

Tentamen KFKA05 Molekylära drivkrafter 1: Termodynamik, 2020-10-26

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 14 poäng. **OBS! Besvaras direkt i Canvas.**

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

Högrebetygs-del C: max 24 poäng.

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

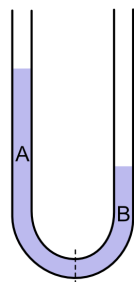
Högre betyg avgörs av den sammanlagda poängen på del A+B+C (troliga gränser är 42 respektive 52 poäng).

Namn:

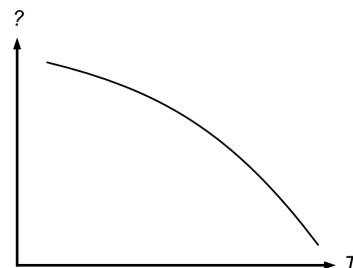
Godkänt-del A (i Canvas)

Denna del består av Quizfrågor i Canvas. Observera att när du väl öppnat Canvasquizet har du 60 minuter på dig att slutföra det. Du kan inte ändra dina svar när quizet är inlämnat. Quizet lämnas in senast 11.00, så börja senast 10.00.

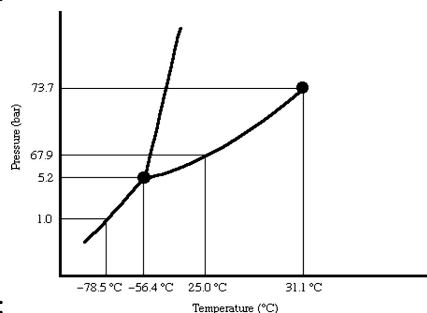
Nedan visas de figurer som hänvisas till i quizet.



Figur 1:



Figur 2:



Figur 3:

Godkänt-del B (uppgift 2–8)

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

2. Förklara varför man behöver en mycket högre viktsprocent socker än salt vid konservering (typiskt används ca 40 vikts-% socker men endast 5 vikts-% salt) för att uppnå samma grad av konservering, dvs för att förhindra oönskad tillväxt av mikroorganismer.

Du behöver inte utföra några kvantitativa beräkningar men du behöver presentera de två rätta kvalitativa orsakerna för full poäng. Betrakta bägge lösningarna som ideala.

(2 p)

3. Beräkna hur stor andel av molekylerna i NO(g) som befinner sig i sitt elektroniska grundtillsånd (dvs "el,0") vid 298 K. (3 p)

4. Antag att du vill hetta upp luft från 25 °C till 700 °C genom en adiabatisk reversibel kompression. Det är detta som sker i en dieselmotor, där den höga temperaturen gör att dieselångorna i luften självantänder. Vilken kompressionsgrad (dvs förhållande mellan start- och slutvolymerna) behövs för att åstadkomma denna upphettning?

Du får anta att luft är en ideal gas med värmekapaciteten $C_{p,m} = 30 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. (4 p)

5. (a) Beräkna det troligtvis konstanta värdet av $C_{p,m}^\ominus$ för $\text{N}_2(\text{g})$ mellan kväves kokpunkt och 25 °C med hjälp av statistisk mekanik.
(b) Beräkna sedan den molära entalpiändringen för kväve för processen *förångning vid kokpunkten* $\rightarrow$ *uppvärmning till 750 K* så noggrant som möjligt utifrån ditt svar i (a) och data i tabellsamlingen. *Ledning:* Tänk på att det går utmärkt att dela upp en integral över flera integrationsintervall. (4 p)

6. Standardreaktionsentalpin ($\Delta_r H^\ominus$) för sönderfall av $\text{CaCl}_2 \cdot \text{NH}_3(\text{s})$ i $\text{CaCl}_2(\text{s})$ och $\text{NH}_3(\text{g})$ kan ansättas vara konstant $+78 \text{ kJ mol}^{-1}$ i intervallet 350 K till 470 K. Jämviktstrycket av $\text{NH}_3(\text{g})$ vid 400 K är 1,71 kPa.

- (a) Teckna och beräkna jämviktskonstanten vid 400 K.
(b) Beräkna jämviktstrycket av ammoniak vid 360 K.

Du får bara använda uppgifterna som står i uppgiften. (5 p)

7. Ångtrycket av salpetersyra varierar med temperaturen enligt

$T / ^\circ\text{C}$	0	20	40	80	100
p / kPa	1,92	6,38	17,7	89,3	170,9

- (a) Beräkna ångbildningsentalpin.
(b) Beräkna den normala kokpunkten. (4 p)

8. Tabellen nedan visar ångtrycken över en blandning av jodetan (JE) och etylacetat (EA) vid 50 °C vid några koncentrationer jodetan.

