

Tentamen, Termodynamik och ytkemi, KFKA01, 2015-10-28

Tillåtna hjälpmedel: Miniräknare, utdelat formelblad.

Slutsatser skall motiveras och beräkningar redovisas. Tag för vana att alltid göra en rimlighetsbedömning.

För godkänt krävs minst 30 poäng.

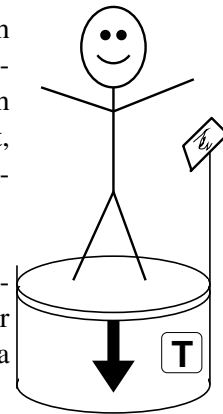
Den som bara ska omtentera termodynamikdelen gör uppgift 1–7. Skrivtiden är då 4 timmar och för godkänt krävs minst 21 poäng.

- En gastub med volymen 10.0 liter innehåller syrgas vid trycket 100 atm och temperaturen 25°C . Hur stor volym upptog gasen innan den komprimerades, d.v.s. vid 1 atm och temperaturen 25°C ? Antag att syrgas följer van der Waals gasekvation med $a = 0,138 \text{ J m}^3 \text{ mol}^{-2}$ och $b = 3,17 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$.
 - Varför går det inte att kondensera syrgas vid denna temperatur oavsett hur mycket man komprimerar den.
 - Hur högt tryck behövs för att syrgas ska kondensera vid 100 K? Kokpunkten vid 1 atm är 90 K och ångbildningsentalpin är 6,8 kJ/mol. (6 p)

- Inspirerad av kursen uppfinner du en personvåg (se bilden) som består av en luftfylld cylinder med en termometer inuti.

Cylinderns basarea är $0,040 \text{ m}^2$. Locket är rörligt och både friktionen och lockets massa kan försummas. Vidare antar vi att ingen värme överförs mellan luften och de omgivande cylinderväggarna. Luftens värmekapacitet, $C_{V,m} = 21 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, kan antas vara oberoende av temperaturen.

Innan du ställer dig på vågen är trycket inne i cylindern lika stort som utanför, 1 bar, och luftens temperatur är T_1 . När du stiger på vågen *försiktigt* (så att processen kan antas vara reversibel) ändras temperaturen till T_2 .



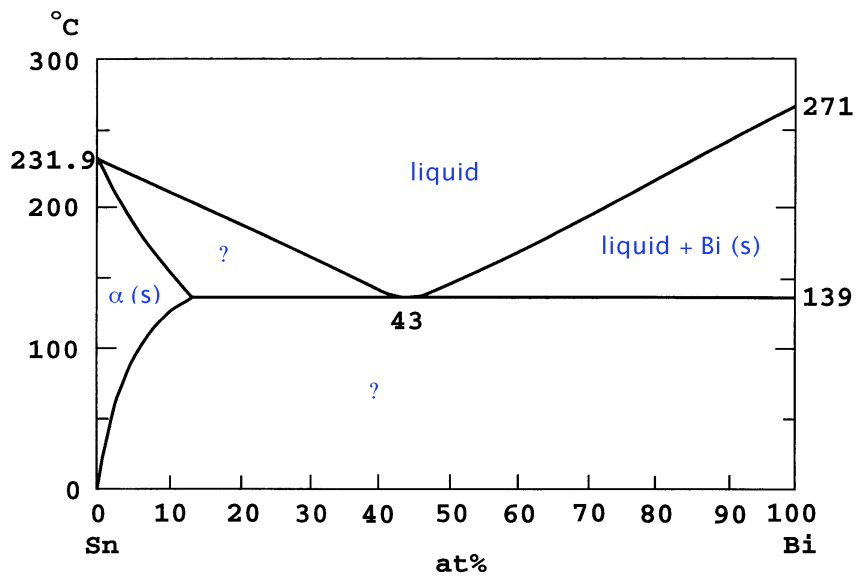
- Du har kopplat termometern till en mikroprocessor med display och det återstår nu bara att programmera hur många kg vågen ska visa utifrån de två mätvärdena T_1 och T_2 (angivna i Kelvin). Skriv en explicit formel för detta:

$$m = \dots \text{ kg}$$

(där högerledet inte innehåller andra variabler än T_1 och T_2)

- Om du istället *hoppar* upp på vågen, kommer den då att visa för mycket eller för lite? Motivera svaret.

