

Løsningsforslag kontinuasjonsseksamen Fysikalsk kjemi grunnkurs, TKJ4160

Oppgave 1

a) Spesifikk ledningsevne for løsningen:

$$\begin{aligned}\kappa &= \sum c_i \lambda_i \approx c(\text{Li}^+) \cdot \lambda_m^0(\text{Li}^+) + c(\text{Na}^+) \cdot \lambda_m^0(\text{Na}^+) + c(\text{NO}_3^-) \cdot \lambda_m^0(\text{NO}_3^-) \\ &= 0.1 \cdot 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3} \cdot 38.7 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \\ &\quad + 0.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3} \cdot 50.1 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \\ &\quad + 0.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3} \cdot 71.5 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \\ &= 3.53 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}\end{aligned}$$

b) Del av spesifikk ledningsevne knyttet til Li^+ :

$$\kappa(\text{Li}^+) = 0.1 \cdot 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3} \cdot 38.7 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} = 3.87 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$$

Transporttall for litiumionet:

$$t(\text{Li}^+) = \kappa(\text{Li}^+)/\kappa = 3.87 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1} / 3.53 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1} = 0.110$$

c) Vi kan sette opp to uttrykk for antall mol ladning transportert av Li^+ i løpet av $\Delta t = 100$ s:

$$\begin{aligned}N(\text{Li}^+) &= (I/F)\Delta t \cdot t(\text{Li}^+) \\ N(\text{Li}^+) &= z(\text{Li}^+) \cdot x \cdot A \cdot c(\text{Li}^+)\end{aligned}$$

hvor I strøm, F er Faradays konstant, $t(\text{Li}^+)$ er transporttall, $z(\text{Li}^+) = 1$ er ladningsnummer, x er lengden Li^+ -ioner vandrer i middel, A er rørets tverrsnittsareal og $c(\text{Li}^+)$ er konsentrasjonen av Li^+ . Dette gir

$$\begin{aligned}x &= \frac{I \cdot \Delta t \cdot t(\text{Li}^+)}{F \cdot z(\text{Li}^+) \cdot A \cdot c(\text{Li}^+)} \\ &= \frac{0.1 \text{ A} \cdot 100 \text{ s} \cdot 0.110}{96500 \text{ C mol}^{-1} \cdot 1 \cdot \frac{\pi}{4} \cdot 0.002^2 \text{ m}^2 \cdot 0.1 \cdot 10^3 \text{ mol m}^{-3}} \\ &= 3.63 \text{ cm}\end{aligned}$$

Oppgave 2

a) Vi viser at

$$\Psi(x) = \left(\frac{2m\nu}{\hbar}\right)^{1/4} \exp\left(\frac{-m\pi\nu}{\hbar}x^2\right)$$

er en løsning til Schrödingers ligning ved å sette uttrykket for $\Psi(x)$ inn:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) + \frac{1}{2} m (2\pi\nu)^2 x^2 \Psi(x) = \Psi(x) E$$

Vi finner da:

$$E = \hbar\pi\nu$$

b)

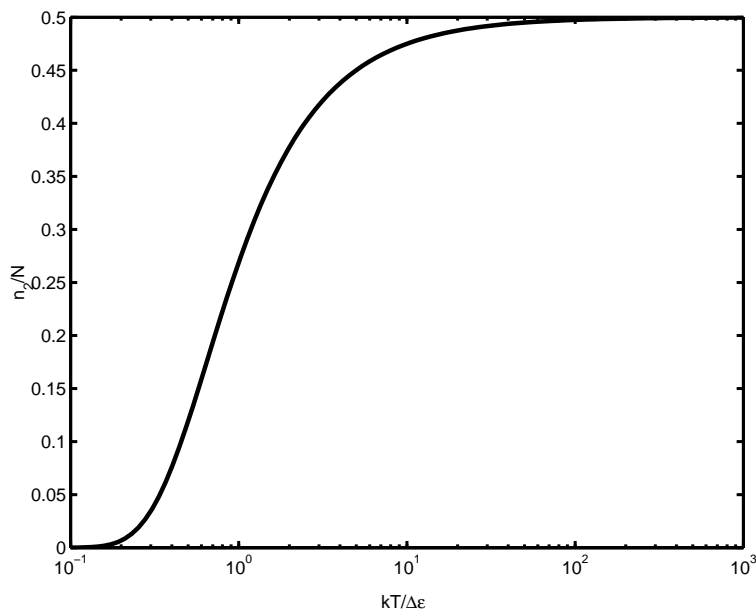
$$\begin{aligned}\frac{n_k}{n_m} &= \frac{\exp(-\varepsilon_k/kT)}{\sum_i \exp(-\varepsilon_i/kT)} \cdot \frac{\sum_i \exp(-\varepsilon_i/kT)}{\exp(-\varepsilon_m/kT)} \\ &= \frac{\exp(-\varepsilon_k/kT)}{\exp(-\varepsilon_m/kT)} = \exp[-(\varepsilon_k - \varepsilon_m)/kT] \\ &= \exp[-\Delta\varepsilon/kT]\end{aligned}$$

