
Problemsamling för Kurskoppling Matematik-Kemi
Preliminär version

Innehållsförteckning

Introduktion	4
1. Grundläggande Algebra	5
2. Linjär algebra	5
3. Envariabelanalys	6
4. Termodynamik	10
5. Flerdimensionell Analys	14
6. Sannolikhets teori/Flerdimensionell Analys	18
7. Statistik	24
Svar till uppgifter	26
Lösningar till uppgifter	30

Introduktion

Denna problemsamling är framtagen som ett led i ett försök att koppla samman kemi- och matematikkurserna vid Uppsala Universitet. Materialet är först och främst indelat i avsnitt motsvarande olika kurser och ämnesområden inom matematiken.

Den tilltänkta målgruppen är främst matematiklärare som undervisar kemistudenter, där vi hoppas att detta häfte kan tillgodose ett behov av matematikuppgifter inspirerade av "riktiga" kemiproblem, tagna från senare kurser i kemi. Häftet kommer naturligtvis även att kunna användas direkt av intresserade kemistudenter.

Övningsuppgifterna är konstruerade i samarbete med (och i vissa fall efter förslag av): Rolf Berger, Christer Elvingson, Bengt Noläng, Leif Nyholm, Nessima Salhi, Rickard Sandström.

Dessutom har följande skrifter varit behjälpliga: "Chemical Principles", Steven S. Zumdahl, "Övningsuppgifter i Kemi, Gundkurs", "Applied mathematics for physical chemistry", J. R. Barrante, "Mathematical techniques in chemistry", J. Dence.

Markeringarna [L] respektive [S] efter uppgiftsnumret innebär att problemet är försett med lösning respektive svar.

Fredrik Strömberg, Uppsala, Maj 2005.

1. Grundläggande Algebra

1. [S] Man kan mäta om ett mjukt material (t.ex. yoghurt, sirap eller gummi) är huvudsakligen elastiskt (gummi) eller är mest vätskelikt (sirap). Genom att placera materialet mellan två plattor och sedan rotera den ena plattan försiktigt fram och tillbaka med en viss frekvens, kan man se om spänningen i materialet är i fas (elastiskt) eller 90° ur fas (vätskeliknande - visköst) eller något mittemellan (viskoelastiska material t.ex. yoghurt).

För att karakterisera ett viskoelastiskt material använder man den så kallade komplexa modulen, $G^* = G' + iG''$, där lagringsmodulen G' är ett mått på de elastiska egenskaperna och förlustmodulen G'' är ett mått på viskositeten (hur vätskelikt materialet är).

För en viss typ av material är

$$G^*(\omega) = G \frac{1}{1 + \frac{1}{i\omega\tau}},$$

där G är materialets elasticitet, ω är vinkelhastigheten för den oscillerande rotationen och τ är en materialkonstant. Beräkna G' och G'' .

2. Linjär algebra

Exempel och uppgifter som kan användas i kursen linjär algebra.

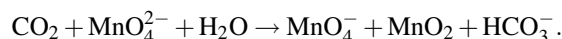
2.1. Balansering av reaktionsformler

2. [S] [L] Sätt ut koefficienter i följande reaktionsformel:



ANMÄRKNING 1. Observera att en reaktionsformel alltid ska kunna "multipliceras", d.v.s. lösningsmängden till ett ekvationssystem för koefficienterna till en komplett reaktionsformel måste alltid vara endimensionellt. Om man vid användning av en framräknad reaktionsformel har en begränsande reaktant sätter man lämpligen motsvarande koefficient som fri parameter. Om man får en lösningsmängd med fler parametrar behöver man fler parametrar, till exempel oxidationstal

3. [S] [L] Sätt ut koefficienter i följande reaktionsformel:

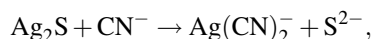


ANMÄRKNING 2. Man kan förstås inse från början att om vi har 6 obekanta men bara 4 grundämnen (och därmed ekvationer) så måste vi använda oxidationstal.

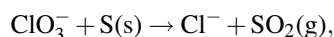
Observera att om det inte hade räckt med en extra ekvation för oxidationstal för att få fram en lösning hade vi fått ta fram fler ekvationer, antingen genom att hitta andra ämnen som kan oxideras/reduceras eller genom att till exempel räkna laddningar eller genom att lägga till kompletterande väte eller vattenmolekyler.

4. [S] Skriv ut koefficienterna i följande kompletta (d.v.s. inget andra molekyler behöver adderas) reaktionsformler:

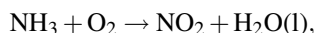
(a)



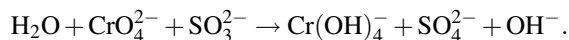
(b)



(c)



(d)



3. Envariabelanalys

Exempel och uppgifter som kan användas i kurserna envariabel samt flervariabelanalys.

3.1. Reaktionskinetik

Antag att vi har en kemisk reaktion

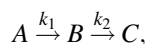


där den reverserade reaktionen $B \rightarrow A$ kan negligeras. Då beskrivs reaktionshastigheten $\frac{d[A]}{dt}$ av en ekvation ("rate law"):

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^n,$$

där n kallas *reaktionsordningen* och k är *hastighetskonstanten*.

Man kan också ha en reaktion i flera steg. Betrakta en reaktion i två steg med ordning 1 i båda stegen:



där k_1 och k_2 är *hastighetskonstanterna*. Reaktionshastigheten för koncentrationen av B ges nu av

$$(*) \quad \frac{d[B]}{dt} = k_1[A]_0 e^{-k_1 t} - k_2[B],$$

där $[A]_0$ är begynnelsekoncentrationen av A .

5. [S] [L] Bestäm den till (*) motsvarande integrerade reaktionslagen som beskriver koncentrationen av B som en funktion av tiden t .

6. [S] En elementarreaktion



har reaktionsordning 2 i $[A]$.

- Skriv upp en formel för koncentrationen av A som funktion av tiden och initialkoncentrationen, $[A]_0$.
- Skriv upp en formel för halveringstiden beroende på reaktionshastigheten k och initialkoncentrationen $[A]_0$.
- Antag att du har ett pågående experiment enligt ovan, och du vet inte initialkoncentrationen $[A]_0$. Hur många gånger måste du (minst) mäta koncentrationen $[A]$ för att kunna bestämma halveringstiden (för det pågående experimentet)?
- Kan du skriva upp en formel för halveringstiden $t_{1/2}$ som beror på mättider t_j och mätdata f_j ?

7. [S] En elementarreaktion



har reaktionsordning 3 i $[A]$.

- Skriv upp en formel för koncentrationen av A som funktion av tiden och initialkoncentrationen, $[A]_0$.

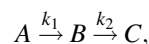
- (b) Skriv upp en formel för halveringstiden beroende på reaktionshastigheten k och initialkoncentrationen $[A]_0$.
- (c) Antag att du har ett pågående experiment enligt ovan, och du vet inte initialkoncentrationen $[A]_0$. Hur många gånger måste du (minst) mäta koncentrationen $[A]$ för att kunna bestämma halveringstiden (för det pågående experimentet)?

8. [S] Vi betraktar en elementarreaktion $A \rightarrow B$. Två experiment utfördes, och resultatet i form av begynnelsekoncentration, $[A]_0$ och halveringstid $t_{\frac{1}{2}}$ återfinns i nedanstående tabell.

$[A]_0$ (mol)	$t_{\frac{1}{2}}$ (s)
1,00	10
2,00	2,5

Avgör om reaktionsordningen är 2 eller 3.

9. [S] [L] Antag att vi har en kemisk reaktion i två steg:

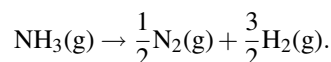


där den molära koncentrationen för B följer en första ordningens lag given av ekvationen

$$[B] = \frac{[A]_0 k_1}{k_2 - k_1} \left[e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right],$$

där $[A]_0$ är begynnelsekoncentrationen av A och k_1 och k_2 är konstanter. Beräkna tiden t , för vilken koncentrationen av B når sitt maximum.

10. [S] [L] Ammoniak adsorberad på volfram sönderfaller vid temperaturen 1370K enligt



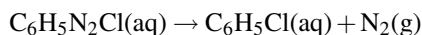
Vid en försöksserie fylldes ett reaktionskärl med ren $\text{NH}_3(\text{g})$ till ett begynnelsetryck P_0 , varefter halveringstiden $t_{\frac{1}{2}}$ för sönderfallet bestämdes genom tryckmätningar. Försöksresultaten sammanfattas i nedanstående tabell:

P_0/kPa	8,5	14,6
$t_{\frac{1}{2}}/\text{s}$	115	200

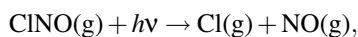
Vi kan anta att den reverserade processen (d.v.s. att N_2 och H_2 går samman för att bilda NH_3) är negligerbar och att reaktionen följer en ekvation som ovan (du kan anta att $R = 8,3145$).

- Bestäm reaktionsordningen.
- Bestäm hastighetskonstanten.

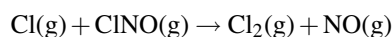
ANMÄRKNING 3. Observera att för att bestämma två obekanta (n och k) behöver vi teoretiskt sett endast två linjära ekvationer (d.v.s. mätningar), och för att bestämma reaktionsordningen som är ett heltal räcker detta i praktiken också. För att få ett bra värde på reaktionshastigheten k behöver man dock i praktiken flera mätningar.

11. [S] [L] Sönderfallet av bensendiazoniumklorid:

som är av första ordningen, studeras genom att man uppvärmer en lösning av $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}(\text{aq})$ till 323K och mäter volymen av den bildade kvävgasen var femte minut. Beräkna hastighetskonstanten vid angiven temperatur, om $3,75\text{cm}^3$ kvävgas har utvecklats efter 5 minuter och $9,60\text{cm}^3$ kvävgas har utvecklats när reaktionen är fullbordad.

12. [S] [L] När gasformig nitrosylklorid, ClNO, belyses, sönderfaller den enligt reaktionen

och den därpå följande reaktionen



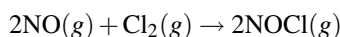
är av andra ordningen. Vid ett blyxtfotolysförsök sönderdelades momentant 50% enligt den första reaktionsformeln. Beräkna hastighetskonstanten för den andra reaktionen ur nedan givna data, där procenttalet för återstående mängd ClNO är givet som funktion av tiden efter blyxtens urladdning. Utgångskoncentrationen av ClNO före blyxten var $K_0 = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{mol dm}^{-3}$.

Tid/ms	0	0,10
% kvarvarande ClNO	50	26

ANMÄRKNING 4. Om vänsterledet i en kemisk reaktionsformel innehåller flera sorters reaktanter får man en formel för reaktionshastigheten som beror av alla reaktanterna, t.ex. om vi har reaktionen $aA + bB \rightarrow$ produkter får vi

$$\text{Reaktionshastighet} = k[A]^m[B]^n,$$

och reaktionsordningen är $m + n$.

13. [S] [L] Reaktionen

studerades vid 10°C. Reaktionshastigheten ges av

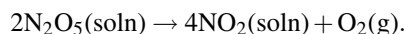
$$\text{Reaktionshastighet} = -\frac{d[\text{Cl}_2]}{dt},$$

och följande resultat uppmättes (här är $[\text{NO}]_0$ och $[\text{Cl}_2]_0$ koncentrationen av NO resp. Cl_2 vid tiden $t = 0$):

$[\text{NO}]_0(\text{mol/L})$	$[\text{Cl}_2]_0(\text{mol/L})$	Initial reaktionshastighet ($\text{mol}^{-1}\text{min}^{-1}$)
0,10	0,10	0,18
0,10	0,20	0,35
0,20	0,20	1,45

- Vilken/vilka reaktionsordning(ar) har reaktionsformeln?
- Bestäm hastighetskonstanten.

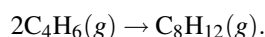
14. [S] Vi betraktar sönderfallet av dinitrogen pentoxid, N_2O_5 i koltetraklorid lösning vid $45^\circ C$:



Två experiment gjordes. I det första var startkoncentrationen, $[N_2O_5]_0 = 1,0 \text{ moldm}^{-3}$, och i det andra $[N_2O_5]_0 = 2,0 \text{ moldm}^{-3}$. I båda experimenten uppmättes halveringstiden till 1084,0s.

- Bestäm reaktionsordningen för reaktionen.
- Bestäm hastighetskonstanten.
- Om startkoncentrationen är $[N_2O_5]_0 = 1,0 \text{ moldm}^{-3}$, hur stor är koncentrationen efter 1 timme?

15. [S] Dimerisering av Butadien i gasfas studerades vid 500K. Reaktionsformeln är



Reaktionsordningen för reaktionen är två.

- Bestäm reaktionshastigheten från nedanstående uppmätta värden:
- Bestäm hur stor koncentrationen av C_4H_6 var vid tiden 0.

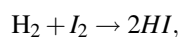
Tid (s)	$[C_4H_6]$ (moldm^{-3})
604	$1,5 \cdot 10^{-2}$
1246	$1,3 \cdot 10^{-2}$

16. [S] Reaktionshastigheten för reaktionen mellan hemoglobin (Hb) och kolmonoxid (CO) studerades vid temperaturen $20^\circ C$. Följande data framkom:

$[Hb]_0$ (μmoldm^{-3})	$[CO]_0$ (μmoldm^{-3})	Reaktionshastighet vid $t = 0$ ($\mu\text{moldm}^{-3}\text{s}^{-1}$)
2,21	1,0	0,619
4,42	1,0	1,24
4,42	3,0	3,71

- Bestäm reaktionsordningen, både med avseende på Hb och CO.
- Beräkna hastighetskonstanten för reaktionen.
- Antag att vi börjar med lika stora koncentrationer av Hb och CO: $[Hb]_0 = [CO]_0 = 1,0 \mu\text{moldm}^{-3}$. Vid vilken tidpunkt är $[Hb] = 0,50 \mu\text{moldm}^{-3}$? (Ledtråd: Hur förhåller sig tidsderivatorna av $[Hb]$ och $[CO]$? Och vad innebär detta om vi har samma startvärde?)

17. [S] Betrakta sammanslagningen av väte och jod,



vid temperaturen $302^\circ C$. Reaktionsordningen är av första ordningen med avseende på både H_2 och I_2 , d.v.s. den totala reaktionsordningen är 2, d.v.s.

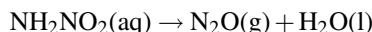
$$\frac{d}{dt}[H_2] = -k[H_2][I_2].$$

Låt $h(t)$ vara $[HI]$ vid tiden t .

- Uttryck $[H_2]$ och $[I_2]$ i termer av $h(t)$.

- (b) Ställ upp en differentialekvation för $h(t)$.
- (c) Antag att de initiala koncentrationerna är $[H_2]_0 = [I_2]_0 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, samt att reaktionshastigheten för reaktionen är $k = 2,45 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Beräkna koncentrationen $[HI]$ efter 1 minut. Vad blir $[HI]$ efter "oändligt lång" tid?

18. [S] Nitramid, NH_2NO_2 , sönderfaller långsamt i vattenlösning enligt reaktionen



som är av första ordningen. $1,00 \cdot 10^{-2}$ mol nitramid tillsattes en acetatbuffertlösning. Efter 60,0 min hade $0,120 \text{ dm}^3$ N_2O med trycket 1,01 bar och temperaturen 288 K utvecklats (du kan använda $R = 0,08314 \text{ dm}^3 \text{ bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

- (a) Vilken är halveringstiden för NH_2NO_2 under de givna betingelserna?
- (b) Antag att man glömde att mäta hur mycket nitramid som tillsattes, men att förutom att mäta den bildade N_2O dessutom uppmätte halveringstiden för NH_2NO_2 till 30 minuter. Hur många mol nitramid var det man tillsatte från början? (Ledtråd: Uttryck k dels i termer av $t_{1/2}$ och dels i termer av $t_1 = 60 \text{ min.}$)

4. Termodynamik

19. [S] Arbetet (w) att vid konstant temperatur, T , (t.ex. i ett termostatbad) komprimera en ideal gas från volymen V_1 till en ny volym V_2 ges av

$$w = -nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right),$$

där n är antalet mol gas, $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (gaskonstanten). Om man utför ett komprimeringsarbete vid 298 K motsvarande 100 J på 2,0 mol gas som från början har volymen $5,0 \text{ dm}^3$, vad blir då slutvolymen?

20. [S] Arbetet (w) att komprimera en gas kan generellt skrivas

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} P(V) dV,$$

där V_1 är begynnelsevolymen och V_2 är slutvolymen. (Om resultatet skulle bli negativt innebär det att gasen i stället expanderat.) För att kunna beräkna detta arbete måste man veta något om sambandet mellan volym, tryck och temperatur för den aktuella gasen.

- a) För många gaser kan detta samband skrivas $PV = nRT$ (s.k. ideala gaser), där n är antalet mol gas och $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (gaskonstanten). Visa att vid konstant temperatur leder detta till att arbetet kan skrivas (jfr. problem 19)

$$w = -nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right).$$

- b) För mer noggranna beräkningar vid tekniska tillämpningar (t.ex. för kylmedier i kylskåp eller för kemiska reaktioner vid tillverkningsprocesser) så kan man t.ex. använda en funktion för $P(V)$ som kallas van der Waals tillståndsekvation.

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2},$$

där n är antalet mol gas, $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ och a och b är konstanter som beror på växelverkningsarna mellan gasmolekylerna och som är specifika för varje gas.

Beräkna arbetet när en mol SO_2 vid 300,0 K komprimeras från $V_1 = 3,000 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ till $V_2 = 1,000 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$. För svaveldioxid är $a = 0,1381 \text{ m}^6$ och $b = 3,219 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$ i SI-enheter.

- c) Beräkna också arbetet från uppgift (b) under antagandet att ideala gaslagen gäller ($PV = nRT$).

21. [S] [L] Ett allmänt samband som beskriver hur t.ex. smältpunkten och kokpunkten varierar med trycket är Clapeyrons ekvation:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{ang}}{T(V_f - V_i)},$$

där V_i och V_f är molvolymerna av begynnelse- respektive slutfasen. Hitta den integrerade formen av denna ekvation för förångning av en vätska, under antagandet att ångan blir en ideal gas, dvs $PV = nRT$, och att vätskans volym kan försummas i förhållande till gasens volym.

