

**Τμήμα Χημείας**  
**Μάθημα: Φυσικοχημεία Ι**  
**Εξετάσεις: Περίοδος Ιουνίου 2010-11 (24.6.2011)**

**Θέμα 1.**

Από την εξίσωση της γραμμομοριακής ελεύθερης ενέργειας Helmholtz ενός συστήματος

$$f = RT \ln \frac{V_0}{V} - KT^2 v, \text{ όπου } v_0 \text{ και } K \text{ σταθερές, να προσδιορίσετε την καταστατική του εξίσωση}$$

$f(P,T,V) = 0$  και να δώσετε τις εκφράσεις για την γραμμομοριακή εντροπία, την γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο, τον ισόθερμο συντελεστή συμπιεστότητας και τον συντελεστή διαστολής του συστήματος.

Λύση:

Αν η συνάρτηση της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz που μας δίνεται είναι θεμελιώδης, μπορούμε να πάρουμε πληροφορίες από τις παραγώγους της. Η γενική θεμελιώδης εξίσωση για την  $F$  σε διαφορική μορφή  $dF = -SdT - PdV + \mu dn$  δηλώνει ότι οι μεταβλητές της  $F$  πρέπει να είναι οι  $T, V, n$ .

Πρώτα μετατρέπουμε την γραμμομοριακή ιδιότητα σε εκτατική συνάρτηση με βάση τον ορισμό.

$$f = \frac{F}{n} \Rightarrow F = nRT \ln \frac{V_0}{V} - nKT^2 v = nRT \ln \frac{nv_0}{V} - KT^2 V, \text{ άρα έχει τις σωστές μεταβλητές.}$$

Ελέγχουμε αν η  $F$  είναι ομοιογενής συνάρτηση πρώτου βαθμού ως προς τις εκτατικές μεταβλητές, δηλ. τις  $V$  και  $n$ . Πρέπει δηλαδή να ισχύει  $F(\lambda^0 T, \lambda^1 V, \lambda^1 n) = \lambda^1 F(T, V, n)$ .

Έχουμε:

$$F(\lambda^0 T, \lambda^1 V, \lambda^1 n) = \lambda nRT \ln \frac{\lambda n v_0}{\lambda V} - KT^2 \lambda V = \lambda \left( nRT \ln \frac{nv_0}{V} - KT^2 V \right) = \lambda^1 F(T, V, n).$$

$$-S = \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,n} = nR \ln \frac{nv_0}{V} - 2KT V \Rightarrow S = nR \ln \frac{V}{nv_0} + 2KT V \Rightarrow s = \frac{S}{n} = R \ln \frac{V}{nv_0} + 2KT v$$

$$-P = \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,n} = -\frac{nRT}{V} - KT^2 \Rightarrow P = \frac{nRT}{V} + KT^2 \Leftrightarrow V = \frac{nRT}{P - KT^2}$$

$$c_V = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_V = T 2K v$$

$$k_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \right]^{-1} = -\frac{1}{V} \left[ -\frac{nRT}{V^2} \right]^{-1} = \frac{V}{nRT}$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \left[ -\frac{\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V}{\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T} \right] = -\frac{1}{V} \frac{\frac{nR}{V} + 2KT}{-\frac{nRT}{V^2}} = \frac{1}{T} + \frac{2KV}{nR}$$

**Θέμα 2.**

Για όλα τα πραγματικά αέρια ισχύει ότι  $\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P > 0$ . Κατά την αδιαβατική αντιστρεπτή εκτόνωση

ενός αερίου παρατηρείται αύξηση ή μείωση της θερμοκρασίας του; Αν το ίδιο αέριο υποβληθεί σε πείραμα Joule-Thomson με τις ίδιες τιμές αρχικής και τελικής πίεσεως και αρχικής θερμοκρασίας, η τελική θερμοκρασία θα είναι υψηλότερη ή χαμηλότερη απ' ό,τι στην πρώτη διεργασία; Να δοθούν οι εκφράσεις και των δύο τελικών θερμοκρασιών.

Λύση:

Για να απαντήσουμε το πρώτο ερώτημα πρέπει να προσδιορίσουμε την παράγωγο  $\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_S$ , ενώ στο

δεύτερο την παράγωγο  $\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$ . Έχουμε:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P} = -\frac{-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\frac{C_P}{T}} = \frac{T}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Ως εδώ χρησιμοποιήσαμε μια σχέση για κυκλική εναλλαγή 3 μεταβλητών σε μερικές παραγώγους και μια σχέση Maxwell που προκύπτει από την θεμελιώδη διαφορική σχέση της ενέργειας Gibbs.

