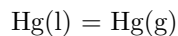


Oppgave 1

a) Argon gass har null dannelsesentalpi ved 273 K. Hydrogen er et molekyl og har også null dannelsesentalpi. Hg er ingen gass ved 273 K. Stabilt element (væske) har null dannelsesentalpi. En verdi som er forskjellig fra null kan derfor bare gjelde Hg. Dannelsesreaksjonen er derfor:



Standard dannelsesenergi $\Delta_f U^0$ henger sammen med standard dannelsesentalpi $\Delta_f H^0$ via lign.(1), som i dette tilfelle gir lign. (2) og (3):

$$\Delta_f H^0 = \Delta_f U^0 + \Delta(pV) \quad (1)$$

$$\Delta_f H^0 = \Delta_f U^0 + R\Delta T \quad (2)$$

Den oppgitte verdien for dannelsesentalpi gjelder for 25°C, men formlene gjelder ved alle temperaturer der ideell gass-antakelsen gjelder. Ved 298 K er de to størrelsene like ($\Delta T = 0$).

$$\Delta_f H^0 = \Delta_f U^0 = 61.32 \text{ kJ/mol} \quad (3)$$

Ved 100 °C er

$$\Delta_f H^0(373) = \Delta_f H^{373} + \Delta_f C_p \Delta T = 61.32 + (28 - \frac{5}{2} \cdot 8.314) \cdot (100) / 1000 \text{ kJ/mol} = 62.1 \text{ kJ/mol} \quad (4)$$

og

$$\Delta_f U^0(373) = \Delta_f H^{273} - R\Delta T = 62.1 - (8.314) \cdot (100) / 1000 \text{ kJ/mol} = 61.3 \text{ kJ/mol} \quad (5)$$

Her har vi brukt sammenhengen mellom varmekapasitetene for ideell gass

$$C_p = C_V + R \quad (6)$$

til finne varmekapasiteten for Hg i gassfase ved konstant trykk. Varmekapasiteten ved konstant volum for monoatomisk gass er $C_V = 3R/2$. Alternativt brukes den verdi for C_p som er oppgitt i SI, 28 J/K mol.

b) Termodynamikkens første lov er

$$dU = dq + dw \quad (7)$$

For en reversibel prosess er iflg definisjonen fra 2. lov $dS = dq_{rev}/T$ og arbeidet på en ideell gass er $dw_{rev} = -pdV$. Dette gir Gibbs ligning $dU = TdS - pdV$ som også gjelder generelt fordi U er en tilstandsfunksjon. Vi kan løse ligningen med hensyn på en liten endring i entropien, dS , og sette inn $dU = C_V dT = (3R/2)dT$ og $p/T = R/V$

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV \quad (8)$$

$$dS = (3R/2T)dT + (R/V)dV \quad (9)$$

Når uttrykket er et totalt differensial, er S en tilstandsfunksjon i de variable T og V , og bare disse variable. Da vil entropien bare være en funksjon av disse to variablene, eller et annet sett av to variable som disse kan erstattes med. Fysisk sett betyr det at vi fri til å velge integrasjonsvei. Hvis både T og V varierer, kan vi velge å nå den nye tilstanden, ved først å holde en variabel konstant og integrere den andre, mens vi etterpå holder den andre variabelen konstant og integrerer den første. Dette kan brukes i c) spørsmålet.

c) Verdien av S ved 100 °C og 2 bar finnes ved å integrere første ledd til høyre ved konstant volum, og andre ledd til høyre ved konstant temperatur:

$$dS = (3R/2T)dT - (R/V)dV = (3R/2T)dT - (T/p)dp \quad (10)$$

$$S_m - S^0 = 3 * 8.314 * 75/2 - 100 \ln 2/1 = -3 \text{ J/K mol} \quad (11)$$

$$(12)$$

I SI chemical tables, er oppgitt $S_m = 175 \text{ J/K mol}$. Dette gir

$$S_m = 175 - 3 = 172 \text{ J/K mol} \quad (13)$$

d) Vi bruker uttrykket

$$dG = Vdp - SdT \quad (14)$$

ved konstant temperatur, og setter inn ideell gasslov for ett mol gass

$$dG_m = V_m dp = \frac{RT}{p} dp \quad (15)$$

Utrykket integreres fra standardtilstand til aktuell tilstand, og vi får,

$$G_m - G_m^0 = RT \ln \frac{p}{p^0} \quad (16)$$

som er det som skal vises. Denne ligning sier hvordan vi kan finne Gibbs energi i ved et gitt trykk fra

Gibbs energi i standard tilstand.

