

# NORGES TEKNISK- NATURVITENSKAPELIGE UNIVERSITET INSTITUTT FOR KJEMI

TKJ4160 FYSIKALSK KJEMI GK, VÅREN 2008

Onsdag 28. mai 2008 Tid: 9.00-13.00

Faglig kontakt under eksamen: Førsteaman. Morten Bjørgen, tlf. 47 28 88 87/73 59 48 46

Hjelpemidler: Typegodkjent lommekalkulator med tomt minne (B1), Aylward & Findlay SI Chemical Data, Rottmann, vedlagt formelsamling

Alle 10 deloppgavene teller likt i bedømmelsen

## Oppgave 1

a) Hvilke betingelser må oppfylles for at en gass skal være ideell?

2.0 mol av en enatomig ideell gass ved  $T_1 = 250 \text{ K}$  komprimeres reversibelt og adiabatisk til temperaturen blir  $T_2 = 300 \text{ K}$ . Bestem  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$  og  $\Delta S$  for prosessen.

b) I en lukket beholder har vi 2.0 mol av komponent A og 2.0 mol av komponent B. Anta at A og B danner en ideell blanding. Ved 300 K er damptrykkene for de rene komponentene oppgitt:

$$P_A^* = 15 \text{ bar}$$

$$P_B^* = 40 \text{ bar}$$

Hvilke betingelser må oppfylles for at væskeblandingen med komponentene A og B skal være ideell? Uttrykkene som beskriver totaltrykket som funksjon av sammensetning i væskefase og gassfase for systemet med A og B er henholdsvis:

$$P = (40 - 25x_A) \text{ bar} \quad \text{og} \quad P = \frac{120}{3 + 5y_A} \text{ bar}$$

Utlede de to uttrykkene og angi hva som er duggpunktlinja og boblepunktlinja.

c) Hva blir sammensetningen av væskefasen og gassfasen for det oppgitte systemet ved 25 bar og 300 K?

d) Utlede vektstangregelen  $\frac{n_l}{n_g} = \frac{x_{A,tot} - y_A}{x_A - x_{A,tot}}$  og bestem antall mol væske og antall mol gass for systemet ved gitte betingelser.

## Oppgave 2

For cellen:  $\text{Zn (s)} \mid \text{ZnCl}_2 (0.005 \text{ mol kg}^{-1}) \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{s}) \mid \text{Hg (l)}$   
ble emf målt til 1.23 V (298.15 K).

a) Sett opp halvreaksjonene og cellereaksjonen og bestem standard emf (Ikke ta hensyn til anmerkningen som står ved  $E^\circ$ -verdien for den ene halvreaksjonen i SI Chemical data). Regn ut  $\Delta_r G$ ,  $\Delta_r G^\circ$  og  $K$  for cellereaksjonen.

b) Beregn den midlere ioneaktiviteskoeffisienten for  $\text{ZnCl}_2$  uten å benytte emf verdier.

c) Med utgangspunkt i sammenhengen mellom Gibbs energi og emf for elektrokjemiske celler

$$\text{vis at } E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

Skriv opp uttrykket for Nernsts ligning for cellen over og bestem den midlere ioneaktiviteskoeffisienten for  $\text{ZnCl}_2$  fra målt emf.

### Oppgave 3

a) Azobensen er et farvestoff og den elektroniske eksitasjonen til den første eksiterte tilstanden er lokalisert til azo-bindingen (og er en  $\pi \rightarrow \pi^*$  overgang). Bruk modellen for en partikkel i endimensjonal boks,

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}, n = 1, 2, 3, \dots$$

med bindingslengden,  $a = 0.125$  nm, for å beregne den bølgelengden som kreves for å eksitere elektronet. Med tanke på at azobensen er et farvestoff, er dette et rimelig resultat? Kan det forventes at Hamilton-operatoren for en partikkel i en endimensjonal boks er en rimelig modell for en kjemisk binding?

Bølgefunksjonen for en partikkel i endimensjonal boks er gitt som

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right), 0 < x < a, n = 1, 2, 3, \dots$$

Hva er da energien og bølgefunksjonen for en partikkel i en tredimensjonal boks? Gi et eksempel på når vi har *degenerasjon* for en partikkel i en tredimensjonal boks?

b) Boltzmanns fordelingslov kan skrives som

$$\frac{n_i}{N} = \frac{e^{-\beta E_i}}{q}$$

Hva er  $n_i$ ,  $N$ ,  $\beta$ ,  $E_i$  og  $q$ ? Vis at den relative sannsynlighetsfordelingen mellom to tilstander,  $\frac{n_i}{n_j}$  kan beregnes fra temperaturen og energiforskjellen mellom de to tilstandene,  $\Delta E = E_i - E_j$ . Hva skjer med  $\frac{n_i}{n_j}$  ved veldig høye temperaturer og hva skjer ved temperaturen 0 K?

