

# Tentamen KFKA10 Termodynamik och ytkemi, 2019-01-14

Tillåtna hjälpmedel: Miniräknare, utdelat formelblad och tabellblad.

Godkänt-del A (endast svar): max 14 poäng.

Godkänt-del B (motiveringar krävs): max 26 poäng.

Högrebetygs-del C: max 42 poäng.

För godkänt krävs 30 poäng (av 40) på del A+B.

Högre betyg avgörs av den sammanlagda poängen på del A+B+C.

Den som bara ska omtentera termodynamikdelen skippar uppgifterna 5, 7 och 17.

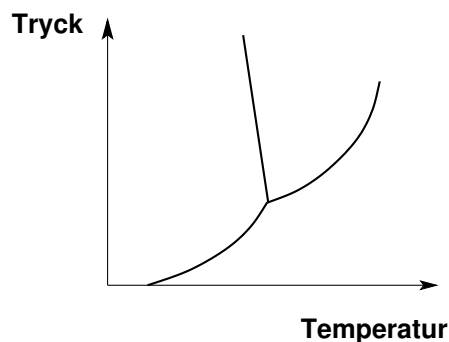
Anonymkod:

Personlig identifierare:

## Godkänt-del A (uppgift 1–5)

På denna del krävs endast svar. Svara direkt på provbladet.

- Märk ut var och en av följande processer med en pil i det schematiska fasdiagrammet nedan. Var noga med att pilarna är antingen vertikala eller horisontella och att de passerar en fasgräns.
  - gas kyls vid konstant tryck så att den sublimerar
  - vätska förångas genom tryckminskning vid konstant temperatur
  - fast ämne komprimeras till vätska vid konstant temperatur



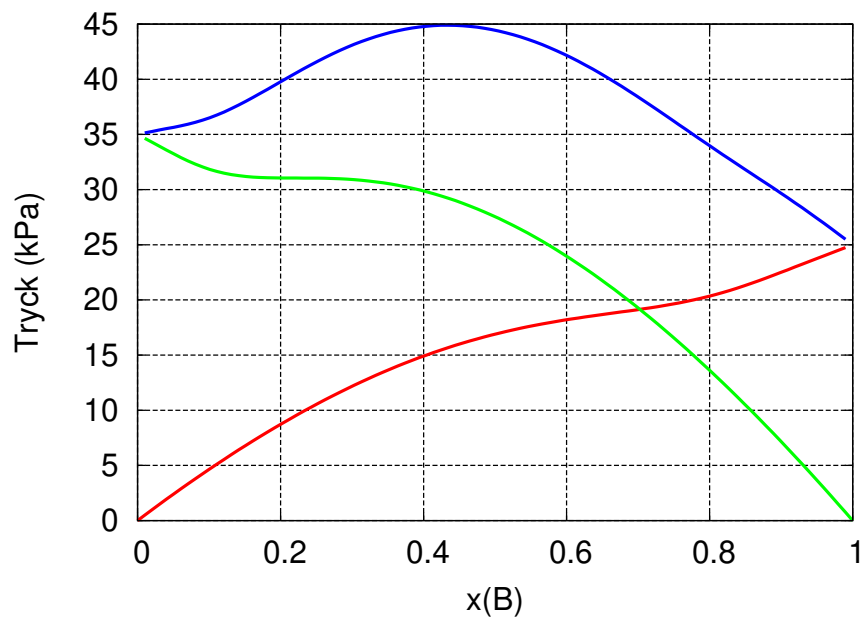
(2 p)

- Ange för vart och ett av följande påståenden om det alltid är sant, alltid är falskt, eller kan vara antingen sant eller falskt (kryssa då bägge rutorna).

(4 p)

sant falskt

<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	I en spontan process i ett isolerat system ökar entropin.
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	I en spontan process som sker vid konstant tryck och temperatur minskar entalpin.
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Om $Z = 0.5$ så har gasen dubbelt så stor molvolym som en ideal gas vid samma tryck och temperatur.
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	En isoterm expansion av en gas gör att trycket minskar.
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	I en reversibel process som sker vid konstant tryck är $\Delta H = q$ .
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Saltvatten har högre ångtryck än rent vatten vid samma temperatur.



