

Tentamen KFKA05 Molekylära drivkrafter 1: Termodynamik, 2023-10-23

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.

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

Högrebetygs-del C: max 24 poäng.

För godkänt krävs 30 poäng (av 40) på delarna A + B.

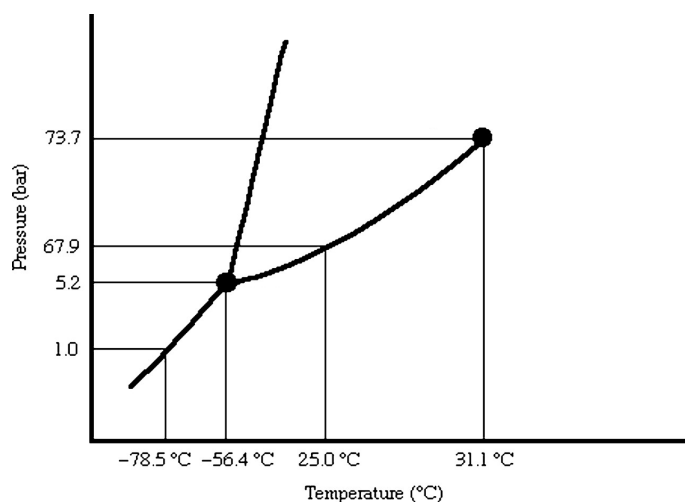
För högre betyg än 3 krävs minst 6 poäng på C-delen samt tillräckligt hög sammanlagd poäng (troliga gränser är 42 respektive 52 poäng).

Anonymkod:

Personlig identifierare:

Godkänt-del A (uppgift 1–4)

På denna del krävs endast svar. Svara direkt på provbladet (glöm inte att lämna in det!). Det är ingen skillnad mellan att svara fel eller att inte svara. Poängen på varje uppgift ges normalt av den givna maxpoängen minus antalet felaktiga/saknade svar, men kan inte bli negativ.



1. Avläs ur fasdiagrammet ovan

(a) det kritiska trycket

Svar:_____.

(b) den temperatur vid vilken ångtrycket över vätskan är detsamma som ångtrycket över det fasta ämnet

Svar:_____.

(c) vilken fas som dominerar vid rumstemperatur och 70 bar.

Svar:_____.

(d) vilket ord som ska väljas (*ringa in det!*) i vardera parentesen för att göra följande mening korrekt enligt diagrammet:

Smältpunkten (*stiger/sjunker*) när trycket ökar eftersom vätskan har (*högre/lägre*) molär volym än det fasta ämnet.

(3 p)

2. Uppskatta den molära värmekapaciteten C_V för HCl(g) vid följande temperaturer. Svara i hela eller halva R .

(a) $T = 1 \text{ K}$ Svar: _____

(b) $T = 200 \text{ K}$ Svar: _____

(c) $T = 10000 \text{ K}$ Svar: _____

(3 p)

3. Skriv ett explicit uttryck för den isoterma kompressibiliteten, alltså på formen $\kappa_T = \dots$. Om uttrycket innehåller en partiell derivata så var noggrann med att ange vad som hålls konstant.

Svar: _____.

(1 p)

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

sant falskt

- | | | |
|--------------------------|--------------------------|---|
| ☐ | ☐ | I en spontan process i ett isolerat system är inre energin konstant. |
| ☐ | ☐ | För en ideal gas är systemets tillståndssumma $Q = q^N$. |
| ☐ | ☐ | Komprimerad luft har högre Helmholtz fri energi än "vanlig" luft vid samma temperatur om vi antar att luften är ideal. |
| ☐ | ☐ | Vid en adiabatisk reversibel expansion av ideal gas minskar gasens temperatur. |
| ☐ | ☐ | En 1 M NaCl (aq) -lösning har betydligt lägre fryspunkt än en 1 M glukos (aq)-lösning. |
| ☐ | ☐ | Om A och B är isomerer och $\mu_B^\ominus < \mu_A^\ominus$, så kommer jämvikten $A \rightleftharpoons B$ vara förskjuten åt höger. |
| ☐ | ☐ | För en kemisk process som sker spontant under konstant tryck och temperatur är $\Delta G < 0$. |
| ☐ | ☐ | I en ideal vätskeblandning finns inga interaktioner mellan molekylerna. |
| ☐ | ☐ | Om kokpunkten som funktion av sammansättningen för en blandning uppvisar ett minimum så är aktivitetsfaktorerna för båda ämnena troligen mindre än 1. |

