

Tentamen KFKA05 Molekylära drivkrafter 1: Termodynamik, 2018-10-29

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

Godkänt-del A (endast svar): max 14 poäng.

Godkänt-del B (motiveringar krävs): max 26 poäng.¹

Högrebetygs-del C: max 36 poäng.

För godkänt krävs 32 poäng (av 40) på del A+B. 30 på denna tenta.

Högre betyg avgörs av den sammanlagda poängen på del A+B+C.

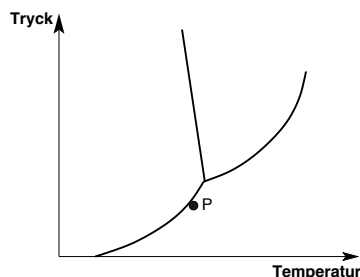
Anonymkod:

Personlig identifierare:

Godkänt-del A (uppgift 1–9)

På denna del krävs endast svar. Svara direkt på provbladet. 1 poäng per uppgift om inget annat anges. Vissa flervalsuppgifter kan ha flera rätta svarsalternativ men antalet poäng på en flervalsuppgift anger INTE antalet rätta svarsalternativ. Felaktiga svar kan ge poängavdrag på den uppgiften (det lönar sig inte att "helgardera").

1. Märk ut trippelpunkten och kritiska punkten i fasdiagrammet för vatten nedan.
(Diagrammet är inte skalenligt.)



2. Vilken av följande är den första förändring som sker i systemet om man utgår från punkten P och tillsätter mer vattenmolekyler vid konstant volym och temperatur?

☐ vätska bildas ☐ is bildas ☐ trycket sjunker

3. Antag att du har en stel vattenflaska med lite flytande vatten. Hur förändras jämviktspartialtrycket av vattenånga i flaskan om du fyller på med ytterligare lite vatten vid konstant temperatur?

☐ det sjunker ☐ det är oförändrat ☐ det stiger

4. Fyll i de utelämnade orden så att följande mening blir korrekt:

Vid irreversibel adiabatisk expansion (volymsökning) av en ideal gas mellan två volymer, kommer den slutliga temperaturen att bli _____ än vid motsvarande reversibla expansion därför att gasen utför ett arbete $|w|$ som är _____ än $|w_{\text{rev}}|$ så att gasens kinetiska energi blir _____ än för den reversibla expansionen.

¹Pga ett misstag har denna tenta 24 p max på B-delen.

5. För en viss molekyl fann man energiskillnaden 20 kJ mol^{-1} mellan två energinivåer. Vid jämvikt vid 298 K befanns populationerna vara $p_1 = 0,988$ och $p_2 = 0,012$. Av följande tre uppsättningar degenerationsgrader är det endast en som ger ovanstående fördelning. Vilken?

	g_1	g_2
☐	1	1
☐	1	40
☐	40	1

6. Tänk dig att du blandar $1,0 \text{ kg}$ krossad is med temperaturen -10°C med $1,0 \text{ kg}$ flytande vatten med temperaturen 10°C i en termiskt isolerad behållare vid konstant tryck 1 atm (tänk att en mycket lätt rörlig kolv vilar på systemet). Vad har hänt med S för de olika vattenmängderna då jämvikt ställt in sig?

vattenmängd	S minskar	S konstant	S ökar
den som var is	☐	☐	☐
den som var flytande	☐	☐	☐
hela mängden	☐	☐	☐

(2 p)

7. Tänk dig samma process som i föregående uppgift. Vad har hänt med H för de olika vattenmängderna då jämvikt ställt in sig?

vattenmängd	H minskar	H konstant	H ökar
den som var is	☐	☐	☐
den som var flytande	☐	☐	☐
hela mängden	☐	☐	☐

(2 p)

8. Vilket eller vilka av följande påståenden är alltid sant för en spontan process i ett system vid konstant volym och temperatur?

