

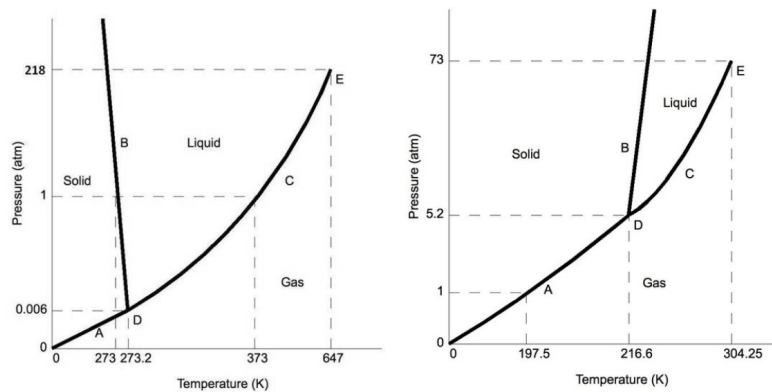
Hypotetisk tentamen för Termodynamik och ytkemi, KFKA10

Tillåtna hjälpmedel: Miniräknare, utdelat formelblad och tabellblad.

Godkänt-del

För uppgift 1–9 krävs endast svar. För övriga uppgifter ska slutsatser skall motiveras och beräkningar redovisas. Tag för vana att alltid göra en rimlighetsbedömning.

Max 40 poäng. För godkänt krävs minst 30 poäng.



1. Figuren ovan visar fasdiagrammen för vatten respektive koldioxid. Avläs ur diagrammen:

- den kritiska temperaturen för vatten.
- ångtrycket över flytande vatten vid dess fryspunkt.
- den normala sublimeringstemperaturen för koldioxid.
- det lägsta tryck som flytande koldioxid kan ha.

(3 p)

2. I vilket av följande tillstånd betar sig en gas mest idealt:

- 300 K, 30 bar
- 300 K, 1 bar
- 500 K, 30 bar
- 500 K, 1 bar

(1 p)

3. Vid en process avges 5 kJ värme till omgivningen. Vilket är korrekt sätt att ange detta:

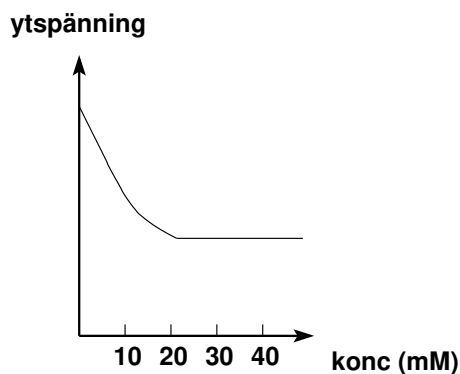
- $dq = -5$ kJ
- $\Delta q = -5$ kJ
- $q = -5$ kJ
- $\Delta T = -5$ kJ

(1 p)

4. För en enkel uppvärmning är entalpiändringen lika med värmetillförseln om processen sker

- vid konstant tryck
 - vid konstant volym
 - adiabatiskt
 - reversibelt
- (1 p)
5. Du tillför 100 J värme till 1 mol gas, antingen genom att hålla volymen konstant eller genom att hålla trycket konstant. I vilket av fallen blir temperaturen högst?
- konstant tryck
 - konstant volym
 - lika högt i båda fallen
- (1 p)
6. Ange med hjälp av en olikhet kriteriet för att en process är spontan (irreversibel) i följande fall. Olikheten ska bara innehålla egenskaper för systemet, inte omgivningen.
- (a) Isolerat system
 - (b) Slutet system vid konstant tryck och temperatur
- (2 p)
7. Jämför två vattenlösningar av NaCl: en med koncentrationen 1 M (som vi kallar A) och en med koncentrationen 0.1 M (som vi kallar B). Partialtrycket av NaCl ovanför lösningen är helt försumbart. Vilken av lösningarna har högst
- (a) osmotiskt tryck
 - (b) fryspunkt
 - (c) ångtryck
- (2 p)
8. Två vätskor A och B bildar en ideal lösning. A har högre normal kokpunkt än B. Du vill göra en destillation där den kondenserade ångan ska vara ren A. Vilket av följande alternativ stämmer?
- Det räcker med ett steg (enkel destillation) för att ångan ska vara ren A.
 - Du behöver utföra fraktionerad destillation för att ångan ska bli ren A.
 - Det går inte, för om du utför fraktionerad destillation kan du få en ånga som är mer rik på A, men den blir aldrig ren A.
 - Det går inte, för ångan är mer rik på B.
- (1 p)
9. För den kemiska reaktionen
- $$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 3 \text{CO}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$$
- är $\Delta_r H^\circ < 0$ och $\Delta_r S^\circ > 0$.
- (a) Hur ändras $\Delta_r G^\circ$ när temperaturen ökar? (ökar, minskar, eller ändras ej)
 - (b) Hur ändras jämviktskonstanten när temperaturen ökar? (ökar, minskar, eller ändras ej)

