

Lösningar till tentamen

Termodynamik och Ytkemi 20061215

1. Insättning av $p = 250 \cdot 1.01325 \cdot 10^5$ Pa, $T = 50 + 273.15$ K och $V = 0.010$ m³ i van der Waals gaslag med $a = 0.1376$ och $b = 3.167 \cdot 10^{-5}$ ger $n = 99.22$ mol, vilket motsvarar 3.18 kg O₂.
2. Ur de givna värdena på ΔG^\ominus och ΔH^\ominus vid 298 K beräknas ΔS^\ominus till -198.79 J/K/mol.
Med sambanden

$$\begin{aligned}\Delta H^\ominus(T) &= \Delta H^\ominus(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_p^\ominus dT \\ \Delta S^\ominus(T) &= \Delta S^\ominus(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_p^\ominus / T dT\end{aligned}$$

$$\Delta G^\ominus(T) = \Delta H^\ominus(T) - T \cdot \Delta S^\ominus(T)$$

beräknas

$$\begin{aligned}\Delta H^\ominus(1073.15 \text{ K}) &= -101.228 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta S^\ominus(1073.15 \text{ K}) &= -237.77 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1} \\ \Delta G^\ominus(1073.15 \text{ K}) &= 153.937 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta G^\ominus(T) &= -R \cdot T \cdot \ln K(T) \text{ ger} \\ K(1073 \text{ K}) &= 3.22 \cdot 10^{-8}\end{aligned}$$

3. Adiabatisk process: $dq = 0$ och $dU = dw$.
Reversibelt pV-arbete ger $dw = -pdV$ och icke reversibelt arbete $dw = -p_{\text{ex}}dV$.
Om gasen är ideal blir $p = nRT/V$ och $dU = C_V dT$.
 $n \cdot C_{V,m} dT = -(nRT/V) dV$
Integrering:

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{30.0 - R + 0.0105 \cdot T}{T} dT = -R \cdot \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} = -R \cdot \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = -\ln \left(\frac{T_2 \cdot p_1}{T_1 \cdot p_2} \right)$$

ger $T_2 = 523.2$ K (250°C).

Irreversibel process:

$$n \cdot \int_{T_1}^{T_2} C_{V,m} dT = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{ex}} dV = -p_{\text{ex}} \left(\frac{nRT_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1} \right)$$

ger $T_2 = 571.0$ K (298°C).

4. Clausius-Clapeyrons ekvation i integrerad form med $\Delta H_{\text{ång}}$ konstant blir:

$$\ln \left(\frac{p}{p_0} \right) = - \frac{\Delta H_{\text{ång}}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

eller

$$\ln p = \frac{H_{\text{ång}}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{konstant}$$

Linjär regression av de givna värdena $\ln p$ och $1/T$ ger

$$\ln(p/\text{torr}) = 19.0178 + (-4.30887) \cdot (1/T)$$

Ur detta samband beräknas $\Delta H_{\text{ång}} = 35.83$ kJ/mol.

När $T = 293.15$ K är $p = 75.1$ torr och när $p = 760$ torr är $T = 347.9$ K (74.8°C).

Svar till Tentamen i Termodynamik och Ytkemi, KFK060, 061215 kl. 8-13

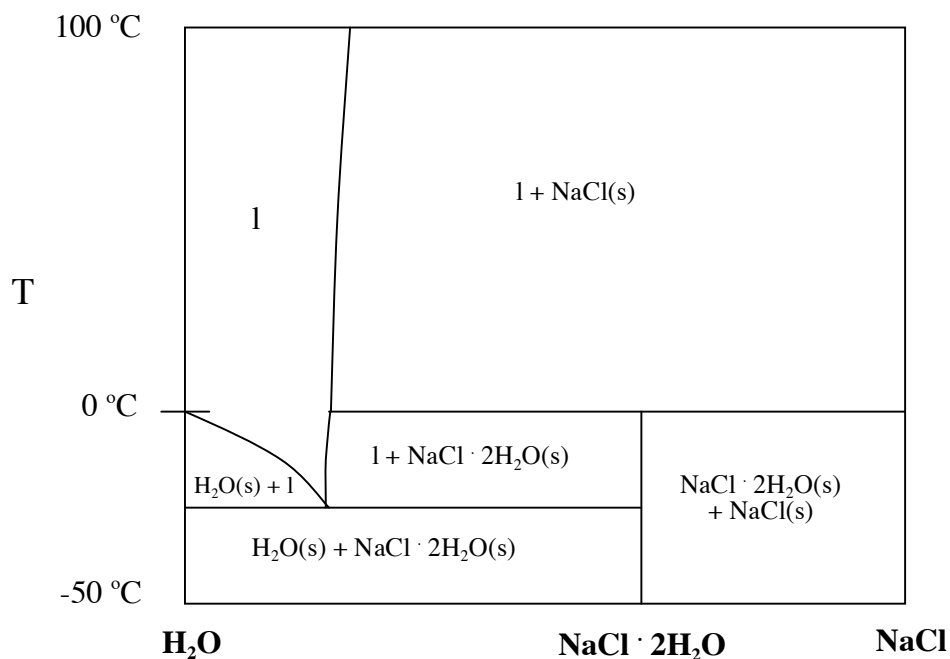
Tillåtna hjälpmedel: Miniräknare (med tillhörande handbok), utdelat formelblad med tabellsamling.
Slutsatser skall motiveras och beräkningar redovisas.
För godkänt krävs att poängantalet på tentamen + inlämningsuppgifter är minst 30.

