

Τμήμα Χημείας

Μάθημα: Φυσικοχημεία Ι

Εξέταση: Περίοδος Ιανουαρίου 2014-15 (23/1/2015)

1. Δίνεται η θεμελιώδης εξίσωση ενός θερμοδυναμικού συστήματος $F = A \left[\frac{n^5 T}{V^3} \right]^{1/2}$, όπου A είναι κατάλληλη

σταθερά. Να υπολογίσετε α) την θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο και β) τον ισόθερμο συντελεστή συμπίεστότητας του συστήματος.

Λύση:

Η γενική θεμελιώδης εξίσωση του διαφορικού της ενέργειας Helmholtz για σύστημα ενός συστατικού είναι $dF = -SdT - PdV + \mu dn$

απ' όπου προκύπτουν οι σχέσεις

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S \quad \text{και} \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -P$$

Υπολογίζουμε αυτές τις παραγώγους της εξίσωσης που μας δόθηκε:

$$S = -A \left(\frac{n^5}{V^3} \right)^{1/2} \frac{1}{2} T^{-1/2} \quad \text{και} \quad P = -A (n^5 T)^{1/2} \left(-\frac{3}{2} \right) V^{-5/2}$$

α) Γνωρίζουμε ότι $C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \Rightarrow C_V = T \left(-A \left(\frac{n^5}{V^3} \right)^{1/2} \frac{1}{2} \left(-\frac{1}{2} \right) T^{-3/2} \right) = \frac{A}{4} \left(\frac{n^5}{V^3 T} \right)^{1/2}$

β) Επίσης $k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T^{-1} = -\frac{1}{V} \left[\frac{3A}{2} (n^5 T)^{1/2} \left(-\frac{5}{2} \right) V^{-7/2} \right]^{-1} = \left[\frac{15}{4} A \left(\frac{n^5 T}{V^5} \right)^{1/2} \right]^{-1}$

2. Δίνεται το διάγραμμα φάσεων του διοξειδίου του άνθρακα. α) Να σημειώσετε τις περιοχές κάθε φάσεως.

0.5 mol CO₂ σε αρχική θερμοκρασία 20°C υποβάλλονται σε ισοβαρή αντιστρεπτή ψύξη υπό πίεση 20 bar με αφαίρεση θερμότητας 9 kJ.

β) Ποια είναι η τελική κατάσταση του συστήματος, δηλ. θερμοκρασία, φάσεις, ποσότητες;

γ) Να σημειωθεί η διεργασία στο διάγραμμα.

δ) Ποια είναι η μεταβολή της εντροπίας του συστήματος;

Δίνονται οι γραμμομοριακές θερμοχωρητικότητες υπό σταθερή πίεση για την στερεή φάση 32 J K⁻¹ mol⁻¹, την υγρή φάση 60 J K⁻¹ mol⁻¹ και την αέρια φάση 36 J K⁻¹ mol⁻¹ και οι γραμμομοριακές ενθαλπίες τήξεως 10 kJ/mol και εξατμίσεως 16 kJ/mol.

Λύση:

β) Η αρχική κατάσταση του συστήματος είναι αέρια. Αναλόγως με το μέγεθος της θερμότητας που απομακρύνεται από το σύστημα, η τελική κατάσταση μπορεί να είναι αέριο χαμηλότερης θερμοκρασίας, να είναι αέριο σε ισορροπία με υγρό στο σημείο ζέσεως, δηλ. σε θερμοκρασία -20°C, υγρό σε ισορροπία με στερεό στο σημείο τήξεως, δηλ. σε θερμοκρασία -56°C, ή να είναι στερεό σε ακόμη χαμηλότερη θερμοκρασία.

