

Τμήμα Χημείας

Μάθημα: Φυσικοχημεία Ι

Εξετάσεις: Β' Περίοδος Σεπτεμβρίου 2010-11 (8.11.2011)

Θέμα 2.

β) Αν η θεμελιώδης εξίσωση θερμοδυναμικού συστήματος είναι: $F = (An^{5/2}T^{1/2})/V^{3/2}$, όπου A σταθερά, να υπολογισθεί η γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα c_V υπό σταθερό όγκο.

Λύση:

Η θεμελιώδης εξίσωση για την ενέργεια Helmholtz είναι:

$$dF = -SdT - PdV \Rightarrow \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S = -\left(\frac{\partial An^{5/2}T^{1/2}V^{-3/2}}{\partial T}\right)_V = -\frac{1}{2}An^{5/2}T^{-1/2}V^{-3/2}$$

$$\text{Ισχύει επίσης: } C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -T\left(\frac{\partial \frac{1}{2}An^{5/2}T^{-1/2}V^{-3/2}}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{4}An^{5/2}T^{-1/2}V^{-3/2} = \frac{S}{2}$$

$$c_V = \frac{C_V}{n} = \frac{1}{4}An^{3/2}T^{-1/2}V^{-3/2}$$

Θέμα 3.

α) Η γραμμομοριακή ελεύθερη ενθαλπία της μετατροπής του γραφίτη σε διαμάντι υπό πίεση $P = 1 \text{ atm}$ δίνεται από τη σχέση $\Delta\mu(T) = A + BT$, όπου $A = 1959 \text{ J mol}^{-1}$ και $B = 3.35 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Να προσδιορίσετε την γραμμομοριακή μεταβολή της εντροπίας του άνθρακα κατά την μετατροπή του γραφίτη σε διαμάντι.

Λύση:

Για κάθε φάση i ισχύει $d\mu_i = -s_i dT + v_i dP$

Υπό σταθερή πίεση ($dP = 0$):

$$d\Delta\mu(T) = d(\mu_2 - \mu_1) = -(s_2 - s_1)dT = -\Delta s dT \Rightarrow$$

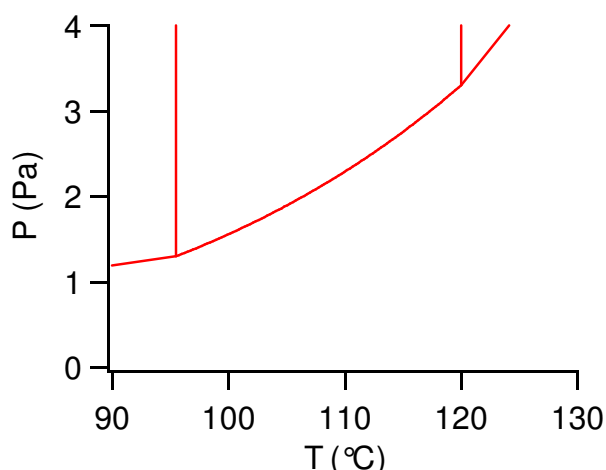
$$\Delta s = -\left(\frac{\partial \Delta\mu}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial (A + BT)}{\partial T}\right)_P = -B$$

Άρα $\Delta s = -B = -3.35 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Δεν δηλώνεται πούθενά ότι οι φάσεις είναι σε ισορροπία, γι' αυτό και $\Delta\mu \neq 0$, οπότε και $\Delta s \neq \Delta h/T$. Από τον κανόνα των φάσεων επίσης προκύπτει ότι δεν υπάρχει ισορροπία φάσεων, διότι τότε θα είχαμε $f = c - p + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$ βαθμό ελευθερίας, δηλ. μόνο μια ανεξάρτητη εντατική μεταβλητή, ενώ εδώ επιλέγουμε αυθαίρετα πίεση (1 atm) και θερμοκρασία (η ανεξάρτητη μεταβλητή στην σχέση του $\Delta\mu$), άρα δεν μπορούμε να έχουμε ισορροπία φάσεων.

β) Σε θερμοκρασία 95.5°C το ρομβικό και το μονοκλινές στερεό θείο είναι σε ισορροπία με ατμό πίεσεως 1.3 Pa. Σε πίεση 3.3 Pa και θερμοκρασία 120°C το μονοκλινές θείο τήκεται σε ισορροπία με την αέρια φάση. Σε 131 MPa και 155°C συνυπάρχουν μονοκλινές, ρομβικό και υγρό θείο. Να σχεδιάσετε διάγραμμα φάσεων του θείου για περιοχή θερμοκρασιών $90 - 130^\circ\text{C}$ και πιέσεων $0 - 4 \text{ Pa}$ και να υπολογίσετε την γραμμομοριακή ενθαλπία εξαχνώσεως του μονοκλινούς θείου σε θερμοκρασία 110°C .

Λύση:



Θεωρώντας ότι η ενθαλπία εξαχνώσεως δεν μεταβάλλεται στο διάστημα 95.5°C μέχρι 120°C, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την εξίσωση Clausius – Clapeyron:

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

$$\Delta h_{subl} = -8.31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \frac{\ln \frac{3.3 \text{ Pa}}{1.3 \text{ Pa}}}{\left(\frac{1}{120 + 273.15} - \frac{1}{95.5 + 273.15} \right) \frac{1}{\text{K}}} = 45.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Θέμα 4.

α) Να βρεθεί η μεταβολή της εντροπίας κατά τον σχηματισμό ιδανικού μίγματος 3 mol N₂ και 1 mol O₂ σε θερμοκρασία 25°C και πίεση 1 atm.

Λύση:

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_i n_i \ln x_i = -8.31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \left(3 \text{ mol} \ln \frac{3}{4} + 1 \text{ mol} \ln \frac{1}{4} \right) = 18.7 \text{ J K}^{-1}$$

β) Σε θερμοκρασία 25°C η τάση ατμών του εξανίου είναι 20 kPa και του πεντανίου 68 kPa. Ποια είναι η τάση ατμών του ιδανικού μίγματος το οποίο προκύπτει από την ανάμιξη 2.5 mol C₆H₁₄ και 10 mol C₅H₁₂ σε υγρή κατάσταση;

Λύση:

$$P = P_1 + P_2 = P_1^* x_1 + P_2^* x_2 \Rightarrow P = 20 \text{ kPa} \times 0.2 + 68 \text{ kPa} \times 0.8 = 58.4 \text{ kPa}$$

γ) Ποιο είναι γραμμομοριακό κλάσμα του εξανίου σε υδατικό διάλυμα το οποίο είναι σε ισορροπία με μερική πίεση αερίου εξανίου ίση με 20 kPa, αν η σταθερά Henry του εξανίου σε υδατικό διάλυμα είναι 1.0 × 10⁷ kPa;

Λύση:

$$P_2 = K_H x_2 \Rightarrow x_2 = \frac{P_2}{K_H} \Rightarrow x_2 = \frac{20 \text{ kPa}}{1.0 \times 10^7 \text{ kPa}} = 2 \times 10^{-6}$$

Χρήσιμες πληροφορίες: R = 8.3147 J K⁻¹ mol⁻¹, 1 atm = 101325 Pa, 1 Pa = 1 J m⁻³

8/11/2011