

# Tentamen KFKA10 Termodynamik och ytkemi, 2022-01-10

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.

Anonymkod:

Personlig identifierare:

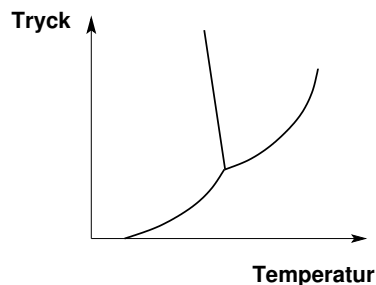
## Godkänt-del A (uppgift 1–5)

På denna del krävs endast svar. Svara direkt på provbladet. Om du skriver online-tenta och inte kan skriva ut provbladet måste du göra det tydligt exakt vilka svar du ger. Det är ingen skillnad på att svara fel eller att inte svara. Poängen på varje uppgift ges av angiven maxpoäng minus antalet felaktiga/saknade svar, men kan inte bli negativ.

1. Ett visst ämne har det schematiska fasdiagrammet nedan. Vad gäller för det ämnet?

- (a) Högre tryck leder till att smältpunkten  
 stiger       sjunker
- (b) Detta beror på att den molära volymen för vätskefasen är  
 högre än för fasta fasen       lägre än för fasta fasen

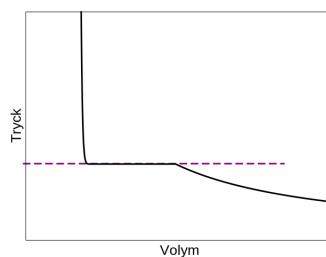
(1 p)



2. Den heldragna linjen i diagrammet nedan visar hur trycket beror på volymen för en mol av ett rent ämne vid en viss temperatur  $T$ . Vilket tryck är markerat med en streckad linje i diagrammet?

- Ångtrycket vid  $T$   
 Det kritiska trycket  
 Standardtrycket  
 Det osmotiska trycket

(1 p)



3. I denna uppgift använder vi den vanliga konventionen, alltså att  $q$  är positivt när värme tillförs till systemet och att  $w$  är positivt när arbete utförs på systemet. Ange om följande storheter (för systemet) är positiva, negativa eller noll när en ideal gas expanderar...

(a) ...isotermt och reversibelt:

	positiv	negativ	noll
$q$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
$w$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
$\Delta U$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
$\Delta p$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
$\Delta T$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
$\Delta S$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

(b) ...adiabatiskt och reversibelt:

	positiv	negativ	noll
$q$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
$w$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
$\Delta U$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
$\Delta p$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
$\Delta T$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
$\Delta S$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

(5 p)

4. Två vattenlösningar av NaCl med olika koncentration (1 M respektive 2 M) är separerade av ett typiskt semipermeabelt membran. Vi tar endast hänsyn till transport genom membranet, alltså ingen avdunstning etc.

(a) Vad händer med antalet vattenmolekyler på 1M-sidan?

- ökar     minskar     ändras inte

(b) Vad händer med antalet natriumjoner på 1M-sidan?

- ökar     minskar     ändras inte

(1 p)

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

**sant    falskt**

- |                          |                          |   |
|--------------------------|--------------------------|---|
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | I en spontan process för ett system vid konstant tryck och temperatur ökar Gibbs energi.          |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Vid +10°C är den kemiska potentialen för flytande vatten högre än den kemiska potentialen för is. |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Om attraktiva krafter dominerar mellan molekylerna i en gas så är kompressionsfaktorn $Z < 1$ .   |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Kokpunkten för en vattenlösning av salt är högre än kokpunkten för rent vatten vid samma tryck.   |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Ångtrycket över ett fast ämne sjunker när temperaturen ökar.                                      |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Ångtrycket utanför en liten vattendroppe är större än över en plan vattenyta.                     |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Kapillärstigningen blir högre ju större diameter röret har.                                       |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Ett emulgeringsmedel består oftast av amfifila molekyler.   |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | En suspension blir mer stabil (varaktig) ju högre energibarriären i $G(s)$ -kurvan är.            |

(6 p)