- ☐ $\Delta S = 0$.
- ☐ $q = \Delta U$.
- ☐ Entropin ökar.
- ☐ Inre energin minskar.
- ☐ Helmholtz energi minskar.
- ☐ Entalpin minskar.

(2 p)

9. Förklara följande ord genom att dra streck mellan ordet och rätt förklaring.

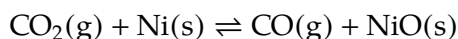
adiabatisk	☐	☐	$dS_{\text{tot}} = 0$
isochor	☐	☐	$q = 0$
isobar	☐	☐	konstant tryck
isoterm	☐	☐	$w = 0$ och $q = 0$
isolerat	☐	☐	konstant temperatur
reversibel	☐	☐	konstant volym

(3 p)

Godkänt-del B (uppgift 10–16)

På denna del ska slutsatser motiveras och beräkningar redovisas. Tag för vana att alltid göra en rimlighetsbedömning.

10. Beräkna entropin per mol molekyler över fördelningen mellan energierna i uppgift 5. (2 p)
11. Beräkna $C_{p,m}^\ominus$ för ideal HCl-gas vid 298 K med statistisk mekanik. (2 p)
12. Beräkna entropiändringen för 3,0 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ då det värms från 298 K, förångas och når sluttemperaturen 400 K. Du får ansätta att värmekapaciteterna är temperaturoberoende. (4 p)
13. 3,0 mol ideal $\text{N}_2(\text{g})$ expanderade reversibelt och adiabatiskt från 300 K och volymen 5,0 liter till volymen V . Därvid sjönk gasens temperatur till 260 K. Beräkna slutvolymen V . (5 p)
14. Beräkna frekvensen hos den foton som behövs för att excitera HCl(g) mellan grundvibrationstillståndet $v = 0$ och vibrationstillståndet $v = 1$. (3 p)
15. Varm CO_2 blåses igenom ett långt nickelrör. I röret kan koldioxiden reagera med nickelytan och bilda koloxid samt nickeloxid enligt följande:



För reaktionen gäller att $\Delta_r H^\ominus = 43,28 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}$ och $\Delta_r S^\ominus = -7,95 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ vid 298 K men att de får ansättas vara temperaturoberoende.

Beräkna partialtrycket $\text{CO}(\text{g})$ då jämvikt ställt in sig vid 650 K och totaltrycket $\text{CO}(\text{g})$ och $\text{CO}_2(\text{g})$ är 2,0 bar. (4 p)

16. Vid en mätning av ångtrycket över kolsyreis ($\text{CO}_2(\text{s})$) som funktion av temperaturen uppmättes följande:

T/K	180	185	190	195	200	205
$p_{\text{CO}_2}/\text{atm}$	0,307	0,497	0,722	1,02	1,54	2,17

Beräkna koldioxids sublimeringsentalpi från dessa data. (4 p)

Högrebetyg-del C (uppg 17–22)

Denna del behöver göras för att uppnå betygen 4 eller 5. *Observera* att det normalt endast ges delpoäng för lösningar som kommit ett stort steg närmare det efterfrågade resultatet, och då endast om studenten kan motivera hur en framkomlig väg ser ut. Alla slutsatser skall motiveras och antaganden och beräkningar redovisas. Tag för vana att alltid göra en rimlighetsbedömning.

17. Vi återgår till uppgift 6 i del A. Avgör vilket aggregationstillstånd den slutliga blandningen får (is, vätska eller en blandning av bägge) och beräkna ΔH , ΔS och ΔS_{tot} för processen. (6 p)

18. Skriv upp en termodynamisk cykel som medger beräkning av $\Delta_{\text{vap}}H$ och $\Delta_{\text{vap}}S$ för etanol vid en annan temperatur än den normala kokpunkten. Använd sedan denna för att beräkna bägge storheterna vid 380 K.

