

Tentamen KFKA05 Molekylära drivkrafter 1: Termodynamik, 2021-10-25

Tillåtna hjälpmedel: Miniräknare (med tillhörande handbok), utdelat formelblad med tabellsamling samt *S/ 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.

För högre betyg än 3 krävs minst 6 poäng på C-delen samt tillräckligt hög sammanlagd poäng (troliga gränser är 42 respektive 52 poäng).

Namn:

Godkänt-del A (besvaras i Canvas)

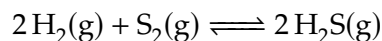
Denna del består av Quizfrågor i Canvas. Observera att när du väl öppnat Canvasquizet har du 70 minuter på dig att slutföra det. Du kan inte ändra dina svar när quizet är inlämnat. Quizet lämnas in senast 11.10, så börja senast 10.00.

Godkänt-del B (uppgift 2–7)

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

2. Beräkna hur stor andel alla CO(g)-molekyler som befinner sig i vart och ett av rotationstillstånden $\ell = 0$ och $\ell = 2$ vid 300 K. (3 p)
3. Beräkna hur mycket värmeeffekt q_H (effekt = energi/sekund) som maximalt kan tillföras ett hus av en värmepump som förbrukar $w = 7,0$ kW vintertid.
Temperaturen utomhus är $-5,0$ °C och innertemperaturen är $22,0$ °C. (3 p)
4. (a) Beräkna molära volymen för flytande vatten vid $60,0$ °C.
(b) Beräkna osmotiska trycket för en lösning av $1,00$ g KCl(s) i 1000 g vatten vid $60,0$ °C. (5 p)
5. Beräkna entropiändringen då $40,0$ g ammoniak först förångas vid sin kokpunkt och sedan värms till 500 °C.
I temperaturintervallet mellan kokpunkten och 25 °C får du anta att C_p ges av det statistisk-mekaniska värde du får om du negligerar vibrationsbidraget. Över 25 °C skall du räkna så exakt du kan med de data som finns i formelsamlingen. (5 p)

6. För reaktionen



varierar $\Delta_r G^\ominus$ med temperaturen enligt följande

$\Delta_r G^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$	151,65	246,73	344,81	445,36	548,05
T / K	400	500	600	700	800

Bestäm $\Delta_r H^\ominus$ och $\Delta_r S^\ominus$ för reaktionen samt K vid 273 K.

Antag sedan att du i en behållare inför de tre gaserna till trycken $p_{\text{H}_2\text{S}} = 2,00 \text{ kPa}$, $p_{\text{H}_2} = 100,0 \text{ kPa}$ och $p_{\text{S}_2} = 200,0 \text{ kPa}$. Åt vilket håll kommer reaktionen att gå då jämvikt ställer in sig vid 273 K?

(5 p)

7. Vid undersökning av en vätska A fann man att dess normala kokpunkt är $36,4^\circ\text{C}$. För en tillsluten flaska som hölls vid temperaturen $22,0^\circ\text{C}$ visade spektroskopiska mätningar att koncentrationen av $\text{A}(\text{g})$ i gasfasen ovanför vätskan var $0,0189 \text{ mol/liter}$. Beräkna vätskans ångbildningsentalpi om den antas vara oberoende av temperaturen.

(5 p)

Högrebetyg-del C (uppg 8–11)

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.

8. Visa, genom att beräkna ΔS_{tot} , att frysning av underkyllt vatten vid -10°C och atmosfärstryck sker irreversibelt. (6 p)

9. Ett sätt att åstadkomma nedkylning är genom adiabatisk expansion. Antag att du har 2,00 mol $\text{O}_2(\text{g})$ vid trycket 2,00 atm och temperaturen 140°C . Vilket sluttryck måste du låta gasen expandera till för att sluttemperaturen ska bli 25°C under vardera av följande förutsättningar:

- (a) Expansionen sker reversibelt.
- (b) Expansionen sker mot ett konstant yttre tryck som är lika stort som gasens sluttryck.

Gasen får antas vara ideal och processen adiabatisk. Värmekapaciteten kan ansättas vara temperaturoberoende. (6 p)

10. Den s.k. *R-grenen* i rotations–vibrationsspektroskopi uppkommer när molekyler exciteras så att de samtidigt ökar vibrationskvanttalet v med +1 och rotationskvanttalet ℓ med +1, dvs molekylerna gör övergången $(v, \ell) \rightarrow (v + 1, \ell + 1)$.