- (c) Hur ändras jämviktskonstanten när totaltrycket ökar? (ökar, minskar, eller ändras ej)
- (d) Åt vilket håll förskjuts reaktionen om totaltrycket ökar? (åt höger, åt vänster, eller påverkas ej)
- (3 p)



10. Figuren ovan visar ytpänningens beroende på koncentrationen för en vattenlösning av en surfaktant med amfifila molekyler.
- (a) Rita en enkel skiss av en amfifil molekyl och förklara vad amfifil betyder med hjälp av skissen.
- (b) Förklara kurvans utseende. Skissa hur systemet ser ut vid olika surfaktantkoncentrationer, där du använder ditt sätt att rita molekyler från uppgift **a**.
- (5 p)
11. Beräkna ändringen i inre energi för ett system som upptar 60 J värme och samtidigt ökar sin volym med 1 liter. Trycket i omgivningen är 1 bar.
- (3 p)
12. Beräkna volymen för 2 mol gas om trycket är 50 bar, temperaturen är 20°C och kompressionsfaktorn är 0.85.
- (3 p)
13. När 0.2 mol av ett ämne fryser vid smältpunkten 30°C avges 2.8 kJ värme. Beräkna ämnets molära smältentropi $\Delta_{\text{fus}}S$.
- (3 p)
14. Ångbildningsetalpin för vatten är 40.7 kJ/mol och får antas vara oberoende av temperaturen. Vid vilken temperatur kokar vatten i en tryckkokare som håller trycket 1.6 bar?
- (3 p)
15. Två vätskor A och B bildar en ideal lösning. Vid temperaturen 25°C är ångtrycket över rent A 2.62 kPa och ångtrycket över rent B är 2.22 kPa.
- (a) Beräkna ångtrycket över en blandning av 0.220 mol A och 0.520 mol B vid 25°C.
- (b) Beräkna molbråket av A i ångan över blandningen vid 25°C.
- (4 p)
16. För att testa egenskaperna för ett material tillverkar du ett kapillärrör av materialet, med diametern 1.20 mm. När du doppar röret i rent vatten stiger vattnet i röret till en nivå som ligger 19.0 mm över vattenytan. Densiteten för vatten är 1.00 g/cm³ och ytpänningen är 72.8 mN/m.
- (a) Beräkna kontaktvinkeln θ .
- (b) Rita en skiss av hur en vattendroppe ser ut på en plan yta av detta material och markera kontaktvinkeln i skissen.
- (4 p)

Högrebetygs-del. Behöver endast göras för att uppnå betygen 4 eller 5.

Observera att här 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 beräkningar redovisas. Tag för vana att alltid göra en rimlighetsbedömning.

Poängen från båda delarna läggs ihop. Maxpoäng är 82. Betygsgränser:

Betyg 3: 41 poäng (eller 30 poäng på godkänt-delen)

Betyg 4: 56 poäng

Betyg 5: 70 poäng

17. Hexadekan smälter vid 71.2°C . Smältentalpin är 61.3 kJ mol^{-1} vid smältpunkten. Värmekapaciteten för vätskan är $C_{p,m}(\text{l}) = 653 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ och för den fasta fasen $C_{p,m}(\text{s}) = 502 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

- (a) Beräkna entropiändringen för hexadekan då 1 mol underkyld hexadekan övergår till fast fas vid 60°C .
- (b) Motivera genom noggrann beräkning av lämplig storhet huruvida processen i a är spontan eller inte.

