

Τμήμα Χημείας

Μάθημα: Φυσικοχημεία Ι

Εξετάσεις: Περίοδος Δεκεμβρίου 2010-11 (12.1.2011)

Θέμα 1. (20 μονάδες)

A) (7 μονάδες) Η θεμελιώδης εξίσωση θερμοδυναμικού συστήματος δίνεται από την σχέση:

$$S = \frac{n}{2} \left(A + 5R \ln \frac{U}{n} + 2R \ln \frac{V}{n} \right)$$

όπου A και R σταθερές και S, n, U και V τα γνωστά θερμοδυναμικά μεγέθη.

Να ευρεθούν οι καταστατικές εξισώσεις του συστήματος, οι θερμοχωρητικότητες υπό σταθερή πίεση και υπό σταθερό όγκο και ο συντελεστής διαστολής α . Ποιον τύπο συστήματος αφορά η θεμελιώδης εξίσωση κρίνοντας από τις σχέσεις που εξάγετε;

Η θεμελιώδης σχέση για το διαφορικό του U είναι:

$$dU = TdS - PdV + \mu dn \Rightarrow dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dn$$

Προκύπτουν 3 καταστατικές εξισώσεις από τις σχέσεις:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,n} = \frac{1}{T}, \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,n} = \frac{P}{T}, \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_{U,V} = -\frac{\mu}{T}. \text{ Άρα:}$$

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,n} = \frac{n}{2} \frac{5R}{U} \Rightarrow U = \frac{5}{2} nRT$$

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,n} = \frac{n}{2} \frac{2R}{V} \Rightarrow PV = nRT$$

$$-\frac{\mu}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_{U,V} = \frac{1}{2} \left(A + 5R \ln \frac{U}{n} + 2R \ln \frac{V}{n} \right) + \frac{n}{2} \left(-\frac{5R}{n} - \frac{2R}{n} \right) \Rightarrow \mu = -\frac{AT}{2} + \left(\frac{7}{2} - \frac{5}{2} \ln \frac{U}{n} - \ln \frac{V}{n} \right) RT$$

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,n}. \text{ Εισάγουμε στην αρχική σχέση τις μεταβλητές P και T από τις σχέσεις που συνδέουν}$$

αυτές τις μεταβλητές με τις U και V. Έτσι έχουμε

$$S = \frac{n}{2} \left(A + 5R \ln \frac{5RT}{2} + 2R \ln \frac{RT}{P} \right) \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,n} = \frac{n}{2} \left(\frac{5R}{T} + \frac{2R}{T} \right) = \frac{7}{2} \frac{nR}{T} \Rightarrow C_p = \frac{7}{2} nR$$

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,n}. \text{ Αντικαθιστούμε στην έκφραση της S μόνο την U:}$$

$$S = \frac{n}{2} \left(A + 5R \ln \frac{5RT}{2} + 2R \ln \frac{V}{n} \right) \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,n} = \frac{n}{2} \left(\frac{5R}{T} \right) = \frac{5}{2} \frac{nR}{T} \Rightarrow C_v = \frac{5}{2} nR$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,n} = \frac{P}{nRT} \frac{nR}{P} = \frac{1}{T}$$

Το σύστημα πρέπει να είναι ιδανικό αέριο και μάλιστα διατομικό διότι ακολουθεί την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων και έχει θερμοχωρητικότητες $c_v = \frac{5}{2} R$ και $c_p = \frac{7}{2} R$.

$$\text{B) (6 μονάδες) i) Ισχύει ότι } \mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_{j \neq i}}, \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}, \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}};$$

Οι παραπάνω εκφράσεις προκύπτουν από τις θεμελιώδεις εξισώσεις των dH, dG και dU αντίστοιχα, οι οποίες είναι:

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \Rightarrow \mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_{j \neq i}}.$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \Rightarrow \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$$

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \Rightarrow \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}}$$

Άρα ισχύουν οι 2 πρώτες σχέσεις, αλλά όχι η τρίτη.

ii) Το χημικό δυναμικό καθαρού υγρού στους 300 K και 1 atm ισούται με την γραμμομοριακή ελεύθερη ενέργεια Gibbs του ίδιου υγρού υπό τις ίδιες συνθήκες; Το χημικό δυναμικό είναι εντατική ή εκτατική ιδιότητα; Ποιες είναι οι μονάδες στο σύστημα SI του χημικού δυναμικού, της εντροπίας, της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, της εσωτερικής ενέργειας;

