

Tentamen KFKA05 Molekylära drivkrafter 1: Termodynamik, 2019-10-28

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

Godkänt-del A (endast svar): max 16 poäng.

Godkänt-del B (motiveringar krävs): max 24 poäng.

Högrebetygs-del C: max 36 poäng.

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

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

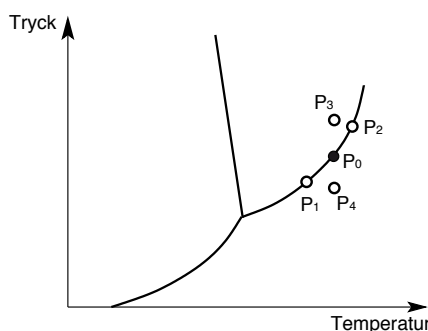
Anonymkod:

Personlig identifierare:

Godkänt-del A (uppgift 1–7)

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 (var alltså lite försiktig med att "helgardera").

1. Märk ut områdena (g), (s) och (l) i fasdiagrammet nedan.
(Diagrammet är inte skalenligt.)



2. Fasdiagrammet visar ett ämne för vilket (ρ = densitet)

☐ $\rho(s) > \rho(l)$ ☐ $\rho(s) < \rho(l)$ ☐ $\rho(s) = \rho(l)$

3. Du skapar ett system i jämvikt i punkten P_0 genom att en stel flaska fylls så att hälften av ämnet befinner sig i den ena fasen och hälften i den andra. Trycket i flaskan är i denna punkt högre än trycket utanför flaskan. Därefter öppnar du hastigt en ventil i flaskans topp så att lite av innehållet strömmar ut.

Efter att ventilen stängts återgår systemet till jämvikt. Vilken av punkterna P_0 – P_4 beskriver därefter systemet bäst om ...

- (a) jämvikten nås under adiabatiska förhållanden?

☐ P_0 ☐ P_1 ☐ P_2 ☐ P_3 ☐ P_4

- (b) jämvikten nås under isoterma förhållanden?

☐ P_0 ☐ P_1 ☐ P_2 ☐ P_3 ☐ P_4

(2 p)

4. Ringa in det ord av alternativen med **fet stil** så att följande blir korrekt:

”Om de **attraktiva / repulsiva** krafterna mellan molekylerna i en verklig gas dominerar kommer temperaturen att öka **mer / mindre** vid en reversibel adiabatisk kompression mellan två volymer jämfört med samma kompression för motsvarande ideala gas. Kompressionen av den verkliga gasen kommer också att kräva **mindre / mer / lika stort** arbete.”

(2 p)

5. För en viss disubstituerad etanmolekyl beräknade kvantkemister att gauche-konfigurationen hade 8 kJ mol^{-1} högre energi än trans-konfigurationen. Ändå fann man i experiment att bägge konformationerna var lika populära vid 298 K. Vad kan du säkert dra för slutsats från detta?

☐ $g_{\text{gauche}} > g_{\text{trans}}$ ☐ $g_{\text{gauche}} < g_{\text{trans}}$ ☐ $g_{\text{gauche}} = g_{\text{trans}}$

6. Du sänker ned ett hett kopparblock i flytande vatten, varvid vattnet värms. Hela systemet hålls vid konstant tryck och termiskt isolerat. Vad gäller för de termodynamiska storheterna nedan då systemet når jämvikt?

	minskar	konstant	ökar
S för Cu(s)	☐	☐	☐
S för H_2O	☐	☐	☐
S för Cu(s) + H_2O	☐	☐	☐
H för Cu(s)	☐	☐	☐
H för H_2O	☐	☐	☐
H för Cu(s) + H_2O	☐	☐	☐

(4 p)

7. Ange för vart och ett av följande påståenden om det är sant eller falskt.

Tre rätta kryss ger 1 p, fyra ger 2 p och så vidare.

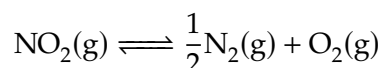
sant	falskt	
☐	☐	S ökar för alla spontana processer i isolerade system.
☐	☐	En sockerlag har lägre kokpunkt än rent vatten.
☐	☐	$\gamma \rightarrow 1$ då koncentrationen $\rightarrow 0$ om standardtillståndet är 1 M idealt utspädd lösning.
☐	☐	Värmetillförsel ($q > 0$) vid konstant tryck leder alltid till temperaturökning.
☐	☐	Isoterm blandning av två olika ideala gaser med lika tryck leder alltid till att S ökar.
☐	☐	Alla molekyler i en ideal gas ansätts ha samma hastighet.
☐	☐	I en exoterm reaktion är alltid $\Delta_r G^\ominus < 0$.

