

## Τμήμα Χημείας

### Μάθημα: Φυσικοχημεία Ι

Εξέταση: Περίοδος Σεπτεμβρίου 2011-12 (28/9/2012)

1. Σημειώστε με τα γράμματα K, N ή T (δίπλα σε κάθε όρο) ποια από τα ακόλουθα μεγέθη είναι εκτατικά (K), ποια εντατικά (N) και ποια τίποτα από τα δύο (T): όγκος (K), εντροπία (K), θερμοκρασία (N), αριθμός γραμμομορίων (K), γραμμομοριακό κλάσμα (N), χημικό δυναμικό (N), επιφανειακή τάση (N), σημείο ζέσεως (N), τάση ατμών (N), θερμοχωρητικότητα (K).

Δεν υπάρχουν μεγέθη που να μην ανήκουν στην μια ή την άλλη ομάδα μεταβλητών.

2. Η εξίσωση  $S = S_0 + nf(u) + nR \ln \frac{v}{v_0}$  είναι θεμελιώδης εξίσωση θερμοδυναμικού συστήματος, όπου  $f(u) = a_0 + a_1 u + a_2 u^2$  με  $a_0, a_1, a_2$  γνωστές σταθερές. Να υπολογισθεί η γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο ( $c_v$ ).

Λύση:

$$c_v = \frac{C_v}{n} = \frac{1}{n} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v$$

Η θερμοκρασία δεν είναι ανεξάρτητη μεταβλητή της θεμελιώδους εξισώσεως που δίνεται, αλλά μπορεί να προκύψει η συνάρτηση (μια καταστατική εξίσωση) που συνδέει την θερμοκρασία με αυτές τις μεταβλητές, δηλ.  $u, v, n$ .

Ξεκινούμε από την γενική θεμελιώδη εξίσωση

$$dU = TdS - PdV + \mu dn \Leftrightarrow dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dn \Rightarrow$$

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{v,n} \Rightarrow \frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial (nu)} \right)_{v,n} \Rightarrow \frac{n}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial u} \right)_{v,n} \Rightarrow$$

$$\frac{n}{T} = n \frac{df(u)}{du} \Rightarrow \frac{1}{T} = a_1 + 2a_2 u \Rightarrow T = \frac{1}{a_1 + 2a_2 u} \Rightarrow c_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = \left( \frac{\partial T}{\partial u} \right)_v^{-1} = \left[ \frac{-2a_2}{(a_1 + 2a_2 u)^2} \right]^{-1} = -\frac{(a_1 + 2a_2 u)^2}{2a_2}$$

3. Ένα αέριο υποβάλλεται σε αντιστρεπτή συμπίεση από όγκο  $V_1$  σε όγκο  $V_2$  υπό την συνθήκη  $P V^a = K$ , όπου  $a$  και  $K$  γνωστές σταθερές με  $a > 1$ . Να υπολογίσετε το έργο που προκύπτει από την διεργασία.

Λύση:

Ένα στοιχειώδες ποσό έργου δίνεται από τη σχέση  $dW = -P_{\text{εξ}} dV$ . Δοθέντος ότι είναι αντιστρεπτή η διεργασία η εξωτερική πίεση είναι διαρκώς ίση με την πίεση του αερίου. Η πίεση αυτή είναι  $P = \frac{K}{V^a} = KV^{-a}$ .

$$\text{Άρα: } W = \int_{V_1}^{V_2} dW = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = - \int_{V_1}^{V_2} KV^{-a} dV = - \frac{K}{-a+1} \int_{V_1}^{V_2} dV^{-a+1} = \frac{K}{a-1} (V_2^{1-a} - V_1^{1-a})$$