(7 p)

Godkänt-del B (uppgift 5–10)

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

5. En behållare med volymen 3,00 liter är avdelad med en skiljevägg så att den ena sidan, med volymen 1,00 liter, innehåller kvävgas och den andra sidan, med volymen 2,00 liter, innehåller syrgas. Båda gaserna har trycket 1,00 atm och temperaturen 25,0 °C. Beräkna entropiändringen då skiljeväggen tas bort och gaserna blandas. Ideal gas får antas. (3 p)

6. (a) Beräkna sannolikheterna (p_0 , p_1 och p_2) för att en Cl_2 -molekyl ska befinna sig i vart och ett av de tre lägsta vibrationstillstånden om temperaturen är 300 K.
(b) Beräkna entropin för denna fördelning vid 300 K, per mol molekyler.

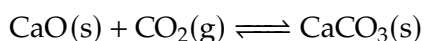
I samtliga beräkningar får du, om du önskar, försumma population av högre vibrationstillstånd än de tre lägsta. (4 p)

7. Atmosfären på Saturnus största måne, Titan, består av kvävgas, metan och vätgas och har vid ytan totaltrycket 147 kPa och temperaturen 94 K. Beräkna det maximala molbråket för metan i Titans atmosfär. Du får anta att ångbildningsentalpin är oberoende av temperaturen.

Ledning: Det maximala partialtrycket för metan är förstås det som står i jämvikt med flytande metan vid den aktuella temperaturen. (4 p)

8. Henrys konstant för etanol löst i vatten är 29,0 kPa vid 25 °C, och ångtrycken för rent vatten och ren etanol är 3,17 kPa respektive 8,01 kPa vid samma temperatur. Beräkna partialtrycket för etanol respektive vatten, samt det totala ångtrycket, som står i jämvikt med en blandning av 1,23 mol etanol och 50,0 mol vatten vid 25 °C. Lösningen får betraktas som en idealt utspädd lösning. Förutsäg även om lösningen har högre eller lägre kokpunkt än rent vatten då det omgivande atmosfärstrycket är 3,17 kPa, och motivera svaret. (5 p)

9. En metod för koldioxid-inlagring är att låta koldioxiden reagera med kalciumoxid enligt reaktionen



Om konventionella standardtillstånd används är $\Delta_r H^\circ = -179,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ och $\Delta_r S^\circ = -157,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ vid 25 °C, och dessa får antas oberoende av temperaturen.

- (a) Teckna uttrycket för den termodynamiska jämviktskonstanten K . Var noga med att inkludera standardtrycket och definiera vad det är.
(b) Beräkna K vid 25 °C.
(c) I vilket temperaturintervall är reaktionen spontan vid det (rekordhöga) partialtryck för koldioxid, $p_{\text{CO}_2} = 42,5 \text{ Pa}$, som nu råder i atmosfären? (5 p)

10. I ett kraftvärmeverk når man hög verkningsgrad genom att man både producerar elektricitet och samtidigt utnyttjar kylvattnet till fjärrvärme. Låt oss anta att ett sådant värmekraftverk drivs av förbränning av biogas (som vi kan anta vara ren metan, $\text{CH}_4\text{(g)}$) vid temperaturen 600 °C och att överskottsvärmen avges till kylvatten vid temperaturen 120 °C, vilket sedan leds ut i fjärrvärmenätet. Beräkna den maximala effekten uttryckt i MW (där $1 \text{ MW} = 10^6 \text{ W} = 10^6 \text{ J/s}$) det skulle gå att få ut som elektricitet respektive fjärrvärme om kraftverket omsätter 1,50 kg metan per sekund och processen har optimerats för maximal elproduktion. Förbränningsentalpin för metan vid 600 °C är -796 kJ/mol . (5 p)

Högrebetyg-del C (uppg 11–14)

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.

