

Tentamen KFKA10 Termodynamik och ytkemi, 2020-01-13

Tillåtna hjälpmedel: Miniräknare, utdelat formelblad och tabellblad.

Godkänt-del A (endast svar): max 14 poäng.

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

Högrebetygs-del C: max 40 poäng.

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

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

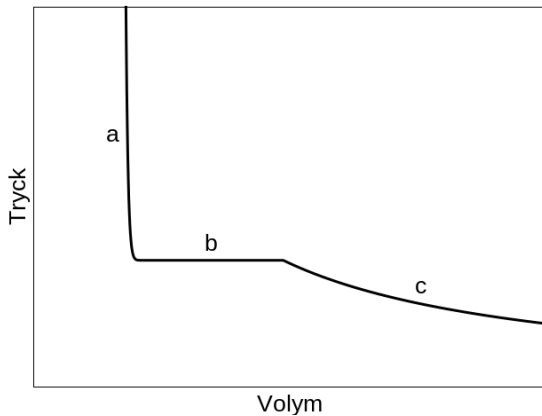
Den som bara ska omtentera termodynamikdelen skippar uppgifterna 5, 6, 8 och 16.

Anonymkod:

Personlig identifierare:

Godkänt-del A (uppgift 1–6)

På denna del krävs endast svar. Svara direkt på provbladet.



1. Diagrammet ovan visar hur trycket beror på volymen för en mol av ett rent ämne vid en viss temperatur T . Vilken eller vilka faser finns i respektive punkt?

(a) _____

(b) _____

(c) _____

(2 p)

2. Med hänsyn till diagrammet i föregående uppgift, kan vi säga något säkert om temperaturen T i relation till ämnets kritiska temperatur T_c ?

Ja, $T > T_c$

Ja, $T = T_c$

Ja, $T < T_c$

Nej.

(1 p)

3. Vad händer med följande egenskaper när saltkoncentrationen ökar i en vattenlösning av salt?

(a) Smältpunkten: stiger sjunker

(b) Kemiska potentialen för vatten: ökar minskar

(c) Det osmotiska trycket: ökar minskar

(2 p)

4. Ange för vart och ett av följande påståenden om det är sant eller falskt. Varje obesvarad eller felaktigt besvarad fråga ger 1 poängs avdrag.

sant falskt

I en spontan process i ett isolerat system ökar entropin.

Vid en isoterm expansion av ideal gas minskar systemets entropi.

För en spontan kemisk reaktion som sker vid konstant tryck och temperatur är $\Delta G > 0$.

Den kemiska potentialen för en gas ökar med ökande tryck.

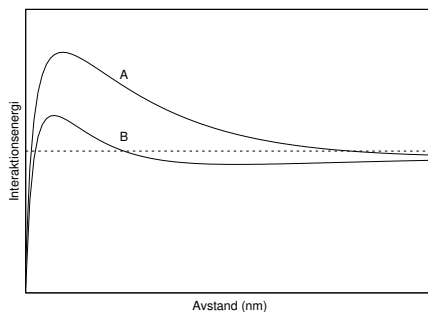
Vid en isobar expansion av ideal gas måste temperaturen öka.

Vid en adiabatisk reversibel expansion av ideal gas måste inre energin minska.

Det totala ångtrycket för en ideal lösning av A och B ligger alltid mellan ångtrycket för rent A och ångtrycket för rent B vid samma temperatur.

Om den fasta fasen av ett ämne har högre densitet än den flytande fasen så sjunker smältpunkten med ökande tryck.

(6 p)



5. Figuren ovan visar DLVO-interaktionsenergin mellan två kolloidala partiklar i en vattenlösning. Det enda som skiljer kurvorna A och B åt är koncentrationen salt i lösningen. Den streckade linjen markerar 0-nivån (ingen interaktion).

(a) Vilken kurva ger högst stabilitet (längst livslängd) på den kolloidala suspensionen? _____

(b) Vilken kurva har högst Debye-längd? _____

(c) Vilken kurva har högst koncentration salt? _____

(2 p)

6. Sätt in rätt ord eller begrepp på de två tomma platserna:

När amfifila molekyler tillsätts till vatten så blir den lokala koncentrationen

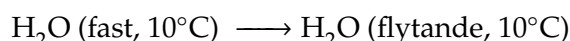
_____ vid vattenytan än i bulken. Detta fenomen kallas _____.

(1 p)

Godkänt-del B (uppgift 7–13)

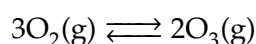
På denna del ska slutsatser motiveras och beräkningar redovisas. Tag för vana att alltid göra en rimlighetsbedömning.