(6 p)



3. Figuren ovan visar fasdiagrammet för en legering av tenn (Sn) och vismut (Bi). På x-axeln finns molbråket för Bi i procent.
- Namnge de två fälten markerade med frågetecken på samma sätt som de övriga fälten.
 - Sådana här legeringar används exempelvis för lödning, och då är det viktigt att den smälter vid en väldefinierad temperatur (alltså inte i ett temperaturintervall). Vilken sammansättning bör man då ha och vad är smältpunkten för denna?
 - Om en legering med 20 mol% Bi upphettas till 150°C består systemet av en vätskefas och en fast fas. Uppskatta sammansättningen (mol% Bi) för var och en av dessa faser ur diagrammet. Vilken fas finns det mest av?
 - Om upphettningen fortsätter kommer en av faserna gradvis försvinna. Vilken fas gäller detta och vid vilken temperatur försvinner den helt.
 - Gör en grov uppskattning av smältentalpin för vismut ur diagrammet genom att utnyttja formeln för fryspunktssänkning (observera att temperaturskalan i diagrammet är i °C.)

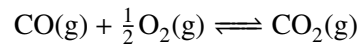
På deluppgift a–d krävs endast svar, men på deluppgift e ska du redovisa dina beräkningar.

(6 p)

4. Hexadekan smälter vid 71,2°C. Smältentalpin är 61,3 kJ mol⁻¹ vid smältpunkten. Värmekapaciteten för vätskan är $C_{p,m}(l) = 653 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ och för den fasta fasen $C_{p,m}(s) = 502 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.
- Beräkna entropiändringen för hexadekan då 1 mol hexadekan övergår till fast fas vid smältpunkten och förklara molekylärt varför tecknet blir som det blir (positivt eller negativt).
 - Beräkna entropiändringen för hexadekan då 1 mol underkyld hexadekan övergår till fast fas vid 60°C.

(6 p)

5. För reaktionen



gäller

$$\Delta_r G^\ominus(2000 \text{ K}) = -110,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\ominus(2000 \text{ K}) = -277,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- (a) Beräkna jämviktssammansättningen (molbråken x_{CO} och x_{CO_2}) vid 2000 K och totaltrycket 1 bar om molbråket $x_{\text{O}_2} = 0,01$.
- (b) Visa att en ökning av totaltrycket vid konstant temperatur ger ökat utbyte (mer CO_2). Du kan fortfarande anta att $x_{\text{O}_2} = 0,01$.
- (c) Måste man öka eller minska temperaturen för att få ökat utbyte vid konstant tryck?

(6 p)

6. I tabellen nedan ges molbråket metylbensen (kallad ämne A) i vätskefas (x_A) och ångfas (y_A) tillsammans med totala ångtrycket p över metylbensen-butanon-blandningar med olika metylbensenhalt. Jämvikt råder vid 303,15 K.

| | | | | | | |
|----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| x_A | 0 | 0,0898 | 0,2476 | 0,3577 | 0,5194 | 0,6036 |
| y_A | 0 | 0,0410 | 0,1154 | 0,1762 | 0,2772 | 0,3393 |
| p/kPa | 36,066 | 34,121 | 30,900 | 28,626 | 25,239 | 23,402 |

| | | | | |
|----------------|---------|--------|--------|--------|
| x_A | 0,7188 | 0,8019 | 0,9105 | 1 |
| y_A | 0,4450 | 0,5435 | 0,7284 | 1 |
| p/kPa | 20,6984 | 18,592 | 15,496 | 12,295 |

- (a) Vad är ångtrycken för de rena ämnena metylbensen och butanon vid den aktuella temperaturen?
- (b) Beräkna aktiviteten och aktivitetsfaktorn för metylbensen i vätskefas vid molbråket $x_A = 0,5194$.
- (c) Uppskatta Henrys konstant för butanon i metylbensen vid den aktuella temperaturen.

(6 p)

7. I en elektrokemisk cell består anoden av ett zinkbleck i en 0,1 M ZnCl_2 -lösning och katoden av ett silverbleck i en 0,1 M AgNO_3 -lösning. Vid 298 K är cellspänningen 1,532 V och vid 308 K är cellspänningen 1,521 V.

- (a) Skriv reaktionsformeln för reaktionen som sker om kretsen sluts.
- (b) Beräkna ΔG^\ominus för reaktionen vid 298 K, där standardtillståndet för joner som vanligt betecknar idealt utspädd lösning med konc. 1 M.
- (c) Beräkna ΔS^\ominus för reaktionen.

Båda lösningarna får antas vara idealt utspädda. ΔS^\ominus och ΔH^\ominus får antas vara oberoende av temperaturen.

