

Τμήμα Χημείας

Μάθημα: Φυσικοχημεία Ι

Εξέταση: Περίοδος Ιανουαρίου 2015-16 (15/1/2016)

1. Να υπολογίσετε τον συντελεστή διαστολής και τον ισόθερμο συντελεστή συμπιεστότητας του WF_6 σε 25°C και 1 bar. Δίνονται οι τιμές του δεύτερου συντελεστή virial $B(25^\circ\text{C}) = -719 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ και $B(26^\circ\text{C}) = -715 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Λύση

Η καταστατική εξίσωση virial με ένα συντελεστή είναι $PV = nRT + nB(T)P \Rightarrow V = n\left(\frac{RT}{P} + B(T)\right)$

Ζητούνται $a = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ και $k_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$. Υπολογίζουμε πρώτα τις παραγώγους.

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = n\left(\frac{R}{P} + \frac{dB}{dT}\right) \text{ και } \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{n}{P^2}RT \text{ και αντικαθιστούμε:}$$

$$a = \frac{P}{n(RT + BP)}n\left(\frac{R}{P} + \frac{dB}{dT}\right) = \frac{1}{RT + BP}\left(R + P\frac{dB}{dT}\right) \text{ και}$$

$$k_T = \frac{P}{n(RT + BP)}\frac{n}{P^2}RT = \frac{RT}{RT + BP}\frac{1}{P}$$

Έχουμε αριθμητικές τιμές για όλα τα μεγέθη, εκτός από την παράγωγο του B, αλλά μπορούμε να την υπολογίσουμε αριθμητικά μεταξύ 25 και 26°C .

$$\frac{dB}{dT} \approx \frac{B(T_2) - B(T_1)}{T_2 - T_1} = \frac{-715 - (-719)}{(26 + 273.15) - (25 + 273.15)} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol K}} = 4 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol K}}$$

$$a = \frac{1}{8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298.15 \text{ K} - 719 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \times 10^5 \text{ Pa}} (8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - 10^5 \text{ Pa} \times 4 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) =$$

$$a = 3.29 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

$$k_T = \frac{8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298.15 \text{ K}}{8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298.15 \text{ K} - 719 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \times 10^5 \text{ Pa}} \frac{1}{10^5 \text{ Pa}} = 1.03 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$$

2. Ένα κομμάτι πάγου (10 g, -5°C , $c_p = 2 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$) τοποθετείται σε ποτήρι που περιέχει υγρό νερό (100 g, 20°C , $c_p = 4.2 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Ποια είναι η θερμοκρασία του συστήματος μετά την αποκατάσταση της θερμικής ισορροπίας; Ποια είναι η μεταβολή της εντροπίας του υγρού που υπήρχε αρχικά στο ποτήρι; Δίνεται η ειδική ενθαλπία τήξεως του νερού $\Delta h_f = 333 \text{ J g}^{-1}$.

Λύση

Η τελική θερμοκρασία του συστήματος μπορεί να είναι μικρότερη του σημείου τήξεως του νερού, ίση με αυτό ή μεγαλύτερη. Για να φτάσει ο πάγος στο σημείο τήξεως του χρειάζεται ενθαλπία ΔH_1 , όπου

$$\Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_f} dH = \int_{T_1}^{T_f} m_1 c_p(s) dT = 10 \text{ g} \times 2 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 5 \text{ K} = 100 \text{ J}$$

Για να λιώσει όλος ο πάγος χρειάζεται ενθαλπία ΔH_2 , όπου

$$\Delta H_2 = m \Delta h_f = 10 \text{ g} \times 333 \text{ J g}^{-1} = 3330 \text{ J}$$

Για να ψυχθεί όλο το υγρό μέχρι το σημείο τήξεως του πάγου πρέπει να αφαιρεθεί ενθαλπία ΔH_3 , όπου

$$\Delta H_3 = \int_{T_2}^{T_f} dH = \int_{T_2}^{T_f} m_2 c_p(l) dT = 100 \text{ g} \times 4.2 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} \times (-20 \text{ K}) = -8400 \text{ J}$$

Ο πάγος, ακόμη κι αν λιώσει όλος, δεν μπορεί να απορροφήσει τόση ενθαλπία, άρα η τελική θερμοκρασία είναι πιο μεγάλη από 0°C . Μέχρι την τελική θερμοκρασία ο λιωμένος πάγος χρειάζεται ΔH_4 , όπου

$$\Delta H_4 = \int_{T_f}^T dH = \int_{T_f}^T m_1 c_p(l) dT = 10 \text{ g} \times 4.2 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1} \times (T - 0^\circ\text{C}) = 42 \text{ J K}^{-1} \times T, \text{ ενώ το υγρό αντί για } \Delta H_3,$$

χρειάζεται ΔH_5 , όπου

$$\Delta H_5 = \int_{T_2}^T dH = \int_{T_2}^T m_2 c_p(l) dT = 100 \text{ g} \times 4.2 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1} \times (T - 20^\circ\text{C}) = 420 \text{ J K}^{-1} \times T - 8400 \text{ J}$$

Θεωρώντας το σύστημα απομονωμένο από το περιβάλλον, έχουμε διατήρηση της ενθαλπίας, δηλ.