11. På Youtube kan du hitta videor där vatten kylts ner försiktigt till under fryspunkten och sedan med hjälp av en knackning plötsligt fryser till is på någon sekund. Beräkna entropiändringen i systemet respektive omgivningen då 1,00 kg underkylt vatten fryser till is vid $-5,0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Kommentera hur du med hjälp av beräkningarna kan avgöra att processen är spontan. (6 p)
12. Årets nobelpris i kemi gick till produktionsmetoder för *kvantprickar*, vilket är nanometerstora halvledarpartiklar där elektronen, efter att den exciterats, blir "rörelsebegränsad" på samma sätt som i den modell vi kallar *partikeln i lådan*. Vid annonseringen av priset gjordes en enkel demonstration av detta genom att suspensioner av kvantprickar av olika storlek fluorescerade vackert i olika färger. En förvånansvärt bra ekvation för energin $E_{\text{foton}} = hc/\lambda$ för de utsända fotonerna är

$$E_{\text{foton}} = \Delta E_{\text{gap}} + \Delta \epsilon_{\text{trans}}$$

där ΔE_{gap} är en konstant som beskriver materialets bandgap och $\Delta \epsilon_{\text{trans}}$ är avståndet mellan de två nedersta energinivåerna i en kubisk partikeln-i-lådan-modell.

- Förklara vilka värden på kvanttalerna som svarar mot de två nedersta energinivåerna i partikeln-i-lådan-modellen samt eventuell degenerationsgrad för respektive nivå.
- Skriv ett uttryck för $\Delta \epsilon_{\text{trans}}$ som funktion av kubens sidlängd L och partikelns massa m (behåll eventuella fundamentala konstanter).
- Bestäm m och ΔE_{gap} ur den experimentella datan i tabellen nedan. För full poäng ska alla datapunkter utnyttjas med hjälp av linjär regression.

Kommentar: Massan du får fram bör ju vara i samma storleksordning som elektronmassan, men är inte lika med denna eftersom den snarare ska ses som en "effektiv" massa som innefattar hur lätt elektronen och det efterlämnade positivt laddade "hålet" rör sig i kristallen. Dessutom ingår korrektion för att nanopartiklarna är sfäriska snarare än kubiska. (6 p)

Partikelstorlek L (nm)	1,99	2,23	2,49	2,82	3,01
Fotonens våglängd λ (nm)	534	586	629	678	703

13. Vi startar med $2,00\text{ m}^3$ vattenånga vid $10,0\text{ kPa}$ och temperaturen $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ och utför en adiabatisk reversibel kompression.
- Beräkna till hur liten volym vattenångan ska komprimeras för att den kritiska temperaturen ($647,4\text{ K}$) ska uppnås.
 - Beräkna arbetet som åtgår.

Du får anta att gasen är ideal eftersom trycket är lågt. För full poäng ska du ta hänsyn till värmekapacitetens temperaturberoende, annars ges maximalt 3 poäng. (6 p)

14. Det inre trycket π_T i en gas kan approximativt skrivas som

$$\pi_T = \frac{an^2}{V^2}$$

där a är konstanten i van der Waals' gasekvation:

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

För N_2 är $a = 0,137 \text{ J m}^3 \text{ mol}^{-2}$ och $b = 3,86 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$.

Vi låter 1,40 mol kvävgas, från början vid $25,0^\circ\text{C}$, expandera från 1,00 liter till 2,00 liter utan att vare sig värme eller arbete utbyts mot omgivningen (t.ex. genom adiabatisk expansion ut i ett evakuerat kärl). Du får anta att värmekapaciteten är oberoende av temperaturen.

- (a) Beräkna sluttemperaturen.
- (b) Beräkna entropiändringen.

(6 p)

Lösningar Tentamen KFKA05, 2023-10-23

OBS! Detta är en preliminär version som kan innehålla fel!