(5 p)

Godkänt-del B (uppgift 8–14)

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

8. Beräkna populationskvoten mellan de bägge energinivåerna i uppgift 5 vid 350 K. (2 p)
9. Beräkna molekylära tillståndssumman för ideal I_2 -gas vid 400,0 K och volymen $33,26 \text{ dm}^3$ (vilket är molära volymen vid $p^\ominus$). (4 p)
10. Beräkna, så noggrannt som möjligt, entalpiändringen för $4,0 \text{ mol O}_2(\text{g})$ då den värms från 298 K till 1000 K under konstant tryck. (3 p)
11. Beräkna hur varm luften i en cykelpump (starttemperatur 20°C) blir då den komprimeras 10 ggr (volymen minskas alltså till en tiondel).
Du får anta att kompressionen sker "lagom" snabbt så att den kan betraktas som adiabatisk och reversibel samt att C_p är konstant. Ansätt att luften består av 22 mol% ideal syrgas och 78 mol% ideal kvävgas. (4 p)
12. Beräkna hur mycket volymen ökar för flytande etanol vid uppvärmning från 293 K till 350 K vid konstant tryck. Ange svaret i procent. (3 p)
13. Beräkna maximala arbetet som kan fås vid förbränning av 1,0 kg oktan vid konstant tryck i en förbränningsmotor som arbetar vid 2200°C och levererar avgaserna vid 600°C .
Förbränningsentalpin är $-5,4 \text{ MJ/mol}$ vid de aktuella förhållandena och oktan har molmassan $114,2 \text{ g/mol}$ (3 p)
14. En av reaktionerna som sker i en avgaskatalysator i en bil är



Katalysatorn arbetar typiskt vid en temperatur av ca 600°C .

I ett experiment mättes därför jämviktskonstanten för reaktionen vid några temperaturer runt 600°C :

$T / ^\circ\text{C}$	505	540	610	660	710
$K / 10^5$	3,43	2,91	1,92	1,59	1,44

Beräkna, ur dessa data, $\Delta_r H^\ominus$ och $\Delta_r S^\ominus$ för reaktionen i temperaturintervallet.

Beräkna även molbråket $\text{NO}_2(\text{g})$ då jämvikt råder vid 600°C och $1,0 \text{ atm}$ totaltryck (= lufttrycket). Ansätt att luft är 22 mol% syrgas och 78 mol% kvävgas. (5 p)

Högrebetyg-del C (uppg 15–20)

Denna del behöver göras för att uppnå betygen 4 eller 5. *Observera* att det normalt endast ges delpoäng för lösningar som innebär ett tydligt 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.

15. Beräkna fryspunkten hos en vattenlösning med 5,0 vikts% KCl. (6 p)

16. Visa att dF är lika med dw_{rev} vid konstant temperatur.

(Det är av denna anledning som F också ofta kallas A , dvs "Arbeit" eller Arbetsfunktionen). (6 p)

17. Vi ska nu arbeta vidare med resultatet i uppgift 12. Du får anta att kompressibiliteten är konstant.

(a) Beräkna vilket tryck (utöver atmosfärstrycket) som behövs för att isotermt (vid 350 K) komprimera etanol till den volym den hade vid 293 K och 1,0 atm.

(b) Beräkna vilket arbete som krävs för att reversibelt åstadkomma förändringen i (a) för 1,0 kg etanol. (6 p)

18. Vad är koncentrationen (uttryckt i molbråk) av bensen i vatten vid 25 °C då vattnet är mättat med bensen (dvs vad är maximala lösligheten)?

Ledning: Vid jämvikt står både bensen som inte löst sig i vattnet och bensen som har löst sig i vattnet i jämvikt med en gemensam ångfas. (6 p)

19. Genom att mäta volymen, V , av ett prov som innehåller 2,00 kg vatten och olika mängder glykol erhålls följande samband

$$V/(\text{cm}^3) = 2004,42 + 54,053 \cdot n + 0,0115 \cdot n^2$$

där n är antalet mol glykol i provet.

Beräkna partiella molära volymen för glykol och vatten i en 6,00 molal glykollösning. (molal = mol/kg lösningsmedel) (6 p)

20. Beräkna $S_m^\ominus$ för $\text{I}_2(\text{g})$ vid 400,0 K med hjälp av statistisk mekanik. Glöm inte att du redan kommit en bit på väg i uppgift 9. (6 p)

Lösningar Tentamen KFKA05, 2019-10-28

OBS! Det kan finnas felräkningar i nedanstående lösningar!