Η 2^η σχέση στο i) επιβεβαιώνει την πρώτη ερώτηση. Ως γραμμομοριακή ιδιότητα είναι εντατική. Οι μονάδες του μ είναι J/mol, της εντροπίας J/K, της ελεύθερης και της εσωτερικής ενέργειας είναι J.

iii) Ποιο από τα ακόλουθα κυκλικά ολοκληρώματα είναι μηδέν;

$$\oint PdV, \oint \frac{dq_{rev}}{T}, \oint dU, \oint dq, \oint dW, \oint dT. \text{ Σύντομη αιτιολόγηση.}$$

$$\oint \frac{dq_{rev}}{T} = \oint dS = 0 \quad \oint dU = 0 \quad \oint dV = 0 \quad \text{διότι οι } S, U \text{ και } V \text{ είναι ολικά διαφορικά, δηλ.}$$

καταστατικά μεγέθη. Τα υπόλοιπα δεν είναι.

Γ) (7 μονάδες) 0.50 mol οργανικής ουσίας θερμοκρασίας 36°C ρίπτεται σε στρώμα πάγου θερμοκρασίας -14°C και μάζας 500 g. Να ευρεθεί η μεταβολή της εντροπίας της οργανικής ουσίας. Δίνονται για την οργανική ουσία: $\Delta h_f = 13.9 \text{ kJ/mol}$, $T_f = 299 \text{ K}$, $c_p(l) = 169.6 \text{ J/K mol}$, $c_p(s) = 135.6 \text{ J/K mol}$, και για το H₂O: $c_p(l) = 4.2 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ (υγρού), $c_p(s) = 2.1 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ (στερεού) και $\Delta h_f = 335 \text{ J g}^{-1}$.

Συμβολισμός. $\Delta H_1, \Delta H_2$: Μεταβολή της ενθαλπίας της οργανικής ουσίας και του πάγου αντίστοιχα έως την τελική κατάσταση με θερμοκρασία της θερμικής ισορροπίας T_f .

Δεδομένου ότι γνωρίζουμε τις μάζες του πάγου και της οργανικής ουσίας κανένα σώμα δεν θεωρείται αποθήκη θερμότητας.

Η αυθόρμητη διεργασία που πραγματοποιείται είναι η ροή θερμότητας από το θερμότερο προς το ψυχρότερο μέχρι την αποκατάσταση θερμικής ισορροπίας.

Η θερμοκρασία της οργανικής ουσίας (309 K) είναι μεγαλύτερη από αυτήν του πάγου (259 K) και συνεπώς έχουμε ροή θερμότητας από την οργανική ουσία προς τον πάγο. Η τελική θερμοκρασία T_f ευρίσκεται από το ισοζύγιο των θερμοτήτων που αποβάλλει το θερμότερο (q_1) και παίρνει το ψυχρότερο (q_2) και που ισοδυναμεί με την μεταβολή της ενθαλπίας τους αντίστοιχα, δηλ. $\Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$. Αρχικά πρέπει να γίνει εκτίμηση της περιοχής θερμοκρασιών στην οποία βρίσκεται η T_f και η οποία (περιοχή) οριοθετείται από τις αρχικές θερμοκρασίες 309 K, 259 K, και τα σημεία τήξεως $T_{1M} = 299 \text{ K}$ και $T_{2M} = 273 \text{ K}$ της οργανικής ουσίας και του πάγου αντίστοιχα.

$$259 \text{ K} \text{-----} T_{2M} = 273 \text{ K} \text{-----} T_{1M} = 299 \text{ K} \text{-----} 309 \text{ K}$$

Σχηματική διάταξη χαρακτηριστικών θερμοκρασιών

Η μεταβολή της ΔH όταν ένα σώμα θερμαίνεται ή ψύχεται δίνεται από την σχέση: $\Delta H = m c_p (T_{\text{τελική}} - T_{\text{αρχική}})$ όταν c_p εκφράζεται σε J/g K ή $\Delta H = n c_p (T_{\text{τελική}} - T_{\text{αρχική}})$ όταν c_p εκφράζεται σε J/mol K, ενώ όταν αλλάζει φάση υπό σταθερή θερμοκρασία από την σχέση: $\Delta H = m \Delta h$ ή $\Delta H = n \Delta h$, (εάν η Δh εκφράζεται σε J/g ή J/mol) όπου $\Delta h = \Delta h_f$ για την τήξη και $\Delta h = -\Delta h_f$ για την πήξη.

