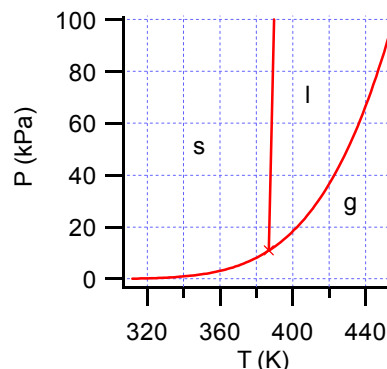


Εξετάσεις Φυσικοχημείας Ι. Περίοδος Ιουνίου 2007 (12.10.2007)

Θέμα 3.

- A) Δίνεται το διάγραμμα φάσεων της ουσίας X.
 α) Ποιες αλλαγές φάσεων μπορούν να πραγματοποιηθούν σε πίεση 30 kPa και σε ποιες θερμοκρασίες θα συμβούν αυτές;
 β) Ποια η γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως σε 420 K;



Λύση

α) Φέρουμε μία οριζόντια γραμμή στην τιμή $P = 30 \text{ kPa}$. Αυτή τέμνει τις καμπύλες ισορροπίας στερεού – υγρού και υγρού – αερίου, άρα μπορούν να συμβούν σε αυτή την πίεση οι αντίστοιχες αλλαγές φάσεως. Οι θερμοκρασίες είναι το σημείο τήξεως με τιμή περίπου 387 K και το σημείο ζέσεως με τιμή περίπου 412 K.

β) Σύμφωνα με την σχέση Clapeyron η κλίση κάθε καμπύλης στο διάγραμμα φάσεων ενός συστατικού εξαρτάται από την γραμμομοριακή ενθαλπία αλλαγής φάσεως. Η σχέση $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h}{T\Delta v}$

για εξατμίση ή εξαχνωση με τις προϋποθέσεις χαμηλής πίεσεως και ιδανικής συμπεριφοράς της αέριας φάσεως μετασχηματίζεται στην σχέση Clausius – Clapeyron. Μία μορφή της είναι $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h P}{RT^2}$ και μια άλλη $\frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} = -\frac{\Delta h}{R}$. Στην τελευταία σχέση προσδιορίζουμε την τιμή της

παραγώγου από την καμπύλη ισορροπίας υγρού – αερίου χρησιμοποιώντας ευδιάκριτα σημεία του διαγράμματος κοντά στην τιμή $T = 420 \text{ K}$. Τέτοια σημεία είναι $T_1 = 400 \text{ K}$, $P_1 = 20 \text{ kPa}$, $T_2 = 435 \text{ K}$, $P_2 = 60 \text{ kPa}$. Λύνουμε την Clausius – Clapeyron ως προς Δh_{vap} και αντικαθιστούμε τις αριθμητικές τιμές των ποσοτήτων. Έτσι έχουμε:

$$\Delta h_{\text{vap}} = -R \frac{\ln \frac{P_2}{P_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = -8.3145 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \frac{\ln \frac{60 \text{ kPa}}{20 \text{ kPa}}}{\frac{1}{435 \text{ K}} - \frac{1}{400 \text{ K}}} = 45 \text{ kJmol}^{-1}$$

Παρόμοιες πράξεις μπορούν να γίνουν με την πρώτη μορφή της Clausius – Clapeyron.

Θέμα 3.

- B) Η τάση ατμών του στερεού Y δίνεται από την σχέση Antoine $\log \frac{P}{1 \text{ atm}} = A - \frac{B}{T + C}$ όπου $A = 3.82$, $B = 1254 \text{ K}$, $C = -15 \text{ K}$. Να υπολογισθεί το κανονικό σημείο εξαχνώσεως του Y.

