent	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2$	$\text{O}_2$
Startmengde, mol	1	0	0
Mengde ved likevekt, mol	$1 - \alpha$	$\alpha$	$\alpha/2$
Molfraksjon	$\frac{1-\alpha}{1+\alpha/2}$	$\frac{\alpha}{1+\alpha/2}$	$\frac{\alpha/2}{1+\alpha/2}$
Partialtrykk	$\frac{1-\alpha}{1+\alpha/2} p$	$\frac{\alpha}{1+\alpha/2} p$	$\frac{\alpha/2}{1+\alpha/2} p$

Likevektskonstanten er

$$K = \frac{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\frac{\alpha}{1+\alpha/2} \cdot \left(\frac{\alpha/2}{1+\alpha/2}\right)^{1/2}}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha/2}} p^{1/2} = \frac{\alpha^{3/2}}{(1-\alpha)(2+\alpha)^{1/2} p^{1/2}}$$

Hvis vi antar at  $\alpha \ll 1$ , kan uttrykket forenkles til

$$K = \frac{\alpha^{3/2}}{(1-\alpha)(2+\alpha)^{1/2} p^{1/2}} \approx \left(\frac{\alpha^3 p}{2}\right)^{1/2}$$

Ved  $p = 1 \text{ atm}$  er

$$K \approx \left(\frac{\alpha^3}{2}\right)^{1/2} = 2.08 \cdot 10^{-3}$$

$$\alpha = (\sqrt{2} K)^{2/3} = (\sqrt{2} \cdot 2.08 \cdot 10^{-3})^{2/3} = 0.0205$$

Antagelsen  $\alpha \ll 1$  var riktig. Det betyr at kun 2% av vandampen dekomponerer ved 2300 K, og prosessen er ikke særlig egnet for å fremstille hydrogen i stor skala.

Bjørn Hafskjold, tlf. (735)9 4487, mobil nr. 91897078

Eksamen i fag 51503 Fysikalsk kjemi GK B Tirsdag 23. mai 2000 Tid: 0900-1300

Hjelpemidler: Typegodkjent lommekalkulator med tomt minne  
Aylward og Findlay: SI Chemical Data  
Formelsamling

Alle delspørsmål teller likt.

Oppgave 1

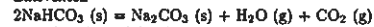
a) Utled ligningen

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

fra ligningene

$$\begin{aligned} RT \ln K &= -\Delta G^\circ \\ \left( \frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial T} \right)_p &= -\Delta S^\circ \end{aligned}$$

Likevekten



er undersøkt ved å anbringe  $\text{NaHCO}_3 (s)$  i en evakuert beholder ved lav temperatur og deretter varme opp til en gitt temperatur. Følgende data for totaltrykket er målt:

$T, ^\circ\text{C}$	$p, \text{mm Hg}$
30	6.20
100	731

b) Beregn likevektskonstanten (som skal være et ubenevnt tall) for reaksjonen som funksjon av temperaturen og  $\Delta H^\circ$  for reaksjonen ut fra de gitte data. Du kan anta at  $\Delta H^\circ$  er konstant over det aktuelle temperaturområdet. Sammenlign den verdien du har funnet med data fra SI Chemical Data.

c) Finn spaltingstemperaturen for  $\text{NaHCO}_3 (s)$  ved atmosfæretrykk.

Oppgave

a) Betrakt et molekyl som har bare to tilstander, en med energi lik null og en med energi  $\epsilon$ . Sett opp uttrykket for partisjonsfunksjonen til molekylet. Hva er sannsynligheten for å finne molekylet på øverste energinivå når  $T \rightarrow \infty$ ?

b) En partikkel med masse  $m$  befinner seg i en en-dimensjonal boks med lengde  $L$ . Partikkelens partisjonsfunksjon er

$$q^T = \frac{L}{h} \sqrt{2\pi m k_B T}$$

der  $h$  er Plancks konstant og  $k_B$  er Boltzmanns konstant.

