

Τμήμα Χημείας
Μάθημα: Φυσικοχημεία Ι
Εξετάσεις: Περίοδος Σεπτεμβρίου 2009-10 (10.9.2010)

Θέμα 2.

A) Εντός δοχείου από αργίλιο μάζης 400 g, θερμοκρασίας 25°C και θερμοχωρητικότητας $c_{P(M)}=0.897$ J/g K, φέρονται 10 g καπρυλικού οξέος ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$) θερμοκρασίας 4°C. Να ευρεθεί η τελική κατάσταση του συστήματος μετά την αποκατάσταση θερμοκής ισορροπίας και η μεταβολή της εντροπίας του συστήματος.

Δίνονται :Για το αργίλιο (A), $\Delta h_{\text{τηξ}} = 397$ J/g, $T_f = 660.3^\circ\text{C}$

Για το καπρυλικό οξύ (K), $\Delta h_{\text{τηξ}} = 148$ J/g, $T_f = 16^\circ\text{C}$, $C_{P(K)}^s = 2.62$ J/g K, $C_{P(K)}^l = 2.28$ J/g K

Λύση:

Σε αυτό το πρόβλημα ένα θερμό στερεό σώμα (m_A, T_A) έρχεται σε επαφή με άλλο ψυχρό στερεό (m_K, T_K) του οποίου το σημείο τήξεως (T_f) βρίσκεται μεταξύ T_A και T_K . Η τελική θερμοκρασία (T_3) θα καθορισθεί από την ανταλλαγή ενθαλπίας (θερμότητας) μεταξύ των 2 σωμάτων, διότι το σύστημα των 2 σωμάτων δεν έχει επαφή με το περιβάλλον και η ολική ενθαλπία παραμένει σταθερή, δηλ. $\Delta H_A + \Delta H_K = 0$.

$$\Delta H_A = \int_{T_A}^{T_3} dH_A = \int_{T_A}^{T_3} m_A c_A dT = m_A c_A (T_3 - T_A)$$

Αν $T_3 < T_f$, παρομοίως με την παραπάνω σχέση $\Delta H_K = m_K c_A^s (T_3 - T_K)$.

Αν $T_3 = T_f$, τότε ένα μέρος του στερεού οξέος (m_K') μπορεί να τακεί, οπότε:

$$\Delta H_K = m_K c_A^s (T_f - T_K) + m_K' \Delta h_{\text{τηξ}}$$

Αν $T_3 > T_f$, θα τακεί όλο το στερεό οξύ και θα θερμανθεί ως υγρό μέχρι την τελική θερμοκρασία:

$$\Delta H_K = m_K c_A^s (T_f - T_K) + m_K \Delta h_{\text{τηξ}} + m_K c_A^l (T_3 - T_f)$$

Για να αποκτήσει το οξύ θερμοκρασία T_f απαιτείται ενθαλπία

$$\Delta H_{K1} = m_K c_A^s (T_f - T_K) = 10 \text{ g} \times 2.62 \text{ J g}^{-1} \text{K}^{-1} \times (16 - 4) \text{ K} = 314.4 \text{ J}$$

Για να φτάσει στην ίδια θερμοκρασία η μεταβολή ενθαλπίας του δοχείου είναι:

$$\Delta H_A = m_A c_A (T_f - T_A) = 400 \text{ g} \times 0.897 \text{ J g}^{-1} \text{K}^{-1} \times (16 - 25) \text{ K} = -3229.2 \text{ J}$$

Συμπεραίνουμε ότι το οξύ θα φτάσει οπωσδήποτε στο σημείο τήξεώς του.

Αν τακεί όλο, θα χρειαστεί επιπλέον $\Delta H_{K2} = m_K \Delta h_{\text{τηξ}} = 10 \text{ g} \times 148 \text{ J g}^{-1} = 1480 \text{ J}$.

Βλέπουμε ότι για τελική θερμοκρασία ίση με το σημείο τήξεως του καπρυλικού οξέος το δοχείο θα προσφέρει πολύ περισσότερη θερμότητα απ' όση χρειάζεται το οξύ για να θερμανθεί ως την T_f και να λιώσει όλο. Άρα η τελική θερμοκρασία είναι υψηλότερη από το σημείο τήξεως του οξέος.