(6p)


Ytkemi

8. Vid temperaturen för nedanstående experiment, 25°C, har bensen ytspänningen 29,0 mN/m mot luft, densiteten 0,88 g/cm³ och ångtrycket 97 torr. Kontaktvinkeln för en droppe bensen på glas är 48°. Molmassan är 78,12 g/mol.
- Beräkna kapillärstigningen för bensen i ett glasrör med radien 0,80 mm.
 - I ett moln av bensendroppar (en så kallad vätske-aerosol) uppmättes ett partialtryck av bensen på 104 torr. Beräkna dropparnas radie om de antas vara sfäriska och lika stora.
 - Beräkna ändringen i Gibbs energi (per mol bensen) för processen då de små dropparna i uppgift b slår ihop sig till en enda stor "jättedroppe". Är processen spontan?

(6 p)

9. Tabellen nedan visar hur ytspänningen för en vattenlösning av en nonjonisk surfaktant varierar med koncentrationen. Temperaturen är 298 K.

| [surfaktant] / mM | Ytspänning / (mN/m) |
|---------------------|---------------------|
| 0.02 | 40.2 |
| 0.03 | 37.6 |
| 0.05 | 33.6 |
| 0.07 | 31.5 |
| 0.10 | 31.4 |
| 0.15 | 31.4 |

- Rita en enkel skiss av en micell. Rita varje molekyl ungefär så här:  där cirkeln är den hydrofila delen och svansen är den hydrofoba delen av molekylen.
- Uppskatta den kritiska micellbildningskoncentrationen (*cmc*) ur givna data.
- Om man skulle ta en annan surfaktant med samma hydrofila del men med en längre hydrofob kolkedja, hur skulle *cmc* ändras och varför?
- I koncentrationsintervallet 0,02 . . . 0,07 mM kan du anta att ytöverskottet (adsorptionen) är konstant. Beräkna ytöverskottet ur givna data. Använd flera datapunkter för att få en noggrann uppskattning.

(6 p)

10. Till en 5,0 mM NaCl-lösning med $\epsilon_r = 78,5$ tillsätts fasta partiklar av ett visst material. Den lokala koncentrationen av natriumjoner vid partiklarnas yta blir då 3,2 mM. Temperaturen är 298 K.

- Är ytan positivt eller negativt laddad?
- Beräkna den elektrostatiske potentialen vid ytan.
- Om två partiklar med sådana ytor kommer tillräckligt nära varandra repellerar de varandra. Ungefär på vilket avstånd kommer denna repulsion bli betydande? Motivera med beräkning.
- Välj rätt ord i de tre parenteserna i följande mening: Om du vill få partiklarna att aggregera, d.v.s. slå ihop sig, behöver du (öka / minska) repulsionen. Detta kan du exempelvis göra genom att (öka / minska) saltkoncentrationen eller (öka / minska) temperaturen.

(6 p)

Lösningar KFKA01, 2015-10-28

1. (a) Först beräknar vi antalet mol n genom att lösa ekvationen

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) - nRT = 0$$

där $p = 1,013 \cdot 10^7$ Pa, $V = 0,01$ m³, $T = 298,15$, $a = 0,138$ J m³ mol⁻² och $b = 3,17 \cdot 10^{-5}$ m³ mol⁻¹. Ekvationen löses enklast numeriskt eller grafiskt:

$$n = 44,6 \text{ mol}$$

Därefter använder vi detta n i samma ekvation för att räkna ut volymen V då $p = 1,013 \cdot 10^5$ Pa:

$$V = 1,09 \text{ m}^3$$

Eftersom vi vet att gaser kan räknas som ideala vid normalt tryck går det utmärkt att använda allmänna gaslagen vid den andra beräkningen (svaret avviker med en tusendel). Däremot blir det förstås fel svar om allmänna gaslagen används vid den första beräkningen, eftersom det då är högt tryck.

- (b) För att temperaturen är högre än den kritiska temperaturen ($T_c = 155$ K).
 (c) Gasen kondenserar när dess tryck blir lika stort som vätskans ångtryck vid den aktuella temperaturen. Vi vet ångtrycket vid temperaturen 90 K (eftersom kokpunkten vid 1 atm är den temperatur då ångtrycket är 1 atm) och kan därmed använda Clausius–Clapeyrons ekvation för att följa vätska–gas-linjen i fasdiagrammet. Om vi förutsätter att $\Delta_{vap}H$ är oberoende av temperaturen, leder integrering till:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{vap}H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Insättning av $p_1 = 1$ atm, $T_1 = 90$ K, $T_2 = 100$ K och $\Delta_{vap}H = 6,8 \cdot 10^3$ J/mol ger

$$p_2 = 2,48 \text{ atm}$$

2. (a) Detta är en vanlig reversibel adiabatisk expansion av en ideal gas, där sluttrycket ges av

$$p_2 = 1 \text{ bar} + F/A = 10^5 + mg/A = 10^5 + m \cdot 9,807 / 4 \cdot 10^{-2} = 10^5 + 245,2 \cdot m \text{ Pa}$$