Συνεπώς υπολογίζεται η ΔH του πάγου έως το σημείο τήξεως του T_{2M} και η ΔH της οργ. ουσίας έως το σημείο πήξεως της, T_{1M} .

$$259 \text{ K} \rightarrow 273 \text{ K}: \Delta H_{2a} = 500 \text{ g } 2.1 \text{ J/g K } (273-259) \text{ K} = 14700 \text{ J}$$

$$309 \text{ K} \rightarrow 299 \text{ K}: \Delta H_{1a} = 0.5 \text{ mol } 169.6 \text{ J/g K } (299-309) \text{ K} = -848 \text{ J}$$

Το ποσόν αυτό δεν επαρκεί για να θερμανθεί ο πάγος μέχρι το σημείο τήξεως του, εφόσον $|-848| < |14700|$.

Η οργανική ουσία θα πήξει αποβάλλοντας περαιτέρω θερμότητα. Η μεταβολή της ενθαλπίας κατά την πήξη είναι: $\Delta H_{1M} = 0.5 \text{ mol } (-13900) \text{ J/mol} = -6950 \text{ J}$.

Το ποσόν της θερμότητας που εκλύεται από την οργ. ουσία στα δύο αυτά στάδια συνολικά είναι: $-848 \text{ J} - 6950 \text{ J} = -7798 \text{ J}$. Το ποσόν αυτό επίσης δεν επαρκεί για να θερμανθεί ο πάγος μέχρι το σημείο τήξεως του, εφόσον $|-7798| < |14700|$.

Η ουσία θα συνεχίσει ψυχόμενη από τους 299 K έως τους 273 K, η δε μεταβολή της ενθαλπίας στο στάδιο αυτό θα είναι:

$$299 \text{ K} \rightarrow 273 \text{ K}: \Delta H_{1\beta} = 0.5 \text{ mol } 135.6 \text{ J/mol K } (273-299) \text{ K} = -1762.8 \text{ J}$$

Η αποβαλλόμενη θερμότητα έως τους 273 K αντιστοιχεί στην μεταβολή της ενθαλπίας: $\Delta H_{1\alpha} + \Delta H_{1M} + \Delta H_{1\beta} = -848 \text{ J} - 6950 \text{ J} - 1762.8 \text{ J} = -9560.8 \text{ J}$.

Και σε αυτό το στάδιο $-9560.8 < -14700$. Συνεπώς η τελική θερμοκρασία T_f θα βρίσκεται μεταξύ των 259 K και 273 K, δηλ. η θερμοκρασία του πάγου θα αυξηθεί αλλά ο πάγος θα παραμείνει στην στερεά φάση (δεν θα λιώσει).

Η τελική θερμοκρασία υπολογίζεται από την σχέση:

$$\Delta H_{1\alpha} + \Delta H_{1M} + \Delta H_{1\beta} + 0.5 \text{ mol } 135.6 \text{ J/mol K } (T_f - 273) \text{ K} + 500 \text{ g } 2.1 \text{ J/g K } (T_f - 259) \text{ K} = 0$$

$$H - 848 \text{ J} - 6950 \text{ J} - 1762.8 \text{ J} + 0.5 \text{ mol } 135.6 \text{ J/mol K } (T_f - 273) \text{ K} + 500 \text{ g } 2.1 \text{ J/g K } (T_f - 259) \text{ K} = 0.$$

Τα παραπάνω μπορούν να διατυπωθούν και ως εξής:

Η τελική κατάσταση του συστήματος μπορεί να είναι μία από τις εξής: Η τελική θερμοκρασία μπορεί να είναι μια από αυτές που δίνονται [$-14^\circ\text{C} = 259 \text{ K}$, $0^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$, $299 \text{ K} = 26^\circ\text{C}$, $36^\circ\text{C} = 309 \text{ K}$] ή κάποια ενδιάμεση. Οι ακραίες απορρίπτονται αμέσως διότι ούτε ο πάγος ούτε η υγρή οργανική ουσία μπορούν να λειτουργήσουν ως δεξαμενές θερμότητας καθότι έχουν πεπερασμένη μάζα. Αν $259 \text{ K} < T_{\text{τελ}} < 273 \text{ K}$, όλη η οργανική ουσία έχει πήξει. Αν $273 \text{ K} < T_{\text{τελ}} < 299 \text{ K}$, όλος ο πάγος έχει λιώσει και όλη η οργανική ουσία έχει πήξει. Αν $299 \text{ K} < T_{\text{τελ}} < 309 \text{ K}$, όλος ο πάγος έχει λιώσει και όλη η οργανική ουσία παραμένει υγρή. Αν $T_{\text{τελ}} = 273 \text{ K}$, ένα μέρος του πάγου θα έχει λιώσει και όλη η οργανική ουσία θα έχει πήξει. Αν $T_{\text{τελ}} = 299 \text{ K}$, όλος ο πάγος θα έχει λιώσει και ένα μέρος της οργανικής ουσίας θα έχει πήξει.

Για να βρούμε την τελική κατάσταση θα θεωρήσουμε ότι $\Delta H_{\text{ολική}} = 0$. Εξετάζουμε πόση θερμότητα (ενθαλπία) είναι διαθέσιμη για κάθε τμηματική μεταβολή των 2 συστατικών του συστήματος. Όταν ένα τμήμα αλλάζει θερμοκρασία $\Delta H_i = m_i c_p (T_{\text{τελ}} - T_{\text{αρχ}})$, ενώ όταν αλλάζει φάση σε σταθερή θερμοκρασία $\Delta H_i = m_i \Delta h$, όπου $\Delta h = \Delta h_f$ για τήξη και $\Delta h = -\Delta h_f$ για την πήξη.

$$\text{O.O. } 309 \text{ K} \rightarrow 299 \text{ K}: \Delta H_1 = 0.5 \text{ mol } 169.6 \text{ J/K mol } (299 \text{ K} - 309 \text{ K}) = -848 \text{ J}$$

$$\text{O.O. } \text{πήξη σε } 299 \text{ K}: \Delta H_2 = 0.5 \text{ mol } (-13.9 \text{ kJ/mol}) = -6950 \text{ J}$$

$$\text{O.O. } 299 \text{ K} \rightarrow 273 \text{ K}: \Delta H_3 = 0.5 \text{ mol } 135.6 \text{ K/K mol } (273 \text{ K} - 299 \text{ K}) = -1762.8 \text{ J}$$

$$\text{H}_2\text{O } 259 \text{ K} \rightarrow 273 \text{ K}: \Delta H_5 = 500 \text{ g } 2.1 \text{ J/K g } (273 \text{ K} - 259 \text{ K}) = 14700 \text{ J}$$

$$\text{H}_2\text{O } \text{τήξη σε } 273 \text{ K}: \Delta H_6 = 500 \text{ g } 335 \text{ J/g} = 167500 \text{ J}$$

$$\text{H}_2\text{O } 273 \text{ K} \rightarrow 299 \text{ K}: \Delta H_7 = 500 \text{ g } 4.2 \text{ J/K g } (299 \text{ K} - 273 \text{ K}) = 54600 \text{ J}$$

Λόγω της σχετικά μεγάλης ποσότητας H_2O , $\Delta H_5 > -(\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3) = 9561 \text{ J}$. Άρα η τελική κατάσταση του συστήματος αποτελείται από πάγο και στερεή οργανική ουσία σε θερμοκρασία μεταξύ 259 K και 273 K.

$$\text{O.O. } 273 \text{ K} \rightarrow T_{\text{τελ}}: \Delta H_4 = 0.5 \text{ mol } 135.6 \text{ J/K g } (T_{\text{τελ}} - 273 \text{ K}), \text{ ενώ η } \Delta H_5 \text{ αντικαθίσταται από την έκφραση } \text{H}_2\text{O } 259 \text{ K} \rightarrow T_{\text{τελ}}: \Delta H_5 = 500 \text{ g } 2.1 \text{ J/K g } (T_{\text{τελ}} - 259 \text{ K}).$$

Αντικαθιστούμε στην $\Delta H_{\text{ολική}} = 0$ τους απαραίτητους όρους:

