

KJ1042 Grunnleggende termodynamikk med laboratorium.

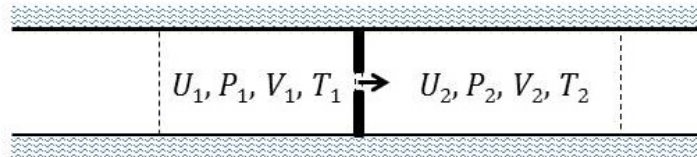
Eksamen vår 2012

Løsninger

Oppgave 1

a)

Et forsøk kan gjennomføres som vist i figur 1.



Figur 1. Gass strømmer gjennom et isolert rør med ei dyse. Oppstrøms i forhold til dysa er gassen i tilstand 1 med indre energi U_1 , trykk P_1 , volum V_1 og temperatur T_1 . Nedstrøms er gassen i tilstand 2. Systemet er definert som gassen i et kontrollvolum merket med stiplet linje. Røret har konstant tverrsnitt. Vi tenker oss at gjennomstrømningen kan utføres reversibelt, dvs. at trykkforskjellen er svært liten og kan justeres slik at strømmen kan snus.

Røret er isolert, dvs. at det ikke tilføres varme til systemet. Oppstrøms utføres et arbeid på gassen idet den presses gjennom dysa. Nedstrøms utfører gassen et arbeid på omgivelsene (gassen som befinner seg lenger nedstrøms i røret). Differansen (netto arbeid utført på gassen) er lik endring i indre energi. Det arbeidet gassen utfører på omgivelsene er

$$-w_2 = \int_0^{V_2} P_2 dV = P_2 V_2$$

Det arbeidet omgivelsene utfører på gassen er

$$w_1 = - \int_{V_1}^0 P_1 dV = P_1 V_1$$

Endring i indre energi er

$$\Delta U = U_2 - U_1 = w_1 + w_2 = P_1 V_1 - P_2 V_2$$

Omordnet gir det

$$U_2 + P_2 V_2 = U_1 + P_1 V_1$$

eller

$$H_2 = H_1$$

Med andre ord, entalpien H er konstant i dette forsøket. Ved å måle trykk og temperatur oppstrøms og nedstrøms, kan ΔP og ΔT bestemmes, og derved Joule-Thomson koeffisienten som

$$\mu \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \approx \frac{\Delta T}{\Delta P}$$

b)

Vi antar at H og μ er konstante under ekspansjonen. Vi har da:

$$\Delta T = \mu \Delta P = 0.173 \text{ K atm}^{-1} (1 - 50) \text{ atm} = -8.48 \text{ K}$$

Slutt-temperaturen er

$$\underline{\underline{T_2}} = T_1 + \Delta T = (300 - 8.48) \text{ K} = \underline{\underline{292 \text{ K}}}$$

Oppgave 2

a)

Gibbs-Duhems ligning for et åpent system er

$$VdP - SdT - \sum_i n_i d\mu_i = 0$$

der n_i og μ_i er hhv. antall mol og kjemisk potensial for komponent i . Ved konstant P og T for et to-komponent system er da (komponenter og faser er i trykk- og temperaturlikevekt slik at $dP = dT = 0$) er da

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \quad (2.1)$$

Det er gitt i oppgaven at

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln(x_i \gamma_i) = \mu_i^* + RT \ln(x_i) + RT \ln(\gamma_i) \quad (2.2)$$

En endring i sammensetning gir en endring i molbrøk (dx_i) og aktivitetskoeffisient ($d \ln \gamma_i$) som igjen gir en endring i μ_i ($d\mu_i$). Standardtilstand er uendret. Teknisk sett er dette en derivasjon:

$$\begin{aligned} d\mu_i &= \frac{d\mu_i}{dx_i} dx_i = RT \left[\frac{d \ln(x_i)}{dx_i} dx_i + \frac{d \ln(\gamma_i)}{dx_i} dx_i \right] = RT \frac{dx_i}{x_i} + \frac{d(A_i x_j^2)}{dx_i} dx_i \\ &= RT \frac{dx_i}{x_i} + 2A_i x_j \frac{dx_j}{dx_i} dx_i \end{aligned}$$