Alltså har vi $C_V dT = -p dV = -nRT/V dV$ så att integration ger

$$C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = -R \ln \frac{V_2}{V_1} = -R \ln \frac{T_2 p_1}{T_1 p_2} = -R \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \cdot \frac{10^5}{10^5 + 245,2m} \right)$$

Nu kan vi lösa ut massan genom att utnyttja logaritmlagarna $\ln y^a = a \ln y$ och $\ln(xy) = \ln x + \ln y$ samt att $e^{\ln x} = x$:

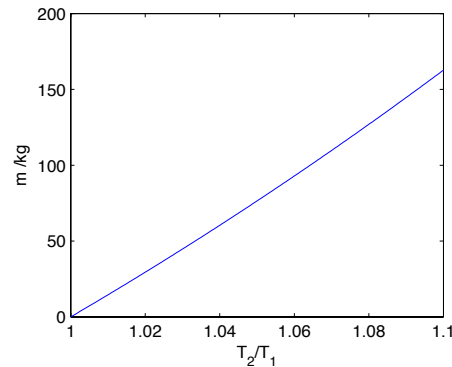
$$C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = R \ln \left(\frac{T_1}{T_2} \cdot \frac{10^5 + 245,2m}{10^5} \right)$$

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{C_{v,m}/R+1} = \frac{10^5 + 245,2m}{10^5}$$

så att

$$m = \frac{10^5}{245,2} \cdot \left(\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{C_{v,m}/R+1} - 1 \right) = 407,9 \cdot \left(\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{3,5257} - 1 \right)$$

Figuren nedan visar hur den uppmätta massan beror av kvoten T_2/T_1 .



- (b) Om man hoppar upp på vågen sker kompressionen irreversibelt, ty det externa trycket blir genast p_2 . Det betyder entropin ökar i processen medan den var oförändrad i (a). Sluttrycket är detsamma som i (a), så för att entropin skall öka måste temperaturen öka mer än i (a).

Man kan också se det som att man nu utför ett större arbete än vad som egentligen skulle behövas för att utföra kompressionen eftersom man försöker trycka ihop gasen snabbare än molekylerna hinner reagera. Mer tillförd arbete betyder mer tillförd energi vilket i sin tur ger en högre sluttemperatur.

Ett tredje sätt att se att temperaturen stiger är att tänka på den kinetiska energi du har med dig när du träffar vågen. Farten måste bromsas av luften inuti cylindern och energin omvandlas då till värme.

Om samma ekvation används för att beräkna massan kommer vågen alltså att visa en för hög massa.

3. (a) Den vänstra delen av fasdiagrammet visar en fast fas som inte består av ren Sn utan även kan innehålla upp till 13% Bi. Den kallas tydligen α (s). Därmed ska de efterfrågade tvåfasområdena där denna fas samexisterar med vätskan respektive fast vismut kallas α (s) + liquid respektive α (s) + Bi(s).
- (b) Det finns tre sammansättningar som "undviker" tvåfasområdena och därmed smälter vid en väldefinierad temperatur: 0 %, 43 % och 100 % vismut. Eftersom en legering (blandning) efterfrågades så är det naturliga svaret 43 % (den eutektiska sammansättningen). Smältpunkten vid denna sammansättning avläses till 139°C.
- (c) Vi följer den gröna linjen i figuren nedan. Så länge temperaturen är under 139°C har vi två fasta faser: α (som är en fast lösning av vismut i tenn) samt ren vismut. När temperaturen stiger över 139°C har vi istället α och en vätska. Sammansättningen för vardera fas vid temperaturen 150°C kan avläsas genom att dra den röda sammanbindningslinjen (tie line). Då ser vi att vätskefasen består av 36 % vismut, medan

den fasta fasen (α) består av 11 % vismut. Vi kan också se att det finns mest av den fasta fasen eftersom totalsammansättningen 20 % vismut ligger "närmare" 11 % än 36 %, så man måste ha mer av den fasta fasen för att uppnå rätt totalsammansättning.

