

Tentamen KFKA05 Molekylära drivkrafter 1: Termodynamik, 24 oktober 2017

Tillåtna hjälpmedel: Miniräknare (med tillhörande handbok), utdelat formelblad med tabellsamling samt SI Chemical Data och TEFYMA eller motsvarande.

Alla beräkningar skall utföras så noggrant som möjligt utifrån de förutsättningar som ges i uppgiften och tillgängliga data i tabellsamling. Slutsatser skall motiveras samt approximationer och beräkningar redovisas. Tag för vana att alltid göra en rimlighetsbedömning.

För godkänt krävs att totala poängantalet på tentamen och eventuell inlämningsuppgift är minst 30.

1. Aminosyran prolin kan förekomma i två konformationer, *cis* och *trans*. Vid rumstemperatur är ungefär 15% av alla prolin i *cis*-formen.
Beräkna bidraget till den molära entropin från *cis*/*trans*-isomeriseringen för en flexibel peptid som innehåller 4 stycken prolinamiosyror. Du får anta att de bägge aminosyrorernas konformation är helt oberoende av varandra. (6 p)
2. I en behållare finns 2,7 liter syrgas vid trycket 1 bar och temperaturen 298 K. Med hjälp av en rörlig kolv kan gasen komprimeras. Du vill komprimera gasen till 25 bar vid konstant temperatur.
 - (a) Hur stort är det minimala arbete som åtgår för att komprimera gasen om du antar att gasen beter sig idealt?
 - (b) Vad blir entropiändringen i uppgift (a)?
 - (c) Om du utför kompressionen i verkligheten får du en annan slutvolym eftersom syrgasmolekylerna attraherar varandra. Blir den verkliga volymen högre eller lägre än när du antog ideal gas? Motivera svaret. (6 p)
3. Betrakta en adiabatisk reversibel kompression av valfritt ämne.
 - (a) Vad är dS för en sådan kompression?
 - (b) Visa att för en sådan kompression gäller
$$\frac{C_p}{T} dT = V \alpha dp$$
 - (c) Vad blir temperaturen om flytande etanol vid 298 K utsätts för en reversibel och adiabatisk tryckökning på 10 atm? Redovisa vilka antaganden du gör för att lösa uppgiften. (6 p)
4. (a) Antag att du tillverkat ett mycket tunt (någon eller några atomer tjockt) kvadratisk guldskikt med sidan 50 Å. Elektronerna i detta skikt rör sig i princip obehindrat vilket gör att de approximativt kan betraktas som elektroner i en tvådimensionell låda med oändligt höga potentialväggar.
Beräkna degenerationsgrad och energier för de 2 lägsta energierna för en sådan elektron.
 - (b) Beräkna kvoten mellan hur stor andel av elektronerna som har dessa bägge energier vid 298 K. (6 p)

5. Ingångstemperaturen för ångan i en ångturbin för t.ex. elproduktion är typiskt 560°C och kylningen sker ofta vid ca 30°C . Hur mycket värme (t.ex. från förbränning av gas eller kärnreaktioner i ett kärnkraftverk) åtgår minst för att producera 1 TWh energi i en sådan turbin?

(6 p)

6. Du lägger en isbit (starttemperatur -20°C) i en termosmugg med vatten (starttemperatur 15°C). För enkelhets skull antas systemet (vatten + is) vara helt isolerat från omgivningen. Isbiten kommer nu att smälta tills dess att hela systemet har samma temperatur. Avgör för vart och ett av följande påstående om det är sant eller falskt.

Du behöver inte motivera; felaktig motivering kan ge avdrag. Du får 1 poäng per rätt svar och $-0,6$ poäng per fel eller icke angivet svar. Totalpoängen avrundas till närmaste heltal. Du kan inte få mindre än 0 poäng totalt.

- (a) Entropin för den mängd som ursprungligen var is har ökat.
- (b) Entropin för det som ursprungligen var flytande har ökat.
- (c) Entropin för hela systemet har ökat.
- (d) Inre energin för det som ursprungligen var is har ökat.
- (e) Inre energin för hela systemet har ökat.
- (f) Trycket i systemet har ökat.

