

Τμήμα Χημείας

Μάθημα: Φυσικοχημεία Ι

Εξετάσεις: Περίοδος Δεκεμβρίου 2009-10 (15.12.2009)

Θέμα 3

α) Δίνεται μέρος του διαγράμματος φάσεων του άνθρακα, στο οποίο φαίνονται οι στερεές φάσεις s1 (διαμάντι), s2 και s3 και η υγρή φάση l.

i) Πόσα τριπλά σημεία διακρίνετε στο διάγραμμα αυτό;

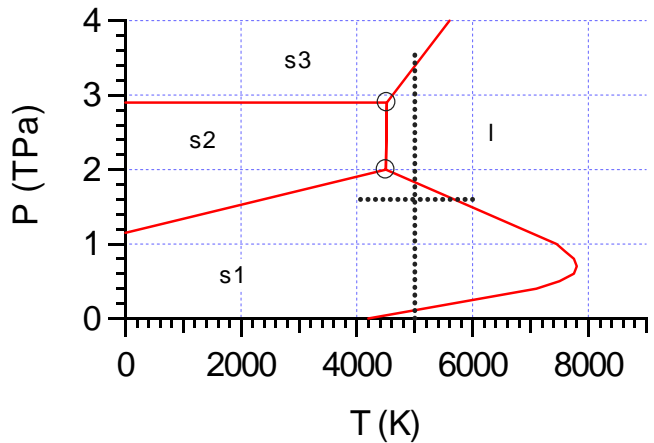
2 τριπλά σημεία

ii) Κατά την ισόθερμη συμπίεση από 0 μέχρι 3.6 TPa σε θερμοκρασία 5000 K πόσες αλλαγές φάσεως παρατηρούνται;

3 αλλαγές φάσεως: $l \rightarrow s1$, $s1 \rightarrow l$, $l \rightarrow s3$

iii) Κατά την ισοβαρή ψύξη από 6000 σε 4000 K υπό πίεση 1.6 TPa, σε ποιες φάσεις βρίσκεται η περνά ο άνθρακας;

$l, s1$



β) Ποια είναι η τάση ατμών της ναφθαλίνης ($C_{10}H_8$) σε θερμοκρασία 298 K; Δίνονται: πίεση και θερμοκρασία τριπλού σημείου (στερεού, υγρού, αερίου) 353.43 K και 999.6 Pa και η γραμμομοριακή ενθαλπία εξαχνώσεως 72.5 kJ mol^{-1} , $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Λύση:

Δίνεται ένα σημείο στην καμπύλη ισορροπίας στερεού-αερίου (το τριπλό σημείο, T_3, P_3) και ζητείται ένα άλλο με γνωστή θερμοκρασία (T_1) και άγνωστη πίεση (P_1). Η μορφή της καμπύλης καθορίζεται από την

εξίσωση Clausius-Clapeyron:
$$\frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} = -\frac{\Delta h_{subl}}{R}$$

Μετατρέπουμε την σχέση σε διαφορική μορφή και ολοκληρώνουμε την εξίσωση από (T_3, P_3) μέχρι (T_1, P_1) , όπου θεωρούμε ότι η ενθαλπία εξαχνώσεως παραμένει σταθερή:

$$d \ln P = -\frac{\Delta h_{subl}}{R} d \frac{1}{T} \Rightarrow \ln P_1 - \ln P_3 = -\frac{\Delta h_{subl}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3} \right) \Rightarrow P_1 = P_3 e^{-\frac{\Delta h_{subl}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3} \right)} = P_3 \exp \left(-\frac{\Delta h_{subl}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3} \right) \right)$$

Με αντικατάσταση των τιμών έχουμε:

$$P_1 = 999.6 \text{ Pa} \exp \left(-\frac{72.5 \text{ kJ mol}^{-1}}{8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left(\frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{353.43 \text{ K}} \right) \right) = 10 \text{ Pa}$$

Θέμα 4

α) Σε θερμοκρασία 300 K η τάση ατμών του χλωροφορμίου ($CHCl_3$) είναι 28.5 kPa και του τετραχλωράνθρακα (CCl_4) 16.5 kPa. Ποια είναι η μερική πίεση του $CHCl_3$ και ποια η σύσταση του ατμού ο οποίος βρίσκεται σε ισορροπία με μίγμα των δύο ουσιών το οποίο έχει σύσταση $x_{CHCl_3} = 0.7$;

Λύση:

Ας ονομάσουμε το χλωροφόρμιο ως συστατικό 1 και τον τετραχλωράνθρακα ως 2.

Εφαρμόζουμε τον νόμο του Raoult για τις τάσεις ατμών κάθε συστατικού στο (ιδανικό) μίγμα.

$$P_1 = P_1^* x_1 = 28.5 \text{ kPa} \times 0.7 = 19.95 \text{ kPa} \quad \text{και} \quad P_2 = P_2^* x_2 = 16.5 \text{ kPa} \times 0.3 = 4.95 \text{ kPa} .$$

Άρα η μερική πίεση του χλωροφορμίου είναι 20 kPa.

Η σύσταση του ατμού καθορίζεται από τις μερικές πιέσεις, δηλ.

$$y_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{P_1}{P_1 + P_2} = \frac{19.95}{19.95 + 4.95} = 0.80 .$$

Επομένως ο ατμός είναι πιο πλούσιος σε χλωροφόρμιο από την υγρή φάση με την οποία είναι σε ισορροπία.

