

Lösningar 081025

1. Clausius-Clapeyrons ekvation ger för små intervall (konstant ΔH):

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

dvs ett linjärt samband mellan logaritmen för ångtrycket och inversa temperaturen (i K). Linjär regression ger med $\ln(p/\text{torr}) = a + b \cdot \frac{1}{T}$

$$a = 15.2381 \text{ och } b = -\frac{\Delta H_{\text{ång}}}{R} = -3184.42 \Rightarrow \Delta H_{\text{ång}} = 26.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

För $T = 310 \text{ K}$ (37°C) blir med regressionsekvationen $\ln(p/\text{torr}) = 4.9708$ och $p = 144.1 \text{ torr}$.

2. För det osmotiska trycket gäller $\Pi \cdot V_{m,L}^* = -R \cdot T \cdot \ln(\gamma_L \cdot x_L)$, där $V_{m,L}^* = M_L/\rho_L^* = 88.12 \cdot 10^{-3}/1035 = 8.514 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ och

$$x_L = \frac{n_L}{n_L + n_p} = \frac{m_L/M_L}{m_L/M_L + m_p/M_p} = \frac{1000/88.12}{1000/88.12 + m_p/M_p}$$

Beräkna M_p med $\gamma_L = 1$. Linjär extrapolering av M_p till $m_p = 0$ ger

m_p/g	0.292	0.597	0.810	1.140
Π/Pa	74	179	277	475
$M_p/\text{g mol}^{-1}$	10119	8553	7499	6155

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

3. För en ideal blandning gäller $p = x_B \cdot p_B^* + x_C \cdot p_C^*$
 Ur givna samband blir vid 328 K $p_B^* = 339 \text{ torr}$ och $p_C^* = 128 \text{ torr}$.
 För $x_B = 0.55$ blir $p = 244 \text{ torr}$.
 Med $p = 760 \text{ torr}$ och $x_B = 0.55$ beräknas jämviktstemperaturen ur

$$760 = 0.55 \cdot \exp(-3700/T + 17.107) + 0.45 \cdot \exp(-4026/T + 17.125)$$

till $T = 363.87 \text{ K}$ (90.7°C)

Ångans sammansättning vid denna temperatur:

$$x_{B,g} = \frac{p_B}{p} = \frac{0.55 \cdot p_B^*(363.87\text{K})}{760} = 0.746$$

4. Mättnadstrycket för vattenånga bestäms av Clausius-Clapeyrons ekvation

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_{\ell \leftrightarrow g} = \frac{\Delta H_{\text{ång}}}{RT^2}$$

För små temperaturändringar (här 1 K) kan $\Delta H_{\text{ång}}$ sättas konstant. Integrering ger:

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

Om temperaturen 25°C väljs är

$$\Delta H_{\text{ång}} = \Delta_f H(g) - \Delta_f H(\ell) = -241.83 - (-285.83) = 44.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Insättning i uttrycket ovan ger $\frac{p(T+1)}{p(T)} = 1.061$, dvs en ökning av vattenhalten med 6.1% .

Väljer man en mer realistisk medeltemperatur på det vatten som ger upphov till vattenånga i atmosfären, 10°C , blir med samma $\Delta H_{\text{ång}}$, ökningen 6.8% . Tar man också hänsyn till att $\Delta H_{\text{ång}}$ är lite högre vid denna temperatur så blir ökningen mycket nära 7% .

5. Maximalt tillåtet läckage är det värme som maskinen kan transportera ur kylan (med temperaturen T_C) till omgivningen (med temperaturen T_H) per sekund. Första huvudsatsen säger:

$$\Delta U = q_C + q_H + w = 0$$

Andra huvudsatsen:

$$\Delta S = \frac{q_C}{T_C} + \frac{q_H}{T_H} = 0$$

om maskinen arbetar reversibelt.

Om q_H löses ur det andra sambandet och stoppas i det första fås

$$q_C = \frac{T_C}{T_H - T_C} \cdot w = 4.41 \cdot w$$

Den termodynamiskt maximala verkningsgraden är alltså 4.41, så att den verkliga verkningsgraden är $0.75 \cdot 4.41$. Alltså fås $q_C = 0.75 \cdot 4.41 \cdot 0.3 \cdot 746 = 740 \text{ J s}^{-1}$.