Visa även att förångningsprocessen vid denna temperatur är irreversibel genom att beräkna ΔS_{tot} . (6 p)

19. Beräkna entalpiändringen i 1,0 mol koltetraklorid vid en temperaturhöjning på 20 K och tryckhöjning på 40 atm från 298 K och 1,0 atm. (6 p)

20. I uppgift 15 beräknade du jämviktstrycket p_{CO_2} för reaktionen. Vi skall nu undersöka hur noggrann denna beräkning var genom att också ta hänsyn till de termodynamiska storheternas temperaturberoende. Förutom uppgifterna i uppgift 15 är $C_{p,m} = 26,07 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ för Ni(s), $44,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ för NiO(s) och

$$26,86 + 6,97 \cdot 10^{-3}T - 8,20 \cdot 10^{-7}T^2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ för CO(g)}$$

$$26,00 + 43,50 \cdot 10^{-3}T - 148,3 \cdot 10^{-7}T^2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ för CO}_2\text{(g)}$$

Beräkna nu partialtrycket CO(g) vid 650 K. (6 p)

21. Aktivitetsfaktorerna för etanol (E) och bensen (B) i en etanol–bensen-lösning kan beskrivas ganska väl med ekvationerna:

$$\ln \gamma_E = A_{EB} \cdot \left(\frac{A_{BE}x_B}{A_{EB}x_E + A_{BE}x_B} \right)^2$$

$$\ln \gamma_B = A_{BE} \cdot \left(\frac{A_{EB}x_E}{A_{EB}x_E + A_{BE}x_B} \right)^2$$

med konstanterna $A_{EB} = 1,8570$ och $A_{BE} = 1,4785$. Dessa ekvationer kallas van Laars modell för aktivitetsfaktorer och dyker upp i kursen separationsprocesser.

- (a) Uppvisar systemet etanol–bensen en hög- eller lågkokande azeotrop?

- (b) Ta fram ett uttryck som relaterar Henrys konstant för bensen upplöst i etanol till konstanten A_{BE} och p_B^* (ångtrycket över ren bensen) samt beräkna k_H vid 298 K med detta uttryck. (6 p)

22. Nyttja q_{el} för att beräkna det elektroniska bidraget till $C_{V,m}^\ominus$ för NO(g) vid 298 K. (6 p)

Lösningar Tentamen KFKA05, 2018-10-29

OBS! Det kan finnas felräkningar i nedanstående lösningar!

Godkänt-del A (uppgift 1–9)

Av tentamenskonstruktionstaktiska skäl ges inga svar för denna del, förutom enstaka kommentarer på någon uppgift.

8. Ganska många valde att kryssa "entropin ökar" vilket är ett felaktigt påstående eftersom man med ordet "entropi" endast syftar på systemets entropi (vilket tentamenskonstruktören tänkte sig). Vid rättningen av tentan gjordes dock inga poängavdrag för studenter som valt detta alternativ eftersom det finns möjlighet att studenten tänkte "entropin = totala entropin". Att man alltid syftar på systemets entropi om man inte säger något annat är dock en konvention som använts genomgående under kursen, så tentarättaren var kanske onödigt "snäll" här.

Godkänt-del B (uppgift 10–16)

10. Med populationerna i uppgift 5 är

$$S = -R(p_1 \ln p_1 + p_2 \ln p_2) = 0,540 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

11. Tre translationsfrihetsgrader bidrar med $3R/2$ och två rotationsfrihetsgrader med $2R/2$ till $C_{V,m}$. Eftersom $298 \ll \theta_{\text{vib}}$ är vibrationsbidraget nära noll. Alltså har vi

$$C_{p,m} = C_{V,m} + R = \frac{3R}{2} + \frac{2R}{2} + R = \frac{7R}{2} = 29,10 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Observera att man på G-nivå inte behöver krångla till det mer än såhär (dvs inga derivator av q_{vib} för att reda ut vibrationsbidraget krävs). Det räcker att förstå i vilka gränser vibrationsbidraget behöver tas med eller inte.