Godkänt-del A (uppgift 1)

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

4. De påståendena som visade sig vara svårast var, i ordning:¹

- 64% rätt: *Komprimerad luft har högre Helmholtz fri energi än "vanlig" luft vid samma temperatur om vi antar att luften är ideal.*
Detta är **sant**. Den komprimerade luften har exakt samma inre energi som vanlig luft, men den har lägre entropi eftersom molekylerna har färre möjliga konfigurationer då volymen är mindre. Helmholtz fria energi, $F = U - TS$ blir därmed högre.
- 73% rätt: *Om kokpunkten som funktion av sammansättningen för en blandning uppvisar ett minimum så är aktivitetsfaktorerna för båda ämnena troligen mindre än 1.*
Detta är **falskt**. Om kokpunkten har ett minimum så måste blandningen (åtminstone i något intervall av molbråk och temperaturer) ha högre ångtryck än de rena ämnena, vilket betyder att vi har positiv avvikelse från Raoults lag och därmed $\gamma > 1$ för båda ämnena.
- 74% rätt: *I en ideal vätskeblandning finns inga interaktioner mellan molekylerna.*
Detta är **falskt**. Om det inte finns interaktioner mellan molekylerna är det en ideal gas! Enda anledningen att molekyler överhuvudtaget vill vara i vätskeform ibland är att det finns *starka* attraktiva interaktioner mellan molekylerna.
- 81% rätt: *Om A och B är isomerer och $\mu_B^\ominus < \mu_A^\ominus$, så kommer jämvikten $A \rightleftharpoons B$ vara förskjuten åt höger.*
Detta är **sant**. Vi kan exempelvis beräkna att $\Delta_r G^\ominus = \mu_B^\ominus - \mu_A^\ominus < 0$ vilket ger $K > 1$. Eller tänka att kemiska potentialen måste utjämnas genom att B ökar sin koncentration (ökar sin kemiska potential) och A minskar sin koncentration (minskar sin kemiska potential).

Övriga påståenden ställde inte till större problem.

Godkänt-del B (uppgift 5–10)

I de flesta fall ges endast numeriska värden på någon mellanräkning samt svar.

5. Eftersom det är samma tryck och temperatur på båda sidorna om skiljeväggen och en gasblandning naturligtvis är en ideal blandning kan vi använda formeln för blandningsentropi med $n_{\text{tot}} = \frac{pV_{\text{tot}}}{RT} = 0,123 \text{ mol}$, $x_{\text{N}_2} = 1/3$ och $x_{\text{O}_2} = 2/3$. Detta ger

$$\Delta_{\text{mix}} S = -n_{\text{tot}} R (x_{\text{N}_2} \ln x_{\text{N}_2} + x_{\text{O}_2} \ln x_{\text{O}_2}) = 0,649 \text{ J K}^{-1}$$

Alternativt kan vi räkna det som två separata isoterma gasexpansioner, där $\frac{1}{3}n_{\text{tot}}$ mol N_2 expanderar från 1 till 3 liter och $\frac{2}{3}n_{\text{tot}}$ mol O_2 expanderar från 2 till 3 liter. Kom då ihåg att entropiändringen för vardera gasen ska beräknas längs en reversibel väg, trots att den i uppgiften beskrivna processen är irreversibel.

¹Procenttalet anger andelen studenter som hade rätt på deluppgiften. Studenter med mer än 3 fel räknades bort för tydligare statistik.

6. (a) Eftersom $g_i = 1$ och $\varepsilon_i = i k_B \theta_{\text{vib}}$ för vibrationsnivåer ($i = 0, 1, 2, \dots$), ger Boltzmanns fördelningslag:

$$p_i = \frac{e^{-i \theta_{\text{vib}}/T}}{q}$$

där q antingen kan beräknas exakt enligt formeln

$$q = \frac{1}{1 - e^{-\theta_{\text{vib}}/T}}$$

eller som summan av Boltzmannfaktorererna:

$$q \approx 1 + e^{-\theta_{\text{vib}}/T} + e^{-2\theta_{\text{vib}}/T}$$

Insättning av $\theta_{\text{vib}} = 813 \text{ K}$ och $T = 300 \text{ K}$ ger $p_0 = 0,933$, $p_1 = 0,0621$ och $p_2 = 0,00413$.