Ta fram ett generellt uttryck som ger energin för övergångarna i *R-grenen* och som bara innehåller Boltzmanns konstant, kvanttalen v och ℓ samt de spektroskopiska konstanterna θ_{rot} och θ_{vib} .

Beräkna även frekvensen hos de fotoner som krävs för att excitera $\text{CO}(\text{g})$ från $(v = 0, \ell = 0)$ till $(v = 1, \ell = 1)$. Denna del av uppgiften är möjlig att lösa utan att du löst den första delen. Tänk på att du kan ha nytta av beräkningar du redan gjort i uppgift 2. (6 p)

11. För att beskriva verkliga gaser används ofta alternativ till ideala gaslagen som innehåller parametrar som tar hänsyn till icke-ideala effekter. En sådan lag är van der Waals gaslag (som kan vara bekant från tidigare kurser):

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

där a och b är ämnesberoende konstanter. $-nb$ i första termens nämnare beskriver repulsionen mellan molekylerna genom att den tillgängliga volymen för molekylerna reduceras av molekylernas egen volym. Den negativa a -termen beskriver de attraktiva krafterna mellan molekylerna.

Finn med hjälp av denna gaslag ett uttryck som beskriver hur S beror av volymen vid konstant temperatur för en van der Waalsgas, dvs bestäm

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,n}$$

och jämför med motsvarande resultat för en ideal gas.

Ledning: Finn en lämplig Maxwellrelation och använd den!

(6 p)

Lösningar Tentamen KFKA05, 2021-10-25

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:

- Frågan om första huvudsatsen. Här har nog en del gjort fel med tecknen. Eftersom systemet utför arbete är $w = -15\text{ J}$.
- Frågan om smältpunkt. Det är samma antal mol av det icke-upplösta ämnet men det blir 3 mol för varje mol CaCl_2 men bara 2 mol för varje mol NaCl och en mol för varje mol sukros.
- Frågan om Henrys och Raoult's lagar. Nästan alla har gjort rätt på p_A men väldigt många har gjort fel på p_B . För det nästan rena ämnet gäller Raoult's lag! Och ämne B var i kraftigt överskott. Här räknade mer än hälften med Henrys lag även på ämnet i överskott och då blir det ruggigt tokigt.
- Ångbildningsentalpiens T -beroende verkar svårt så här ges några ledtrådar: Tänk på att $\Delta_{\text{vap}}H = H(g) - H(l)$. För vilken av faserna g och l ökar H mest då T ökar? Tänk även på vad $\Delta_{\text{vap}}H$ måste vara vid kritiska punkten.
- Vilket villkor som gäller för en spontan process vid konstant V och T var också svårt. Vad är anledningen till att vi inför fria energier i kemin?
- Hur K beror av Δ_rH är det ganska många (33%) som behöver kika lite extra på. Tips: studera van't Hoffs ekvation eller rent av direkt på sambandet $\Delta_rG^\ominus = \Delta_rH^\ominus - T\Delta_rS^\ominus$. Eller varför inte läsa rapporten ni skrev om kemisk jämvikt? Där har ni beskrivit det fint!
- Ångtrycket i en sprayflaska. Ångtrycket beror endast av temperaturen!
- När kan kondensation ske? Tänk på att ideal gas inte kan kondensera. Det finns ju ingen växelverkan mellan molekyler! Så bägge alternativen som nämner ideal gas går bort.
- Syltburksuppgiften var tydligen mycket svår. Endast 25% valde rätt. Detta är återigen en fråga om ångtryck eftersom det är det som ger trycket i burken. Hur ändras det med T ? Väldigt mycket eller väldigt litet? Hint: Clausius–Clapeyrons ekvation och det blir definitivt inte som ideala gaslagen.
- Om aktivitetsfaktorer. Om aktivitetsfaktorerna är > 1 är ångtrycket högre än idealt. Alltså har molekyler en större tendens att vilja lämna blandningen än i en ideal blandning. Alltså växelverkar de sämre ("trivs" sämre) med varandra än med sig själva.

