

Tentamen, Termodynamik och ytkemi, KFKA01, 2016-10-26

Lösningar

1. (a) Mängden vatten är

$$n = \frac{m}{M} = \frac{1000}{18,02} = 55,5 \text{ mol}$$

Förångningen utförs vid konstant tryck ($p_{ex} = p = 2 \text{ bar}$) och konstant temperatur ($T = 394 \text{ K}$). Vi har alltså att arbetet ges av

$$w = - \int p_{ex} dV = -p\Delta V = -p(V(g) - V(l)) = -p \cdot \left(\frac{nRT}{p} - 0,001 \text{ m}^3 \right) = -181 \text{ kJ}$$

Här är vätskans volym så mycket mindre än gasens att den även kan försummas.

Entalpiändringen ges direkt av $\Delta H = 55,5 \cdot 40,7 = 2,26 \text{ MJ}$.

Eftersom processen utförs reversibelt gäller $\Delta G = 0$. Därför är $\Delta S = \Delta H/T = 5,73 \text{ kJ K}^{-1}$. Slutligen har vi

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(pV) = \Delta H - p(V(g) - V(l)) = \Delta H + w = 2,08 \text{ MJ}$$

- (b) För reaktionen $\text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(g)$ gäller att

$$\Delta G = \Delta_{\text{vap}}G^\circ + RT \ln p/p^\circ,$$

Jämviktsvillkoret $\Delta G = 0$ ger

$$\Delta_{\text{vap}}G^\circ = -RT \ln p/p^\circ = -RT \ln 2 = -2,27 \text{ kJ/mol}$$

2. (a) Omskrivning av Van't Hoffs ekvation där vi låter en av punkterna vara konstant (t.ex. $K_1 = 1$ och $T_1 = \Delta_r H^\circ / \Delta_r S^\circ$ även om den punkten bara är hypotetisk i det här fallet) ger

$$R \ln K = -\Delta_r H^\circ \left(\frac{1}{T} \right) + \Delta_r S^\circ$$

Linjär regression av $R \ln K$ mot $1/T$ ger $\Delta_r H^\circ = 3,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ och $\Delta_r S^\circ = -5,6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

- (b) Insättning av $K = 0,2$ i uttrycket ovan ger $T = 486 \text{ K}$.

3. Molära volymen för vatten är $V_1^m = 1,802 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ och $T = 273,15 \text{ K}$. Det ger att aktiviteten för vattnet (vilket är samma som molbråket om lösningen är idealt utspädd) är

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = e^{-\Pi V_1^m / RT} = 0,99291$$

Mängden vatten är $n_{\text{H}_2\text{O}} = 100/18,02 = 5,55 \text{ mol}$.

- (a) Under approximationen att lösningen är idealt utspädd har vi alltså

$$0,99291 = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{sukros}} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{sukros}}/M_{\text{sukros}} + n_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Vi löser ut sukros molmassa och får $M_{\text{sukros}} = 256,9 \text{ g/mol}$.

- (b) Givet den korrekta M_{sukros} får vi det verkliga molbråket vatten:

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{sukros}} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{sukros}}/M_{\text{sukros}} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = 0,9947$$

Alltså är aktivitetsfaktorn $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = a_{\text{H}_2\text{O}}/x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,998$. Vatten "trivs" alltså ganska bra i närvaro av sukros.

4. (a) Clausius–Clapeyrons ekvation, med respektive kokpunkt som den ena temperaturen och 25°C som den andra, ger $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3,74 \text{ kPa}$ och $p_{\text{bensen}} = 14,7 \text{ kPa}$.
- (b) Henrys lag med trycket av bensen enligt ovan ger $x_{\text{bensen}} = 2,66 \cdot 10^{-5}$. Detta motsvarar $55,5 \cdot 2,66 \cdot 10^{-5} = 1,48 \cdot 10^{-3} \text{ mol/kg}$ vatten eller 116 mg/kg vatten.

5. Jämviktskonstanten är

$$K = \frac{(p_{\text{NO}}/p^\ominus)^3}{p_{\text{N}_2\text{O}}/p^\ominus \cdot p_{\text{NO}_2}/p^\ominus} = \frac{(x_{\text{NO}}p_{\text{tot}}/p^\ominus)^3}{x_{\text{N}_2\text{O}}p_{\text{tot}}/p^\ominus \cdot x_{\text{NO}_2}p_{\text{tot}}/p^\ominus} = \frac{x_{\text{NO}}^3 \cdot p_{\text{tot}}/p^\ominus}{x_{\text{N}_2\text{O}} \cdot x_{\text{NO}_2}}$$

där $K = \exp(-\Delta_r G^\ominus/(RT)) = 5,44 \cdot 10^{-19}$. Reaktionen är alltså mycket långt förskjuten åt vänster.

- (a) Alltså har vi (ty $p_{\text{tot}}/p^\ominus = 1$ vid totaltrycket 1 bar)

$$x_{\text{NO}} = \sqrt[3]{K \cdot 0,5 \cdot 10^{-6} \cdot 0,02 \cdot 10^{-6}} = 1,8 \cdot 10^{-11}$$

alltså en mycket liten halt.