c) Partisjonsfunksjonen,  $Q$ , for et system av  $N$  identiske molekyler som ikke kan skjelves fra hverandre gis som

$$Q = \frac{q_{\text{mol}}^N}{N!}$$

der  $q_{\text{mol}}$  er den molekylære partisjonsfunksjonen. Hvilke bidrag har den molekylære partisjonsfunksjonen? Helmholtz frie energi,  $A$ , gis som

$$A = -k_B T \ln Q$$

Beregn bidraget fra translasjon til forskjellen i Helmholtz energi,  $\Delta A = A_2 - A_1$ , mellom 1 mol hydrogenklorid (HCl) og en 1 mol deuteriumklorid (DCl eller  $^2\text{HCl}$ ). Partisjonsfunksjonen for translasjon,  $q_t$ , er gitt som

$$q_t = \frac{(2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}} V}{h^3}$$

og temperaturen er 300 K. Deuteriums masse er 2.01355 u.

## Formelsamling i fysikalsk kjemi

### Termodynamikkens første lov

Termodynamikkens første lov:

$$\Delta U = q + w$$

der  $\Delta U$  er endring i indre energi;  $q$  er varme gitt til systemet;  $w$  arbeid utført på systemet.

$PV$ -arbeid på en gass:

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ytre}} dV$$

der  $V_1$  er startvolum;  $V_2$  er sluttvolum.

Når  $P = P_{\text{ytre}}$  er arbeidet reversibelt.

Definisjon av entalpi  $H$

$$H \equiv U + PV$$

Varmekapasiteter

Ved konstant volum:  $C_V = \frac{dq_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

Ved konstant trykk:  $C_P = \frac{dq_P}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$

For en ideell, monoatomisk gass:

$$PV = nRT \text{ og } U - U(0) = \frac{3}{2}RT$$

Isoterm reversibel kompresjon av 1 mol av en ideell gass

$$w_{\text{rev}} = -q_{\text{rev}} = RT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

### Termodynamikkens andre og tredje lov. Maxwell-relasjonene

Definisjon av entropiendring

$$\Delta S_{A \rightarrow B} \equiv \int_A^B \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$$

For enhver reversibel syklus:

$$\oint \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \equiv \oint dS = 0$$

Dersom en del av syklusen er reversibel:

$$\oint \frac{dq_{\text{irr}}}{T} < 0 \text{ (Clausius' ulikhet)}$$

Blandingsentropi for ideelle gasser, pr. mol blanding:

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

der  $x_1$  og  $x_2$  er molfraksjoner

Definisjon på Helmholtz-energi  $A$ :  $A \equiv U - TS$

Definisjon på Gibbs-energi  $G$ :  $G \equiv H - TS$

Likevektskriterier:

Konstant  $V$  og  $T$ :  $dA = 0$

Konstant  $P$  og  $T$ :  $dG = 0$

$dG = dw_{\text{non-PV}}$ ,  $w_{\text{non-PV}}$ : arbeid som ikke er  $PV$ -arbeid.

Viktige sammenhenger:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \quad \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V \quad \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P \quad \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

Maxwell-relasjonene

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

Gibbs-Helmholtz-ligningen:

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

## Kjemisk likevekt

For en reaksjon  $aA + bB + \dots \rightleftharpoons \dots yY + zZ$

$$K_c = \left(\frac{\dots [Y]^y [Z]^z}{[A]^a [B]^b \dots}\right)$$

der  $K_c$  er likevektskonstanten

Definisjon av kjemisk potensial for specie A:

$$\mu_A = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{T, P, n_B, n_Y, \dots}$$

Sammenheng mellom standard Gibbs energiendring og likevektskonstant:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K^u$$
$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left( \frac{\dots [Y]^y [Z]^z}{[A]^a [B]^b \dots} \right)^u$$

Temperaturavhengighet for likevektskonstanter:

$$\frac{d \ln K_p^u}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^\circ}{R}$$
$$\frac{d \ln K_c^u}{d(1/T)} = -\frac{\Delta U^\circ}{R}$$

## Faser, blandinger og kolligative egenskaper

Clapeyrons ligning:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m}$$

Clausius-Clapeyrons ligning

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2}$$

Troutons regel

$$\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{T_b} = \Delta_{\text{vap}} S_m \approx 88 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Raoults lov

$$P_1 = x_1 P_1^* \quad P_2 = x_2 P_2^*$$

Henrys lov

$$P_2 = k' x_2, \text{ eller } P_2 = k'' c_2$$

Definisjon på partiell molar kvantitet:

$$X_i \equiv \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

Frysepunksnedsettelse:

$$\Delta_{\text{fus}} T \approx \frac{M_1 R T_f^{*2}}{\Delta_{\text{fus}} H_m} \cdot m_2 = K_f m_2$$

der  $K_f$  er den kryoskopiske konstanten  
Kokepunktforhøyelse

$$\Delta_{\text{vap}}T \approx \frac{M_1 RT_b^{*2}}{\Delta_{\text{vap}}H_m} \cdot m_2 = K_b m_2$$

der  $K_b$  er den ebulioskopiske konstanten  
Osmotisk trykk:

$$\pi = \frac{n_2 RT}{n_1 V_1^*} \approx cRT$$

## Faselikevekter

Faseregelen:  $f = c - p + 2$

der  $f$  er antall frihetsgrader;  $c$  antall komponenter;  $p$  er antall faser.

