KJ1042 Grunnleggende termodynamikk med laboratorium. Eksamen vår 2011 Løsninger

Oppgave 1

a)

Gibbs energi for et system er definert som

$$G = H - TS$$

og entalpien er definert som

$$H = U + PV$$

Det gir

$$G = U + PV - TS$$

En liten endring i systemets tilstand gir en endring i Gibbs energi:

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT (1.1)$$

Termodynamikkens første lov gir:

$$dU = dw + dq (1.2)$$

Siden alle de variable i lign. (1.1) (deriblant U) er tilstandsfunksjoner, kan vi velge å betrakte en reversibel prosess for å knytte lign (1.2) til lign. (1.1)

$$dU = dU_{rev} = dw_{rev} + dq_{rev} = -PdV + TdS$$

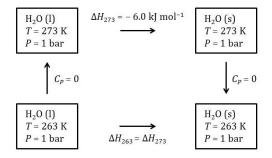
Det gir:

$$\underline{\underline{dG}} = -PdV + TdS + PdV + VdP - TdS - SdT = \underline{VdP - SdT}$$

som skulle vises.

b)

Situasjonen er som vist i figur 1. Smeltevarmen for vann finnes i SI: $\Delta_{\rm fus}H=6.0~{\rm kJ~mol^{-1}}$. Frysingen vist i figur 1 er den motsatte av smelting, slik at fortegnet er endret. Det er gitt i oppgaven at varmekapasiteten skal neglisjeres. Det gir at smeltevarmen og entropiendringen ved frysing antas å være de samme ved 263 K som for den reversible prosessen ved 273 K. Entropiendringen ved 273 K kan vi finne fra ΔH siden den prosessen er reversibel:



Figur 1. Oppdeling av den irreversible frysingen av vann ved 263 K i tre reversible prosesser; oppvarming av vann fra 263 K til 273 K, reversibel frysing av vann ved 273 K og nedkjøling av is fra 273 K til 263 K.

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{-6000 \text{ J mol}^{-1}}{273 \text{ K}} = -22.0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Alternativt kan vi finne ΔS fra SI:

$$\Delta S = S(s) - S(l) = (41 - 70) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = -29 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

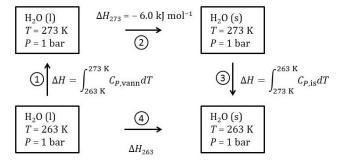
Forskjellen skyldes unøyaktighet i den tabulerte verdien for ΔH som vi har brukt og at den tabulerte verdien for H_2O (l) ikke gjelder for O °C, men for O °C.

Vi kan nå finne ΔG ved 263 K:

$$\frac{\Delta G_{263}}{=} = \Delta H_{263} - 263 \text{ K} \times \Delta S_{263} = \Delta H_{273} - 263 \text{ K} \times \Delta S_{273}$$

$$= -6000 \text{ J mol}^{-1} + 263 \text{ K} \times 22.0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = -210 \text{ J mol}^{-1}$$

Vi kunne fått mer realistiske data hvis vi hadde tatt hensyn til varmekapasitetene for vann og is mellom 263 K og 273 K (se figur 2). Vi skal derfor gjennomføre beregningen med tabulerte varmekapasiteter for vann og is for å se effekten (dette vil ikke være en nødvendig del av besvarelsen, men er tatt med her for illustrasjonens skyld). Vi antar at varmekapasitetene er konstante i de aktuelle temperaturintervallene.



Figur 2. Samme som figur 1, men med hensyn til effektene av varmekapasitetene for vann og is.

Fra SI finner vi:

$$C_{P,is} = 39 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ og } C_{P,vann} = 75 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Vi erstatter den ønskede prosessen (4) med en reversibel prosess som består av tre delprosesser (1-3). For hver av delprosessene og den irreversible prosessen (4) finner vi:

$$\Delta H_1 = \int_{263 \text{ K}}^{273 \text{ K}} C_P(l) dT = 75 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times (273 - 263) \text{ K}) = 750 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta H_2 = -6000 \, \text{J mol}^{-1}$$

$$\Delta H_3 = \int_{273 \text{ K}}^{263 \text{ K}} C_P(s) dT = 39 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times (263 - 273) \text{ K}) = -390 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta H_4 = (750 - 6000 - 390) \text{ J mol}^{-1} = -5640 \text{ J mol}^{-1}$$

