

Tentamen KFKA05 Molekylära drivkrafter 1: Termodynamik, 2024-10-25

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.

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:

Godkäntdel A (uppgift 1–5)

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. Betrakta en spontan process som sker i ett helt isolerat system, d.v.s. utan vare sig värmeöverföring eller arbete. Hur ändras följande storheter under processen?

Systemets entropi, S : ☐ ökar ☐ minskar ☐ oförändrad

Systemets inre energi, U : ☐ ökar ☐ minskar ☐ oförändrad

(2 p)

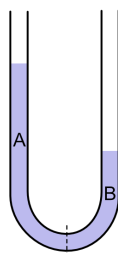
2. Figuren nedan visar två vattenlösningar (A och B) i osmotisk jämvikt. Om A är 1 M glukos, vad skulle då B kunna vara?
(om flera svar är möjliga så välj vilket som helst av dem)

☐ rent vatten

☐ 1 M NaCl

☐ 2 M glukos

(1 p)



3. I denna uppgift använder vi den vanliga konventionen för tecknet på värme och arbete. Ange om följande storheter är positiva, negativa eller noll för systemet när en ideal gas expanderar isotermt och reversibelt.

(3 p)

	positiv	negativ	noll
q	☐	☐	☐
w	☐	☐	☐
ΔU	☐	☐	☐
ΔS	☐	☐	☐

4. (a) Luft består ungefär av 80% kvävgas. Hur stort ska det totala lufttrycket vara för att partialtrycket för kvävgas ska vara 1,0 bar?

Svar:_____.

- (b) De två första rotationsnivåerna har energierna 0 respektive $2k_B\theta_{\text{rot}}$. Vilken energi har den tredje nivån?

Svar:_____.

- (c) Beräkna ΔU för en process som tar upp 10 J värme från omgivningen och utför 15 J arbete på omgivningen.

Svar:_____ (3 p)

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

sant	falskt	
☐	☐	Vid konstant volym gäller att $q = \Delta H$.
☐	☐	Saltvatten har lägre fryspunkt än rent vatten.
☐	☐	Den kemiska potentialen för ett ämne löst i vatten ökar med dess koncentration.
☐	☐	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.
☐	☐	En gas som komprimeras isotermt börjar kondensera när dess tryck uppnår ångtrycket.

(5 p)

Godkäntdel B (uppgift 6–11)

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

6. Beräkna molära C_p för HCl(g) vid 40,0 °C och 1 bar med hjälp av statistisk mekanik. Var noga med att redovisa och motivera dina olika antaganden. (2 p)

7. Ett visst system består av en enda sorts molekyl som kan förekomma i två olika konformationstillstånd som vi kan kalla A och B. A har degenerationsgraden 1 och B har degenerationsgraden 2. Tillstånd B har 2,00 kJ mol⁻¹ högre energi än tillstånd A.

- (a) Beräkna hur stor andel av molekylerna som befinner sig i tillstånd A respektive tillstånd B vid 60,0 °C.

- (b) Beräkna entropin över fördelningen vid 60,0 °C, uttryckt i J K⁻¹ mol⁻¹.

(4 p)

8. Beräkna kokpunkten för NH_3 då det omgivande trycket är 150 kPa. Du får anta att ångbildningsentalpin är oberoende av temperaturen. (3 p)

9. På vattenhallen fanns tidigare ett genomskinlig cylinder där man kunde placera en liten bomullstuss i botten. Besökare kunde sedan snabbt trycka ned en tätslutande kolv i cylindern varvid luftens temperatur steg så kraftigt att bomullstussen antändes.

Antag att luften i cylindern består av ren kvävgas som från början har temperaturen 298 K, trycket 1,00 atm och volymen 1,00 liter, och att den komprimeras adiabatiskt och reversibelt till en femtondel av den ursprungliga volymen. Du får anta att värmekapaciteten är konstant och att gasen är ideal.

- (a) Beräkna luftens sluttemperatur.
(b) Beräkna arbetet w för processen.

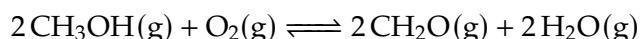
(5 p)

10. Vi blandar 990 g sukros med 1000 g vatten och värmer lösningen till 100 °C (sukros är ett fast ämne som inte bidrar nämnvärt till ångtrycket).