**Godkänt-del B (uppgift 6–11)**

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

6. Mängden 0.300 mol syrgas,  $O_2(g)$ , värms under konstant tryck (1 bar) från temperaturen  $20.0^\circ C$  till  $50.0^\circ C$ . Beräkna  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$  och  $\Delta S$  för processen. Du får anta att värmekapaciteten, som du finner i tabellsamlingen, är oberoende av temperaturen och att gasen är ideal. (5 p)
7. För ett visst ämne A är den normala kokpunkten  $67.0^\circ C$ . Ångtrycket vid  $49.0^\circ C$  uppmättes till 36.7 kPa. Beräkna ångbildningsentalpin för A om den får antas vara konstant i temperaturintervallet  $49-67^\circ C$ . (3 p)
8. Beräkna entropiändringen när 2.00 mol metanol genomgår följande förångningsprocess vid 338.2 K, vilket är den normala kokpunkten för metanol. Ideal gas får antas. Observera att sluttrycket inte är samma som starttrycket.  
 $CH_3OH(l, 338.2 K, 1 atm) \longrightarrow CH_3OH(g, 338.2 K, 0.1 atm)$  (5 p)
9. Betrakta reaktionen  
 $H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2HCl(g)$   
(a) Beräkna reaktionskvoten  $Q$  för ett utgångsläge där  $p_{HCl} = 0.840$  bar,  $p_{H_2} = 0.100$  bar och  $p_{Cl_2} = 0.060$  bar.  
(b) Beräkna jämviktskonstanten vid  $25^\circ C$  utifrån tabelldata och förutsäg om reaktionen går åt vänster eller höger utifrån utgångsläget i a-uppgiften. (5 p)
10. Vätskorna A och B bildar ideala lösningar. Vid temperaturen  $25^\circ C$  är ångtrycket över 3.00 mol ren A 14.2 kPa. Om vi tillsätter 2.00 mol B sjunker (totala) ångtrycket till 12.6 kPa.  
(a) Beräkna molbråket för A i ångan över lösningen.  
(b) Beräkna ångtrycket över ren B vid samma temperatur. (5 p)
11. (a) Rita en skiss av en vattendroppe på ett hydrofilt material (men där droppen ändå ligger kvar) och markera kontaktvinkeln  $\theta$ .  
(b) Beräkna kontaktvinkeln om ytspänningen mellan materialet och luft är  $79.0$  mN/m och ytspänningen mellan materialet och vatten är  $22.4$  mN/m. Ytspänningen för vatten är  $72.8$  mN/m. (3 p)

**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 återvänder till den kemiska reaktionen i uppgift 9.

- (a) Beräkna jämviktskonstanten vid 2000 K utifrån tabelldata. Du får anta att  $\Delta_r C_p^\ominus$  är oberoende av temperaturen (men för full poäng får du inte anta att  $\Delta_r H^\ominus$  eller  $\Delta_r S^\ominus$  är oberoende av temperaturen).
- (b) Om vi startar med utgångsläget i uppgift 9a, beräkna partialtrycken av de olika gaserna då jämvikt inställt sig vid 2000 K i en behållare med volymen 1.00 liter.

(10 p)

13. Vi undersöker fasdiagrammet för ett okänt ämne A med molmassan 174 g/mol. Vid den normala smältpunkten 302.0 K är smältentalpin 8.10 kJ/mol och vätskan har densiteten 862 kg/m<sup>3</sup> och det fasta ämnet 922 kg/m<sup>3</sup>.

- (a) Bestäm smältpunkten för ämne A vid trycket 1000 bar om både smältentalpin och densiteterna får antas vara oberoende av tryck och temperatur.
- (b) Du vill nu undersöka hur bra approximationen konstant vätskedensitet verkligen var. Du tar därför reda på att vätskans utvidningskoefficient är  $1.70 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  och att vätskans isoterma kompressibilitet är  $3.70 \cdot 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$ . Om dessa två parametrar får antas vara konstanta, beräkna vätskans densitet i den punkt du bestämde i a-uppgiften.