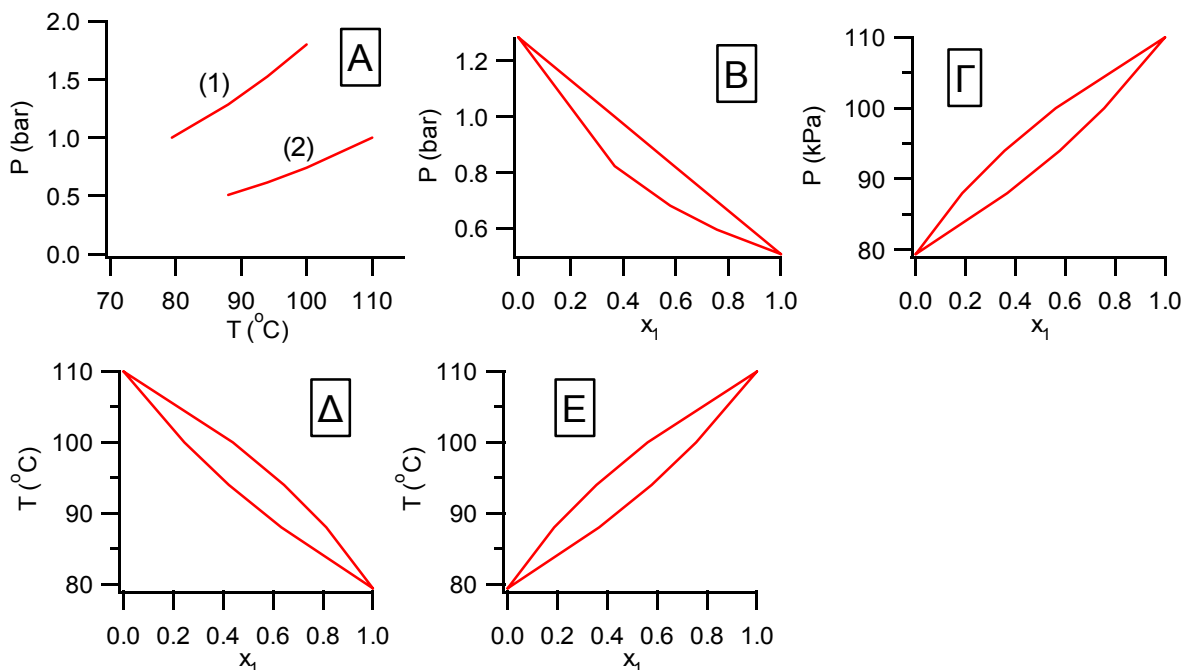
Λύση

Το κανονικό σημείο εξαχνώσεως είναι η θερμοκρασία στην οποία η τάση ατμών του στερεού ισούται με 1 atm. Λύνουμε την σχέση ως προς T και αντικαθιστούμε τις τιμές. Έτσι έχουμε:

$$0 = A - \frac{B}{T + C} \Rightarrow A = \frac{B}{T + C} \Rightarrow T + C = \frac{B}{A} \Rightarrow T = \frac{B}{A} - C \Rightarrow T = \frac{1254 \text{ K}}{3.82} - (-15 \text{ K}) = 343.3 \text{ K}$$

Θέμα 4.

A) Το βενζόλιο (συστατικό 1) και το τολουόλιο (συστατικό 2) σχηματίζουν ιδανικά μίγματα. Ποια από τα σχήματα Β, Γ, Δ και Ε είναι συνεπή με τα διαγράμματα φάσεων των καθαρών συστατικών του σχήματος Α και γιατί;



Λύση

Τα διαγράμματα Β και Γ παριστάνουν τιμές ολικής πίεσης μίγματος των 2 ουσιών υπό κάποια σταθερή θερμοκρασία, ενώ τα διαγράμματα Δ και Ε παριστάνουν τιμές θερμοκρασίας βρασμού υπό μια σταθερή πίεση συναρτήσει του γραμμομοριακού κλάσματος του συστατικού 1 (βενζόλιο). Χωρίς να δηλώνεται ρητά σε κάθε διάγραμμα μια καμπύλη αντιστοιχεί στην σύσταση της υγρής φάσεως (x_1), ενώ η άλλη καμπύλη στην σύσταση της αέριας φάσεως (y_1).

Η ολική πίεση υπό σταθερή θερμοκρασία είναι άθροισμα των μερικών πιέσεων (Νόμος Dalton) οι οποίες είναι ανάλογες των γραμμομοριακών κλασμάτων στην υγρή φάση (νόμος Raoult) καθότι το μίγμα είναι ιδανικό, οπότε η ολική πίεση συναρτήσει x_1 είναι γραμμική σχέση, δηλ. ευθεία. Σύμφωνα με το διάγραμμα Α το βενζόλιο είναι πιο πτητικό από το τολουόλιο, οπότε σε οποιαδήποτε θερμοκρασία η ολική πίεση σε $x_1 = 1$ θα είναι μεγαλύτερη απ'ό,τι σε $x_1 = 0$. Συνεπώς, το σχήμα Β έχει γραμμική εξάρτηση για την $P = f(x_1)$, αλλά δεν έχει την σωστή διάταξη για τις ακραίες τιμές. Το σχήμα Γ έχει τις σωστές ακραίες τιμές, αλλά δεν έχει γραμμική εξάρτηση από το x_1 .

Όπως φαίνεται από το σχήμα Α, το σημείο ζέσεως του τολουολίου για ορισμένη πίεση είναι υψηλότερο από του βενζολίου, ενώ τα μίγματα τα έχουν ενδιάμεσες τιμές για το σημείο ζέσεως. Σύμφωνα με αυτές τις παρατηρήσεις μεταξύ των κατοπτρικών σχημάτων Δ και Ε, σωστό είναι το Δ.

Τελικά, μόνο το σχήμα Δ είναι συνεπές με τις πληροφορίες του σχήματος Α και το ότι το βενζόλιο και το τολουόλιο σχηματίζουν ιδανικό μίγμα. Το σχήμα Γ είναι μόνο χοντρικά σωστό, αλλά ούτε καν ποιοτικά.

Τα παραπάνω θεμελιώνονται με τις μαθηματικές εκφράσεις των μιγμάτων.