Samme beregning kan gjennomføres for ΔS :

$$\Delta S_1 = \int_{263 \text{ K}}^{273 \text{ K}} \frac{C_P(l)}{T} dT = 75 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times \ln \left(\frac{273 \text{ K}}{263 \text{ K}} \right) = 2.80 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = -\frac{6000 \text{ J mol}^{-1}}{273 \text{ K}} = -21.98 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta S_3 = \int_{273 \text{ K}}^{263 \text{ K}} \frac{C_P(\text{s})}{T} dT = 39 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times \ln\left(\frac{263 \text{ K}}{273 \text{ K}}\right) = -1.46 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta S_4 = (2.80 - 21.98 - 1.46) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = -20.64 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Ved 263 K finner vi med disse verdiene:

$$\underline{\Delta G_{263}} = -5640 \text{ J mol}^{-1} + 263 \text{ K} \times 20.64 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = -211 \text{ J mol}^{-1}$$

Feilen ved å neglisjere varmekapasitetene var altså liten veldig stor.

En alternativ beregning, som oppg. a) legger opp til, men som er noe vanskeligere, er basert på

$$\Delta G = -\int S(T)dT$$

ved konstant trykk. Vi kan normalt ikke anta at entropien er uavhengig av temperaturen, så vi skal først finne S som funksjon av T for delprosessene 1 og 3. (Delprosess 2 er en likevekt med $\Delta G = 0$.) Vi velger samme standard tilstand for vann og is som i SI, dvs. 298 K for vann og 273 K for is med verdier

$$S_{273}^{\circ}(s) = 41 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ og } S_{298}^{\circ}(l) = 70 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Ved en gitt temperatur T er

$$S(T) = S^{\circ} + C_P \int_{T^{\circ}}^{T} \frac{dT}{T} = S^{\circ} - C_P \ln T^{\circ} + C_P \ln T$$

der S° og T° refererer til en gitt temperatur der S er kjent (298 K for vann og 273 K for is). For å finne endring i G fra temperatur T_1 til T_2 må vi integrere S(T) (integralet $\int \ln T \, dT$ er $T \ln T - T$):

$$\Delta G = -\int_{T_1}^{T_2} (S^\circ - C_P \ln T^\circ + C_P \ln T) dT = -(S^\circ - C_P \ln T^\circ) \int_{T_1}^{T_2} dT - C_P \int_{T_1}^{T_2} \ln T dT$$

$$= -(S^\circ - C_P \ln T^\circ) \Delta T - C_P [(T_2 \ln T_2 - T_2) - (T_1 \ln T_1 - T_1)]$$

$$= -(S^\circ - C_P \ln T^\circ - C_P) \Delta T - C_P (T_2 \ln T_2 - T_1 \ln T_1)$$

$$\det \Delta T = T_2 - T_1. \text{ Dersom } C_P = 0, \text{ er}$$

$$\Delta G_1 = -70 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 10 \text{ K} = -700 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta G_3 = -41 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times (-10 \text{ K}) = -410 \text{ J mol}^{-1}$$

og

$$\Delta G_4 = (-700 + 0 + 410) \,\mathrm{J \, mol^{-1}} = -290 \,\mathrm{J \, mol^{-1}}$$

Hvis vi bruker tabulerte verdier for C_P , finner vi

$$\Delta G_1 = -(70-75 \ln 298-75) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 10 \text{ K} - 75 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times (273 \ln 273-263 \ln 263) \text{ K}$$

$$= (4322 - 4943) \text{ J mol}^{-1} = -621 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta G_3 = -(41 - 39 \ln 273 - 39) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times (-10 \text{ K}) - 39 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times (263 \ln 263 - 273 \ln 273) \text{ K}$$

$$= (-2167 + 2570) \text{ J mol}^{-1} = 403 \text{ J mol}^{-1}$$

og

$$\Delta G_4 = (-621 + 0 + 403) \text{ J mol}^{-1} = -218 \text{ J mol}^{-1}$$

c)

For et en-komponent system er kjemisk potensial lik molar Gibbs energi:

$$\mu = G_{\rm m}$$

Endring i kjemisk potensial fra én tilstand til en annen med samme temperatur er derfor gitt av

$$d\mu = dG_{\rm m} = V_{\rm m}dP - S_{\rm m}dT = V_{\rm m}dP \tag{1.3}$$

For en ideell gass er det molare volumet

$$V_{\rm m} = \frac{RT}{P}$$

som innsatt i lign (1.3) gir på integrert form fra en standard tilstand til en aktuell tilstand:

$$\underline{\underline{\mu - \mu^{\circ}}} = \int_{\text{standard tilstand}}^{\text{aktuell tilstand}} d\mu = \int_{P^{\circ}}^{P} V_{\text{m}} dP = RT \int_{P^{\circ}}^{P} \frac{dP}{P} \underline{\underline{=RT \ln \frac{P}{P^{\circ}}}} \tag{1.4}$$

 $der P^{\circ}$ er standard trykk.