3. Figuren ovan visar hur jämviktspartialtrycket av ämnena  $A$  och  $B$ , samt det totala ångtrycket, varierar med sammansättningen för en lösning (blandning) av  $A$  och  $B$  vid temperaturen 300 K. Antag att du tillreder en lösning av 3.0 mol  $A$  och 2.0 mol  $B$  vid denna temperatur. Avläs/beräkna ur diagrammet:

- (a) Det totala ångtrycket över lösningen: \_\_\_\_\_  
 (b) Molbråket för  $B$  i ångan: \_\_\_\_\_  
 (c) Aktivitetsfaktorn för  $B$ : \_\_\_\_\_  
 (d) Fyll i rätt ord i de två luckorna: Lösningen uppvisar \_\_\_\_\_  
 (positiv/negativ) avvikelse från Raoult's lag, vilket betyder att molekylerna trivs  
 \_\_\_\_\_ (bättre/sämre) i lösningen än de gjort i en ideal lösning.

(3 p)

4. I denna uppgift använder vi den vanliga konventionen för tecknet på värme och arbete. Ange om följande storheter är positiva, negativa eller noll för systemet när en ideal gas **komprimeras...**

- (a) isotermt och reversibelt:

	positiv	negativ	noll
$q$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
$w$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
$\Delta U$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

- (b) adiabatiskt och reversibelt:

	positiv	negativ	noll
$q$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
$w$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
$\Delta U$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

(3 p)

5. (a) Vad kallas ett sfäriskt aggregat av surfaktantmolekyler? \_\_\_\_\_

(b) Vad kallas en materialyta som ger hög kontaktvinkel för vatten? \_\_\_\_\_

(2 p)

**Godkänt-del B (uppgift 6–11)**

På denna del ska slutsatser motiveras och beräkningar redovisas. Tag för vana att alltid göra en rimlighetsbedömning.

6. Förklara kortfattat hur och varför fryspunkten för saltvatten skiljer sig från fryspunkten för rent vatten. För full poäng ska förklaringen innehålla begreppet *kemisk potential* i vätskan respektive den fasta fasen, men behöver inte innehålla ekvationer. (3 p)
7. Rita ett schematiskt diagram hur interaktionsenergin mellan två lika laddade kolloidpartiklar varierar med avståndet för en kinetiskt stabil suspension enligt DLVO-teorin. Förklara kortfattat med hjälp av diagrammet vad det innebär att den är kinetiskt stabil. Ange också, med ett eller två ord, den fysikaliska orsaken till var och en av de två termerna i DLVO-uttrycket. (3 p)
8. 2.60 mol syrgas vid starttemperaturen 350 K får svalna till 300 K under konstant tryck, 1.00 bar. Du får anta att gasen är ideal och att  $C_{V,m} = 21.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , oberoende av temperaturen.
- (a) Beräkna hur mycket värme som avges till omgivningen.
- (b) Beräkna ändringen i inre energi hos gasen. (5 p)
9. För en viss lösning av etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) i lösningsmedlet cyklohexan ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ) uppmättes vid temperaturen 298 K det osmotiska trycket till 4.25 bar (jämfört med ren cyklohexan). Beräkna molbråket för etanol i lösningen om den får antas vara idealt utspädd. Densiteten för cyklohexan är  $778 \text{ kg/m}^3$ . (5 p)
10. Beräkna entropiändringen då 1.00 mol  $\text{F}_2(\text{g})$ , med  $C_{p,m} = 31.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , går från tillståndet ( $V_1 = 20.0 \text{ liter}$ ,  $T_1 = 298 \text{ K}$ ) till tillståndet ( $V_2 = 28.5 \text{ liter}$ ,  $T_2 = 320 \text{ K}$ ). Du får anta ideal gas och att värmekapaciteten är oberoende av temperaturen. (5 p)
11. (a) Beräkna  $\Delta_r G^\ominus$  för reaktionen  

$$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$$
vid temperaturen 340 K om du vet att en jämviktsblandning av  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  och  $\text{NO}_2(\text{g})$  med totaltrycket 2.50 bar har molbråket  $x_{\text{NO}_2} = 0.617$  vid denna temperatur.
- (b) Om totaltrycket sänks, skulle  $x_{\text{NO}_2}$  öka, minska eller förbli oförändrat? Motivera svaret. (5 p)

**Högrebetyg-del C (uppg 12–17)**

Denna del behöver göras för att uppnå betygen 4 eller 5. *Observera* att det normalt endast ges delpoäng för lösningar som kommit ett stort steg närmare det efterfrågade resultatet, och då endast om studenten kan motivera hur en framkomlig väg ser ut. Alla slutsatser skall motiveras och antaganden och beräkningar redovisas. Tag för vana att alltid göra en rimlighetsbedömning.