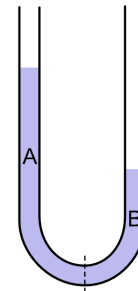
x_{JE}	0	0,058	0,548	0,909	1
$p_{\text{JE}} / \text{kPa}$	0	3,73	28,44	43,00	47,12
$p_{\text{EA}} / \text{kPa}$	37,38	35,48	19,23	5,09	0

- (a) Uppskatta Henrys konstant för jodetan löst i etylacetat.
(b) Beräkna molbråket jodetan i gasfasen vid $x_{\text{JE}} = 0,548$.
(c) Beräkna aktivitetsfaktorn för etylacetat vid $x_{\text{JE}} = 0,548$. (4 p)

Högrebetyg-del C (uppg 9–12)

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.

9. Vi återvänder till en fråga från quizet. Då experimentet utfördes med två vattenlösningar av NaCl åtskiljda av ett semipermeabelt membran som endast släpper igenom vatten uppmättes jämviktskoncentrationen 1,0 mM på sida B vid jämvikt. Då var även skillnaden mellan vätskepelarnas höjd 120 cm.



Vilken är koncentrationen NaCl på sida A?
Temperaturen i experimenten var 298 K. Tänk på att trycket under en vätskepelare med höjden h är $p = \rho gh$, där ρ är densiteten.

(6 p)

10. Visa att $dG = dw_{\text{annat,rev}}$ vid konstant p och T .

Ledning: $dw_{\text{annat,rev}}$ är allt reversibelt icke- pV arbete, dvs $dw_{\text{annat,rev}} = dw_{\text{rev}} - (-p dV)$. $dw_{\text{annat,rev}}$ kan t.ex. vara elektriskt arbete. Det är klokt att utgå från definitionen av G .

(6 p)

11. Beräkna molära entropin vid $p^\ominus$ för kvävgas vid 1200 °C

- (a) med rätt termodynamisk differential från experimentella data.
- (b) med statistisk mekanik från spektroskopiska data.

(6 p)

12. Beräkna, så noggrant du kan från data i tabellsamlingen, hur mycket S_m ändras för flytande etanol om du värmer det från 25 °C till 50 °C och dessutom höjer trycket från 1 till 5 bar.

(6 p)

Lösningar Tentamen KFKA05, 2020-10-26

OBS! Det kan finnas felräkningar i nedanstående lösningar!

Godkänt-del A (uppgift 1)

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

Kommentar till några av frågorna där många (dvs runt 25%) svarade fel:

- Tolkning av "reversibelt och adiabatiskt": Både alternativen " $dS = 0$ och $dq = 0$ " samt " $dS_{\text{tot}} = 0$ och $dq = 0$ " är korrekta. Adiabatiskt betyder ju $dq = 0$ och reversibelt betyder $dS_{\text{tot}} = 0$ men eftersom $dq = 0$ så är garanterat $dq_{\text{omg}} = 0$ och därmed är $dS = 0$.
- Man kan vara säker på att ångbildningsentalpin minskar med temperaturen eftersom C_p för en gas alltid är mindre än för motsvarande vätska. Vid kritiska punkten är $\Delta_{\text{vap}}H = 0$.
- $dG < 0$ för en spontan process vid konstant p och T . Detta är nödvändigt att komma ihåg eftersom det är anledningen till att man över huvudtaget inför G . Man kan också "fuska" genom att titta på fundamentalekvationen för G ...
- Temperatur har vi pratat jättemycket om och poängterat att det absolut inte är ett mått på värken värme eller entropi. Ni har även resonerat mycket kring detta i inlämningsuppgiften. Förhållandet mellan S och T är att $1/T$ är hur mycket S ändrar sig vid en energitillförsel. Däremot mäter T nästan direkt kinetiska temperaturen (se ekvipartitionsteoremet).
- Avståndet mellan elektronnivåer är mycket större än mellan translations-, rotations- och vibrationsnivåer (jmf θ_{el} med rotations- och vibrationstemperaturerna). Därför kostar det mest energi att excitera mellan dem, så att ν_{foton} är störst för dessa övergångar. Typiskt kräver elektronövergångar minst synligt ljus men ofta UV eller tom röntgen. Rotations- och vibrationsövergångar kräver typiskt IR-ljus eller mikrovågor.
Om man har koll på relationen mellan energierna så kan man också svara på frågorna om vilken av de olika q som är störst respektive minst (ni har dessutom genomfört egna exempelräkningar under kursen). Observera dock att det fanns en slamkrypare här på frågan om vilken q -faktor som är minst för syrgas. $q_{\text{el},0} = 3$ för syrgas, vilket faktiskt gör att $q_{\text{el}} = 3 > q_{\text{vib}}$ (som ligger mellan 1 och 2 vid denna temperatur). Man fick poäng för både q_{el} och q_{vib} pga detta.
- $(\partial V / \partial T)_p$ identifieras som $V\alpha$ genom en titt på de olika differentialerna. Derivatn är alltså expansionen av ett ämne med temperaturen. De flesta ämnen expanderar ($\alpha > 0$) med T , men det finns också exempel på ämnen som krymper ($\alpha < 0$). Ett sådant är vatten mellan 0°C och 4°C .

