

**KJ1042 Grunnleggende termodynamikk med laboratorium.  
Eksamen vår 2013  
Løsninger**

Oppgave 1

a)

Termodynamikkens tredje lov kan formuleres slik: «Entropien for et rent stoff i perfekt krystallinsk form er null i det absolutte nullpunkt, 0 K».

Begrunnelsen er at ved nedkjøling mot det absolutte nullpunkt viser målinger at alle rene stoffer går mot samme verdi for entropien når  $T \rightarrow 0$ . Denne grenseverdien er valgt nullpunkt for entropiskalaen. Termodynamikkens tredje lov kan også begrunne med statistisk mekanikk og Boltzmanns lov:

$$S = k_B \ln W$$

der  $S$  er entropi,  $k_B$  er Boltzmanns konstant og  $W$  er antall mikrotilstander i systemet. For en perfekt krystall i det absolutte nullpunkt er  $W = 1$ .

b)

Sammenhengen mellom varmekapasitet ved konstant trykk og entropien i en reversibel prosess er:

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

Dersom  $C_p = aT^3$  der  $a$  er en konstant, er

$$S = a \int_0^T T^2 dT = \frac{a}{3} T^3 = \frac{C_p}{3}$$

Når  $C_p = 12 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , er

$$\underline{\underline{S = \frac{12 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}{3} = \underline{\underline{4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}}}}$$

Oppgave 2

a)

Det oppgitte uttrykket for fugasiteten satt inn i uttrykket for kjemisk potensial gir

$$\begin{aligned}\mu_i &= \mu_i^\circ + RT \ln \frac{f_i}{P^\circ} = \mu_i^\circ + RT \left( \ln \frac{P_i}{P^\circ} + \frac{BP}{RT} \right) = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{x_i P}{P^\circ} + BP \\ &= \mu_i^\circ + RT \ln \frac{x_i}{P^\circ} + RT \ln P + BP\end{aligned}$$

På høyre side av det siste likhetstegnet er det bare de to siste leddene som er trykkavhengige. Sammenhengen mellom partielt molart volum og kjemisk potensial er

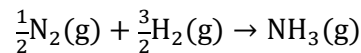
$$V_i = \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_T$$

Innsatt uttrykket for kjemisk potensial:

$$\underline{\underline{V_i = \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_T = \underline{\underline{RT \frac{1}{P} + B}}}}$$

b)

For komponentene i reaksjonen



finner vi følgende data i SI Chemical Data ved 298 K:

Komponent	$\Delta_f H^\circ, \text{kJ mol}^{-1}$	$S^\circ, \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
N <sub>2</sub>	0	192
H <sub>2</sub>	0	131
NH <sub>3</sub>	-46	193

For reaksjonen er da:

$$\underline{\underline{\Delta H^\circ = -46 \text{ kJ mol}^{-1}}}$$

$$\underline{\underline{\Delta S^\circ = S^\circ_{\text{NH}_3} - \frac{1}{2}S^\circ_{\text{N}_2} - \frac{3}{2}S^\circ_{\text{H}_2} = \left( 193 - \frac{1}{2}192 - \frac{3}{2}131 \right) \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1} = \underline{\underline{-100 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}}}}}$$

c)

Den termodynamiske likevektskonstanten er definert som

$$K_{\text{th}} = \frac{a_{\text{NH}_3}}{a_{\text{N}_2}^{\frac{1}{2}} a_{\text{H}_2}^{\frac{3}{2}}} = \frac{f_{\text{NH}_3}/P^\circ}{(f_{\text{N}_2}/P^\circ)^{\frac{1}{2}} (f_{\text{H}_2}/P^\circ)^{\frac{3}{2}}}$$