(7 p)

18. Vid en mätning av ångtrycket över ren aceton fick man följande värden

T / K	260	270	280	290	300
p / torr	31.50	57.00	102.76	158.26	252.77

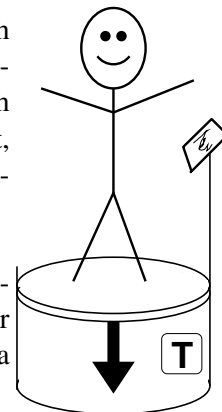
Beräkna $\Delta_{\text{vap}}H$ för aceton i det aktuella temperaturintervallet och kokpunkten vid 1 bar.

(7 p)

19. Inspirerad av kursen uppfinner du en personvåg (se bilden) som består av en luftfylld cylinder med en termometer inuti.

Cylinderns basarea är 0.040 m^2 . Locket är rörligt och både friktionen och lockets massa kan försummas. Vidare antar vi att ingen värme överförs mellan luften och de omgivande cylinderväggarna. Luftens värmekapacitet, $C_{V,m} = 21 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$, kan antas vara oberoende av temperaturen.

Innan du ställer dig på vågen är trycket inne i cylindern lika stort som utanför, 1 bar, och luftens temperatur är T_1 . När du stiger på vågen *försiktigt* (så att processen kan antas vara reversibel) ändras temperaturen till T_2 .



- (a) Du har kopplat termometern till en mikroprocessor med display och det återstår nu bara att programmera hur många kg vågen ska visa utifrån de två mätvärdena T_1 och T_2 (angivna i Kelvin). Skriv en explicit formel för detta:

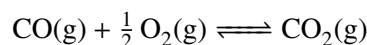
$$m = \dots \text{ kg}$$

(där högerledet inte innehåller andra variabler än T_1 och T_2)

- (b) Om du istället *hoppas* upp på vågen, kommer den då att visa för mycket eller för lite? Motivera svaret.

(7 p)

20. För reaktionen



gäller

$$\Delta_r G^\ominus(2000 \text{ K}) = -110.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\ominus(2000 \text{ K}) = -277.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- Beräkna jämviktssammansättningen (molbråken x_{CO} och x_{CO_2}) vid 2000 K och totaltrycket 0.22 bar om molbråket $x_{\text{O}_2} = 0.01$.
- Hur ändras molbråket x_{CO_2} när totaltrycket ökar vid konstant temperatur? Du kan fortfarande anta att $x_{\text{O}_2} = 0.01$.
- Hur ändras molbråket x_{CO_2} när temperaturen ökar vid konstant totaltryck?

(7 p)

21. En mättad koksaltlösning håller ca 23.3 massprocent NaCl.

- Beräkna vid vilken temperatur denna blandning fryser under antagandena att blandningen är ideal samt att $\Delta_{\text{fus}}H$ för vatten är oberoende av temperaturen och lika med 6.0 kJ/mol.
- Den verkliga fryspunkten för blandningen är ca -21.1°C . Använd detta för att beräkna vattenaktiviteten och vattens aktivitetsfaktor i den aktuella blandningen.
- Tolka aktivitetsfaktorn genom att välja rätt ord i de två parenteserna i följande mening:
*Vattenmolekylerna trivs (**bättre** / **sämre**) i saltlösningen än i en ideal lösning eftersom växelverkningarna mellan vatten och jonerna är (**svagare** / **starkare**) än mellan vatten och vatten.*

(7 p)

22. Vid temperaturen 298 K är vattnets ångtryck 3.17 kPa, densiteten 997 kg/m³ och ytspänningen 72.8 mN/m. Betrakta en vattendroppe (A) med radien $4 \cdot 10^{-7}$ m som befinner sig i ett luftområde där totaltrycket är 1 bar och partialtrycket för vattenånga är 3.28 kPa. Temperaturen är 298 K.