Godkänt-del B (uppgift 2–8)

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

2. Osmotiska trycket bestäms av lösningsmedlets molbråk, som är vatten i detta fall: $\Pi \propto \ln x_{\text{H}_2\text{O}}$. Eftersom NaCl har mycket lägre molmassa kommer det att behövas en lägre massprocent NaCl än sukros för att ge samma antal mol i lösningen. Dessutom ger stökiometrin att varje mol NaCl ger två mol joner, vilket ytterligare sänker lösningsmedlets molbråk.

3. För elektronnivåerna är tillståndssumman

$$q_{\text{el}} = g_0 + g_1 e^{-\theta_1/T} + g_2 e^{-\theta_2/T} + \dots$$

Enligt tabell är $g_0 = 2$, $g_1 = 2$ och $g_2 = 1$ medan $\theta_1 = 179 \text{ K}$ och $\theta_2 = 61700 \text{ K}$. Eftersom nivå 2 har väldigt hög energi kommer den inte att bidra alls. Alltså är

$$q_{\text{el}} = 2 + 2e^{-179/298} = 3,10$$

Därmed är $p_0 = 2/3,10 = 0,65$. Alltså befinner sig 65% av NO-molekylerna i sitt elektroniska grundtillstånd vid rumstemperatur.

4. För en ideal gas gäller $dU = C_V dT$ och för en adiabatisk process gäller $dU = dw = -p_{\text{ex}} dV$. Alltså är $C_V dT = -p_{\text{ex}} dV$. Om processen dessutom är reversibel har vi $p_{\text{ex}} = p = nRT/V$ så att

$$\frac{C_V}{T} dT = -\frac{nR}{V} dV$$

Denna kan förstås också tas fram direkt från $dS = (C_V/T) dT + (p + \pi_T)/T dT$ eftersom $dS = 0$ (adiabatiskt och reversibelt) och $\pi_T = 0$ (ideal gas).

Integration ger

$$C_V \ln \frac{T_2}{T_1} = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = -nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Uppgiften gav $T_2/T_1 = 3,26$. Alltså är den sökta kvoten $V_2/V_1 = 0,046$ eller $V_1/V_2 = 22$. Glöm inte bort att $C_{V,m} = C_{p,m} - R$!

5. (a) N_2 är en diatomär gas. Alltså är $C_{p,m}^\ominus = 5R/2 + R = 7R/2$ om temperaturen är över θ_{rot} och långt under θ_{vib} .
 (b) Vi delar in processen i tre delsteg: Förångning vid normala kokpunkten 77,35 K, uppvärmning från normala kokpunkten till 25 °C (där C_p är konstant) och uppvärmning från 25 °C till 750 K (där C_p inte är konstant). I det intervallet behöver vi använda polynomet $a + bT + c/T^2$. Ångbildningsentalpin vid normala kokpunkten 77,35 K är $\Delta_{\text{vap}}H = 5,586 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Detta ger totala entalpiändringen

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta_{\text{vap}}H + \frac{7R}{2} \int_{77,35}^{298} dT + \int_{298}^{750} \left(a + bT + \frac{c}{T^2} \right) dT \\ &= (5,59 + 6,42 + 13,71) \text{ kJ mol}^{-1} = 25,72 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

6. (a)

$$K = \frac{a_{\text{CaCl}_2(\text{s})} \cdot a_{\text{NH}_3(\text{g})}}{a_{\text{CaCl}_2 \cdot \text{NH}_3(\text{s})}} = \frac{p_{\text{NH}_3(\text{g})}}{p^\ominus}$$

ty aktiviteterna för de fasta ämnena är 1. Alltså är $K = 0,0171$.

