

## Svar till Tentamen i Termodynamik, KFK080, 071219

$$1. \quad \Delta H^0(1773\text{K}) = \Delta H^0(298\text{K}) + \int_{298}^{1773} \Delta C_p^0 dT = 509.7 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^0(1773\text{K}) = \Delta S^0(298\text{K}) + \int_{298}^{1773} \frac{\Delta C_p^0}{T} dT = 121.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}$$

$$\Delta G^0(1773\text{K}) = \Delta H^0(1773\text{K}) - 1773 \cdot \Delta S^0(1773\text{K}) = 293.9 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K \Rightarrow K(1773\text{K}) = \exp\left(-\frac{\Delta G^0(1773)}{RT}\right) = 2.2 \cdot 10^{-9}$$

$$2. \quad \text{Trycket vid inlandsisens botten är } p = p_{\text{ytan}} + \rho \cdot g \cdot h = 1 \cdot 10^5 + 920 \cdot 9.81 \cdot 3000 = 271.8 \text{ (bar)}$$

Enligt Clapeyrons ekvation gäller följande samband mellan T och p vid en fasgräns

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_{\alpha-\beta}}{\Delta V_{\alpha-\beta}} = \frac{\Delta H_{\alpha-\beta}}{T \cdot \Delta V_{\alpha-\beta}} \quad \text{För fasövergången is - vatten gäller följande:}$$

$$\Delta H_{s-1} = 6 \cdot 10^3 \text{ (J/mol)} \Rightarrow \Delta V_{s-1} = V_{l,m} - V_{s,m} = \frac{M}{\rho_l} - \frac{M}{\rho_s} = -1.57 \cdot 10^{-6} \left( \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)$$

Insättes dessa värden i Clapeyrons ekvation kan temperaturen vid inlandsisens botten beräknas till:

$$\frac{dT}{T} = \frac{\Delta V_{\gamma-?}}{\Delta H_{\gamma-?}} \cdot dp \Rightarrow \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \frac{-1.57 \cdot 10^{-6}}{6000} \cdot 2.72 \cdot 10^7 \Rightarrow T_2 = -1.9 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$3. \quad S^0(273.15) = S^0(4.22) + \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{4.22} + \int_{4.22}^{273.15} \frac{C_{p,m}}{T} dT = 124.29 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$4. \quad 11 \text{ molal} = 11 \text{ mol/kg H}_2\text{O} \Rightarrow n = 22$$

Partiella molära volymen för glykol erhålles genom att derivera volymsambandet

$$V_g = \left( \frac{\partial V}{\partial n_g} \right)_{n_{\text{H}_2\text{O}}} = 54.053 + 0.023 \cdot n_g \Rightarrow$$

$$V_g(11 \text{ molal}) = 54.053 + 0.023 \cdot 22 = 54.56 \text{ (cm}^3/\text{mol)}$$

Partiella molära volymen för H<sub>2</sub>O i den undersökta lösningen kan beräknas enligt följande:

$$V = n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}} + n_g \cdot V_g \Rightarrow V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{V - n_g \cdot V_g}{n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{2004.42 - 0.0115 \cdot n^2}{2000/18} \Rightarrow$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}}(11 \text{ molal}) = \frac{2004.42 - 0.0115 \cdot 22^2}{2000/18} = 17.99 \text{ (cm}^3/\text{mol)}$$

5. Eftersom vatten och hexan inte är blandbara kommer ångtrycket av vardera ämne att vara lika med ångtrycket över det rena ämnet. Totala trycket är summan av vatten och hexan ångtrycken.

Enligt Clausius Clapeyrons ekvation är ångtrycket av H<sub>2</sub>O över ren H<sub>2</sub>O vid 40°C lika med:

$$\ln\left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}(313)}{1 \text{ atm}}\right) = \frac{\Delta H_{\text{ång,H}_2\text{O}}}{R} \cdot \left(\frac{1}{373} - \frac{1}{313}\right) \Rightarrow p_{\text{H}_2\text{O}}^*(313) = 0.0793 \text{ atm}$$

Enligt Clausius Clapeyrons ekvation är ångtrycket av hexan över ren hexan vid 40°C lika med:

$$\ln\left(\frac{p_{\text{hexan}}(313)}{1 \text{ atm}}\right) = \frac{\Delta H_{\text{ång,hexan}}}{R} \cdot \left(\frac{1}{342} - \frac{1}{313}\right) \Rightarrow p_{\text{hexan}}^*(313) = 0.3896 \text{ atm} :$$

Detta ger att trycket i behållaren blir:

$$p = p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{hexan}} = 0.469 \text{ atm}$$

6. Med hjälp av de uppmätta osmotiska trycken kan molbråket av dioxan i respektive lösning beräknas om man ansätter att lösningen är ideal.

$$\Pi = -\frac{RT}{V_{\text{m,dioxan}}} \cdot \ln(X_{\text{dioxan}}) \Rightarrow X_{\text{dioxan}} = \exp\left(-\frac{\Pi \cdot V_{\text{m,dioxan}}}{RT}\right)$$

Där

$$V_{\text{m,dioxan}} = \frac{M_{\text{dioxan}}}{\rho_{\text{dioxan}}} = \frac{88.12 \cdot 10^{-3}}{1035} = 85.14 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Utgående från molbråket kan molvikten för polymeren sedan beräknas.

