

Τμήμα Χημείας

Μάθημα: Φυσικοχημεία Ι

Εξετάσεις: Περίοδος Δεκεμβρίου 2010-11 (11.1.2012)

Θέμα 3.

Δίνεται το διάγραμμα φάσεων του διοξειδίου του άνθρακα, όπου φαίνονται η υγρή φάση και 5 στερεές φάσεις (I, II, III, IV, VII).

α) Σε ποιά κατάσταση βρίσκεται το CO₂ σε θερμοκρασία 850 K και πίεση 15 GPa;

β) Πόσα τριπλά σημεία φαίνονται; Να σημειωθούν πάνω στο διάγραμμα.

γ) Να σημειωθεί πάνω στο διάγραμμα η ισόθερμη συμπίεση από 10 GPa σε 20 GPa σε θερμοκρασία 700 K. Πόσες αλλαγές φάσεως παρατηρούνται;

δ) Η μετατροπή της στερεής φάσεως III σε II προκαλεί αύξηση ή μείωση του όγκου του CO₂;

ε) Αν κατά την τήξη σε 600 K παρατηρείται αύξηση του γραμμομοριακού όγκου κατά 0.5 cm³/mol, ποια είναι η γραμμομοριακή ενθαλπία τήξεως σε αυτή την θερμοκρασία;

Λύση:

α) VII (μωβ σημείο)

β) 4 πράσινα σημεία. Το τριπλό σημείο μεταξύ των φάσεων IV, VII και υγρής είναι αναπόφευκτο, αλλά στο διάγραμμα δεν εμφανίζεται καθώς δεν έχουν γίνει οι αντίστοιχες μετρήσεις.

γ) Η συμπίεση παριστάνεται με την μωβ γραμμή, από αριστερά προς τα δεξιά. Παρατηρούνται 2 αλλαγές φάσεων: I → VII και VII → IV.

δ) Για τον προσδιορισμό της μεταβολής του όγκου κατά την αλλαγή φάσεως, θα χρησιμοποιήσουμε την εξίσωση Clapeyron:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h_{III \rightarrow II}}{T \Delta v_{III \rightarrow II}} \Rightarrow \Delta v_{III \rightarrow II} = \frac{\Delta h_{III \rightarrow II}}{T} \frac{dT}{dP}$$

Η μετατροπή III → II επιτυγχάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας, άρα

$$\Delta h_{III \rightarrow II} > 0$$

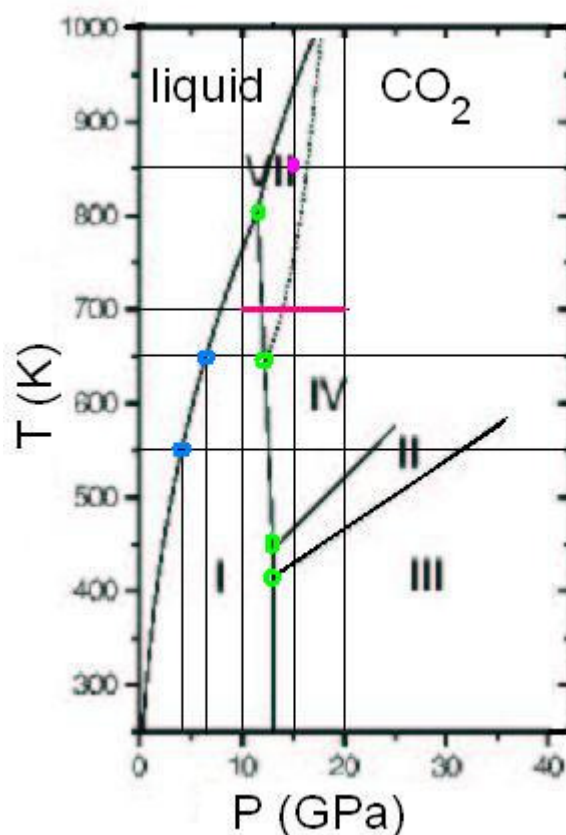
Επίσης βλέπουμε ότι η καμπύλη ισορροπίας των φάσεων II και III έχει θετική κλίση, δηλ. $\frac{dT}{dP} > 0$. Βεβαίως

$$T > 0, \text{ άρα } \Delta v_{III \rightarrow II} > 0 \Rightarrow v_{II} > v_{III}$$

ε) Χρησιμοποιούμε πάλι την εξίσωση Clapeyron, αλλά τώρα θα αντικαταστήσουμε αριθμητικές τιμές για την εξαγωγή αριθμητικού αποτελέσματος. Πρώτα παρατηρούμε ότι η στερεή φάση που μπορεί να τακεί για να δώσει υγρή φάση σε 600 K είναι η φάση I. Για τον υπολογισμό της κλίσεως της καμπύλης ισορροπίας της υγρής και της στερεής φάσεως I επιλέγουμε δύο σημεία γειτονικά της θερμοκρασίας των 600 K, π.χ. σε θερμοκρασίες 550 K και 650 K. Βρίσκουμε τις αντίστοιχες τιμές πίεσεως: 4 GPa και 7 GPa. Από την εξίσωση Clapeyron έχουμε:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h_{I \rightarrow liq}}{T \Delta v_{I \rightarrow liq}} \Rightarrow \Delta h_{I \rightarrow liq} = T \Delta v_{I \rightarrow liq} \frac{dP}{dT} \Rightarrow$$

$$\Delta h_{I \rightarrow liq} = 600 \text{ K} \times 0.5 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \times \frac{7 - 4}{650 - 550} \frac{10^9 \text{ Pa}}{\text{K}} = 9 \times 10^9 \frac{(10^{-2} \text{ m})^3 \times \text{Pa}}{\text{mol}} = 9 \text{ kJ mol}^{-1}$$



Θέμα 4.