- (b) Entropin för fördelningen över dessa tre nivåer ges av

$$S \approx -R(p_0 \ln p_0 + p_1 \ln p_1 + p_2 \ln p_2) = 2,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

men det går naturligtvis även bra att utifrån formlerna i formelsamlingen härleda det exakta uttrycket för entropin över alla nivåer:

$$S = R \ln q + RT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V = R \ln q + \frac{R\theta_{\text{vib}}}{T} \frac{e^{-\theta_{\text{vib}}/T}}{1 - e^{-\theta_{\text{vib}}/T}}$$

7. Här beräknar vi ångtrycket över flytande metan vid 94 K med hjälp av Clausius–Clapeyrons ekvation, utgående från den normala kokpunkten för metan som är $111,7 \text{ K}$:

$$p_{\text{CH}_4} = 1 \text{ atm} \cdot \exp \left[-\frac{8,18 \cdot 10^3}{R} \left(\frac{1}{111,7} - \frac{1}{94} \right) \right] = 19,3 \text{ kPa}$$

Därefter använder vi Daltons lag för att beräkna vilket molbråk i gasblandningen detta maximala partialtryck skulle motsvara:

$$x_{\text{CH}_4} = \frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{tot}}} = 0,131$$

Kommentar: I verkligheten är molbråket ca $0,06$, vilket betyder att Titans atmosfär inte är mättad med metan utan har en "luftmetanighet" på ca 45% .²

8. I en idealt utspädd lösning följer lösningsmedlet Raoult's lag (eftersom det är nästan rent) medan det lösta ämnet följer Henrys lag (eftersom de lösta molekylerna inte alls märker varandra utan bara interagerar med lösningsmedlet). I vårt fall är vattnet lösningsmedlet, med $x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{et}}} = 0,976$, och etanol det lösta ämnet, med $x_{\text{et}} = 1 - x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,024$. Sålunda ges partialtrycken i jämvikt med lösningen av:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^* = 3,09 \text{ kPa} \quad p_{\text{et}} = x_{\text{et}} \cdot K_H = 0,70 \text{ kPa}$$

och det totala ångtrycket är därmed $3,79 \text{ kPa}$. Eftersom detta är högre än ångtrycket för rent vatten kommer lösningen ha en *lägre* kokpunkt än rent vatten, eftersom

²Denna term finns inte utan är bara en påhittad analog till luftfuktighet på vår egen planet.

temperaturen inte behöver vara lika hög för att ångtrycket ska nå upp till det omgivande trycket. Detta kan vi säga med säkerhet för omgivande tryck i närheten av 3 kPa, men i det här fallet gäller det även vid normalt atmosfärstryck, det är bara mer beräkningskrävande att visa. Notera att formeln för *kokpunktshöjning* inte alls är tillämpbar här eftersom det lösta ämnets eget ångtryck inte är försumbart.

9. (a) Aktiviteten för fasta ämnen är 1, så uttrycket blir bara

$$K = \frac{1}{a_{\text{CO}_2}} = \frac{p^\ominus}{p_{\text{CO}_2}} \text{ där } p^\ominus = 1 \text{ bar}$$

- (b) Vi beräknar först $\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus = -133 \text{ kJ/mol}$ vid $T = 298,15 \text{ K}$. Vid jämvikt är $\Delta_r G = 0$. Alltså

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln K = 0 \text{ vilket ger } K = 1,8 \cdot 10^{23}$$

Jämvikten är alltså långt förskjuten åt höger vid rumstemperatur.

