

Τμήμα Χημείας

Μάθημα: Φυσικοχημεία Ι

Εξέταση: Περίοδος Ιουνίου 2017-18 (20/6/2018)

1. Η μηχανή εσωτερικής καύσεως ενός αυτοκινήτου ακολουθεί τον κύκλο Otto, ο οποίος αποτελείται κατά προσέγγιση από 2 ισόχωρες και 2 ισηντροπικές μεταβολές. Υποβάλλουμε αέριο άζωτο (ιδανικό, διατομικό αέριο με $c_V = 2.5 R$) α) σε ισηντροπική συμπίεση από S_1, V_1, n, T_1 σε S_1, V_2, n, T_2 , β) σε ισόχωρη θέρμανση από S_1, V_1, n, T_1 σε S_2, V_1, n, T_3 . Να υπολογίσετε τις θερμοκρασίες T_2 και T_3 συναρτήσει των υπόλοιπων δεδομένων.

Λύση:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S dV$$

$$\alpha) dS = 0 \Rightarrow dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S dV = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} dV = -\frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{\frac{C_V}{T}} dV = -\frac{\frac{nR}{V}}{\frac{nc_V}{T}} dV = -\frac{RT}{2.5RV} dV = -0.4 \frac{T}{V} dV \Rightarrow$$

$$\frac{dT}{T} = -0.4 \frac{dV}{V} \Rightarrow d \ln T = -0.4 d \ln V \Rightarrow \ln \frac{T_2}{T_1} = -0.4 \ln \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow T_2 = T_1 \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{-0.4}$$

Χρησιμοποιήσαμε σχέση κυκλικής εναλλαγής τριών μεταβλητών, την σχέση Maxwell που προκύπτει από την θεμελιώδη εξίσωση $dF = -SdT - PdV$ και την καταστατική εξίσωση ιδανικών αερίων $PV = nRT$.

$$\beta) dV = 0 \Rightarrow dT = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V dS = \frac{T}{C_V} dS \Rightarrow \frac{dT}{T} = \frac{dS}{nc_V} \Rightarrow d \ln T = \frac{dS}{nc_V} \Rightarrow \ln \frac{T_3}{T_1} = \frac{S_2 - S_1}{nc_V} \Rightarrow$$

$$\frac{T_3}{T_1} = e^{\frac{S_2 - S_1}{n \cdot 2.5R}} \Rightarrow T_3 = T_1 e^{\frac{S_2 - S_1}{2.5nR}}$$

2. 1 mol υγρού Pb στο σημείο τήξεώς του (327.5°C) έρχεται σε επαφή με 10 mol H_2O θερμοκρασίας 20°C . Ποια είναι η τελική θερμοκρασία του συστήματος και ποια η ολική μεταβολή της εντροπίας του κατά την ισοβαρή διεργασία; Δίνονται οι γραμμομοριακές θερμοχωρητικότητες υπό σταθερή πίεση: Pb (s): $26.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, H_2O (l): $75.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, (g): $33.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ και οι γραμμομοριακές ενθαλπίες: τήξεως Pb: 4.77 kJ/mol , εξατμίσεως H_2O : 40.65 kJ/mol .

Λύση:

$$\alpha) dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP. \text{ Εδώ } dP = 0 \Rightarrow dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT = C_p dT = nc_p dT$$

$\Rightarrow \Delta H = nc_p \Delta T$, εφόσον μεταβάλλεται η θερμοκρασία.

Το σύνθετο σύστημα δεν ανταλλάσσει ενθαλπία με το περιβάλλον, άρα $\Delta H_{\text{ολ}} = 0$

Ας υποθέσουμε ότι η τελική θερμοκρασία είναι χαμηλότερη από το σημείο ζέσεως του νερού. Τότε:

για τον Pb $\Delta H = \Delta H_{l \rightarrow s} + \Delta H_{T_1 \rightarrow T}$, όπου $\Delta H_{l \rightarrow s} = -n_1 \Delta h_f$, $\Delta H_{T_1 \rightarrow T} = n_1 c_1 (T - T_1)$, ενώ για το H_2O