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_4 + \Delta H_5 = 0 \Rightarrow 100 \text{ J} + 3330 \text{ J} + 42 \text{ J K}^{-1} \times T + 420 \text{ J K}^{-1} \times T - 8400 \text{ J} = 0 \Rightarrow$$

$$T = \frac{8400 - 100 - 3330}{42 + 420} = 10.8^\circ\text{C}$$

Σε κάθε μεταβολή ενθαλπίας αντιστοιχεί μια μεταβολή εντροπίας του κάθε σώματος. Από την γενική σχέση $dS = \frac{dH}{T}$, όπου έχουμε αλλαγή θερμοκρασίας, ολοκληρώνουμε, ενώ για σταθερή θερμοκρασία, όπως στην τήξη του πάγου, ολοκληρώνουμε μόνο τον αριθμητή. Άρα:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{T_1}^{T_f} \frac{m_1 c_p(s) dT}{T} + \frac{m_1 \Delta h_f}{T_f} + \int_{T_f}^T \frac{m_1 c_p(l) dT}{T} + \int_{T_2}^T \frac{m_2 c_p(l) dT}{T} = \\ &= m_1 c_p(s) \ln \frac{T_f}{T_1} + \frac{m_1 \Delta h_f}{T_f} + m_1 c_p(l) \ln \frac{T}{T_f} + m_2 c_p(l) \ln \frac{T}{T_2} = \\ &= 10 \text{ g} \times 2 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1} \times \ln \frac{273.15}{268.15} + \frac{3330 \text{ J}}{273.15 \text{ K}} + 10 \text{ g} \times 4.2 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1} \times \ln \frac{283.95}{273.15} + 100 \text{ g} \times 4.2 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1} \times \ln \frac{283.95}{293.15} = \\ &= (0.369 + 12.19 + 1.629 - 13.39) \text{ J K}^{-1} = 0.797 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

3. Η τάση ατμών του νερού δίνεται από την εξίσωση $\log \frac{P}{1 \text{ bar}} = A - \frac{B}{T + C}$ όπου $A = 5.40221$, $B = 1838.68 \text{ K}$ και $C = -31.74 \text{ K}$. Ποια είναι η γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως του νερού σε 300 K και ποια η τάση ατμών του στην ίδια θερμοκρασία;

Λύση

Σύμφωνα με την εξίσωση Clausius – Clapeyron $\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta h_{\text{vap}}}{RT^2} \Rightarrow \Delta h_{\text{vap}} = RT^2 \frac{d \ln P}{dT}$

Δίνεται σχέση για $\log P$, αλλά $\ln P = \ln 10 \times \log P$.

$$\begin{aligned} \Delta h_{\text{vap}} &= RT^2 \ln 10 \frac{d \log P}{dT} = RT^2 \ln 10 \frac{B}{(T + C)^2} \Rightarrow \Delta h_{\text{vap}} = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 300^2 \text{ K}^2 \times 2.3026 \times \frac{1838.68 \text{ K}}{(300 - 31.74) \text{ K}} = \\ &= 44.0 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\log \frac{P}{1 \text{ bar}} = 5.40221 - \frac{1838.68 \text{ K}}{300 \text{ K} - 31.74 \text{ K}} = -1.4519 \Rightarrow P = 10^{-1.4519} \text{ bar} = 3.53 \times 10^{-2} \text{ bar}$$

4. Οι ουσίες A και B σχηματίζουν ιδανικό υγρό μίγμα σε θερμοκρασία 45°C . Η τάση ατμών της καθαρής A είναι 20 kPa σε 45°C . Ένα μίγμα των A και B εμφανίζει τάση ατμών της A ίση με 10 kPa . Το γραμμομοριακό κλάσμα της B στην αέρια φάση είναι 0.8 . Ποια είναι η τάση ατμών της καθαρής ουσίας B σε 45°C ;

Λύση

Εφόσον το μίγμα είναι ιδανικό, ισχύει ο νόμος του Raoult για κάθε συστατικό του μίγματος:

$$P_A = P_A^* x_A \text{ και } P_B = P_B^* x_B. \text{ Από την πρώτη σχέση συμπεραίνουμε ότι } x_A = \frac{P_A}{P_A^*} = \frac{10 \text{ kPa}}{20 \text{ kPa}} = 0.5$$