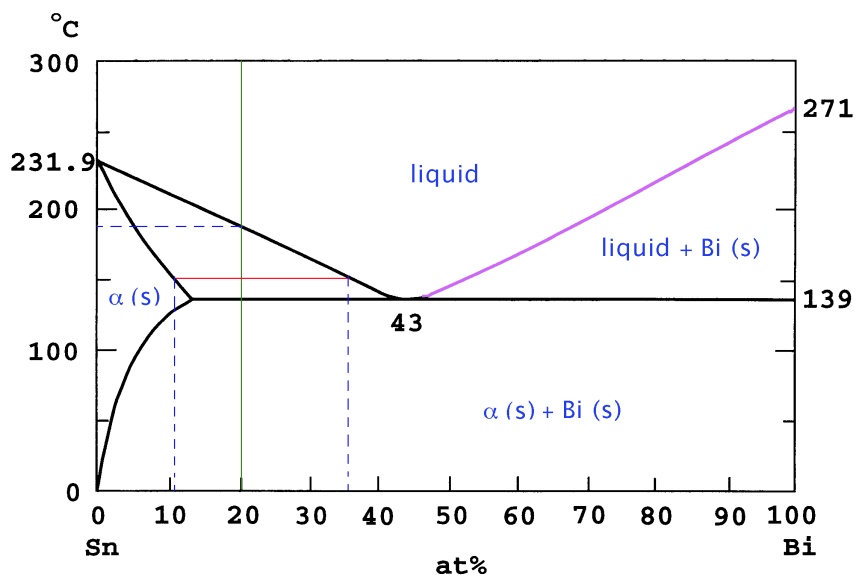
- (d) Om vi fortsätter följa den gröna linjen uppåt ser vi att vi har allt mindre av den fasta fasen, tills den försvinner helt vid ca 185 °C.
- (e) Ur diagrammet kan vi utläsa fryspunkten för ren vismut, 271°C, samt för vätskeblandningar av vismut och tenn. För att kunna använda formeln för fryspunktssänkning:

$$\ln x_1 = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_1}{R} \left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T} \right)$$

måste vi anta att lösningen är idealt utspädd, så vi ska i princip välja en så utspädd lösning som möjligt, d.v.s. nära $x_1 = x_{\text{Bi}} = 1$. Å andra sidan blir det då svårare att avläsa fryspunkten noggrant ur diagrammet. Eftersom vi ska göra en *grov uppskattning* kan vi använda vilken punkt vi vill utmed den lila-färgade linjen i figuren nedan, exempelvis den eutektiska punkten. Insättning av $T^* = 544$ K, $x_1 = 0,43$ och $T = 412$ K i ekvationen ovan ger

$$\Delta_{\text{fus}}H_1 = 11,9 \text{ kJ/mol}$$

vilket är någorlunda nära det experimentella värdet 10,9 kJ/mol.



4. (a) Vid $T = 71,2^\circ\text{C}$ gäller

$$\Delta_{\text{frys}}S = -\Delta_{\text{sm}}S = -\frac{\Delta_{\text{sm}}H}{273,15 + 71,2} = -178,02 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

(b)

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{frys}}S(60^\circ\text{C}) &= \Delta_{\text{frys}}S(71,2^\circ\text{C}) + \int_{71,2^\circ\text{C}}^{60^\circ\text{C}} \frac{C_{p,s}}{T} dT - \int_{71,2^\circ\text{C}}^{60^\circ\text{C}} \frac{C_{p,l}}{T} dT = \\ &= \Delta_{\text{frys}}S(71,2^\circ\text{C}) + \int_{71,2^\circ\text{C}}^{60^\circ\text{C}} \frac{502}{T} dT - \int_{71,2^\circ\text{C}}^{60^\circ\text{C}} \frac{653}{T} dT = \\ &= -178,02 + (-16,60) - (-21,59) = -173,02 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Man måste gå en reversibel väg för att beräkna ändringar i S . Det går alltså inte att först beräkna $\Delta_{\text{frys}}H(60^\circ\text{C})$ och sedan tro att $\Delta_{\text{frys}}S(60^\circ\text{C}) = \Delta_{\text{frys}}H(60^\circ\text{C})/(60 + 273,15)$. Då har man försökt beräkna S -ändringen över den icke-reversibla frysningen $l \rightarrow s$ vid 60°C .

Däremot försäkras $\Delta_{\text{frys}}H(60^\circ\text{C})$ en entropiändring i *omgivningen* som är

$$\Delta S_{\text{omg}} = \frac{-\Delta_{\text{frys}}H(60^\circ\text{C})}{60 + 273,15} = \frac{-(-59,61 \cdot 10^3)}{60 + 273,15} = 178,9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Totala entropiändringen är alltså $\Delta_{\text{frys}}S + \Delta S_{\text{omg}} = 5,9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, dvs processen sker spontant (vilket vi ju visste från början).