Dannelses Gibbs energi for et mol gass ved 298 K er $G_m^0 = \Delta G_f^0 = \Delta_f H^0 - TS_m^0 = (61,32 - 298 \times 0,175) \text{ kJ/mol} = 9,2 \text{ kJ/mol}$

Oppgave 2

Volumet av løsningen er definert av

$$V = n_1 V_1 + n_2 V_2 \quad (17)$$

der n_i er mol av komponent i , og V_i er det partielle molare volumet. Vi skal finne

$$V_1 = \frac{1}{n_1} [V - n_2 V_2] \quad (18)$$

Totalvolumet er ukjent. Men vi vet at vi har alltid 1000 g vann i løsningen, slik at vi alltid har $n_1 = 55,6$ mol. Videre har vi at $n_2 = |m|$ mol. Definisjonen på V_2 gir oss mulighet til å finne totalvolumet: oss:

$$V_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{n_1} = \left(\frac{\partial V}{\partial m} \right) = 32,280 + 18,216 m^{1/2} + 0,0222 m \quad (19)$$

Ved å integrere denne ligningen fra $m = 0$ til m får vi

$$\int_{m=0}^m dV = V(m) - V(m=0) = 32,280 m + 18,216 \frac{2}{3} m^{3/2} + 0,0222 \frac{1}{2} m^2 \quad (20)$$

Det molare volumet av rent vann er $V(m=0) = 18,07 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Ved å sette dette inn i ligningen 19 får vi

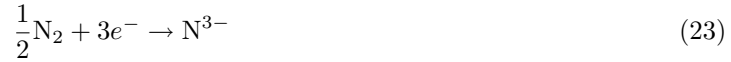
$$V_1 = 18,07 + 0,109 \sqrt{m} + 0,0002 m^2 \text{ cm}^3/\text{mol} \quad (21)$$

Oppgave 3

a) Cellespenningen beregnes fra ΔG ved 298 K. Totalreaksjonen er klar:



Vi skriver elektrodereaksjonene for å få vite hvor mange elektroner som er overført. Vi vet at ladningsbærer er N^{3-} . Dette ionet må produseres ved en elektrode og forbrukes ved en annen elektrode. På katoden har vi produksjon, for her blir elektronene levert i ytre krets:



På anoden må vi ha forbruk av ionet. Halvcellereaksjonen er



Denne reaksjonen er mulig i en saltsmelte som stabiliserer N^{3-} . (Mer detaljert skjer dette.



)

Totalreaksjonen blir dermed som over. Vi kan uansett regne ut cellespenningen fra Gibbs energi for reaksjonen. Ved 298 K og 1 bar har vi:

$$\Delta G = \Delta_f G^0(\text{NH}_3) - \frac{1}{2}\Delta_f G^0(\text{H}_2) - \frac{3}{2}\Delta_f G^0(\text{N}_2) = \Delta_f G^0(\text{NH}_3) = -16\text{kJ/mol} \quad (28)$$

Temperaturvariasjonen i ΔG er gitt av ΔS

$$\Delta S = S^0(\text{NH}_3) - \frac{1}{2}S^0(\text{H}_2) - \frac{3}{2}S^0(\text{N}_2) = 193 - 192/2 - 3 * 131/2 = -100\text{J/K mol} \quad (29)$$

Dette gir

$$E = -\Delta G^0(600\text{K})/F = -(\Delta G^0(298\text{K}) - \Delta S^0(298)\Delta T)/F = 0.06\text{ V} \quad (30)$$

Denne utregningen kan også gjøres på andre måter.

b) E er positiv og relativt liten sml. f.eks. med E for en brenselcelle basert på hydrogen.

Det vil derfor være relativt små energiomkostninger knyttet til lagring (den motsatte reaksjonen). Ammoniakk dannes på samme side av cellen der hydrogen forbrukes. Dette vil være en fordel med tanke på den motsatte reaksjonen, når hydrogen skal produseres fra ammoniakk. I forhold til å oppbevare hydrogen på trykktanker, kan det være en fordel å oppbevare ammoniakk som ikke er så eksplosiv. Ulempen er at gassen er giftig.

Oppgave 4

a) En bølgefunksjon er normert når

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx = 1$$

En bølgefunksjon $\psi(x)$ er en egenfunksjon for H når $H\psi = E\psi$, der E er totalenergien. Normalkvadratet $|\psi|^2$ er sannsynlighetstettheten for elektronene.

b)

$$E(n_x, n_y) = \frac{n_x^2 h^2}{8ma^2} + \frac{n_y^2 h^2}{8mb^2} \quad n_x, n_y = 1, 2, 3, 4$$

At to eller flere energinivå er degenerert betyr at de har samme energi

$$\begin{aligned}E(1,2) &= E(2,1) = 5 \\E(1,3) &= E(3,1) = 10 \\E(2,3) &= E(3,2) = 13\end{aligned}$$

alle nivåer i enheter av $\hbar^2/8ma^2$

c)

$$\begin{aligned}-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\psi(x) &= \psi(x)E \\E(n) &= \left(\frac{1}{2} + n\right) \frac{\hbar}{\pi} \varpi \\ \Delta p \Delta x &= \frac{\hbar}{4\pi}\end{aligned}$$