- Approximationerna i en ideal gas: varje gasmolekyl betraktas som helt omedveten om att det finns andra gasmolekyler.

Godkänt-del B (uppgift 2–7)

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

2. $\theta_{\text{rot}} = 2,777 \text{ K}$ vilket ger $q_{\text{rot}} = 108,03$. Energin för rotationsnivå ℓ är $\varepsilon_{\text{ell}} \ell(\ell + 1)k_B\theta_{\text{rot}}$ och degenerationsgraden är $g_\ell = (2\ell + 1)$. Alltså är sannolikheterna

$$p_0 = \frac{1 \cdot e^{-0/(k_B T)}}{q_{\text{rot}}} = 0,0093$$

och

$$p_2 = \frac{5 \cdot e^{-6\theta_{\text{rot}}/T}}{q_{\text{rot}}} = 0,044$$

3. Enligt uppgiften är $|w| = 7 \text{ kW}$, $T_C = 268,15 \text{ K}$ och $T_H = 295,15 \text{ K}$. Första huvudsatsen ger

$$|q_H| = |q_C| + |w|$$

och andra huvudsatsen ger

$$\frac{|q_H|}{T_H} - \frac{|q_C|}{T_C} \geq 0$$

eftersom det skapas entropi i miljö H (inne) och minskar i miljö C (ute).

Vi löser ut $|q_C|$ och får

$$|q_C| \leq |q_H| \cdot \frac{T_C}{T_H}$$

och stoppar in den i första huvudsatsen och löser ut $|q_H|$. Det ger

$$|q_H| \leq \frac{|w|}{1 - T_C/T_H} = 76,5 \text{ kW}$$

Värmepumpen kan alltså maximalt leverera nästan 10 ggr mer värme än vad den drar i elektrisk energi. Det är förstås den teoretiskt maximala verkningsgraden. I praktiken kan moderna luftvärmepumpar leverera ungefär hälften av detta.

4. (a) Vi utgår från 25°C eftersom vi känner densiteten där. Molära volymen vid 25°C är $V_m(25^\circ\text{C}) = M/\rho = 1,81 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$. Den termiska expansionskoefficienten för vatten är $\alpha = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Nu kan vi nyttja differentialen $dV = \alpha V dT$ (vid konstant tryck):

$$\frac{1}{V} dV = \alpha dT$$

så att

$$\ln \frac{V_m(60^\circ\text{C})}{V_m(25^\circ\text{C})} = \alpha(60 - 25)$$

så $V_m(60^\circ\text{C}) = 1,82 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$. Det är alltså en mycket liten ändring i molär volym.

Observera att denna också går att lösa genom att "behålla" V på högersidan i differentialen och integrera under antagandet att V_m är konstant. Eftersom V_m ändras mycket lite är detta en god approximation:

$$\Delta V_m \approx V_m \alpha \Delta T = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{mol}$$

så att $V_m(60^\circ\text{C}) \approx 1,82 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ även här. Det är förmodligen så ni gjorde med utvidningskoefficienter på gymnasiet. Detta ger också full poäng.

- (b) Molbråket vatten beräknas till $x_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}}/(n_{\text{H}_2\text{O}} + 2 \cdot n_{\text{KCl}}) = 0,99952$. Därmed är osmotiska trycket

$$\Pi = -\frac{RT}{V_m} \ln x_{\text{H}_2\text{O}} = 73,5 \text{ kPa}$$

5. 40,0 g ammoniak är 2,35 mol. Totala entropiändringen per mol fås genom att dela in hela intervallet i delintervall

$$\Delta S = \Delta_{\text{vap}} S + \int_{T_{\text{kp}}}^{25^\circ\text{C}} \frac{C_{p,m}}{T} dT + \int_{25^\circ\text{C}}^{500^\circ\text{C}} \frac{C_{p,m}}{T} dT$$

med $\Delta_{\text{vap}} S = \Delta_{\text{vap}} H/T_{\text{kp}} = 97,41 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. I det första temperaturintervallet uppskattar vi $C_{p,m} = (3/2 + 3/2 + 1)R = 4R = 33,26 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, ty det är tre rotationsfrihetsgrader. Därmed blir den första integralen $7,24 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. I den andra integralen kan inte $C_{p,m}$ ansättas som T -oberoende. Vi finner i tabell:

$$C_{p,m} = 29,75 + 25,10 \cdot 10^{-3} T - 1,55 \cdot 10^{-5} T^2$$

och integrerar. Det ger $39,55 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Totala entropiändringen är därmed $144,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ och $338,7 \text{ J/K}$ för hela mängden.