5. Jämviktskonstanten för reaktionen är

$$K = \frac{\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\ominus}}{\frac{p_{\text{CO}}}{p^\ominus} \cdot \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\ominus}\right)^{1/2}} = e^{-\Delta_r G^\ominus / RT} = 759,75$$

Uttryckt i molbråk är jämviktskonstanten

$$K = \frac{\frac{x_{\text{CO}_2} p}{p^\ominus}}{\frac{x_{\text{CO}} p}{p^\ominus} \cdot \left(\frac{x_{\text{O}_2} p}{p^\ominus}\right)^{1/2}} = \frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}} \cdot x_{\text{O}_2}^{1/2}} \cdot \left(\frac{p^\ominus}{p}\right)^{1/2} = \frac{x_{\text{CO}_2}}{(1 - 0,01 - x_{\text{CO}_2}) \cdot 0,01^{1/2}}$$

där p är totaltrycket och vi i sista likheten har utnyttjat att uppgiften angav $p = 1 \text{ bar} = p^\ominus$ och molbråket syrgas 0,01.

- Solver ger $x_{\text{CO}_2} = 0,977$ och $x_{\text{CO}} = 1 - 0,01 - 0,977 = 0,013$.
- Eftersom totaltrycket p står i nämnaren i uttrycket för K ovan kommer en tryckökning att göra att täljaren måste öka för att hålla K konstant, alltså ett ökat utbyte koldioxid.
- Eftersom reaktionsentalpin är negativ ger van't Hoffs ekvation att jämviktskonstanten minskar då temperaturen ökar. Alltså måste man sänka temperaturen för att få ett ökat utbyte.

Observera att både (b) och (c) går att lösa (även om det inte är ett strikt bevis) genom att hänvisa till Le Chateliers princip: "en jämvikt svarar på en förändring genom att motverka förändringen". Eftersom reaktionen är exoterm kan temperatursänkning motverkas genom att reaktionen förskjuts åt höger (c). Eftersom det är ett större antal mol gas på reaktantsidan kan en tryckhöjning motverkas genom att bilda mer koldioxid och därmed minska antalet mol reaktanter (b). Le Chateliers princip är ett utmärkt sätt att kontrollera om beräkningarna är rimliga.

6. (a) Ångtrycken över de rena ämnena avläses direkt vid molbråken 0 respektive 1: $p_{\text{butanon}}^* = 36,066 \text{ kPa}$ och $p_{\text{metylbensen}}^* = 12,295 \text{ kPa}$.
- (b)

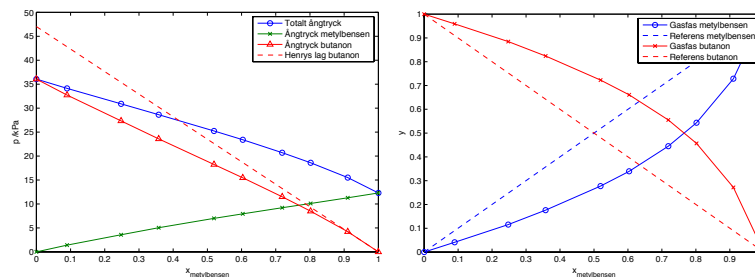
$$a_{\text{metylbensen}} = \frac{p_{\text{metylbensen}}}{p_{\text{metylbensen}}^*} = \frac{y_{\text{metylbensen}} \cdot p}{p_{\text{metylbensen}}^*} = \frac{0,2772 \cdot 25,239}{12,295} = 0,5690$$

$$\gamma_{\text{metylbensen}} = a_{\text{metylbensen}}/x_{\text{metylbensen}} = 1,0956.$$

- (c) Henrys konstant är konstanten i $p_{\text{butanon}} = k_H x_{\text{butanon}}$ där butanon är vid låg koncentration (metylbensen nästan rent). Det näst sista molbråket butanon är $x_{\text{butanon}} = 1 - x_{\text{metylbensen}} = 1 - 0,9105 = 0,0895$. Alltså kan Henrys konstant uppskattas till

$$k_H = \frac{p_{\text{butanon}}}{x_{\text{butanon}}} = \frac{y_{\text{butanon}} \cdot p}{x_{\text{butanon}}} = \frac{(1 - 0,7284) \cdot 15,496}{0,0895} = 47,0 \text{ kPa}$$

Figurerna nedan visar ångtrycken med Henrys lag (vänster) och sammansättningarna i vätske- och gasfas (höger). Att det blir olika sammansättningar i de bägge faserna är principen bakom destillation.