7. I en viss process som utförs under det konstanta trycket 1.00 bar tillför vi 125 J värme till systemet, samtidigt som systemets volym ökar med 0.50 liter. Beräkna ΔU . (3 p)
8. Rita ett schematiskt diagram över hur ytspänningen varierar med bulkkoncentrationen amfifil i uppgift 6. Märk ut cmc i diagrammet och ange vilken sorts aggregat som förekommer över denna koncentration. (2 p)
9. Beräkna den molära entropiändringen för den irreversibla processen:



Vattnets smältentalpi vid 0°C är 6.008 kJ/mol . Den molära värmekapaciteten $C_{p,m}$ är $75.37 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ för flytande vatten och $37.65 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ för is. (5 p)

10. I december inträffade i Lund en lägenhetsexplosion som troligen orsakades av förvaring av sprayburkar i en ugn som råkade sättas på. Låt oss modellera en sådan sprayburk som en stel behållare med den konstanta volymen 1.00 liter, och låt oss vidare anta att burken *enbart* innehåller 300 gram butan (C_4H_{10}), alltså ingen luft eller andra ämnen. Butan har den normala kokpunkten -0.4°C och ångbildningsentalpin 22.44 kJ/mol (denna får antas vara oberoende av temperaturen). En stor del av butanet i burken kommer vara i vätskefas så länge temperaturen är under den kritiska temperaturen för butan (152°C). Beräkna trycket inuti burken vid temperaturen 100°C . (4 p)
11. Om temperaturen på sprayburken i föregående uppgift höjs över den kritiska temperaturen övergår all butan till superkritisk fluid, som kan betraktas som en icke-ideal gas. Beräkna trycket inuti burken vid temperaturen 200°C , om kompressionsfaktorn $Z = 0.43$ för butan vid detta tillstånd.
Kommentar: Ett troligt händelseförlopp är att detta tryck fick burken att gå sönder så att en explosiv blandning av luft och butan uppstod och sedan antändes. (3 p)
12. Marknära ozon ($\text{O}_3(\text{g})$) är en luftförorening som bildas genom bland annat reaktioner med kväveoxider. Om det slutade att bildas nytt ozon skulle ozonhalten på bara några dagar nå extremt låga nivåer eftersom jämvikten



skulle inställa sig, vars termodynamiska jämviktskonstant är $6 \cdot 10^{-58}$ vid 25°C .

- (a) Hur stort skulle i så fall partialtrycket ozon bli i vanlig luft vid 25°C och 1 atm?
- (b) Beräkna $\Delta_r G^\ominus$ för reaktionen vid 25°C . (4 p)
13. Ångtrycket vid 100.0°C för en vattenlösning av CaCl_2 , som består av 26.9 viktsprocent CaCl_2 , uppmättes till 79.5 kPa.
 - (a) Beräkna molbråket för vatten i lösningen utifrån viktsprocenten.
 - (b) Beräkna aktiviteten för vatten i lösningen utifrån mätningen.
 - (c) Beräkna aktivitetsfaktorn γ för vatten i lösningen. (5 p)

Högrebetyg-del C (uppg 14–18)

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.

14. 3.22 mol syrgas vid trycket 1.00 bar och temperaturen 300 K komprimeras adiabatiskt och reversibelt tills temperaturen blir 400 K. Därefter får gasen expandera isotermt och reversibelt tills den återigen har trycket 1.00 bar. Den molära värmekapaciteten för syrgas är $C_{V,m} = 21.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ och du får anta att gasen är ideal.

- (a) Beräkna entropiändringen för gasen under det andra delsteget.
 (b) Beräkna gasens tryck efter det första delsteget.

(8 p)

15. Tabellen nedan visar hur $\Delta_r H^\ominus$ för en viss kemisk reaktion varierar med temperaturen. I hela denna uppgift antar vi att $\Delta_r C_p$ är skilt från 0, men oberoende av temperaturen.

- (a) Bestäm $\Delta_r C_p$ för reaktionen (för full poäng ska all data användas med hjälp av linjär regression).
 (b) Vid temperaturen 320 K är jämviktskonstanten 0.0478. Beräkna jämviktskonstanten vid 1000 K.

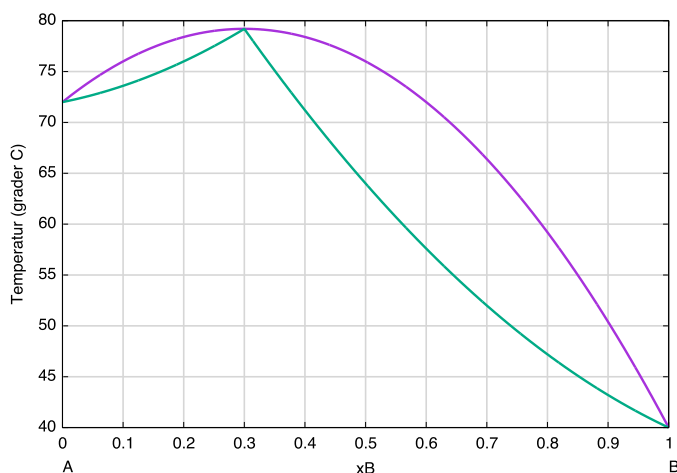
T (K)	$\Delta_r H^\ominus$ (kJ/mol)
440	43.8
530	41.6
590	40.0
660	38.4

(8 p)

16. När varm fuktig luft stiger uppåt och kyls av kan det bildas områden i atmosfären som är övermättade på vattenånga. I ett visst sådant område är det nuvarande partialtrycket för vattenånga 635 Pa och temperaturen 0.0°C . Vid denna temperatur är vattnets ångtryck 611 Pa (över plan yta), densiteten 1000 kg/m^3 och ytspänningen 75.8 mN/m . Vi tänker oss nu att det i det här området finns en liten sfärisk vattendroppe som har radien 23.0 nanometer.