Skrevet ut for hver av komponentene:

$$d\mu_1 = RT \frac{dx_1}{x_1} + 2A_1x_2 \frac{dx_2}{dx_1} dx_1 \quad (2.3)$$

og

$$d\mu_2 = RT \frac{dx_2}{x_2} + 2A_2x_1 \frac{dx_1}{dx_2} dx_2 \quad (2.4)$$

Vi merker oss at siden

$$x_1 + x_2 = 1$$

er

$$dx_1 + dx_2 = 0 \quad \therefore \quad dx_1 = -dx_2$$

Videre er

$$\frac{n_i}{x_i} = \frac{n_i}{\frac{n_i}{n_1 + n_2}} = n_1 + n_2 = n$$

Lign (2.3) og (2.4) innsatt i (2.1) gir:

$$n_1 \left(RT \frac{dx_1}{x_1} - 2A_1x_2 dx_1 \right) + n_2 \left(RT \frac{dx_2}{x_2} - 2A_2x_1 dx_2 \right) = 0$$

Omformet:

$$nRT(dx_1 + dx_2) - 2n(A_1x_1x_2dx_1 + A_2x_2x_1dx_2) = 0$$

Da må

$$A_1x_1x_2dx_2 + A_2x_2x_1dx_1 = x_1x_2(A_1dx_2 - A_2dx_2) = x_1x_2dx_2(A_1 - A_2) = 0$$

som bare kan oppfylles dersom

$$\underline{\underline{A_1 = A_2 (= A) \text{ (hv. sk. v.)}}}$$

b)

Vi betrakter blandprosessen

n_1 komp 1 + n_2 komp 2 \rightarrow blanding

For prosessen er

$$\Delta G = G_{\text{blanding}} - n_1G_{1,m} - n_2G_{2,m} \quad (2.5)$$

der $G_m = \mu_i^*$ er molar Gibbs energi for ren komponent i . For blandingen er

$$G_{\text{blanding}} = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2$$

Innsatt i lign. (2.5) gir det:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 - n_1 \mu_1^* - n_2 \mu_2^* = n_1(\mu_1 - \mu_1^*) + n_2(\mu_2 - \mu_2^*) \\ &= n_1 RT \ln(x_1 \gamma_1) + n_2 RT \ln(x_2 \gamma_2) \\ &= RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) + n_1 A x_2^2 + n_2 A x_1^2 \end{aligned} \quad (2.6)$$

Her har vi brukt lign. (2.2). Ideell molar Gibbs blandingsenergi er

$$\Delta G_m^{\text{id}} = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

som vi kan bruke til å forenkle uttrykket i lign. (2.6):

$$\underline{\underline{\Delta G}} = n[\Delta G_m^{\text{id}} + A(x_1 x_2^2 + x_2 x_1^2)] = \underline{\underline{n[\Delta G_m^{\text{id}} + A x_1 x_2]}}$$

Entropiendringen finnes fra

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = n\left[\Delta S_m^{\text{id}} - x_1 x_2 \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_p\right]$$

I oppgaven er det gitt at A er uavhengig av temperatur og sammensetning, slik at det siste leddet faller bort:

$$\underline{\underline{\Delta S}} = n \underline{\underline{\Delta S_m^{\text{id}}}} = \underline{\underline{-nR(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)}}$$

Entalpiendringen kan beregnes fra

$$\underline{\underline{\Delta H}} = \Delta G + T \Delta S = n[\Delta G_m^{\text{id}} + A x_1 x_2 + T \Delta S_m^{\text{id}}] = \underline{\underline{n A x_1 x_2}}$$

For en gitt sammensetning ser vi at H er proporsjonal med A .

c)

Situasjonen er som illustrert i figur 2. Ved likevekt er

$$\mu_i(\text{g}) = \mu_i(\text{l})$$

for hver av de to komponentene. Det er hensiktsmessig å velge ren komponent i ved aktuell temperatur T som standardtilstand for hver av komponentene.

(g) $T = 313 \text{ K}$ $P_1 = 204 \text{ torr}$ $P_2 = 121 \text{ torr}$ $\mu_i \text{ (g)}$
(l) $T = 313 \text{ K}$ $x_1 = x_2 = 0.5$ $\mu_i \text{ (l)}$

Figur 2. Likevekt mellom en væskefase med sammensetning $x_1 = x_2 = 0.5$ og en gassfase.

