Løsningsforslag: TKJ4160 FYSIKALSK KJEMI GK, VÅREN 2006

Oppgave 1

a) Ved likevekten får vi

$$
\begin{aligned}
AgCl(\mathrm{s}) &\leftrightarrows Ag^{+}(\mathrm{aq}) + Cl^{-}(\mathrm{aq}) \\
K_{eq} &= m^u_{Ag^+} \cdot m^u_{Cl^-} \cdot \gamma^2_{\pm} = \left(m^u_{Ag^+}\right)^2 \\
\gamma^2_{\pm} &= 1 \quad \text{(ideell løsning)}
\end{aligned}
$$

Denne reaksjonen kan settes sammen av

$$
\begin{aligned}
AgCl(\mathrm{s}) + e^- &\rightarrow Ag(\mathrm{s}) + Cl^-(\mathrm{aq}) \qquad E^0 = 0,22 \text{ V} \\
Ag^+(\mathrm{aq}) + e^- &\rightarrow Ag(\mathrm{s}) \qquad E^0 = 0,80 \text{ V}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
AgCl(\mathrm{s}) &\leftrightarrows Ag^{+}(\mathrm{aq}) + Cl^{-}(\mathrm{aq}) \\
E^0 &= -0,80 + 0,22 = -0,58 \text{ V}
\end{aligned}
$$

b)

$$
\begin{aligned}
\ln K_{eq} &= \frac{E^0 F}{RT} = -23 \\
K_{eq} &= 1,8.10^{-10}
\end{aligned}
$$

Løseligheten $m = m_{Ag^+} = \sqrt{1,8.10^{-10}}\ m^0\ mol/kg = 1,3.10^{-5} mol/kg.$

c) $m = m_{Ag^+} = m_{Cl^-}$ kan bestemmes ved å bestemme spesifikk ledningsevne, κ, og bruke tabellverdier for molar ledningsevne ved uendelig fortynning, λ_{Ag^+}, λ_{Cl^-}

$$
\begin{aligned}
m &= \frac{\kappa}{\lambda_{Ag^+} + \lambda_{Cl^-}} \\
K_{eq} &= \left(\frac{\kappa}{\lambda_{Ag^+} + \lambda_{Cl^-}}\right)^2
\end{aligned}
$$

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:

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

Vi finner da:

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

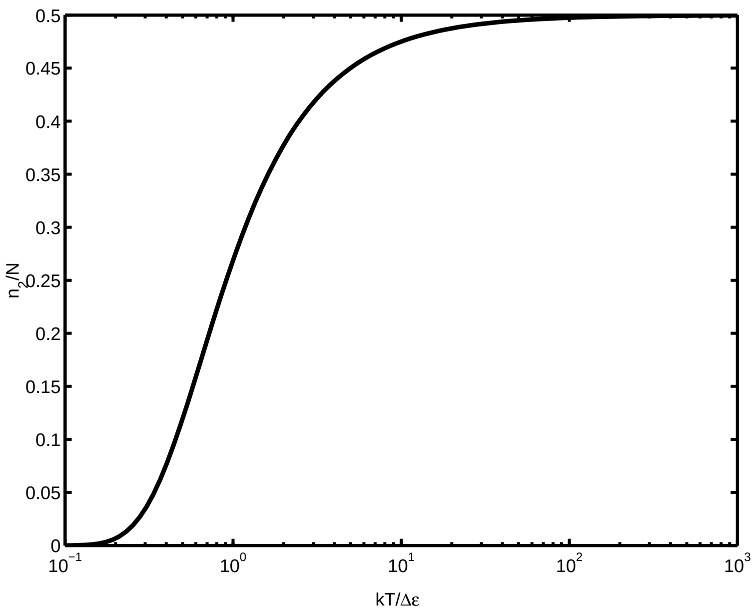
b)

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

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

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

Se figur .