12. En viss typ av primitivt ånglok kan, väldigt förenklat, tänkas drivas av en process där vatten värms från temperaturen  $20^\circ\text{C}$ , förångas vid  $100^\circ\text{C}$  och fortsätter värmas till temperaturen  $150^\circ\text{C}$ , allt under ett konstant tryck av 1.00 atm. Hur stor massa vatten måste genomgå denna process för att det utförda tryck-volymsarbetet ska bli 1.00 MJ ( $10^6$  J) och hur mycket värme måste tillföras? Värmekapaciteten för flytande vatten är  $C_{p,m} = 75.4\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$  och för ånga  $C_{p,m} = 33.6\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ , och båda får approximeras att vara oberoende av temperaturen. Ångbildningsentalpin för vatten är  $40.65\text{ kJ/mol}$  vid kokpunkten.

*Kommentar: I bättre typer av ånglok tas givetvis mer av värmen tillvara, så att de fungerar mer som värmemaskiner, men det ska vi alltså inte använda här.*

13. Vi återvänder till den kemiska jämvikten i uppgift 11 i del B. I tabellen nedan återfinns det uppmätta molbråket för  $\text{NO}_2$  i jämviktsblandningen för fyra olika temperaturer. Totaltrycket hålls hela tiden vid 2.50 bar. Använd all denna data för att bestämma  $\Delta_r H^\ominus$  och  $\Delta_r S^\ominus$  för reaktionen under förutsättningen att de är oberoende av temperaturen.

$T$ (K)	$x_{\text{NO}_2}$
300	0.218
320	0.408
340	0.617
360	0.799

(7 p)

14. Vid  $25^\circ\text{C}$  är andra virialkoefficienten för koldioxid  $B = -1.23 \cdot 10^{-4}\text{ m}^3/\text{mol}$  och högre ordningens koefficienter kan försummas i denna uppgift.

- (a) Beräkna arbetet som åtgår för att isotermt och reversibelt komprimera 2.00 mol koldioxid från startvolymen 5.00 liter till slutvolymen 1.00 liter vid temperaturen  $25^\circ\text{C}$ .
- (b) Kommer den värmemängd som avges under processen att vara större, mindre eller lika stor som det tillförda arbetet? Motivera svaret.
- (c) Hur skulle du kunna räkna ut denna värmemängd om du hade fler termodynamiska data för koldioxid, t.ex.  $C_V, C_p, \pi_T, \mu_{JT}, \alpha, \kappa_T$  (för lämpliga temperaturer och volymer). Svara gärna med ett explicit uttryck.

(7 p)

15. Vi återvänder nu till den icke-ideala lösningen i uppgift 3. Antag att aktivitetsfaktorerna  $\gamma_A$  och  $\gamma_B$  är oberoende av temperaturen. De normala kokpunkterna för de rena ämnena A och B är 341 K respektive 367 K.

- (a) Bestäm den normala kokpunkten för samma lösning som tidigare (alltså en blandning av 3.00 mol A och 2.00 mol B).
- (b) Skissa utifrån din beräkning ett diagram över hur kokpunkten beror på vätskans sammansättning, och märk ungefärligt ut eventuella stationära punkter. Ange även vad en sådan punkt kallas. *Om du inte lyckats beräkna kokpunkten i a) exakt, så motivera diagrammets utseende kvalitativt.*

(7 p)

16. I ett osmoskraftverk utvinns man elektricitet ur processen att blanda flodvatten med havsvatten. I denna uppgift ska du beräkna hur mycket arbete det *teoretiskt* går att utvinna ur den processen, genom att beräkna ändringen i Gibbs energi för en exempelprocess där  $1.00 \text{ m}^3$  av en vattenlösning av NaCl (4.00 massprocent NaCl) blandas med  $1.00 \text{ m}^3$  rent vatten, under antagandet att alla lösningar är ideala och temperaturen är 300 K.

