

Τμήμα Χημείας
Μάθημα: Φυσικοχημεία Ι
Εξετάσεις: Περίοδος Σεπτεμβρίου 2010-11 (4.10.2011)

Θέμα 1.

A) Εντός υάλινου δοχείου μάζης 500 g, θερμοκρασίας 24°C και θερμοχωρητικότητας $c_p(Y) = 0.8 \text{ J/g K}$, φέρονται 50 g λίπους θερμοκρασίας -4°C. Να ευρεθεί η τελική κατάσταση του συστήματος μετά την αποκατάσταση θερμικής ισορροπίας και η μεταβολή της εντροπίας του συστήματος.

Δίνονται: Για το λίπος (Λ), $\Delta h_{\text{τηξ}} = 148 \text{ J/g}$, $T_{\text{τηξ}} = 16^\circ\text{C}$, και θερμοχωρητικότητες στερεού και υγρού αντίστοιχα $c_p(s,\Lambda) = 2.6 \text{ J/g K}$ και $c_p(l,\Lambda) = 2.25 \text{ J/g K}$.

Λύση:

Πρώτα πρέπει να βρούμε την τελική θερμοκρασία.

Για να φτάσει στο σημείο τήξεως η θερμοκρασία του λίπους πρέπει να μεταβληθεί η ενθαλπία του κατά $\Delta H_1 = m_\Lambda c_p(s,\Lambda) (T_{\text{τηξ}} - T_\Lambda) = 50 \text{ g} \times 2.6 \text{ J/g K} \times (16 - (-4)) \text{ K} = 2600 \text{ J}$.

Για να φθάσει το δοχείο στην ίδια θερμοκρασία πρέπει να μεταβληθεί η δική του ενθαλπία κατά $\Delta H_2 = m_\delta c_p(Y) (T_{\text{τηξ}} - T_\delta) = 500 \text{ g} \times 0.8 \text{ J/g K} \times (16 - 24) \text{ K} = -3200 \text{ J}$.

Επομένως το λίπος θα φθάσει στο σημείο τήξεως του οπωσδήποτε, και ένα μέρος, τουλάχιστον, θα τακεί. Αν υποθέσουμε ότι τήκεται όλο το λίπος, τότε απαιτείται μεταβολή της ενθαλπίας του κατά $\Delta H_3 = m_\Lambda \Delta h_{\text{τηξ}} = 50 \text{ g} \times 148 \text{ J/g} = 7400 \text{ J}$

Το δοχείο δεν μπορεί να απορροφήσει τόση ενθαλπία, άρα μόνο ένα μέρος του λίπους με μάζα m'_Λ θα τακεί, που απαιτεί μεταβολή ενθαλπίας

$$\Delta H_4 = m'_\Lambda \Delta h_{\text{τηξ}} .$$

Εφόσον το σύστημα είναι απομονωμένο $\Delta H_{\text{ολικό}} = 0$.

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_4 = 0 \Rightarrow \Delta H_4 = 3200 \text{ J} - 2600 \text{ J} = 600 \text{ J} \text{ και } m'_\Lambda = 600 \text{ J} / 148 \text{ J/g} = 4.054 \text{ g}$$

Δηλαδή η τελική θερμοκρασία του συστήματος είναι 16°C και 4.054 g λίπους θα είναι σε υγρή κατάσταση.

Υπολογίζουμε τις μεταβολές εντροπίας για τα ίδια βήματα.

$$\Delta S_1 = \int_{T_\Lambda}^{T_{\text{τηξ}}} dS = \int_{T_\Lambda}^{T_{\text{τηξ}}} \frac{C_p}{T} dT = \int_{T_\Lambda}^{T_{\text{τηξ}}} \frac{m_\Lambda c_p}{T} dT \Rightarrow$$

$$\Delta S_1 = \int_{269.15\text{K}}^{289.15\text{K}} \frac{50 \text{ g} \times 2.6 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}}{T} dT = 13 \text{ J K}^{-1} \times \ln \frac{289.15}{269.15} = 9.318 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = \int_{T_\delta}^{T_{\text{τηξ}}} dS = \int_{T_\delta}^{T_{\text{τηξ}}} \frac{C_p}{T} dT = \int_{T_\delta}^{T_{\text{τηξ}}} \frac{m_\delta c_p}{T} dT \Rightarrow$$

$$\Delta S_2 = \int_{297.15\text{K}}^{289.15\text{K}} \frac{500 \text{ g} \times 0.8 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}}{T} dT = 400 \text{ J K}^{-1} \times \ln \frac{289.15}{297.15} = -10.917 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_3 = \frac{\Delta H_4}{T_{\text{τηξ}}} = \frac{600 \text{ J}}{289.15 \text{ K}} = 2.0750 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = (9.318 - 10.917 + 2.075) \text{ J K}^{-1} = 0.476 \text{ J K}^{-1}$$