12. Eftersom $dS = (C_p/T) dT$ vid konstant tryck har vi

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{298}^{373,15} C_p(l) dT + 3\Delta_{\text{vap}}S(373,15) + \int_{373,15}^{400} C_p(g) dT \\ &= 3 \cdot \left(C_{p,m}(l) \frac{373,15}{298} + \frac{\Delta_{\text{vap}}H(373,15)}{373,15} + C_{p,m}(g) \frac{400}{373,15} \right) \\ &= 3 \cdot (16,95 + 108,95 + 2,33) = 3 \cdot 128,24 = 384,71 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

Observera att relationen $\Delta_{\text{vap}}S = \Delta_{\text{vap}}H/T$ endast gäller vid den normala kokpunkten eftersom det är där fasövergången sker reversibelt. Man måste alltså integrera över vätskan fram till kokpunkten och över gasen från kokpunkten.

Några nyttjade skillnaden i S mellan vätskan och gasen vid 298 K och integrerade sedan endast över gasen. Detta är egentligen mindre exakt eftersom $C_p(g)$ är tämligen temperaturberoende i verkligheten.

Under givna förutsättningar i uppgiften tilläts dock denna lösning också, dvs

$$\Delta S = 3\Delta_{\text{vap}}S(298) + \int_{298,15}^{400} C_p(g) dT = 386 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

ansågs alltså vara en korrekt lösning. Däremot är

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{298}^{373,15} C_p(g) dT + 3\Delta_{\text{vap}}S(298) + \int_{373,15}^{400} C_p(g) dT \\ &= 415 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

inte en korrekt lösning eftersom ångbildningsentropin tas vid fel temperatur (den varierar kraftigt med temperaturen eftersom gasen och vätskan har olika värmekapaciteter). De som försökte sig på denna variant fick någon poängs avdrag.

13. För adiabatisk reversibel expansion av ideal gas gäller både $dU = C_V dT$ och $dU = dw = -p dV$ så att vi efter insättning av ideala gaslagen får

$$\frac{C_V}{T} dT = -\frac{nR}{V} dV \quad (1)$$

varur följer med integration, för temperaturoberoende $C_V = (29,125 - R) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ för $\text{N}_2(\text{g})$

$$nC_{V,m} \ln \frac{260}{300} = -nR \ln \frac{V}{5,0 \text{ liter}}$$

Vi noterar att antalet mol tar ut varandra och kan enkelt lösa ut (gärna med Solver om man är lite matematiskt osäker) $V = 7,15 \text{ liter}$.

Eftersom vi fick gasens sluttemperatur förleddes några att först räkna ut ändringen i inre energi $\Delta U = C_V \Delta T$. Detta kan man göra men man har ingen större nytta av det i uppgiften. Sedan tänkte dessa studenter nyttja $dw = -p dV = (nRT/V) dV$ vid den konstanta temperaturen 260 K och beräkna V från $w = \Delta U$. Detta fungerar tyvärr inte eftersom w inte blir samma längs den adiabatiska reversibla vägen och vägen "först temperaturändring vid konstant V " och "sedan volymsändring vid konstant T ". $w = \Delta U$ endast längs den adiabatiska vägen!

Lärdomen av detta bör vara att alltid söka likheten (1) så fort man läser "kodorden" *adiabatisk reversibel expansion*.

14. $\theta_{\text{vib}} = 4302 \text{ K}$, vilket ger energiskillnaden $\Delta \varepsilon = 1k_B \theta_{\text{vib}} - 0k_B \theta_{\text{vib}} = k_B \theta_{\text{vib}}$. Fotonens energi är $E_{\text{foton}} = h\nu$ så från villkoret $\Delta \varepsilon = E_{\text{foton}}$ fås frekvensen

$$\nu = \frac{k_B \theta_{\text{vib}}}{h} = 8,96 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$$

15. $\Delta_r G^\ominus$ vid 650 K är $\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus = 48,4 \text{ kJ mol}^{-1}$, så att $K = 1,28 \cdot 10^4$. Eftersom totaltrycket är 2 bar är jämviktskonstanten

$$K = \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} = \frac{p_{\text{CO}}}{2 - p_{\text{CO}}}$$

så att vi kan lösa ut $p_{\text{CO}} = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ bar}$.

