

Τμήμα Χημείας

Μάθημα: Φυσικοχημεία Ι

Εξέταση: Περίοδος Σεπτεμβρίου 2012-13 (7/2/2014)

1. Σημειώστε μέσα στην παρένθεση δίπλα σε κάθε μέγεθος αν είναι εντατικό (N) ή εκτατικό (K): όγκος (K), θερμοκρασία (N), πυκνότητα (N), πίεση (N), γραμμομοριακό κλάσμα (N), τάση ατμών (N), χημικό δυναμικό (N), μάζα (K), σημείο τήξεως (N), ενθαλπία (K).
2. Ένα αέριο ακολουθεί την καταστατική εξίσωση $PV = nR\theta\left(1 - \frac{B(\theta)}{V}\right)$, όπου θ η εμπειρική θερμοκρασία και $B(T)$ συνάρτηση αυτής. Να υπολογίσετε το έργο κατά την ισόθερμη εκτόνωση του αερίου από όγκο V_1 σε V_2 .

Λύση:

Το έργο σε στοιχειώδη μεταβολή υδροστατικού συστήματος δίνεται από την σχέση $dW = -PdV$

Εκφράζουμε την P συναρτήσει των άλλων μεταβλητών και έχουμε:

$$P = \frac{nR\theta}{V} - \frac{nR\theta B(\theta)}{V^2} = \frac{A}{V} - \frac{C}{V^2} \quad \text{όπου η εισαγωγή των παραμέτρων } A \text{ και } C \text{ έγινε για απλούστευση των}$$

παραστάσεων δοθέντος ότι εξαρτώνται μόνο από την θερμοκρασία η οποία παραμένει σταθερή κατά την διεργασία.

Το ολικό έργο είναι:

$$W = \int_1^2 dW = \int_1^2 -PdV = -\int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{A}{V} - \frac{C}{V^2}\right) dV = -A(\ln V_2 - \ln V_1) - C\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right) = -A \ln \frac{V_2}{V_1} - C\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right)$$

3. Μια ηλεκτρική αντίσταση τοποθετείται σε δεξαμενή νερού θερμοκρασίας 27°C . Η αντίσταση συνδέεται με ηλεκτρική τροφοδοσία και σε ορισμένο χρόνο καταναλώνει ηλεκτρική ενέργεια ίση με 1200 J . Να υπολογίσετε την μεταβολή της εντροπίας της αντιστάσεως, της δεξαμενής και του συνολικού συστήματος.

Λύση:

Η θερμοκρασία του συστήματος παραμένει σταθερή λόγω του μεγέθους της δεξαμενής. Η αντίσταση παραλαμβάνει ηλεκτρικό έργο από την τροφοδοσία και παρέχει ισόποση θερμότητα στην δεξαμενή. Η κατάσταση της αντιστάσεως είναι ίδια ακριβώς πριν και μετά την διέλευση του ρεύματος. Συνεπώς δεν υφίσταται καμιά μεταβολή σε οποιαδήποτε ιδιότητα, δηλ. ούτε η εσωτερική της ενέργεια ούτε η εντροπία της μεταβάλλεται, δηλ. $\Delta U_{avt} = 0$, $\Delta S_{env} = 0$. Εφόσον $\Delta U = q + W \Rightarrow q_{avt} = -W_{\eta\lambda}$