Η παράσταση στην οποία καταλήξαμε είναι πάντοτε  $>0$  από τα δεδομένα του προβλήματος και το ότι η θερμοκρασία και η θερμοχωρητικότητα είναι πάντοτε θετικές ποσότητες. Συνεπώς κατά την αντιστρεπτή αδιαβατική εκτόνωση (όπου  $P_1 > P_2$ ) η μεταβολή της θερμοκρασίας θα είναι:

$$dT = \frac{T}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \Rightarrow T_2 - T_1 = \frac{T}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P (P_2 - P_1) < 0 \text{ και } T_2 = T_1 + \frac{T}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P (P_2 - P_1) < T_1$$

Ισοδυνάμως η παραπάνω σχέση μπορεί να αποδειχθεί και ως εξής:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP = \frac{C_P}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$$

Εφόσον η διεργασία είναι αντιστρεπτή και αδιαβατική,  $dS = 0$ , οπότε

$$\frac{C_P}{T} dT = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \Rightarrow dT = \frac{T}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \text{ και εφόσον } dP < 0 \text{ τότε } dT < 0.$$

Στην δεύτερη περίπτωση έχουμε:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P}$$

Από την θεμελιώδη εξίσωση της ενθαλπίας έχουμε:

$$dH = TdS + VdP \Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V.$$

Ο πρώτος όρος του δεξιού μέλους μπορεί να αντικατασταθεί από σχέση Maxwell που προκύπτει από την  $dG = -SdT + VdP$ , δηλ.  $-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ . Με αντικαταστάσεις έχουμε:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V}{C_P} = -\frac{-T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V}{C_P} = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V}{C_P} < \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{C_P} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$$

Συνεπώς σε αυτή την διεργασία ο ρυθμός μεταβολής της θερμοκρασίας με την πίεση είναι μικρότερος απ' ό,τι στην πρώτη διεργασία. Δηλ. η τελική θερμοκρασία θα είναι υψηλότερη απ' ό,τι στην πρώτη διεργασία.

$$\text{Αναλυτικά, } T_2' = T_1 + \left[ \frac{T}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V \right] (P_2 - P_1) > T_1 + \frac{T}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P (P_2 - P_1) = T_2$$

Ισοδυνάμως η παραπάνω σχέση μπορεί να αποδειχθεί και ως εξής:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP = C_P dT + \left[ V - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] dP$$

Εφόσον η διεργασία είναι ισοενθαλπική σε πείραμα Joule-Thomson,  $dH = 0$ , οπότε

$$C_P dT = \left[ V - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] dP \Rightarrow dT = \left[ \frac{T}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V \right] dP$$

### Θέμα 3.

α) Το νερό σε  $0.00^\circ\text{C}$  έχει πυκνότητες  $\rho_l = 0.9998426 \text{ g/cm}^3$  και  $\rho_s = 0.9167 \text{ g/cm}^3$  και γραμμομοριακή ενθαλπία τήξεως στο κανονικό σημείο τήξεως  $6010 \text{ J/mol}$ . Πόση πίεση πρέπει να ασκηθεί για να γίνει το σημείο τήξεως  $-1.00^\circ\text{C}$ ;

Λύση:

Σύμφωνα με την εξίσωση Clapeyron  $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h_f}{T\Delta v}$  όπου  $\Delta v = v_l - v_s = \frac{M}{\rho_l} - \frac{M}{\rho_s}$

$$dP = \frac{\Delta h_f}{T\Delta v} dT \Rightarrow \int_{P_1}^{P_2} dP = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta h_f}{T\Delta v} dT \Rightarrow P_2 - P_1 = \frac{\Delta h_f}{\Delta v} \ln \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow P_2 = P_1 + \frac{\Delta h_f}{M} \frac{1}{\frac{1}{\rho_l} - \frac{1}{\rho_s}} \ln \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow$$