Vis at partikkelens midlere translasjonsenergi er

$$\langle \epsilon_T \rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

Gitt: Sammenhengen mellom midlere energi og partisjonsfunksjonen er  $\langle \epsilon_T \rangle = -\frac{1}{q^T} \frac{\partial q^T}{\partial \beta}$  og  $\beta = \frac{1}{k_B T}$

c) Molekyler og atomer som er adsorbent på en overflate kan oppføre seg som en to-dimensjonal gass. Anta at  $10^{10}$  Ar atomer er adsorbent på en overflate med areal  $10^{-4} \text{ m}^2$ . Beregn den molare entropien for adsorbent Ar ved  $25^\circ\text{C}$ .

Gitt:

$$\begin{aligned} Q &= \frac{q^N}{N!} \\ S &= -k_B \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_V + k_B \ln Q \\ \ln N! &\approx N \ln N - N \\ m_{Ar} &= 6.634 \times 10^{-26} \text{ kg} \\ k_B &= 1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \\ h &= 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s} \end{aligned}$$

## Oppgave

Følgende elektrokjemiske celle kan brukes for konvertering av kjemisk energi direkte til elektrisk energi:



Oksygen til cellen tas enklest fra lufta, mens hydrogen tilføres i ren form. Hydrogen og oksygen er adskilt av en protonledende membran. Det dannes vann i væskeform i reaksjonen. I denne oppgaven kan man anta ideelle gasser.

a) Skriv opp cellens halvcellereaksjoner og totalreaksjonen. Beregn cellens spenning (*emf*) ved 25°C og gasstrykk 1 atm for både H<sub>2</sub> og luft. Anta at luft består av 80% N<sub>2</sub> og 20% O<sub>2</sub>.

b) Reaksjonshastigheten er lav ved romtemperatur. Derfor varmes cellen opp til 80°C under drift. Beregn cellens *emf* ved 80°C. Anta konstante entalpier og entropier i temperaturintervallet 25-80°C, og se bort fra vandampstrykket. Gitt:  $dG = Vdp - SdT$

c) Vi ønsker høyest mulig *emf* fra cellen. Kan vi oppnå økt *emf* ved å øke temperaturen? Hvordan vil økt trykk virke inn på cellens *emf*?

d) Drivstoffet til cellen, hydrogen, må produseres. Dette kan gjøres f.eks. ved reformering av naturgass eller ved vann-elektrolyse. Kan hydrogen fremstilles ved termisk spalting hvis man varmer opp vann til 2300 K? Sett opp et uttrykk for likevektskonstanten for dekomponeringsreaksjonen. Beregn hvor mye av vannet som er spaltet ved likevekt. Finn svaret ut fra beregninger av dissosiasjonsgraden.

Gitt: Standard Gibbs energi for dekomponeringsreaksjonen:  $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$  er 118.08 kJ mol<sup>-1</sup> ved 2300 K.

Bjørn Hafskjold, tlf. (735)9 4487, mobil nr. 91897078

Eksamen i fag 51503 Fysikalsk kjemi GK B Tirsdag 23. mai 2000 Tid: 0900-1300

Hjelpemidler: Typegodkjent lommekalkulator med tomt minne  
Aylward og Findlay: SI Chemical Data  
Formelsamling

Alle delspørsmål teller likt.

## Oppgave 1

a) Vi uttrykker  $\Delta G^\circ$  med  $\Delta H^\circ$  og  $\Delta S^\circ$ :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = \Delta H^\circ + T \left( \frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial T} \right)_p$$

$$\frac{\Delta H^\circ}{T^2} = \frac{\Delta G^\circ}{T^2} - \frac{1}{T} \left( \frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial T} \right)_p = - \left( \frac{\partial (\Delta G^\circ / T)}{\partial T} \right)_p$$