(10 p)

14. Tabellen nedan visar hur ångtrycket över en vattenlösning av ett icke-joniskt ämne B varierar med molbråket för B,  $x_B$ , vid en viss temperatur. Tryckbidraget från B(g) är försumbart. Låt oss ansätta följande samband mellan aktivitetsfaktorn  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$  och  $x_B$ :

$$\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = e^{x_B \cdot (ax_B + b)}$$

där  $a$  och  $b$  är konstanter som kan bestämmas genom anpassning. Detta uttryck är valt för att garantera att  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 1$  då  $x_B = 0$ , oavsett värdena på  $a$  och  $b$ .

- Beräkna aktivitetsfaktorn  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$  för lösningarna i tabellen och avgör om de attraktiva interaktionerna mellan vattenmolekylerna och B-molekylerna är starkare eller svagare än vad som antas i en ideal lösning.
- Bestäm  $a$  och  $b$  med hjälp av linjär regression. *Ledning: Första punkten ger ångtrycket över rent vatten; ta bort den punkten när du gör anpassningen för att undvika numeriska problem.*
- Använd det nyss framtagna sambandet för att beräkna fryspunkten för en vattenlösning med  $x_B = 0.25$ . (Om du inte har löst b-uppgiften så använd aktivitetsfaktorn för den starkaste lösningen i tabell X, eller för färre delpoäng antag idealt utspädd lösning.)

(10 p)

$x_B$	$p$ (kPa)
0.00	3.100
0.05	2.892
0.10	2.613
0.20	1.933
0.30	1.251

15. Två vattenlösningar av en anjonisk surfaktant med koncentrationen 10.0 mM respektive 12.0 mM har ytspänningen 40.4 mN/m respektive 36.0 mN/m mot luft, då temperaturen är 20°C. Vi förutsätter att för båda dessa lösningar har mättnad uppstått i gränssytan (så att de har samma ytöverskott) men ingen micellbildning.

- Bestäm ytöverskottet  $\Gamma$ .
- Du tar 0.020 milliliter av den starkaste lösningen (konc. 12.0 mM) och blåser en såpbubbla av den. Hur mycket måste du blåsa upp bubblan innan alla surfaktantmolekyler ligger vid ytan, d.v.s. hur stor måste bubblans radie vara för att den adsorberade mängden surfaktant ska vara lika med den totala mängden surfaktant i den uttagna volymen? För att underlätta beräkningarna behöver du inte ta hänsyn till att koncentrationen i såpfilmerna (och därmed även ytöverskottet) ändras när surfaktantmolekyler adsorberas, utan du kan räkna med att  $\Gamma$  hela tiden är lika med värdet du beräknade i a-uppgiften.

(10 p)

## Svar och lösningar

### Del A

Av tentakonstruktionstekniska skäl ges inga lösningar på del A.

### Del B

6. Ur tabellen hämtas  $C_{p,m} = 29.355 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . För  $n = 0.3 \text{ mol}$  blir då de extensiva värmekapaciteterna  $C_p = n \cdot C_{p,m} = 8.81 \text{ J K}^{-1}$  och  $C_v = C_p - nR = 6.31 \text{ J K}^{-1}$  och vi fick anta att de är konstanta. Vi sätter  $p_{ex} = p = 1 \text{ bar}$ ,  $T_1 = 293.15 \text{ K}$  och  $T_2 = 323.15 \text{ K}$  och beräknar följande:

$$\Delta U = C_v (T_2 - T_1) = 189 \text{ J} \quad (\text{eftersom } \pi_T = 0)$$

$$\Delta H = C_p (T_2 - T_1) = 264 \text{ J} \quad (\text{eftersom } dp = 0)$$

$$\Delta S = \int \frac{C_p dT}{T} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 0.858 \text{ J K}^{-1} \quad (\text{eftersom } dp = 0)$$

$$w = - \int p_{ex} dV = -p (V_2 - V_1) = -nR (T_2 - T_1) = -74.8 \text{ J}$$

$$q = C_p (T_2 - T_1) = 264 \text{ J} \quad (\text{enkel uppvärmning vid konstant tryck})$$

Några av dessa beräkningar kan undvikas genom att använda första huvudsatsen  $\Delta U = q + w$  och det faktum att  $\Delta H = q$  för en process vid konstant tryck.