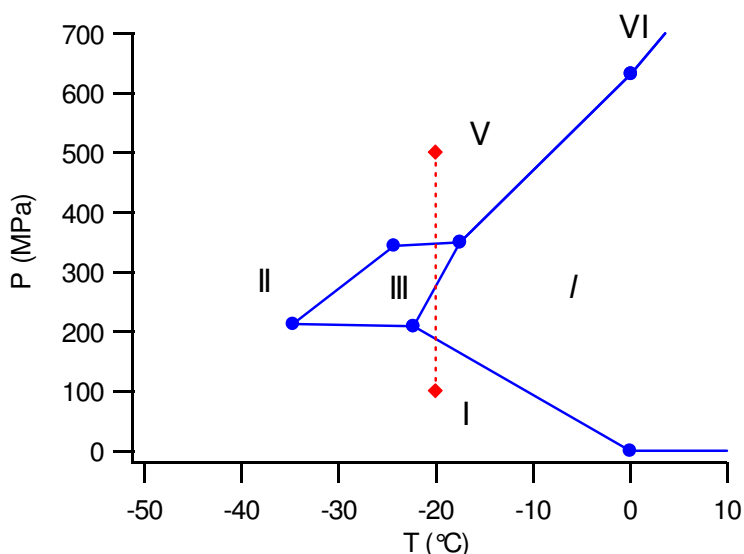
$$P_2 = 101325 \text{ Pa} + \frac{6010 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{18.015 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \frac{1}{\left(\frac{1}{0.9998426} - \frac{1}{0.9167}\right) \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}} \ln \frac{273.15 - 1}{273.15} = 13.6 \text{ MPa}$$

β) Δίνονται στον πίνακα οι συντεταγμένες 7 τριπλών σημείων του νερού (με λατινικά αριθμητικά συμβολίζονται διάφορες στερεές μορφές του νερού) και του κρίσιμου σημείου του. Να σχεδιάσετε το διάγραμμα φάσεων του νερού για τα διαστήματα θερμοκρασιών [-50°C, +10°C] και πιέσεων [0, 700 MPa]. Ένα δείγμα υποβάλλεται σε ισόθερμη εκτόνωση από 500 MPa σε 100 MPa σε θερμοκρασία -20°C. Πόσες και ποιες αλλαγές φάσεως παρατηρούνται κατά την διεργασία αυτή;

| Φάσεις      | P (MPa)  | T (°C) |
|-------------|----------|--------|
| I-l-g       | 0.000611 | 0.01   |
| I-III-l     | 209      | -22.3  |
| III-V-l     | 350      | -17.5  |
| V-VI-l      | 632      | 0.1    |
| VI-VII-l    | 2210     | 81.6   |
| I-II-III    | 213      | -34.7  |
| II-III-V    | 344      | -24.3  |
| l-g κρίσιμο | 22.1     | 373.99 |

Λύση:

Κατά την εκτόνωση θα παρατηρηθούν 3 αλλαγές φάσεως: από στερεό V σε στερεό III, από III σε υγρό και από υγρό σε στερεό I.



#### Θέμα 4.

Το ανθρακένιο ( $T_f = 215^\circ\text{C}$ ,  $\Delta h_f = 28.83 \text{ kJ/mol}$ ) και το φαινανθρένιο ( $T_f = 99.2^\circ\text{C}$ ,  $\Delta h_f = 16.46 \text{ kJ/mol}$ ) σχηματίζουν ιδανικό μίγμα στην υγρή φάση και αποβάλλουν ένα από τα δύο συστατικά καθαρό στην στερεή φάση. Η αναλυτική εξάρτηση του σημείου τήξεως T τέτοιου μίγματος δίνεται από την σχέση

$$\frac{\Delta h_i}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_i} \right) = -\ln x_i, \text{ όπου } \Delta h_i \text{ είναι η γραμμομοριακή ενθαλπία τήξεως του συστατικού } i \text{ στο}$$

κανονικό σημείο τήξεως του  $T_i$  και  $x_i$  το γραμμομοριακό του κλάσμα στην υγρή φάση.

α) Υγρό μίγμα με σύνθεση  $x_1 = x_2 = 0.5$  ψύχεται από αρχική θερμοκρασία  $230^\circ\text{C}$ . Σε ποια θερμοκρασία θα εμφανισθεί στερεό και από τι θα αποτελείται αυτό;

Λύση:

Υπολογίζουμε την θερμοκρασία τήξεως που προβλέπει η σχέση για κάθε συστατικό:

$$\frac{\Delta h_i}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_i} \right) = -\ln x_i \Rightarrow \frac{1}{T} - \frac{1}{T_i} = -\frac{R \ln x_i}{\Delta h_i} \Rightarrow T = \left( \frac{1}{T_i} - \frac{R \ln x_i}{\Delta h_i} \right)^{-1}$$

Για το ανθρακένιο:

$$T = \left( \frac{1}{(215 + 273.15) \text{ K}} - \frac{8.31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \ln 0.5}{28.83 \text{ kJ mol}^{-1}} \right)^{-1} = 444.75 \text{ K} \cong 171.6^\circ\text{C}$$