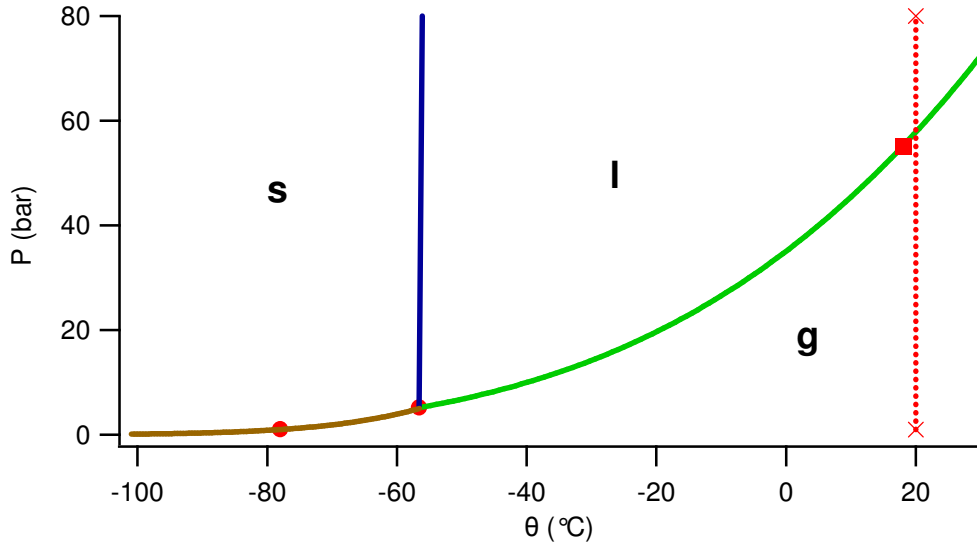
Η δεξαμενή παραλαμβάνει θερμότητα υπό σταθερή θερμοκρασία, άρα η μεταβολή της εντροπίας της δίνεται

$$\text{από τη σχέση } dS = \frac{dq_{rev}}{T} \Rightarrow \Delta S = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dq_{rev}}{T} = \frac{q_{\delta\epsilon\xi}}{T} = \frac{-q_{avt}}{T} = \frac{W_{\eta\lambda}}{T} \Rightarrow \Delta S = \frac{1200 \text{ J}}{300 \text{ K}} = 4 \text{ J K}^{-1}$$

Η μεταβολή της εντροπίας του συνολικού συστήματος είναι το άθροισμα των δύο, δηλ. 4 J K^{-1} .

4. α) Να σχεδιάσετε το διάγραμμα φάσεων του CO₂ χρησιμοποιώντας τις ακόλουθες πληροφορίες: Το τριπλό σημείο στερεής-υγρής-αέριας φάσεως εμφανίζεται σε 5 bar και -56°C, το κρίσιμο σημείο σε 74 bar και 31°C, το κανονικό σημείο εξαχνώσεως σε -78°C. β) Σημειώστε στο διάγραμμα την πορεία συμπίεσης ενός δείγματος αερίου θερμοκρασίας 20°C από 1 bar μέχρι 80 bar. Σε ποια φάση βρίσκεται το CO₂ μετά την συμπίεση; γ) Ο πυροσβεστήρας CO₂ στην γωνία του αμφιθεάτρου έχει τώρα πίεση 55 bar. Να σημειώσετε στο διάγραμμα το σημείο που αντιστοιχεί στο περιεχόμενο του πυροσβεστήρα.

Λύση:



- β) Κατά την συμπίεση το αέριο CO₂ υγροποιείται σε πίεση 58 bar και σε πίεση 80 bar υπάρχει μόνο η υγρή φάση.
 γ) Ο πυροσβεστήρας πρέπει να περιέχει την μεγαλύτερη δυνατή ποσότητα για να μπορεί να συνεισφέρει σε ενδεχόμενη κατάσβεση στον μεγαλύτερο βαθμό. Η περιοχή θερμοκρασιών και πιέσεων που εξετάζουμε περιλαμβάνει την καμπύλη ισορροπίας υγρού-αερίου, άρα είναι λογικό να συμπεράνουμε ότι η μεγαλύτερη ποσότητα του περιεχομένου του πυροσβεστήρα είναι σε υγρή κατάσταση για να μεγιστοποιείται η χωρητικότητα του δοχείου. Το σημείο που σημειώνεται με τετραγωνίδιο έχει συντεταγμένες 18°C και 55 bar.
5. Η σταθερά Henry για υδατικά διαλύματα του CO₂ είναι 1670 bar σε 25°C. Ποια είναι η διαλυτότητα του CO₂ στο νερό, αν ο ατμοσφαιρικός αέρας περιέχει 0.035% CO₂ κατ' όγκο και η ατμοσφαιρική πίεση είναι 1 bar;

Λύση:

Ο νόμος του Henry συνδέει την μερική πίεση (τάση ατμών) ενός συστατικού στην αέρια φάση με το γραμμομοριακό του κλάσμα στην υγρή φάση η οποία είναι σε ισορροπία με την αέρια φάση.