22. [S] Kokpunkten för en vätska ändras med trycket (vatten har en lägre kokpunkt på höga höjder) och sambandet mellan kokpunkten T och trycket P ges med stor noggrannhet av

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P\Delta H_m}{RT^2},$$

där ΔH_m är ångbildningsentalpin (den värmemängd som behövs för att förångna en mol av vätskan). Vid 1,01 bar är kokpunkten för vatten 373,15 K (100°C). Antag att $\Delta H_m = 40,7 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}$ (konstant). Vid vilket tryck är kokpunkten 368,15 K (d.v.s. 95°C)? ($R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

23. [S] Sambandet i uppgift 22 visar hur tangenten varierar för en kurva där kokpunkten T finns på x -axeln och motsvarande tryck på y -axeln.

- a) Visa att om ångbildningsentalpin ΔH_m är konstant (i ett visst tryck- och temperaturområde) så får man en rät linje om man plottar $\ln P$ mot $1/T$. Vad blir lutningen?
 b) Vad blir lutningen om man i stället plottar $\lg P$ mot $1/T$, där \lg betecknar 10-logaritmen? (Detta är den form som man oftast hittar i gamla tabellverk.)

24. [S] Vid mycket noggranna mätningar inom större temperaturområden kan man se att ångbildningsentalpin, ΔH_m , inte är konstant utan varierar något med temperaturen. För etan, C_2H_6 , mellan 100 K och 200 K kan man anpassa experimentella data till följande funktion

$$\Delta H_m(T) = A + BT + CT^2,$$

där $A = 22296 \text{ kJ mol}^{-1}$, $B = -57,111 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, och $C = 0,1028 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$. Antag att vi vet att kokpunkten för etan är $T_0 = 180,0 \text{ K}$ vid trycket $P_0 = 7,877 \cdot 10^4 \text{ Pa}$.

- a) Utgående från formeln för $\Delta H_m(T)$ och uppmätta data T_0 och P_0 , ställ upp en formel för vad trycket P måste vara för en given kokpunkt T . (Använd sambandet i uppgift 22.)
 b) Vad skall trycket av etan vara för att få en kokpunkt på 135,0 K?

25. [S] Värmekapaciteten för ett ämne är ett mått på hur mycket värmeenergi som behöver tillföras för att få en viss temperaturökning. För en mol av en tvåatomig gas är bidraget till värmekapaciteten från atomernas vibrationer i molekylen, C_{vib} , vilket ges av

$$C_{\text{vib}} = R \left(\frac{\theta}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta/T}}{(e^{\theta/T} - 1)^2},$$

där θ är en konstant som beror på atomernas vibrationsrörelser i molekylen och som varierar för olika ämnen. Gaskonstanten $R = 8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Härled ett uttryck för vibrationsbidraget till värmekapaciteten

- (1) vid höga temperaturer (undersök gränsen $T \gg \theta$)
- (2) vid låga temperaturer (undersök gränsen $T \ll \theta$)
- (3) För $\theta = 3120 \text{ K}$, beräkna vibrationsrörelsens bidrag till värmekapaciteten för kolmonoxid vid $T = 1250 \text{ K}$ (använd det exakta uttrycket ovan).

- 26. [S]** Bryggan mellan atomer och molekyler, och egenskaper som tryck, reaktionsvärme, jämviktskonstanter etc. är en gren av kemi och fysik som kallas statistisk mekanik. Den mest typiska beräkningen man stöter på i en första kurs är derivatan med avseende på temperaturen av en funktion av typen

$$\ln q(T),$$

där

$$q(T) = \sum_i e^{-\varepsilon_i/kT},$$

där k är Boltzmanns konstant och ε_i är de möjliga energierna för en molekyl för olika tillstånd i . Vad blir resultatet av att ta derivatan? Dvs beräkna

$$\frac{d}{dT} \ln q(T).$$

- 27. [S]** Einstein föreslog 1905 en modell för värmekapaciteten för en atomkristall (d.v.s. hur mycket energi i form av uppvärmning som behövs för att höja temperaturen på substansen). Han föreställde sig kristallen som bestående av en massa atomer vilka vibrerar kring sina jämviktspositioner. För en kristall bestående av N atomer kan man definiera en funktion $Q(T)$, från vilken värmekapaciteten kan beräknas:

$$Q(T) = e^{-U_0/kT} \left(\frac{e^{-h\nu_0/2kT}}{1 - e^{-h\nu_0/kT}} \right)^{3N}.$$

Då volymen hålls konstant kan värmekapaciteten C_V beräknas som

$$C_V = \frac{dU(T)}{dT},$$

där $U(T)$ ges av

$$U(T) = kT^2 \left(\frac{d \ln Q(T)}{dT} \right).$$

Konstanten U_0 är värmen som behövs för att överföra kristallen till gasform vid temperaturen noll Kelvin, $k = 1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J mol}^{-1}$ (Boltzmanns konstant), och $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ (Plancks konstant). Beräkna värmekapaciteten för diamant vid $298,0 \text{ K}$ om $\nu_0 = 2,750 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$ är vibrationsfrekvensen för atomerna i kristallen.

- 28. [S]** Täthetsfunktionen som beskriver sannolikheten att hitta en elektron i väteatomens $1s$ -orbital vid ett givet avstånd r ges av

$$P(r) = 4 \left(\frac{1}{a_0} \right)^3 e^{-2r/a_0} r^2,$$

där a_0 är den så kallade Bohrradien ($a_0 = 52,9 \text{ pm}$). På vilket avstånd är det troligast en elektron i en väteatoms $1s$ -orbital befinner sig? (d.v.s. för vilket avstånd, r , har fördelningsfunktionen ovan ett

maximum?)

Visa också att denna täthetsfunktion är normerad, d.v.s. att

$$\int_0^{\infty} P(r) dr = 1,$$

vilket betyder att sannolikheten att finna elektronen *någonstans* utanför atomkärnan är ett.

29. [S] Vibrationsenergin för en tvåatomig molekyl kan approximeras med Morsefunktionen

$$U(r) = A \left(1 - e^{-B(r-r_0)} \right)^2,$$

där A , B , och r_0 är reella konstanter och r är avståndet mellan atomerna. Beräkna det avstånd mellan atomerna för vilket U har ett minimum (d.v.s. det avstånd som har lägst energi och därmed är stabilast).

30. [S] Fördelningsfunktionen som beskriver sannolikhetstätheten för att finna en elektron i grundtillståndet i en "endimensionell låda" av längd a ges av

$$\psi(x) = \sqrt{\left(\frac{2}{a}\right)} \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right).$$

Detta är t.ex. en modell som kan användas för elektroner i ett system av alternerande enkel- och dubbelbindningar. Hitta det värde på x för vilket $\psi(x)$ har ett maximum, d.v.s. var är sannolikheten störst att hitta elektronen.

31. [S] Anledningen till att inte alla substanser är gaser är att molekyler och atomer växelverkar med varandra. En ofta använd modell för att beskriva växelverkansenergin mellan två molekyler med ett inbördes avstånd r är Lennard-Jones potentialen

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{d}{r}\right)^{12} - \left(\frac{d}{r}\right)^6 \right],$$

där d är storleken på molekylen och ϵ är ett mått på växelverkansenergin. Avgör om denna funktion har ett maximum, minimum eller båda. Beräkna dessutom värdet av funktionen i eventuella extrempunkter. (Försök att tolka ditt resultat fysikaliskt.)

32. [S] Då man beräknar det osmotiska trycket (Π) för en lösning, t.ex. för löst salt eller socker i vatten, träffar man på följande funktion

$$\Pi = -\frac{RT}{V} \ln(1-x),$$

där R är gaskonstanten, T är temperaturen, och x är molbråket för den lösta substansen (i princip koncentrationen). Vad blir det osmotiska trycket i en lösning som innehåller en liten mängd socker (låg koncentration), d.v.s. då $x \ll 1$?

33. [S] [L] Sannolikheten för att en gasmolekyl har farten v i intervallet mellan v och $v + dv$ ges av Maxwells fördelningslag för molekylfarter:

$$P_v dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-mv^2/2kT} v^2 dv,$$

där m , k och T är konstanter. Hitta ett uttryck för den mest sannolika farten (kom ihåg att farten är beloppet av hastigheten).

5. Flerdimensionell Analys

5.1. Partiella derivator

34. [S] [L] En gas har tillståndsekvationen

$$P(V - nb) = nRT,$$

där n , b och R är konstanter. Bestäm expansionskoefficienten, α , definierad av

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

för denna gas.

35. [S] [L] Antag att en gas följer van der Waals ekvation

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT,$$

där a och b är konstanter.

- Beräkna derivatan av trycket P med avseende på temperaturen T .
- Beräkna derivatan av trycket P med avseende på volymen V .

36. [S] [L] Beräkna nedanstående partiella derivator.

- Antag att sambandet mellan trycket P och volymen V ges av idealgaslagen: $PV = nRT$. Beräkna den partiella derivatan av P med avseende på V .

Antag att vi för en ideal gas har följande samband

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P,$$

samt

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \right].$$

- Beräkna den partiella derivatan av $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$ med avseende på P vid konstant temperatur.
- Beräkna den partiella derivatan av $\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$ med avseende på T vid konstant tryck.
- Antag att H är kontinuerlig med kontinuerliga derivator. Under vilka förutsättningar på H gäller då att S är kontinuerlig med kontinuerliga derivator?

5.2. Arbete, differentier

Om integralen $\int_{\gamma} dA = \int_{\gamma} A_x dx + A_y dy$ längs en kurva γ enbart beror av ändpunkterna på kurvan och alltså är oberoende av vilken kurva vi väljer att integrera över säger vi att integralen är *exakt*. Alternativa formuleringar är

- att *differentialen* dA är *exakt*,
- att vektorfältet $\vec{A} = (A_x, A_y)$ är *konservativt*, (med potential A s.a. $\nabla A = \vec{A} = \left(\frac{\partial A}{\partial x}, \frac{\partial A}{\partial y} \right)$ är *konservativt*).

Vi säger också att funktionen A är en *tillståndsfunktion*, vilket i praktiken innebär att om A beror på temperaturen T och trycket P så är värdet av $A(T, P)$ oberoende av hur vi kom till punkten (T, P) (d.v.s. oberoende av i vilken ordning och hur många gånger vi ändrat tryck och/eller temperatur).

Exempel på tillståndsfunktioner är H (entalpin), U (den inre energin), G (Gibbsenergin) och A (Helmholtzenergin). Exempel på funktion som inte är en tillståndsfunktion är w (arbetet). Hur mycket arbete som utförts beror *alltid* på vilken väg man tagit!

Man vet nu att det går att uttrycka den exakta differentialen dU i de oberoende variablerna S och V , som

$$dU = TdS - PdV,$$

d.v.s. U har gradienten

$$\nabla U = \left(\frac{\partial U}{\partial S}, \frac{\partial U}{\partial V} \right) = (T, -P).$$

Villkoret för att dU skall vara exakt är att de blandade derivatorna skall vara lika, d.v.s.

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V},$$

vilket vi kan skriva som

$$(5.1) \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V,$$

vilket är en av Maxwells relationer (inte att förväxla med hans berömda *ekvationer*).

37. [L] Använd entalpin $H = U + PV$ för att härleda ytterligare en av Maxwells relationer:

$$(5.2) \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P.$$

38. [L] Använd Gibbsenergin $G = H - TS$ för att visa ytterligare en Maxwells relationer:

$$(5.3) \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T.$$

5.3. Jacobianen

Man definierar Jacobianen av $(u, v) = (u(x, y), v(x, y))$ med avseende på (x, y) som

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} \\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y} \end{vmatrix}.$$

Om $u = u(x, y)$, $v = v(x, y)$ och $x = x(a, b)$, $y = y(a, b)$ så uppfyller Jacobianen kedjeregeln:

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(a, b)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} \frac{\partial(x, y)}{\partial(a, b)},$$

och i specialfallet att $y = v$ så blir $\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_v$, vilket leder till identiteten

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_v = \frac{\frac{\partial(u, v)}{\partial(a, b)}}{\frac{\partial(x, y)}{\partial(a, b)}}.$$

Oftast låter man a och b vara två oberoende termodynamiska kvantiteter, t.ex. $a = T$ och $b = P$.

39. [S] [L] Hitta ett samband mellan Joule-Thomsonkoefficienten $\mu_H = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$ och värmekapaciteten vid konstant tryck, $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$.

40. [S] [L] Uttryck värmekapaciteten vid konstant volym, $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$, med hjälp av värmekapaciteten vid konstant tryck, C_p . (ledtråd: uttryck C_V och C_p med hjälp av S istället för H och använd Maxwells relationer (5.1)-(5.3)).

5.4. Minstakvadratmetoden (optimering)

Antag att vi har två variabler x och y , där y beror linjärt av x , och att vi har en mängd av n stycken uppmätta datapunkter: $\{(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n)\}$. Vi vill nu använda dessa punkter för att hitta en rät linje $y = kx + m$ som representerar det sanna sambandet mellan x och y . Eftersom punkterna vi har är experimentella kan vi inte förvänta oss att de alla ligger längs en rät linje, så vi nöjer oss med att hitta "den bästa" räta linjen $y = kx + m$ som passar in på de uppmätta punkterna.

Felet i punkten x_i ges av

$$s_i = y_i - kx_i - m,$$

och "variansen" blir

$$s_i^2 = y_i^2 + m^2 x_i^2 + m^2 - 2y_i m - 2k y_i x_i + 2k x_i m.$$

Vi vill nu försöka hitta de värden på k och m som minimerar den totala variansen:

$$\begin{aligned} (5.4) \quad s^2 &= \sum_{i=1}^n s_i^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - kx_i - m)^2 \\ &= \sum_{i=1}^n y_i^2 - 2k \sum_{i=1}^n x_i y_i - 2m \sum_{i=1}^n y_i + k^2 \sum_{i=1}^n x_i^2 + 2km \sum_{i=1}^n x_i + nm^2. \end{aligned}$$

Om m och b ska minimera s^2 så måste vi ha $\frac{\partial s^2}{\partial k} = \frac{\partial s^2}{\partial m} = 0$, vilket ger ekvationerna

$$\begin{cases} \frac{\partial s^2}{\partial k} = -2 \sum_{i=1}^n x_i y_i + 2k \sum_{i=1}^n x_i^2 + 2m \sum_{i=1}^n x_i = 0, \\ \frac{\partial s^2}{\partial m} = -2 \sum_{i=1}^n y_i + 2k \sum_{i=1}^n x_i + 2nm = 0. \end{cases}$$

Dessa två ekvationer kan skrivas som ett linjärt ekvationssystem

$$AX = B,$$

där (vi dividerar båda ekvationerna med 2)

$$X = \begin{pmatrix} k \\ m \end{pmatrix},$$

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^n x_i^2 & \sum_{i=1}^n x_i \\ \sum_{i=1}^n x_i y_i & \sum_{i=1}^n x_i \end{pmatrix}, \text{ och } B = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^n x_i y_i \\ \sum_{i=1}^n y_i \end{pmatrix}.$$

Om $|A| \neq 0$ så ges alltså konstanterna k och m entydigt av denna ekvation, och det enda vi behöver göra är att beräkna $\sum x_i$, $\sum y_i$, $\sum x_i^2$ samt $\sum x_i y_i$. Notera att $|A| = n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2 = n(n-1)s_X^2$, där s_X^2 är samplingsvariansen för $\{x_i\}$.

41. [L] Använd ovanstående ekvation för att ge explicita uttryck för parametrarna k och m i minstakvadratmetoden, uttryckt i summorna $\sum x_i$, $\sum y_i$, $\sum x_i^2$ samt $\sum x_i y_i$. (Vi antar här att $n \sum x_i^2 \neq (\sum x_i)^2$.)

5.5. Viktad minstakvadratmetod

Antag att vi har uppmätta värden x_i och y_i , men att vi har ett samband mellan x och y på formen

$$f(y_i) = ax_i + b_i.$$

Då gäller att även om mätfehlen i y_i kan antas vara lika (σ^2) så är det oftast så att mätfehlen i $f(y_i)$ *ej* är lika. Enligt felfortplantningsformeln har vi

$$\Delta f(y_i) = \frac{\partial f}{\partial y}(y_i)\Delta y_i.$$

Den uppmätta variansen ändras alltså enligt (om σ_i^2 är varians för $f(y_i)$ och σ^2 för y_i):

$$\sigma_i^2 = \left(\frac{\partial f}{\partial y_i}\right)^2 \sigma^2 = \frac{\sigma^2}{w_i}.$$

Man kan nu visa att det egentliga utseendet på summan vi minimerade ovan (5.4) är

$$\sum_i^n \frac{(y_i - (kx_i + m))^2}{\sigma_i^2}$$

där vi i (5.4) hade $\sigma_i = \sigma$ konstant. I det fall vi har nu så ska vi alltså minimera

$$\begin{aligned} S^2 &= \sum_{i=1}^n \frac{(f(y_i) - (kx_i + m))^2}{\sigma_i^2 / \sigma^2} \\ &= \sum_{i=1}^n w_i (f(y_i) - (kx_i + m))^2, \end{aligned}$$

där $w_i = \left(\frac{\partial f}{\partial y_i}\right)^{-2}$. Detta kallas den **viktade minstakvadratmetoden**. Alla räkningar fortsätter nu som förut och vi får

$$S^2 = \sum_{i=1}^n S_i^2 = \sum_{i=1}^n w_i f(y_i)^2 - 2k \sum_{i=1}^n w_i x_i f(y_i) - 2m \sum_{i=1}^n w_i f(y_i) + k^2 \sum_{i=1}^n w_i x_i^2 + 2km \sum_{i=1}^n w_i x_i + m^2 \sum_{i=1}^n w_i.$$

Om m och b ska minimera S^2 så måste vi ha $\frac{\partial S^2}{\partial k} = \frac{\partial S^2}{\partial m} = 0$, vilket ger ekvationerna

$$\begin{cases} \frac{\partial S^2}{\partial k} = -2 \sum_{i=1}^n w_i x_i f(y_i) + 2k \sum_{i=1}^n w_i x_i^2 + 2m \sum_{i=1}^n w_i x_i = 0, \\ \frac{\partial S^2}{\partial m} = -2 \sum_{i=1}^n w_i f(y_i) + 2k \sum_{i=1}^n w_i x_i + 2m \sum_{i=1}^n w_i = 0. \end{cases}$$

Dessa två ekvationer kan skrivas som ett linjärt ekvationssystem

$$AX = B,$$

där (vi dividerar båda ekvationerna med 2)

$$X = \begin{pmatrix} k \\ m \end{pmatrix},$$

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum w_i x_i^2 & \sum w_i x_i \\ \sum w_i x_i & \sum w_i \end{pmatrix}, \text{ och } B = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum w_i x_i f(y_i) \\ \sum w_i f(y_i) \end{pmatrix}.$$

Dessa ekvationer löses sedan på samma sätt som ovan.