4. Ένα σώμα με αρχική θερμοκρασία  $15^{\circ}\text{C}$ , θερμοχωρητικότητα στερεού υπό σταθερή πίεση  $C_p(s) = 200 \text{ J/K}$  και υγρού  $C_p(l) = 300 \text{ J/K}$ , σημείο τήξεως  $57^{\circ}\text{C}$  και ενθαλπία τήξεως  $2500 \text{ J}$ , τοποθετείται σε λουτρό θερμοκρασίας  $40^{\circ}\text{C}$ . α) Ποια είναι η τελική κατάσταση του συστήματος; β) Ποιο είναι το πρόσημο της μεταβολής της εντροπίας του σώματος χωρίς να εκτελέσετε πράξεις και ποια είναι η τιμή της όταν τις εκτελέσετε αναλυτικά; γ) Ποια είναι η μεταβολή της εντροπίας του σύνθετου συστήματος σώματος και λουτρού;

Λύση:

α) Το λουτρό έχει πολύ μεγάλη θερμοχωρητικότητα, συνεπώς δρά ως αποθήκη θερμότητας. Άρα η τελική θερμοκρασία του σύνθετου συστήματος είναι  $40^{\circ}\text{C}$ . Η θερμοκρασία αυτή είναι μικρότερη από το σημείο τήξεως του σώματος, γ' αυτό το σώμα θα παραμείνει στερεό.

β) Το σώμα θα θερμανθεί, άρα θα προσλάβει θερμότητα και έτσι η εντροπία του θα αυξηθεί, δηλ. η μεταβολή της εντροπίας του σώματος είναι θετική. Αναλυτικά:

$$\Delta S_{\Sigma} = \int_1^2 dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT = C_p (\ln T_2 - \ln T_1) = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow$$

$$\Delta S_{\Sigma} = 200 \text{ J K}^{-1} \times \ln \frac{(40 + 273.15) \text{ K}}{(15 + 273.15) \text{ K}} = 200 \times \ln \frac{313.15 \text{ J}}{288.15 \text{ K}} = 200 \times 0.0832 \frac{\text{J}}{\text{K}} = 16.640 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

γ)  $\Delta S_{\text{ολικο}} = \Delta S_{\Sigma} + \Delta S_{\Lambda}$ . Βεβαίως αυτό δεν είναι 0 εφόσον δεν είναι αντιστρεπτή η διεργασία και φυσικά δεν

είναι αρνητικό. Θα υπολογίσουμε τον δεύτερο όρο από τον ορισμό της εντροπίας  $dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = \frac{dH_{\Lambda}}{T_2}$ .

Επομένως ο δεύτερος όρος δεν μπορεί να είναι 0 διότι το λουτρό προσλαμβάνει θερμότητα, παρόλο που δεν μεταβάλλεται η θερμοκρασία του.

Θεωρούμε το σύνθετο σύστημα απομονωμένο, δηλ.  $\Delta H_{\text{ολικο}} = \Delta H_{\Sigma} + \Delta H_{\Lambda} = 0 \Rightarrow \Delta H_{\Lambda} = -\Delta H_{\Sigma}$  όπου

$$\Delta H_{\Sigma} = \int_{T_1}^{T_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = C_p (T_2 - T_1) \Rightarrow$$

$$\Delta H_{\Sigma} = 200 \text{ J K}^{-1} \times [(40 + 273.15) \text{ K} - (15 + 273.15) \text{ K}] = 200 \times (40 - 15) \text{ J} = 5000 \text{ J}$$

$$\Delta S_{\Lambda} = \frac{\Delta H_{\Lambda}}{T_2} = -\frac{\Delta H_{\Sigma}}{T_2} \Rightarrow \Delta S_{\Lambda} = -\frac{5000 \text{ J}}{313.15 \text{ K}} = -15.967 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Τελικά:

$$\Delta S_{\text{ολικο}} = \Delta S_{\Sigma} + \Delta S_{\Lambda} = 16.640 \frac{\text{J}}{\text{K}} - 15.967 \frac{\text{J}}{\text{K}} = 0.633 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Το αποτέλεσμα είναι λογικό διότι η μη αντιστρεπτή διεργασία προκαλεί συνολικά αύξηση της εντροπίας.