Damptrykket av vann ved 263 K er lavt, og dampen kan regnes som ideell gass. Vi velger is ved 263 K som standard tilstand her. Hvis damp i likevekt med is i denne tilstanden har trykk 1.95 torr, må damp i likevekt med vann ved samme temperatur være gitt av lign. (1.4), der

$$\mu - \mu^{\circ} = -\Delta G_{\text{m,263}}$$

fra oppg. b). Det gir

$$\ln \frac{P}{P^{\circ}} = \frac{210 \text{ J mol}^{-1}}{RT} = \frac{210 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 263 \text{ K}} = 0.096$$

$$\underline{\underline{P}} = P^{\circ} e^{0.096} = 1.95 \text{ torr} \times e^{0.096} = 2.15 \text{ torr}$$

d)

Siden vi ser bort fra systemets varmekapasitet, skjer det ingen entropiendring ved oppvarming av vann fra 263 K til 273 K, eller ved nedkjøling av is fra 273 K til 263 K. Systemets entropiendring må derfor være gitt ev entropiendringen ved 273 K, som vi beregnet i b) til å være $-22.0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Omgivelsene får overført en varmemengde 6000 J mol^{-1} ved 263 K, som gir en entropiøkning i omgivelsene på

$$\frac{6000 \text{ J mol}^{-1}}{263 \text{ K}} = 22.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Samlet entropiendring i system og omgivelser er derfor

$$\underline{\underline{\Delta S}} = (22.8 - 22.0) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \underline{\underline{= 0.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}}$$

e)

Reaksjonen er

$$H_2O(l, 263 \text{ K}) \rightarrow x \text{ mol } H_2O(s, 263 \text{ K}) + (1-x) \text{ mol } H_2O(l, 273 \text{ K})$$

Det er altså ikke likevekt mellom is og vann i slutt-tilstanden (ikke samme temperatur). Her er $1 \text{ mol } H_2O$ valgt som basis.

NB! Denne oppgaven er ikke godt formulert. Det er ikke tenkelig at en i slutt-tilstanden skulle ha noe is ved 263 K flytende i vann ved 273 K. Det vil i så fall ikke være en termodynamisk stabil tilstand. Vi skal derfor først regne på oppgaven slik den er oppgitt og deretter anta en stabil slutt-tilstand.

Når vannet fryser, vil det frigi entalpi (smeltevarme). Systemet består etter hvert av noe is og noe vann. Det er ikke gitt i oppgaven at beholderen har konstant volum, så vi antar at trykket er konstant lik 1 bar. I et isolert system vil all frigitt entalpi gå med til å varme opp systemet (i dette tilfellet bare vannet).

Siden vi opererer med tilstandsfunksjoner, kan vi konstruere en prosess som har samme start- og slutt-tilstand og som vi kan regne på:

Start: 1 mol vann ved 263 K

Slutt: x mol is ved 263 K og (1 - x) mol vann ved 273 K

Konstruert prosess kan være:

- 1. oppvarming av 1 mol vann fra 263 K til 273 K
- 2. frysing av x mol vann til is ved 273 K
- 3. nedkjøling av x mol is fra 273 K til 263 K

For delprosess 1 endres systemets entalpi med

$$\Delta H_1 = 1 \text{ mol} \times C_{P,\text{vann}} \times \Delta T = 1 \text{ mol} \times 75 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 10 \text{ K} = 750 \text{ J}$$

For delprosess 2 endres systemets entalpi med:

$$\Delta H_2 = x \text{ mol} \times (-6000 \text{ J mol}^{-1}) = -x \times 6000 \text{ J}$$

For delprosess 3 endres systemets entalpi med:

$$\Delta H_3 = x \text{ mol} \times C_{P,\text{is}} \times \Delta T = x \text{ mol} \times 39 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times (-10 \text{ K}) = -x \times 390 \text{ J}$$