Χρησιμοποιούμε την κατάλληλη σχέση για το ΔH_K , προσθέτουμε το ΔH_A και θέτουμε το άθροισμα ίσο με 0, δηλ.

$$0 = \Delta H_A + \Delta H_K = m_A c_A (T_3 - T_A) + m_K c_A^s (T_f - T_K) + m_K \Delta h_{\text{τηξ}} + m_K c_A^l (T_3 - T_f) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow T_3 = \frac{m_A c_A T_A - m_K c_A^s (T_f - T_K) - m_K \Delta h_{\text{τηξ}} + m_K c_A^l T_f}{m_A c_A + m_K c_A^l}$$

Μπορώ να αντικαταστήσω τα T με απόλυτες θερμοκρασίες και να μην ανησυχώ για την ορθότητα του αποτελέσματος. Μπορώ όμως στην συγκεκριμένη περίπτωση να χρησιμοποιήσω θερμοκρασίες σε °C και να πάρω την αντίστοιχη απάντηση σωστά. Είναι εύκολο να αποδείξουμε ότι είναι επιτρεπτό αυτό, αν θέσουμε όλα τα $T_i = \theta_i + T_0$, όπου $T_0 = 273.15 \text{ K}$.

$$\Rightarrow \theta_3 + T_0 = \frac{m_A c_A (\theta_A + T_0) - m_K c_A^s ((\theta_f + T_0) - (\theta_K + T_0)) - m_K \Delta h_{\text{τηξ}} + m_K c_A^l (\theta_f + T_0)}{m_A c_A + m_K c_A^l} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \theta_3 + T_0 = \frac{m_A c_A \theta_A - m_K c_A^s (\theta_f - \theta_K) - m_K \Delta h_{\text{τηξ}} + m_K c_A^l \theta_f}{m_A c_A + m_K c_A^l} + T_0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \theta_3 = \frac{m_A c_A \theta_A - m_K c_A^s (\theta_f - \theta_K) - m_K \Delta h_{\text{τηξ}} + m_K c_A^l \theta_f}{m_A c_A + m_K c_A^l} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \theta_3 = \frac{400 \text{ g } 0.897 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} 25 \text{ K} - 10 \text{ g } 2.62 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} (16 - 4) \text{ K} - 10 \text{ g } 148 \text{ J g}^{-1} + 10 \text{ g } 2.28 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} 16 \text{ K}}{400 \text{ g } 0.897 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} + 10 \text{ g } 2.28 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \theta_3 = 19.76^\circ \text{C}$$

Ο υπολογισμός της μεταβολής της εντροπίας έχει ανάλογα βήματα.

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_K$$

$$\Delta S_A = \int_{T_A}^{T_3} dS = \int_{T_A}^{T_3} \frac{C_P}{T} dT = \int_{T_A}^{T_3} \frac{m_A c_A}{T} dT = m_A c_A \ln \frac{T_3}{T_A}$$

$$\Delta S_K = \int_{T_K}^{T_f} dS + \frac{\Delta H_{Kf}}{T_f} + \int_{T_f}^{T_3} dS = \int_{T_K}^{T_f} \frac{m_K c_K^s}{T} dT + \frac{m_K \Delta h_{\eta\xi}}{T_f} + \int_{T_f}^{T_3} \frac{m_K c_K^l}{T} dT$$

$$\Delta S_K = m_K \left(c_K^s \ln \frac{T_f}{T_K} + \frac{\Delta h_{\eta\xi}}{T_f} + c_K^l \ln \frac{T_3}{T_f} \right)$$

Με αντικατάσταση έχουμε:

$$\Delta S_A = 400 \text{ g} \times 0.897 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} \times \ln \frac{292.91 \text{ K}}{298.15 \text{ K}} = -6.362 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_K = 10 \text{ g} \times \left(2.62 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} \times \ln \frac{289.15 \text{ K}}{277.15 \text{ K}} + \frac{148 \text{ J g}^{-1}}{289.15 \text{ K}} + 2.28 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} \times \ln \frac{292.91 \text{ K}}{289.15 \text{ K}} \right) = 6.524 \text{ J K}^{-1}$$

Συνεπώς $\Delta S = (-6.362 + 6.524) \text{ J K}^{-1} = 0.162 \text{ J K}^{-1} > 0$ όπως θα έπρεπε για μια μη αντιστρεπτή μεταβολή.

B) Να αποδειχθεί ότι :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = -\frac{1}{C_V} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right]$$

Να υπολογισθεί η τιμή του στην περίπτωση αερίου van der Waals: $\left(P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$ όπου οι παράμετροι a και b γνωστές.