- (a) Beräkna ångtrycket över denna lösning under antagandet att vattnet beter sig som om lösningen vore ideal.
(b) Det verkliga ångtrycket över lösningen är 94,8 kPa. Beräkna aktivitetsfaktorn för vatten i lösningen.

(4 p)

11. Ett sätt att tillverka metanal (formaldehyd) är oxidation från metanol i närvaro av katalysatorerna järnoxid och molybden. Reaktionen är



- (a) Teckna jämviktskonstanten (använd $p^\ominus$ som symbol för 1 bar).
(b) Beräkna $\Delta_r H^\ominus$ och $\Delta_r S^\ominus$ vid 25 °C.
(c) Beräkna jämviktskonstanten vid 25 °C.
(d) Beräkna $\Delta_r H^\ominus$ och $\Delta_r S^\ominus$ vid 300 °C. Du får anta att värmekapaciteterna är oberoende av temperaturen.

(8 p)

Eftersom alla ämnena inte finns i tabellsamlingen ger vi istället alla värden i följande tabell (vid 25 °C; f = formation):

	$\frac{\Delta H_f^\ominus}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{S^\ominus}{\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}}$	$\frac{C_{p,m}}{\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}}$
$\text{O}_2(g)$	0	205.1	29.4
$\text{H}_2\text{O}(g)$	- 241.8	188.8	33.6
$\text{CH}_3\text{OH}(g)$	- 200.7	239.8	43.9
$\text{CH}_2\text{O}(g)$	- 108.7	218.8	35.4

Högrebetyg-del C (uppg 12–15)

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.

12. Vi återgår till saltsyran i uppgift 6. Beräkna $C_{p,m}$ vid 1500 K med statistisk mekanik. (6 p)

13. Vi återgår till den kemiska reaktionen i uppgift 11, vars jämviktskonstant är $K = 2,2 \cdot 10^{30}$ vid 400 °C. Om du inför 3,0 mol metanol och 2,0 mol syrgas i en stel behållare med volymen 60,0 liter och låter jämvikt inställa sig vid 400 °C, vad blir partialtrycket för vart och ett av de fyra ämnena? Observera att något eller några partialtryck kan vara extremt låga men du ska beräkna dem ändå.

Ledning: Eftersom K är extremt stor bör du räkna ut ett nytt utgångsläge där reaktionen gått fullständigt åt höger. (6 p)

14. Hur stor mängd $(C_2H_5)_2O(l)$ behöver du tillsätta till 3,05 mol $C_6H_6(l)$ för att *sänka* den normala kokpunkten med 15,0 K (jämfört med ren bensen)? För att kunna lösa uppgiften behöver du ansätta att blandningen är ideal. Ångbildningsentalpiernas temperaturberoende får försummas. (6 p)

15. Partiella molära volymen för triklorättiksyra (Cl_3Ac med molmassan $163,38 \text{ g mol}^{-1}$) i vatten kan anses vara konstant upp till koncentrationen 2 M. Då triklorättiksyra blandas med 49,85 g vatten vid 298 K fås följande volymer (*J Chem Educ* **47**, 270, 1970):

m_{Cl_3Ac} / g	7,44	10,23	12,83	15,92	17,84
V / ml	55,6	57,2	58,6	60,4	61,4

Beräkna de partiella molära volymerna för triklorättiksyra och vatten i intervallet från dessa data. (6 p)

Lösningar Tentamen KFKA05, 2024-10-25

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.

Godkänt-del B (uppgift 6–11)

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

6. $40,0^\circ\text{C}$ är mycket större än θ_{rot} , mycket mindre än θ_{vib} och extremt mycket mindre än $\theta_{\text{el},1}$. HCl är en diatomär linjär molekyl, så den har 2 rotationsfrihetsgrader och 1 vibrationsfrihetsgrad (som alltså kan försummas). Elektronbidraget kan också försummas enligt ovan.

Alltså har vi

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

7. (a) Tillståndssumman över de bägge tillstånden är (tillstånd A har energin 0):

$$q = 1 \cdot 1 + 2e^{-\Delta\epsilon/(RT)} = 1,972$$

där $\Delta\epsilon = 2 \text{ kJ mol}^{-1}$, så att $p_A = 1/q = 0,51$ och $p_B = 2e^{-\Delta\epsilon/(RT)}/q = 0,49$.