42. [S] [L] För att bestämma storleken på t.ex. proteinmolekyler eller andra makromolekyler kan man använda ultracentrifugering, d.v.s. en mycket kraftig centrifug. En storhet som är relaterad till molmassan är sedimentationskonstanten, s , vilken definieras

$$s = \frac{dr/dt}{a},$$

där a är accelerationen och r är avståndet till rotationsaxeln (i meter) vid en viss tidpunkt t (i sekunder). För en cirkulär rotationsrörelse (som man har i en centrifug) så ges accelerationen av $a = r\omega^2$, där ω är vinkelhastigheten, d.v.s. $\omega = 2\pi s^{-1}$. För att undersöka ett visst protein använde man rotationshastigheten 52000 varv per minut.

- (1) Visa att om man plottar $\ln r$ mot t så får man en rät linje ur vilken s kan bestämmas.
- (2) Använd den viktade minstakvadratmetoden för att bestämma sedimentationskonstanten ur följande mätdata.
- (3) Använd den oviktade metoden och jämför.

$t/(\text{min})$	0	16,3	32,3	48,3	64,3	80,3
$r/(\text{cm})$	6,190	6,348	6,497	6,649	6,806	6,962

43. [S] För många kemiska reaktioner kan man experimentellt finna att reaktionshastigheten är proportionell mot koncentrationen av det reagerande ämnet, $[A]$,

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A],$$

en s.k. första ordningens reaktion. Minustecknet visar att koncentrationen av reaktanten $[A]$ minskar med tiden.

- (1) Om initialkoncentrationen av $[A]$ vid tiden $t = 0$ betecknas $[A]_0$, finn ett uttryck för $[A]$ som funktion av tiden, t .
- (2) Givet nedanstående data för sönderfallet av N_2O_5 i flytande brom, bestäm hastighetskonstanten, k , genom att använda minstakvadratmetoden (med eller utan vikter).

$t/(\text{s})$	0	200	400	600	1000
$[\text{N}_2\text{O}_5]/\text{M}$	0,110	0,073	0,048	0,032	0,014

5.6. Lagrangemultiplikatorer

44. [S] [L] Vi har N molekyler som kan befinna sig i k energinivåer. Härled den mest troliga fördelningen av molekylerna i de olika energinivåerna (d.v.s. den s.k. Boltzmanns fördelningslag).

6. Sannolighetsteori/Flerdimensionell Analys

6.1. Kemisk bindning/Kvantmekanik

En kvantmekanisk partikel (exempelvis en elektron) med massan m och energin E som rör sig i ett område Ω beskrivs av en vågfunktion (en sannolikhetsfunktion), ψ . Denna funktion är en lösning till Schrödingerekvationen

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + V\psi = E\psi,$$

där $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ($h \approx 6,6 \cdot 10^{-34}$ Js är Plancks konstant), V är en eventuell potential som verkar på partikeln och Laplace operatorm $\Delta = \nabla^2$ ges i kartesiska koordinater (i olika antal dimensioner) av

$$\begin{aligned}\Delta\psi &= \psi''(x), \text{ 1-dim} \\ \Delta\psi &= \psi''_{xx}(x,y) + \psi''_{yy}(x,y), \text{ 2-dim} \\ \Delta\psi &= \psi''_{xx}(x,y,z) + \psi''_{yy}(x,y,z) + \psi''_{zz}(x,y,z), \text{ 3-dim.}\end{aligned}$$

I en dimension och utan potential kan man alltså skriva Schrödingerekvationen som följande ODE:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) = E\psi(x).$$

Vågfunktionen ψ beskriver partikeln på det sättet att *sannolikheten* att påträffa partikeln inom ett visst område B ges av integralen

$$P(\text{partikeln i } A) = \int_B |\psi|^2 dA$$

(här är dA areamåttet i lämplig dimension, t.ex. $dA = dx$ eller $dA = dx dy$ etc.). Man inser att eftersom sannolikheten att påträffa partikeln någonstans är 1 så måste vågfunktionen uppfylla

$$\int_{\Omega} |\psi|^2 dA = 1.$$

Man brukar säga att ψ är *normerad*. Man kan inse att om $|\psi|^2$ har ett globalt maximum i en punkt x_0 så är sannolikheten störst att påträffa partikeln i en omgivning av denna punkt.

Då $|\psi|^2$ kan tolkas som fördelningsfunktionen för en stokastisk variabel så har begreppen *väntevärde* och *varians* tolkningar även i detta fall.

Om ψ beskriver en elektron som rör sig kring en atomkärna kan medelavståndet till kärnan beräknas som väntevärdet av r :

$$\bar{r} = E(r) = \langle r \rangle = \int_0^{\infty} r |\psi(r)|^2 dr,$$

och hur stor spridning (lokalisering) elektronen har kan beräknas med variansen:

$$\begin{aligned}\sigma^2 &= V(r) = E(r - E(r))^2 = \langle (r - \langle r \rangle)^2 \rangle = \langle r^2 \rangle - \langle r \rangle^2 \\ &= \int_0^{\infty} r^2 |\psi(r)|^2 dr - \left(\int_0^{\infty} r |\psi(r)|^2 dr \right)^2.\end{aligned}$$

45. [S] [L] Normera vågfunktionen $\phi(x) = \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right)$, $0 \leq x \leq a$.

46. [S] [L] Vågfunktionen för grundtillståndet för en väteatom har formen $\psi(r) = Ae^{-ar}$, där $\frac{1}{a}$ har storleken 53pm, och där A är en konstant. Normera denna (sfäriskt symmetriska) vågfunktion.

47. [S] [L] Antag att vi betraktar en partikel som beskrivs av vågfunktionen $\phi(x) = e^{-\frac{x^2}{2L^2}}$, $-\infty < x < \infty$, för någon konstant $L > 0$.

- (a) Normera vågfunktionen.
- (b) Beräkna sannolikheten för att man ska hitta partikeln i intervallet $-L \leq x \leq L$.

48. [S] [L] Ett exiteratexciterat tillstånd för systemet i föregående uppgift beskrivs av vågfunktionen

$$\psi(x) = Nxe^{-\frac{x^2}{2L^2}}.$$

Var är det mest sannolikt att finna partikeln?

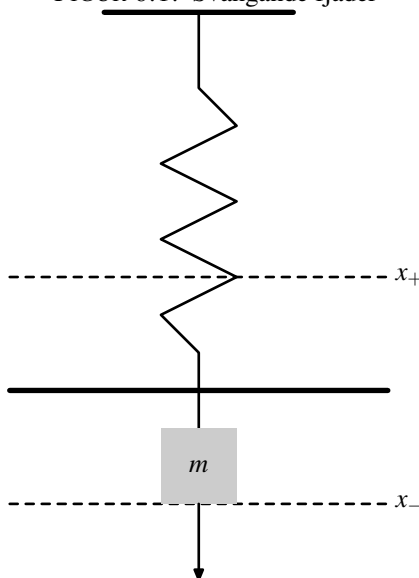
49. [S] [L] En partikel som befinner sig i en endimensionell "låda" av längd $2L$ kan beskrivas med hjälp av Schrödingerekvationen där man låter potentialen $V(x) = 0$ för $-L \leq x \leq L$ och $V(x) = \infty$ för alla andra x . Innebörden av denna potential blir att vågfunktionen ψ måste uppfylla en ekvation samt ett randvillkor:

$$\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) + E\psi(x) = 0, \quad -L \leq x \leq L,$$

$$\psi(0) = \psi(L) = 0.$$

- Lös ovanstående ekvation, d.v.s. hitta de vågfunktioner som beskriver en "fri" partikel i en låda.
 - Vilket är det mest troliga läget att hitta en partikel i grundtillståndet (d.v.s. med lägst energi)?
 - Hur stor spridning (varians) har partikeln?
50. [S] [L] En vanlig modell i kvantmekanik (och även klassisk mekanik) är den *harmoniska oscillatorn*. Klassiskt betraktar vi t.ex. en fjäder som sitter fäst i ena ändpunkten och med en vikt fäst i den andra ändpunkten. Vi inför en skala på x -axeln där vi låter jämviktsläget (d.v.s. där vikten kan hänga stilla om vi släpper den där) vara $x = 0$. Vikten kommer då att oscillera mellan de två klassiska vändpunkterna $x_{\pm} = \pm\sqrt{\frac{2E}{k}}$, där E är den totala energin och k är fjäderkonstanten. Vändpunkterna bestäms genom att den rörelseenergin är noll där. Se figur:

FIGUR 6.1. Svängande fjäder



Om vi nu istället betraktar den harmoniska oscillatorn kvantmekaniskt (d.v.s. vikten svarar mot en kvantmekanisk partikel och fjädern motsvarar en potential) så ges grundtillståndet av vågfunktionen

$$\Psi_0(x) = \left(\frac{\alpha^2}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}},$$

där $\alpha = \left(\frac{mk}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{4}}$, och här är $E = E_0 = \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{k}{m}}$. Bestäm sannolikheten att den kvantmekaniska partikeln befinner sig utanför de klassiska vändpunkterna. (Detta är ett exempel på vad som kallas kvantmekanisk *tunnling*, vilket innebär att en kvantmekanisk partikel i praktiken kan trotsa de lagar som styr klassiska partiklar.)

6.2. Störningsteori

Inför nu beteckningen H för vänsterledet i Schrödingerekvationen, den så kallade *Hamiltonoperatoren* (*Hamiltonianen*). För en fri partikel i en dimension har vi t.ex. $H\Psi = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi$. Schrödingerekvationen skrivs nu som

$$H\Psi = E\Psi.$$

Antag att vi har löst denna ekvation för en viss (enkel) Hamiltonian $H^{(0)}$, och fått fram en uppsättning egenfunktioner $\{\Psi_n\}$, d.v.s.

$$H^{(0)}\Psi_n = E_n.$$

Vi kan nu använda dessa egenfunktioner för att hitta lösningar till en mer komplicerad Hamiltonian (där ε är en liten parameter)

$$H = H^{(0)} + \varepsilon H^{(1)} + \varepsilon H^{(2)} + \dots$$

med hjälp av så kallad *Störningsteori*. För grundtillståndet kan man visa att de motsvarande egenfunktionerna och energinivåerna kan skrivas som

$$\Psi = \Psi_0 + \varepsilon \Psi_0^{(1)} + \dots$$

respektive

$$E = E_0 + \varepsilon E_0^{(1)} + \dots$$

Eftersom ε är liten är man oftast enbart intresserad av termerna $\Psi_0^{(1)}$ och $E_0^{(1)}$ - *första ordningens* störningsteori. Man kan nu visa att den första korrektionstermen till energin, $E_0^{(1)}$ ges av väntevärdet av första korrektionen till Hamiltonoperatoren $H^{(1)}$ med avseende på fördelningen som hör till grundtillståndet för den ostörda operatoren H , d.v.s.

$$E_0^{(1)} = \langle H^{(1)} \rangle_{\Psi_0} = \int H^{(1)} \Psi_0^2 dx.$$

Första ordningens korrektion till vågfunktionen å andra sidan är kopplad till korrektionstermer mellan olika energinivåer för den ostörda Hamiltonianen:

$$\Psi_0^{(1)} = \sum_k a_k \Psi_k,$$

där

$$a_k = \frac{H_{k0}^{(1)}}{E_0 - E_k} = \frac{1}{E_0 - E_k} \int \Psi_0 H^{(1)} \Psi_k dx.$$

51. En elektron i en endimensionell låda av längd a beskrivs av vågfunktionerna $\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$ med energinivåerna $E_n = -\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$ (grundtillståndet är här $n = 1$). Om vi applicerar ett yttre (svagt) elektriskt fält i x -riktningen får vi Hamiltonianen $H = H_0 + \varepsilon H_0^{(1)}$, där vi kan betrakta $H_0^{(1)} = x$ som en störning av H_0 .
- Beräkna första ordningens approximation till grundtillståndets energi.
 - Beräkna en approximation till en vågfunktion för grundtillståndet i första ordningens störningsteori (de två första termerna räcker).

Variationsprincipen

Antag att H är en Hamiltonian för ett kvantmekaniskt system med lägsta energinivå \mathcal{E}_0 . Om ψ är en godtycklig funktion så kan vi bilda den s.k. *Rayleighkvoten*:

$$\mathcal{E} = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\int \bar{\psi} H \psi dx}{\int |\psi|^2 dx}.$$

Det är känt att $\mathcal{E} \geq \mathcal{E}_0$ och att det minsta värdet, \mathcal{E}_0 , antas för den "sanna" vågfunktionen, ψ_0 som beskriver grundtillståndet för systemet. Om vi vill bestämma en approximativ vågfunktion av en viss form bör vi försöka minimera denna kvot.

52. [S] [L] Betrakta den harmoniska oscillatorn, d.v.s. systemet som ges av lösningar till

$$H\psi(x) = E\psi(x), \quad -\infty \leq x \leq \infty,$$

där Hamiltonianen ges av

$$H\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) + \frac{1}{2}kx^2\psi(x).$$

För att hitta vågfunktionen som beskriver grundtillståndet ansätter vi en funktion

$$\psi(x) = Ce^{-Ax^2},$$

där A och C är två konstanter som vi måste bestämma. Använd variationsprincipen för att hitta den bästa möjliga vågfunktionen på denna form, d.v.s. hitta A och C som minimerar \mathcal{E} ovan och som gör ψ normaliserad, d.v.s. $\int_{-\infty}^{\infty} \psi^2(x) dx = 1$.

6.3. Rayleigh-Ritz metod (flerdim/linjär algebra)

Om vi gör en ansats med flera (N stycken) linjärt oberoende funktioner

$$\psi(x) = \sum_{j=1}^N c_j \psi_j(x)$$

kan vi göra som tidigare och minimera Rayleighkvoten \mathcal{E} för att hitta de "bästa" värdena på konstanterna c_j . I detta fall kallas metoden *Rayleigh-Ritz metod*. Låt nu $H = (H_{ij})$ och $S = (S_{ij})$ vara $N \times N$ -matriserna som ges av

$$H_{ij} = \langle \psi_i | H | \psi_j \rangle = \int \psi_i H \psi_j dx$$

och

$$S_{ij} = \int \psi_i \psi_j dx.$$

Det visar sig då att de bästa värdena på c_j ges av lösningarna till de s.k. *sekulärekvationerna*:

$$\sum_{j=1}^N c_j (H_{ik} - \mathcal{E}S_{ik}) = 0, k = 1, \dots, N.$$

För att kunna lösa dessa ekvationer måste först vi först hitta korrekt värde för \mathcal{E} . Detta gör vi genom att sätta *sekulardeterminanten* till noll, d.v.s. vi löser ekvationen

$$\det(H_{ik} - \mathcal{E}S_{ik}) = 0,$$

där vi sedan använder den minsta lösningen \mathcal{E} (kom ihåg att Rayleighkvoten ska minimeras).

53. [S] [L] Betrakta nu en partikel i en låda av längd L , d.v.s. det kvantmekaniska system som ges av Hamiltonianen

$$H\psi = \frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x), 0 \leq x \leq L.$$

Gör ansatsen $\psi = \sum_{i=1}^3 c_i \psi_i$, där $\psi_1 = 1$, $\psi_2 = x$ och $\psi_3 = x^2$ och använd Rayleigh-Ritz metod för att bestämma den bästa approximationen till grundtillståndet (för partikeln i lådan) på denna form.

6.4. Hückelmetoden (linjär algebra, determinanter)

I allmänhet går det inte att beräkna explicita vågfunktioner för flerpartikelsystem, d.v.s. exempelvis för atomer med fler än en elektron samt molekyler. Det finns dock vissa metoder man kan använda för att beräkna så kallade molekylorbitaler (d.v.s. vågfunktioner för elektroner i molekyler) i vissa speciella fall.

I det fall att molekylerna har ett så kallat konjugerat π -system kan man använda sig av Hückelmetoden vilken vi nu kommer beskriva kortfattat. Den grundläggande idén är att vi kan skriva molekylorbitalerna som linjärkombinationer av vågfunktioner för de enskilda atomerna. Dvs

$$\Psi = \sum_i c_i \psi_i,$$

för några konstanter c_i . På samma sätt som ovan ger variationsprincipen att energinivåerna E och koefficienterna c_i måste uppfylla sekulärekvationerna:

$$\begin{aligned} \sum_i c_i (H_{ik} - ES_{ik}) &= 0, \text{ och} \\ \det(H_{ij} - ES_{ij}) &= 0. \end{aligned}$$

I Hückelmetoden gör man sedan vissa förenklande antaganden som påverkar matriserna H och S :

- De individuella vågfunktionerna är *ortonormerade*, d.v.s. $S_{ik} = 0$ om $i \neq k$ och $S_{ii} = 1$.
- Alla individuella atomer är ekvivalenta, vilket ger oss att diagonalelementen i Hamiltonianmatrisen är lika, d.v.s. för något α gäller $H_{ii} = \alpha$ för alla i .
- De individuella atomerna påverkar bara sina grannar så korrelationstermerna H_{ij} är 0 om inte atom i och atom j är grannar, och om de är grannar så är $H_{ij} = \beta$ för någon konstant β .

Både α och β är negativa och man kan dessutom visa att α i någon mening är "överflödig".

54. [S] [L] Betrakta eten, $H_2C = CH_2$. Varje kolatom bidrar med en $2p$ orbital till de molekylära π -orbitalerna. Använd Hückelmetoden för att beräkna energinivåer för π -orbitalerna hos Eten (beroende på parametrarna α och β).

55. [S] [L] Betrakta Butadien, $H_2C = CH = CH = CH_2$. Varje kolatom bidrar med en $2p$ orbital till de molekylära π -orbitalerna. Använd Hückelmetoden för att beräkna energinivåer för π -orbitalerna hos Butadien.

