

Άσκηση:

Τα σώματα 1 και 2 τοποθετούνται σε αδιαβατικό δοχείο σταθερής πίεσης και αποκαθίσταται θερμική ισορροπία μεταξύ τους. Το σώμα 1 είναι 2 mol νερού (H_2O) αρχικής θερμοκρασίας -20°C με σημείο τήξεως 0.00°C , γραμμομοριακή ενθαλπία τήξεως 6.01 kJ mol^{-1} , γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση στην υγρή κατάσταση $75\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ και στην στερεή κατάσταση $37\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$. Το σώμα 2 είναι 2 mol βενζολίου (C_6H_6) αρχικής θερμοκρασίας 20°C και οι υπόλοιπες ιδιότητές του έχουν τις ακόλουθες τιμές αντίστοιχα: 5.53°C , 9.95 kJ mol^{-1} , $136\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ και $118\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$. Να προσδιορίσετε την τελική κατάσταση του συστήματος (δηλ. την τελική θερμοκρασία του και τις ποσότητες κάθε ουσίας σε κάθε φάση).

Λύση:

Θεωρούμε ότι στο σύνθετο σύστημα που αποτελείται από τα δύο σώματα διατηρείται η ολική ενθαλπία, διότι το σύνθετο σύστημα δεν ανταλλάσσει θερμότητα με το περιβάλλον και η πίεση διατηρείται σταθερή. Συνεπώς, κατά τις μεταβολές θερμοκρασίας, η μεταβολή της ενθαλπίας κάθε σώματος υπολογίζεται από ολοκλήρωση της σχέσεως $dH = C_p dT$ με $C_p = nc_p$, ενώ σε αλλαγές φάσεως έχουμε $\Delta H = n\Delta h$.

Αν υποθέσουμε ότι η τελική θερμοκρασία του συστήματος είναι μεταξύ των σημείων τήξεως των δύο ουσιών, τότε έχουμε τα εξής στάδια στον υπολογισμό των μεταβολών ενθαλπίας κάθε σώματος. Για το 1: Θέρμανση από -20°C ως 0°C , τήξη όλου του σώματος, θέρμανση από 0°C ως την τελική θερμοκρασία, ενώ για το 2: Ψύξη από 20°C μέχρι 5.53°C , πήξη όλου του σώματος, ψύξη από 5.53°C μέχρι την τελική θερμοκρασία. Οι γραμμομοριακές θερμοχωρητικότητες υπό σταθερή πίεση που δίνονται θεωρούνται σταθερές στα διαστήματα θερμοκρασίας που εξετάζουμε και έτσι βγαίνουν από τα ολοκληρώματα.

$$\Delta H_1 = \Delta H(T_1 \rightarrow T_{f1}) + \Delta H(s \rightarrow l) + \Delta H(T_{f1} \rightarrow T) \Rightarrow$$

$$\Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_{f1}} n_1 c_{s1} dT + n_1 \Delta h_{f1} + \int_{T_{f1}}^T n_1 c_{l1} dT = n_1 c_{s1} (T_{f1} - T_1) + n_1 \Delta h_{f1} + n_1 c_{l1} (T - T_{f1})$$

$$\Delta H_2 = \Delta H(T_2 \rightarrow T_{f2}) + \Delta H(l \rightarrow s) + \Delta H(T_{f2} \rightarrow T) \Rightarrow$$

$$\Delta H_2 = \int_{T_2}^{T_{f2}} n_2 c_{l2} dT - n_2 \Delta h_{f2} + \int_{T_{f2}}^T n_2 c_{s2} dT = n_2 c_{l2} (T_{f2} - T_2) - n_2 \Delta h_{f2} + n_2 c_{s2} (T - T_{f2})$$

$$\text{Εφόσον } \Delta H = 0 \Rightarrow \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow n_1 c_{s1} (T_{f1} - T_1) + n_1 \Delta h_{f1} + n_1 c_{l1} (T - T_{f1}) + n_2 c_{l2} (T_{f2} - T_2) - n_2 \Delta h_{f2} + n_2 c_{s2} (T - T_{f2}) = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow T = - \frac{n_1 c_{s1} (T_{f1} - T_1) + n_1 \Delta h_{f1} - n_1 c_{l1} T_{f1} + n_2 c_{l2} (T_{f2} - T_2) - n_2 \Delta h_{f2} - n_2 c_{s2} T_{f2}}{n_1 c_{l1} + n_2 c_{s2}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow T = - \frac{1}{2\text{ mol} \times 75\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1} + 2\text{ mol} \times 118\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}}$$