- (c) Eftersom reaktionen är exoterm minskar jämviktskonstanten med stigande temperatur, så för ett givet partialtryck av koldioxid finns det en (hög) temperatur där reaktionen slutar vara spontan åt höger. Vi söker därför den temperatur då $K = \frac{1}{42,5 \cdot 10^{-5}}$. Givet att vi fick approximera $\Delta_r H^\ominus$ och $\Delta_r S^\ominus$ som konstanta kan vi till detta exempelvis använda den integrerade formen av Van't Hoff's ekvation:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Insättning av $T_1 = 298,15 \text{ K}$, $K_1 = 1,8 \cdot 10^{23}$ och $K_2 = \frac{1}{42,5 \cdot 10^{-5}}$ ger $T_2 = 811 \text{ K}$ (vi hade också kunnat använda Solver direkt på ekvationerna i b). Sålunda är reaktionen spontan för $T < 811 \text{ K}$

10. När man väl förstått att detta är en värmemaskin där vi matar in förbränningsvärmen q_h vid $T_h = 873 \text{ K}$, alstrar elektriskt arbete w och avger överskottsvärmen q_c vid $T_c = 393 \text{ K}$, så går uppgiften att lösa ganska rutinmässigt. Första huvudsatsen ger

$$q_h = w + q_c$$

Andra huvudsatsen ger

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

Om vi kombinerar dessa, ansätter det teoretiskt optimala fallet då likhet gäller i föregående ekvation, räknar på tiden en sekund och sätter in $q_h = \frac{m}{M} \cdot \Delta_{\text{comb}} H = 74,4 \text{ MJ}$, så får vi

$$w = q_h \cdot \left(1 - \frac{T_c}{T_h} \right) = 40,9 \text{ MJ} \quad \text{och} \quad q_c = q_h - w = 33,5 \text{ MJ}$$

Därmed är kraftverkets maximala elektricitetsproduktion 41 MW, och fjärrvärme-produktionen är 34 MW vid dessa betingelser.

Överbetygsdel C (uppgift 11–14)

11. Vi beräknar $\Delta_{\text{frys}} H(-5^\circ \text{C})$ och $\Delta_{\text{frys}} S(-5^\circ \text{C})$ med hjälp av en termodynamisk cykel (eller via ΔC_p vilket är helt ekvivalent):

$$\Delta_{\text{frys}}H(-5^\circ\text{C}) = \Delta_{\text{frys}}H(0^\circ\text{C}) + \int_{0^\circ\text{C}}^{-5^\circ\text{C}} (C_{p,s} - C_{p,l})dT = n \cdot (-6008 + 5 \cdot (37,65 - 75,37)) = -323 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{frys}}S(-5^\circ\text{C}) &= \Delta_{\text{frys}}S(0^\circ\text{C}) + \int_{0^\circ\text{C}}^{-5^\circ\text{C}} \frac{C_{p,s}}{T}dT - \int_{0^\circ\text{C}}^{-5^\circ\text{C}} \frac{C_{p,l}}{T}dT = \\ &= n \cdot \left(\frac{-6008}{273,15} + \int_{0^\circ\text{C}}^{-5^\circ\text{C}} \frac{37,65}{T}dT - \int_{0^\circ\text{C}}^{-5^\circ\text{C}} \frac{75,37}{T}dT \right) = -1182 \text{ J/K}\end{aligned}$$

där vi förstås använt $n = m/M = 55,5$ mol. Man måste gå en reversibel väg för att beräkna ändringar i S . Det går alltså inte att först beräkna $\Delta_{\text{frys}}H(-5^\circ\text{C})$ och sedan tro att $\Delta_{\text{frys}}S(-5^\circ\text{C}) = \Delta_{\text{frys}}H(-5^\circ\text{C})/268,15$. Då har man försökt beräkna S -ändringen över den icke-reversibla frysningen $l \rightarrow s$ vid -5°C .

Däremot förorsakar $\Delta_{\text{frys}}H(-5^\circ\text{C})$ en entropiändring i *omgivningen* som är

$$\Delta S_{\text{omg}} = \frac{-\Delta_{\text{frys}}H(-5^\circ\text{C})}{268,15} = \frac{-(-323 \cdot 10^3)}{268,15} = 1204 \text{ J/K}$$

Vi kan enkelt avgöra att processen är spontan eftersom den totala entropiändringen, alltså $\Delta_{\text{frys}}S + \Delta S_{\text{omg}}$ är positiv.

