

FY1005/TFY4165 Termisk fysikk. Institutt for fysikk, NTNU. Våren 2015.
Løsningsforslag til øving 11

Oppgave 1

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:

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

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 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 2 a) Vi tilsetter stoff til en del av væsken, men ikke til den andre. Temperaturen holdes konstant. Kjemisk potensial, som avhenger av trykk og temperatur og blandingsforhold, vil da endre seg i den delen av væsken som får tilsatt stoff. Vi antar ideell blanding, slik at $x \ll 1$. Kjemisk potensial i løsemiddelet senkes, slik at den delen av væsken som ikke får tilsatt stoff, får et relativt sett høyere kjemisk potensial. Dette vil da forsøke å presse partikler fra ren væske inn i blandingen med oppløst stoff. Likevekt oppnås når det har bygd seg opp en trykkforskjell i løsemiddelet relativt den rene væsken, som motvirker dette. Da har vi

$$\mu_0(p + \Delta T, T) + k_B T \ln(1 - x) = \mu_0(p, T).$$

Siden vi antar $x \ll 1$, rekkeutvikler vi $\mu_0(p + \Delta T, T)$ rundt (p, T) , og vi bruker at $\ln(1 - x) \approx -x$. Vi får

$$\mu_0(p, T) + \underbrace{\Delta p \left(\frac{\partial \mu_0}{\partial p} \right)_T}_v - k_B T x = \mu_0(p, T).$$

Her er v volumet per partikkel i væsken før tilsetning av stoff. Det molare volumet $V_m = N_A v$, der N_A er Avogadro's tall. Fra ligningen over får vi

$$\Delta p = \frac{k_B T}{v} x = \frac{RT}{V_m} x,$$

som skulle vises.

b) 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 0.80 kr pr kWh blir den teoretiske minsteprisen $96 \text{ øre pr tonn ferskvann}$.

c) 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 $576 \text{ kr pr tonn ferskvann}$.

d) 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 3

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