$$\left[\begin{aligned} & 2\text{ mol} \times 37\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1} \left((273.15 + 0) - (273.15 - 20) \right) \text{ K} + 2\text{ mol} \times 6010\text{ J mol}^{-1} - 2\text{ mol} \times 75\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1} \times (273.15 + 0) \text{ K} + \\ & 2\text{ mol} \times 136\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1} \times \left((273.15 + 5.53) - (273.15 + 20) \right) \text{ K} - 2\text{ mol} \times 9950\text{ J mol}^{-1} - 2\text{ mol} \times 118\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1} \times (273.15 + 5.53) \text{ K} \end{aligned} \right]$$

$$T = - \frac{1}{150 + 236} [74 \times 20 + 12020 - 150 \times 273.15 - 272 \times 14.47 - 19900 - 236 \times 278.68] \text{ K} = 303.31 \text{ K}$$

Η τελική θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη από τις δύο αρχικές και βέβαια δεν είναι μεταξύ των σημείων τήξεως των δύο σωμάτων. Συνεπώς, η αρχική υπόθεση είναι λανθασμένη. Η μεγάλη «θέρμανση» οφείλεται στην λανθασμένη υπόθεση ότι έπηξε όλο το βενζόλιο και εκλύθηκε πολύ θερμότητα.

Ας υποθέσουμε ότι η τελική θερμοκρασία είναι το σημείο τήξεως του βενζολίου, οπότε μόνο ένα μέρος του βενζολίου θα έχει πήξει. Τότε τα στάδια είναι σχεδόν ίδια με την προηγούμενη περίπτωση με τις εξής διαφορές: Το σώμα 1 θερμαίνεται μέχρι το σημείο τήξεως του σώματος 2, το σώμα 2 δεν ψύχεται ως στερεό και μόνο ένα μέρος αυτού (n_2') πήζει.

$$\Delta H_1 = \Delta H(T_1 \rightarrow T_{f1}) + \Delta H(s \rightarrow l) + \Delta H(T_{f1} \rightarrow T_{f2}) \Rightarrow$$

$$\Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_{f1}} n_1 c_{s1} dT + n_1 \Delta h_{f1} + \int_{T_{f1}}^{T_{f2}} n_1 c_{l1} dT = n_1 c_{s1} (T_{f1} - T_1) + n_1 \Delta h_{f1} + n_1 c_{l1} (T_{f2} - T_{f1})$$

$$\Delta H_2 = \Delta H(T_2 \rightarrow T_{f2}) + \Delta H(n_2', l \rightarrow s) \Rightarrow$$

$$\Delta H_2 = \int_{T_2}^{T_{f2}} n_2 c_{l2} dT - n_2' \Delta h_{f2} = n_2 c_{l2} (T_{f2} - T_2) - n_2' \Delta h_{f2}$$

Αντικαθιστώντας στην $\Delta H = 0$ έχουμε:

$$n_1 c_{s1} (T_{f1} - T_1) + n_1 \Delta h_{f1} + n_1 c_{l1} (T_{f2} - T_{f1}) + n_2 c_{l2} (T_{f2} - T_2) - n_2' \Delta h_{f2} = 0 \Rightarrow$$

$$n_2' = \frac{n_1 c_{s1} (T_{f1} - T_1) + n_1 \Delta h_{f1} + n_1 c_{l1} (T_{f2} - T_{f1}) + n_2 c_{l2} (T_{f2} - T_2)}{\Delta h_{f2}} \Rightarrow$$

$$n_2' = \frac{2 \times 37 \times 20 + 2 \times 6010 + 2 \times 75 \times 5.53 - 2 \times 136 \times 14.47}{9950} \text{ mol} = 1.04 \text{ mol}$$

Η ποσότητα είναι συμβατή με τα δεδομένα (μεταξύ 0 και 2 mol) οπότε είναι αποδεκτή η υπόθεση. Άρα η τελική κατάσταση του συστήματος είναι 2 mol H₂O και 0.96 mol C₆H₆ σε υγρή κατάσταση και 1.04 mol C₆H₆ σε στερεή κατάσταση όλα σε θερμοκρασία 5.53 °C.

13/3/2020