B) Να αποδειχθεί ότι :

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

Λύση:

Κυκλική εναλλαγή μεταβλητών: $\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = - \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T}{\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V}$

Ορισμός της θερμοχωρητικότητας υπό σταθερό όγκο: $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$

Θεμελιώδης εξίσωση για εσωτερική ενέργεια: $dU = TdS - PdV \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P$

Σχέση Maxwell από την θεμελιώδη της ενέργειας Helmholtz: $dF = -SdT - PdV \Rightarrow \left(\frac{dS}{dV}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$

Αντικατάσταση όλων των σχέσεων στο αριστερό μέλος δίνει το δεξί.

Θέμα 2.

A) Να ευρεθούν οι καταστατικές εξισώσεις και η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση θερμοδυναμικού συστήματος του οποίου η θεμελιώδης εξίσωση είναι: $H = a \frac{S^2}{n} \ln \frac{P}{P^o}$, όπου a και P^o

σταθερές.

Λύση:

Θεμελιώδης εξίσωση για ενθαλπία: $dH = TdS + VdP + \mu dn$

Παίρνουμε τις καταστατικές εξισώσεις από τις μερικές παραγώγους της θεμελιώδους:

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P,n} = a \frac{2S}{n} \ln \frac{P}{P^o}$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,P,n} = a \frac{S^2}{n} \frac{1}{P}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_{T,P} = -a \frac{S^2}{n^2} \ln \frac{P}{P^o}$$

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,n} = \frac{T}{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{P,n}} \Rightarrow C_p = \frac{2aS \ln \frac{P}{P^o}}{\frac{2a}{n} \ln \frac{P}{P^o}} = S$$

B) Να υπολογισθούν το μέγιστο έργο (αντιστρεπτή διεργασία) και η μεταβολή της θερμοκρασίας ΔT και της εσωτερικής ενέργειας ΔU κατά την α) ισόθερμη εκτόνωση και β) την αδιαβατική εκτόνωση 1 mol N_2 (θεωρουμένου ιδανικού με $c_v = (5/2)R$), αρχικής θερμοκρασίας T_1 από όγκο V_1 σε V_2 .

Λύση:

α) ισόθερμη: $\Delta T = 0$. U (ιδανικού) = $f(T)$. $\Delta T = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$

$$w = -\int_{V_1}^{V_2} PdV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = RT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

β) Σύμφωνα με μια σχέση Poisson $P_1 V_1^\gamma = P V^\gamma \Rightarrow P = P_1 \left(\frac{V_1}{V}\right)^\gamma$, όπου $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{\frac{5}{2}R + R}{\frac{5}{2}R} = \frac{7}{5}$

$$w = -\int_{V_1}^{V_2} PdV = -P_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} V^{-\gamma} dV = -\frac{P_1 V_1^\gamma}{1-\gamma} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}), \text{ όπου } P_1 = \frac{RT_1}{V_1}$$

$$P_2 = \frac{RT_2}{V_2} = \frac{RT_1}{V_1} \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma \Rightarrow T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \Rightarrow \Delta T = T_2 - T_1 = T_1 \left[\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} - 1 \right]$$

$$\Delta U = q + w = 0 + w = \frac{RT_1 V_1^{\gamma-1}}{1-\gamma} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}) = -2.5RT_1 \left[\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{-\frac{2}{5}} - 1 \right]$$

Θέμα 3.

α) Ποια είναι η μεταβολή της γραμμομοριακής εντροπίας κατά την εξάτμιση του νερού στους 372.78 K; Δίνονται σε αυτή τη θερμοκρασία: οι πυκνότητες του υγρού 958.66 kg/m^3 και του ατμού 0.59021 kg/m^3 , η μεταβολή της γραμμομοριακής ενθαλπίας 40.65 kJ/mol , η ειδική ενθαλπία του υγρού 417.51 J/g και του ατμού 2675.1 J/g και η ειδική εντροπία του υγρού 1.3027 J/g K και του ατμού 7.3589 J/g K .

