

**Oppgave 1**

1.1. Likevekta mellom væske og damp er gitt av

$$d\mu_g = d\mu_l$$

$$V_g dp - S_g dT = V_l dp - S_l dT$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_g - S_l}{V_g - V_l} = \frac{\Delta_{vap} S}{V_g} = \frac{\Delta_{vap} H}{T^2 R / p}$$

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta_{vap} H}{R} \frac{dT}{T^2}$$

Vi har neglisjert det molare volumet til væska og *brukt ideell gasslov*. Vi integrerer og finn svaret dersom fordampingsentalpien ikkje er avhengig av temperaturen:

$$\int_{p_1}^{p_2} d \ln p = - \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_{vap} H}{R} d \left( \frac{1}{T} \right)$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = - \frac{\Delta_{vap} H}{R} \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

1.2. Ved å plote samhørende verdier av  $\ln p/p^0$  og  $1/T$  finner vi fordampningsentalpien 32.2 kJ/mol frå ei rett linje gjennom punkta (kfr. Øvinga om feilrekning). Verdien er positiv, noko som er typisk for en endotermisk reaksjon. Så en positiv verdi er venta.

Det er sannsynleg at linja i plottet er rett, men bare dersom temperaturintervallet ikkje er for stort. Systematiske avvik frå ei rett linje kan komme av temperaturvariasjonen til fordampningsentalpien. Denne er gitt av varmekapasiteten til faseovergangen, se rekneøvingane. I dette tilfellet har verdiane vi får ikkje nokon systematisk trend. Standardavviket til linja er 0.4 kJ/mol. (Frå settet av data finn vi 31.6, 32.8, eller 32.3, eller i gjennomsnittet 32.2 kJ/mol.) Derfor er forsøka til studentane sannsynlegvis gode.

**Oppgave 2**

2.1 Det kjemiske potensialet til *en rein reell gass* er definert ved;

$$\mu \equiv \mu^0 + RT \ln \frac{f}{p^0}$$

Fugasiteten  $f$  er den størrelsen som bestem kjemisk potensial for gassen. Fugasitetskoeffisienten måler avviket mellom  $f$  og  $p$ , der  $p$  er trykket vi måler i gassen. For ideell gass er dei to like,  $f=p$ . Vi måler kjemisk potensial i forhold til standardtilstanden,  $\mu_i^0$ , som er kjemisk potensial av ideell gass ved  $p^0=1$  bar.

2.2 Gassens molare volum som funksjon av  $p$  og  $T$  får vi ved å derivere kjemisk potensial mhp  $p$  med konstant  $T$ . Fra relasjonen  $dG = -SdT + Vdp$ , får vi

$$V_m = \left( \frac{\partial G_m}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = 0 + \frac{RT}{p} + B - \frac{A}{T}$$

$$pV_m = RT + \left( B - \frac{A}{T} \right) p$$

2.3 Gassens entropi er, finn vi frå samme relasjon  $dG = -SdT + Vdp$ ,

$$S_m = - \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = - \left[ \left( \frac{\partial \mu^0}{\partial T} \right)_p + R \ln \frac{p}{p^0} + \frac{Ap}{T^2} \right]$$

$$= S_m^0 - R \ln \frac{p}{p^0} - \frac{Ap}{T^2}$$

Av dette får vi entalpi og indre energi:

$$H_m = G_m + TS_m = \mu + TS_m = \mu^0 + TS_m^0 + Bp - 2A \frac{p}{T}$$

$$H_m = H_m^0 + Bp - 2A \frac{p}{T}$$

$$U_m = H_m - pV_m = H_m^0 - RT - A \frac{p}{T}$$

2.4 Når gassen også er ideell, er  $(\partial H / \partial T)_p = \frac{5}{2} RT = 20.78 \text{ kJ/mol}$  og  $(\partial c_p / \partial p)_T = 0$

Når gassen er reell har vi

$$(\partial H / \partial T)_p = c_p = \left( \frac{\partial H^0}{\partial T} \right)_p + 2A \frac{p}{T^2} = c_p^0 + 2A \frac{p}{T^2} = \frac{5}{2} RT + 2A \frac{p}{T^2}$$

$$\left( \frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T = 2 \frac{A}{T^2}$$

For  $p = 100 \text{ bar}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ , and  $A = 1.00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ K/mol}$  finn vi resultatene  $21.01 \text{ J/K mol}$  og  $2.3 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 / \text{K mol}$  for dei to verdiane.