6. Vi vet att $\Delta_r G^\ominus/T = \Delta_r H^\ominus/T - \Delta_r S^\ominus$. Under antagandet att $\Delta_r H^\ominus$ och $\Delta_r S^\ominus$ är temperturoberoende kommer därmed en plot av $y = \Delta_r G^\ominus/T$ mot $x = 1/T$ att ge $\Delta_r H^\ominus$ som lutningen och $-\Delta_r S^\ominus$ som interceptet. Vi gör denna övning och får $\Delta_r H^\ominus = -244,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ och $\Delta_r S^\ominus = -985 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Eftersom vi gjort en linjär passning kan vi använda den för att beräkna $\Delta_r G^\ominus(273) = \Delta_r H^\ominus - 273 \Delta_r S^\ominus = 25,0 \text{ kJ mol}^{-1}$. Det ger $K(273) = 1,6 \cdot 10^{-5}$.

För att undersöka om reaktionen under de givna partialtrycken går åt reaktant eller produktsidan är det enklast att bara beräkna Q :

$$Q = \frac{(p_{\text{H}_2\text{S}}/p^\ominus)^2}{(p_{\text{H}_2}/p^\ominus)^2 \cdot (p_{\text{S}_2}/p^\ominus)} = \frac{(2/100)^2}{(100/100)^2 \cdot (200/100)} = 2,0 \cdot 10^{-4}$$

där alla partial- och standardtryck är angivna i kPa, för enkelhets skull. Eftersom $Q > K$ så kommer reaktionen att gå åt vänster (mot produktsidan) då den går till jämvikt.

Kommentar: Den linjära passningen går också att göra genom att plotta $\Delta_r G^\circ$ mot T . Då blir lutningen $-\Delta_r S^\circ$ och interceptet $\Delta_r H^\circ$ eftersom ju $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$. Man får då lite andra siffror ($\Delta_r H^\circ = -248,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ och $\Delta_r S^\circ = -991 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.) Det beror på att data viktas lite annorlunda i den linjära regressionen.

Notera dock att denna metod egentligen kan anses som lite tveksam. Den grundläggande relationen är ju van't Hoffs ekvation, $d \ln K/dT = \Delta_r H^\circ/(RT^2)$ som ju visar att derivatan av $\Delta_r G^\circ/T$ mot T är proportionell mot $\Delta_r H^\circ$. Men det är detaljer i sammanhanget och full poäng gavs för bägge linjäriseringarna.

7. Vid $T_1 = 36,4^\circ\text{C}$ är ångtrycket $p_1 = 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$ enligt uppgiften. Mätningen gav ångtrycket

$$p_2 = \frac{n}{V} \cdot RT_2 = (0,0189 \cdot 10^3 \text{ mol/m}^3) \cdot RT_2 = 46381 \text{ Pa}$$

vid $T_2 = 22,0^\circ\text{C}$.

Nu har vi två punkter vi kan använda för att beräkna ångbildningsentalpin med Clausius–Clapeyrons ekvation. Vi får $\Delta_{\text{vap}}H = 41,2 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Högrebetyg-del C

8. Vi börjar med att beräkna ΔS genom att finna en reversibel väg för fasomvandlingen: först värmning från -10°C till 0°C , sedan frysning vid 0°C och sist kylning från 0°C till -10°C .