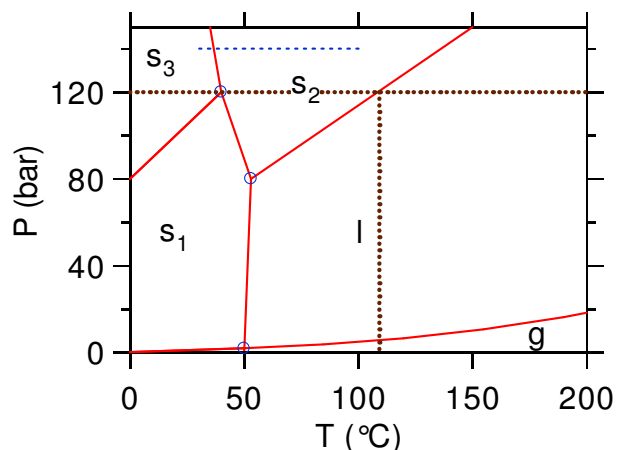
5. Δίνεται το διάγραμμα φάσεων της ενώσεως A όπου φαίνονται οι στερεές φάσεις  $s_1$ ,  $s_2$  και  $s_3$ , η υγρή φάση I και η αέρια φάση g. α) Πόσα τριπλά σημεία εμφανίζονται σε θερμοκρασίες μικρότερες από  $100^{\circ}\text{C}$ ; β) Πόσες και ποιες αλλαγές φάσεως παρατηρούνται κατά την ισοβαρή ψύξη από θερμοκρασία  $100^{\circ}\text{C}$  σε  $30^{\circ}\text{C}$  υπό  $140 \text{ bar}$ ; γ) Σε ποια θερμοκρασία μπορούν να συνυπάρχουν σε ισορροπία η στερεή φάση  $s_2$  και η υγρή φάση υπό πίεση  $120 \text{ bar}$ ;

Λύση:

α) Εμφανίζονται 3 σημεία ισορροπίας 3 φάσεων.

β) Κατά την ισοβαρή ψύξη παρατηρείται μία μεταβολή φάσεως από την στερεή φάση  $s_2$  στην στερεή φάση  $s_3$ .

γ) Η καμπύλη ισορροπίας των φάσεων I και  $s_2$  στην πίεση  $120 \text{ bar}$  έχει τιμή θερμοκρασίας  $109^{\circ}\text{C}$ .



6. Η τάση ατμών του υγρού υδροκυανίου δίνεται από τη σχέση  $\ln \frac{P}{1 \text{ torr}} = 7.744 - \frac{1453.05 \text{ K}}{T}$ ,  $265 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ . Να υπολογισθούν το κανονικό σημείο ζέσεως και η γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως του HCN.

Λύση:

Κανονικό σημείο ζέσεως είναι η θερμοκρασία στην οποία η τάση ατμών είναι  $1 \text{ atm} = 760 \text{ torr}$ . Λύνουμε την εξίσωση ως προς  $T$  για αυτή την πίεση:

$$\ln \frac{760 \text{ torr}}{1 \text{ torr}} = 7.744 - \frac{1453.05 \text{ K}}{T} \Rightarrow T = \frac{1453.05 \text{ K}}{7.744 - \ln 760} = 1308 \text{ K}$$

Η υπολογισμένη τιμή είναι εκτός των ορίων ισχύος της αρχικής σχέσεως, άρα δεν αναμένεται να δώσει πολύ ακριβές αποτέλεσμα, αλλά είναι καλή προσέγγιση. Το παράδοξο του αποτελέσματος οφείλεται στην εσφαλμένη αναγραφή φυσικού αντί δεκαδικού λογαρίθμου. Το σωστό αποτέλεσμα δίνεται από την έκφραση:

$$\log \frac{760 \text{ torr}}{1 \text{ torr}} = 7.744 - \frac{1453.05 \text{ K}}{T} \Rightarrow T = \frac{1453.05 \text{ K}}{7.744 - \log 760} = 298.8 \text{ K}$$