- (a) Kommer droppen att växa eller krympa i denna miljö? Motivera med beräkningar.
 (b) Utifrån det aktuella partialtrycket för vattenånga, beräkna ΔG för processen att kondensera mot en plan yta (vanlig kondensation från termodynamiken) respektive mot den lilla droppen. Vad innebär tecknet på ΔG i de två fallen?
 (c) Skillnaden mellan de två uträknade ΔG borde ju motsvara ökningen av ytenergin (per mol vatten) när droppen växer. Visa med beräkningar eller härledning att detta stämmer. *Tips: Om du ogillar differentialkalkyl, ansätt en mycket liten ökning av droppens radie och beräkna hur ytenergin ökar per mol som droppen ökar i storlek.*

(8 p)



17. Besvara följande frågor med hjälp av ovanstående tillståndsdigram för en vätskeblandning av A och B, som gäller vid trycket 1 atm. Gör så noggranna avläsningar som möjligt.

- Vad är den normala kokpunkten för en blandning med molbråket $x_B = 0.7$.
- Du utför en enkel destillation av denna vätskeblandning, d.v.s. du kokar lösningen och transporterar bort ångan. Skissa ett diagram över hur vätskans respektive ångans sammansättning varierar med tiden (ingen skala behövs på tidsaxeln). Det ska på y-axeln gå att läsa av startvärdena (då lösningen börjar koka) samt värdena efter lång tid, men kurvorna däremellan behöver inte vara exakta utan bara rimliga.
- Är aktivitetsfaktorerna större eller mindre än 1? Motivera svaret.
- Skissa ett annat diagram över hur det totala ångtrycket varierar med sammansättningen vid den konstanta temperaturen 75°C . Du behöver inte göra några beräkningar, men märk ut "1 atm" på rätt plats på y-axeln.

(8 p)

18. Vi återvänder till sprayburken i uppgift 10 men låter nu bli att steka den i ugnen utan tänker oss istället en mer normal användning av den. Närmare bestämt: Systemet befinner sig från början vid jämvikt vid 25°C . Under en kort tid öppnar vi en ventil så att 10.0 gram butan läcker ut i den omgivande luften (som har trycket 1.00 atm) utan värmeutbyte med omgivningen. Därefter stängs ventilen och systemet får återgå till jämvikt, fortfarande utan värmeutbyte med omgivningen. Beräkna den slutliga temperaturen.

Följande data för butan kan vara användbara:

$$\Delta_{\text{vap}}H = 22.44 \text{ kJ/mol (vid kokpunkten)}$$

$$C_{p,m}(l) = 132.42 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$C_{p,m}(g) = 98.49 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

Glöm inte att ange vilka approximationer du gör! Det är inte nödvändigt att räkna exakt!

(8 p)

Svar och lösningar

Del A

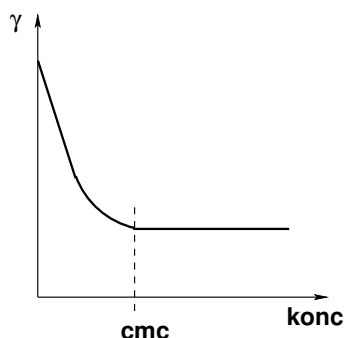
1–6: Av tentakonstruktionstekniska skäl ges inga lösningar på del A.

Del B

7. Eftersom processen sker vid konstant tryck vet vi att $p_{ex} = p = 1.00$ bar. Alltså gäller

$$\Delta U = q + w = q - \int p_{ex} dV = q - p\Delta V = 125 - 1 \cdot 10^5 \cdot 0.5 \cdot 10^{-3} = 75 \text{ J}$$

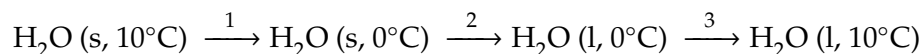
8. Diagram som det schematiska exemplet nedan gäller för en viss temperatur (högre än Krafft-temperaturen). Om koncentrationen överstiger cmc , den kritiska micellbildningskoncentrationen, så finns det sfäriska aggregat, s.k. miceller, i lösningen.



9. Här gäller det att hitta en reversibel väg så att vi kan utnyttja att

$$dS = \frac{dq}{T} = \frac{dH}{T}$$

där den sista likheten gäller om trycket hålls konstant. När vi beräknat entropiändringen ΔS längs den reversibla vägen vet vi svaret på uppgiften eftersom entropi är en tillståndsfunktion och ΔS därmed är oberoende av vilken väg vi tar mellan två tillstånd. Vi kan förutsätta att start- och sluttillståndet är vid normalt tryck eftersom inget annat anges. Fasövergången är då reversibel endast vid smältpunkten 0°C . Vi går därför följande väg:



$$\Delta_1 S_m = \int \frac{dH}{T} = \int_{283.15}^{273.15} \frac{C_{p,m}(\text{s}) dT}{T} = C_{p,m}(\text{s}) \ln \frac{273.15}{283.15} = -1.35 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_2 S_m = \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{273.15} = 22.00 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_3 S_m = C_{p,m}(\text{l}) \ln \frac{283.15}{273.15} = 2.71 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_m = \Delta_1 S_m + \Delta_2 S_m + \Delta_3 S_m = 23.35 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