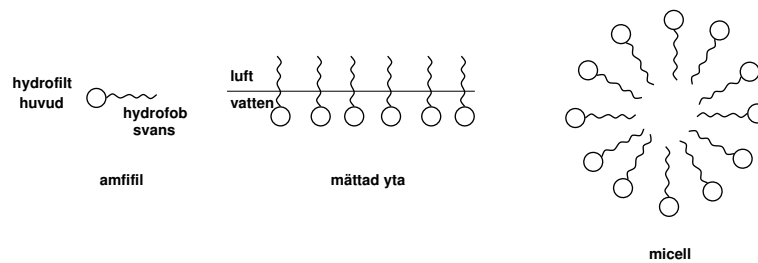
- Hur stort är trycket inuti vattendroppen?
- Kommer droppen att växa eller krympa i denna miljö? Motivera svaret med beräkning.
- En annan vattendroppe (B) i samma område är precis så stor att den varken växer eller krymper. Beräkna dess radie.
- Beräkna den kemiska potentialen för vatten i droppe A respektive droppe B, samt i luft/ånga-blandningen. Använd beteckningen μ^\ominus (l) för den (okända) kemiska potentialen för rent bulkvatten.

(7 p)

Svar och lösningar

1–9: Av tentakonstruktionstekniska skäl ges inga lösningar på uppgifterna med endast svar.

10. Se figur nedan. Vid låga koncentrationer är ytöverskottet proportionellt mot koncentrationen, och ytspänningen har då ett linjärt beroende på koncentrationen. Vid högre koncentrationer (10–20 mM) börjar kurvan avvika från linjärt beroende eftersom ytan börjar bli mättad med surfaktanter. Över cmc (ca 20 mM) finns även miceller i lösningen. All tillsatt surfaktant går då in i miceller och påverkar därför inte den kemiska potentialen för surfaktanten i lösningen, och följaktligen ändras heller inte ytspänningen.



11.

$$q = 60 \text{ J}$$

$$w = - \int p_{ex} dV = -p_{ex} \cdot \Delta V = -1 \cdot 10^5 \cdot 1 \cdot 10^{-3} = -100 \text{ J}$$

där vi vid integreringen utnyttjat att p_{ex} är konstant.

$$\Delta U = q + w = -40 \text{ J}$$

12. Gasen upptar mindre volym än motsvarande mängd ideal gas eftersom kompressionsfaktorn ($Z = 0.85$) är mindre än 1.

$$V = \frac{Z n R T}{p} = \frac{0.85 \cdot 2 \cdot 8.3145 \cdot 293.15}{50 \cdot 10^5} \text{ m}^3 = 0.829 \text{ liter}$$

13. Frysningen sker vid konstant tryck. Alltså gäller $\Delta H = q = -2.8 \cdot 10^3 \text{ J}$. För smältning, som är den omvända processen, räknat per mol, gäller:

$$\Delta_{\text{fus}}H = -\frac{q}{n} = 14 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

Eftersom smältningen är reversibel vid smältpunkten kan entropin beräknas enligt:

$$\Delta_{\text{fus}}S = \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T_{\text{fus}}} = \frac{14 \cdot 10^3}{303.15} = 46.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

14. Vattnet kokar när dess ångtryck är lika med atmosfärstrycket. Ångtryckets temperaturberoende beskrivs av Clausius-Clapeyrons ekvation. Vi vet att ångtrycket vid 100°C är 1 atm. Eftersom ångbildningsentalpin här får antas vara oberoende av trycket, kan vi använda den integrerade formen av Clausius-Clapeyrons ekvation, direkt ur formelsamlingen.

$$p_1 = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$T_1 = 373.15 \text{ K}$$

$$p_2 = 1.6 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$T_2 = \frac{1}{\frac{1}{T_1} - \frac{R \cdot \ln(p_2/p_1)}{\Delta_{\text{vap}}H}} = 113.5^\circ\text{C}$$

15. Vi beräknar först molbråket för A i vätskan och använder sedan Raoult's lag, vilken ger partialtrycket för vardera komponenten i ångan över vätskeblandningen.

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{0.22}{0.22 + 0.52} = 0.297$$

$$p_A = x_A \cdot p_A^* = 0.297 \cdot 2.62 = 0.78 \text{ kPa}$$

$$p_B = x_B \cdot p_B^* = (1 - x_A) \cdot p_B^* = (1 - 0.297) \cdot 2.22 = 1.56 \text{ kPa}$$

Ångtrycket ges nu av summan av dessa partialtryck och molbråket för en komponent i ångan ges av dess partialtryck dividerat med totaltrycket (enligt definitionen av partialtryck).

$$p_{\text{tot}} = p_A + p_B = 2.34 \text{ kPa}$$

$$y_A = \frac{p_A}{p_{\text{tot}}} = 0.333$$

Detta är rimligt eftersom ångan ska ha högre andel av den mest lättflyktiga komponenten, som är A, än vätskan.