$P_i = K_1 x_i$. Θυμίζει τον νόμο του Raoult, αλλά αντί για την τάση των κορεσμένων ατμών P_i^* έχει την σταθερά Henry.

Στην αέρια φάση η ολική πίεση του αερίου και η μερική πίεση ενός συστατικού του αερίου συνδέονται με το γραμμομοριακό κλάσμα της αέριας φάσεως: $P_i = P y_i$.

Η περιεκτικότητα κατ' όγκο είναι το γραμμομοριακό κλάσμα στην αέρια φάση διότι

$$\frac{V_1}{V_1 + V_2} = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = y_2$$

Σε αυτή την άσκηση ζητείται η διαλυτότητα του CO₂ (συστατικό 2) που μπορεί να προκύψει σε οποιαδήποτε μορφή (π.χ. συγκέντρωση) από το γραμμομοριακό κλάσμα του CO₂ στην υγρή φάση. Έτσι έχουμε:

$$P_2 = K_2 x_2 = P y_2 \Rightarrow x_2 = \frac{P}{K_2} y_2 \Rightarrow x_2 = \frac{1 \text{ bar}}{1670 \text{ bar}} \times 0.00035 = 2.096 \times 10^{-7}$$

Αν θέλουμε να εκφράσουμε την διαλυτότητα ως μοριακότητα, έχουμε:

$$m = \frac{n_2}{m_1} = \frac{n_2}{n_1} \frac{n_1}{m_1} = x_2 \frac{1}{M_1} \Rightarrow m = \frac{2.1 \times 10^{-7}}{18 \text{ g mol}^{-1}} = 1.16 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$$

Αν την εκφράσουμε ως περιεκτικότητα κατά μάζα ε, έχουμε:

$$\varepsilon = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \approx \frac{m_2}{m_1} = \frac{m_2}{n_2} \frac{n_2}{m_1} = M_2 m \Rightarrow \varepsilon = 44 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times 1.16 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{kg}} = 5.1 \times 10^{-7}$$

6. Η τάση ατμών του νερού σε θερμοκρασία 20°C είναι 2.3388 kPa. Ποια είναι η τάση ατμών υδατικού διαλύματος ζάχαρης (C₁₂H₂₂O₁₁) περιεκτικότητας 20% κατά μάζα;

Λύση:

Σύμφωνα με τον νόμο του Raoult $P_i = P_i^* x_i$.

$$\text{Από τον ορισμό: } x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{\frac{m_1}{M_1}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}} = \frac{\frac{m(1-\varepsilon)}{M_1}}{\frac{m(1-\varepsilon)}{M_1} + \frac{m\varepsilon}{M_2}} = \frac{\frac{1-\varepsilon}{M_1}}{\frac{1-\varepsilon}{M_1} + \frac{\varepsilon}{M_2}} \Rightarrow$$