Η εξίσωση Clausius-Clapeyron συνδέει τις συντεταγμένες μιας καμπύλης ισορροπίας μεταξύ αέριας και συμπυκνωμένης φάσεως (δηλ. τιμές πίεσεως και θερμοκρασίες) με την γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως ή εξαχνώσεως:

$$\frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} = -\frac{\Delta h_{\text{vap}}}{R} \Rightarrow \Delta h_{\text{vap}} = -R \frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} \Rightarrow \Delta h_{\text{vap}} = -8.31447 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (-1453.05 \text{ K}) = 12.08 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Αυτό το αποτέλεσμα δεν είναι εμφανώς λανθασμένο, αλλά η ορθή τιμή δίνεται από την έκφραση:

$$\Delta h_{\text{vap}} = -R \frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} = -R \ln 10 \frac{d \log P}{d \frac{1}{T}} \Rightarrow \Delta h_{\text{vap}} = -8.31447 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 2.3026 \times (-1453.05 \text{ K}) = 27.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

7. Οι ουσίες 1 και 2 σχηματίζουν ιδανικό υγρό μίγμα σε θερμοκρασία  $52^\circ\text{C}$  με ολική πίεση ατμών  $120 \text{ kPa}$ , όταν η σύσταση της υγρής φάσεως είναι  $x_1 = 0.6$  και της αέριας φάσεως  $y_1 = 0.8$ . Να υπολογισθούν οι τάσεις ατμών των καθαρών συστατικών 1 και 2 σε  $52^\circ\text{C}$ .

Λύση:

Από τον ορισμό του γραμμομοριακού κλάσματος για την αέρια φάση βρίσκουμε τις μερικές πιέσεις των δύο συστατικών:  $y_1 = \frac{P_1}{P} \Rightarrow P_1 = P y_1 \Rightarrow P_1 = 0.8 \times 120 \text{ kPa} = 96 \text{ kPa}$ . Είτε με τον ίδιο τρόπο, είτε εκ διαφοράς βρίσκουμε  $P_2 = 24 \text{ kPa}$ .

Από τον νόμο του Raoult, ο οποίος ισχύει για ιδανικά μίγματα, βρίσκουμε τις ζητούμενες τιμές των καθαρών συστατικών:  $P_1 = P_1^* x_1 \Rightarrow P_1^* = \frac{P_1}{x_1} \Rightarrow P_1^* = \frac{96 \text{ kPa}}{0.6} = 120 \text{ kPa}$ . Παρομοίως:  $P_2^* = \frac{P_2}{x_2} = \frac{24 \text{ kPa}}{0.4} = 60 \text{ kPa}$

8. Δείγμα θαλασσινού νερού έχει τις εξής συγκεντρώσεις ιόντων (σε  $\text{mol/kg}$ ):  $[\text{Cl}^-] = 0.56$ ,  $[\text{Na}^+] = 0.47$ ,  $[\text{Mg}^{2+}] = 0.05$ ,  $[\text{K}^+] = 0.01$ ,  $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.01$ ,  $[\text{NaSO}_4^-] = 0.01$ . Να υπολογισθεί η ελάχιστη πίεση που πρέπει να ασκηθεί στο διάλυμα ώστε να προκύψει καθαρό  $\text{H}_2\text{O}$  μέσω κατάλληλης ημιπερατής μεμβράνης σε θερμοκρασία  $12^\circ\text{C}$ .

Λύση:

Για να πραγματοποιηθεί αντίστροφη ώσμωση πρέπει να ασκηθεί πίεση μεγαλύτερη από την οσμωτική πίεση. Κάθε συστατικό έχει οσμωτική πίεση  $\Pi_i = C_i RT$ . Η ολική πίεση είναι το άθροισμα των  $\Pi_i$ .

$$\Pi_{\text{ολικο}} = \sum_i \Pi_i = \sum_i C_i RT = RT \sum_i C_i = RT \rho \sum_i m_i \Rightarrow$$

$$\Pi_{\text{ολικο}} = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 285 \text{ K} \times 1.00 \text{ g cm}^{-3} (0.56 + 0.47 + 0.05 + 0.01 + 0.01 + 0.01) \text{ mol kg}^{-1} \Rightarrow$$

$$\Pi_{\text{ολικο}} = 8.314 \times 285 \times 1.11 \times 10^3 \text{ J m}^{-3} = 2.63 \times 10^6 \text{ Pa} = 26.3 \text{ bar} = 26 \text{ atm}$$

1/10/2012