16. Vi använder formeln för kapillärstigning.

$$r = 0.6 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

$$h = 19 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

$$\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$$

$$\gamma = 72.8 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$$

$$\cos \theta = \frac{\rho \cdot g \cdot h \cdot r}{2\gamma}$$

$$\theta = 40^\circ$$

17. (a) Vid smältpunkten $T = 71.2^\circ\text{C}$ gäller

$$\Delta_{\text{frys}}S = -\Delta_{\text{sm}}S = -\frac{\Delta_{\text{sm}}H}{273.15 + 71.2} = -178.02 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

Vi utnyttjar nu en termodynamisk cykel:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{frys}}S(60^\circ\text{C}) &= \Delta_{\text{frys}}S(71.2^\circ\text{C}) + \int_{71.2^\circ\text{C}}^{60^\circ\text{C}} \frac{C_{p,s}}{T} dT - \int_{71.2^\circ\text{C}}^{60^\circ\text{C}} \frac{C_{p,l}}{T} dT = \\ &= \Delta_{\text{frys}}S(71.2^\circ\text{C}) + \int_{71.2^\circ\text{C}}^{60^\circ\text{C}} \frac{502}{T} dT - \int_{71.2^\circ\text{C}}^{60^\circ\text{C}} \frac{653}{T} dT = \\ &= -178.02 + (-16.60) - (-21.59) = -173.02 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Man måste gå en reversibel väg för att beräkna ändringar i S . Det går alltså inte att först beräkna $\Delta_{\text{frys}}H(60^\circ\text{C})$ och sedan tro att $\Delta_{\text{frys}}S(60^\circ\text{C}) = \Delta_{\text{frys}}H(60^\circ\text{C})/(60 + 273.15)$. Då har man försökt beräkna S -ändringen över den icke-reversibla frysningen $l \rightarrow s$ vid 60°C .

(b) Däremot förorsakar $\Delta_{\text{frys}}H(60^\circ\text{C})$ en entropiändring i *omgivningen* som är

$$\Delta S_{\text{omg}} = \frac{-\Delta_{\text{frys}}H(60^\circ\text{C})}{60 + 273.15} = \frac{-(-59.61 \cdot 10^3)}{60 + 273.15} = 178.9 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

Totala entropiändringen är alltså $\Delta_{\text{frys}}S + \Delta S_{\text{omg}} = 5.9 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$, dvs processen sker spontant (vilket stämmer med vad vi menar med underkyld vätska). Ett alternativt sätt att se detta är att istället beräkna $\Delta_{\text{frys}}G$ och se att den är negativ.

18. Linjär regression av $\ln(p/p^\ominus)$ mot $1/T$ ger ekvationen

$$\ln\left(\frac{p}{p^\ominus}\right) = \frac{a}{T} + b = -\frac{4052.3}{T} + 12.4$$

Jämförelse med den integrerade formen av Clausius–Clapeyrons ekvation:

$$\ln\left(\frac{p}{p^\ominus}\right) = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R \cdot T^\ominus}$$

ger $\Delta_{\text{vap}}H = -a \cdot R = 33.7 \text{ kJ mol}^{-1}$. Eftersom vi valt referenstrycket p^\ominus fås kokpunkten vid p^\ominus helt enkelt från interceptet b som $T^\ominus = -a/b = 326 \text{ K}$.

19. (a) Detta är en vanlig reversibel adiabatisk expansion av en ideal gas, där sluttrycket ges av

$$p_2 = 1 \text{ bar} + F/A = 10^5 + mg/A = 10^5 + m \cdot 9.807 / 4 \cdot 10^{-2} = 10^5 + 245.2 \cdot m \text{ Pa}$$

Alltså har vi $C_V dT = -p dV = -nRT/V dV$ så att integration ger

$$C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = -R \ln \frac{V_2}{V_1} = -R \ln \frac{T_2 p_1}{T_1 p_2} = -R \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \cdot \frac{10^5}{10^5 + 245.2m} \right)$$

Nu kan vi lösa ut massan genom att utnyttja logaritmlagarna $\ln y^a = a \ln y$ och $\ln(xy) = \ln x + \ln y$ samt att $e^{\ln x} = x$:

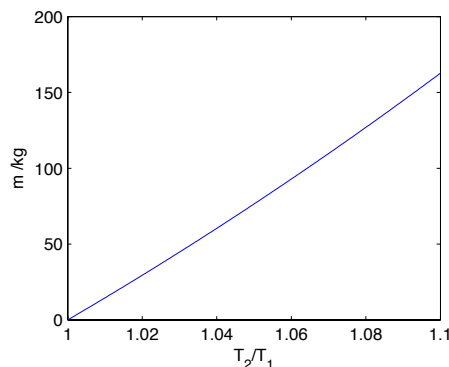
$$C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = R \ln \left(\frac{T_1}{T_2} \cdot \frac{10^5 + 245.2m}{10^5} \right)$$

$$\left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{C_{V,m}/R+1} = \frac{10^5 + 245.2m}{10^5}$$

så att

$$m = \frac{10^5}{245.2} \cdot \left(\left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{C_{V,m}/R+1} - 1 \right) = 407.9 \cdot \left(\left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{3.5257} - 1 \right)$$

Figuren nedan visar hur den uppmätta massan beror av kvoten T_2/T_1 .



- (b) Om man hoppar upp på vågen sker kompressionen irreversibelt, ty det externa trycket blir genast p_2 . Det betyder att entropin ökar i processen medan den var oförändrad i (a). Sluttrycket är detsamma som i (a), så för att entropin skall öka måste temperaturen öka mer än i (a).

Man kan också se det som att man nu utför ett större arbete än vad som egentligen skulle behövas för att utföra kompressionen eftersom man försöker trycka ihop gasen snabbare än molekylerna hinner reagera. Mer tillförd arbete betyder mer tillförd energi vilket i sin tur ger en högre sluttemperatur.

Ett tredje sätt att se att temperaturen stiger är att tänka på den kinetiska energi du har med dig när du träffar vågen. Farten måste bromsas av luften inuti cylindern och energin omvandlas då till värme.

Om samma ekvation används för att beräkna massan kommer vågen alltså att visa en för hög massa.

20. Jämviktskonstanten för reaktionen är

$$K = \frac{\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\ominus}}{\frac{p_{\text{CO}}}{p^\ominus} \cdot \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\ominus}\right)^{1/2}} = e^{-\Delta_r G^\ominus / RT} = 759.75$$

Uttryckt i molbråk är jämviktskonstanten

$$K = \frac{\frac{x_{\text{CO}_2} p}{p^\ominus}}{\frac{x_{\text{CO}} p}{p^\ominus} \cdot \left(\frac{x_{\text{O}_2} p}{p^\ominus}\right)^{1/2}} = \frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}} \cdot x_{\text{O}_2}^{1/2}} \cdot \left(\frac{p^\ominus}{p}\right)^{1/2} = \frac{x_{\text{CO}_2}}{(1 - 0.01 - x_{\text{CO}_2}) \cdot 0.01^{1/2} \cdot 0.22^{1/2}}$$

där p är totaltrycket och vi i sista likheten har utnyttjat att uppgiften angav $p = 0.22 \text{ bar} = 0.22 p^\ominus$ och molbråket syrgas 0.01.

- Solver ger $x_{\text{CO}_2} = 0.963$ och $x_{\text{CO}} = 1 - 0.01 - 0.963 = 0.027$.
- Eftersom totaltrycket p står i nämnaren i uttrycket för K ovan kommer en tryckökning att göra att täljaren måste öka för att hålla K konstant, alltså kommer x_{CO_2} att öka.
- Eftersom reaktionsentalpin är negativ ger van't Hoff's ekvation att jämviktskonstanten minskar då temperaturen ökar. I uttrycket ovan ser vi att x_{CO_2} då kommer minska.

Observera att både (b) och (c) går att lösa genom att hänvisa till Le Chateliers princip: ”en jämvikt svarar på en förändring genom att motverka förändringen”. Eftersom reaktionen är exoterm kan temperaturhöjning motverkas genom att reaktionen förskjuts åt vänster. Eftersom det är ett större antal mol gas på reaktantsidan kan en tryckhöjning motverkas genom att bilda mer koldioxid och därmed minska antalet mol reaktanter. Le Chateliers princip är ett utmärkt sätt att kontrollera om beräkningarna är rimliga.