Vi legger på den betingelsen at trykket skal være konstant, dvs. vi betrakter bare en temperaturendring:

$$\frac{\Delta H^\circ}{T^2} = - \frac{d(\Delta G^\circ / T)}{dT} = - \frac{d(R \ln K)}{dT} = -R \frac{d \ln K}{dT}$$

Det gir

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

b) Likevektskonstanten er gitt av

$$K = a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot a_{\text{CO}_2}$$

Aktivitetene settes lik forholdet mellom partialtrykk og standard trykk. Siden utgangstilstanden er NaHCO<sub>3</sub> (s), må det dannes like mye H<sub>2</sub>O (g) som CO<sub>2</sub> (g), slik at partialtrykkene av de to komponentene blir like. Det gir

$$K = \frac{(p/2)^2}{(p^\circ)^2} = \frac{1}{4} \left( \frac{p}{p^\circ} \right)^2$$

der partialtrykket for hver av komponentene er lik halve totaltrykket. Med standard trykk lik 760 mm Hg, finner vi:

T, °C	p, mm Hg	K
30	6.20	1.67 × 10 <sup>-5</sup>
100	731	0.231

$\Delta H^\circ$  for reaksjonen finner vi fra

$$\Delta H^\circ = RT^2 \frac{d \ln K}{dT} = -R \frac{d \ln K}{d(1/T)}$$

De beregnede verdiene ovenfor gir

T, °C	K	1/T, K <sup>-1</sup>	ln K	$\Delta(1/T)$ , K <sup>-1</sup>	$\Delta \ln K$
30	1.67 × 10 <sup>-5</sup>	3.30 × 10 <sup>-3</sup>	-11.00		
100	0.231	2.68 × 10 <sup>-3</sup>	-1.465	-0.62 × 10 <sup>-3</sup>	9.535

som gir

$$\Delta H^\circ = -8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times \frac{9.535}{-0.62 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}} = \underline{\underline{127.9 \text{ kJ mol}^{-1}}}$$

c) Spaltingstemperaturen er den temperaturen da totaltrykket p er lik 1 atm. Det gir

$$K = \frac{1}{4}$$

Ved å ekstrapolere de beregnede data for  $\ln K$  som funksjon av  $1/T$ , finner vi:

$1/T, K^{-1}$	$\ln K$
$3.30 \times 10^{-3}$	-11.00
$2.68 \times 10^{-3}$	-1.465
$1/T$	-1.386

som gir

$$\frac{(3.30 - 2.68) \times 10^{-3}}{3.30 \times 10^{-3} - 1/T} = \frac{-11.00 + 1.465}{-11.00 + 1.386} = 0.9918$$

$$3.30 \times 10^{-3} - 1/T = \frac{(3.30 - 2.68) \times 10^{-3}}{0.9918} = 0.625 \times 10^{-3}$$

$$1/T = (3.30 - 0.625) \times 10^{-3} = 2.675 \times 10^{-3}$$

$$\underline{T = 374 \text{ K} = 101^\circ\text{C}}$$

## Oppgave 2

a) Partisjonsfunksjonen er gitt av

$$\underline{q} = \sum_i e^{-\beta \epsilon_i} = 1 + e^{-\beta \epsilon}$$

Sannsynligheten for å finne molekylet på øverste energinivå er

$$p = \frac{e^{-\beta \epsilon}}{1 + e^{-\beta \epsilon}}$$

Når  $T \rightarrow \infty$  vil  $\beta \rightarrow 0$ , og vi finner

$$\underline{p \rightarrow \frac{1}{2}}$$

b) Innsatt uttrykket for  $q$  finner vi:

$$\langle \epsilon_T \rangle = -\frac{1}{q} \frac{\partial q}{\partial \beta} = -\frac{h}{L \sqrt{2\pi m k_B T}} \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{L}{h} \sqrt{2\pi m k_B T}$$

$$= -\beta^{1/2} \frac{\partial \beta^{-1/2}}{\partial \beta} = \frac{1}{2} \beta^{1/2} \beta^{-3/2} = \frac{1}{2} k_B T$$