7. Den normala kokpunkten ger en punkt på jämviktslinjen:  $p_1 = 1 \text{ atm}$  för  $T_1 = 340.15 \text{ K}$ , och en annan punkt är också given:  $p_2 = 36.7 \text{ kPa}$  för  $T_2 = 322.15 \text{ K}$ . Eftersom ångbildningsentalpin får antas vara konstant kan vi då beräkna den genom att använda den integrerade formen av Clausius–Clapeyrons ekvation:

$$\Delta_{\text{vap}}H = \frac{R \ln (p_2/p_1)}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} = 51.4 \text{ kJ/mol}$$

8. Ur tabell tas  $\Delta_{\text{vap}}H = 35.21 \text{ kJ/mol}$  vid  $338.2 \text{ K}$ . Det går även att beräkna  $\Delta_{\text{vap}}H$  eller  $\Delta_{\text{vap}}S$  utifrån bildningsentalpier respektive standardentropier, men det är ett krångligare alternativ eftersom de är tabellerade vid  $25^\circ\text{C}$  och kräver en temperaturkorrektur med hjälp av  $\Delta_{\text{vap}}C_p$ .

Vi delar upp processen i två reversibla steg (M=metanol):



och beräknar entropiändringen för varje steg separat:

$$\Delta S_1 = \frac{n \cdot \Delta_{\text{vap}}H}{T} = 208 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = - \int \frac{V + C_p \cdot \mu_{\text{JT}}}{T} dp = - \int \frac{nR}{p} dp = -nR \ln \frac{p_2}{p_1} = 38.3 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 247 \text{ J K}^{-1}$$

där vi i beräkningen av  $\Delta S_2$  utnyttjat att  $\mu_{\text{JT}} = 0$  för ideal gas. Observera att ångbildningen endast är reversibel vid tryck och temperatur som motsvarar fasjämvikt, d.v.s. just vid trycket 1 atm om  $T = 338.2 \text{ K}$ ; det går alltså inte att byta ordning på stegen eller liknande. Observera också att vi inte kan använda differentialformen  $dS = (C_p/T) dT - \dots$  för fasändringen, eftersom dessa bara gäller för enkla system, d.v.s. där inga reaktioner eller fasändringar sker. Och slutligen observera att det andra steget kan ses som en tryckändring eller en volymsändring (det är samma sak), men absolut inte som en summa av båda. Det är naturligtvis omöjligt att ändra trycket medan vi håller volymen och temperaturen konstanta.

9. (a) Reaktionskvoten ges av

$$Q = \frac{(a_{\text{HCl}})^2}{(a_{\text{H}_2}) \cdot (a_{\text{Cl}_2})} = \frac{(p_{\text{HCl}}/p^\circ)^2}{(p_{\text{H}_2}/p^\circ) \cdot (p_{\text{Cl}_2}/p^\circ)} = \frac{0.84^2}{0.1 \cdot 0.06} = 118$$

där  $p^\circ = 1 \text{ bar}$  enligt det vanliga standardtillståndet för gaser.

- (b) Vid jämvikt gäller  $Q = K$ , där  $K$  ges av formeln:

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

Tabellsamlingen innehåller följande data som gäller vid  $25^\circ\text{C}$ :

	$\frac{\Delta H_f^\circ}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta G_f^\circ}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{S^\circ}{\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$	$\frac{C_{p,m}}{\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$
$\text{H}_2(g)$	0	0	130.684	28.824
$\text{Cl}_2(g)$	0	0	223.07	33.91
$\text{HCl}(g)$	-92.31	-95.30	186.91	29.12

Ur dessa beräknas

$$\Delta_r G^\circ = 2 \cdot (-95.3 \cdot 10^3) - (1 \cdot 0 + 1 \cdot 0) = -191 \cdot 10^3 \text{ J/mol}$$

(Det går även att plocka  $\Delta H_f^\circ$  och  $S^\circ$  och använda  $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$ , se uppgift 12.) Slutligen beräknas

$$K = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT) = 2 \cdot 10^{33}$$

Eftersom  $Q < K$  går reaktionen åt höger så att  $Q$  ökar.