Siden systemet er isolert og har konstant trykk må entalpiinnholdet være konstant, dvs. at frigitt varme ved frysing og nedkjøling må være lik opptatt varme ved oppvarming:

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 0$$

$$750 \text{ J} - x \times 6000 \text{ J} - x \times 390 \text{ J} = 0 \text{ J}$$

$$\underline{x} = \frac{750 \text{ J}}{6390 \text{ J}} = \frac{0.12}{6390 \text{ J}}$$

En alternativ måte å løse oppgaven på er å velge andre delprosesser:

- 4. frysing av x mol vann til is ved 263 K
- 5. oppvarming av (1 x) mol vann fra 263 K til 273 K

Vi trenger da ΔH for frysing av vann ved 263 K, som ble bestemt i b):

$$\Delta H_{263} = -5640 \,\mathrm{J} \,\mathrm{mol}^{-1}$$

Med denne verdien i delprosess 4 finner vi følgende entalpibalanse (frigitt varme ved frysing av x mol vann ved 263 K = opptatt varme ved oppvarming av (1 - x) mol vann fra 263 K til 273 K):

$$x \text{ mol} \times 5640 \text{ J mol}^{-1} = (1 - x) \text{ mol} \times 75 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 10 \text{ K}$$

$$\underline{x} = \frac{750 \text{ J}}{(5640 + 750) \text{ J}} = \frac{750 \text{ J}}{6390 \text{ J}} = \frac{0.117}{6390 \text{ J}}$$

Som nevnt er det ikke termisk likevekt mellom is og vann i den spesifiserte slutttilstanden. Det er derfor ikke en termodynamisk stabil tilstand. Likevekt vil være innstilt når det normale smeltepunktet for is er nådd, dvs 273 K for begge faser (det normale smeltepunktet gjelder ved trykk 1 bar). Betraktningen er da:

- 1. oppvarming av 1 mol vann fra 263 K til 273 K
- 2. frysing av x mol vann til is ved 273 K

som gir følgende entalpibalanse:

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$$

$$750 \, J - x \times 6000 \, J = 0$$

$$\underline{x} = \frac{750 \text{ J}}{6000 \text{ J}} = 0.125$$

Entropiendringen må beregnes for termodynamisk stabile start- og slutt-tilstander. Siden systemet er isolert, skjer det ingen entropiendring i omgivelsene. For endringen i systemet kan vi betrakte de reversible delprosessene 1 og 2:

$$\Delta S_1 = 1 \text{ mol} \times \int_{263 \text{ K}}^{273 \text{ K}} \frac{C_{P,\text{vann}}}{T} dT = 1 \text{ mol} \times 75 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \ln \frac{273 \text{ K}}{263 \text{ K}} = 2.80 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = 0.125 \text{ mol} \times \frac{-6000 \text{ J mol}^{-1}}{273 \text{ K}} = -2.75 \text{ J K}^{-1}$$

I sum er det:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = (2.80 - 2.75) \text{ J K}^{-1} = 0.05 \text{ J K}^{-1}$$

NB! Dette svaret er i praksis lik null. Den smeltevarmen ved 273 K som er angitt i SI gir en for stor usikkerhet i ΔS_2 til at vi kan angi ΔS som signifikant forskjellig fra null. Siden prosessen er irreversibel, bør vi imidlertid vente at $\Delta S > 0$.

Oppgave 2

Gitt i oppgaven:

(I) 0.5 mol KNO₃ (s) + 10 mol H₂O (l)
$$\rightarrow$$
 KNO₃ (aq, c) $\Delta_{\text{mix}}H^{\text{I}} = 33.3 \text{ kJ}$
(II) dn₂ mol KNO₃ (s) + 10 mol H₂O (l) \rightarrow KNO₃ (aq, c \approx 0) $\Delta_{\text{mix}}H^{\text{II}} = 70.7 \text{ kJ pr. mol KNO3}$

Sammenhengen mellom blandingsentalpien og de partielle molare blandingsentalpiene er:

$$\Delta_{\min} H = \Delta_{\min} H_1 n_1 + \Delta_{\min} H_2 n_2 \tag{2.1}$$

for det antall mol $(n_1 + n_2)$ blandingen gjelder. Her setter vi H_2O som komponent 1 og KNO $_3$ som komponent 2.

a)

Det er gitt i oppgaven at

$$\underline{\underline{\Delta_{\text{mix}} H_2^{\text{I}}}} = \left(\frac{\partial \Delta_{\text{mix}} H^{\text{I}}}{\partial n_2}\right)_{n_1} = \underline{63.6 \text{ kJ pr. mol KNO}_3}$$