og er derfor uavhengig av partisjonensfunksjonen $\sum_i \exp(-\varepsilon_i/kT)$.

c)

$$\begin{aligned}\frac{n_2}{N} &= \frac{\exp(-\varepsilon_2/kT)}{\exp(-\varepsilon_1/kT) + \exp(-\varepsilon_2/kT)} \\ &= \frac{1}{\exp[-(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)/kT] + 1} \\ &= \frac{1}{\exp[\Delta\varepsilon/kT] + 1}\end{aligned}$$

Se figur .



Når $T \rightarrow 0$ får vi: $n_2/N \rightarrow 0$ (alle molekyl er i grunntilstanden som er tilstanden med den lavre energien)

Når $T \rightarrow \infty$ får vi: $n_2/N \rightarrow 1/2$ (fordi $\Delta\varepsilon \ll kT$ betyr det at molekylers kinetisk energi er veldig stor og derfor har vi en lik fordeling av molekyl på begge nivåer)

Oppgave 3

a) For et lukket system gjelder termodynamikkens første lov på formen

$$dU = dq + dw$$

der dq er tilført varme og dw er tilført arbeid. Første lov gjelder uavhengig av om prosessen er reversibel eller ikke, men for en reversibel prosess har vi at

$$dU = dq_{rev} + dw_{rev}$$

Den termodynamiske definisjonen på entropi er $dS = dq_{rev}/T$ og for en reversibel prosess er $dw_{rev} = -pdV$. Innsetting gir Gibbs ligning

$$dU = TdS - pdV$$

b) For et åpent system, som kan være en blanding av N komponenter, kan energien i systemet endre seg ved at masse strømmer inn i eller ut av systemet, i tillegg til tilført varme og arbeid, som for et lukket system. Termodynamikkens første lov blir da

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} dn_i$$

Uttrykket i parentes er det samme som kjemisk potensial for komponent i i blandingen, μ_i , og vi får

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$$

c) En tilstandsfunksjon er en egenskap (som kan kvantifiseres som en termodynamisk variabel) som bare avhenger av systemets tilstand, og er uavhengig av forhistorien eller prosessen.

d) Vi kan tenke oss en overføring av dn_i mol av komponent i fra delsystem (fase) I til delsystem (fase) II. Delsystemene er åpne. Totalsystemet (I+II) er lukket. Vi kan da gjøre følgende betraktning:

Endring i indre energi i fase I: $dU_I = T_I dS_I - p_I dV_I + \mu_I dn_{i,I}$.

Endring i indre energi i fase II: $dU_{II} = T_{II} dS_{II} - p_{II} dV_{II} + \mu_{II} dn_{i,II}$.

For en reversibel prosess må de to fasene ha samme temperatur og trykk, $T_I = T_{II}$ og $p_I = p_{II}$. Massebalansen gir at $dn_{i,I} = -dn_{i,II}$, som vi setter lik dn_i .

