

TFY4165 Termisk fysikk. Institutt for fysikk, NTNU.

Løsningsforslag til øving 9

Oppgave 1

Van der Waals tilstandsligning

a) Vi har $a = 27RbT_c/8$ som innsatt i uttrykket for p_c gir $p_c = RT_c/8b$, dvs $b = RT_c/8p_c$. Dette kan vi sette inn i uttrykket for a , slik at $a = 27R^2T_c^2/64p_c$.

Den dimensjonsløse kombinasjonen RT_c/p_cV_c har verdien $R(8a/27Rb)/(a/27b^2)3b = 8/3$.

b) Innsetting av $p = p_r p_c = p_r \cdot RT_c/8b$, $T = T_r T_c$ og $V = V_r V_c = V_r \cdot 3b$ i tilstandsligningen gir

$$(p_r \cdot RT_c/8b + a/(V_r^2 \cdot 9b^2))(V_r \cdot 3b - b) = RT_r T_c.$$

Her kan vi på venstre side trekke ut faktoren $RT_c/8b$ fra første faktor og b fra andre faktor, forkorte bort RT_c og gange med 8 på begge sider, og til slutt ende opp med

$$(p_r + 3/V_r^2)(3V_r - 1) = 8T_r,$$

i det vi innser at $(a/9b^2) \cdot (8b/RT_c) = 3$.

c) For 1,1,1,2-tetrafluoretan (R134a), med kritisk temperatur og trykk hhv 374 K og 4060 kPa, parametriseres de to koeffisientene i van der Waals tilstandsligning til verdiene

$$a = 27 \cdot 8.314^2 \cdot 374^2 / 64 \cdot 4060000 = 1.00466 \quad , \quad b = 8.314 \cdot 374 / 8 \cdot 4060000 = 9.5734 \cdot 10^{-5}.$$

Her har vi brukt utelukkende SI-enheter, slik at enhet for a blir Pa m⁶, eventuelt N m⁴, og enhet for b blir m³. Den dimensjonsløse kombinasjonen RT_c/p_cV_c har eksperimentelt verdien 3.87 for R134a. Dette er noe høyere enn verdien 8/3, som forventes fra van der Waals tilstandsligning. (Andre velkjente gasser har også verdier som overstiger 8/3, f.eks He med 3.06, H₂ med 3.27 og H₂O med 4.30.) Van der Waals tilstandsligning er *kvalitativt* men som regel ikke *kvantitativt* riktig for reelle fluider.

Oppgave 2

Frysepunktnedsettelse for en svak løsning:

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

Her er l_s den molare smeltevarmen til løsemiddelet, 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:

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

Dermed:

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

Dette holder nok ikke gjennom en normal Trondheims vinter! 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 3

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

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

slik at

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

Mengden salt i startvolumet V_1 er bestemt av det osmotiske trykket $\Delta p_0 = 23 \text{ atm}$ 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

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

Med kraftprisen 1.60 kr pr kWh blir den teoretiske minsteprisen 192 øre pr tonn ferskvann.

b) Ved vanlig destillasjon må fordampningsvarmen for vann, $L = 540 \text{ cal/g} = 40.7 \text{ kJ/mol}$, 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

$$Q \simeq (540 + 80) \text{ cal/g} = 620 \cdot 4.184 \text{ J/g} = 2.6 \cdot 10^9 \text{ J/tonn} \simeq 720 \text{ kWh/tonn}.$$

Dette vil gi en pris på 1152 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

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

Oppgave 4

a) Det osmotiske trykket er gitt ved

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

der V er det molare volumet for løsemiddelet og Δx er molbrøkforskjellen på de to sidene av membranen. (Dette er en enkel generalisering av situasjonen med rent løsemiddel på den ene siden. Med molbrøker x_1 og x_2 med løst 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 følgende

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

der smeltevarmen er $L \simeq 80 \text{ cal/g} = 80 \cdot 4.184 \cdot 18 \text{ J/mol} \simeq 6.0 \text{ kJ/mol}$. 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.