Για να ψυχθεί το αέριο μέχρι το σημείο ζέσεως απαιτείται μείωση της ενθαλπίας του αερίου κατά

$$\Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_b} dH = \int_{T_1}^{T_b} n c_{p,g} dT = n c_{p,g} (T_b - T_1) \Rightarrow$$

$$\Delta H_1 = 0.5 \text{ mol} \times 36 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} [(-20 + 273.15) \text{ K} - (20 + 273.15) \text{ K}] = -0.5 \times 36 \times 40 \text{ J} = -720 \text{ J}$$

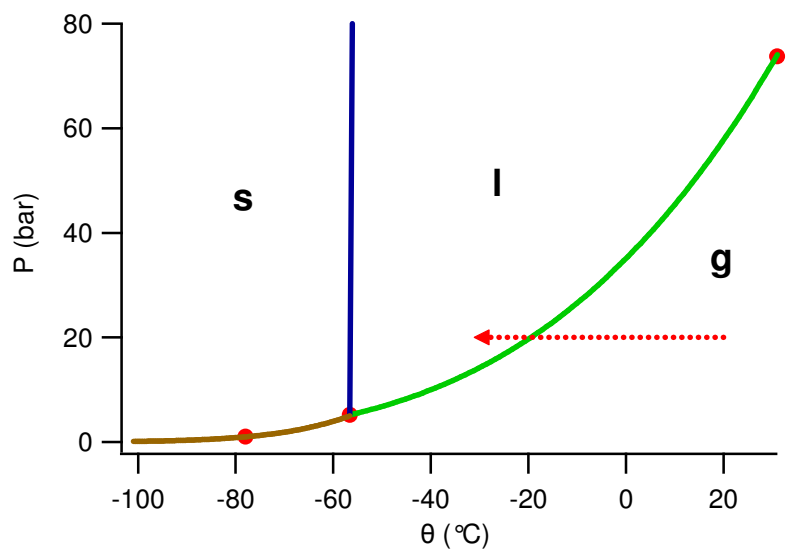
Για να υγροποιηθεί όλο το αέριο απαιτείται μεταβολή της ενθαλπίας κατά

$$\Delta H_2 = n(-\Delta h_{\text{vap}}) \Rightarrow \Delta H_2 = 0.5 \text{ mol} \times (-16 \text{ kJ mol}^{-1}) = -8000 \text{ J}$$

Για να ψυχθεί το υγρό μέχρι το σημείο τήξεως απαιτείται μείωση της ενθαλπίας κατά

$$\Delta H_3 = n c_{p,l} (T_f - T_b) \Rightarrow \Delta H_3 = 0.5 \text{ mol} \times 60 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times [(-56 + 273.15) \text{ K} - (-20 + 273.15) \text{ K}] = -1080 \text{ J}$$

Παρατηρούμε ότι για να φτάσει το CO₂ στο σημείο τήξεως πρέπει να αλλάξει η ενθαλπία του κατά



$(-720-8000-1080) \text{ J} = -9800 \text{ J}$ που είναι περισσότερο απ' όση είναι διαθέσιμο (9 kJ). Άρα η τελική θερμοκρασία πρέπει να είναι μεταξύ των σημείων τήξεως και ζέσεως. Ξαναγράφουμε τον τρίτο όρο της μεταβολής της ενθαλπίας με άγνωστη την τελική θερμοκρασία T_2 .

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + nc_{p,l}(T_2 - T_b) \Rightarrow T_2 = T_b + \frac{\Delta H - \Delta H_1 - \Delta H_2}{nc_{p,l}} \Rightarrow$$

$$T_2 = -20^\circ\text{C} + \frac{-9000 \text{ J} - (-720 \text{ J}) - (-8000 \text{ J})}{0.5 \text{ mol} \times 60 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = -20^\circ\text{C} - 9.33 \text{ K} = -29.33^\circ\text{C}$$

δ) Γενικά ισχύει $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \Rightarrow dS_p = \frac{C_p}{T} dT \Rightarrow \Delta S_p = \int_{T_A}^{T_B} C_p dT$ για αλλαγές θερμοκρασίας, ενώ για

σταθερή θερμοκρασία, π.χ. σε αλλαγή φάσεως, $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$.

Στο συγκεκριμένο πρόβλημα έχουμε $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$, όπου

