FY1005/TFY4165 Termisk fysikk. Institutt for fysikk, NTNU. Våren 2013.

Løsningsforslag til øving 11

Oppgave 1

Med de gitte antagelsene blir Clausius-Clapeyrons ligning (med $pV_g = RT$)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_g - V_v)} \simeq \frac{L}{TV_g} = \frac{Lp}{RT^2},$$

som integrert gir (med $L \simeq$ konstant)

$$p = \text{konst} \cdot e^{-L/RT}.$$

Integrasjonskonstanten bestemmes ved at $p = p_0 = 4.58$ mm Hg ved $T = T_0 = 273$ K. Dette gir

$$p = p_0 \exp\left[\frac{L}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right].$$

Løsning mhp T gir, for $p = 760$ mm Hg:

$$T = T_0\left[1 - \frac{RT_0}{L}\ln(p/p_0)\right]^{-1} = 273\left[1 - \frac{8.314 \cdot 273}{40.7 \cdot 10^3}\ln(760/4.58)\right]^{-1} \simeq 382,$$

dvs 382 K, eller 109°C. Grunnen til at beregnet kokepunkt blir for høyt er at fordampningsvarmen L ikke er konstant, men øker med avtagende temperatur.

Oppgave 2

Med antagelsene om konstant fordampningsvarme L, neglisjerbart væskevolum, og at dampen er ideell gass, følger det av Clausius-Clapeyrons ligning at damptrykket blir

$$p = C\exp(-L/RT),$$

der C er en konstant. Med oppgitte data får en ligningene

$$\begin{aligned} p_1 &= C\exp(-L/RT_1) \\ p_2 &= C\exp(-L/RT_2). \end{aligned}$$

Divisjon gir

$$\frac{p_2}{p_1} = \exp\left[\frac{L}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right],$$

som løst mhp L gir

$$L = R\frac{\ln(p_2/p_1)}{1/T_1 - 1/T_2} = 8.314\frac{\ln(12139/4402)}{1/273 - 1/293}\ \text{J/mol} = 33.7\,\text{kJ/mol}.$$

Med $C = p_2\exp(L/RT_2)$ blir damptrykket ved $T = 30°\text{C} = 303$ K:

$$p = p_2\exp\left[\frac{L}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T}\right)\right] = 12139\,\text{Pa}\exp\left[\frac{33.7 \cdot 10^3}{8.314}\left(\frac{1}{293} - \frac{1}{303}\right)\right] = 19.2\ \text{kPa}.$$

Den eksperimentelle verdien ved denne temperaturen er litt mindre, 18676 Pa. Dette henger sammen med at L avtar med økende T, som også påpekt i oppgave 1.

Oppgave 3

Frysepunktnedsettelse for en svak løsning:

$$\Delta T = -\frac{RT^2}{l_s}\, x_s.$$

Her er l_s den molare smeltevarmen til løsningsmiddelet, og x_s er molbrøken til det oppløste stoffet. Atomvektene til C, H og O er hhv 12, 1 og 16, som gir molekylvekter på 62 for etylenglykol og 46 for etanol. Med lik vekt (masse) på tilsatt stoff er det da klart at etanol gir størst molbrøk, og dermed lavest frysepunkt. Vi sjekker derfor om tilsats av 500 g etanol til 4 L vann gir tilstrekkelig beskyttelse mot vinterkulde i Trondheim. Etter tilsatsen er det totale antall mol lik

$$\frac{500}{46} + \frac{4000}{18},$$

slik at

$$x_s = \frac{500/46}{500/46 + 4000/18} = \frac{1}{1 + 4000 \cdot 46/18 \cdot 500} = 0.0466.$$

Vannets molare smeltevarme:

$$l_s = 80\,\mathrm{cal/g} \cdot 18\,\mathrm{g/mol} \cdot 4.184\,\mathrm{J/cal} = 6.0\,\mathrm{kJ/mol}.$$

Dermed:

$$\Delta T = -\frac{8.314 \cdot 273^2}{6.0 \cdot 10^3} \cdot 0.0466 = -4.8\,\mathrm{K}.$$

Dette holder nok ikke gjennom en normal Trondheimsvinter! For større tilsatser blir etter hvert teorien vår for dårlig (dvs hvis x_s ikke lenger kan betraktes som liten), men eksperimentelt viser det seg at ca 30 vektprosent med etanol er nødvendig for å gi et frysepunkt på 19 kuldegrader, og ca 56 vektprosent må til for å gi frysepunkt på 41 kuldegrader. Det burde holde til og med på Tynset og deromkring.