- (b) Le Chateliers princip säger att om vi förändrar trycket kommer jämvikten att förskjutas på ett sådant sätt att tryckändringen motverkas. Eftersom trycket kan ökas om jämvikten förskjuts åt höger, skall trycket sänkas för att bilda mer NO. Man ser också detta direkt på K . En ökning av x_{NO} i täljaren kan åstadkommas genom en sänkning av totaltrycket (K skall ju vara konstant).
- (c) Eftersom nästan all gas i behållaren är luft är det en mycket god ansats att säga att molbråken av alla tre gaserna är direkt proportionella (med samma proportionalitetskonstant n_{luft}^{-1}) mot antalet mol av gasen. T.ex:

$$x_{\text{NO}} = \frac{n_{\text{NO}}}{n_{\text{NO}} + n_{\text{NO}_2} + n_{\text{N}_2\text{O}} + n_{\text{luft}}} \approx \frac{n_{\text{NO}}}{n_{\text{luft}}}$$

Alltså är det så att om molbråket NO_2 minskar med Δx så ökar molbråket NO med $3 \cdot \Delta x$ vid en förskjutning av jämvikten. Alltså kommer molbråket NO att vara $x_{\text{NO}} = 1,8 \cdot 10^{-11} + 3\Delta x$, $x_{\text{N}_2\text{O}} =$

$0,5 \cdot 10^{-6} - \Delta x$ och $x_{\text{NO}_2} = 0,02 \cdot 10^{-6} - \Delta x$. Vi söker det tryck då NO och NO_2 är lika, dvs

$$1,8 \cdot 10^{-11} + 3 \cdot \Delta x = 0,02 \cdot 10^{-6} - \Delta x$$

vilket ger $\Delta x = 5,00 \cdot 10^{-9}$. Alltså behöver totaltrycket uppfylla

$$K = \frac{(x_{\text{NO}} + 3 \cdot \Delta x)^3 \cdot p_{\text{tot}}/p^\ominus}{(x_{\text{N}_2\text{O}} - \Delta x) \cdot (x_{\text{NO}_2} - \Delta x)}$$

vilket ger $p_{\text{tot}} = 1,2 \cdot 10^{-9}$ bar = 0,12 mPa.

6. (a) Konstant volym ger $\Delta U = q = C_V \cdot \Delta T$, så att $T = 298 + \Delta T = 298 + 600/(0,3 \cdot C_{V,m}) = 398$ K.
Trycket fås med allmänna gaslagen:
 $p = nR \cdot 398/V = nR \cdot 398/(nR \cdot 298/(1 \cdot 10^5)) = 1 \cdot 10^5 \cdot 398/298 = 1,34$ bar.
- (b) $C_V dT = -p_{\text{ex}} dV$ (adiabatisk expansion mot konstant tryck $p_{\text{ex}} = 1$ bar) ger

$$C_{V,m} \cdot (T - 398) = -p_{\text{ex}} \left(\frac{RT}{p_{\text{ex}}} - \frac{R \cdot 398}{1,34 \text{ bar}} \right)$$

Vi löser ut $T = 369$ K.

- (c) Konstant tryck ger $\Delta H = q = C_p \cdot \Delta T$, så att $T = 298 + \Delta T = 298 + 600/(0,3 \cdot C_{p,m}) = 369$ K. Samma sluttillstånd nås alltså i de två olika processerna, vilket beror på att vi tillfört lika stor värme och utfört lika stort arbete i båda processerna.
7. (a) Volymen är relaterad till densiteten genom $V = m/\rho$. Alltså är $\left(\frac{\partial V}{\partial \rho}\right)_p = -m/\rho^2$. Således har vi med hjälp av kedjeregeln

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \rho} \right)_p \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p = -\frac{\rho}{m} \cdot \frac{m}{\rho^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p$$

- (b) Derivering av uttrycket i uppgiften ger

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p = -1,311T + \frac{2 \cdot 1,391 \cdot 10^7}{T^3}$$

så att

$$\alpha = \frac{1,311T - 2,782 \cdot 10^7/T^3}{1544,5 - 1,311T - 1,391 \cdot 10^7/T^2}$$

- (c) Att $\alpha = 0$ betyder att ρ har en extrempunkt. Sätt uttrycket från (b) lika med 0 och lös ut $T = 276,9$ K = $3,7^\circ\text{C}$.
- (d) $\alpha(1^\circ\text{C}) = -3,9 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Minustecknet är inte oväntat: vi vet ju att V minskar med ökande T för vatten mellan 0°C och 4°C .
8. (a) Insättning av $Z = 15$, $p^{\text{vap}} = 1$ atm och $p = 0,5$ atm i BET-ekvationen ger $n/n_m = 1,875$, vilket motsvarar antalet lager adsorberade molekyler. Insättning av den adsorberade mängden $n = 34 \cdot 10^{-3}/28$ mol ger $n_m = 6,5 \cdot 10^{-4}$ mol och därmed antalet molekyler i ett monoskikt: $N_A \cdot n_m$. Materialytans area blir sålunda $N_A \cdot n_m \cdot A_{\text{molekyl}} = 63 \text{ m}^2$.