Antall komponenter:  $c = s - l$ , der  $l$  er antall kjente sammenhenger (ligninger)

## Elektrolyttløsninger

Definisjon av molar konduktivitet  $\Lambda$

$$\Lambda \equiv \frac{\kappa}{c}$$

der  $\kappa$  er elektrolytisk konduktivitet;  $c$  er konsentrasjon

Ostwalds fortynningslov

$$K = \frac{c(\Lambda/\Lambda_0)^2}{1 - (\Lambda/\Lambda_0)}$$

der  $\Lambda_0$  er molar ledningsevne ved udelig fortynning;  $\Lambda/\Lambda_0$  er dissosiasjonsgrad,  $K$  er likevektskonstant

Loven om uavhengig vandring for ioner

$$\Lambda = \lambda_+ + \lambda_-$$

Definisjon av transporttall:

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \quad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-}$$

der  $u_+$  og  $u_-$  er ionemobilitetene.

Definisjon av ionestyrke  $I$

$$I \equiv \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$

der  $c_i$  er konsentrasjon av ion  $i$ ;  $z_i$  er ladningstallet

Debye-Hückels grenselov

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = -|z_+||z_-|A\sqrt{I}$$
$$A = 0.509 \text{ for vann ved } 25^\circ\text{C}$$

## Elektrokjemi

Termodynamikk for en elektrokjemisk celle

$$\Delta G = -zEF$$

der  $z$  er ladningstall for cellereaksjonen;  $E$  er EMF;  $F$  er Faradays konstant.

Nernst-ligningen

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{\dots [Y]^y [Z]^z}{[A]^a [B]^b \dots} \right)$$

for en reaksjon  $aA + bB + \dots \rightleftharpoons \dots yY + zZ$

## Kvantemekanikk

Schrödinger-ligningen

$$\text{Tidsavhengig: } \left[ -\frac{h^2}{8\pi^2m} \nabla^2 + E_p(x, y, z, t) \right] \Psi = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

$$\text{Tidsuavhengig: } \left[ -\frac{h^2}{8\pi^2m} \nabla^2 + E_p(x, y, z) \right] \psi = E\psi$$

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

Normaliseringsbetingelse:  $\int \psi\psi^* d\tau = 1$

Bølgefunksjon for partikkel i endimensjonal boks:

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \quad 0 < x < a \text{ og } n = 1, 2, \dots$$

Energi for partikkel i tredimensjonal boks med sider  $a$ ,  $b$  og  $c$ :

$$E = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2} \right)$$

## Statistisk termodynamikk

Definisjon av en molekylær partisjonsfunksjon

$$q = \sum_i e^{-\beta\epsilon_i} \text{ eller } q = \sum_{\text{nivaer}} g_i e^{-\beta\epsilon_i}$$

der  $\beta = 1/kT$

To-nivå system, energier  $0, \varepsilon$ :

$$q = 1 + e^{-\beta\varepsilon}$$

System med likt fordelte energinivåer,  $0, \varepsilon, 2\varepsilon, \dots$ :

$$q = (1 - e^{-\beta\varepsilon})^{-1}$$

Boltzmann-fordeling:

$$p_i = \frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{q}, \quad p_i = \frac{n_i}{N}$$

Kanonisk partisjonsfunksjon:

$$Q = \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}$$

### Noen termodynamiske størrelser

På formen til kanonisk partisjonsfunksjon:

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

$$S = \frac{U - U(0)}{T} + k \ln Q$$

$$A - A(0) = -kT \ln Q$$

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

$$H - H(0) = - \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_V + kTV \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T$$

$$G - G(0) = -kT \ln Q + kTV \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T$$

For uavhengige partikler som ikke kan skjernes,  $Q = q^N/N!$   
( $\approx (qe/N)^N$ ).

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

$$S = \frac{U - U(0)}{T} + nR(\ln q - \ln N + 1)$$

$$G - G(0) = -nRT \ln \left( \frac{q_m}{N_A} \right)$$

der  $q_m$  er den molare partisjonsfunksjonen.

For uavhengige partikler som kan skjernes,  $Q = q^N$

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

$$S = \frac{U - U(0)}{T} + nR \ln q$$

$$G - G(0) = -nRT \ln q$$