

## Τμήμα Χημείας

### Μάθημα: Φυσικοχημεία Ι

Εξετάσεις: Περίοδος Σεπτεμβρίου 2008-09 (11.9.2009)

#### Θέμα 4.

Δίνεται το ημιλογαριθμικό διάγραμμα φάσεων του άνθρακα, όπου  $s_1$  είναι γραφίτης,  $s_2$  διαμάντι,  $l$  υγρή φάση και  $g$  αέρια.

α) Πόσα τριπλά σημεία εμφανίζονται στο διάγραμμα αυτό; (Να σημειωθούν στο διάγραμμα.)

3

β) Είναι δυνατό να συνυπάρχουν σε θερμοδυναμική ισορροπία γραφίτης και διαμάντι σε πίεση 1 kbar και σε ποια θερμοκρασία;

Δεν είναι δυνατό να συνυπάρχουν.

γ) Είναι δυνατό να συνυπάρχουν σε θερμοδυναμική ισορροπία γραφίτη και υγρή φάση σε πίεση 10 kbar και σε ποια θερμοκρασία;

Ναι, σε θερμοκρασία 4400 K.

δ) Το διαμάντι ή η υγρή φάση έχει μεγαλύτερο γραμμομοριακό όγκο;

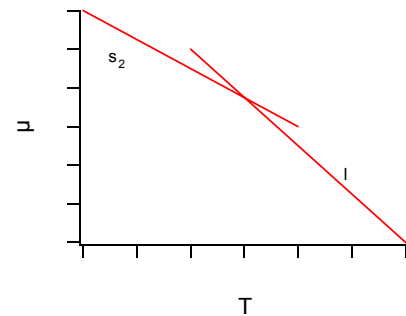
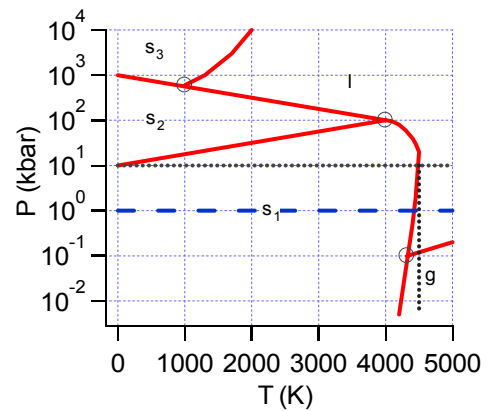
Η σχέση Clapeyron δίνει την κλίση της καμπύλης ισορροπίας των 2 φάσεων.

$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v}$  Από το διάγραμμα φαίνεται ότι η κλίση της καμπύλης ισορροπίας των φάσεων  $s_2$  και  $l$  είναι αρνητική.

Κατά την ισοβαρή θέρμανση διαμαντιού παρατηρείται τήξη διότι το χημικό δυναμικό του υγρού είναι μικρότερο από το χημικό δυναμικό του στερεού πέρα από μια θερμοκρασία (η οποία είναι το σημείο τήξεως για αυτή την πίεση). Για να παρατηρηθεί μικρότερο χημικό δυναμικό πρέπει να έχει πιο αρνητική κλίση το χημικό δυναμικό συναρτήσει θερμοκρασίας για το υγρό απ' ό,τι για το στερεό. Η κλίση αυτή είναι ίση με την εντροπία της αντίστοιχης φάσης,

$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_P = -s_i$ . Άρα η εντροπία του υγρού είναι μεγαλύτερη από

του στερεού, δηλ.  $s_l > s_{s2}$ . Συνεπώς  $v_l < v_{s2}$ , δηλ. το διαμάντι έχει μεγαλύτερο γραμμομοριακό όγκο.



#### Θέμα 5.

Το σημείο ζέσεως μιγμάτων ακετόνης (συστατικό 1) και τολουολίου υπό πίεση 101.3 kPa δίνεται στο επόμενο διάγραμμα.

α) Να υπολογισθεί η μερική πίεση του τολουολίου και η σύσταση της υγρής φάσεως σε μίγμα το οποίο έχει σημείο ζέσεως 80°C.