$$x_1 = \frac{\frac{0.80}{18}}{\frac{0.80}{18} + \frac{0.20}{342}} = 0.987$$

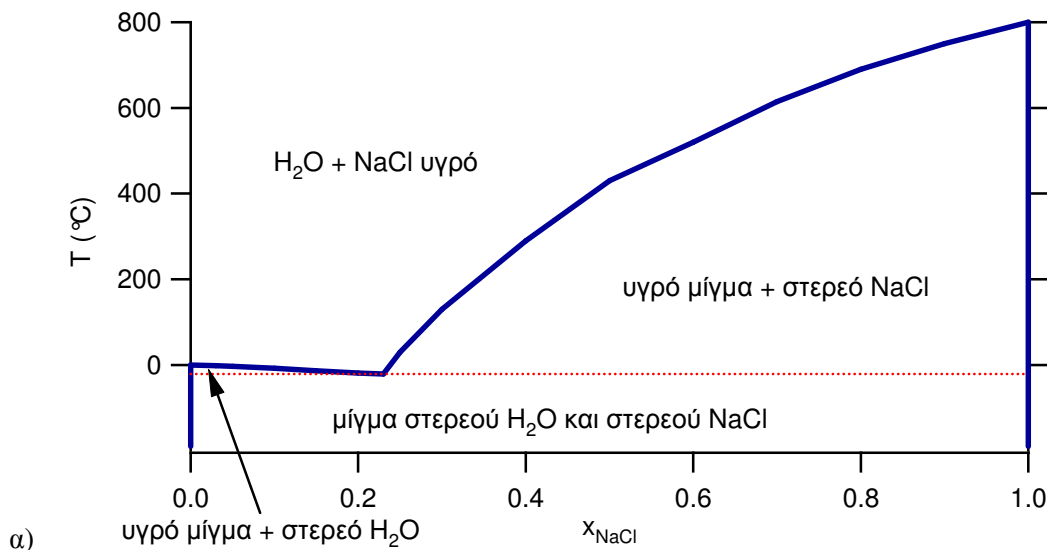
Αντικαθιστούμε τις τιμές στην εξίσωση του νόμου του Raoult:

$$P_1 = P_1^* x_1 = 2.3388 \text{ kPa} \times 0.987 = 2.308 \text{ kPa}$$

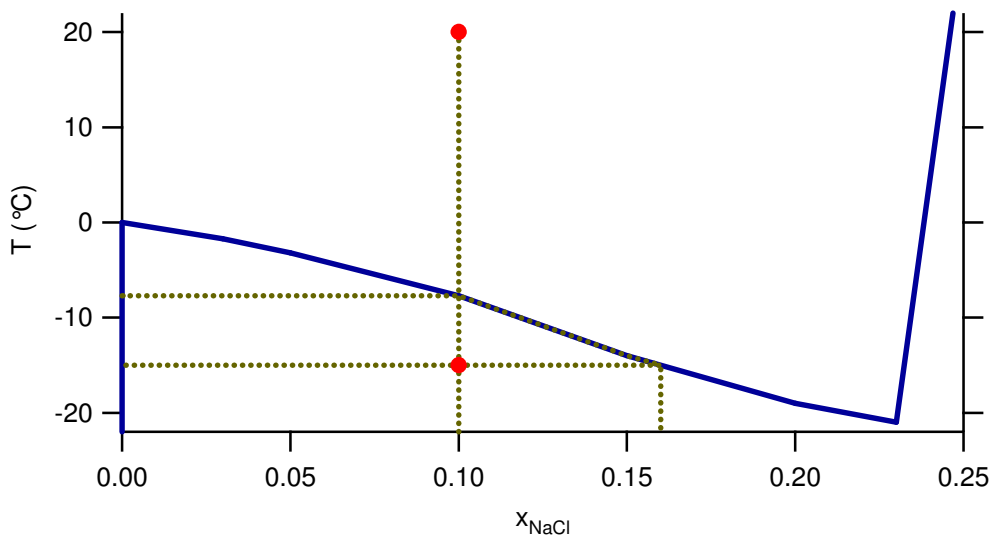
Η τάση ατμών της ζάχαρης είναι αμελητέα, οπότε η ολική πίεση σε ισορροπία με το διάλυμα είναι ίση με την μερική πίεση του νερού: $P = P_1 + P_2 \approx P_1 = 2.308 \text{ kPa}$

7. Το ευτηκτικό μίγμα νερού και NaCl περιέχει 23% NaCl κατά μάζα και τήκεται στους -21°C. Το κανονικό σημείο τήξεως του NaCl είναι στους 800°C και του νερού στους 0.0°C. α) Να σχεδιάσετε το σχετικό διάγραμμα φάσεων. β) Υγρό μίγμα περιεκτικότητας 10% σε NaCl θερμοκρασία 20°C υποβάλλεται σε ψύξη μέχρι θερμοκρασία -15°C. Ποια θα είναι η τελική κατάσταση του συστήματος; γ) Άλλο δείγμα που βρίσκεται στην ίδια αρχική κατάσταση χάνει λόγω εξατμίσεως τα 4/5 της μάζας του νερού, αλλά διατηρεί σταθερή την θερμοκρασία του. Ποια θα είναι τώρα η τελική κατάσταση του συστήματος;

Λύση:



- β) Για τις επόμενες διεργασίες σχεδιάζουμε ένα απόσπασμα του πλήρους διαγράμματος για να διακρίνουμε τις λεπτομέρειες της περιοχής που μας ενδιαφέρει.