10. (a) Vi vet att ångtrycket  $p_A^*$  över rent A är 14.2 kPa och att det totala ångtrycket  $p_{\text{tot}}$  är 12.6 kPa över en lösning med molbråket:

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = 0.6$$

Eftersom lösningen är ideal talar Raoult's lag om hur mycket av det totala ångtrycket som utgörs av A:

$$p_A = x_A p_A^* = 8.52 \text{ kPa}$$

Enligt Daltons lag för gasblandningar ges molbråket i ångan av den andelen:

$$y_A = \frac{p_A}{p_{\text{tot}}} = 0.676$$

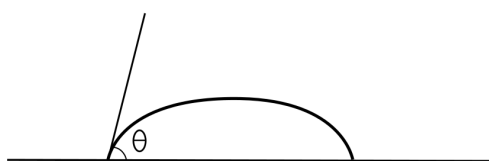
- (b) Eftersom summan av molbråken måste vara 1, vet vi ju molbråket för B i både vätske- och gasfasen. Sålunda har vi

$$p_B^* = \frac{p_B}{x_B} = \frac{(1 - y_A) \cdot p_{\text{tot}}}{1 - x_A} = 10.2 \text{ kPa}$$

11. Kontaktvinkeln är markerad i figuren nedan. För hydrofila material vet vi att  $\theta < 90^\circ$  (ofta sätts gränsen lägre) om droppen ligger kvar, medan den för mycket hydrofila material flyter ut helt. Vi sätter in  $\gamma_{lg} = 72.8 \text{ mN/m}$ ,  $\gamma_{sl} = 22.4 \text{ mN/m}$  och  $\gamma_{sg} = 79.0 \text{ mN/m}$ , i Youngs ekvation:

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cdot \cos \theta$$

och löser ut  $\theta = 39^\circ$ .





## Del C

12. (a) Ur tabellen (se uppgift 9) beräknar vi, för
- $T_1 = 298.15$
- K:

$$\Delta_r H^\ominus(T_1) = -184.6 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r S^\ominus(T_1) = 20.07 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r C_p^\ominus(T_1) = -4.49 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Utifrån differentialformerna i formelsamlingen, givet att partialtrycket för varje ämne är konstant (1 bar), beräknar vi, för  $T_2 = 2000$  K:

$$\Delta_r H^\ominus(T_2) = \Delta_r H^\ominus(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\ominus dT = \Delta_r H^\ominus(T_1) + \Delta_r C_p^\ominus \cdot (T_2 - T_1) = -192.3 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r S^\ominus(T_2) = \Delta_r S^\ominus(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r C_p^\ominus dT}{T} = \Delta_r S^\ominus(T_1) + \Delta_r C_p^\ominus \ln \frac{T_2}{T_1} = 11.51 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

där vi har antagit att  $\Delta_r C_p^\ominus$  är konstant. Slutligen använder vi  $\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus$  och beräknar  $K = 4.2 \cdot 10^5$  vid 2000 K.

- (b) Vi beräknar startmängderna med allmänna gaslagen
- <sup>1</sup>
- och ställer upp följande tabell:

	H <sub>2</sub> (g)	Cl <sub>2</sub> (g)	HCl(g)
Mängd från början (mmol)	0.601	0.361	5.051
Ändring (mmol)	-(0.361 - x)	-(0.361 - x)	+2(0.361 - x)
Mängd vid jämvikt (mmol)	~ 0.240	x	~ 5.773

där vi i sista raden har använt oss av att reaktionen är starkt förskjuten åt höger och den kvarvarande mängden Cl<sub>2</sub>(g), som vi kallar  $x$ , därför troligtvis är mycket liten jämfört med övriga mängder (denna approximation kan enkelt testas efteråt, och approximationen behöver inte nödvändigtvis göras eftersom den exakta ekvationen bara blir en andragradsekvation ändå).