Man kan förstås också räkna ut kvoten

$$\frac{p_B}{p_A} = \frac{g_2 e^{-\epsilon_2/(RT)}}{g_1 e^{-\epsilon_1/(RT)}} = \frac{2}{1} \cdot \frac{e^{-\Delta\epsilon/(RT)}}{1} = 0,972$$

och sedan använda sig av att summan av andelarna måste vara ett:

$$p_A + p_B = p_A + 0,972p_A = p_A \cdot (1 + 0,972) = 1$$

sedan kan p_1 och p_2 beräknas.

Observera att det det förstås inte spelar någon roll om man sätter energin för tillstånd A till ett värde skilt från noll eller ej utan det är den relativa energin som är viktig. Det är lätt att visa. Låt oss kalla energin för A för ϵ_A . Då är energin för B $\epsilon_A + \Delta\epsilon$. Tillståndssumman för detta val blir

$$q_{\text{alt}} = 1e^{-\epsilon_A/(RT)} + 2e^{-(\epsilon_A + \Delta\epsilon)/(RT)} = e^{-\epsilon_A/(RT)} \left(1 + 2e^{-\Delta\epsilon/(RT)}\right) = e^{-\epsilon_A/(RT)} \cdot q$$

där q är samma q som ovan. När man nu beräknar populationen förkortas faktorn $e^{-\epsilon_A/(RT)}$ bort, exempelvis:

$$p_A = \frac{e^{-\epsilon_A/(RT)}}{q_{\text{alt}}} = \frac{e^{-\epsilon_A/(RT)}}{e^{-\epsilon_A/(RT)} \cdot q} = \frac{1}{q}$$

(b)

$$S = -R(p_A \ln p_A + p_B \ln p_B) = 5,76 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

8. För NH_3 finner vi i tabell att $\Delta_{\text{vap}}H = 23,35 \text{ kJ mol}^{-1}$ vid normala kokpunkten $T_{\text{norm}} = 239,7 \text{ K}$. Vi integrerar Clausius–Clapeyrons ekvation och finner

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

med $p = 150 \text{ kPa}$ och $p_{\text{norm}} = 1 \text{ atm} = 101,325 \text{ kPa}$.

Vi löser ut $T = 248 \text{ K}$.

9. (a) För adiabatisk reversibel expansion av ideal gas säger första huvudsatsen (eftersom $dq = 0$) att

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

Samtidigt är (eftersom $\pi_T = 0$, dvs U beror endast av T)

$$dU = C_V dT$$

Vi sätter dessa lika och samlar variablerna så att det sedan är möjligt att integrera över volym och temperatur:

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

så att

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

Notera att n som vanligt förkortas bort, så man behöver inte känna antalet mol (det är alltid studenter som missar detta så det finns skäl att påpeka en extra gång).

Eftersom $V_2/V_1 = 1/15$ enligt förutsättningarna fås nu $T_2 = 879 \text{ K}$. Det blir alltså rejält varmt!

- (b) Första huvudsatsen säger (adiabatisk expansion)

$$\Delta U = w$$

ΔU beräknas genom integration av $dU = C_V dT$ till

$$\Delta U = nC_{V,m}\Delta T = 495 \text{ J}$$

med $n = p_1 V_1 / (RT_1) = 0,0409 \text{ mol}$, så arbetet är 495 J . Det är positivt eftersom arbete utträffas på systemet.

Utvikning om deluppgift (a). Någon student försökte sig på att göra denna i två steg, dvs först en isotherm reversibel kompression till den nya volymen och därefter en temperaturhöjning. Studenten tänkte sig (tror jag, även om hen virrade till det lite) att eftersom processen är adiabatisk så borde det bli rätt om man i det andra steget använder den värme som togs ur systemet i första steget för att göra temperaturhöjningen i andra steget.

Jag går här igenom den lösningen för att visa att det inte blir rätt.

Alltså, steg 1 (isoterm med $w_1 = -q_1$ eftersom $\Delta U_2 = 0$) blir då

$$w_1 = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{ex}} dV = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -nRT_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = -nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Vi sätter in värden och får $w_1 = -q_1 = 275 \text{ J}$.

Nu använder vi värmets ($q_2 = -q_1 = 275 \text{ J}$) som vi tog ur systemet för att göra temperaturhöjningen i steg 2 (så att hela processen steg 1 + steg 2 gjorts adiabatisk). Det ger temperaturhöjningen (konstant volym):

$$\Delta T = \frac{\Delta U_2}{C_V} = \frac{q_2}{C_V} = 322 \text{ K}$$

så att sluttemperaturen blir 620 K, alltså betydligt lägre än vid den korrekta lösningen.