10. Vi fick veta att en del av butanet förekommer som vätska (annars kunde vi ha verifierat det genom att med allmänna gaslagen beräkna trycket under hypotesen att hela mängden ligger som gas och jämföra detta tryck med ångtrycket). Så länge butanångan står i jämvikt med butan i vätskeform ges dess partialtryck av ångtrycket, som bara beror på temperaturen och inte på mängden vätska. I den här fallet är detta partialtryck lika med totaltrycket i burken eftersom det inte finns några andra gaser. Vi kan använda Clausius–Clapeyrons ekvation för att beräkna ångtrycket p_2 vid $T_2 = 373.15$ K utifrån att vi vet att ångtrycket är $p_1 = 1$ atm vid kokpunkten $T_1 = 272.75$ K:

$$p_2 = p_1 \cdot \exp\left(\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]\right) = 14.6 \text{ bar}$$

11. När vi höjer temperaturen kommer ångtrycket, och därmed mängden som förekommer i gasfas, att öka. Om det hade varit en mindre mängd butan i burken (i förhållande till volymen), så hade vi nått en temperatur där hela mängden förekommit i gasform. I det här fallet kommer det dock finnas vätska kvar ända tills vi kommer till den kritiska temperaturen. Över denna temperatur kan det inte längre finnas separata faser av gas och vätska, och det går därför heller inte att prata om ångtryck. Trycket ges istället av tillståndsekvationen för ämnet och är en funktion av mängd, volym och temperatur. Eftersom trycket i detta fall är högre än det kritiska trycket ligger vi mycket långt ifrån ideal gas, men eftersom vi vet kompressionsfaktorn Z så kan vi fortfarande använda den generaliserade allmänna gaslagen:

$$p = \frac{ZnRT}{V} = \frac{ZmRT}{MV} = 87.3 \text{ bar}$$

där vi använt $m = 300$ g, $M = 58.12$ g/mol, $T = 473.15$ K, $V = 1 \cdot 10^{-3}$ m³, och $Z = 0.43$.

Om vi inte hade vetat Z hade vi kunnat uppskatta den med virialekvationen, men observera att vi hade behövt använda fler termer än vad vi gjort tidigare på denna kurs, eftersom den andra virialkoefficienten för butan vid den givna temperaturen är negativ (liksom för nästan alla andra gaser) och därför bara beskriver de attraktiva interaktionerna. Vi skulle också ha kunnat använda Hougen–Watson-diagrammet som finns till uppgift 3 i kurskompendiet, men vi hade då fått ansätta ett tryck och iterera tills trycket och Z stämmer överens (t.ex. har tillståndet här $T_R = 1.11$ och $p_R = 2.29$ och stämmer sålunda med $Z = 0.43$). Ett enklare alternativ hade varit att använda van der Waals gaslag eller Redlich–Kwongs ekvation.

12. (a) Vi ställer upp jämviktsekvationen

$$K = \frac{(p_{O_3}/p^\ominus)^2}{(p_{O_2}/p^\ominus)^3}$$

där $p^\ominus = 1$ bar (observera att det inte går att ta bort p^\ominus och sedan tro att man kan använda vilken enhet som helst).

Vanlig luft har $x_{O_2} \approx 0.21$ (eller för den delen 0.2 eftersom vi ändå bara har fått en värdesiffra på K) och partialtrycket för O_2 vid normalt lufttryck ges av Daltons lag:

$$p_{O_2} = x_{O_2} \cdot p_{\text{tot}} = 0.21 \text{ atm} = 0.213 \cdot p^\ominus$$

Insättning i jämviktsekvationen ger:

$$p_{O_3} = p^\ominus \cdot \sqrt{6 \cdot 10^{-58} \cdot 0.213^3} = 2 \cdot 10^{-30} \text{ bar}$$

(b) Vid jämvikt är $\Delta_r G = 0$ och sålunda får vi $\Delta_r G^\ominus + RT \ln K = 0$, alltså

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K = 326 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

Observera att på grund av logaritmfunktionen så motsvarar den givna noggrannheten på K ungefär tre värdesiffror på $\Delta_r G^\ominus$, så tankesättet med värdesiffror är en aning förenklat.

13. Här gäller det att inse att *hela* ångtrycket över lösningen utgörs av vattenånga, eftersom joner (och andra fasta ämnen) bidrar helt försumbart till ångtrycket. Vidare behöver vi ångtrycket för rent vatten vid normala kokpunkten 100°C , vilket förstås är 1 atm per definition. Eftersom lösningen är mycket koncentrerad kan vi förvänta oss avvikelser från idealt utspädd lösning, så vattenaktiviteten behöver inte vara densamma som molbråket.