Starttilstanden for KNO₃ er at rent KNO₃ (s) blandes i rent vann, dvs. at de rene stoffene er referanser. For å beregne $\Delta_{mix}H_1^I$ bruker vi lign. (2.1):

$$\Delta_{\rm mix} H^{\rm I} = 33.3~{\rm kJ} = \Delta_{\rm mix} H_1^{\rm I} \times 10~{\rm mol}~{\rm H_2O} + 63.6~{\rm kJ}~{\rm pr.\,mol}~{\rm KNO_3} \times 0.5~{\rm mol}~{\rm KNO_3}$$

$$\therefore \underline{\underline{\Delta_{\text{mix}} H_1^{\text{I}}}} = \frac{33.3 \text{ kJ} - 63.6 \times 0.5 \text{ kJ}}{10 \text{ mol H}_2 \text{O}} = \underline{\underline{0.15 \text{ kJ pr. mol H}_2 \text{O}}}$$

For å bruke uendelig fortynning som referanse for KNO₃, må vi tenke oss at starttilstanden er uendelig fortynning og at vann fjernes inntil ønsket konsentrasjon. For å bruke de data som er oppgitt, tenker vi oss en sammensatt prosess:

$$KNO_3$$
 (aq, $c \approx 0$) $\rightarrow KNO_3$ (s) $\rightarrow KNO_3$ (aq, c)

der første trinn er motsatt av prosess II og andre trinn er prosess I. ΔH_2 for den sammensatte prosessen er

$$\Delta H_2 = -\Delta_{\text{mix}} H_2^{\text{II}} + \Delta_{\text{mix}} H_2^{\text{I}}$$

Verdien av $\Delta_{\text{mix}}H_2^{\text{II}}$ er den oppgitte verdien for prosess II. Det gir

$$\underline{\underline{\Delta H_2}} = -70.7 \text{ kJ pr. mol KNO3} + 63.6 \text{ kJ pr. mol KNO}_3 = -7.1 \text{ kJ pr. mol KNO}_3$$

Vann er i samme tilstand ved uendelig fortynning og rent vann, slik at

$$\underline{\Delta H_1 = \Delta_{\text{mix}} H_1^{\text{I}} = 0.15 \text{ kJ pr. mol } H_2 O}$$

b)

Prosessen her er

(III) KNO₃ (aq, c) +
$$n_1$$
 H₂O (l) \rightarrow KNO₃ (aq, $c \approx 0$) $\Delta H^{\text{III}} = ?$

der n_1 er stor. Prosessen kan gjennomføres ved at blandingsprosess I snus og prosess II skaleres opp til 0.5 mol KNO₃ og store mengder H₂O. Vi må ta hensyn til at $\Delta_{\text{mix}}H^{\text{II}}$ er angitt pr. mol KNO₃ og at det her er snakk om fortynning av en løsning som inneholder 0.5 mol KNO₃.

(I) KNO₃ (aq, c)
$$\rightarrow$$
 0.5 mol KNO₃ (s) + 10 mol H₂O (l) $\Delta H = -33.3$ kJ (pr. 0.5 mol KNO₃) (II) 0.5 mol KNO₃ (s) + n_1 H₂O (l) \rightarrow KNO₃ (aq, $c\approx$ 0) $\Delta_{\text{mix}}H^{\text{II}} = 70.7$ kJ pr. mol KNO₃

 $der n_1 >> 10 mol. Det gir$

$$\underline{\underline{\Delta H^{\text{III}}}} = 70.7 \text{ kJ pr. mol KNO}_3 \times 0.5 \text{ mol KNO}_3 - 33.3 \text{ kJ} = \underline{2.05 \text{ kJ}}$$

Oppgave 3

Cellediagrammet er:

$$Pt(s) \mid H_2(g) \mid CH_3NH_2(EtOH) \mid CH_3NH_3Cl(EtOH, mettet) \mid AgCl(s) \mid Ag(s)$$

Kommentar:

Vi antar at det er likevekt mellom CH₃NH₂ løst i etanol og CH₃NH₂ i gassfase, slik at aktiviteten i væskefasen er gitt av fugasiteten i gassfase. Videre antar vi at fugasiteten er

lik partialtrykket fordi trykket er lavt. Metylammoniumklorid er i mettet løsning i likevekt med fast fase som har aktivitet lik 1. Det betyr at aktiviteten av metylammoniumklorid er lik 1. Metylammoniumklorid dissosierer slik:

$$CH_3NH_3Cl(s) \rightleftharpoons CH_3NH_3^+(EtOH) + Cl^-(EtOH)$$
 (3.1)