- (b) $\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K = 13,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ vid 400 K. Därmed kan $\Delta_r S^\ominus$ beräknas till $161,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Eftersom $\Delta_r H^\ominus$ är temperaturoberoende så är $\Delta_r S^\ominus$ det också. Det ger i sin tur att $\Delta_r G^\ominus = 19,98 \text{ kJ mol}^{-1}$ vid 360 K. Därmed är $K(360) = 1,26 \cdot 10^{-3}$ så jämviktstrycket är $p_{\text{NH}_3(\text{g})} = p^\ominus K = 126 \text{ Pa}$.

Denna går förstås att lösa lite mer direkt med van't Hoff's ekvation, $d \ln K / dT = \Delta_r H^\ominus / (RT^2)$. Integration ger

$$\ln \frac{K(360)}{K(400)} = \frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \left(-\frac{1}{360} + \frac{1}{400} \right)$$

varur man löser ut samma $K(360)$ som ovan.

7. (a) Eftersom vi i (b) söker den normala kokpunkten T_{norm} är det smart att redan i (a) dividera alla trycken med normaltrycket $p_{\text{norm}} = 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$ (men man måste förstås inte göra så, dock. Se under (b) nedan.).

Integration av Clausius–Clapeyrons ekvation från normala kokpunkten till p vid T ger nämligen

$$\ln \frac{p}{1 \text{ atm}} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \left(-\frac{1}{T} + \frac{1}{T_{\text{norm}}} \right)$$

Detta innebär att om man plottar $y = \ln(p/(1 \text{ atm}))$ mot $x = 1/T$ så är lutningen $a = -\Delta_{\text{vap}} H / R = -4570 \text{ K}$. Alltså är $\Delta_{\text{vap}} H = 38,0 \text{ kJ mol}^{-1}$.

- (b) Interceptet $b = \Delta_{\text{vap}} H / (RT_{\text{norm}}) = 12,8$ ger $T_{\text{norm}} = 357 \text{ K} = 84^\circ \text{C}$. Om man inte dividerat med 1 atm i (a) utan bara passat $\ln p$ mot $1/T$ direkt så hittar man enklast normala kokpunkten genom att helt enkelt sätta $p = 1 \text{ atm}$ (101,3 kPa) i det linjära sambandet $\ln p = a/T + b$ och lösa ut T . Ganska många gjorde så. Detta är egentligen en lite säkrare metod om man inte är helt säker på finessen med att dividera trycken med 1 atm (se utvecklingen nedan för förklaring av detta).

Utvikning: Det finns ytterligare ett sätt att lösa denna typ av uppgift. En del studenter brukar komma på det utan att vi direkt undervisar på det sättet. Om man betraktar ångbildningen som en jämvikt mellan den rena vätskan och ångan så är jämviktskonstanten

$$K = \frac{p}{p^\ominus}$$

med $\Delta_{\text{vap}} G^\ominus = \Delta_{\text{vap}} H^\ominus - T \Delta_{\text{vap}} S^\ominus = -RT \ln K = -RT \ln(p/p^\ominus)$, så att

$$\ln \frac{p}{p^\ominus} = \frac{1}{R} \left(-\frac{\Delta_{\text{vap}} H^\ominus}{T} + \Delta_{\text{vap}} S^\ominus \right)$$

så att lutningen kommer att ge $-\Delta_{\text{vap}}H^\circ/R$ precis som ovan medan interceptet är $\Delta_{\text{vap}}S^\circ/R$. Men, sedan får man se upp om man vill hitta normala kokpunkten! Orsaken är att $^\circ$ betyder 1 bar. Det betyder att om man nyttjar att $\Delta_{\text{vap}}G^\circ = 0$ vid kokpunkten så kommer $T_{\text{kp}} = \Delta_{\text{vap}}H^\circ/\Delta_{\text{vap}}S^\circ$ att vara kokpunkten vid 1 bar och inte vid 1 atm. Visserligen en liten skillnad förstås men, icke desto mindre, inte exakt samma sak.