7. (a) $\text{Zn(s)} + 2 \text{Ag}^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Ag(s)}$
- (b) Den uppmätta spänningen E är direkt relaterad till ändringen i Gibbs energi för reaktionen vid de aktuella koncentrationerna:

$$\Delta_r G = -zFE$$

där $z = 2$ eftersom reaktionen ovan involverar två elektroner. Det som efterfrågas är dock $\Delta_r G^\ominus$, d.v.s. ändringen i Gibbs energi för reaktionen när alla ingående ämnen är i sina standardtillstånd. Aktivitetsberoendet beskrivs av:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q = \Delta_r G^\ominus + RT \ln \frac{a(\text{Zn}^{2+})}{a(\text{Ag}^+)^2} \approx \Delta_r G^\ominus + RT \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]/c^\ominus}{([\text{Ag}^+]/c^\ominus)^2}$$

där $c^\ominus = 1 \text{ M}$ och den sista approximationen är tillåten eftersom lösningarna får antas vara idealt utspädda. Kombination av dessa ger:

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\ominus &= -zFE - RT \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]/c^\ominus}{([\text{Ag}^+]/c^\ominus)^2} = \\ &= -2 \cdot 96485 \cdot 1,532 - 8,3145 \cdot 298 \cdot \ln \frac{0,1}{0,1^2} = -301,3 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

- (c) Spänningen varierar med temperaturen för att $\Delta_r G^\ominus$ beror på temperaturen enligt

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus$$

Eftersom $\Delta_r H^\ominus$ antas oberoende av temperaturen kan vi ställa upp ett ekvationssystem för de två temperaturerna och lösa ut entropiändringen:

$$\Delta_r S^\ominus = \frac{\Delta_r G_{298}^\ominus - \Delta_r G_{308}^\ominus}{308 - 298} = \frac{[-301,34 - (-299,40)] \cdot 10^{-3}}{10} = -193 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Samma resultat kan erhållas via van't Hoff's ekvation. $\Delta_r G^\ominus$ vid de två temperaturerna beräknas som i uppgift b. Observera att de koncentrationsberoende termerna *inte* kancellerar. Om de glöms bort kommer man att få entropiändringen vid de *aktuella* koncentrationerna istället för vid standardtillstånd:

$$\Delta_r S = \frac{zF(E_{308} - E_{298})}{308 - 298} = -212 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = \Delta_r S^\ominus - R \ln Q$$

8. (a) Enligt formeln för kapillärstigning gäller:

$$h = \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho g r} = \frac{2 \cdot 29 \cdot 10^{-3} \cdot \cos 48^\circ}{880 \cdot 9,807 \cdot 0,8 \cdot 10^{-3}} \text{ m} = 5,6 \text{ mm}$$

- (b) Partialtrycket för bensen i molnet är högre än ångtrycket över en plan yta eftersom vätskedropparna har en krökt yta. Kelvins ekvation ger:

$$r = \frac{2\gamma V_m}{RT \ln \left[\frac{p(r)}{p(\infty)} \right]} = \frac{2 \cdot 29 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{78,12}{0,88} \cdot 10^{-6}}{8,3145 \cdot 298,15 \cdot \ln(104/97)} = 3,0 \cdot 10^{-8} \text{ m}$$

- (c) Här ska vi räkna ut ändringen i yta (ΔA) när ett stort antal (N) mikroskopiska droppar slår ihop sig till en stor droppe, vars yta faktiskt kan försummas. Sedan kan vi lätt räkna ut ändringen i Gibbs energi.

$$V_{droppe} = \frac{4\pi r^3}{3} = 1,13 \cdot 10^{-22} \text{ m}^3$$

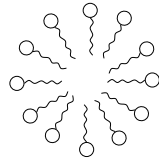
$$A_{droppe} = 4\pi r^2 = 1,13 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2$$

$$N = \frac{V_m}{V_{droppe}} = \frac{8,88 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3}{1,13 \cdot 10^{-22} \text{ m}^3} = 7,86 \cdot 10^{17}$$

$$\Delta A = 0 - N \cdot A_{droppe} = -8880 \text{ m}^2$$

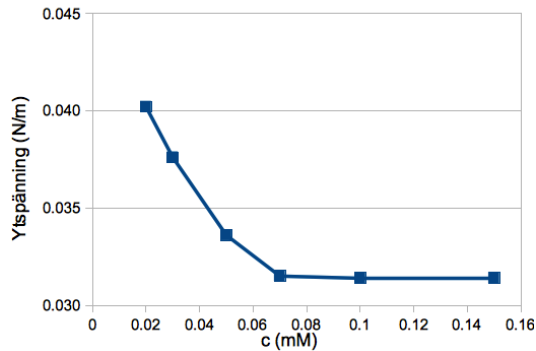
$$\Delta G = \gamma \Delta A = -258 \text{ J/mol}$$

Processen är spontan eftersom $\Delta G < 0$. Däremot kan aerosolen ändå vara långlivad eftersom hopslagningen av droppar har en hög aktiveringsenergi.