For det lukkede totalsystemet har vi for endring i indre energi:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV = dU_I - dU_{II} \\ &= T(dS_I - dS_{II}) - p(dV_I - dV_{II}) + (\mu_{i,I} - \mu_{i,II})dn \\ &= TdS - pdV + (\mu_{i,I} - \mu_{i,II})dn \end{aligned}$$

Første og siste likhet kan bare realiseres dersom $\mu_{i,I} - \mu_{i,II} = 0$. Dette gjelder generelt for enhver komponent i i blandingen, og spesielt har vi da for løsningsmiddelet at $\mu_{i,I} = \mu_{i,II}$.

e) Vi tenker oss en situasjon som vist i figur 1, der en løsning av komponent 2 i et løsningsmiddel (komponent 1) er adskilt fra det rene løsningsmiddelet med en membran som kun slipper gjennom komponent 1. Løsningen har samme temperatur som det rene løsningsmiddelet, men trykket er litt forskjellig, $p + \pi$.

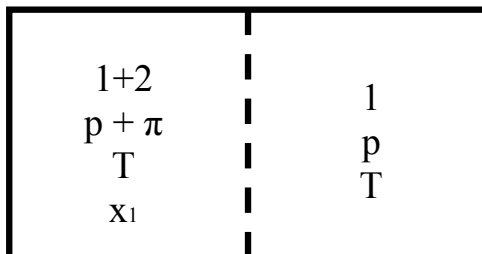


Figure 1: Skjematisk fremstilling av situasjonen i oppgave 1e

Ved likevekt er

$$\mu_1(T, p + \pi, x_1) - \mu_1^*(T, p) = 0$$

Betrakt følgende to-trinns-prosess:

- 1- Trykkendring fra p til $p + \pi$ i ren komponent 1 ved konstant temperatur T
- 2- Tilsats av komponent 2 slik at sammensetningen blir x_1 ved konstant trykk $p + \pi$ og konstant temperatur T

Denne prosessen tilsvare overgangen fra systemet på høyre side til systemet på venstre side i figur 1. For trinn 1 gjelder $d\mu_1 = d\bar{V}_1$, som ved integrasjon fra start til slutt av prosessen gir

$$\mu_1^*(T, p + \pi) - \mu_1^*(T, p) = \int_p^{p+\pi} \bar{V}_1 dp$$

For trinn 2 gjelder $d\mu_1 = RT d \ln a_1$, som ved integrasjon gir

$$\mu_1(T, p + \pi, x_1) - \mu_1^*(T, p + \pi) = RT \ln a_1$$

Summen av venstresidene i disse to siste ligningene er null i følge likevektskriteriet, derfor må også summen av høyresidene være null.

$$\int_p^{p+\pi} \bar{V}_1 dp - RT \ln a_1 = 0$$

Dette uttrykket kan forenkles ved å anta at blandingen er ideell, dvs. $a_1 = x_1 = 1 - x_2$ og $\bar{V}_1 = V_1$, som gir

$$\begin{aligned} V_1 \int_p^{p+\pi} dp + RT \ln x_1 &= 0 \\ V_1 \pi &= -RT \ln(1 - x_2) \end{aligned}$$

Dersom vi i tillegg antar fortynnet løsning, finner vi $x_2 \ll 1$, $\ln(1 - x_2) \approx -x_2$, $V_1 \approx V/n_1$, der n_1 er stoffmengde av komponent 1. Dette gir

$$\begin{aligned} \frac{V}{n_1} \pi &= RT x_2 = RT \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} RT \\ \pi &\approx \frac{n_2}{V} RT \end{aligned}$$

f) Med de opplysningene som er gitt i oppgaven, har vi at $n_2/V = 1 \text{ mol l}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$, og innsetting av tallverdiene i uttrykket som ble funnet i e), gir:

$$\pi = \frac{1 \text{ mol}}{1 \text{ l}} \cdot 0.08206 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K} = 24.5 \text{ atm} = 2.48 \cdot 10^6 \text{ N m}^{-2}$$

g) Dette osmotiske trykket tilsvare eb kraf F på en grunnflate med areal A . Kraften balanseres av en væskeøysle med høyde h :

$$F = A\pi = A\rho hg$$

der ρ er væskens tetthet og g er tyngdens aksellerasjon. Løsning mhp. h og innsetting av tallverdier gir

$$h = \frac{\pi}{\rho g} = \frac{2.48 \cdot 10^6 \text{ N m}^{-2}}{1000 \text{ kg m}^{-3} \cdot 9.81 \text{ m s}^{-2}} = 253 \text{ m}$$