Riktigt tokigt kan det bli om man glömmer att dividera trycken med p° (eller 1 atm). Då kommer $\Delta_{\text{vap}}H/\Delta_{\text{vap}}S$ eller nyttjande av interceptet som ovan istället att ge kokpunkten vid 1 av den tryckenhet man valt (ty $\ln p = \ln(p/1)$). I denna uppgift skulle det t.ex. kunna innebära kokpunkten vid 1 Pa tryck. Det var tyvärr några studenter som gjorde så.

8. (a) Henrys lag säger $p_{\text{JE}} = x_{\text{JE}}k_{\text{H}}$ vid låga koncentrationer jodetan. Alltså kan vi uppskatta

$$k_{\text{H}} \approx \frac{3,73 \text{ kPa}}{0,058} = 64,3 \text{ kPa}$$

- (b) Molbråket i gasfasen beräknas från partialtrycken (enligt ideala gaslagen) till

$$y_{\text{JE}} = \frac{28,44}{28,44 + 19,23} = 0,597$$

Det är (som vanligt när jag rättar tentor) lite förvånande att så väldigt många har svårt för just detta. Så vi tar härledningen av det en gång till för säkerhets skull. Ni har sett det många gånger i andra kurser redan:

$$\begin{aligned} y_{\text{JE}} &= \frac{n_{\text{JE,g}}}{n_{\text{tot,g}}} = \frac{n_{\text{JE,g}}}{n_{\text{JE,g}} + n_{\text{EA,g}}} \\ &= \frac{p_{\text{JE}}V/(RT)}{p_{\text{JE}}V/(RT) + p_{\text{EA}}V/(RT)} = \frac{p_{\text{JE}}}{p_{\text{JE}} + p_{\text{EA}}} \end{aligned}$$

Med andra ord: eftersom n_i är direkt proportionell mot p_i för en ideal gas så ges molbråket att partialtrycket av gasen genom totaltrycket.

- (c) Aktiviteten är $a_{\text{EA}} = p_{\text{EA}}/p_{\text{EA}}^* = 19,23/37,38 = 0,514$. Alltså är $\gamma_{\text{EA}} = a_{\text{EA}}/x_{\text{EA}} = 0,514/(1 - 0,548) = 1,14$.

Högrebetyg-del C (uppg 18–23)

9. Flödet från B till A avstannar då trycket ρgh från vätskepelaren är precis lika med skillnaden i osmotiskt tryck mellan de bägge lösningarna: $\rho gh = \Pi_A - \Pi_B$. För att beräkna osmotiska trycket behövs molbråket vatten. Eftersom koncentrationen NaCl är låg kan vi approximera vattnet som rent när vi ska räkna ut mängden vatten. Om volymen på sida B är V_B har vi

$$\begin{aligned} x_{\text{w,B}} &= \frac{n_{\text{w}}}{2n_{\text{NaCl}} + n_{\text{w}}} = \frac{V_B \rho_{\text{w}}/M_{\text{w}}}{2[\text{NaCl}]V_B + V_B \rho_{\text{w}}/M_{\text{w}}} \\ &= \frac{\rho_{\text{w}}/M_{\text{w}}}{2[\text{NaCl}] + \rho_{\text{w}}/M_{\text{w}}} = \frac{55,3}{2 \cdot 0,001 + 55,3} = 0,9999638 \end{aligned}$$

Alltså är det osmotiska trycket på sida B

$$\Pi_B = -\frac{RT \ln(x_{w,B})}{v_w^*} = 4955 \text{ Pa}$$

Eftersom trycket från vätskepelaren är $p = 997 \cdot 9,82 \cdot 1,20 = 11749 \text{ Pa}$ så är osmotiska trycket på A-sidan

$$\Pi_A = 4955 + 11749 \text{ Pa} = 16704 \text{ Pa}$$

Därmed är molbråket vatten på sida A $x_{w,A} = 0,999878$, vilket ger $\text{NaCl} = 3,4 \text{ mM}$.

Såklart kan man lite mer direkt ställa upp

$$\rho g h = \Pi_A - \Pi_B = -\frac{RT}{v_w^*} \ln\left(\frac{x_{w,A}}{x_{w,B}}\right)$$

och lösa ut kvoten $x_{w,A}/x_{w,B} = 0,9999143$ för att sedan beräkna $x_{w,A}$ från $x_{w,B}$.