*Ledning: Använd en termodynamisk cykel som involverar ett hypotetiskt tillstånd där vattenmolekyler, Na-joner och Cl-joner är helt åtskilda.*

(7 p)

17. I ett projekt som studerar hur molnbildning påverkas av luftföroreningar lät man ett instrument registrera storleken på de droppar som bildas i ett område som var övermättat på vattenånga. Man fann att endast vattendroppar med en radie på minst 19 nm kunde observeras, och drog därför slutsatsen att mindre droppar än så omedelbart förångas. Vattnet i dropparna hade p.g.a. en förorening lägre ytspänning (55 mN/m) jämfört med rent vatten (72 mN/m). Vi kan anta att föroreningen är ett lösligt salt med formeln NaX, där  $X^-$  är en anjonisk surfaktant. Temperaturen i området var 275 K och vid den temperaturen är vattnets termodynamiska ångtryck 5.30 torr. Ångtryckssänkningen p.g.a. Raoult's lag får försummas eftersom koncentrationen av NaX var låg.

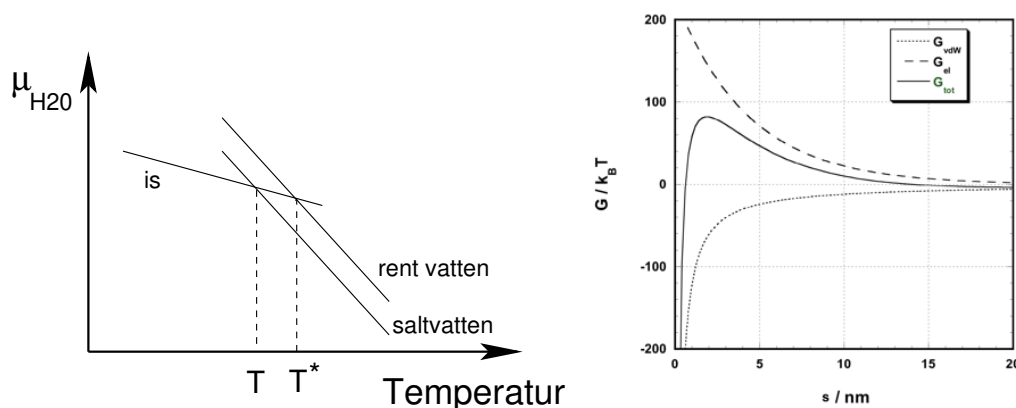
- (a) Beräkna partialtrycket för vattenånga i det studerade området?  
(b) Hur många surfaktantjoner  $X^-$  kan förväntas vara adsorberade till ytan i varje droppe med radien 19 nm?

(7 p)

## Svar och lösningar

1–5: Av tentakonstruktionstekniska skäl ges inga lösningar på del A.

6. Fryspunkten för saltvatten är lägre än för rent vatten. Anledningen är att den kemiska potentialen för vatten i saltvattnet är lägre än i rent vatten (vilket i huvudsak är en kolligativ egenskap som inte beror på hur starka interaktionerna är). I den fasta fasen fryser dock vattnet ut som nästan rent vatten och den kemiska potentialen påverkas därför inte. Det behövs därför inte lika hög temperatur för att den kemiska potentialen ska bli lika i de båda faserna, vilket illustreras i figuren till vänster.



7. Ett typiskt utseende visas i figuren ovan till höger. Lägst (Gibbs-)interaktionsenergi erhålls vid mycket små avstånd när partiklarna aggregerar, men eftersom det finns en energibarriär som är betydligt högre än den termiska energin ( $k_B T$ ) så är suspensionen kinetiskt stabil, d.v.s. aggregeringen går mycket långsamt. Den repulsiva termen i interaktionsenergin orsakas av elektrostatik (överlappande elektriska dubbellager) medan den attraktiva delen orsakas av van der Waals-interaktioner.
8. Denna uppgift kan lösas på flera sätt, men det gäller att förstå värmekapacitet, värme och arbete. Om man direkt räknar ut värmeöverföringen vid konstant tryck måste man använda  $C_p$ :

$$q = n \cdot C_{p,m} \cdot \Delta T = n \cdot (C_{V,m} + R) \cdot \Delta T = 2.6 \cdot 29.3 \cdot (300 - 350)\text{J} = -3.81\text{kJ}$$

Alternativt kan man först räkna ut ändringen i inre energi, som ges av

$$\Delta U = n \cdot C_{V,m} \cdot \Delta T = 2.6 \cdot 21.0 \cdot (300 - 350)\text{J} = -2.73\text{kJ}$$

och sedan använda första huvudsatsen:

$$q = \Delta U - w = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + nR\Delta T = -3.81\text{kJ}$$