Κατά την ψύξη του υγρού κινούμαστε στο διάγραμμα σε κατακόρυφη γραμμή ώσπου συναντούμε την καμπύλη των σημείων πήξεως των μιγμάτων $H_2O - NaCl$. Σε θερμοκρασία περίπου $-8^\circ C$ σχηματίζεται στερεό H_2O και η περιεκτικότητα του υγρού σε $NaCl$ αυξάνεται. Καθώς ψύχεται κι άλλο το σύστημα, παράγεται περισσότερος πάγος και το υγρό έχει σύσταση που περιγράφεται από την καμπύλη ισορροπίας των 2 φάσεων. Όταν μειωθεί η θερμοκρασία μέχρι $-15^\circ C$, το υγρό έχει περιεκτικότητα περίπου 16% και έχει σχηματισθεί τόσος πάγος ώστε να μειωθεί η περιεκτικότητα του υγρού από 90% σε 84%.

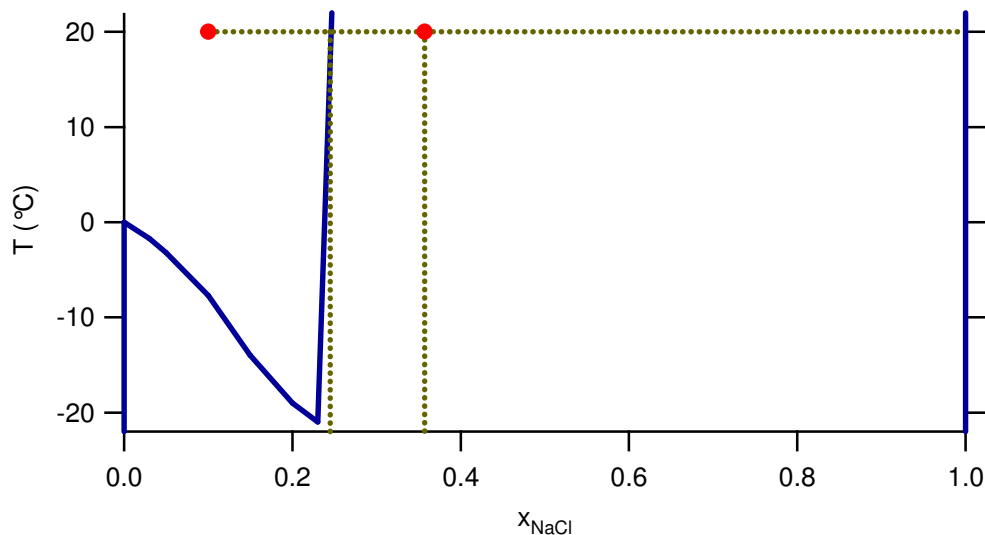
Αν υπήρχε αρχικά μάζα m , αυτή αποτελείτο από $0.90 m H_2O$ και $0.1 m NaCl$. Σε θερμοκρασία $-15^\circ C$, η μάζα m' του μίγματος που είναι ακόμη υγρή περιέχει $0.84 m' H_2O$ και $0.16 m' NaCl$. Επομένως:

$$m_{NaCl} = 0.10m = 0.16m' \Rightarrow m' = 0.625m$$

Συνεπώς το νερό που στερεοποιήθηκε είναι:

$$m_s = m - m' = m - 0.625m = 0.375m$$

Σημειώνουμε στο διάγραμμα με μεγάλες κουκκίδες την αρχική και την τελική κατάσταση του συστήματος. Η σύσταση που αντιστοιχεί στην τελική κατάσταση είναι ίδια με την αρχική διότι η μάζα διατηρείται. Όμως, όπως μόλις περιγράψαμε, αυτή η σύσταση αντιστοιχεί στην μέση τιμή και των δύο φάσεων, όπου η καθεμιά έχει τιμή 0% $NaCl$ (ο καθαρός πάγος) και 16% $NaCl$ (το υγρό μίγμα που έχει παραμείνει υγρό).