I standardtilstanden er det likevekt mellom damp og væske ved de oppgitte damptrykkene:

$$P_1^* = 360 \text{ torr}, P_2^* = 214 \text{ torr}$$

Aktivitetskoeffisientene og kjemisk potensial for væskefasen er

$$RT \ln(\gamma_i) = A(1 - x_i)^2 = A \times 0.5^2 = \frac{A}{4}$$

$$\mu_i(l) = \mu_i^*(l) + RT \ln(x_i) + RT \ln(\gamma_i) = \mu_i^*(l) + RT \ln\left(\frac{1}{2}\right) + \frac{A}{4} \quad (2.7)$$

der $\mu_i^*(l)$ er kjemisk potensial for ren komponent i i væskefasen.

Aktivitetene og kjemisk potensial for gassfasen er

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^*} \approx \frac{P_i}{P_i^*}$$

$$\mu_i(g) = \mu_i^*(g) + RT \ln(a_i) \approx \mu_i^*(g) + RT \ln\left(\frac{P_i}{P_i^*}\right) \quad (2.8)$$

der f_i er fugasitet og $\mu_i^*(g)$ er kjemisk potensial for ren komponent i i gassfasen. Ved å bruke likevektskravene i kombinasjonen av lign. (2.7) og (2.8) finner vi:

$$RT \ln\left(\frac{1}{2}\right) + \frac{A}{4} \approx RT \ln\left(\frac{P_i}{P_i^*}\right)$$

der A er eneste ukjent:

$$A \approx 4RT \left[\ln\left(\frac{P_i}{P_i^*}\right) - \ln\left(\frac{1}{2}\right) \right] = 4RT \left[\ln\left(\frac{2P_i}{P_i^*}\right) \right]$$

For komp. 1:

$$A \approx 4 \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 313 \text{ K} \ln\left(\frac{2 \times 204 \text{ torr}}{360 \text{ torr}}\right) = 1.30 \text{ kJ mol}^{-1}$$

For komp. 2:

$$A \approx 4 \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 313 \text{ K} \ln\left(\frac{2 \times 121 \text{ torr}}{214 \text{ torr}}\right) = 1.28 \text{ kJ mol}^{-1}$$

I gjennomsnitt er

$$\underline{\underline{\langle A \rangle}} = (1.30 + 1.28)/2 \text{ kJ mol}^{-1} = \underline{\underline{1.29 \text{ kJ mol}^{-1}}}$$

d)

Fra c) har vi at likevekten mellom væske og gass gir:

$$RT \ln\left(\frac{P_i}{P_i^*}\right) = RT \ln(x_i \gamma_i) \quad \therefore \quad P_i = P_i^* x_i \gamma_i$$

Henrys lov sier at

$$P_i \rightarrow k_H x_i \text{ når } x_i \rightarrow 0 \quad \therefore \quad k_H = P_i^* \gamma_i \text{ når } x_i \rightarrow 0$$

Spørsmålet er da: Hva er grenseverdien av γ_i når $x_i \rightarrow 0$? Det er gitt i oppgaven at

$$RT \ln \gamma_i = A(1 - x_i)^2 \quad \therefore \quad \gamma_i = \exp\left[\frac{A(1 - x_i)^2}{RT}\right]$$

Når $x_i \rightarrow 0$, går

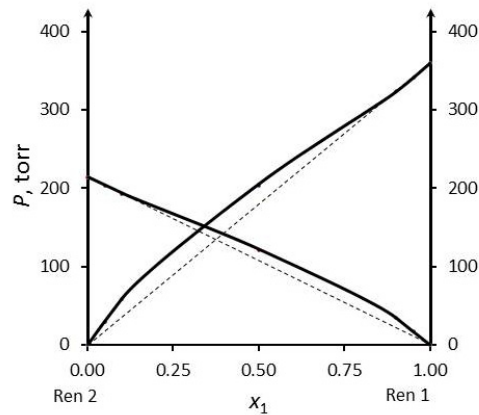
$$\gamma_i \rightarrow \exp\left(\frac{A}{RT}\right) = \exp\left(\frac{1290 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 313 \text{ K}}\right) = 1.64$$

For komponent 1 og 2 finner vi da:

$$\underline{\underline{k_H(1)}} = 360 \text{ torr} \times 1.64 = \underline{\underline{590 \text{ torr}}}$$

$$\underline{\underline{k_H(2)}} = 214 \text{ torr} \times 1.64 = \underline{\underline{351 \text{ torr}}}$$

Ut fra resultatene kan vi skissere et damptrykksdiagram der stigningstallet for P_i er k_H for $x_i \approx 0$ og P_i^* for $x_i \approx 1$.