Godkänt-del A (uppgift 1–7)

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

3. Påfallande många har svarat P_4 på delfråga (b), dvs dessa tror att trycket minskar. Men, det är ju fortfarande jämvikt mellan vätska och gas och endast lite av gasen som strömmade ut. Alltså kommer, under isoterma förhållanden, ångtrycket att återställas och systemet hamnar än en gång i P_0 .
4. Om de attraktiva krafterna dominerar kommer en del potentiell energi att frigöras då molekylerna kommer närmare varandra. Denna potentiella energi blir kinetisk energi (ty adiabatisk gräns) och därmed fås en ytterligare temperaturökning. Denna del var den som de flesta hade problem med.

7.

sant	falskt
X	Värmetillförsel ($q > 0$) vid konstant tryck leder alltid till temperaturökning. Om det sker en fasövergång, t.ex. $s \rightarrow l$, så ökar inte T .
X	Alla molekyler i en ideal gas ansätts ha samma hastighet. Försök att undvika hitta på egna approximationer! Approximationen för ideal gas är att det inte finns några interaktioner samt att molekylerna har helt försumbar storlek, inget annat. Vi har under kursen konstaterat ganska många gånger att hastigheterna mycket väl kan vara olika. Vi har t.ex. beräknat sannolikheten för en viss kinetisk energi mha Boltzmanns fördelningslag.
X	I en exoterm reaktion är alltid $\Delta_r G^\ominus < 0$. Förvånansvärt många verkar inte veta att exoterm betyder $\Delta_r H^\ominus < 0$.

Godkänt-del B (uppgift 8–14)

I de flesta fall ges endast numeriska värden på någon mellanräkning samt svar. Vanliga fel som studenter gjort under tentan kan också kommenteras.

8. Kvoten $g_{\text{gauche}}/g_{\text{trans}} = 25,2$ beräknas från informationen i uppgift 5. Sedan $p_{\text{gauche}}/p_{\text{trans}} = 1,62$ vid 350 K beräknas.
9. De Broglie-volymen är $1,645 \cdot 10^{-34} \text{ m}^3$ så att $q_{\text{trans}} = 2,022 \cdot 10^{32}$. $q_{\text{rot}} = 3717,5$ och $q_{\text{vib}} = 1,862$. Eftersom $q_{\text{el}} = 1$ fås därmed $q = 1,400 \cdot 10^{36}$.
Vanligaste felen är nog, tyvärr, att man glömt att SI-enheten för molmassa är kg/mol (inte g/mol) och/eller att man glömt att det är massan är för en molekyl, dvs $m = M/N_A$, som används vid beräkningen av de Broglie-volymen.

10. Integrering över $C_{p,m}$ ger $\Delta H = 22,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, dvs $\Delta H = 90,2 \text{ kJ}$ för 4 mol.
11. $C_{V,m} = 0,22 \cdot C_{p,m}(\text{O}_2) + 0,78 \cdot C_{p,m}(\text{N}_2) - R = 20,861 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.
Integrering över $-p dV = C_V dT$ ger sedan $T = 734 \text{ K}$.
12. Integrering över $dV = \alpha V dT$ ger en volymsökning på 6,6%.
13. $q_H = 5,4 \text{ MJ} \cdot 1000/114,2 = 47,3 \text{ MJ}$. Detta ger $w = 30,6 \text{ MJ}$ (dvs verkningsgraden 65%).
14. Linjär passning till $\ln K$ mot $1/T$ ger lutningen $3410,3 \text{ K}$ och interceptet $8,357$. Det ger $\Delta_r H^\ominus = -28,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ och $\Delta_r S^\ominus = 69,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.
Jämviktskonstanten är

$$K = \frac{(p_{\text{N}_2}/p^\ominus)^{1/2} \cdot (p_{\text{O}_2}/p^\ominus)}{(p_{\text{NO}_2}/p^\ominus)}$$

Vid 600°C ger det linjära sambandet som bestämdes ovan att $K = 2,12 \cdot 10^5$ vilket i sin tur ger $p_{\text{NO}_2} = 9,36 \cdot 10^{-7} \text{ bar}$ vid totaltrycket $1,0 \text{ atm}$ så att molbråket är $x_{\text{NO}_2} = 9,2 \cdot 10^{-7}$.