Επίσης από την σύσταση της αέριας φάσεως βρίσκουμε την τιμή της τάσεως ατμών της B στο μίγμα:

$$y_B = \frac{P_B}{P} = \frac{P_B}{P_A + P_B} \Rightarrow y_B (P_A + P_B) = P_B \Rightarrow P_B = \frac{y_B P_A}{1 - y_B} = \frac{0.8 \times 10 \text{ kPa}}{1 - 0.8} = 40 \text{ kPa}$$

$$\text{Εφόσον } x_A + x_B = 1 \Rightarrow x_B = 1 - x_A = 1 - 0.5 = 0.5$$

Από τον νόμο του Raoult για την ουσία B έχουμε:

$$P_B^* = \frac{P_B}{x_B} = \frac{40 \text{ kPa}}{0.5} = 80 \text{ kPa}$$

5. Δίνεται το διάγραμμα σημείων τήξεως – συνθέσεως υδατικών διαλυμάτων CaCl_2 (συστατικό 2). Τοποθετούμε σε ένα δοχείο θερμοκρασίας 5°C $10 \text{ mol H}_2\text{O}$ και 0.4 mol CaCl_2 . Ψύχουμε το δοχείο μέχρι τους -30°C . Ποιο είναι τότε το γραμμομοριακό κλάσμα x_2 του διαλύματος; Πώς ονομάζεται το σημείο A;

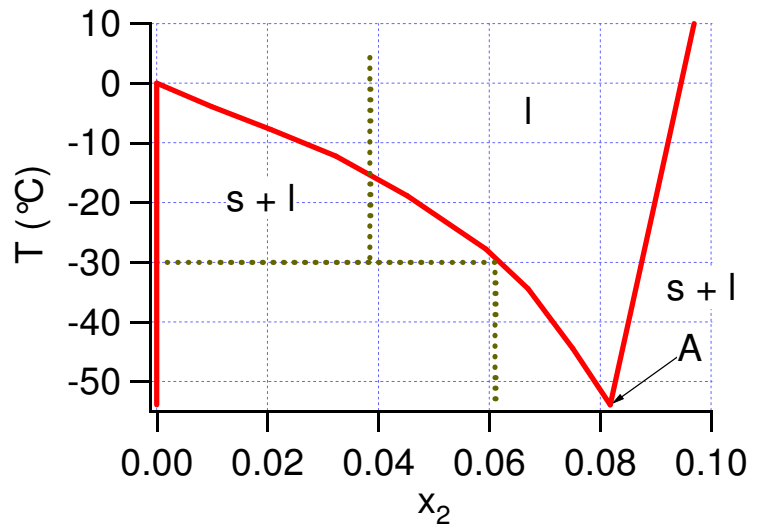
Λύση

Το μίγμα έχει

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{0.4 \text{ mol}}{10 \text{ mol} + 0.4 \text{ mol}} = 0.385 \approx 0.04$$

Όταν το δοχείο αποκτήσει την θερμοκρασία των -16°C , θα αρχίσει η δημιουργία στερεής φάσεως η οποία θα είναι καθαρό στερεό νερό (πάγος). Μέχρι τους -30°C θα αποβάλλεται πάγος και το x_2 θα αυξάνεται. Στην τελική θερμοκρασία το x_2 θα έχει αποκτήσει την τιμή 0.063.

Το σημείο A αποτελεί το ευτηκτικό σημείο του συστήματος $\text{H}_2\text{O} - \text{CaCl}_2$ κάτω από το οποίο δεν μπορεί να υπάρξει μίγμα αυτών των ουσιών με οποιαδήποτε σύσταση σε υγρή φάση.



Χρήσιμες σχέσεις:

$R = 8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$, $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$, $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2}$, $1 \text{ J} = 1 \text{ N m}$, $1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3$, $g = 9.8 \text{ m s}^{-2}$.

Ατομικές μάζες σε g/mol: H: 1.00794, C: 12.0107, N: 14.00674, O: 15.9994, Na: 22.98977, Mg: 24.305, Si: 28.0855, S: 32.066, Cl: 35.453, K: 39.0983, Ca: 40.08, Cr: 51.9961, Cu: 63.546, Br: 79.904, Rb: 85.4678, Ag: 107.8682, W: 183.85, Au: 196.96655

Οδηγίες:

Να φαίνονται αναλυτικά οι πράξεις και οι τιμές όλων των μεγεθών να γράφονται με τις μονάδες τους σε όλα τα στάδια των πράξεων.

Υπενθύμιση: $\frac{1}{a} - \frac{1}{b} \neq \frac{1}{a-b}$, $\frac{1}{a} - \frac{1}{b} = \frac{b-a}{ab}$

15/1/2016