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 = 0, \text{ δηλ.}$$

$$-848 \text{ J} - 6950 \text{ J} - 1762.8 \text{ J} + 0.5 \times 135.6 \text{ J/K } (T_{\text{τελ}} - 273 \text{ K}) + 500 \times 2.1 \text{ J/K } (T_{\text{τελ}} - 259 \text{ K}) = 0 \text{ ή}$$

$$T_{\text{τελ}} = 300020 \text{ K} / 1117.8 = 268.4 \text{ K } (= -4.6^\circ\text{C})$$

Η μεταβολή της εντροπίας σε ένα στάδιο ψύξεως ή θερμάνσεως είναι

$$\Delta S = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dH}{T} = \int_{T_1}^{T_2} mc_p \frac{dT}{T} = mc_p \ln \frac{T_2}{T_1},$$

ενώ σε στάδιο αλλαγής φάσεως είναι

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{m\Delta h}{T}$$

Η ζητούμενη μεταβολή εντροπίας της οργανικής ουσίας αποτελείται από 2 όρους ψύξεως και ένα αλλαγής φάσεως (πήξεως). Άρα

$$\Delta S = 0.5 \text{ mol} \times \left(169.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times \ln \frac{299 \text{ K}}{309 \text{ K}} + \frac{-13.9 \text{ kJ mol}^{-1}}{299 \text{ K}} + 135.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times \ln \frac{268.4 \text{ K}}{299 \text{ K}} \right) =$$

$$\Delta S = -33.35 \text{ J K}^{-1}$$

Η απάντηση έχει το σωστό πρόσημο διότι η οργανική ουσία υποβλήθηκε σε ψήξη, άρα έχασε θερμότητα, συνεπώς και εντροπία. Η ολική μεταβολή της εντροπίας (που δεν ζητήθηκε) πρέπει να είναι θετική διότι η διεργασία είναι μη αντιστρεπτή, δηλ. η αύξηση της εντροπίας του πάγου είναι απολύτως μεγαλύτερη από την μείωση της εντροπίας της οργανικής ουσίας.

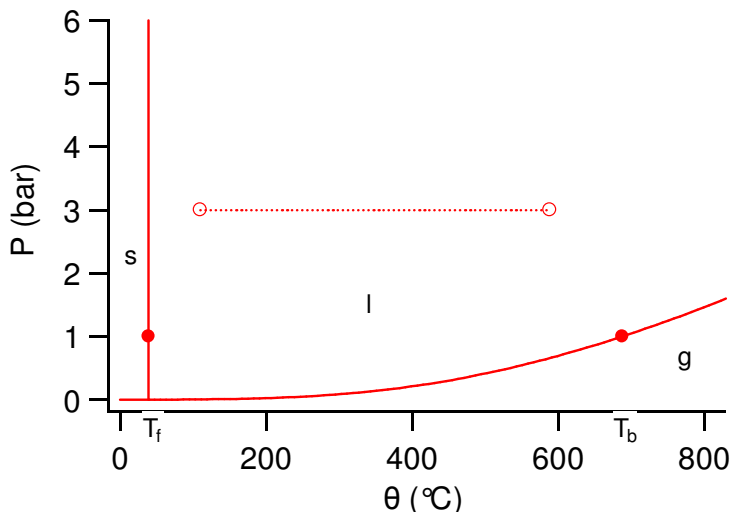
Θέμα 3. (10 μονάδες)

Δίνονται οι ακόλουθες πληροφορίες για το ρουβίδιο: Ατομική μάζα $85.4678 \text{ g mol}^{-1}$, κανονικό σημείο τήξεως 39.31°C , γραμμομοριακή εντροπία του στερεού Rb σε αυτή την θερμοκρασία $76.78 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$, αντίστοιχη του υγρού $83.76 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$, κανονικό σημείο ζέσεως 688°C , πυκνότητα στερεού 1.532 g cm^{-3} , υγρού 1.475 g cm^{-3} .

α) Το στερεό Rb επιπλέει μέσα στο τήγμα του;

Επιπλέει το στερεό αν έχει μικρότερη πυκνότητα από το υγρό, πράγμα που δεν ισχύει για το Rb.

β) Να σχεδιάσετε ποιοτικό διάγραμμα φάσεων όπου να επισημαίνονται οι διάφορες φάσεις και να σημειώνονται οι συντεταγμένες όσων σημείων είναι γνωστές.