c) Vi finner først uttrykket for entropien:

$$S = -\frac{1}{T} \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_V + k_B \ln Q = -\frac{1}{T} \left( \frac{\partial \ln q^N}{\partial \beta} \right)_V + \left( \frac{\partial \ln N!}{\partial \beta} \right)_V + k_B \ln q^N - k_B \ln N!$$

$$= -\frac{N}{T} \left( \frac{\partial \ln q}{\partial \beta} \right)_V + N k_B \ln q - k_B (N \ln N - N)$$

$$= -\frac{N}{T} \left( \frac{\partial q}{\partial \beta} \right)_V + N k_B \ln q - k_B (N \ln N - N)$$

Det første leddet er nesten det samme som ble utviklet i b), bortsett fra at det nå gjelder to dimensjoner i stedet for en. Ekvipartisjonsprinsippet gir at

$$S = \frac{N}{T} \frac{2}{2} k_B T + N k_B \ln \left( \frac{A^2 \pi m k_B T}{h^2} \right) - k_B (N \ln N - N)$$

$$= N k_B + N k_B \ln \left( \frac{A^2 \pi m k_B T}{N h^2} \right) + N k_B$$

For ett mol Ar og innsatt tallverdier gir:

$$\underline{S_m} = 2R + R \ln \left( \frac{A^2 \pi m k_B T}{N h^2} \right)$$

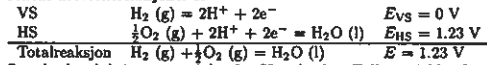
$$= 2 \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$+ 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times \ln \left[ \frac{10^{-4} \text{ m}^2 \times 2\pi \times 6.634 \times 10^{-26} \text{ kg} \times 1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{10^{10} \times (6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})^2} \right]$$

$$= \underline{162 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}$$

## Oppgave 3

a) Cellens halvcellereaksjoner er



Standard reduksjonspotensialer fra SI er brukt. Tallene gjelder for  $25^\circ\text{C}$  og  $p_{\text{O}_2} = p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$ . Når cellen bruker luft er  $p_{\text{O}_2} = 0.20 \text{ atm}$ . Da er

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{1}{p_{\text{H}_2} \times p_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

eller

$$\underline{E} = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{p_{\text{H}_2} \times p_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

$$= 1.23 \text{ V} - \frac{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298.15 \text{ K}}{2 \times 96485 \text{ C mol}^{-1}} \ln \frac{1}{1 \times 0.2^{1/2}} = \underline{1.22 \text{ V}}$$

b) Vi trenger et uttrykk for  $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ . Det finner vi fra

$$dG = V dp - S dT$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{nF} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta S}{nF}$$

Fra SI finner vi

Komponent	$S, \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	70
$\text{H}_2(\text{g})$	131
$\text{O}_2(\text{g})$	205

For totalreaksjonen er da

$$\Delta S = (70 - 131 - \frac{1}{2} \times 205) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = -163.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\underline{E_{80^\circ\text{C}}} = E_{25^\circ\text{C}} + \int_{25^\circ\text{C}}^{80^\circ\text{C}} \frac{\Delta S}{nF} dT = 1.22 \text{ V} - \frac{163.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}{2 \times 96485 \text{ C mol}^{-1}} (353 - 298) \text{ K} = \underline{1.17 \text{ V}}$$

b) Siden  $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p < 0$ , vil  $emf$  synke ved økende temperatur, og vi bør ikke øke temperaturen. Fra uttrykket

