

Τμήμα Χημείας

Μάθημα: Φυσικοχημεία Ι

Εξέταση: Περίοδος Σεπτεμβρίου 2015-16 (21/9/2016)

1. Ένα σώμα όγκου V_1 χαρακτηρίζεται από συντελεστή διαστολής α και θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση $C_p(T) = C_0 + C_1(T - T_0)$, όπου C_0, C_1, T_0 κατάλληλες σταθερές. Υποβάλλεται σε ισοβαρή θέρμανση από T_1 σε T_2 υπό πίεση P . Να δώσετε εκφράσεις για τα μεγέθη ΔH , ΔS , ΔV και ΔU συναρτήσει των δεδομένων.

Λύση:

Εξυπηρετεί να εκφράσουμε όλα τα μεγέθη συναρτήσει των μεταβλητών πίεση και θερμοκρασία και οι σχέσεις θα απλοποιηθούν διότι η πίεση παραμένει σταθερή.

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT$$

$$\text{Ο ορισμός του συντελεστή διαστολής είναι } \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \Rightarrow \frac{dV}{V} = \alpha dT \Rightarrow d \ln V = \alpha dT \Rightarrow$$

$$\int_{T_1}^{T_2} d \ln V = \int_{T_1}^{T_2} \alpha dT \Rightarrow \ln V_2 - \ln V_1 = \alpha(T_2 - T_1) \Rightarrow \ln \frac{V_2}{V_1} = \alpha(T_2 - T_1) \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \exp[\alpha(T_2 - T_1)] \Rightarrow$$

$$V_2 = V_1 \exp[\alpha(T_2 - T_1)] \Rightarrow \Delta V = V_2 - V_1 = V_1 \exp[\alpha(T_2 - T_1)] - V_1 = V_1 (\exp[\alpha(T_2 - T_1)] - 1)$$

Παρομοίως για την ενθαλπία:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT \Rightarrow dH = C_p dT = [C_0 + C_1(T - T_0)] dT \Rightarrow$$

$$\int_{T_1}^{T_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} [C_0 + C_1(T - T_0)] dT \Rightarrow \Delta H = [C_0 - C_1 T_0] \int_{T_1}^{T_2} dT + C_1 \int_{T_1}^{T_2} T dT \Rightarrow$$

$$\Delta H = [C_0 - C_1 T_0](T_2 - T_1) + \frac{1}{2} C_1 (T_2^2 - T_1^2)$$

Επίσης η εντροπία:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT \Rightarrow dS = \frac{C_p}{T} dT = \frac{C_0 + C_1(T - T_0)}{T} dT \Rightarrow$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_0 + C_1(T - T_0)}{T} dT = (C_0 - C_1 T_0) \int_{T_1}^{T_2} d \ln T + C_1 \int_{T_1}^{T_2} dT \Rightarrow$$

$$\Delta S = (C_0 - C_1 T_0) \ln \frac{T_2}{T_1} + C_1 (T_2 - T_1)$$

Για την εσωτερική ενέργεια u χρησιμοποιήσουμε τον ορισμό της ενθαλπίας μέσω του μετασχηματισμού Legendre: $H = U + PV \Rightarrow \Delta U = \Delta H - \Delta(PV) = \Delta H - P \Delta V \Rightarrow$

$$\Delta U = [C_0 - C_1 T_0](T_2 - T_1) + \frac{1}{2} C_1 (T_2^2 - T_1^2) - P V_1 (\exp[\alpha(T_2 - T_1)] - 1)$$

2. Σε θερμομονωτικό ποτήρι τοποθετείται ένα κομμάτι πάγου μάζας 10 g και θερμοκρασίας -10°C . Πόσο νερό θερμοκρασίας 20°C πρέπει να προσθέσουμε ώστε να λιώσει ο πάγος και η τελική θερμοκρασία του συστήματος να είναι 0°C ; Δίνονται: ενθαλπία τήξεως 330 J g^{-1} , ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση $2.1 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ για τον πάγο και $4.2 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ για το υγρό.