Λύση:

Κατά την αλλαγή φάσεως έχουμε ισορροπία φάσεων, δηλ. υπό επιλεγμένες τιμές P και T, $\Delta G = 0$. Όμως $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ συνεπώς $\Delta S = \Delta H/T$.

i) $\Delta s_{\text{vap}} = \Delta h_{\text{vap}}/T = 40.65 \text{ kJ/mol}/372.78 \text{ K} = 109.0 \text{ J/K mol}$

ii) $\Delta s_{\text{vap}} = \Delta h_{\text{vap}}/T = (h_g - h_l)/T = (H_g - H_l) M/T = (2675.1 - 417.51) \text{ J/g K} \times 18.0154 \text{ g/mol} / 372.78 \text{ K} = 109.1 \text{ J/K mol}$

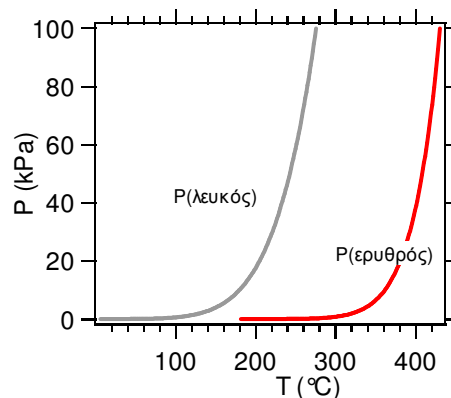
iii) $\Delta s_{\text{vap}} = s_g - s_l = (S_g - S_l) M = (7.3589 - 1.3027) \text{ J/g K} \times 18.0154 \text{ g/mol} = 109.1 \text{ J/K mol}$

β) Στο διπλανό απόσπασμα του διαγράμματος φάσεων του φωσφόρου φαίνονται οι τάσεις ατμών του στερεού λευκού και του στερεού ερυθρού φωσφόρου. Σε θερμοκρασία 250°C , ποιά στερεή φάση είναι πιο ευσταθής;

Λύση:

Κάθε καμπύλη παριστάνει τις συνθήκες (P,T) ισορροπίας μεταξύ μιας στερεής και της αέριας φάσεως. Ευσταθέστερη είναι η στερεή φάση που έχει χαμηλότερο χημικό δυναμικό. Εφόσον κάθε στερεή φάση είναι σε ισορροπία με την αέρια, συγκρίνουμε το χημικό δυναμικό, μ , του αερίου σε δύο διαφορετικές καταστάσεις: $\theta = 250^\circ\text{C}$ και P ίση με την τάση ατμών του κάθε στερεού (μ_1 και μ_2).

Γενικά $d\mu = -s dT + v dP$. Για κοινή, επομένως σταθερή θερμοκρασία $dT = 0$, $d\mu = v dP = RT d\ln P$. Άρα, αν $P_1 > P_2$, $\mu_1 > \mu_2$. Βλέπουμε από το διάγραμμα σε 250°C $P_{\text{λευκού}} > P_{\text{ερυθρού}}$, συνεπώς $\mu_{\text{λευκού}} > \mu_{\text{ερυθρού}}$, δηλ. ο ερυθρός φωσφόρος είναι ευσταθέστερος από το λευκό.



γ) Η τάση ατμών του χλωρομεθανίου σε 250 K είναι 106 kPa. Ποια είναι η γραμμομοριακή ενθαλπία εξάτμισης του CH_3Cl στο κανονικό σημείο ζέσεως το οποίο παρατηρείται στους -24.09°C ;

Λύση:

Από τα δεδομένα έχουμε τις συντεταγμένες 2 σημείων της καμπύλης ισορροπίας υγρής και αέριας φάσεως $P = f(T)$, η κλίση της οποίας δίνεται από την εξίσωση Clausius-Clapeyron. Μία μορφή αυτής μας δίνει:

$$\frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} = -\frac{\Delta h_{\text{vap}}}{R} \Rightarrow \Delta h_{\text{vap}} = -R \frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} = -R \frac{\Delta \ln P}{\Delta \frac{1}{T}} = -R \frac{\ln P_2 - \ln P_1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = -R \frac{\ln \frac{P_2}{P_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \Rightarrow$$

$$\Delta h_{\text{vap}} = -8.31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times \frac{\ln \frac{106 \text{ kPa}}{101 \text{ kPa}}}{\frac{1}{250 \text{ K}} - \frac{1}{(273.15 - 24.09) \text{ K}}} = 26.6 \text{ kJ/mol}$$

Θέμα 4.

