

תרמודינאמיקה – פתרון תרגיל מספר 10

1. הפתרון:

$$\left\{ \begin{array}{l} T_f(CS_2) = 46.30^\circ C = 319.3 K \\ \Delta H_f^\circ(CS_2) = 6400 \text{ cal/mol} \\ \Delta T_f = (46.66 - 46.30) = 0.36 K \\ \rho(CS_2) = 1.26 \text{ g/cm}^3 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} g(S_8) = 3.735 \text{ g} \\ V(CS_2) = 100 \text{ cm}^3 \end{array} \quad \text{נתון: (1)}$$

$$M_{CS_2} = \frac{\Delta T_f \cdot \Delta H_f^\circ(CS_2)}{\rho(CS_2) \cdot M_{CS_2}} = \frac{0.36 K \cdot 6400 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}}{1.26 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot (319.3 K)^2 \cdot 7.6 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}} = 1.496 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}(S_8)}{\text{g}(CS_2)} = 0.1496 \frac{\text{mol}(S_8)}{\text{g}(CS_2)}$$

$$M_{S_8} = \frac{3.735 \text{ g}(S_8)}{100 \text{ cm}^3(CS_2)} \cdot \frac{1}{1.26 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} = 0.03012 \frac{\text{g}(S_8)}{\text{g}(CS_2)} = 30.12 \frac{\text{g}(S_8)}{\text{g}(CS_2)}$$

$$M.W.(S_8) = \frac{M(S_8)}{M(CS_2)} = \frac{30.12}{0.1496} = 201.337 \frac{\text{g}}{\text{mol}}(S_8)$$

$$M.W.(S) = 32 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\eta = \frac{201.337}{32} \approx 6.3$$

$$\Delta T_f = \frac{RT_{f,H_2O}^2 M_{H_2O} m_{suc}}{\Delta H_{f,H_2O}} \approx \frac{8.314 \frac{J}{\text{mol} \cdot K} (273.15 K)^2 18 \frac{g}{\text{mol}}}{-334 \frac{kJ}{kg} \cdot 18 \frac{g}{\text{mol}}} \cdot \frac{7.5g}{342 \frac{g}{\text{mol}} 0.2575kg} = -0.16 K$$

כלומר נקודת הקפאון בנוכחות הסוכרוז היא $-0.16^\circ C$.

3. נתון:

$$S_R \rightarrow S_m$$

$$\Delta \bar{V} = 0.45 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \quad ; \quad \Delta \bar{H} = 90 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

נתון כי טמפרטורת המעבר עבור $P = 1 \text{ atm}$ היא $T = 95 K$.

כעת נחשב את טמפרטורת המעבר כאשר $P = 1000 \text{ atm}$ לשם כך נשתמש במשוואת קלפירון:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}}{T \Delta \bar{V}}$$

$$\int_{P_1}^{P_2} dP = \frac{\Delta \bar{H}}{\Delta \bar{V}} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}$$

$$P_2 - P_1 = \frac{\Delta \bar{H}}{\Delta \bar{V}} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$T_2 = T_1 \exp\left\{\frac{(P_2 - P) \Delta \bar{V}}{\Delta \bar{H}}\right\}$$

$$T_{1000 \text{ atm}} = 95 \text{ K} \exp\left\{\frac{(1000 \text{ atm} - 1 \text{ atm}) 0.45 \frac{\text{cm}^3}{\text{mole}} 10^{-3} \frac{\text{L}}{\text{cm}^3} \frac{1.987}{0.08206} \frac{\text{cal}}{\text{L} \cdot \text{atm}}}{90 \frac{\text{cal}}{\text{mole}}}\right\} = 107 \text{ K}$$