Λύση:

Το συνολικό σύστημα είναι θερμικά μονωμένο, αλλά διατηρεί επίσης σταθερή την πίεση, άρα διατηρείται η ολική ενθαλπία. Ας εκφράσουμε την ενθαλπία συναρτήσει θερμοκρασίας και πίεσεως:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP.$$

Εφόσον η πίεση είναι σταθερή, ισχύει $dH = C_p dT$

Ο πάγος θερμαίνεται από $T_1 = -10^\circ\text{C}$ μέχρι $T = 0^\circ\text{C}$ και μετά τήκεται σε αυτή τη θερμοκρασία. Οι αντίστοιχες μεταβολές ενθαλπίας είναι ΔH_1 και ΔH_2 , όπου είναι

$$\Delta H_1 = \int_{T_1}^T dH = \int_{T_1}^T C_p(s) dT = \int_{T_1}^T m_1 c_p(s) dT = m_1 c_p(s) [T - T_1] \Rightarrow \text{J g K}$$

$$\Delta H_1 = 10 \text{ g} \times 2.1 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} \times [(0 + 273.15) \text{ K} - (-10 + 273.15) \text{ K}] = 210 \text{ J}$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_f = m_1 \Delta h_f \Rightarrow \Delta H_2 = 10 \text{ g} \times 330 \text{ J g}^{-1} = 3300 \text{ J}$$

Το υγρό νερό ψύχεται από $T_2 = 20^\circ \text{C}$ μέχρι $T = 0^\circ \text{C}$. Η μεταβολή της ενθαλπίας του δίνεται από την σχέση:

$$\Delta H_3 = \int_{T_2}^T dH = \int_{T_2}^T C_P(l) dT = \int_{T_2}^T m_2 c_P(l) dT = m_2 c_P(l) [T - T_2] \Rightarrow m_2 = \frac{\Delta H_3}{c_P(l) [T - T_2]}$$

Λόγω διατηρήσεως της ολικής ενθαλπίας ισχύει ότι:

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 0 \Rightarrow \Delta H_3 = -(\Delta H_1 + \Delta H_2) \Rightarrow \Delta H_3 = -(210 + 3300) \text{ J} = -3510 \text{ J}$$

$$\text{Τελικά: } m_2 = \frac{-3510 \text{ J}}{4.2 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} \times [(0 + 273.15) \text{ K} - (20 + 273.15) \text{ K}]} = \frac{3510}{84} \text{ g} = 41.8 \text{ g}$$

3. Δίνονται οι συνθήκες τήξεως νερού όταν συνυπάρχουν σε ισορροπία οι εξής φάσεις:

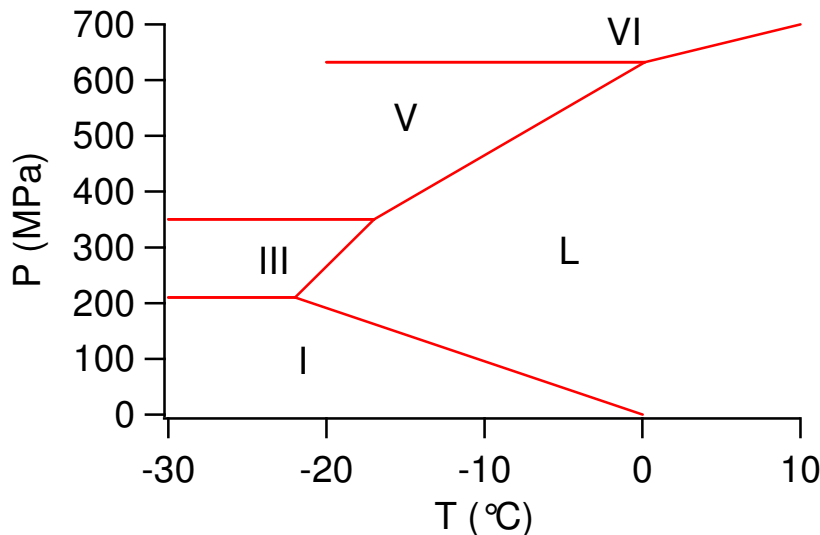
Στερεή I και αέρια	0.01°C	611 Pa
Στερεή I και στερεή III	-21.985°C	209.9 MPa
Στερεή III και στερεή V	-16.986°C	350.1 MPa
Στερεή V και στερεή VI	0.16°C	632.4 MPa