Vi summerar. $\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0 + 275 = 275 \text{ J}$, $w = w_1 + w_2 = 275 + 0 = 275 \text{ J}$ och $q = q_1 + q_2 = -275 + 275 = 0$.

Totalt är alltså $q = 0$ men processen är ändå inte adiabatisk eftersom vi tillåtit värme att passera in och ut ur systemet i bägge stegen. Det är detta som är grundproblemet. För att komma till samma sluttillstånd som den rätta lösningen gav behöver vi sedan höja temperaturen ytterligare, från 620 K till 879 K vilket ger den ytterligare energiökning på $C_V(879 - 620) = 220 \text{ J}$ som behövs för att nå samma energiändring som den rätta lösningen.

Totalt har vi längs denna väg alltså $w = 275 \text{ J}$ och $q = 0 + 220 = 220 \text{ J}$ så att $\Delta U = 495 \text{ J}$. Jämfört med den rätta lösningen har vi förstås fått samma ändring i U men helt olika w och q . Den reversibla adiabatiska vägen är den väg som kräver mest arbete, eftersom ingen värme tillförs. Enda sättet att finna den sluttemperatur som denna väg ger är att lösa problemet som vi gjorde i den rätta lösningen.

Ett ytterligare perspektiv fås genom att beräkna totala totala entropiändringen (system plus omgivning). I steg 1 är $\Delta S_{\text{tot},1} = 0$ eftersom det är reversibelt. I det andra steget visar det sig att $\Delta S_{\text{tot},2} = 0,18 \text{ J/K}$. Vi har alltså totalt fått en entropiökning på $0,18 \text{ J/K}$ trots att $q = 0$ totalt för hela processen. Orsaken är förstås att både steg ett och steg två kräver värmeutbyte med omgivningen. Om vi fortsätter beräkningen till 879 K så blir totala entropiändringen ännu lite högre. Denna väg kräver alltså mindre arbete än den adiabatiska men till priset av att vi måste tillföra energi även i form av värme och en total entropiökning.

Slut på utvecklingen om deluppgift (a).

10. (a) Molbråket vatten i lösningen beräknas från massorna och molmassorna av vatten och sukros till $x_w = 0,951$. Raoult's lag ger sedan (ty ångtrycket av rent vatten vid 100°C är 101325 Pa):

$$p_w = p_w^* x_w = 101325 \cdot 0,951 = 96,3 \text{ kPa}$$

- (b) Ångtrycket av ett ämne över en verklig blandning är $p_w = a_w p_w^*$, där $a_w = \gamma_w x_w$. Alltså är aktiviteten $a_w = p_w / p_w^* = 94,8 / 101,325 = 0,936$ och aktivitetsfaktorn är $\gamma_w = a_w / x_w = 0,984$.

11. (a)

$$K = \frac{\left(\frac{p_{\text{CH}_2\text{O}}}{p^\ominus}\right)^2 \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^\ominus}\right)^2}{\left(\frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p^\ominus}\right)^2 \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\ominus}\right)}$$

(b) Vi använder tabellvärdena vid 25 °C:

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\ominus &= 2\Delta_f H^\ominus_{\text{CH}_2\text{O}} + 2\Delta_f H^\ominus_{\text{H}_2\text{O}} - 2\Delta_f H^\ominus_{\text{CH}_3\text{OH}} - \Delta_f H^\ominus_{\text{O}_2} \\ &= 2(-108,7) + 2(-241,8) - 2(-200,7) - 0 \text{ kJ mol}^{-1} = -299,6 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta_r S^\ominus &= 2S^\ominus_{\text{CH}_2\text{O}} + 2S^\ominus_{\text{H}_2\text{O}} - 2S^\ominus_{\text{CH}_3\text{OH}} - S^\ominus_{\text{O}_2} \\ &= 2 \cdot 218,8 + 2 \cdot 188,8 - 2 \cdot 239,8 - 205,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 130,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

(c)

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus = -338,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

vilket ger

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT}} = 2,1 \cdot 10^{59}$$

Reaktionen är alltså helt förskjuten åt höger vid jämvikt (fullständig reaktion).