16. Integration av Clausius–Clapeyrons ekvation ger

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{\Delta_{\text{sub}}H}{R} \cdot \frac{1}{T} + -\frac{\Delta_{\text{sub}}H}{R} \cdot \frac{1}{T_0}$$

så att om vi plottar $\ln p$ mot $1/T$ är lutningen $a = -\Delta_{\text{sub}}H/R$. Vi gör detta och får lutningen $a = -2,85 \cdot 10^3 \text{ K}$ så att $\Delta_{\text{sub}}H = -a \cdot R = 23,7 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Högrebetyg-del C (uppg 18–23)

17. Det är lika mycket is som flytande vatten: $n = (1000 \text{ g})/(18,015 \text{ g/mol}) = 55,51 \text{ mol}$. Bägge mängderna har samma temperaturskillnad relativt smältpunkten. Eftersom is har betydligt lägre C_p än flytande vatten kommer det ändå att åtgå mindre värme för att värma isen än vad den flytande mängden avger vid kylning. Alltså kommer temperaturen i den flytande vattnet inte att ha nått 0°C innan isen gör det. Den termiska energi som är kvar i vattnet kommer att åtgå för att delvis smälta kvarvarande is. Alltså blir blandningen en blandning mellan is och flytande vatten, som håller 0°C .

Man kan alltså beskriva processen som följande: hela ismängden har ökat sin temperatur från -10°C till 0°C , hela vattenmängden har minskat sin temperatur från 10°C till 0°C och en del av isen har smält.

Eftersom processen sker vid konstant p gäller att $q = \Delta H$. Dessutom skedde den adiabatiskt, så att $q = 0$, dvs $\Delta H = 0$. Detta kan vi nu utnyttja för att klura ut entalpiändringen för den mängd is som smälte:

$$\begin{aligned}\Delta H = 0 &= C_p(s) \cdot 10 - C_p(l) \cdot 10 + \Delta_{\text{sm}}H \\ &= 37,65n \cdot 10 - 75,37n \cdot 10 + \Delta_{\text{sm}}H\end{aligned}$$

Vi får $\Delta_{\text{sm}}H = 20,94 \text{ kJ}$ (detta är nu smältentalpin för den mängd is som smälter, inte per mol). Eftersom detta är mindre än den totala smältentalpin för hela ismängden har vi nu också säkerställt att vi tänkte rätt från början, dvs att vi får en blandning av is och flytande vatten.

Nu återstår att beräkna ΔS :

$$\Delta S = C_p(s) \cdot \ln \frac{273,15}{263,15} + C_p(l) \cdot \ln \frac{273,15}{283,15} + \frac{\Delta_{\text{sm}}H}{273,15} = 4,17 \text{ J K}^{-1}$$

där den sista termen är smältentropin. Eftersom $\Delta_{\text{omg}}S = 0$ (adiabatisk process är även $\Delta_{\text{tot}}S = 4,17 \text{ J K}^{-1}$).

Att $\Delta_{\text{tot}}S > 0$ betyder att processen sker spontant men det visste vi ju redan.

18. Vi har

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{vap}}H(380) &= H_g(380) - H_l(380) \\ &= H_g(T_{\text{kp}}) + \int_{T_{\text{kp}}}^{380} C_{p,g} dT - H_l(T_{\text{kp}}) - \int_{T_{\text{kp}}}^{380} C_{p,l} dT \\ &= \Delta_{\text{vap}}H(T_{\text{kp}}) + \int_{T_{\text{kp}}}^{380} C_{p,g} - C_{p,l} dT\end{aligned}$$

Insättning av ångbildningsentalpier, värmekapaciteter och normala kokpunkten $T_{\text{kp}} = 351,1 \text{ K}$ från tabellsamlingen ger $\Delta_{\text{vap}}H(T_{\text{kp}}) = 37,25 \text{ kJ mol}^{-1}$, vilket är något lägre än $38,56 \text{ kJ mol}^{-1}$ vid T_{kp} .