(6 p)

7. I ett experiment mättes ångtrycket av metanol vid några temperaturer:

$T / ^{\circ}\text{C}$	9,00	22,0	33,0	42,0	51,0
p / mbar	73,6	129,6	254,5	409,3	572,8

- (a) Beskriv ett sätt att utföra detta experiment och ange vilken mätutrustning som behövs. Rita gärna en bild som illustrerar försöksupställningen.
- (b) Beräkna ångbildningsentalpin för metanol ur dessa data.
- (c) Beräkna ångtrycket för metanol vid 37°C ur dessa data.

(6 p)

8. Svaveltrioxid ($\text{SO}_3(\text{g})$) är en av de största orsakerna till surt regn. Den bildas ur svaveldioxid (SO_2) och syrgas genom en jämviktsreaktion.

- (a) Skriv en balanserad reaktionsformel för reaktionen.
- (b) Antag att du i en reaktor håller partialtrycket syre konstant till 100 Pa och inför viss mängd $\text{SO}_2(\text{g})$. Vilken temperatur behöver reaktorn hålla för att partialtrycken av SO_3 och SO_2 skall vara lika?

Du kan ansätta att $\Delta_r C_p^{\ominus} \approx 0$. För svaveltrioxid är $\Delta_f H^{\ominus} = -395,77 \text{ kJ/mol}$ och $\Delta_f S^{\ominus} = 256,77 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ vid 25°C .

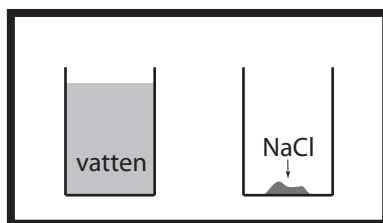
(6 p)

9. Beräkna translations- och rotationsbidraget till $S_m^{\ominus}$ och $C_{p,m}^{\ominus}$ för $\text{Cl}_2(\text{g})$ vid 298 K med statistisk termodynamik.

Jämför sedan med de experimentella värdena och uppskatta med hjälp av dessa vibrationsbidragen till bäge storheterna.

(6 p)

10. Nedan visas en bägare med 50 g vatten och en med 3 g NaCl som placerats inuti en sluten behållare med volymen 10 liter vid 100°C. Figuren föreställer systemet innan jämvikt börjat ställa in sig. Bilden är inte skalenlig ("bilden är endast en illustration", som det, aningen tautologiskt, förr alltid stod i Sibas TV-annonser).



- (a) Rita en ny bild som visar hur innehållet i bägarna ser ut vid jämvikt vid 100°C. NaCl har ett helt försumbart ångtryck. Var noga med att visa var det finns vätska och var det finns ånga.
- (b) Beräkna ångtrycket av vatten inuti behållaren vid jämvikt under antagandet att mängden vatten i gasfas är försumbart jämfört med mängden i vätskefas. Redovisa även dina övriga approximationer.
- (c) Beräkna ångtrycket av vatten inuti behållaren vid jämvikt om hänsyn tas till att mängden vatten i gasfas inte är försumbart jämfört med mängden i vätskefas. Redovisa även dina övriga approximationer.

(6 p)

Lösningar Tentamen KFKA05, 24 oktober 2017

OBS! Det kan ännu finnas felräkningar i nedanstående lösningar!

1. Den statistiska definitionen av entropi ger

$$S = -R(0,15 \ln 0,15 + 0,85 \ln 0,85) = 3,51 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

per aminosyra. Eftersom det var fyra aminosyror blir totala

$$S_{\text{peptid}} = 14,06 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Alternativ lösning: Ovanstående är det enklaste sättet att lösa uppgiften på. Ganska många krånglade till det lite och försökte istället summera över sannolikheterna för att hela peptiden har en viss konformation (t.ex. CTCC, CTTC, ...). För att det skall bli rätt då måste man först beräkna sannolikheterna för att en sekvens har k stycken cis, $p_k = 0,15^k \cdot 0,85^{4-k}$. Det finns $W_k = 4!/(k!(4-k)!)$ olika sätt att skapa en sådan sekvens (t.ex. kan en cis placeras på fyra olika ställen så att det finns 4 sätt att skapa peptiden med en cis, där vart och ett av sätten har sannolikheten p_1). Vi får följande tabell

k	p_k	W_k
0	0,522	1
1	0,0921	4
2	0,0163	6
3	0,0029	4
4	0,0005	1

Notera att $\sum_k p_k < 1$ men att $\sum_k W_k \cdot p_k = 1$.