Σε πίεση 1 atm παρατηρούνται οι αλλαγές φάσεως τήξη και βρασμός, άρα η ισορροπία στερεού-υγρού-αερίου πρέπει να είναι εμφανίζεται σε πίεση μικρότερη από 1 atm και σε θερμοκρασία κοντά στο κανονικό σημείο τήξεως. Ειδικότερα, το τριπλό σημείο θα βρίσκεται σε θερμοκρασία λίγο μικρότερη από το T_f διότι, όπως φαίνεται στο επόμενο ερώτημα, η κλίση της καμπύλης τήξεως υπολογίζεται θετική.

γ) Τι πίεση πρέπει να ασκηθεί ώστε η τήξη να παρατηρείται σε θερμοκρασία 40.0°C ;

Γνωρίζουμε ένα σημείο της καμπύλης ισορροπίας στερεού-υγρού (1 atm , 39.31°C) και ζητείται ένα άλλο σε $\theta = 40^\circ\text{C}$. Η κλίση αυτής της καμπύλης δίνεται από την σχέση Clapeyron: $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v}$, όπου

$$\Delta s = s_l - s_s \text{ και } \Delta v = v_l - v_s, \text{ με } \rho = \frac{m}{V} = \frac{\frac{m}{n}}{\frac{V}{n}} = \frac{M}{v} \Rightarrow v = \frac{M}{\rho}.$$

Συνεπώς,

$$\frac{P_2 - P_1}{T_2 - T_1} = \frac{s_l - s_s}{M \left(\frac{1}{\rho_l} - \frac{1}{\rho_s} \right)} = \frac{(83.76 - 76.78) \frac{\text{J}}{\text{K mol}}}{85.4678 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \left(\frac{1}{1.475} - \frac{1}{1.532} \right) \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}} = 3.24 \frac{\text{J}}{\text{cm}^3 \text{K}} = 32.4 \text{ bar K}^{-1}$$

$$\text{Άρα, } P_2 = P_1 + (T_2 - T_1) \frac{dP}{dT} = 1.013 \text{ bar} + (40 - 39.31) \text{ K} \times 32.4 \text{ bar K}^{-1} = 23.4 \text{ bar}$$

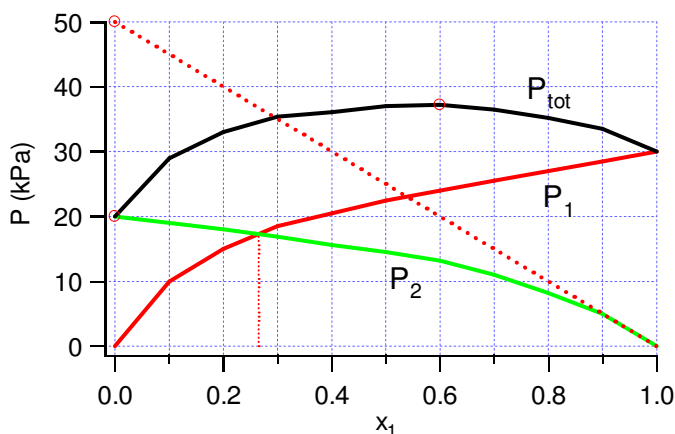
Εδώ δεν χρησιμοποιήσαμε την Clausius-Clapeyron διότι δεν είναι αέρια κάποια από τις δύο φάσεις που βρίσκονται σε ισορροπία.

δ) Πόσες αλλαγές φάσεως υφίσταται δείγμα του μετάλλου το οποίο θερμαίνεται ισοβαρώς υπό πίεση 3 bar από 110°C μέχρι 589°C . Να σημειωθεί η διεργασία στο διάγραμμα.

Η αρχική θερμοκρασία είναι σημαντικά υψηλότερη από το κανονικό σημείο τήξεως, ενώ η πίεση είναι λίγο υψηλότερη από την 1 atm , άρα η αρχική κατάσταση είναι υγρή. Η τελική θερμοκρασία είναι σημαντικά χαμηλότερη από το κανονικό σημείο ζέσεως και η πίεση πάλι λίγο μεγαλύτερη, άρα η τελική κατάσταση είναι επίσης υγρή. Συνεπώς, δεν θα υπάρξει καμμία αλλαγή φάσεως στην εξεταζόμενη διεργασία.