Λύση:

$$\text{Με κυκλική εναλλαγή μεταβλητών: } \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = -\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T}{\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V}, \text{ ενώ από ορισμό: } C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

Από την θεμελιώδη σχέση του U έχουμε:

$$dU = TdS - PdV \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P$$

Από την θεμελιώδη σχέση του F με εφαρμογή του κριτηρίου Euler έχουμε την σχέση Maxwell:

$$dF = -SdT - PdV \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

Αντικαθιστώντας όλες τις σχέσεις στην πρώτη έχουμε:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = -\frac{T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P}{C_V} = -\frac{1}{C_V} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right]$$

Από την εξίσωση van der Waals έχουμε:

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V - nb} \Rightarrow T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P = \frac{nRT}{V - nb} - \left(\frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2} \right) = \frac{an^2}{V^2} \Rightarrow$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = -\frac{1}{C_V} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] = -\frac{1}{C_V} \frac{an^2}{V^2}$$

Θέμα 3.

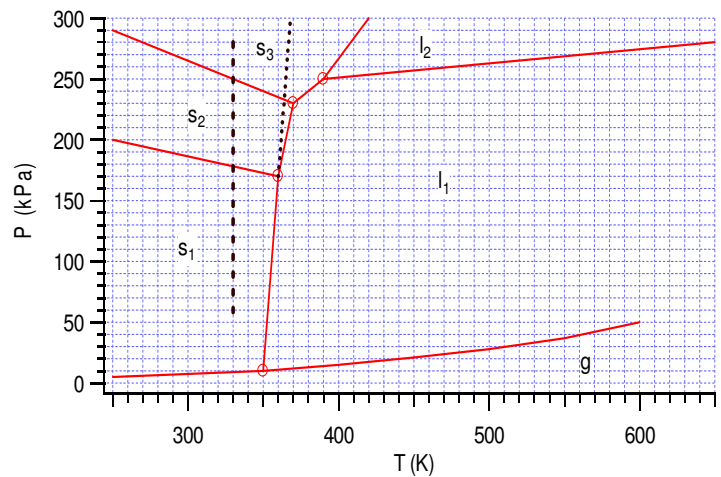
Δίνεται το διάγραμμα φάσεων της ουσίας X.

α) Πόσα τριπλά σημεία διακρίνονται; Να σημειωθούν στο διάγραμμα.

β) Πόσες αλλαγές φάσεως παρατηρούνται κατά την εκτόνωση από 280 kPa σε 50 kPa σε θερμοκρασία 330 K; Να σημειωθεί η διεργασία στο διάγραμμα.

γ) Σε ένα δοχείο βρίσκονται σε ισορροπία οι φάσεις s_1 και l_1 . Αν η θερμοκρασία είναι 370 K, πόση πρέπει να είναι η πίεση;

δ) Ποια φάση έχει μεγαλύτερη πυκνότητα, l_1 ή η l_2 ;



Λύση

α) 4

β) 2

γ) Σύμφωνα με το διάγραμμα φάσεων που δίνεται η ισορροπία μεταξύ των φάσεων αυτών περιορίζεται στις θερμοκρασίες 350 ως 360 K. Άρα δεν μπορούν να συνυπάρξουν σε καμιά πίεση, αν η μετατροπή από s_1 σε s_2 είναι εύκολη. Αν δεν είναι, τότε μπορούμε να προεκτείνουμε την σχεδιασμένη γραμμή ισορροπίας σε υψηλότερες πιέσεις και θερμοκρασίες. Σύμφωνα με αυτά είναι η πιθανή η ζητούμενη ισορροπία σε πίεση 350 kPa.

δ) Η κλίση της καμπύλης ισορροπίας των φάσεων αυτών συνδέεται με άλλα μεγέθη μέσω της σχέσεως Clapeyron:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{\Delta h}{T\Delta v} \quad (1) \text{ όπου οι διαφορές αναφέρονται στις γραμμομοριακές τιμές εντροπίας, ενθαλπίας}$$

και όγκου των δύο φάσεων της ισορροπίας. Κατά την θέρμανση υπό σταθερή πίεση πραγματοποιείται η μετατροπή $l_2 \rightarrow l_1$, δηλ. η μετατροπή αυτή είναι ενδόθερμη, επομένως $h(l_1) > h(l_2)$ ή $\Delta h_{l_2 \rightarrow l_1} > 0$. (2)

Η κλίση της καμπύλης ισορροπίας είναι θετική, δηλ. $\frac{dP}{dT} > 0$. (3)

Ο γραμμομοριακός όγκος μιας φάσεως συνδέεται με την πυκνότητά της με την σχέση ορισμού της:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{nM}{nv} = \frac{M}{v} \quad (4)$$

Από τις σχέσεις (1-3) προκύπτει

$$\Delta v_{l_2 \rightarrow l_1} = v_{l_1} - v_{l_2} > 0 \Rightarrow v_{l_1} > v_{l_2} \Rightarrow \frac{1}{v_{l_1}} < \frac{1}{v_{l_2}} \Rightarrow \frac{M}{v_{l_1}} < \frac{M}{v_{l_2}} \Rightarrow \rho_{l_1} < \rho_{l_2}$$

Άρα η φάση l_2 έχει μεγαλύτερη πυκνότητα από την l_1 .