Innsatt uttrykket for fugasiteten gitt i oppgaven gir:

$$K_{\text{th}} = \frac{P_{\text{NH}_3} \exp\left(\frac{B_{\text{NH}_3} P}{RT}\right) / P^\circ}{\left[P_{\text{N}_2} \exp\left(\frac{B_{\text{N}_2} P}{RT}\right) / P^\circ\right]^{\frac{1}{2}} \left[P_{\text{H}_2} \exp\left(\frac{B_{\text{H}_2} P}{RT}\right) / P^\circ\right]^{\frac{3}{2}}} = K_P \times \exp\left(\frac{B_{\text{NH}_3} P}{RT} - \frac{1}{2} \frac{B_{\text{N}_2} P}{RT} - \frac{3}{2} \frac{B_{\text{H}_2} P}{RT}\right)$$

der ideell-gass bidraget ligger i

$$K_P = \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{N}_2}^{\frac{1}{2}} P_{\text{H}_2}^{\frac{3}{2}}}$$

Innsatt tallverdier i  $K_{\text{th}}$ :

$$\begin{aligned} K_{\text{th}} &= K_P \times \exp\left[\frac{P \left(B_{\text{NH}_3} - \frac{1}{2} B_{\text{N}_2} - \frac{3}{2} B_{\text{H}_2}\right)}{RT}\right] \\ &= K_P \times \exp\left[\frac{P \left(-19.9 - \frac{1}{2} 23.2 - \frac{3}{2} 23.5\right) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}}{82.06 \text{ cm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 723 \text{ K}}\right] = \\ &= K_P \times \exp\left(\frac{-66.75 \times P}{59330 \text{ atm}}\right) \end{aligned}$$

Det ikke-ideelle bidraget er  $\exp(-0.00113P \text{ atm}^{-1})$

Innsatt tallverdiene for  $P$ :

$$P = 10 \text{ bar} = 9.869 \text{ atm:}$$

$$\underline{\underline{\exp(-0.00113P \text{ atm}^{-1}) = \exp(-0.0111) = 0.989}}$$

$$P = 300 \text{ bar} = 296 \text{ atm:}$$

$$\underline{\underline{\exp(-0.00113P \text{ atm}^{-1}) = \exp(-0.333) = 0.717}}$$

$$P = 600 \text{ bar} = 592 \text{ atm:}$$

$$\underline{\underline{\exp(-0.00113P \text{ atm}^{-1}) = \exp(-0.666) = 0.514}}$$

d)

Temperaturavhengigheten for den termodynamiske likevektskonstanten er avledet av Gibbs-Helmholtz ligning:

$$\frac{d \ln K_{\text{th}}}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^\circ}{R}$$

I dette tilfellet er  $\Delta H^\circ < 0$  slik at  $\ln K_{\text{th}}$  og dermed  $K_{\text{th}}$  øker med økende verdier av  $1/T$ , dvs. at  $K_{\text{th}}$  øker med avtagende verdier av  $T$ .

e)

Fra d) ser vi at lav temperatur forskyver likevekten mot høyre, dvs. økt utbytte av  $\text{NH}_3$ . Trykkavhengigheten må vurderes både i lys av ideell-gass bidraget og av det ikke-ideelle bidraget. Den termodynamiske likevektskonstanten er gitt av  $\Delta G^\circ$  for reaksjonen ved

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{th}}$$

og vil for en gitt temperatur være konstant. Vi så i b) at

$$K_{\text{th}} = \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{N}_2}^{\frac{1}{2}} P_{\text{H}_2}^{\frac{3}{2}}} \times \exp(-0.00113P \text{ atm}^{-1})$$

og at økende trykk gir avtagende verdi for  $\exp(-0.00113P \text{ atm}^{-1})$ . Det betyr at  $K_p$  må øke ved økende trykk. Dermed øker utbyttet av  $\text{NH}_3$  med økende trykk.

Konklusjon: Størst utbytte av ammoniakk får vi ved lav temperatur og høyt trykk.

Dette kunne vi også finne fra Le Châteliers prinsipp: Reaksjonen er eksoterm. Det gir økt utbytte ved lav temperatur. Det er flere reaktant-molekyler enn produkt-molekyler. Det gir økt utbytte ved høyt trykk.