(a) Betrakta 100 g lösning som då innehåller 26.9 g CaCl_2 och 73.1 g H_2O (förkortat w). Molmassorna är 110.98 respektive 18.02 gram och vi har därför $n_{\text{CaCl}_2} = 0.242$ mol och $n_w = 4.06$ mol. Varje formelenhet CaCl_2 delar upp sig i tre joner vid upplösningen av saltet enligt reaktionsformeln $\text{CaCl}_2(\text{s}) \longrightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^{-}(\text{aq})$. Molbråket för vatten ges därför av

$$x_w = \frac{n_w}{n_{\text{tot}}} = \frac{n_w}{n_w + 3 \cdot n_{\text{CaCl}_2}} = 0.848$$

(b) Aktiviteten för vatten i en vätskeblandning (där referenstillståndet är rent vatten) ges av:

$$a_w = \frac{p_w}{p_w^*} = \frac{79.5}{101.3} = 0.785$$

där p_w är partialtrycket för vattenånga i jämvikt med lösningen (vilket som sagt motsvarar det uppmätta ångtrycket) och p_w^* är ångtrycket över rent vatten vid samma temperatur.

(c) Aktivitetsfaktorn ges nu helt enkelt av

$$\gamma_w = \frac{a_w}{x_w} = 0.926$$

Del C

14. Den här uppgiften kan lösas genom att först räkna på adiabatisk reversibel kompression och beräkna trycket p_2 som svarar mot den givna temperaturhöjningen, och därefter räkna ut entropiändringen i den isoterma expansionen. Det finns dock ett ännu enklare sätt om man använder en termodynamisk cykel som illustreras i figuren nedan. Sammanläggningen av de två stegen (alltså den streckade pilen) går mellan två tillstånd med samma tryck men olika temperatur. Därför kan entropiskillnaden lätt beräknas:

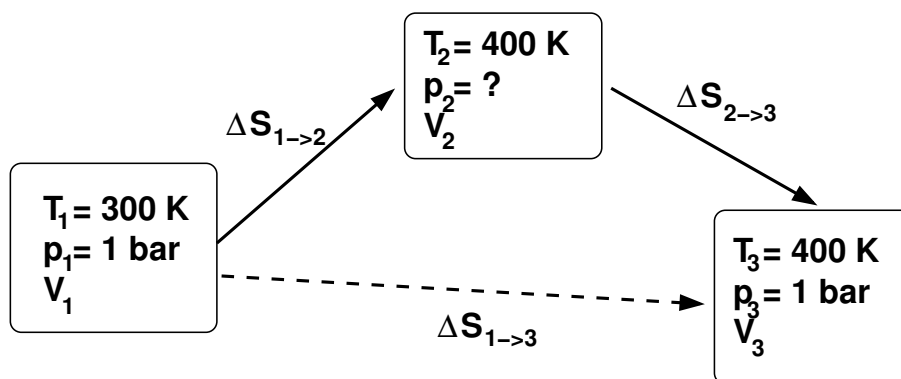
$$\Delta S_{1 \rightarrow 3} = \int_{T_1}^{T_3} \frac{C_p dT}{T} = n (C_{v,m} + R) \ln \frac{T_3}{T_1} = 27.16 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Samtidigt vet vi att $\Delta S_{1 \rightarrow 2} = 0$ eftersom det är en reversibel process med $dq = 0$ hela tiden. Sålunda erhålls svaret på a: $\Delta S_{2 \rightarrow 3} = 27.16 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

I b-uppgiften kan vi då räkna baklänges och beräkna vilket starttryck p_2 som ger denna entropiändring. Eftersom $q + w = \Delta U = 0$ för en isoterm expansion av ideal gas och $p_{ex} = p$ för en reversibel process gäller att

$$\Delta S_{2 \rightarrow 3} = \frac{q}{T_2} = \frac{-w}{T_2} = \frac{-\int_{V_2}^{V_3} -p_{ex} dV}{T_2} = \frac{\int_{V_2}^{V_3} (nRT_2/V) dV}{T_2} = nR \ln \frac{V_3}{V_2} = nR \ln \frac{p_2}{p_3}$$

ur vilket vi enkelt kan lösa ut $p_2 = 2.76 \text{ bar}$.



15. Det första vi måste göra är att teckna det teoretiska sambandet mellan T och $\Delta_r H^\ominus$ och om möjligt forma det som ett linjärt beroende så att linjär regression kan användas. För varje reaktant och produkt i gäller ju att $dH_i = C_p(i) dT$ vid konstant tryck, och sålunda, om vi antar att $C_p(i)$ är oberoende av temperaturen,

$$H_i^\ominus(T) - H_i^\ominus(T_0) = C_p(i) \cdot (T - T_0)$$

där T_0 är en godtyckligt vald temperatur och vi medvetet undviker beteckningen ΔH p.g.a. förväxlingsrisken med reaktions-deltat. Vi tar nu produkter minus reaktanter (med eventuella reaktionskoefficienter) och erhåller

$$\Delta_r H^\ominus(T) - \Delta_r H^\ominus(T_0) = \Delta_r C_p \cdot (T - T_0)$$

vilket direkt kan skrivas som ett linjärt beroende mellan T och $\Delta_r H(T)$:

$$\Delta_r H^\ominus(T) = \Delta_r C_p \cdot T + (\Delta_r H^\ominus(T_0) - T_0 \Delta_r C_p) = a \cdot T + b$$