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p}\right)_T = \Delta V$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V}{nF}$$

ser vi at volumendring er viktig. Siden antall mol gass avtar når reaksjonen går mot høyre, er  $-\frac{\Delta V}{n_p} > 0$ , og emf øker med økende trykk. En kvantitativ beregning kan baseres på ideell gasslov:

$$\begin{aligned}\Delta V &= V_{\text{H}_2\text{O}(l)} - V_{\text{H}_2(g)} - \frac{1}{2}V_{\text{O}_2(g)} \approx -\frac{3RT}{2p} \\ &= -\frac{3 \cdot 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{2 \cdot 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}} = -0.03669 \text{ m}^3 \\ \left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T &= \frac{0.03669 \text{ m}^3}{2 \times 96485 \text{ C mol}^{-1}} = 1.9 \times 10^{-7} \text{ V Pa}^{-1} = 0.019 \text{ V bar}^{-1}\end{aligned}$$

c) Dette delspørsmålet er eksempel 9.2 i Atkins, Physical Chemistry, 6. utg, side 221. Likevektskonstanten for reaksjonen  $\text{H}_2\text{O}(g) = \text{H}_2(g) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g)$  er

$$\begin{aligned}\ln K &= -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{118.08 \text{ kJ mol}^{-1}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 2300 \text{ K}} = -6.175 \\ K &= 2.08 \times 10^{-3}\end{aligned}$$

Dissosiasjonsgraden  $\alpha$  finner vi fra følgende betraktning. Valgt basis er 1 mol  $\text{H}_2\text{O}$  ved start:

Komponent	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2$	$\text{O}_2$
Startmengde, mol	1	0	0
Endring fra start til likevekt, mol	$-\alpha$	$\alpha$	$\alpha/2$
Mengde ved likevekt, mol	$1-\alpha$	$\alpha$	$\alpha/2$
Molfraksjon	$\frac{1-\alpha}{1+\alpha/2}$	$\frac{\alpha}{1+\alpha/2}$	$\frac{\alpha/2}{1+\alpha/2}$
Partialtrykk	$\frac{1-\alpha}{1+\alpha/2}p$	$\frac{\alpha}{1+\alpha/2}p$	$\frac{\alpha/2}{1+\alpha/2}p$

Likevektskonstanten er

$$K = \frac{p_{\text{H}_2} \times p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\frac{\alpha}{1+\alpha/2} \times \left(\frac{\alpha/2}{1+\alpha/2}\right)^{1/2}}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha/2}} p^{1/2} = \frac{\alpha^{3/2}}{(1-\alpha)(2+\alpha)^{1/2} p^{1/2}}$$

Hvis vi antar at  $\alpha \ll 1$ , kan uttrykket forenkles til

$$K = \frac{\alpha^{3/2}}{(1-\alpha)(2+\alpha)^{1/2} p^{1/2}} \approx \left(\frac{\alpha^3 p}{2}\right)^{1/2}$$

Ved  $p = 1 \text{ atm}$  er

$$\begin{aligned}K &\approx \left(\frac{\alpha^3}{2}\right)^{1/2} = 2.08 \times 10^{-3} \\ \alpha &= \left(\sqrt{2}K\right)^{2/3} = \left(\sqrt{2} \times 2.08 \times 10^{-3}\right)^{2/3} = 0.0205\end{aligned}$$

Antagelsen  $\alpha \ll 1$  var riktig. Det betyr at kun 2% av vanddampen dekomponerer ved 2300 K, og prosessen kan ikke brukes for å fremstille hydrogen i stor skala.

**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

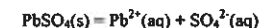
Alle delspørsmålene teller likt.

**Oppgave 1**

Disse to elektrokjemiske cellene er gitt:

I	Pt   $\text{H}_2(g)$   $\text{H}_2\text{SO}_4(aq)$   $\text{PbSO}_4(s)$   $\text{Pb}(s)$
II	Pt   $\text{H}_2(g)$   $\text{HNO}_3(aq)$    $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2(aq)$   $\text{Pb}(s)$

- Angi halvcellereaksjonene, cellereaksjonen og standard emf for begge cellene.
- Bruk emf-data fra a) til å beregne løselighetsproduktet og løseligheten av  $\text{PbSO}_4$  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  $\text{PbSO}_4$  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  $10^4 \text{ kJ/time}$  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?