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_b} \frac{nc_{p,g}}{T} dT = nc_{p,l} \ln \frac{T_b}{T_1} \Rightarrow \Delta S_1 = 0.5 \text{ mol} \times 36 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times \ln \frac{(-20 + 273.15) \text{ K}}{(20 + 273.15) \text{ K}} = -2.64 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H_2}{T_b} \Rightarrow \Delta S_2 = \frac{-8000 \text{ J}}{253.15 \text{ K}} = -31.602 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_3 = \int_{T_b}^{T_2} \frac{nc_{p,l}}{T} dT = nc_{p,l} \ln \frac{T_2}{T_b} \Rightarrow \Delta S_3 = 0.5 \text{ mol} \times 60 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times \ln \frac{(-29.33 + 273.15) \text{ K}}{(-20 + 273.15) \text{ K}} = -1.127 \text{ J K}^{-1}$$

$$\text{Τελικά } \Delta S = -2.64 - 31.602 - 1.127 = -35.37 \text{ J K}^{-1}$$

3. Δίνεται το διάγραμμα των μερικών πιέσεων των συστατικών A και B συναρτήσει του γραμμομοριακού κλάσματος x_A της υγρής φάσεως σε θερμοκρασία 40°C .

α) Ποια είναι η τάση ατμών των καθαρών ουσιών σε αυτή τη θερμοκρασία;

β) Ποια είναι η τάση ατμών του μίγματος σε $x_A = 0.6$;

γ) Ποια είναι η τάση ατμών του μίγματος σε σύσταση της αέριας φάσεως $y_A = 0.5$;

δ) Ποια είναι η τιμή της σταθεράς Henry του συστατικού A σε μίγματα με το B;

Λύση:

α) $P_A^* = 80 \text{ kPa}$, $P_B^* = 50 \text{ kPa}$,

β) Από τον νόμο του Dalton έχουμε:

$$P = P_A + P_B = 58 \text{ kPa} + 36 \text{ kPa} = 94 \text{ kPa}$$

γ) Από τον ορισμό του γραμμομοριακού κλάσματος του ατμού έχουμε:

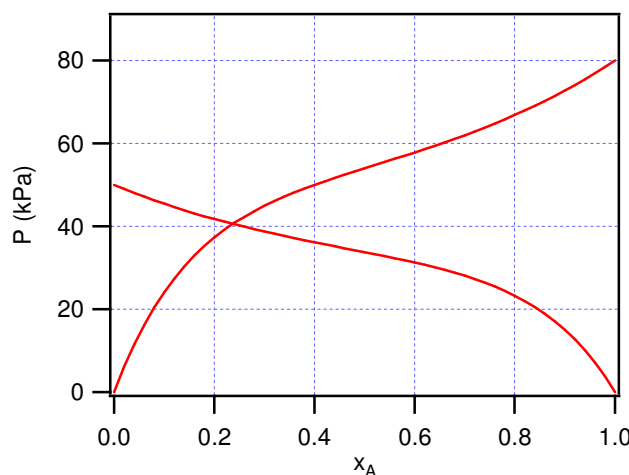
$$0.5 = y_A = \frac{P_A}{P} = \frac{P_A}{P_A + P_B} \Rightarrow 0.5 \times (P_A + P_B) = P_A \Rightarrow P_B = P_A$$

Οι τάσεις ατμών των 2 συστατικών είναι ίσες μεταξύ τους σε $x_A = 0.25$ και έχουν την τιμή 40 kPa, άρα

$$P = P_A + P_B = 40 \text{ kPa} + 40 \text{ kPa} = 80 \text{ kPa}$$

δ) Ο νόμος του Henry αφορά την τάση ατμών συστατικού σε μικρή περιεκτικότητα και συνδέει την τάση ατμών με το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού $P_A = K_A x_A$. Εξετάζουμε την καμπύλη του P_A σε τιμές

κοντά στο $x_A = 0$. Έχουμε 20 kPa για $x_A = 0.08$, άρα $K_A = \frac{P_A}{x_A} = \frac{20 \text{ kPa}}{0.08} = 250 \text{ kPa}$



4. Πόση μάζα γλυκόζης ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) πρέπει να διαλύσουμε σε $500 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ για να έχει το τελικό διάλυμα ωσμωτική πίεση ίση με 1 bar σε θερμοκρασία 37°C ;

Λύση:

$$\Pi = CRT, C = \frac{n}{V}, n_2 = \frac{m_2}{M_2} \Rightarrow m_2 = n_2 M_2 = CVM_2 = \frac{\Pi}{RT} VM_2 \Rightarrow$$

$$m_2 = \frac{10^5 \text{ Pa} \times 500 (10^{-2} \text{ m})^3 \times 180 \text{ g mol}^{-1}}{8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 310.15 \text{ K}} = 3.49 \text{ g}$$