Den statistiska definitionen av entropi ger sedan

$$S_{\text{peptid}} = -R \sum_{k=0}^4 W_k \cdot p_k \ln p_k = 14,06 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Notera att denna summa löper från $k = 0$ till $k = 5$ men att den egentligen innehåller $1 + 4 + 6 + 4 + 1 = 16$ termer (16 olika peptidsekvenser) eftersom varje term $p_k \ln p_k$ upprepas W_k gånger i summan.

En lärdom av detta är att det ofta finns ett enkelt och ett krångligt sätt att lösa samma problem på.

2. Antalet mol gas är $n = 0,109$ (ideala gaslagen). Slutvolymen beräknas med hjälp av ideala gaslagen till $0,109 \text{ dm}^3$. Det ger

- (a) det reversibla arbetet (en reversibel process är den mest effektiva, dvs den som kräver minst arbete. Hade det varit en expansion, dvs det omvända, så hade den reversibla vägen gett störst arbete.)

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = -nRT \ln \frac{0,109}{2,7} = 869 \text{ J}$$

(b) och entropiändringen (ty $dq = -dw$ här, eftersom $dU = 0$),

$$\Delta S = nR \ln \frac{0,109}{2,7} = -2,91 \text{ J K}^{-1}.$$

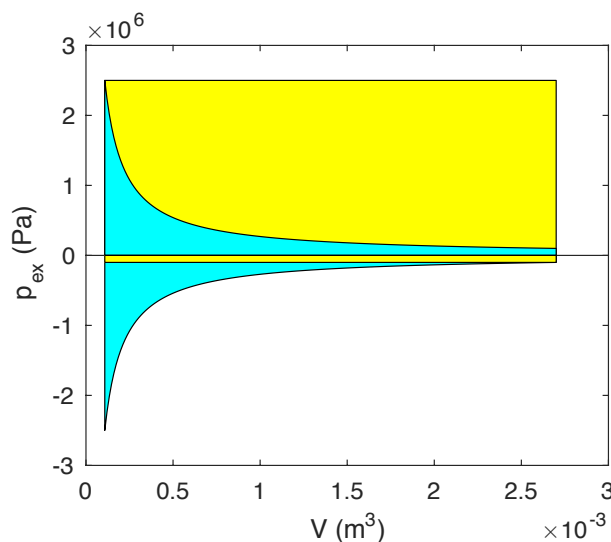
(c) För en icke-ideal gas skulle slutvolymen bli lägre, eftersom man behöver minska volymen mer än för en ideal gas för att få samma tryck (molekylerna dras till varandra).

Utökad förklaring: Ganska många fel gjordes nog pga av orden "minimala arbete" i frågeformuleringen. Hade frågan istället gällt det arbetet för den "reversibla kompressionen" mellan de bägge trycken hade det antagligen gått betydligt bättre. Orsaken är nog att vi är vana vid att tänka att reversibel process ger maximalt arbete, men då åsyftas hur mycket arbete man kan få ut ur ett system (vid expansion), inte hur mycket man behöver stoppa in för att få processen att gå åt andra hållet (kompression).

I figuren nedan visas fyra olika integraler av trycket. De gula rektangelarna visar det irreversibla arbetet som åtgår för att *komprimera* från 1 bar till 25 bar med det konstanta yttre trycket av $p_{\text{ex}} = 25 \text{ bar}$ ($w > 0$) samt det irreversibla arbetet som utförs då gasen expanderar igen irreversibelt från 25 bar till 1 bar mot $p_{\text{ex}} = 1 \text{ bar}$ ($w < 0$). Ganska många som försökte sig på en irreversibel kompression använde $p_{\text{ex}} = 1 \text{ bar}$ men ett så lågt tryck kan ju inte komprimera förbi 1 bar.

De magentafärgade ytorna visar arbetet för den reversibla kompressionen (och expansionen) mellan de bägge volymerna. Arbetet som krävs för den reversibla kompressionen är $w = 869 \text{ J}$, därför att vi integrerar $dw = -p dV$ från 2,7 liter och för den reversibla expansionen $w = 869 \text{ J}$, därför att vi integrerar $dw = -p dV$ till 2,7 liter.

Från figuren kan man se att om man först komprimerar och sedan expanderar reversibelt så kommer totala arbetet att bli noll. Men, om man först komprimerar irreversibelt (med ett högt p_{ex} , övre gula rektangeln) och sedan expanderar irreversibelt (mot ett lågt p_{ex} , nedre gula rektangeln) så kommer väldigt mycket energi att förloras i processen som värme till omgivningen ($w > 0$ så att $q_{\text{omg}} = -q = w > 0$).