12. (a) Den lägsta nivån fås med $n_x = n_y = n_z = 1$; den har "energin" $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 3$ och degenerationsgraden 1.
Den näst lägsta nivån, $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 6$, fås med antingen n_x , n_y eller n_z lika med 2 och de övriga lika med 1, så den nivån har degenerationsgraden 3.
- (b) Om vi skriver upp uttrycket för ϵ_{trans} med $L_x = L_y = L_z = L$ och tar skillnaden mellan de två nivåerna i a) får vi

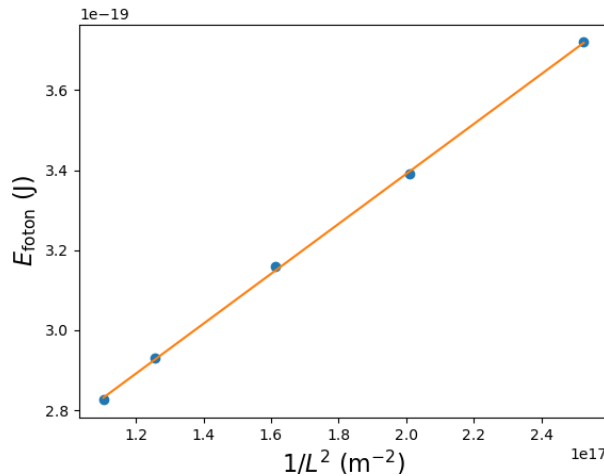
$$\Delta \epsilon_{\text{trans}} = \frac{3h^2}{8mL^2}$$

- (c) Vi vill skriva sambandet mellan λ och L på en form som lämpar sig för linjär regression. Vi skriver upp uttrycket i uppgiften:

$$\frac{hc}{\lambda} = \Delta E_{\text{gap}} + \frac{3h^2}{8m} \cdot \frac{1}{L^2}$$

och ser att detta redan är ett linjärt samband $y = ax + b$ om $y = E_{\text{foton}} = hc/\lambda$ och $x = \frac{1}{L^2}$, med konstanterna $a = \frac{3h^2}{8m}$ och $b = \Delta E_{\text{gap}}$. En graf med datan i tabellen samt en anpassad linje visas nedan; linjen har $a = 6,24 \cdot 10^{-37} \text{ Jm}^2$ och $b = \Delta E_{\text{gap}} = 2,14 \cdot 10^{-19} \text{ J}$. Slutligen löser vi ut massan:

$$m = \frac{3h^2}{8a} = 2,6 \cdot 10^{-31} \text{ kg} = 0,29 \cdot m_{\text{elektron}}$$



13. (a) Vid adiabatisk reversibel kompression av ideal gas har vi

$$dU = dw = -p_{\text{ex}} dV = -p dV = -\frac{nRT}{V} dV$$

och samtidigt

$$dU = C_V dT = n C_{V,m} dT$$

Vi sätter lika, förkortar bort n , samlar T på ena sidan och integrerar båda sidorna:

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{V,m}}{T} dT = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{R}{V} dV$$

Eftersom $C_{V,m}$ beror på temperaturen kan vi inte flytta den utanför integralen utan vi sätter helt enkelt in uttrycket för $C_{V,m}$ från tabellsamlingen: $C_{V,m} = C_{p,m} - R = a - R + b \cdot T$, där $a = 30,54 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ och $b = 10,29 \cdot 10^{-3} \text{ J K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$. Vänsterledet blir då

$$\int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{a - R}{T} + b \right) dT = (a - R) \ln \frac{T_2}{T_1} + b (T_2 - T_1)$$

och högerledet blir $-R \ln \frac{V_2}{V_1}$.

Vi sätter dessa uttryck lika och sätter in $T_1 = 373,15 \text{ K}$, $T_2 = 647,4 \text{ K}$ och $V_1 = 2 \text{ m}^3$, vilket ger svaret $V_2 = 0,327 \text{ m}^3$.