56. [S] [L] Bensen, C_6H_6 har en ringformad struktur bestående av sex stycken CH , och varje kolatom bidrar med en $2p$ orbital till den molekylära π -orbitalen. Använd Hückelmetoden för att beräkna energinivåer för π -orbitalerna hos bensen.

7. Statistik

57. [S] [L] Vid en bestämning av nitrithalten i korv rapporterades resultaten dels räknat på korven som den var alltså per våtvikt men också efter korrektion för vattenhalten i korven (som också bestämdes) d.v.s. per torrsvikt. Följande resultat erhöles:

Grupp	$\mu g/(g \text{ våt korv})$	$\mu g/(g \text{ torkad korv})$
1	85,7	141,5
2	60,7	142,8
3	94,0	175,6
4	76,2	195,0
5	61,2	153,0
6	64,7	124,2

- a) Vilka resultat förväntar du dig har störst spridning? De för våt korv eller torkad korv? Motivera. (2p)
- b) Testa om du tror rätt. (3p)
58. [S] [L] Antalet vita blodkroppar i blod bestäms genom att man räknar manuellt i mikroskop antalet i en viss volym. Det är då viktigt att resultaten blir lika oberoende av vem som räknar. För att undersöka detta räknade 4 personer antalet blodkroppar i ett och samma prov. Volymen var 10 nl. Resultaten blev enligt nedan:

person	antal/ μl
1	4600
2	5100
3	3700
4	4200

Blev det samma resultat? (3p)

Vid analys av t ex anabola steroider är det naturligtvis viktigt att man inte påstår att en sådan substans finns i t ex ett blodprov när den inte gör det. Det är också viktigt att man inte missar närvaro av förbjudna substanser.

59. [S] [L] För att bestämma en viss substans i urin har man en analysmetod som är väletablerad. Den ger normalfördelade resultat med ett $\sigma = 1,5 \mu g/ml$. Gränsvärdet är satt vid $47,0 \mu g/ml$. (Över den koncentrationen anses provet positivt.) Vad är risken att man frikänns om man lämnar ett urinprov som har en "sann" halt på $51,2 \mu g/ml$ som analyseras? (2p)

60. [S] [L] På ett laboratorium använde man sedan tidigare AAS (atomabsorptionsspektrometri) för att bestämma magnesiumhalten i vattenprover. Nu ville man även kunna bestämma andra metalljoner samtidigt och ville därför prova att använda jonkromatografi istället. För att undersöka om jonkromatografi kunde ersätta AAS gjorde man upprepade bestämningar av magnesiumhalten i ett vattenprov, dels med AAS, dels med jonkromatografi. Man fick följande resultat: 0,17, 0,23, 0,19 och 0,18 ppm (AAS) respektive 0,16, 0,18, 0,15, 0,20 ppm (jonkromatografi). Tyder dessa resultat på någon skillnad i systematiskt fel mellan metoderna (5% signifikansnivå)? Motivera val av test. (4p)
61. [S] [L] Man undersökte bakteriehalten i ett antal sjöar för att se om det var någon skillnad mellan dem. Man tog prov, lite olika volym, räknade antal bakterier och räknade sedan om resultatet till antal bakterier/L. För fem sjöar fick man följande resultat:

Sjö	provvolyml/ml	antal bakterier/L
1	20	8550
2	10	11300
3	10	8300
4	20	9750
5	10	9500

Skiljer sig sjöarna åt när det gäller bakteriehalt?

Svar till uppgifter

- $G' = G \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}$, $G'' = G \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$.
- Reaktionsformeln kan alltså skrivas som (en multipel av) lösningen
 $2\text{As}_2\text{S}_3 + 4\text{OH}^- \rightarrow 3\text{AsS}_2^- + \text{H}_2\text{AsO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$.
- Reaktionsformeln kan skrivas som (en multipel av): $4\text{CO}_2 + 3\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{MnO}_4^- + \text{MnO}_2 + 4\text{HCO}_3^-$.
- 1.a) $\text{Ag}_2\text{S} + 4\text{CN}^- \rightarrow 2\text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{S}^{2-}$,
 1b) $2\text{ClO}_3^- + 3\text{S}(\text{s}) \rightarrow 2\text{Cl}^- + 3\text{SO}_2(\text{g})$,
 1c) $4\text{NH}_3 + 7\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$,
 1d) $5\text{H}_2\text{O} + 2\text{CrO}_4^{2-} + 3\text{SO}_3^{2-} \rightarrow 2\text{Cr}(\text{OH})_4^- + 3\text{SO}_4^{2-} + 2\text{OH}^-$.
- $[B] = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$.
- Låt $f(t) = [A]$ vid tiden t . a) $f(t) = \frac{f(0)}{f(0)kt + 1}$, b) $t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{kf(0)}$, c) Två gånger, ty vi har två obekanta $f(0)$ och k , d) Om $f(t_1) = f_1$ och $f(t_2) = f_2$ är resultat av två mätningar så kan vi uttrycka k och $f(0)$ med hjälp av dessa, vilket ger en formel för halveringstiden:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{t_1 - t_2}{f_2 - f_1} f_2 - t_1 = \frac{t_1 f_1 - t_2 f_2}{f_2 - f_1}$$
- Låt $f(t) = [A]$ vid tiden t . $f(t) = \frac{f(0)}{\sqrt{2f(0)^2 kt + 1}}$, b) $t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2kf(0)^2}$, c) Två gånger, ty vi har två obekanta $f(0)$ och k .
- Reaktionsordningen är 3.
- $t_{\max} = \frac{1}{k_1 - k_2} \ln \frac{k_1}{k_2}$.
- a) 0 b) $k = -3,22 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.
- $k = -\frac{1}{5} \ln \left(1 - \frac{3,75}{0,6} \right) \approx -\frac{1}{5} \ln 0,6094 \approx 9,91 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.
- $k = 1,9 \cdot 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.
- a) reaktionsordningarna är 1 och 2, reaktionshastighetslagen är $-\frac{d[\text{Cl}_2]}{dt} = k[\text{Cl}_2][\text{NO}]^2$ b) $k = -0,18 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-2} \text{ dm}^6 \text{ s}^{-1}$.
- a) reaktionen är av ordning 1, b) $k = 6,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, c) $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$.
- a) $k = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$, b) $[\text{C}_4\text{H}_6]_0 = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$.

16. a) Ordningarna är båda 1. b) $k = 0,28\mu\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}$, c) $t = t_{\frac{1}{2}} = 3,6\text{s}$. (Ledtråden ger att $\frac{d}{dt}[\text{Hb}] = \frac{d}{dt}[\text{CO}]$, och om de har samma startvärde så kommer vi alltid ha $[\text{Hb}] = [\text{CO}]$, och reaktions formeln blir $\frac{d}{dt}[\text{Hb}] = k[\text{Hb}]^2$.

17. a) $[\text{H}_2] = [\text{H}_2]_0 - 2h(t)$, och $[\text{I}_2] = [\text{I}_2]_0 - 2h(t)$. b) $\frac{dh}{dt} = -2k(a - 2h)(b - 2h)$, där $a = [\text{H}_2]_0$ och $b = [\text{I}_2]_0$. c) efter 1 minut (60s) är koncentrationen $2,94 \cdot 10^{-6}\text{mol dm}^{-3}$, och efter "oändligt lång" tid blir koncentrationen $0,500 \cdot 10^{-2}\text{mol dm}^{-3}$.

18. a) 58,7 minuter, b) $0,67 \cdot 10^{-2}\text{mol}$.

19. $4,9\text{dm}^3$.

20. (b) 2887J, (c) 2740J.

21. Den integrerade ekvationen är

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{avg}}}{R} \frac{1}{T} + C,$$

för någon konstant C.

22. 0,845bar.

23. a) $\ln P = \frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{-1}{T} \right) + C$, d.v.s. lutningen blir $-\frac{\Delta H}{R}$, b) $\lg P = \frac{\ln P}{\ln 10}$ så lutningen blir i detta fall $-\frac{\Delta H}{R \ln 10}$.

24. a) Vi får ett sambandet: $\ln P = \ln P_0 + \frac{1}{R} \left(A \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) + B \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + C(T - T_0) \right)$, ur vilket vi får svaret till b) $2,270 \cdot 10^3\text{Pa}$.

25. (a) $C_{\text{vib}}[T \gg \theta] = R$, (b) $C_{\text{vib}}[T \ll \theta] = 0$, (c) 5,070J.

$$26. \frac{d}{dT} \ln q(T) = \frac{q'(T)}{q(T)} = \frac{1}{kT^2} \frac{\sum \epsilon_i e^{-\epsilon_i/kT}}{\sum e^{-\epsilon_i/kT}}.$$

$$27. U(T) = U_0 + \frac{3}{2} 3N h \nu_0 \frac{1 + e^{-2h\nu_0/kT}}{1 - e^{-2h\nu_0/kT}} \text{ och}$$

$$C_V(T) = \frac{3N h^2 \nu_0^2}{kT^2} \frac{e^{-h\nu_0/kT}}{(1 - e^{-h\nu_0/kT})^2} = \frac{3N h^2 \nu_0^2}{kT^2} \frac{1}{(e^{h\nu_0/kT} - 1)(1 - e^{-h\nu_0/kT})} = 5,978\text{Jmol}^{-1}.$$

28. Vid $r = a_0$.

29. $r = r_0$.

30. $x = \frac{1}{2}a$.

31. $U(r)$ har en lokal extrempunkt i $r = 2^{\frac{1}{6}}d$. Eventuella globala extrempunkter är i randvärdena $r = 0, \infty$ och vi har $U(0) = \infty$, $U(\infty) = 0$ samt $U(2^{\frac{1}{6}}d) = -\epsilon$. Alltså är $2^{\frac{1}{6}}d$ ett minimum. Detta avstånd är ett jämviktsavstånd för molekylerna eftersom den potentiella energin minimeras.

32. Då $x \ll 1$ gäller $\ln(1 - x) = x + O(x^2) \approx x$, d.v.s. $\Pi = -\frac{RT}{V}x + O(x^2) \approx -\frac{RT}{V}x$.

33. Den mest sannolika farten är $v = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$.

34. $\alpha = \frac{nR}{nRT + nbP}$.

35. a) $\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{nR}{(V - nb)}$.

b) $\frac{\partial P}{\partial V} = -\frac{nRT}{(V - nb)^2} + \frac{2n^2a}{V^3}$.

36. a) $\frac{\partial P}{\partial V} = -\frac{nRT}{V^2} = -\frac{P^2}{nRT}$.

b) $\frac{\partial}{\partial P} \left(\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \right)_T = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial T}$.

c) $\frac{\partial}{\partial T} \left(\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \right)_P = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 H}{\partial T \partial P} - \frac{1}{T^2} \frac{\partial H}{\partial P}$.

d) Ett villkor är att $\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = 0$.

39. $\mu_H C_p + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = 0$.

40. $C_V = C_P - T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \dots = C_P - \frac{T\alpha^2 V}{\beta}$, där α är den termiska expansionskoefficienten och β är den isothermiska kompressibiliteten.

42. (a) Sambandet blir $\ln r = s\omega^2 t + C$, (b) (Viktad Minsta kvadrat) $s = 8,200 \cdot 10^{-13}$ s, (c) (Minsta kvadrat) $s = 8,206 \cdot 10^{-13}$

43. (a) $[A] = [A]_0 e^{-kt}$, (b) $k = 0,206 \cdot 10^{-2} \text{s}^{-1}$ (samma med och utan vikt).

44. Andelen molekyler i tillstånd j ges av följande kvot: $\frac{n_j}{N} = \frac{e^{\mu \epsilon_j}}{Z} = \frac{e^{-\frac{1}{kT} \epsilon_j}}{\sum e^{-\epsilon_j/kT}}$.

45. Den normerade vågfunktionen är $\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right)$.

46. Den normerade vågfunktionen är $\psi(x) = \frac{a^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\pi}} e^{-ax}$.

47. a) Den normerade vågfunktionen är $\psi(x) = \frac{1}{\pi^{\frac{1}{4}} \sqrt{L}} e^{-\frac{x^2}{2L^2}}$. b) Sannolikheten är 0,84.

48. Det är mest sannolikt att finna partikeln i läget $x = L$.

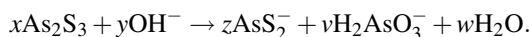
49. a) Den normerade vågfunktionen för tillstånd k ges av $\psi_k(x) = \frac{1}{L} \sin\left(\frac{\pi k}{L} x\right)$. b) Den största sannolikheten att påträffa partikeln i grundtillståndet är vid $x = \pm \frac{L}{2}$. c) En partikel i tillstånd k har spridning

$$\sigma_k^2 = \frac{L^2}{3} - \frac{L^2}{2\pi^2 k^2}$$

50. Sannolikheten att partikeln tunnlar till ett klassiskt "förbjudet" område är ca 16%.
52. Den bästa funktionen på denna form (till och med den sanna vågfunktionen) är $\psi(x) = Ce^{-Ax^2}$ där $A = \frac{\sqrt{mk}}{2\hbar}$ och $C = \left(\frac{2A}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}}$.
53. Den bästa vågfunktionen på den ansatta formen är $\psi(x) = c_3 \left(x^2 - \frac{L^2}{3}\right) + c_2 \left(x - \frac{L}{2}\right)$ för godtyckliga konstanter c_1 och c_2 (en av dessa kan bestämmas senare genom att normera vågfunktionen).
54. Energinivåerna blir $E_{\pm} = \alpha \pm \beta$ för några konstanter α, β .
55. Hückelmetoden ger fyra energinivåer: $E = \alpha \pm \frac{\beta^2}{2} (1 \pm \sqrt{5})$, för några (negativa) konstanter α och β .
56. Energinivåerna för Benzenbensen är alltså $E = \alpha \pm \beta$ (dubbla/degenererade) samt $E = \alpha \pm 2\beta$.
57. b) Den största spridningen är för torkad korv: $s = 25,7\mu\text{g}$ att jämföra med $s = 13,9\mu\text{g}$ för den våta korven.
58. Nej. (med 5% signifikans).
59. Sannolikheten att man blir frikänd är 0,25%.
60. Det finns inget systematiskt fel med 5% signifikansnivå, och jonkromatografi bör väljas.
61. Nej. Sjöarna skiljer sig ej åt på 5% signifikansnivå.

Lösningar till uppgifter

Lösning till problem 2. Börja att anta olika koefficienter, d.v.s. att för några icke-negativa heltal x, y, z, v, w har vi



De grundämnen som finns med i formeln är: As, S, O och H. Om reaktionsformeln är komplett måste det finnas lika många atomer av varje atomslag i båda leden. Vi får då ett samband mellan x, y, z, v och w för varje grundämne genom att jämföra högerledet och vänsterledet

$$\begin{aligned} \text{As: } 2x &= z + v \\ \text{S: } 3x &= 2z \\ \text{O: } y &= 3v + w \\ \text{H: } y &= 2v + 2w. \end{aligned}$$

Vi har alltså ett linjärt ekvationssystem med fyra ekvationer och fem obekanta. Om vi flyttar över alla obekanta till vänsterledet får vi följande totalmatris:

$$\left(\begin{array}{ccccc|c} 2 & 0 & -1 & -1 & 0 & 0 \\ 3 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -3 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -2 & -2 & 0 \end{array} \right).$$

Eftersom högerledet enbart består av nollor så behöver vi inte skriva ut det i fortsättningen. Vi kan nu utföra elementära radoperationer:

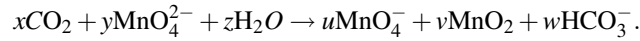
$$\begin{aligned} \left(\begin{array}{ccccc|c} 2 & 0 & -1 & -1 & 0 & 0 \\ 3 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -3 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -2 & -2 & 0 \end{array} \right) &\stackrel{\sim}{\frac{1}{2}r_1} & \left(\begin{array}{ccccc|c} 1 & 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 3 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -3 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -2 & -2 & 0 \end{array} \right) &\stackrel{\sim}{r_2 - 3r_1} \\ \left(\begin{array}{ccccc|c} 1 & 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} & \frac{3}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -3 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -2 & -2 & 0 \end{array} \right) &\stackrel{\sim}{r_2 \leftrightarrow r_3} & \left(\begin{array}{ccccc|c} 1 & 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -3 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} & \frac{3}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -2 & -2 & 0 \end{array} \right) &\stackrel{\sim}{r_4 - r_2} \\ \left(\begin{array}{ccccc|c} 1 & 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -3 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} & \frac{3}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 \end{array} \right) &\stackrel{\sim}{r_1 - r_3} & \left(\begin{array}{ccccc|c} 1 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -3 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} & \frac{3}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 \end{array} \right) &\stackrel{\sim}{r_1 + 2r_4, r_2 + 3r_4, r_3 - \frac{3}{2}r_4} \\ \left(\begin{array}{ccccc|c} 1 & 0 & 0 & 0 & -2 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -4 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} & 0 & \frac{3}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 \end{array} \right) &\stackrel{\sim}{-2 \cdot r_3} & \left(\begin{array}{ccccc|c} 1 & 0 & 0 & 0 & -2 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -4 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & -3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 \end{array} \right). \end{aligned}$$

Efter att ha skrivit om totalmatrisen på trappstegsform ser vi alltså att ekvationen har en lösning som beror på en parameter (totalmatrisen har rang 4). Detta är förstås något vi förväntar oss eftersom en reaktionsformel kan "fördubblas", d.v.s. vi kan multiplicera båda sidorna med ett godtyckligt positivt

heltal. Om vi nu låter w vara parametern så ser vi att $x = 2w$, $y = 4w$, $z = 3w$ och $v = w$. Reaktionsformeln kan alltså skrivas som (en multipel av) lösningen med $w = 1$:



Lösning till problem 3. Antag att koefficienterna är heltalen x, y, z, u, v, w d.v.s. reaktionsformeln är:



Vi har nu 4 sorters atomer: C, O, Mn och H vilket ger oss fyra ekvationer

$$\begin{aligned} \text{C:} \quad & x &= w \\ \text{O:} \quad & 2x + 4y + z &= 4u + 2v + 3w \\ \text{Mn:} \quad & y &= u + v \\ \text{H:} \quad & 2z &= w. \end{aligned}$$

Vi skriver om på totalmatrisform, flyttar över alla obekanta till vänster samt struntar i att skriva ut högerledet med nollor får vi totalmatrisen:

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 2 & 4 & 1 & -4 & -2 & -3 \\ 0 & 1 & 0 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} & \xrightarrow{\sim r_2 - 2r_1} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 4 & 1 & -4 & -2 & -1 \\ 0 & 1 & 0 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} & \xrightarrow{\sim r_2 - 4r_3} \\ \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 2 & -1 \\ 0 & 1 & 0 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} & \xrightarrow{\sim r_4 - 2r_2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 2 & -1 \\ 0 & 1 & 0 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -4 & 1 \end{pmatrix} & \xrightarrow{\sim r_2 \leftrightarrow r_3, -\frac{1}{4}r_4} \\ \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 2 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -\frac{1}{4} \end{pmatrix} & \xrightarrow{\sim r_3 - 2r_4, r_2 + r_4} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & -\frac{1}{4} \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & -\frac{2}{4} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -\frac{1}{4} \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Vi ser att totalmatrisen har rang 4, och att Lösningsrummet därför har dimension $6 - 4 = 2$. Vi kan alltså inte få ut en lösning enbart ur grundämnessammansättningen i reaktionen. För att få ett endimensionellt Lösningsrum behöver vi en till oberoende ekvation, och som tur är har vi ett sätt att få fram denna genom att använda oxidationstal:

Det enda element som kan oxideras/reduceras här är Mn, (kom ihåg att alla O svarar mot -2). Då ser vi att Mn i MnO_4^{2-} har ett oxidationstal $+VI$, och i högerledet så har Mn oxidationstalet $+VII$ i MnO_4^- samt $+IV$ i MnO_2 . Varje MnO_4^- i högerledet ger oss alltså $+1$ och MnO_2 ger oss -2 , och för att balansera oxidationstalerna måste vi alltså ha dubbelt så många MnO_4^- som MnO_2 , eller

$$u - 2v = 0.$$

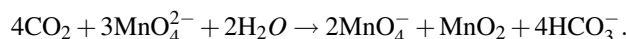
Lägger vi till denna ekvation till de ovanstående får vi

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & -\frac{1}{4} \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -\frac{1}{4} \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -2 & 0 \end{pmatrix} \xrightarrow{\sim r_2+r_5} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -2 & -\frac{1}{4} \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -\frac{1}{4} \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -2 & 0 \end{pmatrix} \xrightarrow{\sim r_5+2r_4, r_2+2r_4} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & -\frac{3}{4} \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -\frac{1}{4} \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \xrightarrow{\sim r_5 \leftrightarrow r_4} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & -\frac{3}{4} \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -\frac{1}{4} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -\frac{1}{4} \end{pmatrix}.$$

Nu ser vi att Lösningssrummet är endimensionellt, och om vi väljer w som parameter får vi lösningarna

$$x = w, y = \frac{3}{4}w, z = \frac{1}{2}w, u = \frac{1}{2}w, v = \frac{1}{4}w.$$

Koefficienterna till en reaktionsformel skrivs helst i form av *heltal*, och för att x, y, z, u, v och w alla ska vara heltal så måste 4 dela w . Vi kan till exempel ta $w = 4$, vilket ger $x = 4, y = 3, z = 2, u = 2$ och $v = 1$. Vi får då att reaktionsformeln kan skrivas som (en multipel av):



Lösning till problem 5. Flytta över alla $[B]$ till samma sida:

$$\frac{d[B]}{dt} + k_2[B] = k_1[A]_0 e^{-k_1 t}.$$

Vi kan nu använda en *integrerande faktor* för att skriva om vänsterledet

$$\frac{d[B]}{dt} + k_2[B] = e^{-\int k_2 dt} \frac{d}{dt} ([B] e^{\int k_2 dt}) = e^{-k_2 t} \frac{d}{dt} ([B] e^{k_2 t}),$$

d.v.s. ekvationen kan skrivas om som

$$\begin{aligned} e^{-k_2 t} \frac{d}{dt} ([B] e^{k_2 t}) &= k_1 [A]_0 e^{-k_1 t} \\ \Leftrightarrow \frac{d}{dt} ([B] e^{k_2 t}) &= k_1 [A]_0 e^{(k_2 - k_1)t} \\ \Leftrightarrow [B] e^{k_2 t} &= k_1 [A]_0 \int e^{(k_2 - k_1)t} dt \\ &= k_1 [A]_0 \frac{1}{k_2 - k_1} e^{(k_2 - k_1)t} + C, \end{aligned}$$

vilket ger

$$[B] = \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} + C e^{-k_2 t}),$$

och om vi antar att det inte finns någon B då reaktionen startar, d.v.s. $[B]_0 = 0$, så får vi $C = -1$, vilket ger

$$[B] = \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}).$$

Lösning till problem 9. Vi vill nu beräkna maximum av $[B]$ med avseende på t , och vi får

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{[A]_0 k_1}{k_2 - k_1} \left[-k_1 e^{-k_1 t} + k_2 e^{-k_2 t} \right],$$

och $\frac{d[B]}{dt} = 0$ om och endast om $-k_1 e^{-k_1 t} + k_2 e^{-k_2 t} = 0$, d.v.s. om och endast om $k_2 e^{-k_2 t} = k_1 e^{-k_1 t} \Leftrightarrow e^{(k_1 - k_2)t} = \frac{k_1}{k_2} \Leftrightarrow t = \frac{1}{k_1 - k_2} \ln \frac{k_1}{k_2}$. Koncentrationen av B når alltså sitt maximala värde vid tidpunkten

$$t_{max} = \frac{1}{k_1 - k_2} \ln \frac{k_1}{k_2}.$$

Lösning till problem 10. Låt $y(t) = [\text{NH}_3](t)$, d.v.s. koncentrationen av NH_3 vid tiden t . Vi vet då att f uppfyller en differentialekvation på formen

$$y'(t) = -ky(t)^n$$

där vi vill bestämma heltalet n samt konstanten k . För att förtydliga differentialekvationen ovan kan vi skriva den som

$$\frac{dy}{dt} = -ky^n,$$

och vi ser direkt att den här ekvationen är separabel (d.v.s. vi kan faktorisera den så att alla y hamnar på ena sidan och alla t på andra sidan). Separerar vi variablerna får vi

$$\frac{1}{y^n} dy = -k dt,$$

och om vi integrerar får vi

$$\frac{-1}{n-1} \frac{1}{y^{n-1}} = -kt + c$$

för någon konstant c som vi kan bestämma ur begynnelsevärdet. Med $t = 0$ får vi

$$\frac{-1}{n-1} \frac{1}{y(0)^{n-1}} = c,$$

vilket ger följande ekvation efter insättning

$$\frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{y(0)^{n-1}} - \frac{1}{y(t)^{n-1}} \right] = -kt.$$

Vi skulle kunna lösa ut $y(t)$ om vi ville, men eftersom det inte efterfrågas så nöjer vi oss med ovanstående samband. De variabler vi känner från experimentet är P_0 samt motsvarande $t_{\frac{1}{2}}$. P_0 relaterar till begynnelsevärdet $y(0)$ genom allmänna gaslagen ($PV = nRT$), och

$$y(0) = [\text{NH}_3](t=0) = \frac{n}{V} = \frac{P_0}{RT}.$$

Vi vet också att $y(t_{\frac{1}{2}}) = \frac{1}{2}y(0)$, och alltså får vi följande samband:

$$\begin{aligned} t_{\frac{1}{2}} &= \frac{1}{k} \frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{y(0)^{n-1}} - \frac{1}{(\frac{1}{2}y(0))^{n-1}} \right] \\ &= \frac{1}{k} \frac{1}{n-1} \frac{1}{(y(0))^{n-1}} [1 - 2^{n-1}] \\ &= \frac{1}{k} \frac{1}{n-1} \left(\frac{RT}{P_0} \right)^{n-1} [1 - 2^{n-1}] \\ &= C_n (P_0)^{1-n}, \end{aligned}$$

där C_n är en konstant som beror på k och n (R är en konstant och T är fixt = 1370K här). Vi ser nu att halveringstiden $t_{\frac{1}{2}}$ är proportionerligt mot $(P_0)^{1-n}$, så för att bestämma proportionalitetsexponenten behöver vi två punkter att jämföra:

$$\begin{aligned}t_{\frac{1}{2}} = 115, P_0 = 8,5 &\Rightarrow 115 = C_n (8,5)^{1-n}, \\t_{\frac{1}{2}} = 200, P_0 = 14,6 &\Rightarrow 200 = C_n (14,6)^{1-n},\end{aligned}$$

och sätter vi ihop båda dessa ekvationer genom att lösa ut C_n ur den första ekvationen och sätta in i den andra får vi

$$200 = \frac{115}{(8,5)^{1-n}} (14,6)^{1-n} = 115 \left(\frac{14,6}{8,5}\right)^{1-n}.$$

Genom att logaritmera ekvationen får vi

$$1 - n = \frac{\ln(200) - \ln(115)}{\ln(14,6) - \ln(8,5)} \approx 1,02,$$

vilket ger

$$n \approx -0,02,$$

men eftersom n måste vara ett heltal drar vi slutsatsen att reaktionsordningen $\boxed{n = 0}$.

För att bestämma reaktionshastigheten återvänder vi till $C_n = C_0$ (eftersom $n = 0$) som dels enligt definitionen är $C_0 = \frac{1}{k} \frac{1}{0-1} (RT)^{0-1} [1 - 2^{0-1}] = \frac{-1}{2k} \frac{1}{RT}$, men som också ges av

$$C_0 = \frac{t_{\frac{1}{2}}}{(P_0)^{1-0}} = \frac{t_{\frac{1}{2}}}{P_0},$$

så vi får att

$$\begin{aligned}\frac{-1}{2k} \frac{1}{RT} &= \frac{t_{\frac{1}{2}}}{P_0} \\ \Leftrightarrow \\ k &= -\frac{P_0}{2t_{\frac{1}{2}}RT} \\ &= -\frac{P_0}{t_{\frac{1}{2}}} 4,39 \cdot 10^{-5}\end{aligned}$$

Sätter vi in de olika värdena på $t_{\frac{1}{2}}$ och P_0 får vi $k = -\frac{8,5}{115} \cdot 4,39 \cdot 10^{-5} = -3,24 \cdot 10^{-6}$ resp. $k = -\frac{14,6}{200} 4,39 \cdot 10^{-5} = -3,20 \cdot 10^{-6}$. Ett medelvärde av dessa ger att $\boxed{k = -3,22 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}$.

Lösning till problem 11. Låt $f(t) = [\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}(\text{aq})](t)$ beteckna koncentrationen av bensendiazoniumklorid vid tiden t , och låt $g(t) = [\text{N}_2](t)$ vara koncentrationen av kvävgas. Reaktionsformeln som gäller här är av första ordningen så differentialekvationen för $f(t)$ blir:

$$f'(t) = -kf(t),$$

där k är den sökta hastighetskonstanten. Vi ser direkt att en lösning är

$$f(t) = Ae^{-kt},$$

där $A = f(0)$ är ursprungskoncentrationen av bensendiazoniumklorid. Eftersom experimentet bara talar om bildad kvävgas måste vi relatera f och g , men vi ser från reaktionsformeln att för varje molekyl

$C_6H_5N_2Cl(aq)$ som sönderfaller så bildas en molekyl N_2 , och om vi antar att experimentet utförs i en konstant volym V_0 så gäller att

$$\text{antal } C_6H_5N_2Cl(aq) \text{ vid tiden } t = \frac{f(t)}{V_0}$$

och

$$\text{antal } N_2 \text{ vid tiden } t = \frac{g(t)}{V_0},$$

och antalet N_2 vid tiden t är precis antalet sönderfallna $C_6H_5N_2Cl(aq)$ vid tiden t , d.v.s. antalet $C_6H_5N_2Cl(aq)$ vid tiden 0 minus antalet $C_6H_5N_2Cl(aq)$ vid tiden t . Dvs

$$\begin{aligned} g(t) &= f(0) - f(t) \\ &= A(1 - e^{-kt}). \end{aligned}$$

Volymen kvävgas vid tiden t , $V(t)$ ges av allmänna gaslagen, $PV(t) = n(t)RT$ där $n(t) = g(t)V_0$, d.v.s.

$$V(t) = \frac{RTV_0}{P}g(t),$$

och här ser vi också att $\lim_{t \rightarrow \infty} V(t) = \frac{RTV_0}{P} \lim_{t \rightarrow \infty} g(t) = \frac{RTV_0}{P}A(1 - 0) = \frac{RTV_0}{P}A$, och vi vet att volymen vätgas efter fullbordad reaktion är $9,6 \text{ cm}^3$, d.v.s.

$$A = g(\infty) = \frac{P}{RTV_0}9,6 \text{ moldm}^{-3}.$$

Nu kan vi skriva upp formeln för $V(t)$:

$$V(t) = \frac{RTV_0}{P}g(t) = \frac{RTV_0}{P}A(1 - e^{-kt}) = 9,6(1 - e^{-kt}),$$

och vi kan också lösa ut reaktionshastigheten k genom att logaritmera:

$$k = -\frac{1}{t} \ln \left(1 - \frac{V(t)}{9,6} \right).$$

Om vi använder mätvärdet $V(5) = 3,75 \text{ cm}^3$ får vi

$$k = -\frac{1}{5} \ln \left(1 - \frac{3,75}{9,6} \right) \approx -\frac{1}{5} \ln 0,6094 \approx 9,91 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}.$$

Lösning till problem 12. Lösning: Låt $y(t) = [CINO](t)$ vara koncentrationen av CINO vid tiden t efter blixtbelysningen. Att reaktionen är av andra ordningen betyder att y uppfyller differentialekvationen

$$\frac{dy}{dt} = -ky^2.$$

Denna ekvation är separabel, och separerar vi får vi ekvationen

$$\frac{1}{y^2} dy = -k dt,$$

och efter integration får vi

$$-\frac{1}{y} = -kt + c,$$

och för $t \neq 0$ kan vi lösa ut k :

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{y} + c \right)$$

där c är en konstant som bestäms av begynnelsevärdet $y(0)$. Vi vet att $y(0) = 0,5K_0$ vilket ger $c = -\frac{1}{0,5K_0} = -\frac{2}{K_0}$, och vid tiden $t_1 = 0,1$ ms har vi $y(t_1) = 0,26K_0$. Vilket ger oss

$$\begin{aligned} k &= \frac{1}{t_1} \left(\frac{1}{y(t_1)} - \frac{2}{K_0} \right) \\ &= \frac{1}{K_0 t_1} \left(\frac{1}{0,26} - 2 \right) \\ &= \frac{1}{1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot 0,1 \cdot 10^{-3} \text{ s}} 1,846 \\ &\approx 1,9 \cdot 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}. \end{aligned}$$

Dvs reaktionshastigheten är $k = 1,9 \cdot 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Lösning till problem 13. a) Vi vet att reaktionshastigheten följer en differentialekvation på formen

$$-\frac{d[\text{Cl}_2]}{dt} = k[\text{Cl}_2]^n[\text{NO}]^m,$$

där heltalen n och m bestämmer ordningen för reaktionen och hastighetskonstanten är k . Låt $f(t) = [\text{Cl}_2]$ vid tiden t och $g(t) = [\text{NO}]$ vid tiden t . Vi har då

$$f'(t) = -kf(t)^n g(t)^m,$$

och initialt har vi alltså

$$f'(0) = -kf(0)^n g(0)^m,$$

eller

$$k = \frac{f'(0)}{f(0)^n g(0)^m}$$

Om vi nu låter $f'_j(0)$, $f_j(0)$, och $g_j(0)$ för $j = 1, 2, 3$ beteckna de tre olika serierna av uppmätta värden för $f'(0)$, $f(0)$ och $g(0)$ enligt tabellen ovan får vi följande ekvationer:

$$k = \frac{f'_1(0)}{f_1(0)^n g_1(0)^m} = \frac{f'_2(0)}{f_2(0)^n g_2(0)^m} = \frac{f'_3(0)}{f_3(0)^n g_3(0)^m},$$

och vi kan nu bestämma n och m genom att använda två av dessa ekvationer:

$$\begin{aligned} \frac{f'_1(0)}{f_1(0)^n g_1(0)^m} &= \frac{f'_2(0)}{f_2(0)^n g_2(0)^m} \\ &\Leftrightarrow \\ \frac{f'_1(0)}{f'_2(0)} &= \left(\frac{f_1(0)}{f_2(0)} \right)^n \left(\frac{g_1(0)}{g_2(0)} \right)^m \end{aligned}$$

och på samma sätt får vi (genom att sätta andra och tredje ledet lika) också

$$\frac{f'_2(0)}{f'_3(0)} = \left(\frac{f_2(0)}{f_3(0)} \right)^n \left(\frac{g_2(0)}{g_3(0)} \right)^m.$$

Eftersom $g_1(0) = 0,1 = g_2(0)$ blir första ekvationen bara

$$\frac{f'_1(0)}{f'_2(0)} = \left(\frac{f_1(0)}{f_2(0)} \right)^n (1)^m = \left(\frac{f_1(0)}{f_2(0)} \right)^n,$$

d.v.s. genom att logaritmera får vi

$$n = \frac{\ln \left(\frac{f'_1(0)}{f'_2(0)} \right)}{\ln \left(\frac{f_1(0)}{f_2(0)} \right)} = \frac{\ln \left(\frac{0,18}{0,35} \right)}{\ln \left(\frac{0,10}{0,20} \right)} = \frac{\ln \left(\frac{0,18}{0,35} \right)}{-\ln 2} \approx 0,959 \approx 1,$$

och eftersom $f_2(0) = 0,2 = f_3(0)$ blir den tredje ekvationen

$$\frac{f_2'(0)}{f_3'(0)} = (1)^n \left(\frac{g_2(0)}{g_3(0)} \right)^m = \left(\frac{g_2(0)}{g_3(0)} \right)^m,$$

vilket ger

$$m = \frac{\ln\left(\frac{f_2'(0)}{f_3'(0)}\right)}{\ln\left(\frac{g_2(0)}{g_3(0)}\right)} = \frac{\ln\left(\frac{0,35}{1,45}\right)}{\ln\left(\frac{0,10}{0,20}\right)} = \frac{\ln\left(\frac{0,35}{1,45}\right)}{-\ln 2} \approx 2,0506 \approx 2,$$

och eftersom m och n måste vara heltal ser vi att $n = 1$ och $m = 2$, d.v.s. reaktionshastighetslagen är

$$-\frac{d[\text{Cl}_2]}{dt} = k[\text{Cl}_2][\text{NO}]^2.$$

b) Hastighetskonstanten tar vi nu lätt fram ur någon av mätserierna (eller genom ett medelvärde, men här nöjer vi oss med att använda den första serien)

$$k = \frac{f_1'(0)}{f_1(0)g_1(0)^2} = \frac{-0,18}{0,1 \cdot 0,1^2} = -180 = -0,18 \cdot 10^3.$$

Lösning till problem 21. Ekvationen är $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{ang}}{T(V_{gas} - V_{vatska})}$, där P är ångtrycket för vätskan vid en given temperatur T . Då $V_{gas} \gg V_{vatska}$ kan vi negligera V_{vatska} i ekvationen, och om ångan är en perfekt gas har vi $V_{gas} = RT/P$. Vi får nu ekvationen

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P\Delta H_{ang}}{RT^2},$$

och separation av variablerna ger

$$\frac{1}{P} dP = \frac{\Delta H_{ang}}{R} \frac{dT}{T^2},$$

och integration av denna ekvation ger

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{ang}}{R} \frac{1}{T} + C$$

(C är en konstant (notera att $\lim_{T \rightarrow \infty} P = e^C$)).

