18-12-2013 COMPITO DI CHIMICA FISICA 5 i

1) Dimostrare l'eq. di Clausius - Clapeyron

$G = H - TS \quad H = U + PV \quad U = Q - L \quad dL = dL_u + PdV \quad dQ = TdS$

$dG = dH - TdS - SdT \quad dH = dU + PdV + VdP \quad dU = dQ - dL$

$dG = [dU + PdV + VdP] - TdS - SdT \quad dU = TdS - dL_u - PdV$

$dG = (TdS - dL_u - PdV) + PdV + VdP - TdS - SdT$

$dG = - dL_u + VdP - SdT$ Se $L_u = 0$ $\Delta G = 0$ (equilibrio)

$dG = VdP - SdT = 0$ all'equilibrio tra due fasi $\left|\frac{VAP}{LIQ}\right|^{2}_{1}$

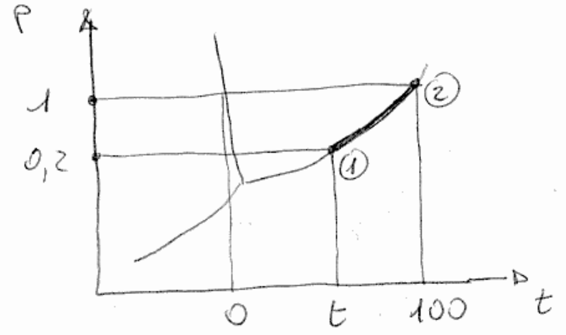
$G_1 = G_2 \quad V_1 dP - S_1 dT = V_2 dP - S_2 dT$

$(V_2 - V_1) dP = (S_2 - S_1) dT \qquad \boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}}$

$\Delta S = \frac{\Delta Q_{REV}}{T} = \frac{\Delta H}{T}$

$\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}}$ La pendenza della curva dell'equilibrio di fase ha lo stesso segno del ΔV, la differenza tra il volume molare delle due fasi.

2) a 100°C e 1 atm il ΔH_{ev} dell'H_2O è 40670 J/mol, calcola il punto di ebollizione dell'H_2O a 0,2 atm.



$\Delta V \simeq V_{GAS} \quad V = \frac{RT}{P}$

$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot \frac{RT}{P}} \qquad \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H \cdot P}{RT^2}$

$\int \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H}{R} \int \frac{dT}{T^2} \qquad \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$

$\ln \frac{1}{0,2} = \frac{40670}{8,31}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{373}\right)$

$1,6094 = 4894.1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{373}\right)$

$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{373} = \frac{1,6094}{4894.1} = 3,288\ 10^{-4}$

$\frac{1}{T_1} = \frac{1,6094}{4894,1} + \frac{1}{373} = \frac{5494,4}{1,8255\ 10^{6}}$

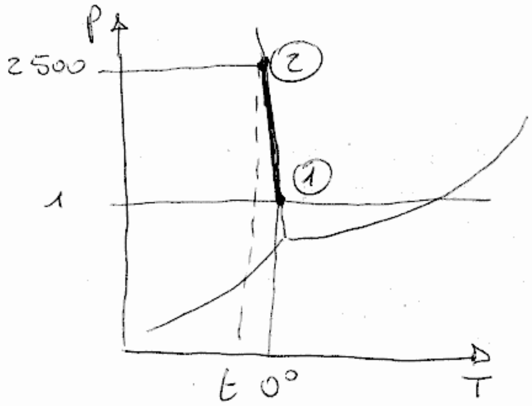
$T_1 = 332$ K (59°C)

3) Calcola il punto di fusione del ghiaccio a 2500 atm sapendo che $d(H_2O_l) = 1\ g/cm^3$ $d(H_2O_s) = 0,917\ g/cm^3$ $\Delta H_{FUS} = 6018\ J/mol$

$V_{mol}\ H_2O = 18\ cm^3$ $\quad d = \frac{m}{V}$ $\quad V = \frac{m}{d} = \frac{18}{0,917} = 19,629\ cm^3$ (V molare ghiaccio)

$\Delta V = V_{H_2O} - V_{ghiaccio} = 18 - 19,629 = -1,629\ cm^3 = -1,629\ 10^{-6}\ m^3$

$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$ $\quad \int dP = \frac{\Delta H}{\Delta V} \int \frac{dT}{T}$ $\quad \boxed{P_2 - P_1 = \frac{\Delta H}{\Delta V} \ln \frac{T_2}{T_1}}$



$(2500 - 1)\ 1,013\ 10^5 = \frac{6018}{-1,629\ 10^{-6}} \ln \frac{T_2}{273}$

$2531 \cdot 10^5 = -\frac{3694.3}{10^{-6}} \ln \frac{T_2}{273}$

$\ln \frac{T_2}{273} = \frac{2531 \cdot 10^5 \cdot 10^{-6}}{-3694.3} = -0,06852$

$\frac{T_2}{273} = 0,9338$ $\quad T_2 = 255\ K$

$\boxed{T_2 = -18\ °C}$