De vanligaste lite onödiga felen i denna uppgiften var att glömma faktorn $\cdot 10^5$ på K -värdena (ger rätt $\Delta_r H^\ominus$ men fel $\Delta_r S^\ominus$) och/eller att räkna i $^\circ\text{C}$ istället för Kelvin (då blir alla värden fel).

Högrebetyg-del C (uppg 18–23)

15. $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,9752$ ger den nya fryspunkten $270,6 \text{ K}$, dvs $-2,6^\circ\text{C}$.
16. Se kursboken eller föreläsningarna. Man visar resultatet genom att differentiera F och sedan nyttja första huvudsatsen samt $dS = dq_{\text{rev}}/T$ under reversibla förhållanden vid konstant temperatur.
17. (a) Resultatet i uppgift 12 tillsammans med densiteten för etanol ger att volymerna före och efter kompressionen är $V_f = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ och $V_e = 1,27 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$. Integrering över $dV = -\kappa V dp$ ger sedan $\Delta p = 842,2 \text{ bar} = 831,2 \text{ atm}$.
(b) Vi nyttjar att det reversibla arbetet är $dw = -p dV$. Därefter kan man antingen
 - integrera över volymen. Då behöver man först ta fram ett uttryck för $p(V)$ (med hjälp av kompressibiliteten). OBS att det inte alls är en bra approximation att sätta p konstant då, eftersom p ändras mycket (från 842 bar till 1 atm). De som gjorde detta fick 0 poäng.
 - eller sätta in $dV = -V\kappa dp$, så att $dw = p \cdot \kappa V dp$. Då kan man sätta V konstant (vilket är en ganska ok approximation eftersom V inte ändras mer än 6,6%). Detta gav 2 poäng om man motiverade. Ännu bättre är förstås (vilket gav full poäng) att finna V som funktion av p och sedan integrera:

$$\ln \frac{V(p)}{V_f} = -\kappa(p - p_f)$$

så att

$$V(p) = V_f \cdot e^{-\kappa(p-p_f)}$$

där V_f är volymen före kompressionen och p_f är trycket före kompressionen, dvs 1 atm.

Alltså fås

$$dw = p\kappa V dp = p\kappa \cdot V_f \cdot e^{-\kappa(p-p_f)} dp$$

Integration från 1,0 atm till 1,0 + Δp atm (viss försiktighet anbefalles vad gäller enheterna!) ger $w = 3,5$ kJ.

För att få en uppfattning om storlekarna i uppgiften så motsvarar Δp i (a) ett hydrostatiskt tryck (dvs vattenpelare) på 8,6 km, vilket är lite drygt det dubbla medeldjupet i världshaven.

18. Jämvikt råder mellan alla tre formerna av bensen, dvs den rena fasen, ångfasen och bensen löst i vattnet. Vi beräknar först ångtrycket över rent bensen till 0,1464 bar med Clausius–Clapeyrons ekvation. Det är detta ångtryck som ger molbråket i vattenfasen enligt Henrys lag: $x(\text{aq}) = 2,7 \cdot 10^{-5}$. Lösligheten är låg, vilket verkar rimligt.

19.

$$v_{\text{glykol}} = \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{p, n_{\text{H}_2\text{O}}} = 54,053 + 2 \cdot 0,0115n$$

vilket ger $v_{\text{glykol}} = 54,33 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ($n = 12$ mol i den aktuella lösningen).

Totalvolymen beräknas till $2654,7 \text{ cm}^3$ med ekvationen för V (också med 12 mol).

Eftersom vi känner antalet mol vatten ($n_{\text{H}_2\text{O}} = 111,02$ mol) kan nu partiella molära volymen för vatten beräknas till $v_{\text{H}_2\text{O}} = 18,04 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

20. Från molekylära tillståndssumman beräknas

$$\Delta F^\ominus = -k_B T \ln Q = -RT(\ln q - \ln N_A + 1) = -98,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Sedan måste ΔU beräknas. Eftersom I_2 är linjär är translations- och rotationsbidragen tillsammans $5RT/2$. Eftersom $400 \text{ K} > \theta_{\text{vib}} = 308 \text{ K}$ är det en ganska god approximation att sätta $\Delta U_{\text{vib}} = 1RT$. Därmed är hela $\Delta U = 7RT/2$ och

$$S^\ominus = -\frac{\Delta F^\ominus - \Delta U}{400} = 274,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Det experimentella värdet är $271,6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Att det beräknade blir något för högt beror på att vi har överskattat vibrationsbidraget något. Om man beräknar detta lite mer ordentligt fås $\Delta U_{\text{vib}} = 0,664 \cdot RT$ vilket i sin tur ger $S^\ominus = 271,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.