

**TKJ 4215 Statistisk termodynamikk i kjemi og biologi**  
**Eksamensdato: 11.06.2010, 09.00-13.00**

**Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Universitet**

Oppgavesettet er på 4 sider

Hjelpe middelkode A (Alle trykte og håndskrevne hjelpe midler tillatt. Alle kalkulatorer tillatt.)

Kontaktperson under eksamen: Øystein Hestad, Institutt for Kjemi, mobil: 97 11 22 57

### Oppgave 1 (2,3,2,3)

a) Hvordan ville du funnet likevektsstanden til hvert av de tre systemene i figur 1? (Husk å skrive hvordan du tolker hver av de tre delfigurene). Tenk deg et system der vi holder temperaturen, volumet og det kjemiske potensialet konstant, skriv ned den fundamentale likningen for dette systemet. Vil partikler kunne gå ut og inn av et slikt system?

b) Små vanndråper med radius  $10^{-4}$  m er i en oljefase (går ut fra at i starttilstanden er alle vanndråpene like store). Grenseflatespenningen er gitt av:

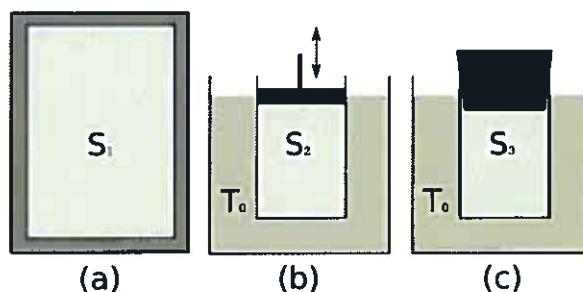
$$\gamma_{AB} = \frac{k_B T}{za} \cdot \chi_{AB} \quad (1)$$

For vann-olje ved  $25^\circ\text{C}$  er  $\gamma = 40 \frac{mN}{m^2}$

Vil den frie energien til systemet gå opp eller ned dersom to vann dråper slår seg sammen til en større dråpe? Er det mest sannsynlig at de to dråpene slår seg sammen, eller forblir to dråper? Et dette avhengig av radien til dråpene?

c) Forklar hva de ulike parametrerne i likning 1 står for. Hvilke faktorer er viktige for overflatespenningen mellom to stoff? Hvilke tilnærmingar gjorde vi når vi utledet likning 1? Hvorfor kan vi ofte bruke Helmholtz fri energi i stedet for Gibbs fri energi for systemer i væskefase? Hvorfor kan det være en fordel å bruke Helmholtz fri energi i steden for Gibbs fri energi?

d) Vi setter så på et elektrisk felt over oljen og vanndråpene. Hvordan vil feltet påvirke vanndråpene? Hvorfor har vann så mye høyere dielektrisk konstant enn olje ( $D=78$  for vann og  $D=2$  for olje)? Vil feltet ha noe å si for hvor lett/raskt dråpene slår seg sammen (Skriv et par setninger for å begrunne svaret)?



Figur 1: Tegning av tre systemer,  $S_1$ ,  $S_2$  og  $S_3$

**Oppgave 2 (1, 3, 3, 3)**

- a) Forklar hvordan kretene mellom iona i NaCl påvirkes av mediet det er i. Hvorfor løser NaCl seg i vann men ikke i olje?
- b) Tenk deg at du har to beholderer, en inneholder saltvann ved 1 atm (58 g NaCl løst i 1 liter vann), den andre inneholder rent vann ved 0.9 atm.

$$\Delta h_{vap} = 40\ 660 \text{ J mol}^{-1}$$

$$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$N_a = 6,02 \cdot 10^{-23}$$

$$M_{H_2O} = 18 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$M_{NaCl} = 58 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Gå ut fra at løsningen er ideell, hva vil det si? Forklar hvordan og hvorfor salt og trykk påvirker kokepunktet. Regn ut kokepunkt for vannet i hver av de to beholderne. Hvorfor fryser saltvann ved lavere temperatur enn ferskvann? Vil atmosfæretrykket også påvirke overgangen fra vann til is?

- c) Tenk deg en beholder med to rom med en membran mellom. Membranen lar vann gå fritt gjennom, men ikke salt. Fyll først opp med vann slik at det er fordelt mellom de to rommene, fyll så salt i det ene rommet til det inneholder 3.5 % salt (masseprosent). Vannstanden vil nå stige på den ene siden av membranen, hvilken? Hva kaller vi dette fenomenet? Hvor mye vil vannstanden stige på den ene siden av membranen (gå ut fra ideell løsning ved 25°C)? Forklar på en enkel måte hvilke to effekter som balanserer hverandre ved likevekt.

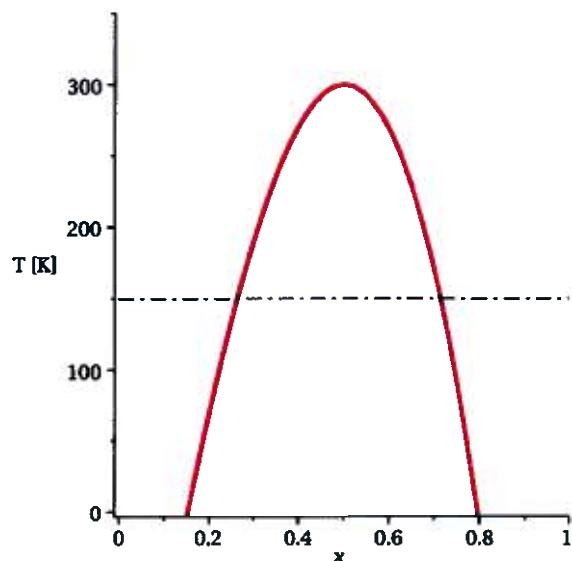
$$M_{H_2O} = 18 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$M_{NaCl} = 58 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\rho_{H_2O} = 1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 1 \frac{\text{kg}}{\text{L}}$$