γ)

Σε κατάλληλο απόσπασμα του αρχικού διαγράμματος σημειώνουμε πάλι με κουκκίδες την αρχική και την τελική κατάσταση. Για να τοποθετήσουμε την δεύτερη εργαζόμαστε ως εξής: Από αρχική ποσότητα μίγματος m με $0.90 m H_2O$ και $0.1 m NaCl$ απομένει όλο το $NaCl$ ($0.1 m$) και $1/5$ του H_2O δηλ. $0.90 m/5 = 0.18m$. Άρα η περιεκτικότητα του συστήματος σε $NaCl$ είναι

$$x_{NaCl} = \frac{m_{NaCl}}{m_{NaCl} + m_{H_2O}} = \frac{0.10m}{0.10m + 0.18m} = 0.357$$

Σε αυτή την σύσταση και θερμοκρασία δεν αντιστοιχεί μια σταθερή φάση, αλλά διφασικό σύστημα που αποτελείται από υγρό μίγμα νερού και αλατιού και από καθαρό στερεό αλάτι, δηλ. η τιμή 35.7% αποτελεί την μέση τιμή της συστάσεως και των δύο φάσεων που βρίσκονται σε ισορροπία. Η σύσταση του υγρού

καθορίζεται από την καμπύλη ισορροπίας του υγρού (δηλ. η καμπύλη που συνδέει το ευτηκτικό σημείο (23%, -21°C) με το σημείο τήξεως του καθαρού NaCl (100%, 800°C) η οποία είναι ταυτόχρονα και καμπύλη διαλυτότητας). Άρα το υγρό που θα απομείνει θα έχει σύσταση 24% NaCl και ό,τι περισσεύει θα σχηματίσει καθαρό στερεό NaCl.

Η ποσότητα του στερεού που θα σχηματισθεί μπορεί πάλι να υπολογισθεί από την διατήρηση μάζας.

Όσο νερό έχει απομείνει βρίσκεται στην υγρή φάση. Εφόσον η ποσότητα 0.18*m* βρίσκεται σε μίγμα περιεκτικότητας 24% NaCl, η μάζα *m'* του υγρού υπολογίζεται ως εξής:

$$m'_{H_2O} = 0.18m = (1 - 0.24)m' \Rightarrow m' = 0.237m$$

Η συνολική ποσότητα του NaCl και στις δύο φάσεις ήταν και είναι: $m_{NaCl} = 0.10m = 0.24m' + m_s$

Άρα το στερεό NaCl έχει μάζα $m_s = m_{NaCl} - 0.24m' = 0.10m - 0.24 \times 0.237m = (0.10 - 0.057)m = 0.043m$

Συνολικά, από μάζα *m* υγρού μίγματος 10% σε NaCl εξατμίστηκε 0.72*m* H₂O, καθίζανε 0.043*m* NaCl και παρέμεινε υγρό μίγμα 24% σε NaCl με μάζα 0.237*m*.

Βλέπουμε ότι η εξάτμιση του νερού προκαλεί μείωση του υγρού και σχηματισμό στερεού NaCl. Όμως όσο υπάρχει ακόμη υγρό, αυτό έχει σταθερή σύσταση 24% ως προς NaCl.

Χρήσιμες σχέσεις:

$R = 8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, 1 atm = 101 kPa = 1.01 bar = 760 torr, 1 Pa = 1 N m⁻², 1 J = 1 N m

Ατομικές μάζες σε g/mol: H: 1.00794, C: 12.0107, N: 14.00674, O: 15.9994, Na: 22.98977, Mg: 24.305, S: 32.066, Cl: 35.453, K: 39.0983, Ca: 40.08, Cr: 51.9961, Cu: 63.546, Br: 79.904, Rb: 85.4678, Ag: 107.8682

Υπόδειξη: Να φαίνονται αναλυτικά οι πράξεις και να αναγράφονται παντού οι μονάδες όλων των μεγεθών.

8/2/2014