α) Ποια είναι η τιμή της σταθεράς Henry για την ουσία B σε νερό, αν υδατικό της διάλυμα με $x_B = 0.0037$ βρίσκεται σε ισορροπία με ατμό της B τάσεως 101 Pa;

Λύση:

$$P_B = H_B x_B \Rightarrow H_B = \frac{P_B}{x_B} \Rightarrow H_B = \frac{101 \text{ Pa}}{0.0037} = 27.3 \text{ kPa}$$

β) Να υπολογίσετε στους 32°C την ωσμωτική πίεση διαλύματος το οποίο περιέχει 0.0224 g $C_{15}H_{32}$ σε 100.0 mL διαλύτη.

Λύση:

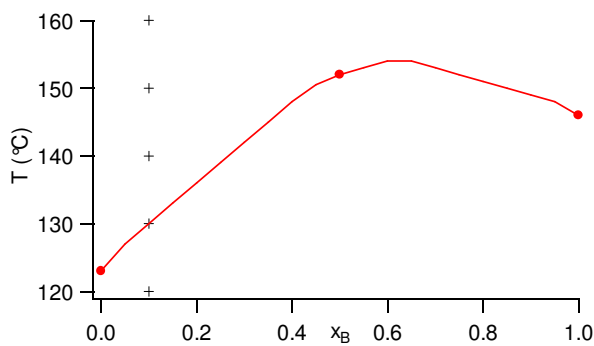
$$\Pi = CRT = \frac{n}{V} RT = \frac{m}{M} \frac{RT}{V} \Rightarrow \Pi = \frac{0.0224 \text{ g}}{212.4 \text{ g mol}^{-1}} \times \frac{8.31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (273.15 + 32) \text{ K}}{100 \times (10^{-2} \text{ m})^3} = 2.68 \text{ kPa}$$

$$M = 15 \times 12.011 \text{ g/mol} + 32 \times 1.0079 \text{ g/mol} = 212.4 \text{ g/mol}$$

γ) Το σημείο ζέσεως της ουσίας Y είναι 123°C και της ουσίας Z 146°C. Ισομοριακό μίγμα των Y και Z αποτελείται από μια υγρή φάση η οποία έχει σημείο ζέσεως 152°C. Ποια από τις επόμενες θερμοκρασίες είναι πιο πιθανή για σημείο ζέσεως μίγματος με $x_Z = 0.1$: 120, 130, 140, 150, 160°C;

Λύση:

Πρώτα διαπιστώνουμε ότι το μίγμα των Y και Z σχηματίζει αζεotropικό μέγιστο το οποίο θα βρίσκεται τουλάχιστον σε $\theta > 152^\circ\text{C}$. Αυτό σημαίνει ότι κανένα μίγμα των Y και Z δεν μπορεί να έχει σημείο ζέσεως χαμηλότερο το χαμηλότερο σημείο ζέσεως καθαρής ουσίας (Y ή Z), άρα η θερμοκρασία 120°C απορρίπτεται. Το αζεotropικό μπορεί να εμφανιστεί δεξιά ή αριστερά από το ισομοριακό μίγμα, αλλά είναι πολύ πιο πιθανό να εμφανίζεται αυτό δεξιά από το ισομοριακό, δηλ. σε $x_B > 0.5$. Συνεπώς σε $x_B < 0.5$ το σημείο ζέσεως του μίγματος πρέπει να είναι χαμηλότερο από 152°C.



Προσέξτε ότι σχεδιάσαμε μόνο την καμπύλη σημείων ζέσεως συναρτήσεως της συστάσεως της υγρής φάσεως (x_B), όχι της αερίου φάσεως (y_B) η οποία (καμπύλη) θα περνούσε πιο ψηλά, αλλά θα συναντούσε την σχεδιασμένη γραμμή στα άκρα του διαγράμματος και στο μέγιστο (αζεotropικό σημείο).

Με βάση το σχήμα η τιμή των 130°C είναι αρκετά πιθανή. Ο μόνος τρόπος για να ήταν δεκτή η τιμή των 140°C θα ήταν να εμφανίζεται το αζεotropικό σημείο σε $x_B < 0.5$, πράγμα όχι πολύ πιθανό κρίνοντας από τη σχέση των σημείων ζέσεως των καθαρών συστατικών.

Χρήσιμες τιμές: $R = 8.31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} = 760 \text{ torr}$

Ατομικές μάζες (g/mol): H: 1.0079, C: 12.011, N: 14.0067, O: 15.9994, P: 30.97376, Cl: 35.453.

4/10/2011