Vi kan alltså i det här fallet mata in datan direkt ur den givna tabellen och (om vi använt J/mol) erhålla $a = -24.71$ och $b = 54.67 \cdot 10^3$. Detta numeriska samband kan användas för att räkna ut $\Delta_r H$ för vilken temperatur som helst, och vi ser också genom jämförelse med ekvationen att $\Delta_r C_p = a = -24.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Det finns åtminstone två olika (men ekvivalenta) sätt att utnyttja denna information för att beräkna jämviktskonstanten vid en annan temperatur. Det ena är att använda sambandet

$$-RT \ln K = \Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus$$

vid respektive temperatur och beräkna ändringen i $\Delta_r S^\ominus$ enligt

$$\Delta_r S^\ominus(T_2) - \Delta_r S^\ominus(T_1) = \Delta_r C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Det andra sättet är att använda van't Hoff's ekvation, men observera att vi inte kan använda den "färdigintegrerade" formen eftersom $\Delta_r H$ beror på temperaturen. Utifrån ekvationen

$$d \ln K = \frac{\Delta_r H^\ominus}{RT^2} dT = \frac{a \cdot T + b}{RT^2} dT = \left(\frac{a}{RT} + \frac{b}{RT^2} \right) dT$$

erhåller vi efter integration mellan $T_1 = 320 \text{ K}$ och $T_2 = 1000 \text{ K}$:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{a}{RT} + \frac{b}{RT^2} \right) dT = \left[\frac{a}{R} \ln T - \frac{b}{RT} \right]_{T_1}^{T_2} = 10.59$$

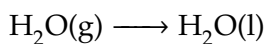
ur vilket vi kan lösa ut $K_2 = 1892$.

16. (a) Med hjälp av Kelvins ekvation beräknar vi ångtrycket $p(r)$ utanför den lilla droppen, d.v.s. det partialtryck av vattenånga som står i jämvikt med vätskan i droppen:

$$p(r) = p(\infty) \cdot \exp\left(\frac{2 \cdot V_m \cdot \gamma}{R \cdot T \cdot r}\right) = 644 \text{ Pa}$$

där vi använt $p(\infty) = 611 \text{ Pa}$, $V_m = M/\rho = 18.0 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$, $\gamma = 75.8 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$, $r = 23 \cdot 10^{-9} \text{ m}$ och $T = 273.15 \text{ K}$. Eftersom det nuvarande partialtrycket för vattenånga i luften, 635 Pa, är lägre än jämviktsångtrycket utanför droppen så kommer vattnet i droppen att avdunsta och droppen krympa. Givetvis kan även beräkningarna i b-uppgiften användas för att motivera svaret.

- (b) Låt oss betrakta kondensationen som en kemisk reaktion



med jämviktskonstanten $K = p^\ominus/p(r)$ vid droppen och $K = p^\ominus/p(\infty)$ vid en plan yta (där $p^\ominus = 1 \text{ bar}$ som vanligt). Ändringen i Gibbs energi vid givna aktiviteter kan beräknas genom

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln Q = -RT \ln K + RT \ln Q = RT \ln \frac{Q}{K}$$

Insättning av $Q = p^\ominus/(635 \text{ Pa})$ ger

$$\Delta G(\text{plan yta}) = RT \ln \frac{611}{635} = -87.5 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta G(\text{droppe}) = RT \ln \frac{644}{635} = +31.3 \text{ J mol}^{-1}$$

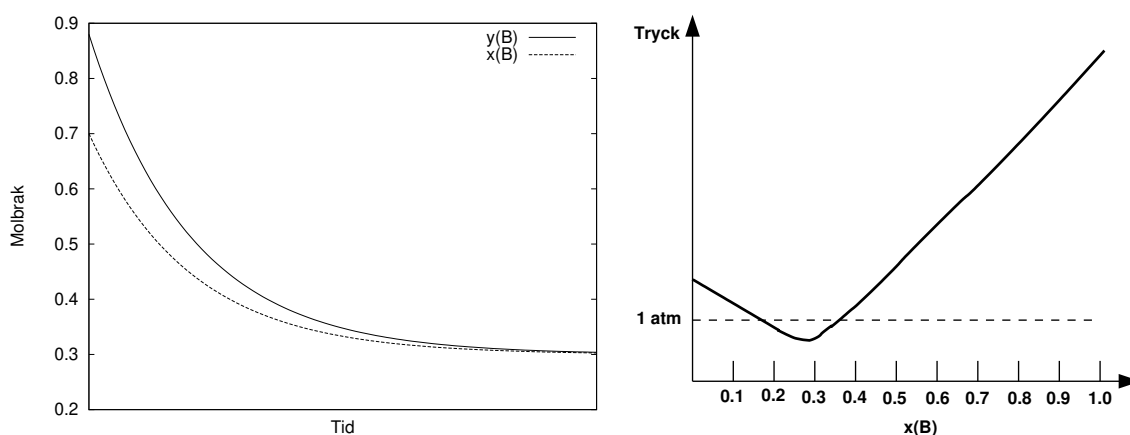
där tecknen innebär att kondensationen mot den plana ytan är spontan medan kondensationen mot droppen är spontan i motsatt riktning, vilket stämmer överens med svaret i a.