α) Να σχεδιάσετε διάγραμμα φάσεων με αυτά τα δεδομένα.

β) Ποια στερεή φάση έχει μεγαλύτερο όγκο, η III ή η V;

γ) Ποια στερεή φάση έχει μεγαλύτερη ενθαλπία τήξεως, η III ή η V, αν γνωρίζουμε ότι οι φάσεις αυτές έχουν παρόμοιες πυκνότητες;

Λύση:

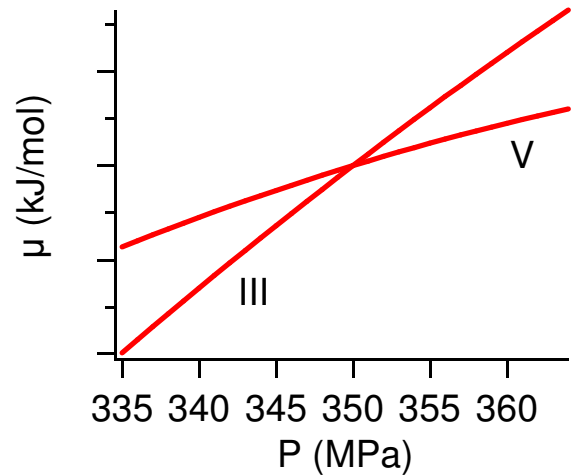


α) Το ότι στις συνθήκες που δίνονται τήκονται δύο στερεές φάσεις (ή μια στερεή παρουσία της αέριας φάσεως), σημαίνει ότι συνυπάρχουν σε ισορροπία οι δύο στερεές φάσεις και η υγρή, άρα μιλούμε για τριπλά σημεία του διαγράμματος φάσεων. Τα όρια μεταξύ κάθε στερεής φάσεως και της υγρής δεν είναι ευθύγραμμα τμήματα, αλλά τα σχεδιάζουμε έτσι εφόσον δεν έχουμε περισσότερα δεδομένα. Τα όρια μεταξύ διαδοχικών στερεών φάσεων δεν προκύπτει από τα δεδομένα πού κατευθύνονται (εδώ είναι σχεδιάσματα αρκετά πιστά σύμφωνα με την βιβλιογραφία), αλλά δεν έχει σημασία για το επόμενο ερώτημα η ακριβής θέση τους.

β) Θα χρησιμοποιήσουμε την εξίσωση Clapeyron $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h_{A \rightarrow B}}{T \Delta v_{A \rightarrow B}}$

Συγκρίνοντας τις φάσεις III και V σε σταθερή θερμοκρασία, βλέπουμε ότι με αύξηση της πίεσεως περνάμε από την III στην V, άρα η V έχει μικρότερο όγκο από την III. Αυτό προκύπτει ποιοτικά από την αρχή Le Chatelié – Van't Hoff. Προκύπτει επίσης από την εξάρτηση του χημικού δυναμικού μιας φάσεως από την πίεση: $d\mu = -s dT + v dP \Rightarrow d(\mu_V - \mu_{III}) = (v_V - v_{III}) dP$ Εφόσον με αύξηση της πίεσεως περνάμε από την III στην V, το $\mu_V < \mu_{III}$ καθώς αυξάνεται η πίεση, άρα $v_V < v_{III}$