### Oppgave 3

For den gitte reaksjonen er jamvektskonstanten ved  $298 \text{ K}$

$$K = \exp(-\Delta_r G_{298}^0 / RT) = \exp(4.04) = 56.1$$

Fugasitetskoeffisientene  $\gamma_D = 1.3$ ,  $\gamma_E = 1.4$  og  $\gamma_{DE} = 2.9$  gir faktoren  $\gamma_{DE} / \gamma_E \gamma_D = 1.59$ .

Dette gir

$$K = 56.1 = \frac{\gamma_{DE}}{\gamma_D \gamma_E} \frac{x_{DE}}{x_D x_E} = 1.59 \frac{x_{DE}}{x_D x_E}$$

Side 3 av 4

Starter med like mengder D og E (molfraksjon 0.5). Ved jamvekt er

$$x_D = 0.5(1 - \alpha)$$

$$x_E = 0.5(1 - \alpha)$$

$$x_{DE} = \alpha$$

og

$$56.1 = 1.59 \frac{\alpha}{0.5^2(1 - \alpha)^2}; \quad \alpha = 0.834$$

$$x_D = x_E = 0.142$$

$$x_{DE} = 0.716$$

#### Oppgåve 4

I kompakt notasjon (vi kan også bruke integral) har vi

$$\begin{aligned} \langle \Psi(x, 0) | \Psi(x, 0) \rangle &= \langle c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2 | c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2 \rangle \\ &= |c_1|^2 \langle \Psi_1 | \Psi_1 \rangle + c_1^* c_2 \langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle + |c_2|^2 \langle \Psi_2 | \Psi_2 \rangle + c_2^* c_1 \langle \Psi_2 | \Psi_1 \rangle \\ &= |c_1|^2 + |c_2|^2 = 1 \end{aligned}$$

Normeringbetingelsen er derfor

$$|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1$$

$$\langle \Psi(x, t) | \Psi(x, t) \rangle$$

$$\begin{aligned} &= \langle c_1 \exp(-\frac{i\varepsilon_1 t}{\hbar}) \Psi_1 + c_2 \exp(-\frac{i\varepsilon_2 t}{\hbar}) \Psi_2 | c_1 \exp(-\frac{i\varepsilon_1 t}{\hbar}) \Psi_1 + c_2 \exp(-\frac{i\varepsilon_2 t}{\hbar}) \Psi_2 \rangle \\ &= |c_1|^2 \langle \Psi_1 | \Psi_1 \rangle + |c_2|^2 \langle \Psi_2 | \Psi_2 \rangle \\ &= |c_1|^2 + |c_2|^2 = 1 \end{aligned}$$

Resultatet er det same som for den tidsuavhengige likninga

$$\begin{aligned} H\Psi(x, t) &= H \left[ c_1 \exp(-\frac{i\varepsilon_1 t}{\hbar}) \Psi_1 + c_2 \exp(-\frac{i\varepsilon_2 t}{\hbar}) \Psi_2 \right] \\ &= \varepsilon_1 c_1 \exp(-\frac{i\varepsilon_1 t}{\hbar}) \Psi_1 + \varepsilon_2 c_2 \exp(-\frac{i\varepsilon_2 t}{\hbar}) \Psi_2 \end{aligned}$$

Vi har brukt at  $H\Psi_1 = \varepsilon_1 \Psi_1$  og  $H\Psi_2 = \varepsilon_2 \Psi_2$

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = \varepsilon_1 c_1 \exp(-\frac{i\varepsilon_1 t}{\hbar}) \Psi_1 + \varepsilon_2 c_2 \exp(-\frac{i\varepsilon_2 t}{\hbar}) \Psi_2$$

De to utrykka er identiske, så  $\Psi(x, t)$  er ei løsning.

4.2. Vi veit at  $\Psi(x, t)$  er normert.

Side 4 av 4

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= \langle \Psi(x,t) | H \Psi(x,t) \rangle \\ &= \langle c_1 \exp(-\frac{i\varepsilon_1 t}{\hbar}) \Psi_1 + c_2 \exp(-\frac{i\varepsilon_2 t}{\hbar}) \Psi_2 | H (c_1 \exp(-\frac{i\varepsilon_1 t}{\hbar}) \Psi_1 + c_2 \exp(-\frac{i\varepsilon_2 t}{\hbar}) \Psi_2) \rangle \\ &= \varepsilon_1 |c_1|^2 + \varepsilon_2 |c_2|^2 = 1 \end{aligned}$$

Ettersom dette uttrykket er uavhengig av tida er energien bevart. Dette samsvarar med termodynamikken sin første lov for et isolert system, som sier at energien er bevart for et isolert system.

Ettersom vi alltid kan komme tilbake til utgangspunktet, kan den tidsavhengige Schrödingerlikninga for et isolert system ikkje beskrive irreversibilitet. Derfor er likninga ikkje i samsvar med termodynamikken sin andre lov.