Εξέταση Φυσικοχημείας Ι στις 9-6-2005

Θέμα 3.

0.5 mol υγρού NaCl (τήγμα) που βρίσκεται στο σημείο τήξεως έρχεται σε επαφή μέσω διαθερμικού τοιχώματος με δεξαμενή νερού θερμοκρασίας 20.0°C. Δίνονται για το NaCl: σημείο τήξεως 800.7°C, ενθαλπία τήξεως 28.16 kJ mol^{-1}, θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση $c_P = A + B\,T$, όπου A = 43.4 J K^{-1} mol^{-1}, B = 0.021 J K^{-2} mol^{-1}.

α) Να υπολογισθεί η ολική μεταβολή της εντροπίας του σύνθετου συστήματος (NaCl + H_2O).

Λύση:

Το σύστημα αποτελείται από 2 υποσυστήματα, NaCl (1) και H_2O (2).

Το 1 πήζει (βήμα 1α) σε θερμοκρασία T_1 και ψύχεται μέχρι T_2 (βήμα 1β), το 2 απορροφά θερμότητα χωρίς να αλλάζει θερμοκρασία, διότι είναι δεξαμενή θερμότητος. Σχηματικά:

(1) NaCl (l), n = 0.5 mol, T_1 = 800.7°C = 1073.85 K → NaCl (s), $T = T_1$ → NaCl (s), T_2 = 20.0°C = 293.15 K και

(2) H_2O (l), $T = T_2 \rightarrow T = T_2$

$\Delta S_{ολικό} = \Delta S_1 + \Delta S_2$

$\Delta S_1 = \Delta S_{1\alpha} + \Delta S_{1\beta}$

$$\Delta S_{1\alpha} = \frac{\Delta H_{1\alpha}}{T_1}$$

$\Delta H_{1\alpha} = n\,(-\Delta h_f)$

Με dP = 0,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T} \Rightarrow dS = \frac{C_P}{T}dT \Rightarrow \Delta S_{1\beta} = \int_1^2 dS = \int_{T_1}^{T_2}\frac{C_P}{T}dT = n\int_{T_1}^{T_2}\frac{A+BT}{T}dT = n\left(A\ln\frac{T_2}{T_1} + B(T_2 - T_1)\right)$$

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H_2}{T_2}$$

Για απομονωμένο σύστημα ΔH = 0 => $\Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$ => $\Delta H_2 = -\Delta H_1$, άρα:

$$\Delta S_2 = -\frac{\Delta H_1}{T_2}$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

$$\text{Για } dP = 0,\ \Delta H_{1\beta} = \int_{T_1}^{T_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT = \int_{T_1}^{T_2} n(A+BT)dT = n\left(A(T_2 - T_1) + \frac{B}{2}\left(T_2^2 - T_1^2\right)\right)$$

Τελικά

$$\Delta S_{ολ} = n\left(-\frac{\Delta h_f}{T_1} + A\ln\frac{T_2}{T_1} + B(T_2 - T_1) - \frac{1}{T_2}\left(-\Delta h_f + A(T_2 - T_1) + \frac{B}{2}\left(T_2^2 - T_1^2\right)\right)\right)$$

$$= 0.5\,\text{mol}\left(-\frac{28.16\text{kJ mol}^{-1}}{1073.15\text{K}} + 43.4\text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}\ln\frac{293.15\text{ K}}{1073.15\text{ K}} + 0.021\text{ J K}^{-2}\text{mol}^{-1}\left(293.15\text{ K} - 1073.15\text{ K}\right)\right)$$

$$+ 0.5\,\text{mol}\left(-\frac{1}{293.15\text{ K}}\left(-28.16\text{kJ mol}^{-1} + 43.4\text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}(T_2 - T_1) + \frac{B}{2}\left(T_2^2 - T_1^2\right)\right)\right) =$$

$$= 0.5\left(-26.22 - 56.35 - 16.39 - \frac{-28160 - 33882 - 11206}{293.15}\right) = 0.5(-98.965 + 249.866) = 75.45\ \mathrm{J\ K^{-1}}$$

β) Να υπολογισθεί η τάση ατμών μίγματος 0.5 mol NaCl και 1 kg H_2O στους 20.0°C.
Η τάση ατμών του H_2O σε θερμοκρασία 20.0°C είναι 2.3388 kPa.

<u>Λύση:</u>

$P = P_1 + P_2$

$P_1 = 0$ (Το NaCl δεν έχει μετρήσιμη τάση ατμών στους 20°C)

$P_2 = P_2^* x_2$ (Νόμος Raoult)

$x_2 = n_2 / (n_1 + n_2)$

$n_1 = 0.5$ mol x 2 = 1, διότι υπάρχουν 2 σωματίδια (Na^+, Cl^-) στο διάλυμα ανά NaCl.