10. Vi differentierar definitionen av $G = H - TS$ samt sätter in första huvudsatsen $dU = dq_{\text{rev}} + dw_{pV,\text{rev}} + dw_{\text{annat},\text{rev}}$:

$$\begin{aligned} dG &= dH - S dT - T dS = dU + p dV + V dp - S dT - T dS \\ &= dq_{\text{rev}} + dw_{pV,\text{rev}} + dw_{\text{annat},\text{rev}} + p dV + V dp - S dT - T dS \\ &= T dS - p dV + dw_{\text{annat},\text{rev}} + p dV + V dp - S dT - T dS \\ &= dw_{\text{annat},\text{rev}} + V dp - S dT \stackrel{p \text{ konst}}{=} \stackrel{T \text{ konst}}{=} dw_{\text{annat},\text{rev}} \end{aligned}$$

11. (a) Integration av polynomet för C_p och addition av $S^\ominus(25^\circ\text{C})$ från tabell ger $S^\ominus(1200^\circ\text{C}) = 241,4 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$.
 (b) Vi börjar med att beräkna ΔF . De Broglie-volymen beräknas till $\Lambda^3 = 6,35 \cdot 10^{-34} \text{ m}^3$. Volymen som en mol ideal gas upptar vid 1200°C och 1 bar är $V = 0,1225 \text{ m}^3$. Alltså är

$$q_{\text{trans}} = \frac{V}{\Lambda^3} = 1,93 \cdot 10^{32}$$

Från data i tabellsamlingen fås $q_{\text{rot}} = 256,3$ och $q_{\text{vib}} = 1,11$. Totalt ger detta $q = 5,49 \cdot 10^{34}$ ($q_{\text{el}} = 1$). Sedan fås

$$\ln Q = \mathcal{N}_A (\ln q - \ln \mathcal{N}_A + 1) = 1,58 \cdot 10^{25}$$

och

$$\Delta F^\ominus = -k_B T \ln Q = -321,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Translations- och rotationsbidragen till inre energin är $5RT/2 = 30,62 \text{ kJ mol}^{-1}$. Vibrationsbidraget måste räknas ut ordentligt från $\partial \ln q_{\text{vib}} / \partial T$. Det ger $3,13 \text{ kJ mol}^{-1}$. Alltså är $\Delta U^\ominus = 33,75 \text{ kJ mol}^{-1}$. Slutligen är $S^\ominus = (\Delta U^\ominus - \Delta F^\ominus)/T = 241,05 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$, vilket är mycket nära värdet som fås från C_p -polynomet.

12. Den användbara differentialen här är

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

Den andra termen kan skrivas om med hjälp av relationen $\mu_{JT} = (V/C_p)(T\alpha - 1)$, så att

$$dS_m = \frac{C_{p,m}}{T} dT - V_m \alpha dp$$

där vi explicit påminner oss själva att vi räknar på en mol genom att sätta index m på de extensiva storheterna. Vi slår upp $C_{p,m}$ och α för etanol i tabellbladet och integrerar först från 25 °C till 50 °C (vid konstanta trycket 1 bar) och sedan från 1 bar till 5 bar (vid temperaturen 50 °C) under antagandet att volymen inte ändras mycket).

För en mol är molära volymen $V_m = \rho/M = 5,84 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$. Integration ger sedan den första termen $\Delta_T S_m = 8,97 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ och den andra $\Delta_p S_m = -0,026 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Temperaturändringen dominerar således den totala entropiändringen, $\Delta S = 8,95 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, totalt.

Ännu noggrannare lösning: Vid beräkning av $\Delta_p S_m$ kan man förstås också ta hänsyn till att molära volymen inte är lika stor vid 50 °C som vid 25 °C samt att volymen ändras under tryckändringen. Vi nyttjar då

$$dV_m = \alpha V_m dT - \kappa V_m dp$$

Inregration av första termen i dV ger $V_m^\ominus(50^\circ\text{C}) = V_m^\ominus(25^\circ\text{C})e^{\alpha\Delta T} = 6,00 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$. Volymens tryckberoende fås sedan av $V_m(p, 50^\circ\text{C}) = V_m^\ominus(50^\circ\text{C})e^{-\kappa(p-p^\ominus)}$, så att tryckberoendet av S är

$$dS_m = -V_m^\ominus(50^\circ\text{C})e^{\kappa(p-p^\ominus)}\alpha dp$$

integration från 1 till 5 bar ger $\Delta_p S_m = -0,027 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, dvs nästan exakt samma värde som som under approximationerna i den första lösningen. Orsaken till detta är att ökningen i volymen pga temperaturökning delvis balanseras av att volymen minskar med trycket.