Lösning till problem 33. Vi vill hitta maximum för P_v med avseende på v och måste börja med att hitta stationära punkter genom att sätta $\frac{dP_v}{dv} = 0$. Använder vi produktregeln får vi:

$$\frac{dP_v}{dv} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-mv^2/2kT} \left(-\frac{mc}{kT} v^2 + 2v \right),$$

och $\frac{dP_v}{dv} = 0$ om och endast om $-\frac{mv}{kT} v^2 + 2v = 0$, d.v.s. om $v = 0$ (vilket ger ett minimum), eller om $\frac{mv^2}{kT} = 2$, d.v.s. $v = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$ (farten är positiv). Den mest sannolika farten är alltså

$$v = \sqrt{\frac{2kT}{m}}.$$

Lösning till problem 34. Vi har $V = \frac{nRT}{P} + nb \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{nR}{P} \Rightarrow \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{nR}{PV} = \frac{nR}{P \left(\frac{nRT}{P} + nb \right)} = \frac{nR}{nRT + nbP}$.

Lösning till problem 35. a) $P = \frac{nRT}{(V-nb)} - \frac{n^2a}{V^2} \Rightarrow \frac{\partial P}{\partial T} = \frac{nR}{(V-nb)}$.

b) $P = \frac{nRT}{(V-nb)} - \frac{n^2a}{V^2} \Rightarrow \frac{\partial P}{\partial V} = -\frac{nRT}{(V-nb)^2} + \frac{2n^2a}{V^3}$.

Lösning till problem 36. b) $\frac{\partial}{\partial P} \left(\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \right)_T = \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \right)_T = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial T}$.

c) $\frac{\partial}{\partial T} \left(\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \right)_P = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \right] \right)_P = -\frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \right] + \frac{1}{T} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - \frac{\partial V}{\partial T} \right] = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 H}{\partial T \partial P} - \frac{1}{T^2} \frac{\partial H}{\partial P} + \frac{V}{T^2} - \frac{1}{T} \frac{\partial V}{\partial T}$ ($PV = nRT$) $= \frac{1}{T} \frac{\partial^2 H}{\partial T \partial P} - \frac{1}{T^2} \frac{\partial H}{\partial P}$.

d) Om S har kontinuerliga derivator så måste $\frac{\partial}{\partial P} \left(\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \right)_T = \frac{\partial^2 S}{\partial P \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial P} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \right)_P$,
d.v.s. då vi vet att $\frac{\partial^2 H}{\partial T \partial P} = \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial T}$ måste vi i så fall ha $\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = 0$.

Lösning till problem 37. Vi ser att den exakta integralen dH kan uttryckas som $dH = dU + PdV + VdP = TdS - PdV + PdV + VdP = TdS + VdP = \frac{\partial H}{\partial S} dS + \frac{\partial H}{\partial P} dP$, och eftersom denna är exakt så måste

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S} \right) = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P} \right) = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P.$$

Lösning till problem 38. Med hjälp av kedjeregeln ser vi att den exakta differentialen dG kan uttryckas som $dG = dH - TdS - SdT = TdS + VdP - TdS - SdT = VdP - SdT = \frac{\partial G}{\partial P} dP + \frac{\partial G}{\partial T} dT$. Eftersom denna är exakt så måste vi ha

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \right) = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} \right) = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T.$$

Lösning till problem 39. Vi vet att entalpin H är en funktion av T och P . Vi kan alltså låta $(a, b) = (T, P)$ vara de oberoende variablerna och $u = T$, $x = P$ samt $y = v = H$. Ovanstående formel ger då (kom ihåg

att T och P är oberoende)

$$\begin{aligned}
 \mu_H &= \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{\frac{\partial(u,v)}{\partial(a,b)}}{\frac{\partial(x,y)}{\partial(a,b)}} = \frac{\frac{\partial(T,H)}{\partial(T,P)}}{\frac{\partial(P,H)}{\partial(T,P)}} \\
 &= \frac{\begin{vmatrix} \frac{\partial T}{\partial T} & \frac{\partial T}{\partial P} \\ \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P & \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \frac{\partial P}{\partial T} & \frac{\partial P}{\partial P} \\ \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P & \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \end{vmatrix}} = \frac{\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P & \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 0 & 1 \\ \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P & \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \end{vmatrix}} \\
 &= \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T}{-\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P} \\
 &= -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T}{C_p},
 \end{aligned}$$

d.v.s. vi får

$$\mu_H C_p + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = 0.$$

Lösning till problem 40. Vi vet att vi kan uttrycka $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$ och $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$, och alltså får vi med $u = S$, $x = a = T$, $y = v = V$ och $b = P$ (T och P är oberoende variabler)

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V &= \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y = \frac{\frac{\partial(u,v)}{\partial(a,b)}}{\frac{\partial(x,y)}{\partial(a,b)}} = \frac{\frac{\partial(S,V)}{\partial(T,P)}}{\frac{\partial(T,V)}{\partial(T,P)}} \\
 &= \frac{\begin{vmatrix} \frac{\partial S}{\partial T} & \frac{\partial S}{\partial P} \\ \frac{\partial V}{\partial T} & \frac{\partial V}{\partial P} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \frac{\partial T}{\partial T} & \frac{\partial T}{\partial P} \\ \frac{\partial V}{\partial T} & \frac{\partial V}{\partial P} \end{vmatrix}} = \frac{\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P & \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \\ \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P & \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P & \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \end{vmatrix}} \\
 &= \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} \\
 &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} \\
 \{\text{kedjeregeln}\} &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.
 \end{aligned}$$

Multiplicerar vi båda sidor med T får vi

$$C_V = C_p - T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P,$$

och om vi använder (inversen av) Maxwells relation (5.2) ser vi att $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ och enligt definitionerna av termisk expansion $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ och isoterm kompressibilitet $\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ får vi

$$\begin{aligned} C_V &= C_p - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \\ \{\text{kedjeregeln}\} &= C_p - T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \\ &= C_p - T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} \\ &= C_p - \frac{T \alpha^2 V}{\beta}. \end{aligned}$$

Lösning till problem 41. Eftersom det är klart att $a_{11} = \sum x_i^2 \neq 0$ kan vi sätta igång med vanlig Gausselimination i den totalmatris som hör till systemet:

$$\begin{aligned} \left(\begin{array}{cc|c} a_{11} & a_{12} & b_1 \\ a_{12} & a_{22} & b_2 \end{array} \right) &\stackrel{r_1 \times \frac{1}{a_{11}}}{\sim} \left(\begin{array}{cc|c} 1 & \frac{a_{12}}{a_{11}} & \frac{b_1}{a_{11}} \\ a_{12} & a_{22} & b_2 \end{array} \right) \\ &\stackrel{r_2 - a_{12}r_1}{\sim} \left(\begin{array}{cc|c} 1 & \frac{a_{12}}{a_{11}} & \frac{b_1}{a_{11}} \\ 0 & \frac{a_{22}a_{11} - a_{12}^2}{a_{11}} & \frac{b_2a_{11} - b_1a_{12}}{a_{11}} \end{array} \right) \\ \{a_{21}a_{11} - a_{12} \neq 0\} &\stackrel{r_2 \times \frac{a_{11}}{a_{22}a_{11} - a_{12}^2}}{\sim} \left(\begin{array}{cc|c} 1 & \frac{a_{12}}{a_{11}} & \frac{b_1}{a_{11}} \\ 0 & 1 & \frac{b_2a_{11} - b_1a_{12}}{a_{22}a_{11} - a_{12}^2} \end{array} \right) \\ &\stackrel{r_1 - \frac{a_{12}}{a_{11}}r_2}{\sim} \left(\begin{array}{cc|c} 1 & 0 & \frac{b_1a_{22} - a_{12}b_2}{a_{22}a_{11} - a_{12}^2} \\ 0 & 1 & \frac{b_2a_{11} - b_1a_{12}}{a_{22}a_{11} - a_{12}^2} \end{array} \right), \end{aligned}$$

från vilket vi ser att

$$k = \frac{b_1a_{22} - b_2a_{12}}{a_{22}a_{11} - a_{12}^2} = \frac{n \sum x_i y_i - \sum y_i \sum x_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2},$$

och

$$m = \frac{b_2a_{11} - b_1a_{12}}{a_{22}a_{11} - a_{12}^2} = \frac{\sum y_i \sum x_i^2 - \sum x_i y_i \sum x_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

Lösning till problem 42. Sambandet blir $s = \frac{dr}{dt} \frac{1}{a} = \frac{dr}{dt} \frac{1}{r\omega^2}$, vilket ger ekvationen

$$\omega^2 s dt = \frac{1}{r} dr,$$

vilken integreras till

$$\ln r = \omega^2 st + m = kt + m,$$

med $k = \omega^2 s$. Eftersom $\omega = 2\pi$ varv per sekund $= \frac{2\pi \cdot 52000}{60} \text{s}^{-1}$ måste vi göra om tiden t till sekunder.

Låt $x_i = t_i \cdot 60$ s och $y_i = f(r_i) = \ln r_i$. Vi får då $w_i = r_i^2$ och datamängderna $\{w_i\} = \{38, 32, 40, 30, 42, 21, 44, 21, 46, 32, 48, 47\}$ (observera att om man vill kan man här normalisera w_i genom att dela med det största värdet, det är ändå bara de relativa skillnaderna som spelar roll) $\{x_i\} = \{0, 978, 1938, 2898, 3858, 4818\}$ och $\{y_i\} = \{1, 823, 1, 848, 1, 871, 1, 894, 1, 918, 1, 940\}$.

Vi får dessutom $\sum w_i x_i = 6,615684 \cdot 10^5$ och $\sum w_i x_i^2 = 2,382954 \cdot 10^9$,

$\sum w_i x_i y_i = 1,264514601 \cdot 10^6$ och $\sum w_i y_i = 489,955$. Använder vi dessa värden får vi

$$k = \frac{\sum w_i \sum w_i x_i y_i - \sum w_i y_i \sum w_i x_i}{\sum w_i \sum w_i x_i^2 - (\sum w_i x_i)^2} = 2,4315 \cdot 10^{-5},$$

vilket ger

$$s = \frac{k}{\omega^2} = \frac{2,4315 \cdot 10^{-5}}{\left(\frac{2\pi \cdot 52000}{60}\right)^2} \text{s} = 8,200 \cdot 10^{-13} \text{s}.$$

3. Om vi nu ser vad som händer om vi antar att felet i $\ln r$ är konstanta och använder vanlig minsta kvadrat får vi $\sum x_i = 14490$, $\sum x_i^2 = 5,120802 \cdot 10^7$, $\sum x_i y_i = 27672,361$ och $\sum y_i = 11,295$. använder vi dessa värden får vi

$$k = \frac{n \sum x_i y_i - \sum y_i \sum x_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} = 2,4334 \cdot 10^{-5},$$

vilket ger

$$s = \frac{k}{\omega^2} = \frac{2,4334 \cdot 10^{-5}}{\left(\frac{2\pi \cdot 52000}{60}\right)^2} \text{s} = 8,206 \cdot 10^{-13} \text{s}.$$

Skillnaden mellan den korrekta minstakvadrat med vikter och den förenklade utan vikter är alltså inte så stor. Detta beror på att derivatan av $\ln r$ inte växer så snabbt. Om vi istället hade haft t.ex. e^r så hade skillnaden varit mycket större.

Lösning till problem 44. Låt antalet molekyler i energinivå j vara n_j , med $n_1 + \dots + n_k = N$ och antag att energin i nivå j är ϵ_j , d.v.s. $n_1 \epsilon_1 + \dots + n_k \epsilon_k = E$. Vi vet att antalet sätt att fördela alla molekylerna i de k nivåerna med n_j i nivå j ges av

$$W = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_k!}.$$

Den mest sannolika fördelningen får vi alltså genom att maximera W . Det är dock lättare att maximera

$$f(n_1, \dots, n_k) = \ln W = \ln(N!) - \sum_{j=1}^k \ln(n_j!),$$

med bivillkoren

$$\begin{aligned} g(n_1, \dots, n_k) &= n_1 + \dots + n_k = N, \\ h(n_1, \dots, n_k) &= n_1 \epsilon_1 + \dots + n_k \epsilon_k = E. \end{aligned}$$

Enligt metoden med Lagrangemultiplikatorer bildar vi nu funktionen

$$\begin{aligned} F(n_1, \dots, n_k) &= f + \lambda g + \mu h \\ &= \ln(N!) - \sum_{j=1}^k \ln(n_j!) + \lambda \sum_{j=1}^k n_j + \mu \sum_{j=1}^k \epsilon_j n_j, \end{aligned}$$

där λ och μ är Lagrangemultiplikatorerna och vi ska maximera funktionen F med avseende på alla n_j . Vi får då en uppsättning ekvationer som ska vara uppfyllda:

$$\frac{\partial F}{\partial n_j} = -\frac{\partial}{\partial n_j} [\ln(n_j!)] + \lambda + \mu \epsilon_j = 0, \quad 1 \leq j \leq k,$$

och om vi antar att N och därmed alla n_j är stora (typiskt > 1000) kan vi använda Stirlings formel

$$\ln n! \approx n \ln n - n.$$

Gör vi detta får vi

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial n_j} &= -\frac{\partial}{\partial n_j} [n_j \ln(n_j) - n_j] + \lambda + \mu \epsilon_j \\ &= -\ln n_j + \lambda + \mu \epsilon_j = 0, \end{aligned}$$

vilket ger att

$$n_j = e^{\lambda + \mu \epsilon_j}, \quad 1 \leq j \leq k.$$

Vi måste nu lösa ut λ och μ . Från definitionen av N får vi

$$N = \sum_{j=1}^k n_j = e^{\lambda} \sum_{j=1}^k e^{\mu \epsilon_j},$$

som ger

$$e^{\lambda} = \frac{N}{\sum_{j=1}^k e^{\mu \epsilon_j}} = \frac{N}{Z}.$$

Z kallas den molekylära fördelningsfunktionen, och man kan visa med termodynamiska resonemang att $\mu = -\frac{1}{kT}$. Andelen molekyler i tillstånd j ges då av följande kvot:

$$\frac{n_j}{N} = \frac{e^{\mu \epsilon_j}}{Z} = \frac{e^{-\frac{1}{kT} \epsilon_j}}{\sum e^{-\epsilon_j/kT}}.$$

Lösning till problem 45. Normering innebär att hitta en konstant c s.a. $\psi(x) = c\phi(x)$ uppfyller $\int |\psi|^2 dx = 1$. Vi ser nu att

$$\begin{aligned} 1 &= \int |\psi|^2 dx = c^2 \int_0^a \phi^2(x) dx \\ &= c^2 \int_0^a \sin^2\left(\frac{\pi x}{a}\right) dx \\ &= c^2 \frac{1}{2} \int_0^a \left(1 - \cos\left(\frac{2\pi x}{a}\right)\right) dx \\ &= \frac{c^2}{2} \left[x - \frac{a}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right) \right]_0^a \\ &= \frac{c^2}{2} a, \end{aligned}$$

d.v.s. $c = \sqrt{\frac{2}{a}}$, och den normerade vågfunktionen blir alltså $\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right)$.

Lösning till problem 46. Kom ihåg att volymelementet i sfäriskt polära koordinater är $dx dy dz = r^2 \sin \theta d\theta d\phi dr$. Vi har alltså

$$\begin{aligned} \int \int \int \psi^2 dx dy dz &= 4\pi A^2 \int_0^\infty r^2 e^{-2ar} dr \\ &= \frac{8\pi A^2}{8a^3} = \frac{\pi A^2}{a^3}, \end{aligned}$$

för att funktionen ska vara normerad krävs alltså $\frac{\pi A^2}{a^3} = 1$, d.v.s. $A = \frac{a^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\pi}}$, eller alternativt (om man vill ange ett värde) $1 = \pi A^2 (53 \cdot 10^{-12} m)^3 = \pi A^2 53^3 \cdot 10^{-36} m^3$, d.v.s. $A = \frac{10^{18} m^{\frac{3}{2}}}{53^{\frac{3}{2}} \sqrt{\pi}} \approx 1,46 \cdot 10^{15} m^{\frac{3}{2}}$.

Lösning till problem 47. Låt $\psi(x) = c\phi(x)$ vara den normerade vågfunktionen. Vi börjar med att räkna ut

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \phi^2(x) dx &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x^2}{2L^2}} dx \\ \left\{ t = \frac{x}{L} \right\} &= L \int_{-\infty}^{\infty} e^{-t^2} dt \\ &= L\sqrt{\pi}. \end{aligned}$$

Om vi nu tar $c = \frac{1}{\pi^{\frac{1}{4}} \sqrt{L}}$ så får vi $\int_{-\infty}^{\infty} \psi^2 dx = c^2 \int_{-\infty}^{\infty} \phi^2 dx = 1$. Den normerade vågfunktionen blir alltså

$$\psi(x) = \frac{1}{\pi^{\frac{1}{4}} \sqrt{L}} e^{-\frac{x^2}{2L^2}}.$$

(b) Sannolikheten ges av

$$\begin{aligned} \int_{-L}^L \psi^2 dx &= \frac{1}{\sqrt{\pi L}} \int_{-L}^L e^{-\frac{x^2}{L^2}} dx \\ \left\{ t = \frac{x}{L} \right\} &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-1}^1 e^{-t^2} dt \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^1 e^{-t^2} dt \\ &= \text{Erf}(1), \end{aligned}$$

där "felfunktionen" $\text{Erf}(x)$ definieras av $\text{Erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$. Med hjälp av tabell, miniräknare e.d. får man $\text{Erf}(1) = 0,84$. Sannolikheten att påträffa partikeln i intervallet $-L \leq x \leq L$ är alltså 0,84.