- (c) Låt oss anta att vi ökar droppens radie med ett mycket litet värde, Δr , och beräkna skillnaden i ytenergi per mol som droppen ökar i storlek. Observera att vi *inte* vill beräkna skillnaden i "ytenergi per mol totalt vatten" för de två dropparna för då räknar vi med allt det vatten som ligger inne i droppen och inte påverkas av processen, utan det är viktigt att det är *ändringen* av antal mol vatten som ska stå i nämnaren. Vi får följande uttryck:

$$\Delta G_{\text{yta}}^m = \frac{\Delta G_{\text{yta}}}{\Delta n} = \frac{\gamma \Delta \mathcal{A}}{\Delta V \cdot \rho/M} = \frac{\gamma \cdot 4\pi ([r + \Delta r]^2 - r^2)}{(4/3)\pi ([r + \Delta r]^3 - r^3) \cdot \rho/M}$$

Insättning av ett mycket litet värde, t.ex. $\Delta r = 1 \cdot 10^{-12} \text{ meter}$, ger $\Delta G_{\text{yta}}^m = 118.8 \text{ J mol}^{-1}$, vilket är samma värde som $\Delta G(\text{droppe}) - \Delta G(\text{plan yta})$.

17. (a) Den understa (gröna) kurvan i det givna diagrammet anger kokpunkten som funktion av molbråket i vätskan, och vi avläser därför kokpunkten 52°C .
- (b) Den andra (lila) kurvan kan användas för att se ångans sammansättning i jämvikt med vätskan vid en given temperatur. Vi kan därför direkt läsa av $y_B = 0.88$ för den första ångan som bildas när lösningen börjar koka. Det som sedan händer är att molbråket x_B i vätskan i kokkärlet minskar gradvis eftersom vi för bort ånga som är mer rik på B än vätskan. Molbråket y_B kommer också att minska allteftersom lösningens kokpunkt stiger, men hela tiden kommer vi ha $y_B > x_B$ så att processen fortsätter. Efter en tid nås dock azeotroppunkten $x_B = 0.3$. Då har ångan samma sammansättning som vätskan och följaktligen kommer sammansättningen inte längre att ändras utan det enda som händer är att vätskan kokar bort. Ett schematiskt diagram ser därför ut ungefär som nedan till vänster.
- (c) Om blandningen hade varit ideal hade kokpunkten ändrats monotont med molbråket (dock inte helt linjärt). Det i uppgiften givna diagrammet visar därför att kokpunkten för blandningen alltid är högre än den hade varit för en ideal blandning, vilket också kan uttryckas som att ångtrycket vid en given temperatur är lägre än för en ideal blandning. Aktivitetsfaktorerna är därför mindre än 1, vilket kvalitativt kan tolkas som att ämnena "trivs bättre" i blandningen än var för sig (de är alltså mindre benägna att gå upp i ångfas än vad man hade förväntat sig utifrån Raoult's lag).
- (d) Samma resonemang (att hög kokpunkt oftast innebär lågt ångtryck vid en given temperatur) gör att ångtryckskurvan ofta ser "omvänd" ut jämfört med kokpunktskurvan, ungefär som i det schematiska diagrammet nedan till höger. Efter som temperaturen är 75°C vet vi utifrån kokpunktskurvan att ångtrycket är 1 atm vid precis två sammansättningar, nämligen $x_B = 0.17$ och $x_B = 0.35$. Detta kan användas för att sätta en referenspunkt på y-axeln, men att ta fram det exakta utseendet på kurvan kräver både mer data och ångtrycksberäkningar med Clausius–Clapeyrons ekvation. Vi är heller inte ombedda att rita ut ånglinjen i diagrammet, den hade i så fall gått nedanför den utritade kurvan.



18. Det som händer är att temperaturen på butanet i burken *sjunker* från $T_1 = 298 \text{ K}$ till det sökta T_2 , dels eftersom det utförs ett arbete på omgivningen under utsläppet men framför allt eftersom gasen som försvinner ur burken ersätts av ny butan från vätskan, och denna vaporisering innebär en omfördelning av den inre energin (butanmolekylerna får högre potentiell energi när de förlorar sina van der Waals-interaktioner i vätskan och måste därför sänka sin kinetiska energi istället). Ersättningen är inte total, eftersom ångtrycket minskar när temperaturen minskar, men detta kan vi ta hänsyn till i ekvationen vi ställer upp. Det är heller ingen komplikation att mängden gas som släpps ut är större än den mängd som ursprungligen fanns i gasfas: i praktiken ställer jämvikten in sig fort, och även om trycket skulle vara lägre under utsläppet så påverkar det inte beräkningarna.

Det som däremot gör det svårt att beräkna sluttemperaturen exakt är att "kyleffekten" av det arbete som utförs på omgivningen kan fördelas på olika sätt mellan den utsläppta gasen och det kvarvarande innehållet i burken: dessa två mängder kommer ju aldrig i termisk jämvikt med varandra. Lyckligtvis påverkar detta inte beräkningarna i någon större utsträckning, så vi kan anta att effekten hamnar fullständigt i det kvarvarande innehållet.