- Om vi t.ex. antar 100 gram lösning så är 23.3 gram NaCl och 76.7 gram H_2O . Det innebär att $n_{\text{NaCl}} = 0.399 \text{ mol}$ och $n_{\text{H}_2\text{O}} = 4.256 \text{ mol}$. Molbråket vatten är $x_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}} / (n_{\text{H}_2\text{O}} + 2 \cdot n_{\text{NaCl}}) = 0.842$ (kom ihåg att 1 mol NaCl ger 2 mol joner). Ekvationen för fryspunktssänkning ger därför (med $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 1$) den nya fryspunkten $T = -16.6^\circ\text{C}$.
 - Genom ekvationen för fryspunktssänkning fås (med $T = -21.1^\circ\text{C}$):

$$\ln a_{\text{H}_2\text{O}} = \ln \gamma_{\text{H}_2\text{O}} x_{\text{H}_2\text{O}} = -0.22145 \quad \text{d.v.s.} \quad a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.801$$

och

$$\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = a_{\text{H}_2\text{O}} / x_{\text{H}_2\text{O}} = 0.951$$

- Att aktivitetsfaktorn är mindre än ett betyder att växelverkan mellan jonerna och vattenmolekylerna är **starkare** än mellan vatten och vatten, d.v.s. vatten ”trivs” lite **bättre** i den verkliga lösningen än i en ideal lösning och man måste därför sänka temperaturen ännu mer för att den ska frysa.

22. (a) Laplaces ekvation ger:

$$p^{\text{inne}} = p^{\text{ute}} + \frac{2\gamma}{r_A} = 464 \text{ kPa}$$

- (b) Kelvins ekvation ger:

$$p(r) = p(\infty) \cdot \exp\left(\frac{2\gamma V_m}{RT \cdot r_A}\right) = 3.18 \text{ kPa}$$

där vi använt att $V_m = M/\rho$. Eftersom det aktuella partialtrycket för vattenånga (3.28 kPa) är högre än ångtrycket utanför droppen (3.18 kPa) kommer ånga att kondensera och droppen att växa.

- (c) Vi söker den radie där ångtrycket är lika med det aktuella partialtrycket, eftersom vattendroppen då är i jämvikt med sin omgivning. Kelvins ekvation ger:

$$r_B = \frac{2\gamma V_m}{RT \log(p/p(\infty))} = 31 \text{ nm}$$

- (d) Här finns ingen färdig formel att applicera utan vi följer samma resonemang som vid härledningen av Kelvins ekvation. Den kemiska potentialen för vatten inuti droppen är högre än μ° eftersom trycket är högre enligt Laplaces ekvation. Den kemiska potentialen beror på trycket enligt fundamentalekvationen för Gibbs energi, om vi håller temperaturen konstant och räknar på 1 mol:

$$d\mu = V_m dp$$

Integrering ger, om molvolymen antas konstant:

$$\mu = \mu^\circ + V_m (p - p^\circ)$$

Tryckskillnaden i parantesen ges enligt Laplaces ekvation av $2\gamma/r$ och resultaten för de två vattendropparna blir:

$$\mu_A = \mu^\circ(l) + 6.6 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\mu_B = \mu^\circ(l) + 84.5 \text{ J mol}^{-1}$$

I den omgivande ånga ges den kemiska potentialen av

$$\mu(g) = \mu^\circ(g) + RT \ln(p/p^\circ)$$

Men för att relatera den till den kemiska potentialen för vatten i vätskeform måste vi använda att vi vet skillnaden i Gibbs energi, eftersom vi vet ångtrycket, som är en jämviktskonstant för ångbildningsreaktionen.

$$\mu^\circ(g) - \mu^\circ(l) = \Delta_{\text{vap}}G^\circ = -RT \ln(p(\infty)/p^\circ)$$

Kombination av dessa ekvationer ger:

$$\mu(g) = \mu^\circ(l) + RT \ln(p/p(\infty)) = \mu^\circ(l) + 84.5 \text{ J mol}^{-1}$$

Vi ser att kemiska potentialen för vatten i droppe B och i den omgivande ånga är lika, vilket vi egentligen redan visste eftersom detta är ett kriterium för jämvikt.