Lösning till problem 48. Den största sannolikheten är där ψ har ett maximum, d.v.s. där $\psi'(x) = 0$. Vi vet

$$\psi'(x) = N \left(1 - x \frac{2x}{2L^2} \right) e^{-\frac{x^2}{2L^2}} = 0$$

om $1 = \frac{x^2}{L^2}$, d.v.s. om $x = \pm L$, och vi ser att om $N \geq 0$ så får vi ett maximum i $x = L$. Det är alltså mest sannolikt att finna partikeln i $x = L$.

Lösning till problem 49. Om vi sätter $\lambda^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$ blir ekvationen $\psi''(x) = -\lambda^2\psi(x)$, med lösningarna $\psi(x) = A \cos(\lambda x) + B \sin(\lambda x)$. Randvillkoren ger

$$\begin{aligned}\psi(L) &= A \cos(\lambda L) + B \sin(\lambda L) = 0, \\ \psi(-L) &= A \cos(\lambda L) - B \sin(\lambda L) = 0,\end{aligned}$$

och alltså kan vi ta $A = 0$ och för att inte bara få lösningen $\psi \equiv 0$ så måste λ väljas så att $\sin(\lambda L) = 0$, d.v.s. vi måste ha att

$$\lambda = \frac{\pi}{L}k, \quad k = 1, 2, \dots$$

(Observera att $k = 0$ endast ger funktionen $\psi \equiv 0$) Dessa tillåtna värden på λ kallas *egenvärden* till ekvationen och de motsvarande lösningarna kallas *egenfunktioner*:

$$\begin{aligned}\lambda_k &= \frac{\pi k}{L} \\ \psi_k(x) &= A_k \sin\left(\frac{\pi k}{L}x\right).\end{aligned}$$

Eftersom vågfunktionerna ska vara normerade så måste A_k uppfylla

$$\begin{aligned}1 &= \int_{-L}^L \psi_k^2(x) dx = A_k^2 \int_{-L}^L \sin^2\left(\frac{\pi k}{L}x\right) dx \\ &= A_k^2 \frac{1}{2} \int_{-L}^L 1 - \cos\left(\frac{2\pi k}{L}x\right) dx \\ &= \frac{A_k^2}{2} \left[x - \frac{L}{2\pi k} \sin\left(\frac{2\pi k}{L}x\right) \right]_{-L}^L \\ &= \frac{A_k^2}{2} (L + L) = LA_k^2,\end{aligned}$$

och alltså så måste $A_k = \frac{1}{\sqrt{L}}$. Vågfunktionerna blir alltså

$$\psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} \sin\left(\frac{\pi k}{L}x\right), \quad k = 1, 2, \dots$$

b) Partikeln med energinivån E_k har sannolikhetstäthetsfunktion ψ_k^2 och det troligaste stället att hitta partikeln på är i en omgivning av en punkt där denna har ett maximum. Vi har

$$\frac{d}{dx} \psi_k^2(x) = \frac{1}{2L} \frac{d}{dx} \left(1 - \cos\left(2\frac{\pi k}{L}x\right) \right) = \frac{\pi k}{L^2} \sin\left(\frac{2\pi k}{L}x\right) = 0$$

om och endast om $\frac{2\pi k}{L}x = j\pi$, $j \in \mathbb{Z} \setminus \{0\}$. Dvs om och endast om $x = \frac{L}{2k}j$, $j \in \mathbb{Z} \setminus \{0\}$. Grundtillståndet har $k = 1$, och vi ser att i intervallet $[-L, L]$ så får vi då två lösningar: $x = \pm \frac{L}{2}$. Det troligaste stället att hitta en partikel i grundtillståndet i är alltså omkring $x = \pm \frac{L}{2}$.

c) Spridningen för partikeln (d.v.s. hur vällokaliserad den är) får vi genom att beräkna variansen motsvarande täthetsfunktionen ψ_k^2 . Vi har

$$\sigma_k^2 = \langle x - \langle x \rangle \rangle^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2,$$

och vi vill således beräkna väntevärdena $\langle x \rangle$ och $\langle x^2 \rangle$. Observera att ψ_k^2 är en jämn funktion och x är udda, och alltså så måste

$$\langle x \rangle = 0.$$

Vi har nu

$$\begin{aligned}
 \langle x^2 \rangle &= \int_{-L}^L x^2 \Psi_k^2(x) dx \\
 &= \frac{1}{L} \int_{-L}^L x^2 \sin^2\left(\frac{\pi k}{L}x\right) dx \\
 &= \frac{1}{2L} \int_{-L}^L x^2 \left(1 - \cos\left(\frac{2\pi k}{L}x\right)\right) dx \\
 &= \frac{1}{2L} \left[\frac{1}{3}x^3 - x^2 \frac{L}{2\pi k} \sin\left(\frac{2\pi k}{L}x\right) \right]_{-L}^L + \frac{1}{2\pi k} \int_{-L}^L x \sin\left(\frac{2\pi k}{L}x\right) dx \\
 &= \frac{L^2}{3} + \frac{1}{2\pi k} \left[-\frac{L}{2\pi k} x \cos\left(\frac{2\pi k}{L}x\right) \right]_{-L}^L + \frac{L}{4\pi^2 k^2} \int_{-L}^L \cos\left(\frac{2\pi k}{L}x\right) dx \\
 &= \frac{L^2}{3} - \frac{L^2}{2\pi^2 k^2} + \frac{L}{4\pi^2 k^2} \left[\sin\left(\frac{2\pi k}{L}x\right) \right]_{-L}^L \\
 &= \frac{L^2}{3} - \frac{L^2}{2\pi^2 k^2}.
 \end{aligned}$$

En partikel med energin E_k har alltså spridning (varians) $\sigma_k^2 = \frac{L^2}{3} - \frac{L^2}{2\pi^2 k^2}$. Vi ser också att då energin blir större ($k \rightarrow \infty$) så får vi $\sigma_k^2 \rightarrow \frac{L^2}{3}$.

Lösning till problem 50. Först ser vi att $\sqrt{\frac{2E}{k}} = \sqrt{\frac{\hbar}{k}} \sqrt{\frac{k}{m}} = \left(\frac{\hbar^2}{mk}\right)^{\frac{1}{4}} = \frac{1}{\alpha}$. Vi måste räkna ut sannolikheten

$$\begin{aligned}
 P_{\text{tunnling}} &= 1 - \int_{x_-}^{x_+} \Psi^2(x) dx \\
 &= 1 - \left(\frac{\alpha^2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\frac{1}{\alpha}}^{\frac{1}{\alpha}} e^{-\alpha^2 x^2} dx \\
 \{y = \alpha x\} &= 1 - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-1}^1 e^{-y^2} dy \\
 &= 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^1 e^{-y^2} dy \\
 &= 1 - \text{Erf}(1) \\
 (\text{tabell}) &\approx 1 - 0,84 = 0,16.
 \end{aligned}$$

Sannolikheten att partikeln tunnlar till ett klassiskt "förbjudet" område är alltså 16%.

Lösning till problem 6.2. a) Första ordningens approximation till grundtillståndets energi ges av

$$\begin{aligned}
 E_1^{(1)} &= \langle H^{(1)} \rangle = \int_0^a \psi_1(x)^2 H_0^{(1)}(x) dx \\
 &= \frac{2}{a} \int_0^a x \sin^2\left(\frac{\pi}{a}x\right) dx \\
 &= \frac{1}{a} \int_0^a x - x \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right) dx \\
 &= \frac{1}{a} \left[\frac{1}{2}x^2 - x \frac{a}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi}{a}x\right) \right]_0^a + \frac{1}{2\pi} \int_0^a \sin\left(\frac{2\pi}{a}x\right) dx \\
 &= \frac{a}{2} + \frac{1}{2\pi} \left[-\frac{a}{2\pi} \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right) \right]_0^a \\
 &= \frac{a}{2} - \frac{a}{4\pi^2}(1-1) \\
 &= \frac{a}{2}.
 \end{aligned}$$

Dvs grundtillståndets energi i första ordningens approximation: $E_1 = E_1^{(0)} + \epsilon \frac{a}{2}$, vilket vi kan skriva som

$$E_1 = -\frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} + \epsilon \frac{a}{2} + O(\epsilon^2)$$

b) Vi kan skriva $\phi_1 \approx \psi_1 + \epsilon \sum_{k=2} a_k \psi_k \approx \psi_1 + \epsilon a_2 \psi_2$, där a_2 beräknas med hjälp av korrelationskoefficienten

$$\begin{aligned}
 H_{12} &= \langle 1 | H_0^{(1)} | 2 \rangle = \int_0^a \psi_1(x) H_0^{(1)}(x) \psi_2(x) dx \\
 &= \frac{2}{a} \int_0^a x \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right) \sin\left(\frac{2\pi}{a}x\right) dx \\
 \left\{ y = \frac{\pi x}{a} \right\} &= \frac{2a}{\pi^2} \int_0^\pi y \sin y \sin 2y dx \\
 &= \frac{4a}{\pi^2} \int_0^\pi y \sin^2 y \cos y dx \\
 &= \frac{4a}{3\pi} [y \sin^3 y]_0^\pi - \frac{4a}{3\pi} \int_0^\pi \sin^3 y dy \\
 &= \frac{a}{3\pi} \int_0^\pi \sin 3y - 3 \sin y dy \\
 &= \frac{a}{3\pi} \left[-\frac{1}{3} \cos 3y + 3 \cos y \right]_0^\pi \\
 &= \frac{a}{3\pi} \left(\frac{1}{3} - 3 + \frac{1}{3} - 3 \right) = -\frac{16a}{9},
 \end{aligned}$$

d.v.s. en approximation till vågfunktionen för grundtillståndet ges av

$$\begin{aligned}\phi_1 &= \psi_1 + \frac{H_{12}}{E_1 - E_2} \psi_2 \\ &= \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right) - \frac{\frac{16a}{9}}{-\frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} + \frac{4\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{2\pi}{a}x\right) \\ &= \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right) - \frac{32a^3 m}{27\pi^2 \hbar^2} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{2\pi}{a}x\right).\end{aligned}$$

Lösning till problem 52. För att räkna ut Rayleighkvoten \mathcal{E} behöver vi beräkna två integraler

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{\infty} \psi H \psi dx &= C^2 \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \psi''(x) + \frac{1}{2} kx^2 \psi(x) \right] dx \\ &= C^2 \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2Ax^2} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} (-2A + 4A^2 x^2) + \frac{k}{2} x^2 \right] dx - 2A \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-2Ax^2} dx \right\} \\ &= C^2 \frac{A\hbar^2}{m} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2Ax^2} dx - C^2 \left(\frac{2A^2 \hbar^2}{m} - \frac{k}{2} \right) \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-2Ax^2} dx \\ &= C^2 \frac{A\hbar^2}{m} \sqrt{\frac{\pi}{2A}} - C^2 \left(\frac{2A^2 \hbar^2}{m} - \frac{k}{2} \right) \left\{ \left[x \frac{-1}{4A} e^{-2Ax^2} \right]_{-\infty}^{\infty} + \frac{1}{4A} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2Ax^2} dx \right\} \\ &= C^2 \frac{A\hbar^2}{m} \sqrt{\frac{\pi}{2A}} - C^2 \left(\frac{2A^2 \hbar^2}{m} - \frac{k}{2} \right) \left\{ \frac{1}{4A} \sqrt{\frac{\pi}{2A}} \right\} \\ &= C^2 \left\{ \sqrt{A} \left(\frac{\hbar^2}{m} \sqrt{\frac{\pi}{8}} \right) + A^{-\frac{3}{2}} \frac{k}{8} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \right\}\end{aligned}$$

och

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^2(x) dx &= C^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2Ax^2} dx \\ &= C^2 \sqrt{\frac{\pi}{2A}}.\end{aligned}$$

Observera att för att integralerna ska konvergera måste $A > 0$. Rayleighkvoten blir nu

$$\mathcal{E} = \frac{\sqrt{A} \left(\frac{\hbar^2}{m} \sqrt{\frac{\pi}{8}} \right) + A^{-\frac{3}{2}} \frac{k}{8} \sqrt{\frac{\pi}{2}}}{\sqrt{\frac{\pi}{2A}}} = A \frac{\hbar^2}{2m} + \frac{k}{8A}$$

och om vi ser detta som en funktion av A som ska minimeras så vill vi beräkna

$$\frac{d\mathcal{E}}{dA} = \frac{\hbar^2}{2m} - \frac{k}{8A^2},$$

och eftersom $\frac{d\mathcal{E}}{dA} = 0$ för $A = \pm \frac{\sqrt{mk}}{2\hbar}$ och vi måste ha $A > 0$ så minimeras \mathcal{E} då $A = \frac{\sqrt{mk}}{2\hbar}$, och den bästa vågfunktionen på formen Ce^{-Ax^2} är alltså

$$\psi(x) = Ce^{-\frac{\sqrt{mk}}{2\hbar} x^2}.$$

För att funktionen ska vara normaliserad måste vi dessutom ha

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^2(x) dx = C^2 \sqrt{\frac{\pi}{2A}}$$

vilket ger

$$C = \left(\frac{2A}{\pi} \right)^{\frac{1}{4}},$$

och om vi låter $2A = \alpha^2$ får vi

$$\psi(x) = \left(\frac{\alpha^2}{\pi} \right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{\alpha^2}{2}x^2},$$

vilket överensstämmer med den angivna funktionen i Problem 50. I detta fall har vi alltså fått fram den sanna vågfunktionen.

Lösning till problem 53. Vi måste först ställa upp och lösa sekulardeterminanten lika med noll. Vi ser först att $H\psi_3 = \frac{\hbar^2}{m}$ och $H\psi_2 = H\psi_1 = 0$, vilket ger $H_{ij} = 0$ för $j \neq 3$, och $H_{i3} = \frac{\hbar^2}{m} \int_0^L \psi_i(x) dx = \frac{\hbar^2}{m} \int_0^L x^{i-1} dx = \frac{\hbar^2}{mi} L^i$. Vi har också

$$\begin{aligned} S_{ij} &= \int_0^L \psi_i \psi_j dx \\ &= \int_0^L x^{i-1} x^{j-1} dx \\ &= \int_0^L x^{i+j-2} dx \\ &= \frac{1}{i+j-1} L^{i+j-1}. \end{aligned}$$

Sekulardeterminanten blir alltså

$$\det(H_{ij} - \mathcal{E}S_{ij}) = \det \begin{pmatrix} \frac{\hbar^2}{m}L - \mathcal{E}L & -\mathcal{E}\frac{L^2}{2} & -\mathcal{E}\frac{L^3}{3} \\ \frac{\hbar^2}{2m}L^2 - \mathcal{E}\frac{L^2}{2} & -\mathcal{E}\frac{L^3}{3} & -\mathcal{E}\frac{L^4}{4} \\ \frac{\hbar^2}{3m}L^3 - \mathcal{E}\frac{L^3}{3} & -\mathcal{E}\frac{L^4}{4} & -\mathcal{E}\frac{L^5}{5} \end{pmatrix},$$

och med hjälp av räkneregler för determinanter (d.v.s. att vi kan bryta ut konstanter från rader/kolumner och vi kan addera multiplar av rader) får vi (bryt först ut $\frac{\hbar^2}{m}$ från första kolumnen)

$$\begin{aligned}
 \det(\mathbf{H}_{ij} - \mathcal{E}\mathbf{S}_{ij}) &= \frac{\hbar^2}{m} \begin{vmatrix} L - \mathcal{E}L & -\mathcal{E}\frac{L^2}{2} & -\mathcal{E}\frac{L^3}{3} \\ \frac{1}{2}L^2 - \mathcal{E}\frac{L^2}{2} & -\mathcal{E}\frac{L^3}{3} & -\mathcal{E}\frac{L^4}{4} \\ \frac{1}{3}L^3 - \mathcal{E}\frac{L^3}{3} & -\mathcal{E}\frac{L^4}{4} & -\mathcal{E}\frac{L^5}{5} \end{vmatrix} \\
 \{ \text{bryt ut } -\mathcal{E} \text{ från kol. 2,3} \} &= \frac{\hbar^2}{m} \mathcal{E}^2 \begin{vmatrix} L - \mathcal{E}L & \frac{L^2}{2} & \frac{L^3}{3} \\ \frac{1}{2}L^2 - \mathcal{E}\frac{L^2}{2} & \frac{L^3}{3} & \frac{L^4}{4} \\ \frac{1}{3}L^3 - \mathcal{E}\frac{L^3}{3} & \frac{L^4}{4} & \frac{L^5}{5} \end{vmatrix} \\
 \{ \text{bryt ut } L^i \text{ från rad nr. } i \} &= \frac{\hbar^2}{m} L^6 \mathcal{E}^2 \begin{vmatrix} 1 - \mathcal{E} & \frac{L}{2} & \frac{L^2}{3} \\ \frac{1}{2} - \mathcal{E}\frac{1}{2} & \frac{L}{3} & \frac{L^2}{4} \\ \frac{1}{3} - \mathcal{E}\frac{1}{3} & \frac{L}{4} & \frac{L^2}{5} \end{vmatrix} \\
 \{ \text{bryt ut } L^{j-1} \text{ från kol. } j \} &= \frac{\hbar^2}{m} L^9 \mathcal{E}^2 \begin{vmatrix} 1 - \mathcal{E} & \frac{1}{2} & \frac{1}{3} \\ \frac{1}{2} - \mathcal{E}\frac{1}{2} & \frac{1}{3} & \frac{1}{4} \\ \frac{1}{3} - \mathcal{E}\frac{1}{3} & \frac{1}{4} & \frac{1}{5} \end{vmatrix} \\
 \{ \text{bryt ut } 1 - \mathcal{E} \text{ från kol. 1} \} &= \frac{\hbar^2}{m} L^9 \mathcal{E}^2 (1 - \mathcal{E}) \begin{vmatrix} 1 & \frac{1}{2} & \frac{1}{3} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{3} & \frac{1}{4} \\ \frac{1}{3} & \frac{1}{4} & \frac{1}{5} \end{vmatrix} \\
 &= \frac{\hbar^2}{m} L^9 \mathcal{E}^2 (1 - \mathcal{E}) \left(1 \begin{vmatrix} \frac{1}{3} & \frac{1}{4} \\ \frac{1}{4} & \frac{1}{5} \end{vmatrix} - \frac{1}{2} \begin{vmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{3} \\ \frac{1}{4} & \frac{1}{5} \end{vmatrix} + \frac{1}{3} \begin{vmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{3} \\ \frac{1}{3} & \frac{1}{4} \end{vmatrix} \right) \\
 &= \frac{\hbar^2}{m} L^9 \mathcal{E}^2 (1 - \mathcal{E}) \left(\left(\frac{1}{15} - \frac{1}{16} \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{10} - \frac{1}{12} \right) + \frac{1}{3} \left(\frac{1}{8} - \frac{1}{9} \right) \right) \\
 &= \frac{\hbar^2}{m} L^9 \mathcal{E}^2 (1 - \mathcal{E}) \left(\frac{1}{240} - \frac{1}{120} + \frac{1}{216} \right) \\
 &= \frac{\hbar^2}{2160m} L^9 \mathcal{E}^2 (1 - \mathcal{E}).
 \end{aligned}$$

De möjliga värdena på \mathcal{E} är alltså 0 och 1, minimum av dessa är 0, och alltså ska $\mathcal{E} = 0$ sättas in i sekularekvationerna, och vi får

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^3 c_i (H_{ik} - \mathcal{E}S_{ik}) &= 0, k = 1, 2, 3 \\ &\Leftrightarrow \\ \sum_{i=1}^3 c_i H_{ik} &= 0, k = 1, 2, 3 \\ &\Leftrightarrow \\ c_1 L + c_2 \frac{L^2}{2} + c_3 \frac{L^3}{3} &= 0 \end{aligned}$$

och om c_2 och c_3 är godtyckliga kan vi välja $c_1 = -c_2 \frac{L}{2} - c_3 \frac{L^2}{3}$. Den bästa vågfunktionen på den ansatta formen är alltså

$$\psi(x) = c_3 \left(x^2 - \frac{L^2}{3} \right) + c_2 \left(x - \frac{L}{2} \right).$$

(Verifiera att med denna funktion så får vi verkligen $\mathcal{E} = 0$.)