Figur 3. Damptrykksdiagram basert på at Raoult's lov og Henrys lov gjelder nær hhv. ren komponent og uendelig fortykning. I tillegg er oppgitte data for $x_1 = 0.5$ brukt. De stiplede linjene representerer Raoult's lov for alle blandingsforhold.

Oppgave 3

a)

Termodynamikkens første lov gir:

$$dU = dw + dq$$

Der dw er tilført arbeid i form av PV -arbeid og annet arbeid (tilgjengelig arbeid, dw_{til}) og dq er tilført varme. Siden U er en tilstandsfunksjon, kan vi velge å betrakte tilført arbeid og varme i en reversibel prosess. Da er

$$dU = -PdV + dw_{\text{til}} + TdS$$

Gibbs energi og entalpi er definert som

$$G = H - TS$$

$$H = U + PV$$

En endring i systemets variable fører til:

$$dG = dH - d(TS) = dU + d(PV) - d(TS)$$

$$= -PdV + dw_{\text{til}} + TdS + PdV + VdP - TdS - SdT = dw_{\text{til}} + VdP - SdT$$

Ved konstant P og T er

$$dG = dw_{\text{til}}$$

og på integrert form:

$$\Delta G = w_{\text{til}}$$

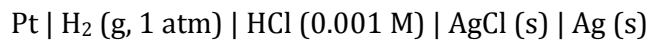
For en elektrokjemisk celle er tilgjengelig arbeid det arbeidet som kan utføres i ytre krets:

$$\underline{\underline{\Delta G}} = w_{\text{til}} = -\text{effekt} \times \text{tid} = -I\Delta\phi t = -ItE = \underline{\underline{-zFE}} \text{ (hv. sk. v.)}$$

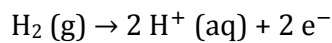
Fortegnet er slik at tilgjengelig arbeid, w_{til} , er positivt når det tilføres systemet. Arbeidet $\text{effekt} \times \text{tid}$ er positivt når det utføres av systemet. Derfor er det minustegn bak det andre likhetstegnet. Arbeid er $\text{effekt} \times \text{tid}$. Effekt er $\text{strømstyrke} \times \text{spenning}$ og spenningen er cellens emf. $\text{Strømstyrke} \times \text{tid}$ er mengde ladning, som igjen er $\text{valens} \times \text{Faradays konstant}$.

b)

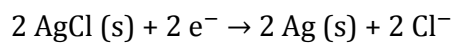
Cellediagrammet er



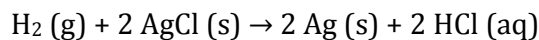
Ved anoden skjer oksidasjonen



Ved katoden skjer reduksjonen



Cellereaksjonen er



For denne cellen er

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

der

$$Q = \frac{a_{\text{HCl}}^2}{a_{\text{H}_2}} = \frac{(a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-})^2}{a_{\text{H}_2}} = \frac{0.001^4}{1}$$

(Det er gitt i oppgaven at alle aktivitetskoeffisienter er lik 1, dvs. $a_i = c_i$.)

Fra tabell er $E^\circ = 0.22 \text{ V}$. Det gir

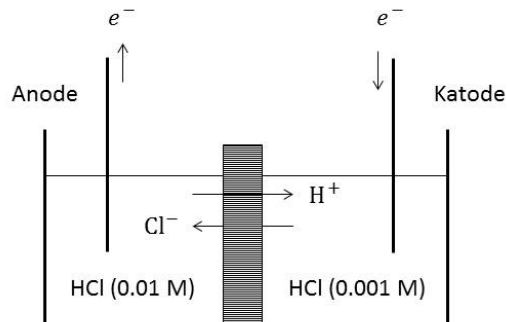
$$\underline{\underline{E_1}} = 0.22 \text{ V} - \frac{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{2 \times 96485 \text{ C mol}^{-1}} \times 4 \times \ln 0.001 = 0.22 \text{ V} + 0.35 \text{ V} = \underline{\underline{0.57 \text{ V}}}$$

c)