Vi börjar med lite definitioner. Låt $n_{\text{tot}} = 300/58.12 = 5.16 \text{ mol}$ vara den totala mängden från början och $n_{\text{ut}} = 10/58.12 = 0.172 \text{ mol}$ vara mängden som släpps ut. För noggranna räkningar behöver vi också ta hänsyn till den mängd $n_g(T)$ som är i gasfas i burken vid olika temperaturer T . Den kan beräknas med hjälp av Clausius-Clapeyrons ekvation utgående från kokpunkten ($T_0 = 272.75 \text{ K}$, $p_0 = 1 \text{ atm}$):

$$n_g(T) = \frac{p(T) \cdot V_g}{RT} = p_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left[\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right]\right) \cdot \frac{V_g}{RT}$$

där V_g är volymen av gasfasen i burken, som vi för enkelhets skull antar vara konstant: $V_g \approx V - m_{\text{tot}}/\rho_l \approx 0.5 \text{ liter}$ eftersom vätskans densitet är ungefär 0.60 kg/liter . För enkelhets skull räknar vi med att all gas som släpps ut har en viss temperatur T_{ut} när den släpps ut; i praktiken kommer denna att ligga mellan T_1 och T_2 och vi kan på slutet kontrollera hur mycket beräkningarna påverkas av dess värde.

Vi vill nu försöka ställa upp första huvudsatsen, där de totala energiändringarna som sker inuti burken ska vara lika stora som utbytet med omgivningen. Eftersom vi fick försumma värmeutbytet så omfattar utbytet med omgivningen endast tryck-volymarbetet, som kan beräknas med den vanliga formeln:

$$w = - \int p_{\text{ex}} dV = -n_{\text{ut}}RT_{\text{ut}}$$

Internt i burken sker flera olika processer. En viss mängd, $n_{\text{ut}} + n_g(T_2) - n_g(T_1)$, kommer att vaporiseras, vilket ger följande bidrag till inre energin:

$$\Delta U_1 = (n_{\text{ut}} + n_g(T_2) - n_g(T_1)) \Delta_{\text{vap}}U$$

Notera användningen av $\Delta_{\text{vap}}U$ här istället för den vanliga $\Delta_{\text{vap}}H$. Den senare innehåller en tryck-volymsterm som man får "betala" för att utveckla gasen under konstant tryck, men som inte ska finnas med när ångbildningen sker internt inom en konstant volym (vi betalar istället w -termen ovan som blir nästan exakt lika stor, så det är ingen dålig approximation att använda ΔH och skippa w -termen). Vi antar att vaporiseringen sker vid temperaturen T_1 och beräknar (den molära) $\Delta_{\text{vap}}U$ som

$$\Delta_{\text{vap}}U = \Delta_{\text{vap}}H - \Delta(pV) \approx \Delta_{\text{vap}}H - RT_1$$

Dessutom sker temperatursänkning, som vi hanterar separat för tre olika delmängder av butanet. Den delmängd som släpps ut, n_{ut} , kommer att ha sluttemperaturen T_{ut} och ger därför bidraget

$$\Delta U_2 = n_{\text{ut}} \cdot C_{v,m}(g) (T_{\text{ut}} - T_1)$$

där $C_{v,m}(g) = C_{p,m}(g) - R$. Den delmängd som på slutet är i gasfas, $n_g(T_2)$, kommer att ha sluttemperaturen T_2 och ger bidraget

$$\Delta U_3 = n_g(T_2) \cdot C_{v,m}(g) (T_2 - T_1)$$

Slutligen, den återstående mängden, $n_{\text{tot}} - n_{\text{ut}} - n_g(T_2)$, är i vätskefas hela tiden och ger bidraget

$$\Delta U_4 = (n_{\text{tot}} - n_{\text{ut}} - n_g(T_2)) \cdot C_{p,m}(l) (T_2 - T_1)$$

där man kan motivera att använda $C_{p,m}(l)$ trots att systemet har konstant volym, eftersom själva *vätskefasen* kan ändra volym när temperaturen ändras.¹

Vi ställer nu upp första huvudsatsen:

$$\Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3 + \Delta U_4 = w$$

och löser denna ekvation numeriskt med avseende på T_2 . Det visar sig att svaret bara påverkas med 0.15 K om vi varierar T_{ut} i intervallet (T_1, T_2) , så vi behöver inte oroa oss för att vi inte vet den exakta utsläppstemperaturen utan kan t.ex. göra approximationen $T_{\text{ut}} = T_1$.

Solver ger oss svaret $T_2 = 292.5$ K och vi kan konstatera att temperaturen sänks med ungefär 6°C. Skulle vi försumma tryck-volymsarbetet så blir sänkningen 5°C istället, så den största effekten kommer från vaporiseringen. Det går att göra en mängd andra approximationer och ändå få ungefär rätt resultat, vilket visar att man inte ska vara rädd för approximationer om man har koll på de termodynamiska principerna.

¹Man kan visa att det allmänna sambandet mellan värmekapaciteterna är $C_p - C_v = \frac{\alpha^2 TV}{\kappa T}$. Ett stort värde på denna kvot kan, grovt sagt, uppstå dels om stort arbete krävs för att "trycka undan atmosfären" (stort α , vilket bara är relevant för gaser), men även om stort arbete krävs för att "dra isär molekylerna från varandra" när en vätska expanderar (litet α men också litet κ så att kvoten ändå blir stor). I vårt fall vill vi inte ta med den sistnämnda effekten eftersom vätskefasen kan anpassa sin volym, och det är därför en "säkrare" approximation att använda C_p för vätskan, om man som vi väljer att avstå från en fullständig analys som tar hänsyn till den flexibla fasgränsen.