Ακόμη μπορεί να δειχθεί και σχηματικά: Από το διάγραμμα φάσεων βλέπουμε ότι σε υψηλότερη πίεση είναι ευσταθής η φάση V, συνεπώς το διάγραμμα χημικού δυναμικού κάθε φάσεως γύρω από την περιοχή πιέσεων όπου αλλάζει η ευσταθής φάση πρέπει να έχει το ακόλουθο σχήμα. Επομένως το μ_{III} πρέπει να έχει μεγαλύτερη κλίση από το μ_V . Οι κλίσεις των καμπυλών δίνονται από τον γραμμομοριακό όγκο των αντίστοιχων φάσεων. Συμπεραίνουμε ότι η φάση III έχει μεγαλύτερο (γραμμομοριακό) όγκο από την V.



γ) Θα συγκρίνουμε την κλίση της καμπύλης ισορροπίας των φάσεων III και υγρής με αυτήν των V και υγρής, κοντά στο σημείο που συναντώνται, δηλ. στο τριπλό σημείο των στερεών φάσεων III και V και υγρής φάσεως. Αναγνωρίζουμε από το διάγραμμα (ή τα αριθμητικά δεδομένα) ότι η κλίση μεταξύ III και υγρής είναι μεγαλύτερη απ' ότι μεταξύ V και υγρής: $\frac{dP}{dT_{III-L}} > \frac{dP}{dT_{V-L}} \Rightarrow \frac{h_L - h_{III}}{v_L - v_{III}} > \frac{h_L - h_V}{v_L - v_V}$. Εφόσον οι πυκνότητες είναι παρόμοιες, οι παρονομαστές είναι περίπου ίσοι, άρα προκύπτει ότι η ενθαλπία τήξεως της σταρεής φάσεως III είναι μεγαλύτερη από αυτήν της φάσεως V.

4. Οι ενώσεις A και B σχηματίζουν ιδανικά μίγματα στην υγρή φάση. Σε θερμοκρασία T μίγμα με $x_B = 0.1$ εμφανίζει τάση ατμών 30 kPa, ενώ μίγμα με $x_B = 0.2$ εμφανίζει τάση ατμών 35 kPa. Τι σύσταση πρέπει να έχει το υγρό μίγμα ώστε η αέρια φάση να είναι ισομοριακό μίγμα των 2 συστατικών; Συνιστάται να σχεδιάσετε το κατάλληλο διάγραμμα φάσεων.

Λύση:

Εφόσον σχηματίζεται ιδανικό υγρό μίγμα, ισχύει ο νόμος του Raoult για κάθε συστατικό του μίγματος.

$P_A = P_A^* x_A$ και $P_B = P_B^* x_B$. Η ολική πίεση των ατμών είναι το άθροισμα των μερικών πιέσεων (νόμος Dalton)

$$P = P_A + P_B = P_A^* x_A + P_B^* x_B = P_A^* (1 - x_B) + P_B^* x_B$$

Αντικαθιστώντας τα δεδομένα στην τελευταία σχέση προκύπτει ένα σύστημα με δύο εξισώσεις και 2 αγνώστους, τις τάσεις ατμών των καθαρών συστατικών.

$$30 = 0.9P_A^* + 0.1P_B^*$$

$$35 = 0.8P_A^* + 0.2P_B^*$$

Πολλαπλασιάζοντας την πρώτη επί 2 και αφαιρώντας την δεύτερη έχουμε

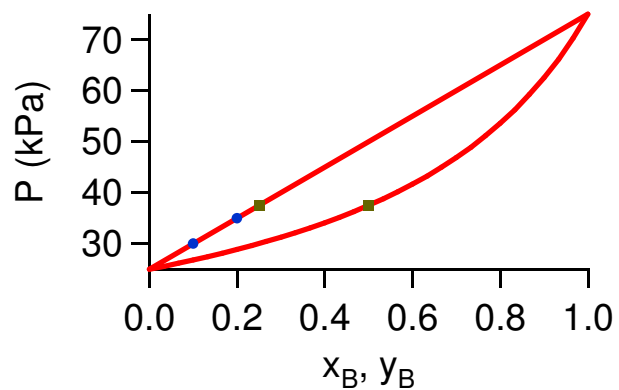
$25 = P_A^*$ και αντικαθιστώντας την τιμή αυτή στην πρώτη προκύπτει $P_B^* = 75$, όπου έχουμε παραλείψει τις μονάδες kPa.