3. För adiabatisk reversibla kompressioner är $dS = 0$. Differentialen för $S(p, T)$ ger sedan

$$\frac{C_p}{T} dT = \frac{V + C_p \cdot \mu_{JT}}{T} dp$$

som tillsammans med $\mu_{JT} = (V/C_p) \cdot (T\alpha - 1)$ visar den sökta relationen.

Under antagandena att C_p , V_m och α inte beror på tryck och temperatur integrerar relationen till

$$C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = V_m \alpha \cdot \Delta p$$

Med $C_{p,m} = 111,46 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\alpha = 11,4 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, $V_m = M/\rho = 5,83 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ fås $T_2 = 298,18 \text{ K}$, dvs en mycket liten temperaturökning.

4. (a) För partikeln i lådan i två dimensioner med $L_x = L_y = L$ är energierna

$$\varepsilon = \frac{h^2}{8mL^2} \cdot (n_x^2 + n_y^2)$$

Lägsta energinivån är $n_x = n_y = 1$ med energin $\varepsilon_1 = 4,82 \cdot 10^{-21} \text{ J}$, med $g_1 = 1$. Den andra energinivån är $(n_x = 1, n_y = 2)$ samt $(n_x = 2, n_y = 1)$, som bägge har energin $\varepsilon_2 = 1,20 \cdot 10^{-20} \text{ J}$. Eftersom det finns två sådana energier är den energin tvåfalt degenererad ($g_2 = 2$).

- (b) Energiskillnaden är $7,23 \cdot 10^{-20} \text{ J}$, så att Boltzmanns fördelningslag ger till sist $p(\varepsilon_2)/p(\varepsilon_1) = 0,34$.

5. Här har vi att $w = 1 \text{ TWh}$. Första huvudsatsen säger $|q_c| + |w| = |q_h|$. Andra huvudsatsen är

$$\frac{|q_c|}{T_c} - \frac{|q_h|}{T_h} \geq 0$$

Vi söker $|q_h|$ och löser därför ut $|q_c|$:

$$|q_c| \geq |q_h| \cdot \frac{T_c}{T_h}$$

Insättning i första huvudsatsen ger

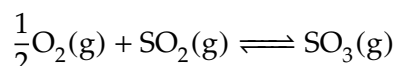
$$|q_h| \geq |q_h| \cdot \frac{T_c}{T_h} + |w|$$

ur vilket vi löser ut

$$|q_h| \geq \frac{|w|}{1 - T_c/T_h} = 1,6 \text{ TWh}$$

6. (a) Sant (då is smälter ökar S)
 (b) Falskt (då temperaturen sjunker minskar S).
 (c) Sant (processen är spontan)
 (d) Sant (då is smälter ökar dess inre energi, det går åt värme för smältningen)

- (e) Falskt (systemet är isolerat)
- (f) Falskt (om termosen inte är helt fylld med vätska kommer ångtrycket över vätskan att minska då T minskar. Om den är fylld till bredden med vätska minskar volymen då isen smälter, så trycket sjunker då också).
7. Ett sådant experimentet utfördes i ångbildningslabben, så se den.
 Linjär regression av $\ln p$ mot $1/T$ ger $\Delta_{\text{vap}}H = 38,4 \text{ kJ mol}^{-1}$. I det linjära samband du får kan du sätta in $1/T = 1/(37 + 273,15) \text{ K}^{-1}$ och beräkna $p = 306 \text{ mbar}$.
8. En balanserad reaktionsformel är



Med de givna data och data i tabellsamlingen beräknas $\Delta_r H^\circ(298) = -98,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ och $\Delta_r S^\circ(298) = -94,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Enligt uppgiften var $p_{\text{O}_2} = 100 \cdot 10^{-5} \text{ bar}$ och vi krävde $p_{\text{SO}_3}/p_{\text{SO}_2} = 1$. Alltså söker vi den temperatur där jämviktskonstanten är

$$K = \frac{p_{\text{SO}_3}/p^\circ}{(p_{\text{O}_2}/p^\circ)^{1/2} p_{\text{SO}_2}/p^\circ} = \frac{1}{(p_{\text{O}_2}/p^\circ)^{1/2}} = 1/\sqrt{100 \cdot 10^{-5}} = 31,62$$

Eftersom $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = -RT \ln K$ kan temperaturen beräknas till $T = 806,1 \text{ K}$.