$\Delta H = \Delta H_{T_2 \rightarrow T} = n_2 c_2 (T - T_2)$. Οπότε: $\Delta H_{\text{ολ}} = -n_1 \Delta h_f + n_1 c_1 (T - T_1) + n_2 c_2 (T - T_2) = 0 \Rightarrow$

$$T = \frac{n_1 \Delta H_f + n_1 c_1 T_1 + n_2 c_2 T_2}{n_1 c_1 + n_2 c_2} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow T = \frac{1 \text{ mol} \times 4770 \text{ J K}^{-1} + 1 \text{ mol} \times 26.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} (273.15 + 327.5) \text{ K} + 10 \text{ mol} \times 75.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} 293.15 \text{ K}}{1 \text{ mol} \times 26.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} + 10 \text{ mol} \times 75.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \Rightarrow$$

$T = (273.15 + 36.54) \text{ K}$, οπότε η υπόθεσή μας είναι σωστή.

$$\beta) dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP. \text{ Πάλι } dP = 0 \Rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT = \frac{C_p}{T} dT = nc_p \frac{dT}{T} = nc_p d \ln T \Rightarrow$$

$\Delta S = nc_p \ln \frac{T}{T_i}$ για μεταβολές θερμοκρασίας χωρίς αλλαγές φάσεων.

Για τον Pb $\Delta S = \Delta S_{l \rightarrow s} + \Delta S_{T_1 \rightarrow T}$, όπου $\Delta S_{l \rightarrow s} = -\frac{n_1 \Delta h_f}{T_f}$, $\Delta S_{T_1 \rightarrow T} = n_1 c_1 \ln \frac{T}{T_1}$, ενώ για το H₂O

$$\Delta S = \Delta S_{T_2 \rightarrow T} = n_2 c_2 \ln \frac{T}{T_2}. \text{ Οπότε: } \Delta S_{\text{ολ}} = -\frac{n_1 \Delta h_f}{T_f} + n_1 c_1 \ln \frac{T}{T_1} + n_2 c_2 \ln \frac{T}{T_2} \Rightarrow$$

$$\Delta S = -\frac{1 \text{ mol} \times 4770 \text{ J mol}^{-1}}{(273.15 + 327.5) \text{ K}} + 1 \text{ mol} \times 26.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \ln \frac{273.15 + 36.54}{273.15 + 327.5} + 10 \text{ mol} \times 75.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \ln \frac{273.15 + 36.54}{273.15 + 20}$$

$$\Delta S = 15.89 \text{ J K}^{-1}$$

3. Η τάση ατμών της υγρής 1-πεντανόλης στο διάστημα θερμοκρασιών 307.1 K - 411 K δίνεται από την εξίσωση $\log \frac{P}{P_0} = A - \frac{B}{T+C}$, όπου $A = 4.68277$, $B = 1492.55 \text{ K}$, $C = -91.621 \text{ K}$, $P_0 = 1 \text{ bar}$. Να υπολογίσετε

α) το κανονικό σημείο ζέσεως και β) την γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως της πεντανόλης σε θερμοκρασία 100 °C.

Λύση:

α) Για να υπολογίσουμε το κανονικό σημείο ζέσεως, αρκεί να υπολογίσουμε την θερμοκρασία που δίνει τάση ατμών ίση με 1 atm = 1.01325 bar.

$$\log \frac{P}{P_0} = A - \frac{B}{T+C} \Rightarrow \frac{B}{T+C} = A - \log \frac{P}{P_0} \Rightarrow T+C = \frac{B}{A - \log \frac{P}{P_0}} \Rightarrow T = \frac{B}{A - \log \frac{P}{P_0}} - C \Rightarrow$$

$$\Rightarrow T = \frac{1492.55 \text{ K}}{4.68277 - \log 1.01325} + 91.621 \text{ K} = 410.74 \text{ K} = 137.59 \text{ }^\circ\text{C}$$

β) Από την Clausius-Clapeyron ξέρουμε ότι $\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta h_{\text{vap}}}{RT^2}$.