(d) Vid 300 °C (573 K) har vi (ty $dH = C_p dT$)

$$\Delta_r H^\ominus(573) = \Delta_r H^\ominus(298) + \int_{298}^{573} \Delta_r C_p dT$$

och ($dS = C_p/T dT$)

$$\Delta_r S^\ominus(573) = \Delta_r S^\ominus(298) + \int_{298}^{573} \frac{\Delta_r C_p}{T} dT$$

Reaktionsvärmekapaciteten är

$$\begin{aligned}\Delta_r C_p &= 2C_p(\text{CH}_2\text{O}) + 2C_p(\text{H}_2\text{O}) - 2C_p(\text{CH}_3\text{OH}) - C_p(\text{O}_2) \\ &= (2 \cdot 35,4 + 2 \cdot 33,6 - 2 \cdot 43,8 - 29,4) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 21,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

vilket ger

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\ominus(573) &= \Delta_r H^\ominus(298) + (21,0 \cdot (573 - 298) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \\ &= \Delta_r H^\ominus(298) + (5,78 \text{ kJ mol}^{-1}) = -293,8 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

och

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\ominus(573) &= \Delta_r S^\ominus(298) + 21 \cdot \ln \frac{573}{298} \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &= \Delta_r S^\ominus(298) + 13,7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 144,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Högrebetygs-del C (uppgift 12–15)

12. Vi utgår från uppgift 6 men behöver nu lägga till vibrationsbidraget. Temperaturen är lägre än θ_{vib} så det vore en dålig approximation att använda högtemperaturformeln.

Insättning av uttrycket för $(\partial \ln q_{\text{vib}} / \partial T)_V$ i formeln för inre energi, med $Q = q_{\text{vib}}^{N_A}$, ger

$$U_{\text{vib}}(T) = R\theta_{\text{vib}} \cdot \frac{e^{-\theta_{\text{vib}}/T}}{1 - e^{-\theta_{\text{vib}}/T}}$$

Numerisk eller grafisk derivering ger

$$C_{V,m}^{\text{vib}}(1500 \text{ K}) = \left(\frac{\partial U_{\text{vib}}}{\partial T} \right)_V (1500 \text{ K}) = 4,36 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

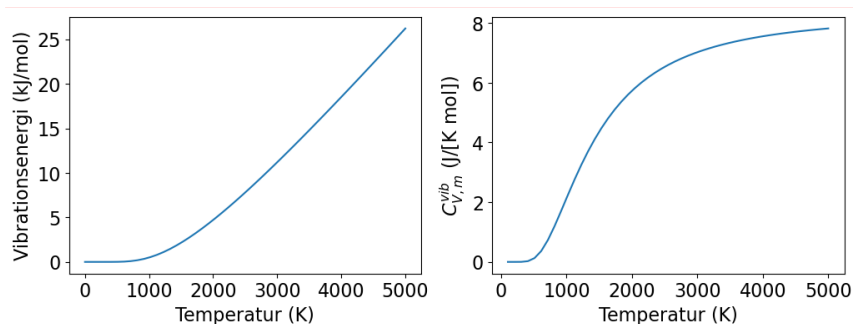
vilket i kombination med uppgift 6 ger

$$C_{p,m} = \frac{7}{2}R + 4,36 = 33,46 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

För den som gillar kedjeregeln och produktregeln går det också bra att derivera analytiskt, resultatet blir:

$$C_{V,m}^{\text{vib}}(T) = R \frac{\theta_{\text{vib}}^2}{T^2} \cdot \frac{e^{\theta_{\text{vib}}/T}}{(e^{\theta_{\text{vib}}/T} - 1)^2}$$

Graferna nedan visar vibrationsbidraget till inre energin respektive värmekapaciteten som funktion av temperaturen. Känner du igen formen på värmekapacitetskurvan från inlämningsuppgiften?



13. Vi skriver upp en tabell över substansmängderna från början, vid det nya utgångsläget och vid jämvikt. Observera att ett sådant balansschema generellt ska vara uttryckt som substansmängder, det är bara i specialfall som det går lika bra att räkna på partialtryck (men ett sådant fall är när volymen är konstant så det hade faktiskt fungerat här).