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

$$dV = 0 \Rightarrow dp = \alpha / \kappa_T \cdot dT \Rightarrow p - p_1 = \alpha / \kappa_T \cdot (T - T_1) \Rightarrow$$

$$p = 1.013 + 2.1 \cdot 10^{-4} / 49.0 \cdot 10^{-6} \cdot 25 \text{ bar} = 107 \text{ bar}$$

6.



7. Enligt Clausius Clapeyrons ekvation har ångtrycket av bensen över ren bensen följande temperaturberoende:

$$\ln\left(\frac{p(T)}{p^\circ}\right) = \frac{\Delta H_{\text{ång}}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T}\right) \Rightarrow p_{\text{bensen}}^*(T) = p^\circ \cdot \exp\left(\frac{30800}{R} \cdot \left(\frac{1}{353} - \frac{1}{T}\right)\right)$$

För ren toluen blir motsvarande samband:

$$p_{\text{toluen}}^*(T) = p^\circ \cdot \exp\left(\frac{33500}{R} \cdot \left(\frac{1}{384} - \frac{1}{T}\right)\right)$$

Eftersom lösningen kan anses ideal kan totala trycket vid temperaturen T skrivas som:

$$p(T) = p_{\text{bensen}}(T) + p_{\text{toluen}}(T) = x_{\text{bensen},l} \cdot p_{\text{bensen}}^*(T) + x_{\text{toluen},l} \cdot p_{\text{toluen}}^*(T) \Rightarrow$$

$$p(T) = 0.40 \cdot p^\circ \cdot \exp\left(\frac{30800}{R} \cdot \left(\frac{1}{353} - \frac{1}{T}\right)\right) + 0.60 \cdot p^\circ \cdot \exp\left(\frac{33500}{R} \cdot \left(\frac{1}{384} - \frac{1}{T}\right)\right)$$

Eftersom lösningen kokar när $p(T) = p^\circ$ kan T beräknas från följande samband:

$$1 = 0.40 \cdot \exp\left(\frac{30800}{R} \cdot \left(\frac{1}{353} - \frac{1}{T}\right)\right) + 0.60 \cdot \exp\left(\frac{33500}{R} \cdot \left(\frac{1}{384} - \frac{1}{T}\right)\right)$$

Med hjälp av miniräknarens Solverfunktion kan T beräknas till 368.2 K.

8.

$$\frac{d\gamma}{dc_s} = -\Gamma \cdot RT \cdot \frac{1}{c_s} = -\frac{RT}{c_s} \cdot 2 \cdot c_s \cdot \int (1 - \exp(-x/L_\alpha)) - 1 dx = 2RT \cdot [-L_\alpha \cdot \exp(-x/L_\alpha)]_0^\infty$$

$$\Rightarrow$$

$$\frac{d\gamma}{dc_s} = 2 \cdot RT \cdot L_\alpha \Rightarrow L_\alpha = \frac{1}{2RT} \cdot \frac{d\gamma}{dc_s} = \frac{1}{2 \cdot 8.3145 \cdot 293.15} \cdot \frac{8 \cdot 10^{-3}}{5000} = 3.28 \text{ \AA}$$

9.

a) $I = \frac{1}{2}(40 + 4 \cdot 20 + 5 + 5 + 4 \cdot 3 + 6) = 74 \text{ mM}$

b) $L_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r RT}{2 \cdot F^2 \cdot I}} = \sqrt{\frac{8.854 \cdot 10^{-12} \cdot 85.9 \cdot 8.3145 \cdot 278.15}{2 \cdot 96485^2 \cdot 74}} = 11.3 \text{ \AA}$

c) $c_{Na} = 45 \cdot \exp(-96485 \cdot (-0.050)/(8.3145 \cdot 278.15)) = 362.4 \text{ mM}$
 $c_{SO4} = 20 \cdot \exp(-96485 \cdot (-2) \cdot (-0.050)/(8.3145 \cdot 278.15)) = 0.308 \text{ mM}$
 $c_{Ca} = 3 \cdot \exp(-96485 \cdot (2) \cdot (-0.050)/(8.3145 \cdot 278.15)) = 194.5 \text{ mM}$
 $c_{Cl} = 11 \cdot \exp(-96485 \cdot (-1) \cdot (-0.050)/(8.3145 \cdot 278.15)) = 1.366 \text{ mM}$