Έχουμε επίσης ότι $\ln P = \log P \ln 10 = \left(A - \frac{B}{T+C} \right) \ln 10$. Οπότε:

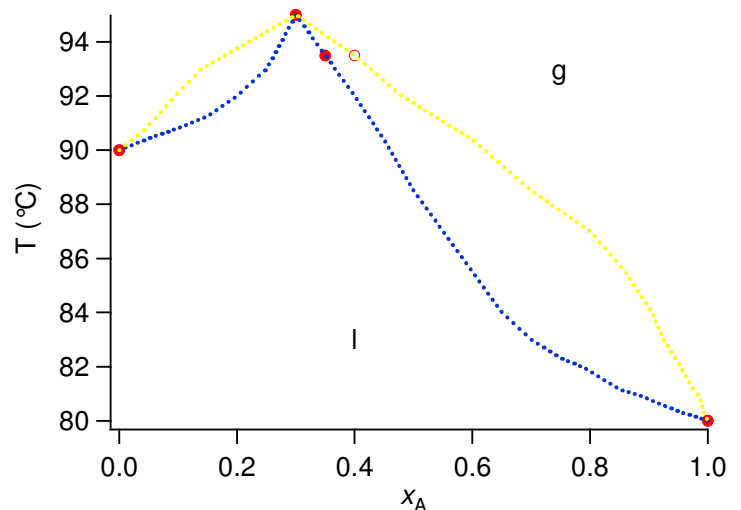
$$\Delta h_{\text{vap}} = RT^2 \frac{d \ln P}{dT} = RT^2 \ln 10 \frac{B}{(T+C)^2} = RB \ln 10 \left(\frac{T}{T+C} \right)^2 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta h_{\text{vap}} = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 1492.55 \text{ K} \times 2.3025 \times \left(\frac{273.15 + 100}{273.15 + 100 - 91.621} \right)^2 = 50 \text{ kJ mol}^{-1}$$

4. Οι ουσίες A και B, που έχουν σημεία ζέσεως 80°C και 90°C αντίστοιχα, σχηματίζουν αζεοτροπικό μίγμα με σύσταση στην υγρή φάση $x_A = 0.3$ σε θερμοκρασία 95 °C. Αν ένα μίγμα των A και B έχει σύσταση $y_B = 0.6$ στην αέρια φάση, η υγρή φάση, που βρίσκεται σε ισορροπία με την αέρια, έχει σύσταση με x_B μεγαλύτερο ή μικρότερο του 0.6; Να σχεδιάσετε κατάλληλο ποιοτικό διάγραμμα για να αιτιολογήσετε την απάντησή σας

Λύση:

Αποτυπώνουμε σε ένα διάγραμμα σημείων ζέσεως – συνθέσεως τα 3 σημεία που δίνονται. Τα συνδέουμε με ποιοτικά σωστές καμπύλες. Οι πάνω καμπύλες είναι συνάρτηση της συστάσεως της αέριας φάσεως (του y_A , σε αυτό το σχήμα), ενώ η κάτω καμπύλη είναι συνάρτηση της συστάσεως της υγρής φάσεως (εδώ του x_A). Βλέπουμε ότι πρόκειται για σύστημα που σχηματίζει αζεοτροπικό μέγιστο. Η τιμή $y_B = 0.6$ αντιστοιχεί σε $y_A = 0.4$ (ο ανοιχτός κύκλος). Η υγρή φάση που είναι σε ισορροπία με αυτό το αέριο μίγμα έχει $x_A < y_A = 0.4$. Άρα το $x_B > y_B = 0.6$.



5. Δίνεται το διάγραμμα φάσεων μιγμάτων βορίου και αζώτου υπό πίεση 24 GPa, όπου τα γ , t' και c δηλώνουν κρυσταλλικές φάσεις του B και του BN [J. Phys. Chem. C **122**, 8505 (2018)].

α) Ποιο είναι το σημείο τήξεως του B;

β) Σχηματίζουμε μίγμα από 2 mol N και 3 mol B. Το μίγμα ψύχεται από τους 4500 K μέχρι τους 3250 K. Να σχεδιάσετε στο διάγραμμα την πορεία του συστήματος και να περιγράψετε την τελική κατάσταση του συστήματος.