Θέμα 4. (10 μονάδες)

Δίνεται διάγραμμα για θερμοκρασία 44°C της ολικής πίεσης (P_{tot}) και των μερικών πιέσεων (P_1 και P_2) των συστατικών 1 και 2 μίγματος πητικών συστατικών, τα οποία αναμιγνύονται πλήρως σε όλες τις αναλογίες, συναρτήσει του γραμμομοριακού κλάσματος του συστατικού 1.



α) Να γραφούν τα σύμβολα P_{tot} , P_1 , P_2 δίπλα στις αντίστοιχες καμπύλες.

β) Να προσδιορισθεί η τάση ατμών του καθαρού συστατικού 2 σε 44°C.

$P_{tot} = P_2$ σε $x_2 = 1$, δηλ. $x_1 = 0$, άρα $P_2^* = 20$ kPa.

γ) Να εκτιμηθεί η σύνθεση του αζεοτροπικού μίγματος και να σημειωθεί στο διάγραμμα.

Το αζεοτροπικό μίγμα χαρακτηρίζεται από ολικό ακρότατο στην πίεση, το οποίο εμφανίζεται σε $x_1 = 0.6$. Αν είχαμε σχεδιάσει την $P_{tot} = f(y_1)$, και αυτή θα παρουσίαζε μέγιστο στην τιμή $y_1 = 0.6 = x_1$. Στο αζεοτροπικό έχουμε εξίσωση των συστάσεων

κάθε φάσεως, όχι εξίσωση των μερικών πιέσεων.

δ) Να υπολογισθεί η σταθερά Henry του συστατικού 2 σε μίγματα με το συστατικό 1.

Η σταθερά Henry ορίζεται για αραιά μίγματα του υπό εξέταση συστατικού, δηλ. για $x_2 \rightarrow 0$, και δίνεται από την σχέση $P_2 = H_2 x_2$.

Επιλέγουμε ως σημείο $x_2 \rightarrow 0$ αυτό με $x_2 = 0.1$ ή $x_1 = 0.9$, όπου $P_2 = 5$ kPa, άρα $H_2 = P_2 / x_2 = 5$ kPa / 0.1 = 50 kPa.

Στο διάστημα $x_1 = 0.9$ ως το $x_1 = 1$, η P_2 φαίνεται να είναι ευθεία, οπότε επιλέξαμε το σημείο με $x_1 = 0.9$ διότι είναι πιο ευανάγνωστες οι συντεταγμένες του, αντί για οποιοδήποτε άλλο σημείο με ακόμη μικρότερη τιμή x_2 .

Η ίδια τιμή της σταθεράς Henry προκύπτει γραφικά από την τομή της εφαπτομένης στην καμπύλη της P_2 στην περιοχή όπου $x_2 \rightarrow 0$ με τον άξονα των πιέσεων (δηλ. εκεί που $x_2 = 1$) διότι αυτό ακριβώς εκφράζει η σχέση $P_2 = H_2 x_2$: η πίεση του καθαρού συστατικού 2 αν διατηρούσε την αυξητική τάση που φαίνεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις, που είναι αντίστοιχο του νόμου του Raoult για ιδανικά μίγματα.

Ας σημειωθεί ότι ο νόμος του Raoult δεν ισχύει γενικά σε αυτό το μίγμα όπως φαίνεται από το διάγραμμα. Αν ίσχυε, οι τρεις καμπύλες θα ήταν όλες ευθείες με κοινά άκρα με τις καμπύλες.

ε) Ποιά η σύσταση της υγρής φάσης (x_1) όταν το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού 1 στην αέρια φάση είναι $y_1 = 0.5$;

Σύμφωνα με τον ορισμό του γραμμομοριακού κλάσματος σε μίγμα αερίων

$$y_1 = \frac{P_1}{P_{tot}} = \frac{P_1}{P_1 + P_2} = 0.5 = \frac{1}{2} \Rightarrow 2P_1 = P_1 + P_2 \Rightarrow P_1 = P_2$$

Η τελευταία ισότητα παρατηρείται σε $x_1 = 0.265$

Χρήσιμες τιμές: $R = 8.31447$ J K⁻¹ mol⁻¹

12,17/1/2011