Insättning i jämviktsekvationen

$$4.2 \cdot 10^5 = \frac{(p_{\text{HCl}}/p^\ominus)^2}{(p_{\text{H}_2}/p^\ominus)(p_{\text{Cl}_2}/p^\ominus)} = \frac{(n_{\text{HCl}}RT/p^\ominus V)^2}{(n_{\text{H}_2}RT/p^\ominus V)(n_{\text{Cl}_2}RT/p^\ominus V)} = \frac{n_{\text{HCl}}^2}{n_{\text{H}_2} \cdot n_{\text{Cl}_2}} = \frac{5.773^2}{0.240 \cdot x}$$

ger  $x = 3.3 \cdot 10^{-4}$  mmol, och vi kan slutligen beräkna partialtrycken vid jämvikt:  $p_{\text{H}_2} = 0.040$  bar,  $p_{\text{Cl}_2} = 5.5 \cdot 10^{-5}$  bar och  $p_{\text{HCl}} = 0.960$  bar.

Eftersom vi för just den här reaktionen (p.g.a. lika antal gasmolekyler på båda sidorna) har en proportionalitet mellan partialtryck och mängd, skulle det även gå att använda partialtryck i tabellen ovan, förutsatt att detta motiveras tydligt. Substansmängd är det enda som fungerar generellt.

<sup>1</sup>Vi förutsätter här att starttrycken var givna vid 2000 K. Tolkningen att starttrycken var givna vid 25°C är förstås också tänkbar, då blir alla siffror 6.7 gånger större

13. (a) Vi beräknar ändringen i molär volym för smältningen av A:

$$\Delta V_{s \rightarrow l}^m = \frac{M}{\rho_l} - \frac{M}{\rho_s} = 1.31 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$$

och använder oss sedan av Clapeyrons ekvation:

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{s \rightleftharpoons l} = \frac{\Delta H_{s \rightarrow l}^m}{T \Delta V_{s \rightarrow l}^m}$$

som vi separerar och integrerar till:

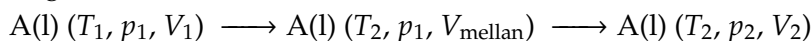
$$\ln \frac{T_2}{T_1} = (p_2 - p_1) \cdot \frac{\Delta V_{s \rightarrow l}^m}{\Delta H_{s \rightarrow l}^m}$$

Insättning av  $p_1 = 1 \text{ atm}$ ,  $T_1 = 302 \text{ K}$  och  $p_2 = 1000 \text{ bar}$  ger  $T_2 = 355 \text{ K}$ .

- (b) Följande differentialform (tagen ur formelsamlingen) kan sägas definiera utvidgningskoefficienten  $\alpha$  och den isoterma kompressibiliteten  $\kappa_T$ , som i denna uppgift får antas vara konstanta:

$$dV = V \cdot \alpha dT - V \cdot \kappa_T dp$$

Eftersom volymen förstås är en tillståndsfunktion delar vi upp processen i två steg:



I första steget gäller  $dp = 0$  och alltså

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

som kan integreras och exponentieras till

$$\frac{V_{\text{mellan}}}{V_1} = e^{\alpha(T_2 - T_1)} = 1.094$$

I andra steget gäller  $dT = 0$  och alltså

$$\frac{dV}{V} = -\kappa_T dp$$

som kan integreras och exponentieras till

$$\frac{V_2}{V_{\text{mellan}}} = e^{-\kappa_T(p_2 - p_1)} = 0.691$$

Slutligen erhålls

$$\rho_l(p_2, T_2) = \frac{\rho_l(p_1, T_1)}{V_2/V_1} = \frac{862}{1.094 \cdot 0.691} = 1140 \text{ kg/m}^3.$$