α) Η σταθερά Henry για υδατικά διαλύματα του CO₂ είναι 1.67 GPa σε 25°C. Ο ατμοσφαιρικός αέρας περιέχει 390 ppm CO₂. Πόσο CO₂ περιέχει ένα ποτήρι με 200 g H₂O στο οποίο έχει αποκατασταθεί η ισορροπία με τον αέρα, αν η ατμοσφαιρική πίεση είναι 101 kPa;

Λύση:

Από τον νόμο του Henry έχουμε $P_2 = H_2 x_2 \Rightarrow x_2 = \frac{P_2}{H_2}$ όπου ο δείκτης 2 αναφέρεται στο διαλυμένο συστατικό του αραιού διαλύματος.

P_2 είναι η μερική πίεση του διαλυμένου συστατικού, επομένως $P_2 = P y_2 \Rightarrow x_2 = \frac{P y_2}{H_2}$

Από τον ορισμό του $x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} \Rightarrow n_2 = n_1 x_2 = \frac{m_1}{M_1} \frac{P y_2}{H_2} \Rightarrow$

$$n_2 = \frac{200 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} \frac{101 \times 10^3 \text{ Pa} \times 390 \times 10^{-6}}{1.67 \times 10^9 \text{ Pa}} = 2.6 \times 10^{-7} \text{ mol} \text{ ή}$$

$$m_2 = n_2 M_2 \Rightarrow m_2 = 2.6 \times 10^{-7} \text{ mol} \times 44 \text{ g mol}^{-1} = 1.2 \times 10^{-5} \text{ g}$$

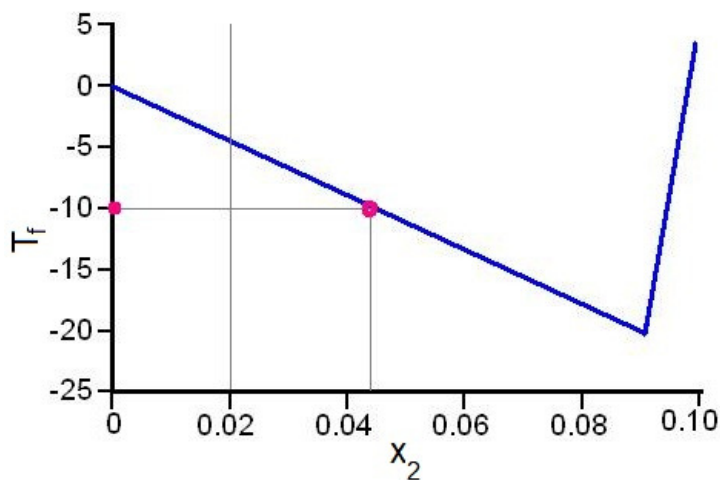
β) Το ευτηκτικό σημείο μίγματος H₂O – NaCl έχει σύσταση $x_2 = 0.09$ και παρατηρείται σε -20°C. Τι σύσταση έχουν οι φάσεις του συστήματος που προκύπτει από την ψήξη υγρού μίγματος με $x_2 = 0.02$ σε θερμοκρασία -10°C; Κατασκευάστε διάγραμμα.

Λύση:

Το σημείο τήξεως του (καθαρού) συστατικού 1 (H₂O) είναι 0.00°C. Η καμπύλη των σημείων τήξεως του H₂O συνδέει με ομαλό τρόπο αυτό το σημείο με το ευτηκτικό σημείο. Ελλείψει άλλων στοιχείων την σχεδιάζουμε ως ευθεία.

Όταν το υγρό με σύσταση $x_2 = 0.02$ ψυχθεί, σε θερμοκρασία περίπου -5°C θα αρχίσει να πηξεί. Συγκεκριμένα θα αρχίσει να σχηματίζεται στερεό H₂O,

ενώ η υγρή φάση θα περιγράφεται από την καμπύλη που σχεδιάσαμε. Όταν η θερμοκρασία του συστήματος γίνει -10°C, θα συνυπάρχουν στερεή φάση καθαρού H₂O, που σημειώνεται με τον μικρό κύκλο στο σημείο (0, -10°C), και υγρό με σύσταση $x_2 \approx 0.045$, που σημειώνεται με το σημείο (0.045, -10°C).



Χρήσιμες πληροφορίες: $R = 8.3147 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$, $1 \text{ Pa} = 1 \text{ J m}^{-3}$

Ατομικές μάζες (g/mol): H: 1, C: 12, O: 16, Al: 27

12/1/2012