- 6.

$$C_{p,B} = \frac{\partial C_p}{\partial n} = \frac{\partial C_p}{\partial m} = 408.2 - 2 \cdot 32.7m$$

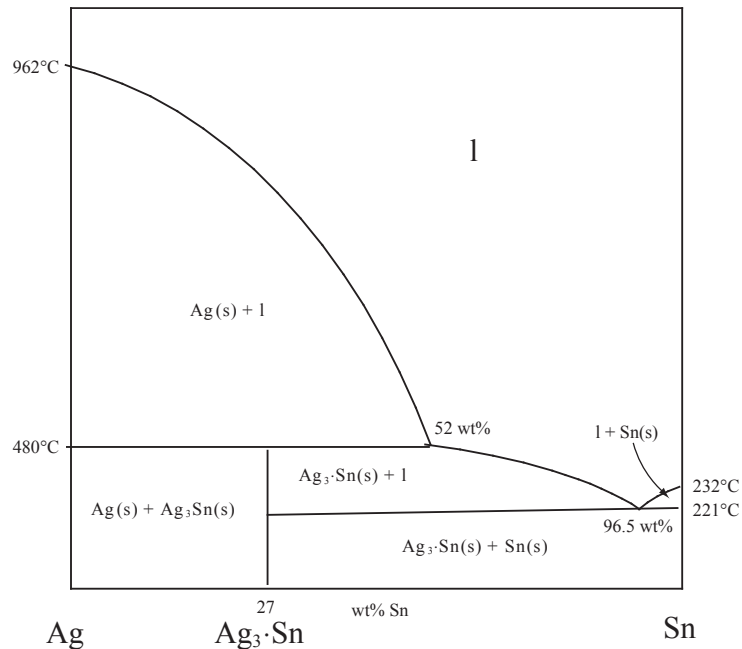
(eftersom lösningsmedlets massa är 1 kg, är $m = n$). Vi får då $C_{p,B}(0.2) = 395.12 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Eftersom

$$C_p = n_B C_{p,B} + n_L C_{p,L}$$

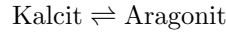
gäller

$$C_{p,L}(0.2) = \frac{C_p(0.2) - n_B C_{p,B}(0.2)}{n_L} = \frac{1823 - 0.2 \cdot 395.12}{1000/79.1} = 138.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

- 7.



8. (a) Föreningen med lägst fri energi är stabilast. Eftersom $\Delta_f G_{\text{Kalcit}} < \Delta_f G_{\text{Aragonit}}$ är Kalcit den stabilaste föreningen vid 1 bar och 298 K.
 (b) Börja med att skriva upp jämvikten:



Formerna är lika stabila då $G_{\text{K}}(p) = G_{\text{A}}(p)$ (A = Aragonit, K = Kalcit). Vi måste alltså söka det tryck p där denna likhet råder. Eftersom $dG = -S dT + V dp$ gäller $dG = V dp$ vid konstant temperatur. Vi får (med tryckoberoende molära volymer):

$$\begin{aligned} G_{\text{A}}(p) - G_{\text{K}}(p) &= G_{\text{A}}(1 \text{ bar}, 298) + V_{\text{m,A}} \Delta p - G_{\text{K}}(1 \text{ bar}, 298) - V_{\text{m,K}} \Delta p \\ &= \Delta_f G_{\text{A}}(1 \text{ bar}, 298) - \Delta_f G_{\text{K}}(1 \text{ bar}, 298) + (V_{\text{m,A}} - V_{\text{m,K}}) \Delta p \\ &= 0 \end{aligned}$$

Alltså fås

$$\begin{aligned} \Delta p &= - \frac{\Delta_f G_{\text{A}}(1 \text{ bar}, 298) - \Delta_f G_{\text{K}}(1 \text{ bar}, 298)}{V_{\text{m,A}} - V_{\text{m,K}}} \\ &= \frac{1040}{(33.93 - 36.90) \cdot 10^{-6}} = 350.2 \text{ MPa} \end{aligned}$$

så att $p = \Delta p + 1 \text{ bar} = 3502 \text{ bar}$.