Για την ολική πίεση έχουμε $P = P_2^* + (P_1^* - P_2^*)x_1$ και $P = \frac{P_1^* P_2^*}{P_1^* + (P_2^* - P_1^*)y_1}$ όπου οι

αστερίσκοι δηλώνουν τις τάσεις ατμών των καθαρών συστατικών σε επιλεγμένη θερμοκρασία. Οι αντίστοιχες εκφράσεις για τα σημεία ζέσεως μπορούν να κατασκευασθούν αν δεχθούμε την ισχύ της σχέσεως Clausius – Clapeyron, αλλά δεν έχουν ενδιαφέρον λόγω περιπλοκότητας. Ποιοτικά πάντως αναμένουμε μια αντίστροφη συμπεριφορά συναρτήσεως γραμμομοριακού κλάσματος απ'ό,τι στις πιέσεις.

Θέμα 4.

B) Ίσοι όγκοι δύο υδατικών διαλυμάτων με συγκεντρώσεις $m_1 = 0.05 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4 \text{ kg}^{-1}$ και $m_2 = 0.01 \text{ mol CH}_3\text{COCH}_3 \text{ kg}^{-1}$ τοποθετούνται σε δύο ισομεγέθη διαμερίσματα κυλινδρικού δοχείου τα οποία χωρίζονται με μεμβράνη η οποία είναι περατή μόνο από τα μόρια του νερού. Μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας ποιό διάλυμα έχει μεγαλύτερο όγκο;

Λύση

Η οσμωτική πίεση του διαλύματος 1 είναι 15 φορές μεγαλύτερη (αν υπάρχει πλήρης διάσταση του άλατος) από αυτή του διαλύματος 2. Όταν έλθουν σε επαφή τα δύο διαλύματα, θα υπάρξει η τάση να εξισωθούν τα χημικά δυναμικά του νερού στα δύο διαλύματα, άρα θα υπάρξει διέλευση μορίων νερού από το διάλυμα 2 στο διάλυμα 1, γεγονός που θα προκαλέσει αύξηση του όγκου του διαλύματος 1. Η όσμωση θα σταματήσει, όχι όταν οι συγκεντρώσεις (του νερού;) είναι ίσες, αλλά όταν τα χημικά δυναμικά του νερού εξισωθούν. Λόγω αύξησης του όγκου του διαλύματος 1 αυτό θα έχει υψηλότερη στάθμη από το διάλυμα 2.

Κάθε διάλυμα εμφανίζει οσμωτική πίεση $\Pi = C R T$. Όταν επέλθει ισορροπία η διαφορά των οσμωτικών πιέσεων θα είναι ίση με την διαφορά των υδροστατικών πιέσεων.

$$(C_1 - C_2)RT = (h_1 - h_2)\rho g,$$

όπου C είναι οι τελικές συγκεντρώσεις, h τα τελικά ύψη, ρ η πυκνότητα του νερού (θεωρούμε προσεγγιστικά ότι δεν επηρεάζεται η πυκνότητα των διαλυμάτων από τα διαλυμένα συστατικά, δηλ. ότι έχουμε αραιά διαλύματα). Οι αρχικοί όγκοι V_0 μεταβάλλονται σε

$$V_1 = V_0 + V' \text{ και } V_2 = V_0 - V',$$

ενώ οι συγκεντρώσεις γίνονται

$$C_1 = C_{10} \frac{V_0}{V_1} = C_{10} \frac{V_0}{V_0 + V'} = \frac{C_{10}}{1+x} \text{ και } C_2 = C_{20} \frac{V_0}{V_2} = C_{20} \frac{V_0}{V_0 - V'} = \frac{C_{20}}{1-x}$$

όπου ορίσαμε $x = V'/V_0$.

Αν το δοχείο έχει σε κάθε πλευρά διατομή A, $h_0 = V_0 / A$, $h_1 = (V_0 + V')/A$, $h_2 = (V_0 - V')/A$. Αντικαθιστούμε στην κεντρική σχέση:

$$\left(\frac{C_{10}}{1+x} - \frac{C_{20}}{1-x} \right) RT = \frac{(V_0 + V') - (V_0 - V')}{A} \rho g = 2xh_0 \rho g$$

Η τριτοβάθμια αυτή εξίσωση μπορεί να λυθεί προσεγγιστικά με ποικίλους τρόπους. Η πρώτη προσέγγιση είναι να θέσουμε την παρένθεση ίση με 0 πράγμα ισοδύναμο με την προσέγγιση ότι στην ισορροπία οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων θα είναι ίσες.

$$C_{10}(1-x) = C_{20}(1+x) \Rightarrow x = \frac{C_{10} - C_{20}}{C_{10} + C_{20}} \Rightarrow x = \frac{0.15 - 0.01}{0.15 + 0.01} = \frac{14}{16} = 0.875$$

Η ακριβής τελική λύση είναι λίγο μικρότερη από την παραπάνω τιμή διότι στην ισορροπία θα υπάρχει μια μικρή διαφορά στις συγκεντρώσεις η οποία θα αντισταθμίζεται από την διαφορά στάθμης των δύο διαλυμάτων.

16/10/2007