9. Osmotiskt tryck ( $\Pi$ ) är en kolligativ egenskap som i stort sett bara beror på egenskaper för lösningsmedlet, cyklohexan:

$$V^m = \frac{M}{\rho} = \frac{84.16 \cdot 10^{-3}}{778} = 1.08 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$x_{ch} = \exp\left(-\frac{\Pi V^m}{RT}\right) = 0.9816$$

Eftersom molbråken måste addera upp till 1, ges molbråket för etanol helt enkelt av:

$$x_{et} = 1 - x_{ch} = 0.0184$$

10. Vi ska beräkna entropiskillnaden mellan två olika tillstånd. Eftersom  $S$  är en tillståndsfunktion spelar det ingen roll om processen utförs reversibelt eller irreversibelt. Entropin ska dock *beräknas* längs en reversibel väg. Alla vägar som innebär att kontinuerligt ändra tryck, temperatur och volym för en gas är reversibla, så vi kan välja en väg som är lätt att göra beräkningarna för. Det är då lämpligt att dela upp processen i två steg och hålla en parameter konstant i varje steg. Exempelvis kan vi först hålla volymen konstant,

$$\Delta S_1 = n \cdot C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = 1.64 \text{ J K}^{-1}$$

och sedan temperaturen konstant,

$$\Delta S_2 = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 2.94 \text{ J K}^{-1}$$

och slutligen addera de två stegen:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 4.58 \text{ J K}^{-1}$$

Det går precis lika bra att t.ex. låta det ena steget ske vid konstant tryck (och alltså använda  $C_p$  istället) och det andra vid konstant temperatur, man måste bara se till att hålla reda på att mellantillståndet, som alltså är starttillståndet för det andra steget, har en annan volym än det ursprungliga starttillståndet

11. Vi vet blandningens sammansättning vid jämvikt:  $x_{NO_2} = 0.617$ ,  $x_{N_2O_4} = 1 - 0.617$ , och Daltons lag ger oss partialtrycken:  $p_{NO_2} = x_{NO_2} \cdot p_{tot}$  och  $p_{N_2O_4} = x_{N_2O_4} \cdot p_{tot}$ . Jämviktskonstanten ges av

$$K = \frac{(a_{NO_2})^2}{a_{N_2O_4}} = \frac{(p_{NO_2}/p^\ominus)^2}{p_{N_2O_4}/p^\ominus} = 2.48$$

där vi har använt det vanliga standardtillståndet,  $p^\ominus = 1 \text{ bar}$ . Slutligen:

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K = -2.57 \text{ kJ mol}^{-1}$$

För att besvara b-uppgiften kan vi använda Le Chateliers princip: När totaltrycket sänks så går reaktionen i en riktning som gör att sänkningen motverkas, d.v.s. åt höger eftersom det är fler gasmolekyler på den sidan. Alltså kommer molbråket  $x_{NO_2}$  att öka. Observera att  $K$  *inte* ändras.

12. Tryck-volymsarbetet för en process vid konstant tryck kan enkelt beräknas bara genom att veta start- och slutvolymen för processen.

$$w = - \int p_{ex} dV = -p(V_{slut} - V_{start}) = -p \cdot \left( \frac{nRT_{slut}}{p} - \frac{nM}{\rho_{start}} \right) = -n \cdot \left( RT_{slut} - \frac{M}{\rho_{start}} \right)$$

där vi naturligtvis *inte* kan använda allmänna gaslagen för starttillståndet eftersom det är en vätska.

Ur detta samband kan vi bestämma mängden vatten som behöver genomgå processen för att ge  $w = -1$  MJ:

$$n = \frac{1 \cdot 10^6}{3516} = 284 \text{ mol}$$

$$m = n \cdot M = 5.12 \text{ kg}$$

För att beräkna värmetillförseln betraktar vi de tre processerna separat:

$$q = n \cdot C_{p,m}^l \cdot (100 - 20) + n \cdot \Delta_{\text{vap}} H + n \cdot C_{p,m}^g \cdot (150 - 100) = 13.8 \text{ MJ}$$

13. Det finns flera sätt att uttrycka ett linjärt samband, exempelvis

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

där  $\Delta_r G^\ominus$  beräknas som i uppgift 11, eller van't Hoff's ekvation:

$$R \ln \frac{K}{K_0} = -\Delta_r H^\ominus \cdot \left( \frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta_r H^\ominus}{T_0}$$

där  $T_0$  är den temperatur som ger jämviktskonstanten  $K_0$ . Extra enkelt blir det om vi väljer  $K_0 = 1$  eftersom vi då har att  $\frac{\Delta_r H^\ominus}{T_0} = \Delta_r S^\ominus$ .