- (c) Denna deluppgift går att lösa på minst tre sätt. I de två första måste man inse att antagandet att $\Delta_f H$ är temperaturoberoende också leder till att $\Delta_f S$ är temperaturoberoende (ty $\Delta_f C_p = \partial \Delta_f H / \partial T = 0 \Rightarrow \partial \Delta_f S / \partial T = \Delta_f C_p / T = 0$). Vi har alltså följande lösningsförslag:

- (i) Här utnyttjar vi $dG = -S dT$.

$$\begin{aligned} G_{\text{A}}(T) - G_{\text{K}}(T) &= G_{\text{A}}(1 \text{ bar}, 298) - S_{\text{A}} \Delta T - (G_{\text{K}}(1 \text{ bar}, 298) - S_{\text{K}} \Delta T) \\ &= \Delta_f G_{\text{A}}(1 \text{ bar}, 298) - \Delta_f G_{\text{K}}(1 \text{ bar}, 298) - (\Delta_f S_{\text{A}} - \Delta_f S_{\text{K}}) \Delta T \\ &= 0 \end{aligned}$$

$\Delta_f S_{\text{A}} - \Delta_f S_{\text{K}}$ beräknas ur de givna $\Delta_f G$ - och $\Delta_f H$ -värdena till $-4.06 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, vilket ger $\Delta T = -256$, dvs $T = 42 \text{ K}$.

- (ii) I denna variant använder vi direkt definitionen av G .

$$\begin{aligned} G_{\text{A}}(T) - G_{\text{K}}(T) &= \Delta_f H_{\text{A}} - \Delta_f H_{\text{K}} - (\Delta_f S_{\text{A}} - \Delta_f S_{\text{K}}) T \\ &= 0 \end{aligned}$$

Med $\Delta_f H_{\text{A}} - \Delta_f H_{\text{K}} = -170 \text{ J mol}^{-1}$ fås återigen $T = 42 \text{ K}$.

- (iii) I sista varianten använder vi Gibbs-Duhems ekvation (det går lika bra med van't Hoff's ekvation, men då behöver jämviktskonstanten också beräknas). Vi har

$$d \left(\frac{G}{T} \right) = - \frac{H}{T^2} dT$$

Alltså har vi

$$\frac{\Delta_r G(T)}{T} - \frac{\Delta_r G(298)}{298} = -\Delta_r H \left(-\frac{1}{T} + \frac{1}{298} \right)$$

Här kallar vi $\Delta_r G(T) = \Delta_f G_{\text{A}}(T) - \Delta_f G_{\text{K}}(T)$. Vi löser ut temperaturen och får $T = 42 \text{ K}$.

9. Le Chateliers princip säger att om man utsätter ett system för en förändring (t.ex. ändrat tryck eller temperatur), så kommer systemet att reagera på ett sådant sätt att förändringen motverkas.
- (i) Reaktionen är exoterm, dvs värme frigörs då reaktionen går åt höger och upptas om reaktionen går åt vänster. Om vi höjer temperaturen kommer alltså jämvikten att förskjutas åt vänster; systemet försöker ”ta bort“ den värme vi tillfört. Reaktanterna gynnas alltså. Samma slutsats kan direkt dras från van't Hoffs ekvation.
- (ii) På vänster sida finns tre mol gas och på höger en mol. Om trycket höjs kan alltså systemet motverka tryckändringen genom att minska antalet molekyler: produkterna gynnas.
10. Vi behöver jämviktskonstanten K vid 600 K. För att beräkna den behövs $\Delta_r G^\ominus(600)$. Vi beräknar därför först $\Delta_r S^\ominus(298)$ och $\Delta_r H^\ominus(298)$ från data i tabellsamlingen:

$$\Delta_r H^\ominus(298) = 0 + 2 \cdot 0 - 2 \cdot (-46.11) = 92.220 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\ominus(298) = 191.61 + 3 \cdot 130.684 - 2 \cdot 192.45 = 192.762 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Vi beräknar sedan dessa storheter vid 600 K:

$$\Delta_r H^\ominus(600) = \Delta_r H^\ominus(298) + \int_{298}^{600} \Delta_r C_p dT = 92.220 + 11.107 = 103.33 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\ominus(600) = \Delta_r S^\ominus(298) + \int_{298}^{600} \frac{\Delta_r C_p}{T} dT = 192.762 + 26.321 = 225.083 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Vi får alltså $\Delta_r G^\ominus(600) = \Delta_r H^\ominus(600) - T \Delta_r S^\ominus(600) = -31.723 \text{ kJ mol}^{-1}$, så att $K(600) = \exp(-\Delta_r G^\ominus(600)/(RT)) = 578$.