4. נתון:

$$M.W = 148.4 \frac{\text{gr}}{\text{mole}}$$

$$V_1 = 5 \cdot 10^3 \text{ cm}^3 ; T_1 = 110^\circ \text{ C} = 383 \text{ K} ; \Delta m_1 = 0.32 \text{ gr}$$

$$V_2 = 1 \cdot 10^3 \text{ cm}^3 ; T_2 = 140^\circ \text{ C} = 413 \text{ K} ; \Delta m_2 = 0.24 \text{ gr}$$

a. חישוב לחצי האדים של ה- geraniol תחת הנחת הגזים האידאליים:

$$P_{383 \text{ K}} = \frac{0.32 \text{ gr} \frac{1}{148.4 \frac{\text{gr}}{\text{mole}}} 0.08206 \frac{\text{Latm}}{\text{moleK}} 383 \text{ K}}{5 \cdot 10^3 \text{ cm}^3 10^{-3} \frac{\text{L}}{\text{cm}^3}} = 0.0136 \text{ atm}$$

$$P_{413 \text{ K}} = \frac{0.24 \text{ gr} \frac{1}{148.4 \frac{\text{gr}}{\text{mole}}} 0.08206 \frac{\text{Latm}}{\text{moleK}} 413 \text{ K}}{1 \cdot 10^3 \text{ cm}^3 10^{-3} \frac{\text{L}}{\text{cm}^3}} = 0.0548 \text{ atm}$$

b. כדי לחשב את אנטלפיית האידוי המולרית נשתמש במשוואת קלאוזיוס-קליפרון:

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{\Delta \bar{H}(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}$$

$$\Delta \bar{H} = \frac{RT_1 T_2}{(T_2 - T_1)} \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

$$\Delta \bar{H} = 8.314 \frac{J}{moleK} \frac{383K 413K}{(413K - 383K)} \ln\left(\frac{0.0548atm}{0.0136atm}\right) = 61.1 \frac{KJ}{mole}$$

c. נעריך את טמפרטורת הרתיחה ב-1 atm:

$$\frac{R}{\Delta \bar{H}} \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}$$

$$T_2 = \frac{T_1 \Delta \bar{H}}{\Delta \bar{H} - T_1 R \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)} = \frac{383K 61100 \frac{J}{mole}}{61100 \frac{J}{mole} - 383K 8.314 \frac{J}{moleK} \ln\left(\frac{1atm}{0.0136atm}\right)} = 493.5K$$

5. א. תמיסה מגיעה לרתיחה כאשר לחץ האדים מעל התמיסה שווה ללחץ האטמוספרי. ולכן אנו מחפשים את

$$P_{total} = 1atm \text{ הרכב האדים כאשר}$$

$$P_{tot} = x_A P_A^* + x_B P_B^* = (1 - x_B) P_A^* + x_B P_B^*$$

$$x_B = \frac{P_{tot} - P_A^*}{P_B^* - P_A^*} = \frac{760torr - 960torr}{360torr - 960torr} = 0.33$$

$$x_A = 0.67$$

ב. הרכב האדים משמעו מהם השברים המוליים בפאזה הגזית כשארנו במצב רתיחה זאת אומרת על קו הטל

$$P_{tot} = \frac{P_A^* P_B^*}{P_A^* + (P_B^* - P_A^*) y_A}$$

$$y_A = \frac{P_A^* P_B^* - P_{tot} P_A^*}{P_{tot} (P_B^* - P_A^*)} = \frac{960torr 360torr - 760torr 960torr}{760torr (360torr - 960torr)} = 0.84$$

$$y_B = 0.16$$

ג. השינוי באנרגיה החופשית של גיבס נובע רק מעירוב שני הנוזלים ולכן בערבוב נוזלים הנותנים תמיסה אידאלית אין שינוי בנפח או חילופי חום בתנאים של טמפרטורה ולחץ קבועים ולכן השינוי באנרגיה הפנימית ובאנטלפיה הינו אפס וכפי שצינו השינוי באנרגיה החופשית נובע אך ורק מהעירוב.

$$\Delta_{mix} G = -T \Delta_{mix} S$$

$$n_A = n_B = 1mole$$

$$n_{tot} = 2mole$$

$$\Rightarrow x_A = x_B = 1/2$$

$$\Delta_{mix} S = -n_{tot} R (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

$$\Delta_{mix} G = T n_{tot} R (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) = 373K 2mole 8.314J/(moleK) (1/2 \ln 1/2 + 1/2 \ln 1/2)$$

$$= -4.3 \frac{kJ}{mole}$$