9. (a)

- (b) $\text{cmc} \approx 0,07 \text{ mM}$, eftersom ytspänningen slutar minska när tillsatt amfilil bildar miceller istället för att lägga sig vid ytan.



- (c) När längden på kolkedjan ökar så minskar cmc, eftersom molekylerna blir mer hydrofoba och därför har större benägenhet att bilda miceller.
 (d) Om ytöverskottet Γ är konstant innebär det enligt Gibbs ekvation att

$$\frac{d\gamma}{d \ln c} = -RT\Gamma \quad \text{är konstant.}$$

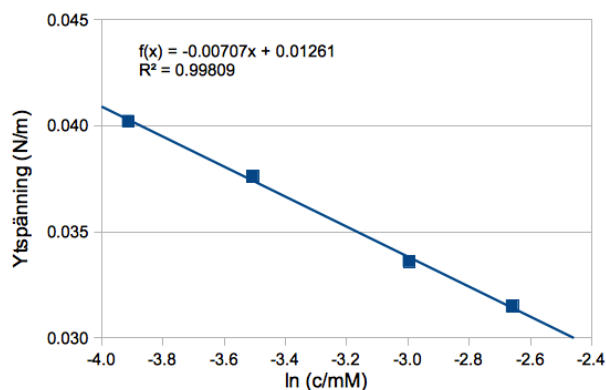
Denna derivata kan därmed bestämmas genom linjär regression för punkterna i intervallet $0,02 \dots 0,07 \text{ mM}$, om man antar

$$\gamma = a \ln c + b$$

Observera att $\ln(c)$ är enhetslös (som alla logaritmer), och även argumentet måste vara enhetslöst, så notationen som används i Gibbs ekvation är lite slarvig, det borde stå exempelvis $\ln(c/c^\ominus)$ men tack vare logaritmlagarna spelar det ju ingen roll i den ekvationen vilket värde c^\ominus har, d.v.s. vilken enhet som används på koncentrationen.

Om ytspänningen sätts in i N/m, så ger miniräknaren $a = -7,07 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$ (se figuren nedan). Observera att a har enhet, och att det är enklast att använda SI-enheter. Slutligen beräknas ytöverskottet enligt ekvationen ovan.

$$\Gamma = -\frac{a}{RT} = 2,85 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2$$



10. (a) Ytan är positivt laddad eftersom $[\text{Na}^+]$ är lägre vid ytan än i bulken.
 (b) Den lokala koncentrationen av varje jonslag är Boltzmannfördelad:

$$c_i = c_i^{\text{bulk}} \exp\left(\frac{-z_i F \psi}{RT}\right)$$

där $z_i = +1$ för Na. Eftersom vi vet bulkkoncentrationen (5.0 mM) och den lokala koncentrationen vid ytan (3.2 mM) kan vi beräkna den elektrostatiske potentialen vid ytan:

$$\psi_0 = \psi = -\frac{RT}{F} \ln \frac{3,2}{5,0} = +11,5 \text{ mV}$$

- (c) Jonstyrkan i lösningen är

$$I = \frac{1}{2} (5 \cdot 1^2 + 5 \cdot (-1)^2) \text{ mM} = 5 \text{ mM} = 5 \text{ mol/m}^3 \quad (\text{observera SI-enheten})$$

Repulsionen blir betydande ungefär när avståndet är i samma storleksordning som Debyelängden. Därmed bör vi beräkna Debyelängden:

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{78,5 \cdot \epsilon_0 \cdot R \cdot 298}{2 \cdot F \cdot 5}\right)^{1/2} = 4,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}$$

- (d) Om du vill få partiklarna att aggregera, d.v.s. slå ihop sig, behöver du **minska** repulsionen. Detta kan du exempelvis göra genom att **öka** saltkoncentrationen eller **minska** temperaturen.

Detta kan ses genom att V_{rep} varierar som $\exp(-\kappa s)$, och κ måste därför öka (d.v.s. Debyelängden minska) för att V_{rep} ska minska.