I tillegg inngår følgende likevekter:

$$CH_3NH_3^+$$
 (EtOH) $\rightleftarrows CH_3NH_2$ (EtOH) + H⁺ (EtOH) (3.2)
 CH_3NH_2 (EtOH) $\rightleftarrows CH_3NH_2$ (g)
 $AgCl(s) \rightleftarrows Ag^+$ (EtOH) + Cl^- (EtOH)

a)

Elektrodereaksjoner:

Anoden:
$$H_2(g) \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$$

Ved katoden skjer reduksjon av sølv: AgCl (s) + $e^- \rightarrow$ Ag (s) + Cl⁻ (EtOH), men i tillegg innstilles de kjemiske likevektene (3.1) og (3.2) som til sammen gir katodereaksjonen

$$\begin{split} & \operatorname{AgCl}\left(s\right) + e^{-} \to \operatorname{Ag}\left(s\right) + \operatorname{Cl^{-}}\left(\operatorname{EtOH}\right) \\ & \operatorname{CH_{3}NH_{3}^{+}}\left(\operatorname{EtOH}\right) + \operatorname{Cl^{-}}\left(\operatorname{EtOH}\right) \rightleftarrows \operatorname{CH_{3}NH_{3}Cl}\left(s\right) \\ & \operatorname{CH_{3}NH_{2}}\left(\operatorname{EtOH}\right) + \operatorname{H^{+}}\left(\operatorname{EtOH}\right) \rightleftarrows \operatorname{CH_{3}NH_{3}^{+}}\left(\operatorname{EtOH}\right) \\ & \operatorname{AgCl}\left(s\right) + \operatorname{CH_{3}NH_{2}}\left(\operatorname{EtOH}\right) + \operatorname{H^{+}}\left(\operatorname{EtOH}\right) + e^{-} \to \operatorname{Ag}\left(s\right) + \operatorname{CH_{3}NH_{3}Cl}\left(s\right) \end{split}$$

Balansert cellereaksjon er:

$$H_2(g) + 2 \text{ AgCl }(s) + 2 \text{ CH}_3 \text{NH}_2(\text{EtOH}) \rightarrow 2 \text{ Ag }(s) + 2 \text{ CH}_3 \text{NH}_3 \text{Cl }(s)$$

Cellediagram:

$$Pt(s)|H_2(g)|CH_3NH_2(EtOH), CH_3NH_3Cl(EtOH, sat)|AgCl(s)|Ag(s)$$

b)

Vi kan først beregne ΔG fra målt emf:

$$\Delta G = -zFE = -2 \times 96485 \text{ C mol}^{-1} \times 0.697 \text{ V} = -134.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Deretter bruker vi sammenhengen mellom ΔG , ΔG° og reaksjonskvotienten Q:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{1}{a_{\text{CH}_{3}\text{NH}_{2}}^{2} a_{\text{H}_{2}}} = \Delta G^{\circ} - RT \ln \left(a_{\text{CH}_{3}\text{NH}_{2}}^{2} a_{\text{H}_{2}}\right)$$

Som kommentert er aktiviteten av CH₃NH₂ (EtOH) gitt av partialtrykket over løsningen:

$$a_{\text{CH}_3\text{NH}_2} = \frac{f}{f^{\circ}} \approx \frac{P_{\text{CH}_3\text{NH}_2}}{1 \text{ bar}} = 4.15 \times 10^{-3}$$

Aktiviteten av H₂ er på samme måte gitt av partialtrykket:

$$a_{\rm H_2} = \frac{f}{f^{\circ}} \approx \frac{P_{\rm H_2}}{1 \, \rm bar} = 0.893$$

Innsatt gir det:

$$-134,500 \text{ J mol}^{-1} = \Delta G^{\circ} - 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K} \times \ln[(4.15 \times 10^{-3})^{2} \times 0.893]$$

= $\Delta G^{\circ} + 27,500 \text{ J mol}^{-1}$

$$\therefore \ \underline{\Delta G^{\circ}} = -(134,500 + 27,500) \text{ J mol}^{-1} \underline{= -162 \text{ kJ mol}^{-1}}$$