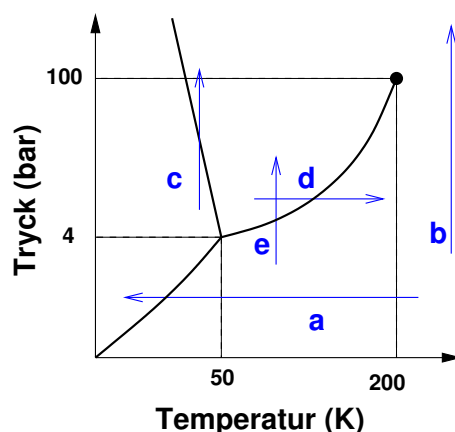


Lösningar till tenta i Termodynamik och ytkemi, KFKA01, 2014-10-29

- Ja, sublimering till fast fas (eftersom trycket är lägre än trippelpunkten)
 - Nej, ingen fasövergång sker (eftersom temperaturen är högre än den kritiska temperaturen)
 - Ja, smältning till vätska (detta beteende är ovanligt men förekommer när det fasta ämnet har lägre densitet än vätskan, som t.ex. för vatten)
 - Ja, förångning till gas
 - Ja, kondensering till vätska

De fem processerna illustreras i figuren nedan.



- $\Delta S > 0$
Ett isolerat system har inget energiutbyte, så den enda drivkraften för en process är att entropin ökar, d.v.s. att den tillgängliga energin sprids ut så jämnt som möjligt. Detta gäller också om man ser på universum som helhet.
 - $\Delta G < 0$ eller $\Delta H < T\Delta S$
I ett slutet system som kan utbyta energi med omgivningen har en process två möjliga drivkrafter: att entropin ökar eller att värme avges till omgivningen (eftersom omgivningens entropi då ökar). Om temperaturen och trycket är konstant avgör tecknet på Gibbs energi huruvida processen är spontan eller ej, d.v.s. balansen mellan de två drivkrafterna.
- 270 K (fasövergången för molbråket $x_B = 0.4$)
 - Fällningen består av ämne A (det finns också en vätskefas som består av både A och B).
 - $x_B = 0.7$ (i takt med att mer och mer fällning av A bildas, så ökar molbråket x_B i vätskan)
 - Tillsätt 10 mol av ämne B.
Ur diagrammet framgår att vätskefasen vid denna temperatur kan ha ett molbråk x_B mellan 0.7 och 0.85. Om *hela systemets* sammansättning ligger i detta intervall kommer alltså ingen fast fas att förekomma. Vi kan därför tillsätta ämne B (som är i fast form vid temperaturer under 250 K) tills dess att $x_B = 0.7$.

$$\frac{n_B}{n_A + n_B} = 0.7 \text{ och } n_A = 6 \text{ mol} \implies n_B = 14 \text{ mol}$$

Eftersom $n_B = 4$ mol från början ska vi alltså tillsätta 10 mol B.

4. (a)

$dw = -p_{ex} dV$ och $p_{ex} = p = \frac{nRT}{V}$ eftersom processen är reversibel

$$n = 1 \text{ mol}, \quad V_1 = 10^{-3} \text{ m}^3, \quad V_2 = 10^{-4} \text{ m}^3, \quad T = 200 \text{ K}$$

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = -RT \ln \frac{V_2}{V_1} = 3.83 \text{ kJ}$$

Eftersom T är konstant gäller $\Delta U = q + w = 0$ och eftersom processen är reversibel ges entropiändringen av

$$\Delta S = \frac{q}{T} = -\frac{w}{T} = R \ln \frac{V_2}{V_1} = -19.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

(b)

$$p = \frac{ZRT}{V_2} = 135 \text{ bar}$$

(c) Attraktiva interaktioner dominerar eftersom $Z < 1$.

(d) Arbetet utfört på systemet hade blivit mindre eftersom trycket under hela processen kan antas vara lägre än i det ideala fallet (men vi hade behövt veta exakt hur Z beror på trycket för att kunna räkna ut arbetet).

5. Koefficienten A för avgaserna är

$$A = 0.75 \cdot 20.3 + 0.13 \cdot 22.2 + 0.12 \cdot 35.9 = 22.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

På samma sätt fås $B = 0.00525 \text{ J K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$. Alltså är

$$C_{V,m} = 22.4 + 0.00525 \cdot T \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

För reversibel adiabatisk kompression av en ideal gas gäller $C_{V,m} dT = -(RT/V) dV$, d.v.s.

$$\int_{2773}^T \frac{C_{V,m}}{T} dT = -R \ln \frac{10}{1} = -R \ln 10$$

$$22.4 \ln \frac{T}{2773} + 0.00525(T - 2773) = -R \ln 10$$

Ekvationen löses grafiskt eller med Solver: $T = 1570 \text{ K}$

6. 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:

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

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 $T = -a/b = 326 \text{ K}$.

Ett ekvivalent sätt att lösa uppgiften är att teckna jämviktskonstanten

$$K = \frac{p}{p^\ominus} \quad (\text{flytande acetone har aktiviteten } 1)$$

Sedan använder man $\Delta_{\text{vap}}G^\ominus = \Delta_{\text{vap}}H^\ominus - T\Delta_{\text{vap}}S^\ominus = -RT \ln K$ och får

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

7. (a) $|q_H| = 3000 \text{ kWh}$ ($1.08 \cdot 10^{10} \text{ J}$), $T_C = 273 \text{ K}$ och $T_H = 295 \text{ K}$.