Genom linjär regression på miniräknaren bestäms  $\Delta_r H^\ominus = 59.0 \text{ kJ mol}^{-1}$  och  $\Delta_r S^\ominus = 181 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Direkt användning av van't Hoff's ekvation mellan två datapunkter ger inte full poäng eftersom man då inte har använt all data, vilket gör resultaten känsliga för mätfel i datapunkterna.

14. Eftersom gasen har högt tryck bör vi inte approximera den som ideal. Vi har fått givet andra virialkoefficienten som tillåter oss att noggrannare beräkna det verkliga trycket och därmed arbetet.

$$\begin{aligned} w &= - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} \left( \frac{nRT}{p} + \frac{n^2 RT B}{V^2} \right) dV = \\ &= -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} - n^2 RT B \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) = 7.00 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Eftersom inre trycket  $\pi_T > 0$  då attraktiva krafter dominerar ( $B < 0$ ) blir  $\Delta U < 0$  för kompressionen och därmed avges mer värme än det tillförda arbetet, alltså  $|q| > |w|$ .



Värmeutbytet kan beräknas genom

$$q = \int_{V_1}^{V_2} \pi_T dV - w$$

där  $\pi_T$  inte bör betraktas som en konstant utan beror av volymen (se t.ex. uppgift K11 i kompendiet).

15. Blandningens totala ångtryck vid en given temperatur beror enligt Raoult's lag på de rena ämnens ångtryck, vilka i sin tur har ett enkelt temperaturberoende enligt Clausius–Clapeyrons ekvation. Börja därför att bestämma ångbildningsentalpierna för A och B utifrån deras ångtryck vid  $T_0 = 300$  K samt deras kokpunkter  $T^{\text{vap}}$ :

$$\Delta_{\text{vap}}H_A = \frac{R \ln(1 \text{ atm}/p_A^*(T_0))}{\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_A^{\text{vap}}}} = 22.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{vap}}H_B = \frac{R \ln(1 \text{ atm}/p_B^*(T_0))}{\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_B^{\text{vap}}}} = 19.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Vi söker nu den temperatur  $T$  som ger det totala ångtrycket 1 atm över blandningen, d.v.s. lösningen på följande ekvation:

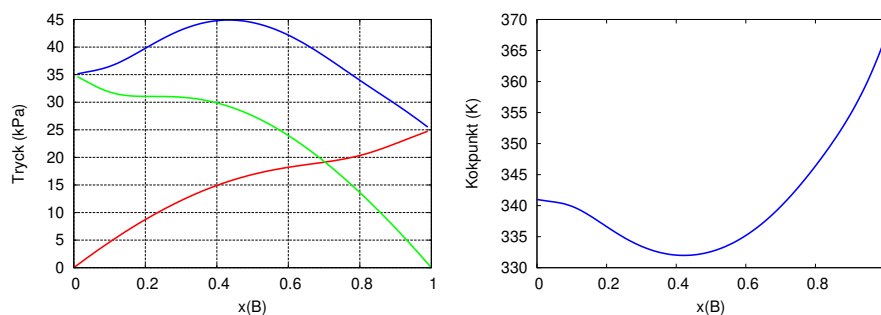
$$1 \text{ atm} = \gamma_A x_A p_A^*(T) \exp\left(\frac{\Delta_{\text{vap}}H_A}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right) + \gamma_B x_B p_B^*(T) \exp\left(\frac{\Delta_{\text{vap}}H_B}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right)$$

Den kan lösas grafiskt eller med hjälp av miniräknarens numeriska ekvationslösare:

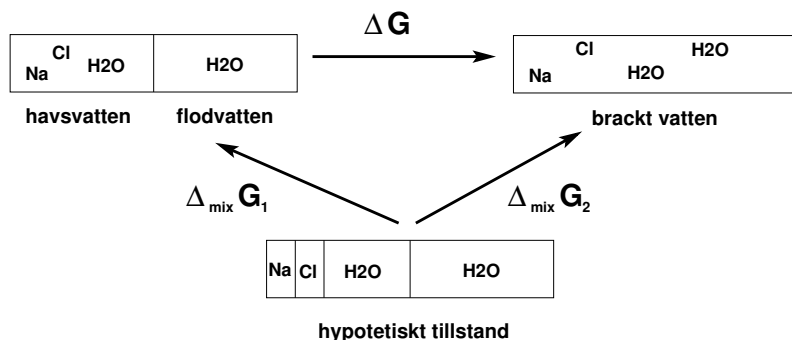
$$T = 332 \text{ K}$$

Observera att det inte är korrekt att tala om ångbildningsentalpin för en blandning och tillämpa Clausius–Clapeyrons ekvation direkt på blandningen. (Av numeriska skäl kan det dock ge rimliga resultat.)

Figuren nedan visar ångtrycksdiagrammet från A-delen, och bredvid detta kokpunktsdiagrammet som genererats från samma data genom numerisk lösning av ekvationen ovan. De viktiga sakerna att få med är att det finns ett kokpunktsminimum som inträffar ungefär vid samma molbråk som maximum i det totala ångtrycket och att ett sådant minimum kallas för (lågkokande eller positiv) *azeotrop*.



16. Vi kan använda den termodynamiska cykeln i figuren nedan för att beräkna  $\Delta G$  för utspädningsprocessen i kraftverket som en differens mellan två ideala blandningsprocesser som båda startar från ett hypotetiskt tillstånd där Na-joner, Cl-joner och vattenmolekyler hålls helt åtskilda, men utan att jonernas egenskaper skiljer sig från vanliga solvatiserade joner (det är naturligtvis omöjligt i verkligheten).



I den första processen blandar vi till havsvattnet. Om vi försummar densitetsskillnader och antar den totala massan 1000 kg, varav 40 kg då är NaCl, så gäller:

$$n_{Na} = n_{Cl} = \frac{m_{NaCl}}{M_{NaCl}} = \frac{40 \cdot 10^3}{58.44} = 684 \text{ mol}$$

$$n_w = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{960 \cdot 10^3}{18.02} = 53274 \text{ mol}$$

$$n_{tot} = n_w + 2n_{Na} = 54643 \text{ mol}$$

$$x_{Na} = x_{Cl} = \frac{684}{54643} = 0.0125$$

$$x_w = \frac{53274}{54643} = 0.9749$$

$$\Delta_{mix} G_1 = n_{tot} RT (x_w \ln x_w + 2x_{Na} \ln x_{Na}) = -18.3 \text{ MJ}$$

I den andra processen blandar vi till det bräckta vattnet som är restprodukten när flodvattnet blandats med havsvattnet. Nu har vi massan 2000 kg, varav fortfarande 40 kg är NaCl (d.v.s. samma  $n_{Na}$  och  $n_{Cl}$  som i första processen. Alltså:

$$n_w = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{1960 \cdot 10^3}{18.02} = 108.8 \cdot 10^3 \text{ mol}$$

$$n_{tot} = n_w + 2n_{Na} = 110.1 \cdot 10^3 \text{ mol}$$

$$x_{Na} = x_{Cl} = 0.00621, \quad x_w = 0.9876$$

$$\Delta_{mix} G_2 = n_{tot} RT (x_w \ln x_w + 2x_{Na} \ln x_{Na}) = -20.7 \text{ MJ}$$

Slutligen beräknar vi enligt den termodynamiska cykeln i figuren:

$$\Delta G = \Delta_{\text{mix}}G_2 - \Delta_{\text{mix}}G_1 \approx -2.4\text{MJ}$$

Det exakta svaret man får beror på vilka antaganden man gjort gällande temperatur, densiteter, etc.