$n_2 = m/M = 1$ kg / 18.016 g mol^{-1} = 55.51 mol

$x_2 = 55.51 / 56.51 = 0.982$

$P = P_2 = P_2^* x_2 = 2.3388$ Pa x 0.982 = 2.297 Pa

Θέμα 4.

Είναι γνωστό ότι ο πάγος λιώνει όταν ασκείται πίεση. Ένας άνθρωπος μάζας 70 kg προσπαθεί να κόψει μια παγοκολώνα πλάτους 10 cm ρίχνοντας όλο του το βάρος του πάνω σε λεπίδα πάχους 0.5 mm και μήκους ίσου με το πλάτος του πάγου. Πόσο χαμηλή μπορεί να είναι η θερμοκρασία του πάγου για να κόψει τον πάγο; Δίνονται η ενθαλπία τήξεως του πάγου 6.01 kJ mol^{-1} και οι πυκνότητες του υγρού (1.000 g cm^{-3}) και του πάγου (0.917 g cm^{-3}).

Λύση:

Το κανονικό σημείο τήξεως του H_2O είναι 0°C, δηλ. όταν η πίεση είναι P_1 = 1 atm.
Ο άνθρωπος θα ασκήσει πρόσθετη πίεση P' = F/A, όπου F είναι το βάρος του, δηλ. F = m g = 70 kg x 9.8 m s^{-2} = 686 N, και A η επιφάνεια επαφής της λεπίδας με τον πάγο, δηλ. A = 10 cm x 0.5 mm = 5 x 10^{-5} m^2. Άρα P' = 1.37 x 10^7 Pa = 137 bar = 135 atm.
Η ζητούμενη θερμοκρασία T_2 είναι το σημείο τήξεως που αντιστοιχεί στην πίεση $P_2 = P_1 + P'$. Η σχέση που συνδέει τις τιμές σημείου τήξεως και ασκούμενης πιέσεως είναι η σχέση Clapeyron: $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h}{T\,\Delta v}$, όπου Δh είναι η μεταβολή της ενθαλπίας ενός γραμμομορίου κατά την τήξη (και λαμβάνεται ως ανεξάρτητη της θερμοκρασίας) και Δv είναι η μεταβολή του όγκου ενός γραμμομορίου κατά την τήξη. Δηλ. $\Delta v = v_l - v_s$

$$= \frac{M}{\rho_l} - \frac{M}{\rho_s} = M\left(\frac{1}{\rho_l} - \frac{1}{\rho_s}\right) = 18.016\frac{g}{mol}\left(\frac{1}{1.000\frac{g}{cm^3}} - \frac{1}{0.917\frac{g}{cm^3}}\right) = -1.631\frac{cm^3}{mol}$$

Από τη σχέση Clapeyron έχουμε:

$$\frac{dT}{T} = \frac{\Delta v}{\Delta h}dP \Rightarrow \int_{T_1}^{T_2}\frac{dT}{T} = \int_{P_1}^{P_2}\frac{\Delta v}{\Delta h}dP \Rightarrow \int_{T_1}^{T_2} d\ln T = \frac{\Delta v}{\Delta h}\int_{P_1}^{P_2} dP \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \ln T - \ln T_1 = \frac{\Delta v}{\Delta h}\left(P_2 - P_1\right) \Rightarrow \ln\frac{T_2}{T_1} = \frac{\Delta v}{\Delta h}P' \Rightarrow T_2 = T_1 e^{\frac{\Delta v}{\Delta h}P'} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow T_2 = 273.15\,\mathrm{K}\exp\left(\frac{-1.631\frac{cm^3}{mol}}{6.01\frac{kJ}{mol}}1.37x10^7\,\mathrm{Pa}\right) = 273.15\,\mathrm{K}\exp\left(\frac{-1.631x\left(10^{-2}\,m\right)^3}{6.01x10^3\,\mathrm{J}}1.37x10^7\,\mathrm{Pa}\right) =$$

$$= 273.15\,\mathrm{K}\exp\left(-3.72x10^{-3}\right) = 273.15\,\mathrm{K}\;x\;0.9963 = 272.14\,\mathrm{K}$$

Επομένως αν η θερμοκρασία του πάγου είναι μεταξύ 0 και –1.01°C, η πίεση που ασκεί ο άνθρωπος είναι αρκετή για να προκαλέσει τήξη. Το πρόβλημα δεν εξετάζει ποιό σώμα θα προσφέρει την απαιτούμενη θερμότητα διότι δεν υπάρχουν αρκετά δεδομένα (διαστάσεις και θερμοχωρητικότητες πάγου και λεπίδας).