Θέμα 4.

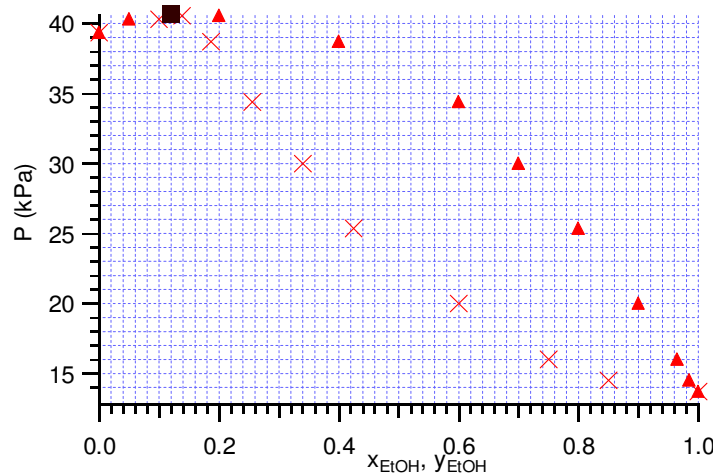
Δίνεται το διάγραμμα τάσεως ατμών συναρτήσεως γραμμομοριακού κλάσματος υγρής και αέριας φάσης αιθανόλης (συστατικό 1) σε μίγματα με χλωροφόρμιο (συστατικό 2) και σε θερμοκρασία 35°C.

α) Ποιο σύμβολο (x ή τρίγωνο) αντιστοιχεί στην υγρή φάση;

β) Να προσδιορισθούν οι τάσεις ατμών των δύο καθαρών συστατικών σε 35°C.

γ) Να εκτιμηθεί η σύνθεση του αζεοτροπικού μίγματος και να σημειωθεί στο διάγραμμα.

δ) Να υπολογισθεί η σταθερά Henry του χλωροφορμίου θεωρώντας ότι ισχύει ο νόμος του Raoult για την αιθανόλη στο κατάλληλο διάστημα τιμών συνθέσεως.



Λύση:

α) τρίγωνο

$$\beta) P_1^* = 13.5 \text{ kPa}, P_2^* = 39.3 \text{ kPa}$$

$$\gamma) x_1 = 0.12$$

$$\delta) \text{Νόμος Henry: } P_2 = H_2 x_2$$

$$\text{Νόμος Raoult: } P_1 = P_1^* x_1$$

$$\text{Νόμος Dalton: } P = P_1 + P_2 = P_1^* x_1 + H_2 x_2 = P_1^* x_1 + H_2 (1 - x_1)$$

$$\text{Άρα: } H_2 = \frac{P - P_1^* x_1}{1 - x_1}$$

Αν γνωρίζουμε ένα σημείο με συντεταγμένες x_1 και P το οποίο να εκπληρώνει τις προϋποθέσεις ισχύος των νόμων Henry και Raoult για τα συστατικά 2 και 1 αντίστοιχα, μπορούμε να υπολογίσουμε την σταθερά Henry του συστατικού 2 σε μίγματα με το συστατικό 1. Οι προϋποθέσεις είναι $x_2 \rightarrow 0$, δηλ. σε τιμές $x_1 \approx 1$. Ως κατάλληλο σημείο παίρνουμε το $x_1 = 0.96$ και $P = 16 \text{ kPa}$. Τότε:

$$H_2 = \frac{P - P_1^* x_1}{1 - x_1} = \frac{16 \text{ kPa} - 13.5 \text{ kPa} \times 0.96}{1 - 0.96} = 76 \text{ kPa}$$

Είναι ενδιαφέρον να παρατηρήσουμε ότι $H_2 > P_2^*$ γεγονός που συμφωνεί την γενική εικόνα που εμφανίζει το σύστημα αιθανόλης – χλωροφορμίου με θετικές αποκλίσεις από τον Νόμο του Raoult.

10/9/2010