β) Ποιο δοχείο χωρά συνολικά περισσότερο άζωτο σε πίεση P και θερμοκρασία 298 K, το δοχείο A που περιέχει μόνο άζωτο ή το δοχείο B το οποίο είναι όμοιο με το A αλλά εκτός από άζωτο είναι σχεδόν γεμάτο με νερό; Δίνονται σε 298 K η πυκνότητα του νερού 1 g cm^{-3} , η σταθερά Henry του N_2 σε H_2O $8.7 \times 10^9 \text{ Pa}$, η γραμμομοριακή μάζα του νερού 18 g mol^{-1} και του αζώτου 28 g mol^{-1} . Θεωρούμε ότι το αέριο άζωτο ακολουθεί την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων και αγνοούμε την τάση ατμών του νερού.

Λύση:

Ας υποθέσουμε ότι το νερό καταλαμβάνει όγκο V στο δοχείο B. Η σταθερά Henry καθορίζει το γραμμομοριακό κλάσμα της διαλυμένης ουσίας (του αζώτου δηλαδή) στην υγρή φάση όταν δίνεται η τάση ατμών της ουσίας αυτής στην αέρια φάση (δηλαδή η πίεση του αζώτου):

$$P_2 = H_2 x_2 \Rightarrow x_2 = \frac{P_2}{H_2} \quad (1)$$

$$\text{όπου } x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}.$$

$$\text{Η προϋπόθεση ισχύος της σχέσεως (1) είναι } x_2 \ll 1 \Rightarrow x_2 = \frac{n_2}{n_1} \Rightarrow n_2 = x_2 n_1 \quad (2)$$

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{\rho V}{M_1} \quad (3)$$

Συνδυάζοντας τις σχέσεις (1-3) προκύπτει ότι το δοχείο B στον όγκο V του νερού περιέχει

$$n_B = n_2 = \frac{P_2}{H_2} \frac{\rho V}{M_1} \quad (4)$$

$$\text{Ο ίδιος όγκος στο δοχείο A περιέχει } n_A = \frac{PV}{RT}. \quad (5)$$

Ο λόγος των γραμμομοριών αζώτου στον όγκο V των δύο δοχείων υπολογίζεται:

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{\frac{PV}{RT}}{\frac{P_2}{H_2} \frac{\rho V}{M_1}} = \frac{H_2 M_1}{\rho RT} = \frac{8.7 \times 10^9 \text{ Pa} \times 18 \text{ g mol}^{-1}}{1 \text{ g cm}^{-3} \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K}} = 63 \quad (6)$$

Συμπερασματικά το δοχείο A περιέχει πολύ περισσότερο άζωτο από το δοχείο B στον όγκο V, ενώ το υπόλοιπο δοχείο έχει ακριβώς τις ίδιες ποσότητες. Προφανώς η αποθήκευση αζώτου μέσα σε νερό δεν είναι αποτελεσματική.

Η παραπάνω λύση βασίστηκε στην υπόθεση ότι $x_2 \ll 1$. Αν υποθέσουμε ότι η τιμή $x_2 = 0.1$ καλύπτει το κριτήριο αυτό, βρίσκουμε την αντίστοιχη τιμή της $P_2 = H_2 x_2 = 8.7 \times 10^9 \text{ Pa} \times 0.1 = 8.7 \times 10^8 \text{ Pa} = 8.7 \times 10^3 \text{ bar}$, δηλ. πίεση πολύ μεγάλη έτσι κι αλλιώς για μαζική αποθήκευση αερίων.

Αν είχαμε κρατήσει την ακριβή λύση της σχέσεως (2) θα καταλήγαμε σε σχέση αντίστοιχη της (6):

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{\frac{PV}{RT}}{\frac{P_2}{H_2} \frac{\rho V}{M_1} \left(1 - \frac{P_2}{H_2}\right)} = \frac{H_2 M_1}{\rho RT} \left(1 - \frac{P_2}{H_2}\right) \quad (7)$$

Αν θέλαμε να βρούμε τις τιμές της P_2 για τις οποίες αυτή η ποσότητα γίνεται < 1 (δηλ. $n_A < n_B$) και ίσχυε η σχέση (1) σε τόσο μεγάλες πιέσεις και τόσο μεγάλες τιμές του x_2 , θα καταλήγαμε στην σχέση:

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{H_2 M_1}{\rho RT} \left(1 - \frac{P_2}{H_2}\right) < 1 \Rightarrow 1 - \frac{P_2}{H_2} < \frac{\rho RT}{H_2 M_1} \Rightarrow \frac{P_2}{H_2} > 1 - \frac{\rho RT}{H_2 M_1} = 1 - \frac{1}{63} \approx 1 \Rightarrow P_2 > H_2$$

δηλ. η P_2 είναι ακόμη μεγαλύτερη. Επομένως εξετάζοντας όλες τις περιπτώσεις καταλήγουμε ότι δεν μπορεί να αποθηκευθεί περισσότερο άζωτο μέσα σε νερό απ' ό,τι σε ίσο κενό χώρο, δηλ. το δοχείο A περιέχει περισσότερο άζωτο από το B.