Στο ακόλουθο σχήμα το ευθύγραμμο τμήμα της ολικής τάσεως ατμών συναρτήσει του x_B , μπορούσε να σχεδιασθεί κατευθείαν από τα δεδομένα και να προκύψουν οι τάσεις ατμών των καθαρών συστατικών.

Για το ισομοριακό αέριο μίγμα έχουμε:

$$y_A = y_B = 0.5 \Rightarrow y_A = y_B \Rightarrow \frac{P_A}{P} = \frac{P_B}{P} \Rightarrow P_A = P_B \Rightarrow P_A^* x_A = P_B^* x_B \Rightarrow P_A^* (1 - x_B) = P_B^* x_B \Rightarrow x_B = \frac{P_A^*}{P_A^* + P_B^*} \Rightarrow$$

$$x_B = \frac{25}{25 + 75} = 0.25$$



5. α) Το ευτηκτικό σημείο μιγμάτων $H_2O - NaCl$ παρατηρείται σε θερμοκρασία $-21^\circ C$ και περιεκτικότητα 23% ως προς το αλάτι. Να σχεδιάσετε το διάγραμμα φάσεων σύμφωνα με τα δεδομένα και να περιγράψετε τι παριστάνει κάθε περιοχή του διαγράμματος.

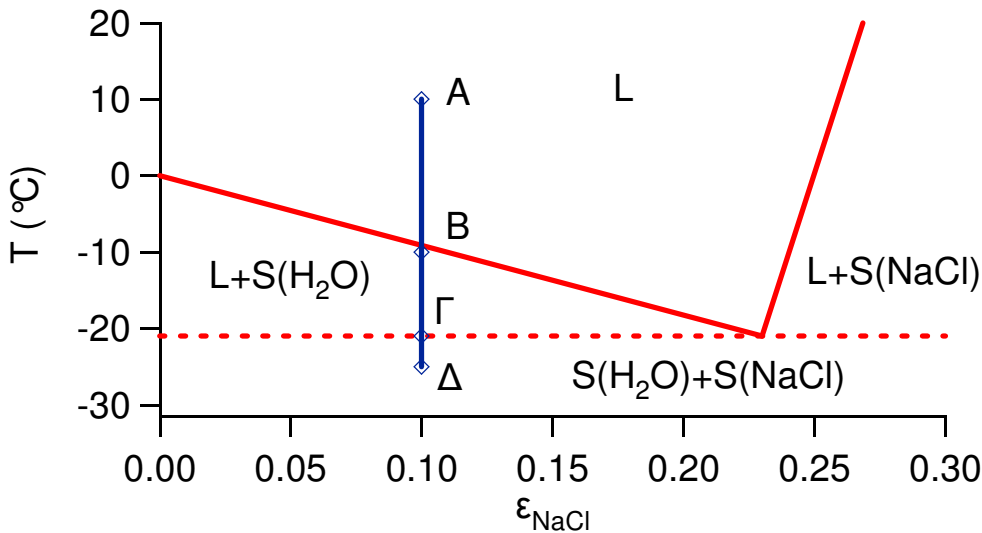
β) Ένα μίγμα με περιεκτικότητα 10%, το οποίο βρίσκεται αρχικά σε θερμοκρασία $10^\circ C$, ψύχεται σε ψυγείο σταθερής ψυκτικής ισχύος μέχρι τους $-25^\circ C$. Να σχεδιάσετε την καμπύλη ψύξεως για την διεργασία, δηλ. T

= $f(t)$ χρησιμοποιώντας αυθαίρετες μονάδες στον άξονα των χρόνων, αλλά κανονικές τιμές θερμοκρασίας στον άλλο άξονα. Να εξηγήσετε τι συμβαίνει σε κάθε διάστημα της καμπύλης.