Observera nu att $\Delta_{\text{vap}}S(380) \neq \Delta_{\text{vap}}H(380)/380$. Detta beror på att direkt förångning vid 380 K inte är en reversibel process. ΔS måste alltid räknas längs en reversibel väg! Alltså måste vi, även för S , göra:

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{vap}}S(380) &= S_g(380) - S_l(380) = \Delta_{\text{vap}}S(T_{\text{kp}}) + \int_{T_{\text{kp}}}^{380} \frac{C_{p,g} - C_{p,l}}{T} dT \\ &= \frac{\Delta_{\text{vap}}H(T_{\text{kp}})}{T_{\text{kp}}} + (C_{p,g} - C_{p,l}) \cdot \ln \frac{380}{T_{\text{kp}}} = 106,11 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1},\end{aligned}$$

För att finna totala entropiändringen måste vi även beräkna ΔS_{omg} . Eftersom omgivningen avger värme reversibelt har vi

$$\Delta S_{\text{omg}}(380) = -\frac{\Delta H_{\text{omg}}(380)}{380} = -98,02 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Till sist får vi $\Delta S_{\text{tot}} = 8,09 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} > 0$, så förångningen sker irreversibelt vid temperaturer över kokpunkten (vilket vi ju visste från början).

19. Vi nyttjar

$$dH = C_p dT - C_p \mu_{JT} dp = C_p dT - V \cdot (T\alpha - 1) dp$$

Eftersom H är en tillståndsfunktion kan vi dela in processen i två steg: (1) en temperaturändring från 298 K till 318 K vid konstant tryck 1 atm och sedan (2) en tryckhöjning med 40 atm från 1 atm vid konstant temperatur 318 K.

För att underlätta räkningen ansätter vi att $C_{p,m}$ är temperaturoberoende (vid 1 atm) och får genom integration av första termen (steg 1)

$$\Delta_T H = 2635 \text{ J mol}^{-1}$$

Den andra termen integreras (steg 2) vid den nya temperaturen 318 K, där vi har $C_{p,m} \mu_{JT} = V_m \cdot (T\alpha - 1) = -5,60 \cdot 10^{-5} \text{ J Pa}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ från data i tabellsamlingen, så att vi får

$$\Delta_p H = 236,9 \text{ J mol}^{-1}$$

Här har vi ansatt att $V_m \cdot (T\alpha - 1)$ är tryckoberoende och att molära volymen inte ändrats i seg 1, dvs vid temperaturändringen 298 till 318 K.

Totala entalpiändringen är därför $2,86 \text{ kJ mol}^{-1}$ och domineras helt av temperaturändringen. Detta svar gav full poäng om man tydligt angav vilka approximationer som görs.

Utvikning: Ett fel man gör här är att V_m naturligtvis beror på både temperaturen och trycket. Den ökar mellan 298 och 318 K (steg 1) men minskar sedan igen med ökat tryck (integrationen i steg 2). De två ändringarna bör alltså delvis ta ut varandra. Därför blir det troligen

ett större fel att bara göra den ena approximationen (t.ex. samma V_m vid 298 K som vid 318 K) jämfört med att göra bägge!

Vi beräknar först volymen V_m vid 318 K genom att nyttja $dV = V\alpha dT$. Vi får då $V_m(318, 1 \text{ atm}) = 9,89 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. Därefter använder vi $dV = -\kappa V dp$ för att ta fram ett yttryck för hur V_m ändras med trycket:

$$V_m(318, p) = V_m(318, 1 \text{ atm})e^{-\kappa(p-1 \text{ atm})}$$

Därmed får vi differentialen för entalpins tryckberoende vid 318 K:

$$dH = -V_m(318, 1 \text{ atm})e^{-\kappa(p-1 \text{ atm})} \cdot (318\alpha - 1)dp$$

och integration ger $\Delta_p H = 236,3 \text{ J mol}^{-1}$, vilket är nästan identiskt med den mer approximativa lösningen ovan.