Oppgave 4

a) Sluttvolumet er $V_2 = V_1/4$, der V_1 er startvolumet. Produsert ferskvann er

$$V_1 - V_2 = \frac{3}{4}V_1 = 1\,\mathrm{m}^3,$$

slik at

$$V_1 = \frac{4}{3}\,\mathrm{m}^3.$$

Mengden salt i startvolumet V_1 er bestemt av det osmotiske trykket $\Delta p_0 = 23$ atm via uttrykket

$$\Delta p = n\frac{RT}{V},$$

der n er antall mol oppløst stoff. Dette gir $n = (\Delta p_0 V_1)/RT$. Deretter kan n elimineres slik at for vilkårlig volum blir det osmotiske trykket

$$\Delta p = \Delta p_0\, \frac{V_1}{V}.$$

Det teoretisk minste arbeidet som trengs for å utvinne 1 m^3 (dvs 1 tonn) ferskvann blir dermed

$$\begin{aligned}
W &= -\int_{V_1}^{V_2} \Delta p dV = \Delta p_0 V_1 \int_{V_2}^{V_1} \frac{dV}{V} \\
&= \Delta p_0 V_1 \ln\frac{V_1}{V_2} = \Delta p_0 V_1 \ln 4 \\
&= 23 \cdot 1.013 \cdot 10^5\,\mathrm{Pa} \cdot \frac{4}{3}\,\mathrm{m}^3 \cdot \ln 4 \\
&= 4.3 \cdot 10^6\,\mathrm{J} = 1.2\,\mathrm{kWh}.
\end{aligned}$$

Med kraftprisen 0.80 kr pr kWh blir den teoretiske minsteprisen 96 øre pr tonn ferskvann.

b) Ved vanlig destillasjon må fordampningsvarmen for vann, $L = 540$ cal/g $= 40.7$ kJ/mol, tilføres. Uten bruk av varmevekslere må også vannet varmes opp ca 80 grader (fra 20°C til 100°C) ved tilførsel av energi. Dette gir i så fall en total energitilførsel

$$Q \simeq (540 + 80 \cdot 4/3)\,\mathrm{cal/g} = 647 \cdot 4.184\,\mathrm{J/g} = 2.7 \cdot 10^9\ \mathrm{J/tonn} \simeq 750\,\mathrm{kWh/tonn}.$$

Dette vil gi en pris på 600 kr pr tonn ferskvann.

c) Effekten som kan tas ut blir

$$P = \Delta p \cdot Q = (\Delta p_0 - \Delta p_t)Q = (\Delta p_0 - \lambda Q)Q.$$

Konstanten λ bestemmes av at $\Delta p_0 = \lambda Q_0$, dvs

$$\lambda = \frac{\Delta p_0}{Q_0},$$

slik at

$$P = \Delta p_0 \left(1 - \frac{Q}{Q_0}\right) Q = \Delta p_0 Q_0 \left(1 - \frac{Q}{Q_0}\right) \frac{Q}{Q_0}.$$

Maksimal effekt bestemmes ved å derivere og sette lik null:

$$0 = \frac{\partial P}{\partial Q} = \Delta p_0 \left(1 - \frac{2Q}{Q_0}\right),$$

dvs $Q = Q_0/2$. Maksimal effekt blir

$$P_{\mathrm{max}} = \Delta p_0 (1 - 1/2) \cdot Q_0/2 = \Delta p_0 Q_0/4 = 23 \cdot 1.013 \cdot 10^5\,\mathrm{Pa} \cdot 0.125\,\mathrm{m^3/s}/4 = 7.28 \cdot 10^4\,\mathrm{J/s} \simeq 73\,\mathrm{kW}.$$

Oppgave 5

a) Det osmotiske trykket er gitt ved

$$\Delta p = \frac{RT}{V}\,\Delta x,$$

der V er det molare volumet for oppløsningsmiddelet og Δx er molbrøkforskjellen på de to sidene av membranen. (Dette er en enkel generalisering av situasjonen med rent oppløsningsmiddel på den ene siden. Med molbrøker x_1 og x_2 med oppløst stoff på hver side er $\Delta x = |x_2 - x_1|$.) Den maksimale verdien som kan tolereres uten å ødelegge cellemembranen blir derfor

$$\Delta x = \frac{V}{RT}\Delta p = \frac{18 \cdot 10^{-6}}{8.314 \cdot 310} \cdot \frac{5}{760} \cdot 1.013 \cdot 10^5 = 4.7 \cdot 10^{-6}.$$

b) Frysepunktnedsettelsen er gitt ved

$$\Delta T = -\frac{RT^2}{L} x.$$

Oppløst molbrøk blir følgelig

$$x = -\frac{L}{RT^2}\Delta T = \frac{6.0 \cdot 10^3}{8.314 \cdot 273^2} \cdot 0.535 = 5.2 \cdot 10^{-3},$$

der smeltevarmen er $L \simeq 80$ cal/g $= 80 \cdot 4.184 \cdot 18$ J/mol $\simeq 6.0$ kJ/mol. Maksimal relativ endring som kan tåles:

$$\frac{\Delta x}{x} = \frac{4.7 \cdot 10^{-6}}{5.2 \cdot 10^{-3}} \simeq 0.9 \cdot 10^{-3} \simeq 0.1\%.$$

Ved injeksjon i blodomløpet tilsettes en passelig mengde koksalt slik at molbrøken blir fysiologisk riktig (en såkalt isotonisk løsning). Finjustering skjer ved at blodcellene kan avgi eller oppta noe vann, dvs endre volum, uten å sprekke.