Λύση:

Η πίεση δεν δίνεται, αλλά πρέπει να θεωρηθεί σταθερή και γενικά δεν επηρεάζει έντονα τις ιδιότητες των συμπυκνωμένων φάσεων (υγρών και στερεών).

α) Η καμπύλη με τα σημεία πήξεως του διαλύματος ενώνει το σημείο τήξεως του καθαρού νερού με το ευτηκτικό. Πρόκειται για κυρτή καμπύλη, αλλά ελλείψει αναλυτικών πληροφοριών μπορεί να σχεδιασθεί σαν ευθύγραμμο τμήμα. Από το ευτηκτικό υπάρχει μια δεύτερη περίπου κατοπτρική καμπύλη που θα καταλήγει στο σημείο τήξεως του καθαρού NaCl. Η πληροφορία δεν αποτελεί δεδομένο της ασκήσεως, οπότε δεν ξέρουμε πού θα καταλήγει καμπύλη, αλλά οπωσδήποτε είναι μια τιμή πολύ μεγαλύτερη από 0 °C (η τιμή της βιβλιογραφίας είναι 800.7 °C.)



Η περιοχή του διαγράμματος ανάμεσα και πάνω από τις καμπύλες είναι περιοχή υγρής φάσεως με τρεις βαθμούς ελευθερίας (π.χ. πίεση, θερμοκρασία και σύσταση). Οι περιοχές κάτω από τις καμπύλες ανάμεσα στις θερμοκρασίες τήξεως των καθαρών συστατικών και της θερμοκρασίας του ευτηκτικού σημείου δηλώνουν συστήματα με ισορροπία υγρής φάσεως (της οποίας η σύσταση διαβάζεται από τις καμπύλες) και στερεής φάσεως καθαρής (ενός συστατικού μόνο). Εδώ έχουμε μόνο δύο βαθμούς ελευθερίας, π.χ. πίεση και θερμοκρασία ή πίεση και σύσταση της υγρής φάσεως. Για θερμοκρασίες χαμηλότερες από το ευτηκτικό σημείο το σύστημα είναι στερεό με κρυστάλλους και των δύο καθαρών στερεών ανάμικτους.

β) i) Σε θερμοκρασία 10 °C και με σύσταση 10% ως προς το NaCl, το σύστημα είναι στην υγρή φάση (A). Ο ρυθμός ψύξεως καθορίζεται από την ισχύ του ψυγείου και την θερμοχωρητικότητα του υγρού.

ii) Όταν η θερμοκρασία φτάσει περίπου στους -10 °C (B), θα αρχίσει να πήζει το υγρό, αλλά το στερεό που θα αποβάλλεται θα είναι καθαρός πάγος. Το υγρό θα εμπλουτίζεται σε αλάτι και η σύσταση του υγρού θα ακολουθεί την καμπύλη προς το ευτηκτικό. Ο ρυθμός ψύξεως μειώνεται σε σχέση με το προηγούμενο διάστημα διότι πρέπει να αφαιρεθεί η ενθαλπία πήξεως του πάγου που σχηματίζεται.

iii) Όταν η θερμοκρασία φτάσει τους -21 °C (Γ), για ένα χρονικό διάστημα αυτή παραμένει σταθερή, διότι πρέπει να απομακρυνθεί η ενθαλπία τήξεως του νερού και του αλατιού που είναι ακόμη στην υγρή φάση.

iv) Όταν στερεοποιηθεί όλο το υγρό (ακόμη στο Γ), η θερμοκρασία συνεχίζει να μειώνεται ανάλογα πλέον με την θερμοχωρητικότητα των στερεών.