9. Vid 1 bar (p°) är molära volymen $V_m = 0,02478 \text{ m}^3$. Massan för en klormolekyl är $m = 1,178 \cdot 10^{-25} \text{ kg}$. Med hjälp att detta beräknas de Broglievolymer till $\Lambda^3 = 1,732 \cdot 10^{-33} \text{ m}^3$ och $q_{\text{trans}} = 1,430 \cdot 10^{31}$.

För Cl_2 är $\theta_{\text{rot}} = 0,346 \text{ K}$ vilket ger $q_{\text{rot}} = 430,6$.

Innan vi beräknar S° är det enklast att beräkna ΔU° . Eftersom vi bara skulle ha translations- och rotationsbidragen får vi $\Delta U^\circ = 3RT/2 + 2RT/2 = 5RT/2$. Därmed är $C_{p,m}^\circ = (\partial(\Delta U^\circ)/\partial T)_V + R = 5R/2 + R = 29,10 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Translationsbidraget till entropin är, inklusive permutationsdelen $\mathcal{N}_A!$

$$\begin{aligned} S_{\text{m,trans}}^\circ &= k_B \ln Q_{\text{trans}} + \frac{\Delta U_{\text{m,trans}}^\circ}{T} \\ &= k_B \mathcal{N}_A (\ln q_{\text{trans}} - \ln \mathcal{N}_A + 1) + \frac{\Delta U_{\text{m,trans}}^\circ}{T} \\ &= R (\ln q_{\text{trans}} - \ln \mathcal{N}_A + 1) + \frac{3R}{2} \\ &= 149,52 + \frac{3R}{2} = 161,99 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Rotationsbidraget till entropin är

$$\begin{aligned} S_{\text{m,rot}}^\circ &= k_B \ln Q_{\text{rot}} + \frac{\Delta U_{\text{m,rot}}^\circ}{T} \\ &= k_B \mathcal{N}_A \ln q_{\text{rot}} + \frac{\Delta U_{\text{m,rot}}^\circ}{T} = R \ln q_{\text{rot}} + \frac{2R}{2} \\ &= 50,43 + \frac{2R}{2} = 58,74 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

så att totala entropin (utan vibration) är $220,74 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

I tabellen finner vi $S_m^\ominus = 223,07 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ så att vibrationbidraget är ca $2,33 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. På samma sätt uppskattas vibrationsbidraget till värmekapaciteten till $4,81 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

10. Eftersom vattnet får lägre kemisk potential då det blandas med saltet kommer allt (förutom det som hamnar i ångfas) vatten att förflyttas (via ångfasen) från den fyllda bägaren till bägaren till höger, där det bildas en vatten-saltblandning.

Ångtrycket vid jämvikt uppskattas nu med Raoult's lag. Molbråket vatten är

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}/M_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{H}_2\text{O}}/M_{\text{H}_2\text{O}} + 2m_{\text{NaCl}}/M_{\text{NaCl}}} = 0,96433$$

Raoult's lag ger sedan att $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,964 \text{ atm} = 97,7 \cdot 10^3 \text{ Pa}$.

Ovanstående räkning blir något felaktig därför att molbråket vatten i lösningen egentligen är något lägre (en del vatten befinner ju sig i gasform). Vid jämvikt måste trycket i gasfasen som beräknas med ideala gaslagen och ångtrycket som beräknas med Raoult's lag vara lika. Om ångans volym approximeras till $V = 10 \text{ liter}$ får vi alltså

$$\frac{n_g RT}{V} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}} - n_g}{n_{\text{H}_2\text{O}} - n_g + 2n_{\text{NaCl}}} \cdot 101325$$

där n_g är antalet mol vatten i gasfas och kvoten i högerledet är molbråket vatten i vätskan då n_g mol vatten lämnat den för att hamna i gasfasen. Vi löser ut $n_g = 0,31 \text{ mol}$ (t.ex. med Solver), vilket i sin tur (från ideala gaslagen) ger $p_{\text{H}_2\text{O}} = 97,3 \cdot 10^3 \text{ Pa}$. Resultatet av den första beräkningen var alltså ganska bra (det är ganska lite vatten som hamnar i gasfasen jämfört med hur mycket som är kvar).

I bägge beräkningarna har vi antagit att blandningen är ideal.