$$X_{\text{dioxan}} = \frac{n_{\text{dioxan}}}{n_{\text{dioxan}} + n_{\text{polymer}}} = \frac{1000/88.12}{1000/88.12 + m_{\text{polymer}}/M_{\text{polymer}}} \Rightarrow$$

$$M_{\text{polymer}} = m_{\text{polymer}} \cdot \frac{88.12}{1000} \cdot \frac{X_{\text{dioxan}}}{1 - X_{\text{dioxan}}} = m_{\text{polymer}} \cdot \frac{88.12}{1000} \cdot \frac{1}{\left(\exp\left(\frac{\Pi \cdot V_{\text{m,dioxan}}}{RT}\right) - 1\right)}$$

Insättning av gällande data i ovanstående samband ger att M<sub>polymer</sub> är:

m <sub>polymer</sub> / g	0.292	0.597	0.810	1.14
Π / Pa	74	179	277	475
M <sub>polymer</sub> / g mol <sup>-1</sup>	10119	8553	7499	6155

Att de beräknade molvikterna inte blir samma vid de olika polymer koncentrationerna beror på att lösningen inte är ideal. Det är endast när polymer koncentrationen → 0 som lösningen blir ideal. Genom att extrapolera ovanstående molvikter till polymerkoncentrationen 0 erhålles den verkliga molvikten.

$$M_{\text{polymer}} = 11.4 \text{ kg mol}^{-1}$$

7. Enligt termodynamikens första huvudsats skall följande gälla:

$$\Delta U_{\text{från rum}} + w_{\text{till maskin}} = \Delta U_{\text{från maskin}} = q_{\text{från maskin}} \quad (\text{om } V \text{ konstant})$$

I vårt fall är

$$\Delta U_{\text{från rum}} = U_{\text{rum start}} - U_{\text{rum slut}} = \int_{T_{\text{slut}}}^{T_{\text{start}}} C_{V,\text{rum}} dT = (C_{p,m} - R) n_{\text{luft}} \cdot (T_{\text{start}} - T_{\text{slut}})$$

där

$$n_{\text{luft}} = n_{\text{luft,start}} = \frac{p_{\text{start}} V}{RT_{\text{start}}} = 3015$$

Insättning av aktuella värden ger:

$$\Delta U_{\text{från rum}} = (29.07 - 8.3145) \cdot 3015 \cdot 5 = 312.941 \text{ kJ}$$

och

a)  $312900 + w_{\text{till maskin}} = q_{\text{från maskin}}$

Enligt termodynamikens andra huvudsats skall följande gälla vid en optimal process:

$$\Delta S_{\text{från rum}} = \Delta S_{\text{från maskin}} = \Delta S_{\text{till omgivning}} = \frac{q_{\text{från maskin}}}{T_{\text{omgivning}}}$$

I vårt fall är

$$\Delta S_{\text{från rum}} = S_{\text{rum start}} - S_{\text{rum slut}} = \int_{T_{\text{slut}}}^{T_{\text{start}}} \frac{C_{V,\text{rum}}}{T} dT = (C_{p,m} - R) n_{\text{luft}} \cdot \ln\left(\frac{T_{\text{start}}}{T_{\text{slut}}}\right)$$

där

$$n_{\text{luft}} = n_{\text{luft,start}} = \frac{p_{\text{start}} V}{RT_{\text{start}}} = 3015$$

Insättning av aktuella värden ger:

$$\Delta S_{\text{från rum}} = (29.07 - 8.3145) \cdot 3015 \cdot \ln\left(\frac{303}{298}\right) = 1041.3 \text{ J/K}$$

och

b)  $1041.3 = \frac{q_{\text{från maskin}}}{T_{\text{omgivning}}} = \frac{q_{\text{från maskin}}}{308}$

Vi har nu två samband, a och b, ur vilka  $w_{\text{till maskin}}$  kan beräknas.

$$q_{\text{från maskin}} = 1041.3 \cdot 308 = 320.706 \text{ kJ}$$

$$w_{\text{till maskin}} = q_{\text{från maskin}} - 312941 = 7.765 \text{ kJ}$$

Effekten som krävs för att ge detta arbete på 1 timme är:

$$\text{effekt} = \frac{w_{\text{till maskin}}}{\text{tid}} = \frac{7765}{3600} = 2.16 \text{ J/s}$$

8. Enligt fasdiagrammet ligger denna punkt i tvåfasområdet mellan en ren vattenfas och en lamellär fas som innehåller 31 % DODMAC. Den rena vattenfasen utgör cirka 30% av provet.

9. Se kompendium

10.

$$I = \frac{1}{2} \cdot (0.005 \cdot 1^2 + 0.011 \cdot (-1)^2 + 0.003 \cdot 2^2) = 14 \text{ mM}$$

$$L_D = 25.7 \text{ \AA}$$

b.  $[Na^+] = 5 \cdot \exp\left(-\frac{1 \cdot 96485 \cdot (-0.070)}{8.3145 \cdot 298}\right) = 76.3 \text{ mM}$

$$[Ca^{2+}] = 3 \cdot \exp\left(-\frac{2 \cdot 96485 \cdot (-0.070)}{8.3145 \cdot 298}\right) = 698 \text{ mM}$$

$$[Cl^-] = 11 \cdot \exp\left(-\frac{(-1) \cdot 96485 \cdot (-0.070)}{8.3145 \cdot 298}\right) = 0.72 \text{ mM}$$