Mängd (mol)	$2 \text{ CH}_3\text{OH}(\text{g}) +$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{ CH}_2\text{O}(\text{g}) +$	$2 \text{ H}_2\text{O}(\text{g})$
Från början	3	2		0	0
Helt åt höger	0	0.5		3	3
Vid jämvikt	x	$0,5 + 0,5x$		$3 - x$	$3 - x$
Approximation	x	0.5		3	3

Eftersom jämviktskonstanten är extremt stor är den sista raden troligen en mycket bra approximation, men det kan vi förstås kontrollera efteråt. Vi antar nu ideal gas och beräknar partialtrycken med $p_i = \frac{n_i RT}{V}$ där $V = 60 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$. Vi får

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{CH}_2\text{O}} = 2,80 \text{ bar} \quad p_{\text{O}_2} = 0,466 \text{ bar}$$

Slutligen beräknar vi partialtrycket för metanol, med hjälp av jämviktsuttrycket (se uppgift 11):

$$p_{\text{CH}_3\text{OH}} = \sqrt{\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot p_{\text{CH}_2\text{O}}^2}{p_{\text{O}_2} \cdot K}} = 7,6 \cdot 10^{-15} \text{ bar}$$

där vi för läslighetens skull låter $p_{\text{H}_2\text{O}}$ beteckna kvoten $p_{\text{H}_2\text{O}}/p^\ominus$ o.s.v.

Vi konstaterar att det var en perfekt approximation att försumma x jämte de större talen. Däremot var det en lite tveksam approximation att anta ideal gas, så vi får förvänta oss viss avvikelse från verkligheten. Med de data vi hade att tillgå var det ändå det bästa vi kunde göra.

14. Bensen har kokpunkten 353,3 K, så vi söker helt enkelt sammansättningen för den blandning av bensen (b) och dietyleter (e) som har normala kokpunkten $353,3 - 15 = 338,3 \text{ K}$ eller, med andra ord, den blandning som har ångtrycket 1 atm vid denna temperatur.

Vi beräknar därför de rena ämnernas ångtryck vid $T_0 = 338,3 \text{ K}$ med hjälp av Clausius-Clapeyrons ekvation utgående från de respektive ämnernas kokpunkter T_b och T_e . Eftersom det är någorlunda små temperaturändringar är det en acceptabel approximation att anta konstanta ångbildningsentalpier, som vi plockar ur tabell, och vi får då:

$$p_b^*(T_0) = (1 \text{ atm}) \cdot \exp\left(\frac{\Delta_{\text{vap}}H^b}{R} \left[\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_0}\right]\right) = 0,629 \text{ atm}$$

$$p_e^*(T_0) = (1 \text{ atm}) \cdot \exp\left(\frac{\Delta_{\text{vap}}H^e}{R} \left[\frac{1}{T_e} - \frac{1}{T_0}\right]\right) = 2,554 \text{ atm}$$

Vi använder Raoults lag för att ställa upp ekvationen

$$x_e \cdot p_e^* + (1 - x_e) \cdot p_b^* = 1 \text{ atm}$$

som har lösningen

$$x_e = 0,193$$

Slutligen finner vi den mängd n_e som uppfyller $0,193 = \frac{n_e}{(n_e + 3,05 \text{ mol})}$, nämligen

$$n_e = 0,728 \text{ mol}$$

Observera att formeln för *kokpunktshöjning* bara är tillämpbar om det tillsatta ämnet har försumbart ångtryck, t.ex. för sukros i vatten. I andra fall kan man mycket väl få en kokpunktssänkning genom att man, som här, tillsätter ett flyktigare ämne.

15. Låt oss kalla vatten för W och triklorättiksyra för C. Den starkaste av lösningarna har koncentrationen $n_C/V = 1,6 \text{ M}$, så vi kan enligt uppgiften ansätta att den partiella molära volymen för triklorättiksyra, $V_C = \left(\frac{\partial V}{\partial n_C} \right)_{n_W}$, är en konstant som vi vill bestämma. De fem lösningarna utgör ju just en serie där $n_W = 49,85/18,02 \text{ mol}$ hålls konstant, så ansatsen att derivatan är konstant innebär att de fem punkterna ligger på en rät linje som beskrivs av

$$V = V_C \cdot n_C + b$$

där konstanten b enkelt identifieras som $V_W \cdot n_W$ genom jämförelse med summeringsformeln för partiell molär volym (första ekvationen på sidan II i formelsamlingen). Eftersom n_W är konstant ser vi att vår ansats implicerar att även V_W är konstant.

Linjär regression (se figur nedan) ger $V_C = 91,4 \text{ ml/mol}$ och $V_W = 18,6 \text{ ml/mol}$.