14. (a) Om vi låter standardtillståndet vara rent vatten ges aktivitetsfaktorn av

$$\gamma_{H_2O} = \frac{p_{H_2O}}{x_{H_2O} \cdot p_{H_2O}^*}$$

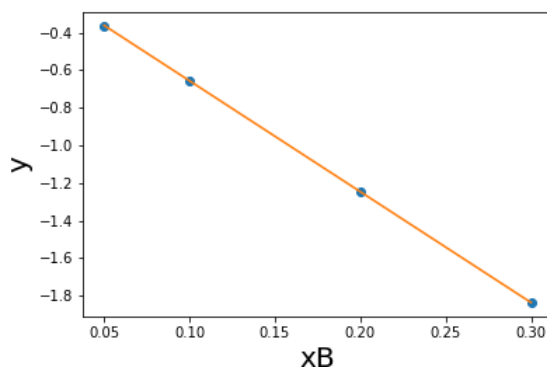
där  $x_{H_2O} = 1 - x_B$ . Värdena visas i tabellen nedan. Eftersom  $\gamma_{H_2O} < 1$  är interaktionerna starkare än vad som antas i en ideal lösning.

- (b) Vi vill hitta ett linjärt samband  $y = ax + b$  och ser då redan på den givna formeln att vi ska sätta  $x = x_B$  och

$$y = \frac{\ln \gamma_{H_2O}}{x_B}$$

Ur data som visas i tabellen och figuren nedan (observera att vi måste utesluta den första punkten för att inte få numeriska problem) bestäms de enhetslösa parametrarna till  $a = -5.9$  och  $b = -0.067$ .

$x_B$	$p$ (kPa)	$\gamma_{H_2O}$	$y$
0.00	3.100	1.000	-
0.05	2.892	0.982	-0.363
0.10	2.613	0.937	-0.655
0.20	1.933	0.779	-1.246
0.30	1.251	0.576	-1.836



- (c) Insättning av  $x_B = 0.25$  i det framtagna sambandet ger  $\gamma_{H_2O} = 0.680$ . Användning av formeln för fryspunktssänkning, med  $a_L = \gamma_{H_2O} x_{H_2O}$ ,  $T^* = 273$  K och  $\Delta_{\text{fus}}H_L = 6.008$  kJ/mol, ger fryspunkten  $T = 218$  K.

15. (a) Eftersom mättnad uppnåtts så att  $\Gamma$  är konstant säger Gibbs ekvation oss att derivatan

$$\frac{d\gamma}{d \ln c} = -2RT\Gamma$$

också är konstant och därför, utan approximation, kan beräknas som en differenskvot:

$$\frac{d\gamma}{d \ln c} = \frac{\gamma_2 - \gamma_1}{\ln c_2 - \ln c_1} = -24.1 \text{ mN/m}$$

varur ytöverskottet beräknas till

$$\Gamma = 4.95 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2$$

- (b) Den totala mängden surfaktant i den uttagna volymen är

$$n_{\text{tot}} = c \cdot V = 12.0 \cdot 10^{-3} \cdot 0.02 \cdot 10^{-3} = 2.4 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$$

Arean av en sfär ges av  $\mathcal{A} = 4\pi r^2$  och den adsorberade mängden i såpfilmens ytskikt ges av  $\Delta n = 2\mathcal{A} \cdot \Gamma$  eftersom bubblan har ett ytskikt på insidan och ett ytskikt på utsidan.

Vi fick nu göra antagandet att dessa mängder sätts lika, vilket ger ekvationen

$$n_{\text{tot}} = 8\pi r^2 \Gamma$$

ur vilken vi löser ut radien  $r = 4.4 \text{ cm}$ .

Vi skulle också kunna beräkna såpfilmens tjocklek  $d$ :

$$d = \frac{V}{\mathcal{A}} = 0.8 \text{ } \mu\text{m}$$

vilket är en rimlig tjocklek på en såpbubbla som ofta är  $0.1\text{--}1 \text{ } \mu\text{m}$ .

En mer noggrann beräkning hade behövt ta hänsyn till att  $\Gamma$  sjunker när "bultkoncentrationen" i såpfilmen sjunker och sålunda kommer det i verkligheten alltid finnas surfaktantmolekyler kvar i bulken. Vår beräkning ger dock ändå en rimlig uppskattning av hur stor bubblan ska vara för att *det mesta* av surfaktanten ska ligga vid ytan.