Når $T \to 0$ får vi: $n_2/N \to 0$ (alle molekyl er i grunntilstanden som er tilstanden med den lavre energien)
Når $T \to \infty$ får vi: $n_2/N \to 1/2$ (fordi $\Delta\varepsilon << kT$ betyr det at molekylers kinetisk energi er veldig stor og derfor har vi en lik fordeling av molekyl på begge nivåer)

Oppgave 3

a)
A: en væskefase og en gassfase
B: to væskefaser
b) Kjemisk potensial for væskefasen definert ved

$$
\begin{aligned}
\mu_i(p,T,x_i) &= \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j\neq n_i} \\
&= \mu^0_{liq,i}(p,T)+RT\ln x_i \quad \text{med } x_i = \frac{n_i}{n_1+n_2} \\
G_i &= n_i\mu_i
\end{aligned}
$$

For væskeblandingen har vi

$$
\begin{aligned}
\Delta_{\mathrm{mix}} G &= n_1 G_1 + n_2 G_2 - \sum_i n_i \mu^0_{liq,i}(p,T) \\
&= \sum_i n_i RT \ln \frac{n_i}{n_1+n_2} \\
&= RT\left[n_1 \ln \frac{n_1}{n_1+n_2} + n_2 \ln \frac{n_2}{n_1+n_2}\right]
\end{aligned}
$$

Den ideelle løsningen er bare drevet av entropiendringen ved blanding. I en ideell løsning har vi også at:

$$
\begin{aligned}
\Delta V_{\mathrm{blanding}} &= 0 \\
\Delta U_{\mathrm{blanding}} &= 0 \\
\Delta H_{\mathrm{blanding}} &= 0 \\
(\Delta S_{\mathrm{blanding}} &= \Delta S_{\text{blanding av ideelle gasser}})
\end{aligned}
$$

Interaksjoner mellom molekyler A-A, A-B og B-B er av samme størrelse, og så partiell molar størrelse blir lik molar størrelse. Eksempel på en slik blanding er benzene/toluene.

c) En ikke-ideell løsning har blandingsvarme i tillegg til blandingsentropi.
$\Delta H \neq 0:$ vi kan måle en varmeeffekt ved blanding fordi vi har interaksjon mellom molekyler av de to komponentene A og B, som er forskjellige fra interaksjonen mellom A-A og B-B. Det siste leddet med koeffisienten A gir uttrykk for en slik effekt.

$$
\mu_i(p,T,x_i) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j \neq n_i} = \mu^0_{\text{væske},i}(p,T) + RT\ln x_i + Ax_j^2
$$

Ved likevekt:

$$
\begin{aligned}
\mu_{\mathrm{gass},i} &= \mu_{\text{væske},i} \\
\mu^0_{\mathrm{gass},i} + RT\ln p_i/p^0 &= \mu^0_{\text{væske},i} + RT\ln x_i + Ax_j^2 \\
\ln\left(\frac{p_i/p^0}{x_i}\right) &= \frac{\mu^0_{\text{væske},i} - \mu^0_{\mathrm{gass},i}}{RT} + \frac{Ax_j^2}{RT} \\
\frac{p_i/p^0}{x_i} &= \exp\left(\frac{\mu^0_{\text{væske},i} - \mu^0_{\mathrm{gass},i}}{RT}\right)\exp\left(\frac{Ax_j^2}{RT}\right)
\end{aligned}
$$

Vi kan velge at

$$
p_i^0 = \exp\left(\frac{\mu^0_{\text{væske},i} - \mu^0_{\mathrm{gass},i}}{RT}\right)p^0 \quad \text{(konstant!)}
$$

og vi får

$$
\begin{aligned}
p_1 &= x_1 p_1^0 \exp\left(\frac{Ax_2^2}{RT}\right) \\
p_2 &= x_2 p_2^0 \exp\left(\frac{Ax_1^2}{RT}\right)
\end{aligned}
$$

ii- Aktiviteten a_i er definert ved:

$$
a_i = \frac{p_i}{p_i^0}
$$

Og aktivitetskoeffisienten γ_i er:

$$
a_i = \gamma_i x_i
$$

Derfor får vi:

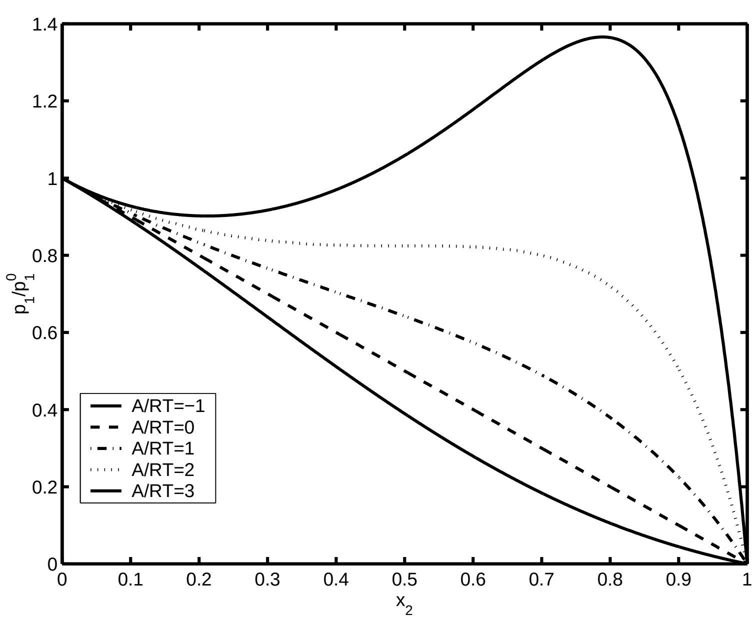
$$
\begin{aligned}
\gamma_1 &= \frac{p_1}{x_1 p_1^0} = \exp\left(\frac{Ax_2^2}{RT}\right) \\
&= \exp\left(\frac{A\left(1-x_1\right)^2}{RT}\right) \\
A &= \frac{RT\ln\gamma_1}{\left(1-x_1\right)^2} = \frac{8,31\cdot 298\cdot \ln 2}{(1-0,4)^2} = 5000 \text{ J/mol}
\end{aligned}
$$

iii- Når $A = 0$ har vi den ideelle oppløsninger løsningen som vi studerte før.
La oss definere: $x_2 = x$, og $y = \frac{p_1}{p_1^0}$. Det gir

$$
\begin{aligned}
y &= \frac{p_1}{p_1^0} = (1-x)\exp\left(\frac{Ax^2}{RT}\right) \\
\frac{dy}{dx} &= \exp\left(\frac{Ax^2}{RT}\right)\left[(1-x)\frac{2xA}{RT} - 1\right]
\end{aligned}
$$

Vi finner:

$$
\begin{aligned}
x &= 0 \rightarrow \frac{dy}{dx} = -1 \\
x &= 1 \rightarrow \frac{dy}{dx} = -\exp\left(\frac{A}{RT}\right) \\
\frac{dy}{dx} &= 0 \Leftrightarrow Ax^2 - Ax + \frac{RT}{2} = 0
\end{aligned}
$$



Vi kaller $\Delta = A(A - 2RT)$.
Hvis $A < 0$ og $\Delta > 0$ er løsninger:

$$
\begin{aligned}
x_1 &= \frac{A - \sqrt{\Delta}}{2A} < 0 \quad \text{umulig!} \\
x_1 &= \frac{A + \sqrt{\Delta}}{2A} > 1 \quad \text{umulig!}
\end{aligned}
$$

Hvis $A > 0$ og $\Delta > 0$ er løsninger:

$$x_1 = \frac{A - \sqrt{\Delta}}{2A} \quad \text{og} \quad x_1 = \frac{A + \sqrt{\Delta}}{2A}$$

Se figur .
Hvis $A > 2RT$ kan vi få avblanding. Sjansen for avblanding minker med temperaturen.