Για το φαινανθρένιο:

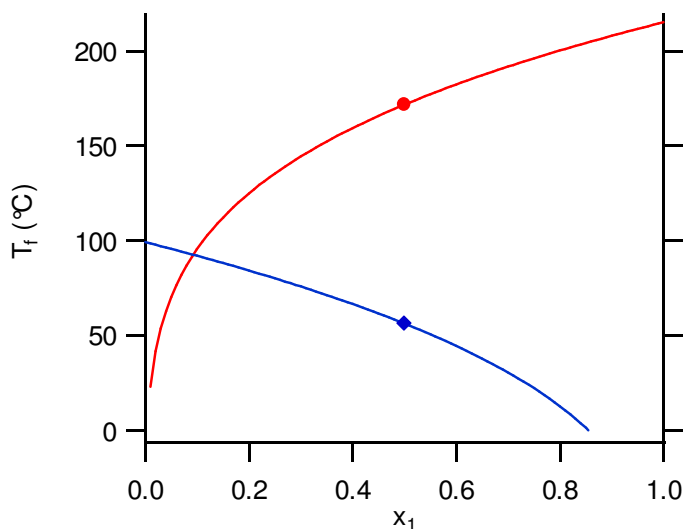
$$T = \left( \frac{1}{(99.2 + 273.15) \text{ K}} - \frac{8.31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \ln 0.5}{16.46 \text{ kJ mol}^{-1}} \right)^{-1} = 329.405 \text{ K} \cong 56.25^\circ\text{C}$$

Δηλ. αν αποβληθεί στερεό ανθρακένιο θα συμβεί αυτό σε θερμοκρασία 171.6°C, ενώ αν αποβληθεί φαινανθρένιο η θερμοκρασία πρέπει να έχει πέσει στους 56.25°C. Συνεπώς το μίγμα θα αποβάλει στερεό ανθρακένιο στους 171.6°C.

β) Ποια από τις επόμενες θερμοκρασίες είναι πιο πιθανή τιμή για το ευτηκτικό σημείο μίγματος ανθρακενίου και φαινανθρενίου: 30.1°C, 56.3°C, 92.5°C, 99.2°C, 106.9°C, 147.3°C, 171.6°C, 182.4°C, 215°C, 230°C;

Λύση:

Η θερμοκρασία του ευτηκτικού σημείου πρέπει να είναι μικρότερη από τα σημεία τήξεως των καθαρών ουσιών. Μεταξύ των τριών πρώτων πιθανότερων τιμών θα επιλέξουμε αυτήν που ταιράζει περισσότερο με ένα ποιοτικό διάγραμμα. Θα χρησιμοποιήσουμε τα αποτελέσματα το α μέρους για να το σχεδιάσουμε.



Παρόλο που η καμπυλότητα της γραμμής του ανθρακενίου δεν μπορεί να προβλεφθεί καλά, μια τιμή για το ευτηκτικό κοντά στο σημείο τήξεως του φαινανθρενίου είναι πιο λογική, άρα η απάντηση είναι 92.5°C.

Μπορούμε να κάνουμε δοκιμαστική επίλυση του προβλήματος αναζητώντας το σημείο τομής των καμπυλών βάσει των εξισώσεών τους χρησιμοποιώντας τις προτεινόμενες τιμές από την διατύπωση του προβλήματος. Λύνουμε ως προς  $x_i$  την αρχική εξίσωση:

$$\frac{\Delta h_i}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_i} \right) = -\ln x_i \Rightarrow x_i = e^{-\frac{\Delta h_i}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_i} \right)}$$

| $\theta$ (°C) | $x_1$ | $x_2$ | $x_1 + x_2$ |
|---------------|-------|-------|-------------|
| 30.1          | 0.013 | 0.298 | 0.311       |
| 56.3          | 0.033 | 0.500 | 0.533       |
| 92.5          | 0.093 | 0.907 | 1.000       |

Επιβεβαιώνεται ότι η θερμοκρασία των 92.5°C βρίσκεται στο σημείο τομής των καμπυλών, άρα αποτελεί το ευτηκτικό σημείο του μίγματος ανθρακενίου – φαινανθρενίου.

**Χρήσιμες τιμές:**  $R = 8.31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} = 760 \text{ torr}$   
 Ατομικές μάζες (g/mol): H: 1.0079, C: 12.011, N: 14.0067, O: 15.9994.

24/6/2011