20. Genom att nyttja $\Delta_r H^\circ(650) = \Delta_r H^\circ(298) + \int_{298}^{650} \Delta_r C_p dT$ och $\Delta_r S^\circ(650) = \Delta_r S^\circ(298) + \int_{298}^{650} \Delta_r C_p/T dT$ fås $\Delta_r H^\circ(650) = 45,07 \text{ kJ mol}^{-1}$ och $\Delta_r S^\circ(650) = -3,57 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Detta ger i sin tur $\Delta_r G^\circ(650) = 47,44 \text{ kJ mol}^{-1}$ och $K = 1,54 \cdot 10^{-4}$.

Som i uppgift 15 beräknas sedan $p_{\text{CO}} = 3,08 \cdot 10^{-4} \text{ bar}$. Det blir alltså nästan samma partialtryck vid den noggrannare beräkningen.

21. (a) Eftersom både $\ln \gamma_E$ och $\ln \gamma_B$ är större än noll är både $\gamma_E > 1$ och $\gamma_B > 1$ och systemet har en lågkokande azeotrop.
(b) Vi vet att $p_B = x_B \gamma_B p_B^*$ och att vid små molbråk gäller $p_B = x_B k_H$. Därför är Henrys konstant

$$k_H = \lim_{x_B \rightarrow 0} \gamma_B p_B^*$$

Vi söker därför värdet på γ_B för små x_B . Den andra ekvationen ger $\ln \gamma_B \rightarrow A_{BE}$ då $x_B \rightarrow 0$. Alltså är $\gamma_B = e^{A_{BE}}$ för små molbråk, och Henrys konstant är

$$k_H = e^{A_{BE}} p_B^*$$

Till sist behövs p_B^* vid 298 K. Denna beräknas med Clausius–Clapeyrons ekvation till $14,6 \text{ kPa} = 0,144 \text{ atm}$, så att $k_H = 0,920 \text{ atm} = 93,2 \text{ kPa}$.

22. För NO(g) gäller $\theta_{\text{el},1} = 179 \text{ K}$ och $\theta_{\text{el},2} = 61700 \text{ K}$. Alltså räcker det att ta med de två första termerna i q_{el} :

$$q_{\text{el}} = 2 + 2e^{-\theta_{\text{el}}/T}$$

där de bägge 2:orna är degenerationsgraderna för grundtillståndet och det första elektronexciterade tillståndet. För att beräkna C_V behövs derivatan

$$\left(\frac{\partial \ln q_{\text{el}}}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{q_{\text{el}}} \left(\frac{\partial q_{\text{el}}}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T^2} \cdot \frac{2\theta_{\text{el}} e^{-\theta_{\text{el}}/T}}{2 + 2e^{-\theta_{\text{el}}/T}}$$

Nu kan vi använda

$$C_{V,el,m} = k_B \cdot \frac{\partial}{\partial T} \left(T^2 \left(\frac{\partial \ln Q_{el}}{\partial T} \right)_V \right)_V = k_B \mathcal{N}_A \cdot \frac{\partial}{\partial T} \left(T^2 \left(\frac{\partial \ln q_{el}}{\partial T} \right)_V \right)_V \\ = R \cdot \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\theta_{el} e^{-\theta_{el}/T}}{1 + e^{-\theta_{el}/T}} \right)_V$$

Man kan förstås ta den nya derivatan analytiskt men det enklaste är att använda nDeriv i räknaren vilket ger 0,0825 så att $C_{V,el,m} = 0,686 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Utvikning: Eftersom det är så stort avstånd mellan de elektroniska nivåerna kommer det elektroniska bidraget att ha ett maximum (under 100 K), sjunka till nästan noll och sedan inte börja stiga igen förrän vid extremt höga temperaturer. Det är alltså så att det elektroniska bidraget för NO(g) *minskar* med temperaturen vid alla normala temperaturer. Se figuren nedan.