(b)

$$w = \Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} (a - R + bT) dT = \frac{p_1 V_1}{RT_1} \left[(a - R)(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) \right] = 48,6 \text{ kJ}$$

Kommentar: Notera att trycket efter kompressionen, som kan beräknas med allmänna gaslagen till 1,06 bar, fortfarande är lågt, så ideal gas är en mycket bra approximation. En vanlig missuppfattning är att gasen får speciella egenskaper när den når upp till den kritiska temperaturen, men den enda kuriositeten är att om vi skulle komprimera den extremt mycket så skulle den ändå inte kondensera, utan gradvis övergå till superkritisk fluid. Och då har den speciella egenskaper, men vid normalt tryck är vattenångan mycket mer ideal vid 400°C än vid 100°C .

14. Här behöver vi använda oss av att, för en verklig gas, inre energin inte bara beror på temperaturen utan även på volymen. Närmare bestämt ökar inre energin med volymen för de flesta gaser under måttligt tryck, helt enkelt eftersom molekylerna attraherar varandra och därmed får högre potentiell energi när de kommer längre ifrån varandra.

(a) Vi utgår från

$$dU = C_V dT + \pi_T dV = C_V dT + \frac{an^2}{V^2} dV$$

där vi fick sätta $C_V = n \cdot (29,125 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - R)$ oberoende av temperaturen eftersom vi bara förväntar oss små temperaturändringar. Enligt uppgiften är både $dq = 0$ och $dw = 0$ (vi har alltså ett isolerat system) och därmed är förstas $dU = 0$. Sålunda ger ekvationen ovan ett samband mellan ändringen i volym och temperatur som vi kan integrera som vanligt:

$$\int_{T_1}^{T_2} n C_{V,m} dT = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{an^2}{V^2} dV$$

och lösa ut sluttemperaturen:

$$T_2 = T_1 + \frac{an}{C_{V,m}} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) = 293,5 \text{ K} \quad (\text{alltså } \Delta T = -4,6 \text{ K})$$

Notera att till skillnad från föregående uppgift kan inte mängden n förkortas bort, utan för en given volym beror temperaturändringen på hur många molekyler som finns där eftersom effekten kommer av interaktionerna.

(b) Här använder vi differentialuttrycket

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{p + \pi_T}{T} dV$$

för att beräkna entropiändringen mellan två givna tillstånd $(T_1, V_1) \rightarrow (T_2, V_2)$. Återigen noterar vi att vi ska beräkna entropiändringen längs en reversibel väg trots att processen i sig är irreversibel. Det lättaste är att dela upp processen i två steg i vilka en parameter hålls konstant, t.ex.

$$(T_1, V_1) \rightarrow (T_2, V_1) \rightarrow (T_2, V_2)$$

För det första steget ges entropin som vanligt av:

$$\Delta S_1 = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} = -0,45 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

För det andra steget använder vi de givna uttrycken för både p och π_T för en Van der Waals-gas.

$$\Delta S_2 = \int_{V_1}^{V_2} \frac{p + \pi_T}{T_2} dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\frac{nRT_2}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2} + \frac{an^2}{V^2}}{T_2} dV = nR \ln \frac{V_2 - nb}{V_1 - nb} = 8,40 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

där cancelleringen av interaktionstermen mellan trycket och inre trycket naturligtvis inte är någon slump men inte heller lättförklarad. Slutligen får vi entropiändringen för hela processen genom

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 7,94 \text{ J K}^{-1}$$

och vi konstaterar att $\Delta S > 0$ som den ska vara för en spontan process i ett isolerat system.

Kommentar: Detta är Joules berömda experiment från 1845 där han visade att temperaturen *inte* ändrades märkbart, vilket demonstrerade att det är arbetet mot omgivningens tryck som ger upphov till den "vanliga" temperatursänkningen vid adiabatisk expansion av exempelvis ideal gas. Men som vi visat här så finns det egentligen också en temperatursänkning som beror på molekylernas interaktioner. Joule hade dock inte tillräckligt högt tryck och tillräckligt bra mätutrustning för att påvisa denna.