Första huvudsatsen är $|q_H| = |q_C| + |w|$. Andra huvudsatsen är $|q_H|/T_H - |q_C|/T_C \geq 0$. Vi söker w och eliminerar därför $|q_C|$:

$$|q_C| = |q_H| \cdot \frac{T_C}{T_H}$$

(om maskinen arbetar reversibelt). Insättning i första huvudsatsen ger

$$|w| = |q_H| \cdot \left(1 - \frac{T_C}{T_H}\right) = 224 \text{ kWh} = 8.05 \cdot 10^8 \text{ J}$$

Under ideala förhållanden ger alltså en värmepump en sänkning i elförbrukningen med över 90%! Dit når man förstas aldrig i verkligheten.

- (b) Vi beräknar först den värme som tas ur luften per sekund:

$$|q_C| = 3000 - 224 \text{ kWh/månad} = 2776 \text{ kWh/månad} = 1.0 \cdot 10^{10} \text{ J/månad} \approx 3.9 \text{ kJ/sekund}$$

För att en luftmassa ska sänka temperaturen med 1 K när den avger denna värme ska den ha $C_p = 3.9 \text{ kJ/K}$. Den molära värmekapaciteten för luft är inte given, men en kvalificerad gissning (t.ex. baserad på uppgift 5) är $C_{p,m} \approx 30 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, vilket ger 130 mol eller 2.9 m^3 luft per sekund. Utomhusaggregatet på verkliga luftvärmepumpar omsätter vanligen bara $0.1\text{--}0.2 \text{ m}^3$ luft per sekund, så temperaturen sänks avsevärt mer.

8. (a) Raouls lag är $p_{\text{toluen}} = x_{\text{toluen}}p_{\text{toluen}}^*$ och motsvarande för bensen. Alltså har vi

$$p = p_{\text{toluen}} + p_{\text{bensen}} = x_{\text{toluen}}p_{\text{toluen}}^* + (1 - x_{\text{toluen}})p_{\text{bensen}}^* = 1 \text{ atm}$$

Insättning av de rena ångtrycken ger molbråket $x_{\text{toluen}} = 0.825$.

- (b) Molbråket toluen i gasfasen är $y_{\text{toluen}} = p_{\text{toluen}}/p = x_{\text{toluen}}p_{\text{toluen}}^*/p = 0.710$. Det är också molbråket i den kondenserade ångan.

- (c) Eftersom andelen av den mer lättflyktiga bensen ökar kan vi räkna med att kokpunkten minskar.

9. (a) Om vi t.ex. antar 100 gram lösning så är 23.3 gram NaCl och 76.7 gram H₂O. Det innebär att $n_{\text{NaCl}} = 0.399$ mol och $n_{\text{H}_2\text{O}} = 4.256$ 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 $T = -16.6^\circ\text{C}$.
- (b) Genom ekvationen för fryspunktssänkning fås (med $T = -21.1^\circ\text{C}$) $\ln a_{\text{H}_2\text{O}} = \ln \gamma_{\text{H}_2\text{O}} x_{\text{H}_2\text{O}} = -0.22145$, dvs $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.801$ och $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = a_{\text{H}_2\text{O}}/x_{\text{H}_2\text{O}} = 0.951$.
- (c) 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.

10. (a) $\Delta_r S^\ominus = 157.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Eftersom gas bildas vid reaktionen kan vi förvänta oss att $\Delta_r S^\ominus > 0$.
- (b) Jämviktskonstanten är

$$K = \frac{p_{\text{CO}_2}/p^\ominus \cdot a_{\text{CaO}}}{a_{\text{CaCO}_3}} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\ominus}$$

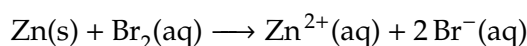
med $-RT \ln K(T) = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus$. Sök alltså det värde på T som ger $K(T) = p_{\text{CO}_2}/p^\ominus = 4 \cdot 10^{-4}$. Det ger $T = 809 \text{ K}$.

Eftersom $\Delta_r H^\ominus$ ansätts som konstant, kan man förstås också lösa med van't Hoff's ekvation. Om man integrerar den fås

$$\ln \frac{K(T)}{K(298)} = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right)$$

Med $K(298) = e^{-132.8 \cdot 10^3 / (R \cdot 298)} = 5.28 \cdot 10^{-24}$ och $K(T) = 4.05 \cdot 10^{-4}$ fås också $T = 809 \text{ K}$.

11. (a) Totalreaktionen är



Från de givna värdena beräknas då $\Delta_r G^\ominus = -353 \text{ kJ/mol}$.

- (b) När de lösta ämnena inte är i standardkoncentration ges ändringen i Gibbs energi av:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{Br}^-]^2}{[\text{Br}_2]}$$

Insättning av $[\text{Zn}^{2+}] = 1 \text{ M}$, $[\text{Br}^-] = 2 \text{ M}$ och $[\text{Br}_2] = 0.002 \text{ M}$ ger $\Delta_r G = -334 \text{ kJ/mol}$ och därmed den maximala spänningen (emk)

$$E = -\frac{\Delta_r G}{2F} = 1.73 \text{ V}$$

- (c) För att kunna avge 10 Ah (d.v.s. 36000 As) behövs en laddning motsvarande 36000/96485 mol elektroner, d.v.s. 36000/(2 · 96485) mol Zn (s).
Med molmassan 65.37 g/mol innebär detta att $m_{\text{Zn}} = 12.2 \text{ g}$.