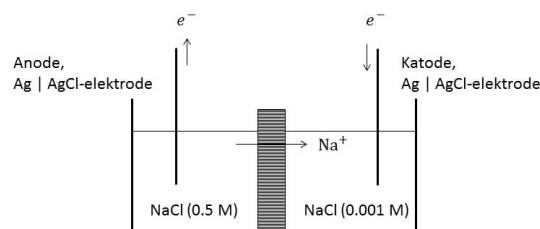
### Oppgave 3

a)

Cellen med cellediagram

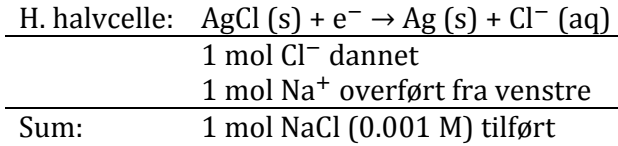
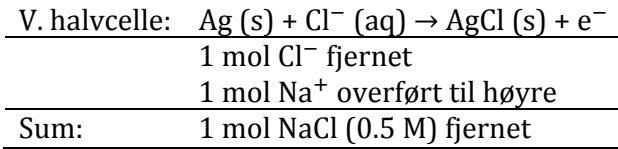


er illustrert i figur 1.



Figur 1. Konsentrasjonscelle med membran som slipper bare kationer gjennom.

Massebalanse, basis 1 mol elektroner overført i ytre krets,  $t_+ = 1.0$ :



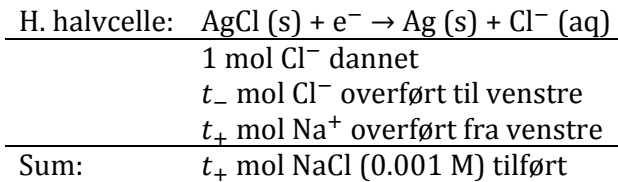
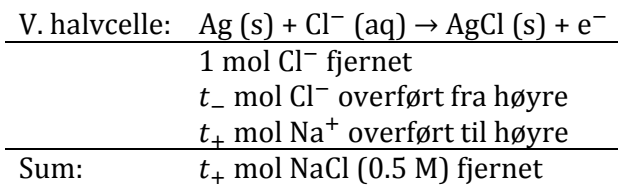
Total cellereaksjon:  $\text{NaCl (0.5 M)} \rightarrow \text{NaCl (0.001 M)}$

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

$$\begin{aligned} \underline{\underline{E_2}} &= 0 - \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{a_{\text{NaCl},0.001 \text{ M}}}{a_{\text{NaCl},0.5 \text{ M}}} \right) = 0 - \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{c_{\text{Na}^+,0.001 \text{ M}} \times c_{\text{Cl}^-,0.001 \text{ M}} \times \gamma_{\pm}^2}{c_{\text{Na}^+,0.5 \text{ M}} \times c_{\text{Cl}^-,0.5 \text{ M}} \times \gamma_{\pm}^2} \right) \\ &= - \frac{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 300 \text{ K}}{96485 \text{ C mol}^{-1}} \times \ln \left( \frac{0.001}{0.5} \right)^2 = \underline{\underline{0.32 \text{ V}}} \end{aligned}$$

b)

Med en saltbro der både kationer og anioner slipper gjennom blir massebalansen



Total cellereaksjon:  $t_+$  mol NaCl (0.5 M)  $\rightarrow$   $t_+$  mol NaCl (0.001 M) med  $t_+ = 0.45$ . Det gir

$$\begin{aligned} \underline{\underline{E_2}} &= 0 - \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{a_{\text{NaCl},0.001 \text{ M}}}{a_{\text{NaCl},0.5 \text{ M}}} \right)^{0.45} = - \frac{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 300 \text{ K}}{96485 \text{ C mol}^{-1}} \times 0.45 \times \ln \left( \frac{0.001}{0.5} \right)^2 \\ &= \underline{\underline{0.14 \text{ V}}} \end{aligned}$$

c)

Forskjellen i konsentrasjon mellom saltvann og brakkevann kan utnyttes i et annet membranlegg basert på osmose. Membranet må være slik at bare vann slipper gjennom, ikke salt. Forskjellen i saltkonsentrasjon (egentlig forskjellen i vannets aktivitet) vil drive vann gjennom membranet slik at en trykkforskjell bygges opp over membranet. Denne trykkforskjellen kan brukes til å drive en turbin som kan utføre arbeid.