

NORGES TEKNISK- NATURVITSKAPELIGE UNIVERSITET
INSTITUTT FOR KJEMI
TKJ4160 FYSIKALSK KJEMI GK, VÅREN 2010
Fredag 28. mai 2010 Tid: 9.00 - 13.00
Faglig kontakt under eksamen: Dr. Kirill Glavatskiy, tlf. 4724 4779

Hjelpemiddel: Typegodkjent lommekalkulator med tomt minne
Aylward og Findlay: SI Chemical Data
Rothman's tabeller

Alle delspørsmål veies likt. 3 sider.

1 Oppgave

To studenter måler faselikevekten mellom væske og damp for et rent stoff. De forandrer temperaturen i systemet og måler trykket der væsken koker.

1.1

Studentene ønsker å finne hvordan trykket endrer seg med temperaturen. De skal frem til Clausius-Clapeyrons ligning:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta_{vap}H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (1)$$

Her er $\Delta_{vap}H$ fordampningsvarmen for stoffet, R gass-konstanten, og (p_1, T_1) og (p_2, T_2) er to sett målinger. Kan du hjelpe dem å utlede svaret?

Ta utgangspunkt i

$$dG = -SdT + Vdp \quad (2)$$

og redegjør for eventuelle antakelser.

1.2

Bruk Clausius-Clapeyrons ligning og finn fordampningsentalpien fra studentenes målinger. Studentenes plott av $\ln p$ (p er dimensjonsløs) mot $1/T$ ligger på en rett linje, feilgrensene

Temperatur K	Trykk Pa
299.2	21.0
308.9	31.3
315.5	40.9
321.0	50.5

tatt i betraktning. Har de gjort sannsynlige observasjoner? Begrunn svaret.

2 Oppgave

2.1

Det kjemiske potensialet til en (ren) reell gass er lik

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{f}{p^0} \quad (3)$$

Redegjør for alle symbolene i ligningen. Hvordan forstår du fugasiteten f ?

2.2

Fugasitetskoeffisienten γ til en reell gass er gitt av uttrykket

$$RT \ln \gamma = Bp - \frac{Ap}{T} \quad (4)$$

Her er A og B empiriske konstanter som ikke avhenger av trykk p og temperatur T . Finn gassens molare volum som funksjon av p og T . HINT: Bruk ligning 2.

2.3

Bruk ligning 2 og finn gassens entropi, entalpi og indre energi.

2.4

Anta at gassen er enatomig. Beregn verdien av $(\partial H / \partial T)_P$ og når $p = 100$ bar, $T = 298$ K, og $A = 1.00 \times 10^{-3} m^3$ K/mol. Sammenlign resultatene med verdiene for enatomig ideell gass.

3 Oppgave

Reaksjonen $D + E \rightleftharpoons DE$

finner sted i en beholder der trykket holdes konstant. Kjemisk potensial til komponentene i blandingen er definert med molfraksjon som konsentrasjonsmål

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i \gamma_i \quad (5)$$

Standard Gibbs energi er lik -10 kJ/mol ved 298 K. Beregn likevektskonstanten ved 298 K.

Aktivitetskoeffisientene for komponentene ved det aktuelle trykket er $\gamma_D, \gamma_E, \gamma_{DE}$ er lik 1.3, 1.4 og 2.9. Beregn sammensetningen ved likevekt når vi starter med likt antall mol av D og E.

4 Oppgave

Denne oppgaven handler om den tidsavhengige Schrödingerligningen

$$H\Psi(x, t) = i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t)$$

der H er systemets Hamiltonoperator og $\Psi(x, t)$ er den tidsavhengige bølgefunksjon. Når Hamiltonoperatoren er uavhengig av tiden, har vi et isolert system.

4.1

Betrakt to orthonormale egenfunksjoner $\Psi_1(x)$ og $\Psi_2(x)$ med egenverdier ε_1 og ε_2 som er forskjellige. Vi ønsker å løse Schrödingerligningen slik at bølgefunksjonen ved tiden $t = 0$ er gitt ved lineærkombinasjonen

$$\Psi(x, 0) = c_1 \Psi_1(x) + c_2 \Psi_2(x)$$

Her er c_1 og c_2 komplekse konstanter.

Hvilken betingelser skal konstantene oppfylle hvis $\Psi(x, 0)$ er normert?

4.2

Gitt følgende tidsavhengige bølgefunksjon

$$\Psi(x, t) = c_1 \exp\left(\frac{-i\varepsilon_1 t}{\hbar}\right) \Psi_1(x) + c_2 \exp\left(\frac{-i\varepsilon_2 t}{\hbar}\right) \Psi_2(x) \quad (6)$$

Vis at $\Psi(x, t)$ er normert hvis $\Psi(x, 0)$ er normert. Vis at $\Psi(x, t)$ er en løsning til den tidsavhengige Schrödingerligningen.

4.3

Finn et uttrykk for middelenergien $\langle H \rangle$ med bølgefunksjonen $\Psi(x, t)$. Er dette uttrykket i overensstemmelse med at systemet er isolert? Passer det med termodynamikkens første lov?

Overstående løsning av den tidsavhengige Schrödingerligningen viser at vi alltid kan komme tilbake til utgangspunktet ved passende valg av tiden. Er den tidsavhengige Schrödingerligningen i overensstemmelse med termodynamikkens andre lov?