- (b) Insättning av $Z = 15$ och $\Delta_{\text{vap}}H = 5,59$ kJ/mol i det givna uttrycket ger $E_1 = 7,3$ kJ/mol, d.v.s. desorptionsentalpin är högre för det första lagret än de följande. Detta är samma sak som att adsorptionsentalpin är mer negativ för första lagret, och en ankommande gasmolekyl föredrar därför att binda till materialytan.
- (c) Vi vet att den totala adsorberade mängden är $n = 1,875n_m$. Vi gör antagandet att lagret är jämnt fördelat, d.v.s. att mängden n_m har adsorberat till materialytan och att mängden $0,875n_m$ har adsorberat till andra kvävgasmolekyler. Den totala entalpiändringen ges då av

$$\Delta H = n_m \cdot (-E_1) + 0,875n_m \cdot (-\Delta_{\text{vap}}H) = -7,9 \text{ J}$$

(6 p)

9. (a) Ur diagrammet avläses $cmc = 26$ mM.
- (b) Insättning i formeln för kapillärstigning ger $\gamma = 65,2$ mN/m. Eftersom vår surfaktantkoncentration (1 mM) ligger långt under cmc antar vi ett linjärt beroende mellan koncentrationen c och adsorptionen Γ , vilket genom Gibbs ekvation implicerar att derivatan $d\gamma/dc$ är konstant i intervallet 0 till 1 mM. Därmed kan derivatan ersättas med en differenskvot och adsorptionen kan beräknas enligt

$$\Gamma = -\frac{c}{2RT} \frac{d\gamma}{dc} \approx -\frac{c}{2RT} \frac{\gamma - \gamma_0}{c - 0} = \frac{0,0728 - 0,0652}{2RT} = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2$$

där faktorn 2 beror på att saltet NaX löser upp sig i två joner som båda bidrar till ytspänningssänkningen.

- (c) Enligt fasdiagrammet är koncentrationen av NaX i en sådan mättad lösning ca 104 mM (resten av tillsatsen ligger alltså som fast ämne). Eftersom vi vet att koncentrationen fria surfaktanter i lösningen inte ändras sig nämnvärt över cmc utan hela tiden kan antas vara ca 26 mM, måste ungefär $104 - 26 = 78$ mM finnas som miceller.
10. (a) Svaret är 1 - C , 2 - D , 3 - A , 4 - E , 5 - B .

System 4 känns igen på att den elektriska repulsionen saknas eftersom ytpotentialen $\psi_0 = 0$ (partiklarna har ingen laddad yta). System 5 känns igen på att van der Waals-attraktionen saknas eftersom Hamakers konstant $H = 0$. För att skilja de övriga kurvorna åt beräknas jonstyrkan genom $I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$ för de tre lösningarna:

3,7 mM NaCl:	$[\text{Na}^+] = 3,7$ mM, $[\text{Cl}^-] = 3,7$ mM
	$I = \frac{1}{2} (3,7 \cdot 1^2 + 3,7 \cdot (-1)^2) = 3,7$ mM
2,7 mM FeCl ₃	$[\text{Fe}^{3+}] = 2,7$ mM, $[\text{Cl}^-] = 8,1$ mM
	$I = \frac{1}{2} (2,7 \cdot 3^2 + 8,1 \cdot (-1)^2) = 16,2$ mM
0,3 mM MgCl ₂	$[\text{Mg}^{2+}] = 0,3$ mM, $[\text{Cl}^-] = 0,6$ mM
	$I = \frac{1}{2} (0,3 \cdot 2^2 + 0,6 \cdot (-1)^2) = 0,9$ mM

Ju högre jonstyrka desto svagare blir repulsionen mellan partiklarna om allt annat är oförändrat (eftersom $\kappa \propto \sqrt{I}$). Kurva A har

starkast (och mest långväga) repulsion så den måste svara mot jonstyrkan 0,9 mM, medan kurva D har svagast repulsion så den måste svara mot jonstyrkan 16,2 mM; sålunda motsvarar kurva C den mellersta jonstyrkan 3,7 mM.

- (b) Ju högre repulsiv energibarriär mellan dropparna desto mer stabil kan emulsionen förväntas vara. Rangordningen erhålls därför genom att titta på kurvornas maximum: B, A, C, (D, E) vilket motsvarar system 5, 3, 1, (2, 4). System 2 och 4 har ingen barriär alls och är sålunda minst stabila (men deras inbördes ordning spelar ingen roll).
- (c) System 5 som helt saknar attraktion har ju som lägst energi när dropparna är separerade och är därför termodynamiskt stabil. De övriga verkar ha lägst energi när dropparna är tätt ihop (flockulerade) och är därför inte termodynamiskt stabila emulsioner.
- (d) System 5 är bara en teoretisk konstruktion, eftersom det i verkligheten finns van der Waals-attraktioner mellan alla typer av molekyler.