Cellen med cellediagram

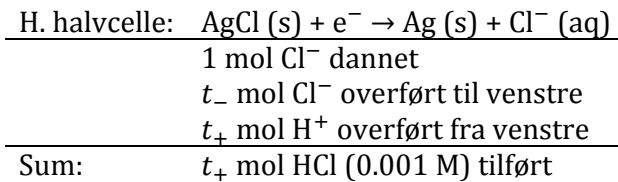
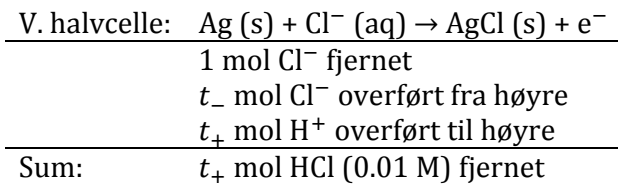


er illustrert i figur 4.



Figur 4. Konsentrasjonscelle med membran som slipper spesifikke ioner gjennom.

Massebalanse, basis 1 mol elektroner overført i ytre krets:



Total cellereaksjon: t_+ mol HCl (0.01 M) \rightarrow t_+ mol HCl (0.001 M) med $t_+ = 0.82$

For denne cellen er $E^\circ = 0$. Vi finner da.

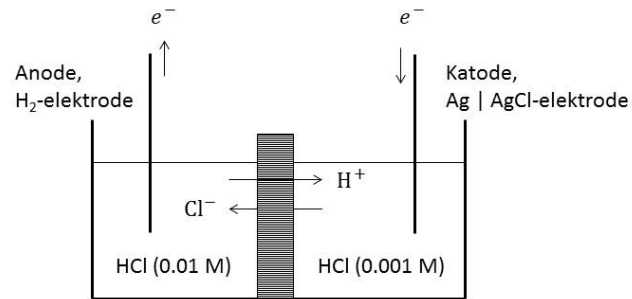
$$\begin{aligned} \underline{\underline{E_2}} &= 0 - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{\text{HCl},0.001 \text{ M}}}{a_{\text{HCl},0.01 \text{ M}}} \right)^{0.82} = - \frac{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{96485 \text{ C mol}^{-1}} \times 0.82 \times \ln \left(\frac{0.001}{0.01} \right)^2 \\ &= \underline{\underline{0.097 \text{ V}}} \end{aligned}$$

d)

Cellen med cellediagram

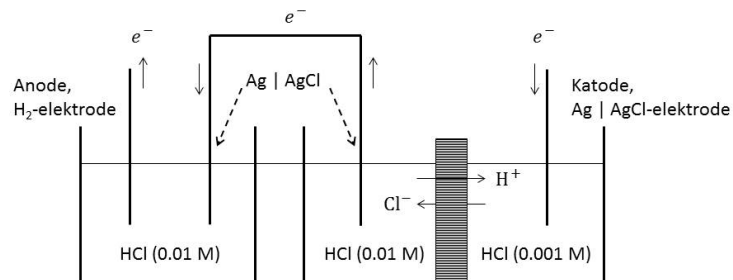


er illustrert i figur 5.



Figur 5. Kombinert dannelsescelle og konsentrasjonscelle med membran som slipper spesifikke ioner gjennom .

Vi kan tenke oss at denne cella kan bygges opp av to: En dannelsescelle og en konsentrasjonscelle:



Figur 6. Seriekobling av en dannelsescelle (celle 1) og en konsentrasjonscelle (celle 2).

Siden dette er en seriekobling, må total emf være summen av emf for de to cellene:

$$E = E_1 + E_2$$

Celle 1 er nesten den samme som i oppg. b), men konsentrasjonen av HCl er forskjellig.

$$E_1 = 0.22 \text{ V} - \frac{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{2 \times 96485 \text{ C mol}^{-1}} \times 4 \times \ln 0.01 = 0.22 \text{ V} + 0.24 \text{ V} = 0.46 \text{ V}$$

$$E_2 = 0.097 \text{ V (som i c)}$$

$$\underline{\underline{E}} = 0.46 \text{ V} + 0.097 \text{ V} = \underline{\underline{0.56 \text{ V}}}$$