17. (a) Enligt Kelvins ekvation är ångtrycket  $p(r)$  utanför en liten vattendroppe med radien  $r$  högre än det vanliga, termodynamiska ångtrycket  $p(\infty)$  som uppmäts över en plan vattenyta. Ångtrycket är det partialtryck för vattenånga som står i jämvikt med vätskan. Om det verkliga partialtrycket är högre än ångtrycket så kondenserar vattenångan, medan om det verkliga partialtrycket är lägre än ångtrycket så förångas vatten. Eftersom endast vattendroppar med radien minst 19 nm observerades, får vi dra slutsatsen att partialtrycket i området motsvarar ångtrycket för en vattendroppe med radien 19 nm, så att mindre droppar än så "upplever" ett för lågt partialtryck (jämfört med sitt ångtryck) och därför förångas, medan större droppar än så upplever ett för högt partialtryck och därför växer sig större när mer vattenånga kondenserar. Att det finns en surfaktant löst i vattnet påverkar i princip både det termodynamiska ångtrycket (enligt Raoult's lag), och ytspänningen (enligt Gibbs ekvation), men enligt uppgiften får den första effekten försummas och den andra är enkel att ta hänsyn till eftersom vi fått reda på ytspänningen. Även ändringen av molvolymen får antas vara försumbar p.g.a. den låga koncentrationen.

Partialtrycket ges alltså av:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = p(r) = p(\infty) \exp\left(\frac{2\gamma V_m}{RT \cdot r}\right) = 5.30 \cdot \exp\left(\frac{2 \cdot 55 \cdot 10^{-3} \cdot 18.0 \cdot 10^{-6}}{R \cdot 275 \cdot 19 \cdot 10^{-9}}\right) = 5.55 \text{ torr} = 0.740 \text{ kPa}$$

- (b) I denna deluppgift ska vi beräkna ytöverskottet  $\Gamma$  som svarar mot den sänkning av ytspänningen som observerades. För att lösa uppgiften behöver vi anta att koncentrationen är så låg att vi fortfarande ligger i det intervallet där ytöverskottet är ungefär proportionellt mot koncentrationen. Det finns ingenting i uppgiften som bekräftar det antagandet, så även andra antaganden är acceptabla. Vi behöver också inse att det lösta ämnet är ett salt NaX, vilket gör att båda jonerna kommer vara adsorberade till ytan (p.g.a. laddningsneutralitet) och därmed ge en dubbelt så hög ytspännings-sänkning för ett givet ytöverskott (alltså  $i = 2$  i Gibbs ekvation).

Om proportionalitet föreligger, alltså om  $\Gamma/c$  är konstant, så ger Gibbs ekvation:

$$\frac{\Gamma}{c} = -\frac{1}{2RT} \frac{d\gamma}{dc} = -\frac{1}{2RT} \frac{\gamma(c) - \gamma(0)}{c - 0}$$

där vi i sista steget utnyttjat att högerledet är konstant eftersom vänsterledet är det, och en derivata som är konstant i ett intervall är exakt lika med en differenskvot. Vi ser nu att den okända koncentrationen  $c$  kan förkortas bort och vi kan beräkna ytöverskottet:

$$\Gamma = -\frac{\gamma(c) - \gamma(0)}{2RT} = -\frac{55 \cdot 10^{-3} - 72 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot R \cdot 275} = 3.7 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2$$

För en droppe med radien 19 nm innebär detta följande mängd adsorberad till ytan:

$$\Delta n = \Gamma \cdot 4\pi r^2 = 1.7 \cdot 10^{-20} \text{ mol}$$

Slutligen var tanken att antalet mol skulle räknas om till antalet surfaktantjoner, men eftersom mol faktiskt är ett mått på antal, så gjordes inga avdrag för att svara i mol.

$$\text{antal} = N_A \cdot \Delta n = 1.0 \cdot 10^4 \text{ stycken}$$

vilket är ett ovanligt greppbart antal när det gäller kemi, vilket förstås beror på att dropparna är mycket små. Som jämförelse kan vi räkna ut hur många vattenmolekyler det finns i samma droppe:

$$N_w = \frac{4\pi r^3}{3} \frac{N_A}{V_m} \approx 1 \cdot 10^6 \text{ stycken}$$

Detta betyder att det måste finnas minst 1 surfaktantjon per 100 vattenmolekyler (d.v.s. ca 0.5 M koncentration) för att ens kunna få ihop tillräckligt med surfaktanter till det beräknade ytöverskottet och ännu högre koncentration för att det ska finnas några joner kvar i "bulken" av droppen, vilket i sin tur antyder att våra antaganden om försumbar ångtryckssänkning och ouppnådd ytmättnad verkar ganska tveksamma. Den verkliga analysen av dessa experiment skulle alltså behöva vara mer komplex.