Sedan beräknar vi ΔS längs denna väg

$$\Delta S = \int_{-10^\circ\text{C}}^{0^\circ\text{C}} \frac{C_{p,l}}{T} dT - \frac{\Delta_{\text{sm}}H}{T_{\text{sm}}} + \int_{0^\circ\text{C}}^{-10^\circ\text{C}} \frac{C_{p,s}}{T} dT$$

Insättning av $C_{p,s} = 37,65 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ och $C_{p,l} = 75,37 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ger

$$\Delta S = 2,81 - 22,00 - 1,40 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = -20,59 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Men, för att beräkna totala ändringen i S behöver vi även beräkna $\Delta S_{\text{omg}} = q_{\text{omg}}/T = -\Delta H/T$. Alltså måste vi även beräkna ΔH . Vi gör även det genom samma reversibla väg, dvs

$$\Delta H = \int_{-10^\circ\text{C}}^{0^\circ\text{C}} C_{p,l} dT - \Delta_{\text{sm}}H + \int_{0^\circ\text{C}}^{-10^\circ\text{C}} C_{p,s} dT = -5,631 \text{ kJ mol}^{-1}$$

så att $\Delta S_{\text{omg}} = 5631/263,15 = 21,40 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Alltså får vi $\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S + \Delta S_{\text{omg}} = 0,81 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} > 0$ så frysen är irreversibel.

9. (a) För en reversibel adiabatisk expansion av en ideal gas gäller $-p_{\text{ex}} dV = -(nRT)/V dV = C_V dT$. Vi dividerar med T på bägge sidor och integrerar, vilket ger

$$-R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{p_2 T_1}{p_1 T_2} = C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Vi känner start- och sluttemperaturerna och kan därmed lösa ut $p_2 = 0,63 \text{ atm}$. Vi har här antagit att $C_{V,m}$ har samma värde som vid 25°C i hela temperaturintervallet.

(b) Här expanderar vi mot det yttre trycket p_{ex} , vilket ger

$$\begin{aligned} -p_{\text{ex}}(V_2 - V_1) &= -R p_{\text{ex}} \left(\frac{T_2}{p_{\text{ex}}} - \frac{T_1}{p_1} \right) = \\ &= -R \left(T_2 - T_1 \cdot \frac{p_{\text{ex}}}{p_1} \right) = C_{V,m}(T_2 - T_1) \end{aligned}$$

Vi löser ut $p_{\text{ex}} = 0,034 \text{ atm}$. Att det blir ett mycket lägre tryck beror på att en irreversibel expansion inte är alls lika effektiv som en reversibel.

10. Vi exciterar från (v, ℓ) till $(v+1, \ell+1)$. Energiskillnaden mellan dessa nivåer är

$$\begin{aligned} \Delta \varepsilon &= \varepsilon_{\text{vib}}(v+1) + \varepsilon_{\text{rot}}(\ell+1) - (\varepsilon_{\text{vib}}(v) + \varepsilon_{\text{rot}}(\ell)) \\ &= (v+1)k_B\theta_{\text{vib}} + (\ell+1)(\ell+2)k_B\theta_{\text{rot}} - (vk_B\theta_{\text{vib}} + \ell(\ell+1)k_B\theta_{\text{rot}}) \\ &= k_B(\theta_{\text{vib}} + 2(\ell+1)\theta_{\text{rot}}) \end{aligned}$$

Frekvensen hos de exciterande fotonerna ges av $\Delta \varepsilon = h\nu$. Vi får alltså

$$\nu = \frac{k_B}{h}(\theta_{\text{vib}} + 2(\ell+1)\theta_{\text{rot}})$$

Uttrycket är oberoende av v (det beror på att det är samma avstånd mellan vibrationsnivåerna så det spelar ingen roll från vilken vi exciterar) medan avståndet mellan rotationsövergångarna är $k_B\theta_{\text{rot}}/h$. Insättning av $\ell = 0$ (som vi skulle excitera från) ger

$$\nu = \frac{k_B}{h}(\theta_{\text{vib}} + 2\theta_{\text{rot}}) = 6,51 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$$

Detta motsvarar en våglängd på $\lambda = c/\nu = 4,6 \mu\text{m}$.

11. Från fundamentalekvationen för F finner vi Maxwellrelationen

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,n} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,n}$$

Alltså får vi vår eftertraktade derivata genom att derivera van der Waals gaslag med avseende på T vid konstant V . Denna derivata är

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,n} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,n} = \frac{nR}{V - nb}$$

Samma derivata för ideala gaslagen är, som bekant,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,n}^{\text{id}} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,n}^{\text{id}} = \frac{nR}{V}$$

S ökar alltså mer med volymen för en verklig gas än för en ideal och skillnaden i beteende är störst vid små volymer. Ju större volym, desto mindre andel av totalvolymen tas upp av molekyler.