$$g = 9,81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}$$

- d) To rene væsker A og B blandes, fasediagrammet for blandingen er gitt i figur 2. Den stiplete linjen på figuren er ved 150 K, tegn opp en skisse over en mulig  $\frac{\Delta F_{mix}}{NkT}$  som funksjon av molfraksjonen x av B ved denne temperaturen og ved 350 K. Gå ut fra at molfraksjonen av B er 0.4, totalt er det 1 mol stoff i blandingen. Finn ca hvor mye av dette som er i den fasen som hovedsakelig inneholder A molekyler og hvor mye som er i den fasen som hovedsakelig inneholder B molekyler ved 150 K. Hva er den høyeste molfraksjon av B en kan løse helt i A, og hva er den høyeste molfraksjon av A en kan løse i B. Hva er den kritiske temperaturen for dette systemet?



Figur 2: Fasediagram for planding av B i A, x er molfraksjonen av B.

**Oppgave 3 (2,4,4)**

Tenk deg en enkel reaksjon:  $A+B \rightleftharpoons_{k_r}^{k_f} 2C$  ved likevekt.

- a) Hva er sammenhengen mellom hastigheten for de to reaksjonene (f)  $A+B \xrightarrow{k_f} 2C$  og (r)  $A+B \xleftarrow{k_r} 2C$  ved likevekt? Skriv likevektskonstanten K på to måter for denne reaksjonen.
- b) Hastighetskoeffisienten  $k_f$  dobles når en går fra 25 til 30° C, mens  $k_r$  dobles når temperaturen stiger fra 25 til 50° C. Bruk dette til å finne aktiveringsenergiene til hver av de to reaksjonene. Likevektskonstanten er 0.2 ved 25° C, hva vil likevektskonstanten være ved 50° C? Hva er aktiveringsenergien til likevektskonstanten? Tegn opp en skisse der du viser "barrieren" mellom "start" (A+B) og "slutt" (2C) tilstand ved 25° C. Toppen av barrieren kalles av og til en overgangstilstand, skriv kort hva vi mener med en slik tilstand og hvordan en katalysator kan påvirke den.
- c) En elektrode av sink står i en 0.8 M  $Zn^{2+}$  løsning som er i kontakt med en 1.3 M  $Ag^+$  løsning ved hjelp av en saltbro. Det står en sølvelektrode i løsningen som inneholder sølvioner. Når begge løsningene er 1 M, er potensialet mellom elektrodene 1.56 V. Finn potensialforskjellen mellom de to elektrodene for vårt system ved 298 K. Skriv ned de to halv-celle reaksjonene, og finn standard halvcellepotensialet til sink siden når du vet at standard halvcellepotensial for sølv er 0.8 V. Hva er potensialet mellom elektrodene ved likevekt? Finn likevektskonstanten for reaksjonen.

## Oppgave 4 (2,4,4)

- a) Tenk deg et isolert system. I dette systemet skjer det på et tidspunkt en spontan reaksjon. Hva kan du si om endringen til den indre energien til systemet som følge av reaksjonen?
- b) Forklar kort hva ekvipartisjonsprinsippet er. Hva må være oppfylt for at dette prinsippet skal være en god tilnærming? Bruk dette prinsippet til å finne en tilnærming til varmekapasiteten til en gass bestående av argon i en boks med form som en terning med totalvolum 1 l ved 25°C. Vil varmekapasiteten endre seg dersom vi endrer gassen til oksygen? Hvor høyt må en opp i temperatur for å endre varmekapasiteten til oksygen? Vil den indre energien til gassen endre seg dersom en endrer volumet til boksen?

Tabell 1: Noen molekulære egenskaper for O<sub>2</sub>

$\theta_{rotasjon}$	$\theta_{vibrasjon}$	$\theta_{elektronisk eksitasjon}$
2.08 K	2274 K	11 100 K

- c) Tenk deg et system i tilstanden  $T_1, P_1, V_1$ , som består av et mol ideell gass ( $PV=RT$  og  $U=A+BT$ ). Systemet går så gjennom en syklus bestående av fire trinn:

- Svært sen kompresjon til tilstanden  $T_1, P_2, V_2$  ved konstant temperatur  $T_1$ .
- Svært rask kompresjon til tilstanden  $T_3, P_3, V_3$ , kompresjonen er så rask at en kan neglisjere varmeoverføring.
- Svært sen ekspansjon til tilstanden  $T_3, P_4, V_4$  ved konstant temperatur  $T_3$
- Svært rask ekspansjon tilbake til start-tilstanden  $T_1, P_1, V_1$ , ekspansjonen er så rask at en kan neglisjere varmeoverføring.

Vis at det totale arbeidet kan skrives som:  $W = \frac{Q_1(T_3 - T_1)}{T_1}$  eller  $W = \frac{-Q_3(T_3 - T_1)}{T_3}$ . Begynn med å vise at  $W = W_1 + W_3$ . Her er følgende notasjon brukt:  $Q_1$  er varmeoverføring i første steg,  $Q_2$  er varmeoverføring i andre steg osv. Tilsvarende for arbeid der f.eks.  $W_3$  er arbeid i tredje steg.  $W$  er totalt arbeid utført i en syklus.