Λύση:

α) 3050 K

β) Το τήγμα αρχίζει να πηζει σε θερμοκρασία 3500 K και το στερεό που σχηματίζεται είναι καθαρό BN. Καθώς μειώνεται η θερμοκρασία, αποβάλλεται στερεό BN και το τήγμα έχει μικρότερη περιεκτικότητα σε άζωτο από το αρχικό τήγμα. Σε θερμοκρασία 3250 K, το τήγμα έχει πλέον σύσταση $x_N = 0.27$.

Κρίνοντας από τις τιμές των γραμμομοριακών κλασμάτων, σε αυτή τη θερμοκρασία λίγο περισσότερο από τα μισά γραμμομόρια του υγρού έχουν μετατραπεί σε στερεό.

Ακριβέστερα, σύμφωνα με τον κανόνα του μοχλού:

$$n_l(z_N - x_N) = n_s(x_N(cBN) - z_N) \Rightarrow \frac{n_l}{n_s} = \frac{0.5 - 0.4}{0.4 - 0.27} = 0.70$$

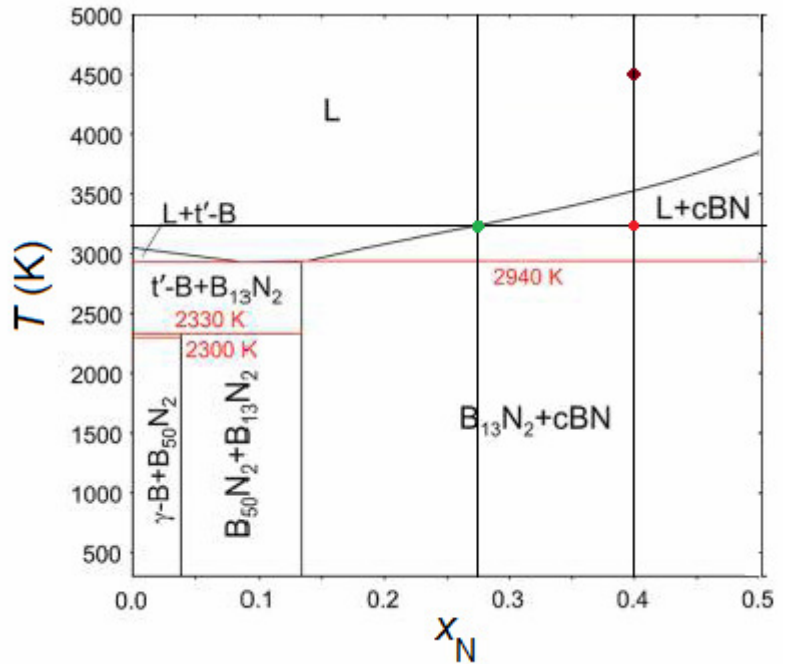
Χρήσιμες σχέσεις:

$R = 8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} = 760 \text{ torr}$, $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$, $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2}$, $1 \text{ J} = 1 \text{ N m}$, $1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3$, $g = 9.8 \text{ m s}^{-2}$.

Ατομικές μάζες σε g/mol: H: 1.00794, B: 10.81, C: 12.0107, N: 14.00674, O: 15.9994, Na: 22.98977, Mg: 24.305, Si: 28.0855, S: 32.066, Cl: 35.453, K: 39.0983, Ca: 40.08, Cr: 51.9961, Cu: 63.546, Zn: 65.39, Br: 79.904, Rb: 85.4678, Ag: 107.8682, W: 183.85, Au: 196.96655, Pb: 207.2

Οδηγίες: Να φαίνονται αναλυτικά οι πράξεις και οι τιμές όλων των μεγεθών να γράφονται με τις μονάδες τους σε όλα τα στάδια των πράξεων.

Υπενθύμιση: $\frac{1}{a} - \frac{1}{b} \neq \frac{1}{a-b}$, $\frac{1}{a} = \frac{1}{b} + \frac{1}{c} \neq a = b + c$



20/6/2018