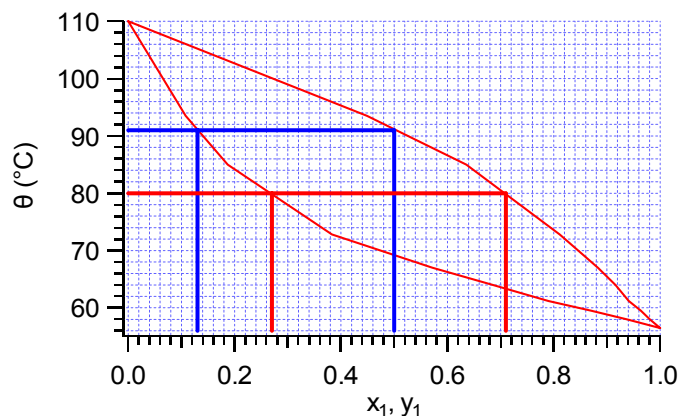
Στους 80°C οι δύο φάσεις σε ισορροπία έχουν συστάσεις  $x_1 = 0.27$  και  $y_1 = 0.71$ .

$$P_i = P y_i \Rightarrow P_2 = P(1 - y_1) \Rightarrow$$

$$P_2 = 101.3 \text{ kPa}(1 - 0.71) = 29 \text{ kPa}$$

β) Να προσδιορισθούν το σημείο ζέσεως και η σύσταση στην υγρή φάση του μίγματος στο οποίο οι μερικές πιέσεις των συστατικών είναι ίσες.

$P_1 = P_2 \Rightarrow y_1 = y_2 = 0.50$ , όπου αντιστοιχεί σημείο ζέσεως 91°C και  $x_1 = 0.13$ .



### Θέμα 6.

Εμπορικό σκεύασμα φυσιολογικού ορού περιέχει 0.9% NaCl κατά μάζα. Να προσδιοριστεί το σημείο τήξεως και η οσμωτική πίεση του διαλύματος σε θερμοκρασία 298 K. Δίνονται η γραμμομοριακή μάζα του NaCl  $M = 58.44 \text{ g/mol}$ , η σταθερά των ιδανικών αερίων  $R = 8.31 \text{ J/K mol}$  και η κρυσκοπική σταθερά του  $\text{H}_2\text{O}$   $K_f = 1.86 \text{ K kg/mol}$ .

Το σημείο τήξεως  $T$  δίνεται από τη σχέση  $\Delta T = T_0 - T = K_f m$ , όπου  $m$  είναι η μοριακότητα κατά μάζα (molality) των διαλυμένων συστατικών και  $T_0 = 0.00^\circ\text{C}$  για το καθαρό νερό.

Δίνεται η περιεκτικότητα  $\alpha = 0.9\% = 0.009$ , όπου  $\alpha = \frac{m_2}{m_1 + m_2}$  (1), με  $m_i$  τις εκάστοτε μάζες και  $i = 1$

αναφέρεται στον διαλύτη.

$$\text{Χρειαζόμαστε την } m = \frac{n_2}{m_1} = \frac{\frac{m_2}{M_2}}{m_1} = \frac{m_2}{m_1} \frac{1}{M_2}.$$

Από την (1) προκύπτει  $\alpha(m_1 + m_2) = m_2 \Rightarrow \alpha m_1 = m_2(1 - \alpha) \Rightarrow \frac{m_2}{m_1} = \frac{\alpha}{1 - \alpha} \approx \alpha$  διότι  $\alpha \ll 1$  [πράγμα που

προκύπτει απευθείας από την αρχική μορφή της (1), λόγω  $m_2 \ll m_1$ ]. Από κάθε γραμμομόριο NaCl προκύπτουν  $\nu = 2$  σωματίδια. Τελικά,  $T = T_0 - K_f \frac{\nu \alpha}{M_2}$  και με αντικατάσταση των τιμών:

$$T = 0.00^\circ\text{C} - 1.86 \frac{\text{K kg}}{\text{mol}} \frac{2 \times 0.009}{58.44 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = -0.57^\circ\text{C}.$$

Η οσμωτική πίεση δίνεται από τη σχέση  $\Pi = CRT$ , όπου  $C$  η συγκέντρωση των διαλυμένων συστατικών,

δηλ.  $C = \frac{n_2}{V} \approx \frac{n_2}{\frac{m_1}{\rho_1}} = \rho_1 m$ , όπου  $\rho_1 = 1.00 \text{ g cm}^{-3}$ . Άρα  $\Pi = \rho_1 \frac{\nu \alpha}{M_2} RT$  και με αντικατάσταση

$$\Pi = 1.00 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \frac{2 \times 0.009}{58.44 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} 8.31 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} 298 \text{ K} = 762 \text{ kPa}$$

14/9/2009