För att finna sammansättningen skriver vi

$$K = \frac{(p_{\text{N}_2}/p^\ominus) \cdot (p_{\text{H}_2}/p^\ominus)^3}{(p_{\text{NH}_3}/p^\ominus)^2} = \frac{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{NH}_3}^2 \cdot (p^\ominus)^2}$$

Vi vet att $p = p_{\text{N}_2} + p_{\text{H}_2} + p_{\text{NH}_3}$, samt att det bildas tre mol H_2 för varje mol N_2 , så att $p_{\text{H}_2} = 3 \cdot p_{\text{N}_2}$ (vi hade ju ingen ammoniak från början). Alltså gäller

$$p = 4 \cdot p_{\text{N}_2} + p_{\text{NH}_3}$$

Nu kan alla partialtryck i K ersättas med p_{N_2} och p :

$$K = \frac{p_{\text{N}_2} \cdot (3p_{\text{N}_2})^3}{(p - 4p_{\text{N}_2})^2 \cdot (p^\ominus)^2} = \frac{27p_{\text{N}_2}^4}{(p - 4p_{\text{N}_2})^2 \cdot (p^\ominus)^2} = 578$$

Med $p = 10.6$ bar fås $p_{\text{N}_2} = 2.35$ bar. Partialtrycken för övriga gaser är då $p_{\text{H}_2} = 3 \cdot p_{\text{N}_2} = 7.05$ bar och $p_{\text{NH}_3} = 10.6 - 4 \cdot p_{\text{N}_2} = 1.20$ bar.

Y1. Beräkna först hur högt vattnet stiger i en kapillär med diametern 0.6 mm.

$$\pi \cdot r^2 \cdot \Delta\rho \cdot g \cdot h = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot \gamma \cdot \cos \theta \Rightarrow$$

$$h = \frac{2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{r \cdot \Delta\rho \cdot g} = \frac{2 \cdot 0.0728 \cdot \cos(20^\circ)}{0.0003 \cdot 999 \cdot 9.81} = 46.5 \text{ mm}$$

Vilket betyder att avståndet mellan kapillärens nedre kant och den inre vätskeytan är 76.5 mm. Tydligtvis når inte vätskeytan upp till den tunnare kapillären. Detta är svaret på tentamensuppgiften.

Om de två kapillärerna sänks så att den inre vätskeytan når den tunnare kapillären så kommer vätskan att börja stiga i detta rör. Höjs sedan kapillären så att den nedre kanten är 30 mm under den yttre vattenytan kommer den inre vätskeytan fortfarande att vara kvar i den tunnare kapillären. I detta fall blir höjden på den inre vätskeytan:

$$h = \frac{2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{r \cdot \Delta\rho \cdot g} = \frac{2 \cdot 0.0728 \cdot \cos(20^\circ)}{0.0001 \cdot 999 \cdot 9.81} = 140 \text{ mm}$$

Vilket betyder att avståndet mellan kapillärens nedre kant och den inre vätskeytan i detta fall är 170 mm.

Y2. En kurvpassning ger att ytspänningen avtar logaritmiskt med $C_{12}E_6$ koncentrationen enligt följande:

$$\gamma(c_j) = -0.0443 - 0.00838 \cdot \ln c_j$$

Enligt Gibbs adsorptionsekvation betyder detta att (ytöverskottet $\cdot RT$) är 0.00838 vilket medför att

$$\Gamma_j \cdot RT = 0.00838 \Rightarrow \Gamma_j = 3.5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2 \Rightarrow A_s = \frac{1}{N_A \cdot \Gamma_j} = 47 \text{ \AA}^2/\text{molekyl}$$

Y3. Ur figur 3 framgår att interaktionen mellan två laddade sfäriska partiklar på korta avstånd är attraktiv. Detta förorsakas av att den attraktiva van der Waals interaktionen på dessa avstånd dominerar över den repulsiva elektrostatiska interaktionen. På längre avstånd ökar betydelsen av elektrostatiken och systemet uppvisar en maximal repulsion på ett visst avstånd. Över detta avstånd minskar interaktionen till följd av att både den elektrostatiska och van der Waals interaktionen minskar med ökande avstånd. När saltkoncentrationen ökar minskar betydelsen av den elektrostatiska repulsionen och värdet på den maximala repulsionen minskar också. För höga saltkoncentrationer dominerar van der Waals interaktionen över elektrostatiken vid alla partikel-partikel avstånd.

Enligt formelsamlingen kan interaktionen mellan två sfäriska partiklar skrivas som:

$$G \approx \frac{32\pi \cdot (RT)^2 \cdot \epsilon_0 \epsilon_r \cdot a}{z^2 F^2} \cdot \exp(-H / L_D) - \frac{A_{12} \cdot a}{12 \cdot H}$$

Där den första delen anger det elektrostatiska bidraget och den andra delen van der Waals bidraget. L_D är Debye längden och A_{12} Hamaker konstanten mellan de båda sfärerna i den aktuella lösningen.