Lösning till problem 54. Hückelapproximationen ger $H_{11} = H_{22} = \alpha$, $H_{12} = H_{21} = \beta$ och $S_{11} = S_{22} = 1$, $S_{12} = S_{21} = 0$. Sekulardeterminanten blir

$$\begin{aligned} p(E) = \det(H_{ij} - ES_{ij}) &= \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} \\ &= (\alpha - E)^2 - \beta^2, \end{aligned}$$

och lösningarna till $p(E) = 0$ blir alltså $E = \alpha \pm \beta$. Hückelmetoden ger alltså energinivåerna $E_{\pm} = \alpha \pm \beta$ för några konstanter α , β .

Lösning till problem 55. Vi har fyra stycken atomorbitaler ($2p$) ψ_i , och enligt förenklingarna ovan har vi $S_{ij} = 0$ om $i \neq j$, $S_{ii} = 1$, $i = 1, 2, 3, 4$, och $H_{ii} = \beta$ för $i = 1, 2, 3, 4$ samt $H_{12} = H_{21} = H_{23} = H_{32} = H_{34} = H_{43} = \beta$ och alla andra $H_{ij} = 0$. Nu ser vi att sekulardeterminanten ges av

$$\det(H_{ij} - ES_{ij}) = \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix},$$

och vi kan beräkna denna (enkelt) genom att använda räkneregler för determinanter. Eftersom determinanter kan beräknas genom att "utveckla" dem efter antingen rad eller kolumn är det bra om man kan få en kolumn med endast ett nollskilt element. Vi antar därför att $E \neq \alpha$ (det går snabbt att räkna ut att

determinanten blir β^4 annars och blir då aldrig 0) och adderar $-\frac{\beta}{\alpha-E}$ gånger rad 1 till rad 2:

$$\begin{aligned}
 p(E) = \det(H_{ij} - ES_{ij}) &= \begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & 0 & 0 \\ 0 & \alpha-E - \frac{\beta^2}{\alpha-E} & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha-E \end{vmatrix} \\
 \{ \text{utveckla enligt kol. 1} \} &= (\alpha-E) \begin{vmatrix} \frac{(\alpha-E)^2 - \beta^2}{\alpha-E} & \beta & 0 \\ \beta & \alpha-E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha-E \end{vmatrix} \\
 &= \left((\alpha-E)^2 - \beta^2 \right) \begin{vmatrix} \alpha-E & \beta \\ \beta & \alpha-E \end{vmatrix} - (\alpha-E)\beta \begin{vmatrix} \beta & 0 \\ \beta & \alpha-E \end{vmatrix} \\
 &= \left((\alpha-E)^2 - \beta^2 \right) \left((\alpha-E)^2 - \beta^2 \right) - (\alpha-E)^2 \beta^2 \\
 \{ z = (\alpha-E)^2 \} &= (z - \beta^2)^2 - z\beta^2 \\
 &= z^2 - 3\beta^2 z + \beta^4,
 \end{aligned}$$

och vi kan lösa ekvationen $p(E) = 0$ som en vanlig andragradsekvation i $z = (\alpha-E)^2$:

$$\begin{aligned}
 z &= \frac{3}{2}\beta^2 \pm \sqrt{\frac{9}{4}\beta^4 - \beta^4} \\
 &= \frac{3}{2}\beta^2 \pm \frac{\beta^2}{2}\sqrt{5} \\
 &= \frac{\beta^2}{2} (1 \pm \sqrt{5}),
 \end{aligned}$$

och energinivåerna blir alltså fyra stycken (olika):

$$E = \alpha \pm \frac{\beta^2}{2} (1 \pm \sqrt{5}).$$

Lösning till problem 56. Här ser vi att vi får en lite annorlunda determinant eftersom vi har fler grannar, d.v.s. vi har som vanligt $H_{ii} = \alpha$, $i = 1, \dots, 6$, men förutom att $H_{ii+1} = H_{i+1i} = \beta$ för $i = 1, \dots, 5$ blir även $H_{16} = H_{61} = \beta$ och alla andra $H_{ij} = 0$ (som vanligt). Vi har också (som vanligt) $S_{ii} = 1$ och $S_{ij} = 0$ för $i \neq j$. Använd beteckningen $x = \alpha - E$. Sekulardeterminanten blir alltså

$$p(E) = \begin{vmatrix} x & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & x & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & x & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & x & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & x & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & x \end{vmatrix}$$

och vi använder som vanligt räknereglererna för determinanter för att beräkna denna. Observera att vi får ett sjättegradspolynom i E , så för att kunna lösa ekvationen $p(E) = 0$ måste vi försöka faktorisera så mycket vi kan. För att åstadkomma detta bör man försöka få så många noll-element som möjligt i varje rad (eller kolumn). Vi börjar med att addera -1 gånger rad två till rad 6 och $-\frac{x}{\beta}$ gånger rad 2 till rad 1 (vi vet att

$\beta \neq 0$):

$$p(E) = \begin{vmatrix} 0 & \beta - \frac{x^2}{\beta} & -x & 0 & 0 & \beta \\ \beta & x & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & x & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & x & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & x & \beta \\ 0 & -x & -\beta & 0 & \beta & x \end{vmatrix}$$

{ utveckla efter kol. 1} $(-1)^{1+2}\beta$

$$\begin{vmatrix} \frac{\beta^2 - x^2}{\beta} & -x & 0 & 0 & \beta \\ \beta & x & \beta & 0 & 0 \\ 0 & \beta & x & \beta & 0 \\ 0 & 0 & \beta & x & \beta \\ -x & -\beta & 0 & \beta & x \end{vmatrix}$$

addera nu $-\frac{\beta^2 - x^2}{\beta^2}$ gånger rad 2 till rad 1 och $\frac{x}{\beta}$ gånger rad 2 till rad 5:

$$p(E) = \begin{vmatrix} 0 & \frac{x^3 - 2x\beta^2}{\beta^2} & -\frac{\beta^2 - x^2}{\beta} & 0 & \beta \\ \beta & x & \beta & 0 & 0 \\ 0 & \beta & x & \beta & 0 \\ 0 & 0 & \beta & x & \beta \\ 0 & \frac{x^2 - \beta^2}{\beta} & x & \beta & x \end{vmatrix}$$

$= -(-1)^{1+2}\beta^2$

$$\begin{vmatrix} \frac{x^3 - 2x\beta^2}{\beta^2} & -\frac{\beta^2 - x^2}{\beta} & 0 & \beta \\ \beta & x & \beta & 0 \\ 0 & \beta & x & \beta \\ \frac{x^2 - \beta^2}{\beta} & x & \beta & x \end{vmatrix},$$

addera nu $-\frac{x^2 - \beta^2}{\beta^2}$ gånger rad 2 till rad 4 och $-\frac{x^3 - 2x\beta^2}{\beta^3}$ gånger rad 2 till rad 1:

$$p(E) = \begin{vmatrix} 0 & -\frac{3x^2\beta^2 - x^4 - \beta^4}{\beta^3} & \frac{x(2\beta^2 - x^2)}{\beta^2} & \beta \\ \beta & x & \beta & 0 \\ 0 & \beta & x & \beta \\ 0 & \frac{x(2\beta^2 - x^2)}{\beta^2} & \frac{2\beta^2 - x^2}{\beta} & x \end{vmatrix}$$

$= (-1)^{1+2}\beta^3$

$$\begin{vmatrix} \frac{3x^2\beta^2 - x^4 - \beta^4}{\beta^3} & \frac{x(2\beta^2 - x^2)}{\beta^2} & \beta \\ \beta & x & \beta \\ \frac{x(2\beta^2 - x^2)}{\beta^2} & \frac{2\beta^2 - x^2}{\beta} & x \end{vmatrix}.$$

Addera nu $-\frac{3x^2\beta^2 - x^4 - \beta^4}{\beta^4}$ gånger rad 2 till rad 1 och $-\frac{2x\beta^2 - x^3}{\beta^3}$ gånger rad 2 till rad 3:

$$\begin{aligned}
 p(E) &= -\beta^3 \begin{vmatrix} 0 & \frac{3x\beta^4 + x^5 - 4x^3\beta^2}{\beta^4} & \frac{2\beta^4 + x^4 - 3\beta^2x^2}{\beta^3} \\ \beta & x & \beta \\ 0 & \frac{2\beta^4 + x^4 - 3x^2\beta^2}{\beta^3} & \frac{x(x^2 - \beta^2)}{\beta^2} \end{vmatrix} \\
 &= -(-1)^{1+2}\beta^4 \begin{vmatrix} x(x^4 + 3\beta^4 - 4x^2\beta^2) & 2\beta^4 + x^4 - 3\beta^2x^2 \\ \frac{\beta^4}{2\beta^4 + x^4 - 3x^2\beta^2} & \frac{\beta^3}{x(x^2 - \beta^2)} \end{vmatrix} \\
 &= \beta^{-2} \left[x^2(3\beta^4 + x^4 - 4x^2\beta^2)(x^2 - \beta^2) - (2\beta^4 + x^4 - 3\beta^2x^2)^2 \right] \\
 &= \beta^{-2} \left[x^2(3\beta^2 - x^2)(\beta^2 - x^2)(x^2 - \beta^2) - (\beta^2 - x^2)^2(2\beta^2 - x^2)^2 \right] \\
 &= -\beta^{-2}(x^2 - \beta^2)^2 \left[x^2(3\beta^2 - x^2) + (2\beta^2 - x^2)^2 \right] \\
 &= -\beta^{-2}(x^2 - \beta^2)^2 [3x^2\beta^2 - x^4 + 4\beta^4 + x^4 - 4x^2\beta^2] \\
 &= -\beta^{-2}(x^2 - \beta^2)^2 [4\beta^4 - x^2\beta^2] \\
 &= (x^2 - \beta^2)^2 (x^2 - 4\beta^2)
 \end{aligned}$$

från vilket vi ser att $p(x) = 0$ har de sex lösningarna $x = \pm\beta, \pm\beta$ och $\pm 2\beta$. Och energinivåerna för bensen är alltså $E = \alpha \pm \beta$ (dubbla) samt $E = \alpha \pm 2\beta$. (Observera att med hjälp av grupp teori kan man reducera de ovanstående beräkningarna väsentligt).

Lösning till problem 57. b) Om vi har ett provserie $\{X_k\}_{k=1}^N$ ges medelvärdet av

$$m = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N X_k,$$

och spridningen kan sedan mätas med hjälp av "samplingsvariansen":

$$s^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{k=1}^N (X_k - m)^2.$$

För våt korv är medelvärdet $m_1 = 73,5\mu\text{g}$, och för torr korv $m_2 = 155,35\mu\text{g}$. Och samplingsvarianserna blir $s_1 = 13,9\mu\text{g}$ samt $s_2 = 25,7\mu\text{g}$. Den största spridningen är alltså för torkad korv.

Lösning till problem 58. Vi antar att provserien kan betraktas som slumpmässiga, oberoende, Poisson-fördelade. Nullhypotesen H_0 är att alla fördelningar har samma väntevärde η . För att förenkla räkningar delar vi alla siffror med 100. Medelvärdet av stickproven blir då $m = \frac{1}{4}(46 + 51 + 37 + 42) = 44$ och variansen är $s^2 = \frac{1}{3}(2^2 + 7^2 + 7^2 + 2^2) = \frac{1}{3}(106) = 35,33$. För likafördelade poissonvariabler borde $m = s^2$, frågan är hur signifikant avvikelser från detta är. Ett χ^2 test ger

$$\frac{\sum (y_j - m)^2}{\sigma^2} = \frac{106}{m} = \frac{106}{44} = 2,4,$$

vilket med 3 frihetsgrader ej är signifikant vid 5% felrisk (ty $2,4 < 7,81$). Observera dock att valet av modellen här är tveksam vid så få mätningar.

Lösning till problem 59. Låt X beteckna den stokastiska variabel som motsvarar den aktuella provtagningen, denna kan då anses vara normalfördelad med medelvärde $m = 51,2 \mu\text{g/ml}$ och standardavvikelse $\sigma = 1,5 \mu\text{g/ml}$. Om vi låter $Y = \frac{X - m}{\sigma}$ så är denna variabel alltså normalfördelad med medelvärde 0 och standardavvikelse 1. Sannolikheten att $X \leq 47,0$ kan nu skrivas om som

$$P(X \leq 47,0) = P\left(\frac{X - m}{\sigma} \leq \frac{47,0 - m}{\sigma}\right) = P(Y \leq -2,8).$$

Och $P(Y \leq -2,8)$ kan nu beräknas antingen från en tabell, eller numeriskt med hjälp av definitionen

$$P(Y \leq -2,8) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{-2,8} e^{-y^2/2} dy.$$

gör man detta så får man $P(Y \leq -2,8) = 0,26\%$. Sannolikheten att man blir frikänd är alltså $0,26\%$.

Lösning till problem 60. Låt $\{X_k\}_{k=1}^4$ och $\{Y_k\}_{k=1}^4$ beteckna de två mätserierna. Vi betraktar mätserierna som slumpvisa, oberoende urval ur varsin fördelning. Den första mätserien har medelvärde $m_1 = 0,1925$ och den andra har $m_2 = 0,1725$. Den totala standardavvikelsen ges av

$$s^2 = \frac{\sum(X_k - m_1)^2 + \sum(Y_k - m_2)^2}{8 - 2} = 0,0005916$$

vilket ger $s = 0,0243$. Vår nullhypotes H_0 är att båda testerna ger samma resultat, d.v.s. att de bakomliggande fördelningarna för X_k och Y_k har samma (teoretiska) medelvärde $(\eta_X - \eta_Y)_0 = 0$. Vi betraktar den stokastiska variabeln $Z = \bar{X}_k - \bar{Y}_k$ (skillnaden mellan medelvärdena), och vi vill veta sannolikheten för att $Z > 0$. En uppskattning av variansen för Z fås av

$$s^2 \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{4}\right) = \frac{s^2}{2},$$

och

$$\frac{s}{\sqrt{2}}$$

är en uppskattning av felet för Z . Vi vet nu att variabeln

$$t = \frac{(\bar{X} - \bar{Y}) - (\eta_X - \eta_Y)}{s/\sqrt{2}}$$

är fördelad enligt t-fördelningen, och sannolikheten för att $t > t_0$, där

$$t_0 = \frac{(\bar{X} - \bar{Y}) - (\eta_X - \eta_Y)_0}{s/\sqrt{2}} = \frac{0,02}{0,0172} = 1,1628$$

ges av $P(t \geq t_0) = P(t \geq 1,1628) > 0,1$. Vi kan alltså inte förkasta nullhypotesen med en signifikansnivå på (minst) 10% .

Då den andra mätserien har mindre spridning så bör det andra testet (jonkromatografi) användas.

Lösning till problem 61. Vi antar att bakteriehalten i sjöarna är i genomsnitt λ/l för alla sjöar. I detta fall ska proven var Poissonfördelade med väntevärde proportionellt mot provets volym. Notera att det är de uppmätta antalen bakterier som ska användas, d.v.s. $y_j =$ antal bakterier i prov nr. j . $\{y_j\} = \{171, 113, 83, 195, 95\}$, och vi ska utföra ett χ^2 -test med $\mu_1 = \mu_4 = 2\lambda$, $\mu_2 = \mu_3 = \mu_5 = \lambda$, och vi uppskattar λ med $\frac{1}{7} \sum y_j = 93,86$. Ett χ^2 test ger parametern

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^5 \frac{(y_j - \mu_j)^2}{\mu_j} &= \frac{(171 - 187,71)^2}{187,71} + \frac{(113 - 93,86)^2}{93,86} + \frac{(83 - 93,86)^2}{93,86} + \frac{(195 - 187,71)^2}{187,71} + \frac{(95 - 93,86)^2}{93,86} \\ &= 6,94, \end{aligned}$$

och om man tittar i en tabell över χ^2 -fördelningen med 4 frihetsgrader ser vi att 6,94 ej är signifikant vid 5% nivån ($6,94 < 9,49$).