

Τμήμα Χημείας

Μάθημα: Φυσικοχημεία Ι

Εξέταση: Περίοδος πτυχιακή 2012-13 (9/1/2013)

1. Σημειώστε με τα γράμματα Κ, Ν ή Τ (δίπλα σε κάθε όρο) ποια από τα ακόλουθα μεγέθη είναι εκτατικά (Κ), ποια εντατικά (Ν) και ποια τίποτα από τα δύο (Τ): πίεση (Ν), γραμμομοριακή εντροπία (Ν), πυκνότητα (Ν), ενθαλπία (Κ), θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο (Κ), ισεντροπικός συντελεστής συμπίεστικότητας (Ν), η σταθερά Henry του CO₂ σε υδατικά διαλύματα (Ν), μάζα (Κ), μερική πίεση του H₂O στην εκπνοή των αλόγων (Ν), τα χρήματα στο πορτοφόλι σας (Κ).

2. Η εξίσωση $U = A \frac{S^3}{nV}$ είναι θεμελιώδης εξίσωση θερμοδυναμικού συστήματος, όπου Α σταθερά. Να υπολογισθεί η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο (C_V).

Λύση:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

$$\text{Από την γενική σχέση } dU = TdS - PdV + \mu dn \Rightarrow T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n} \Rightarrow T = A \frac{3S^2}{nV} \text{ και}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)^{-1} = \left(A \frac{6S}{nV} \right)^{-1} = \frac{nV}{6AS}$$

$$\text{Άρα: } C_V = A \frac{3S^2}{nV} \frac{nV}{6AS} = \frac{S}{2}$$

3. 1 kg H₂O ατμού υγροποιείται υπό πίεση 1 atm στο κανονικό σημείο ζέσεώς του. Να υπολογίσετε το έργο και τις μεταβολές των μεγεθών όγκος, ενθαλπία, εσωτερική ενέργεια, εντροπία, ενέργεια Gibbs του συστήματος. Δίνονται η ενθαλπία εξατμίσεως του νερού 2250 J/g και οι πυκνότητες υγρού 0.962 g/cm³ και ατμού 0.590 mg/cm³.

Λύση:

Δοθέντος ότι $\rho_l \gg \rho_g \Rightarrow V_l \ll V_g$ οπότε

$$\Delta V = V_2 - V_1 = V_l - V_g \approx -V_g = -\frac{m}{\rho_g} \Rightarrow \Delta V = \frac{-1 \text{ kg}}{0.590 \text{ mg cm}^{-3}} = \frac{-1 \text{ kg}}{0.590 \times 10^{-6} \text{ kg} \times (10^{-2} \text{ m})^{-3}} = -1.695 \text{ m}^3$$

$$\text{ή ακριβέστερα: } \Delta V = V_2 - V_1 = V_l - V_g = \frac{m}{\rho_l} - \frac{m}{\rho_g} \Rightarrow \Delta V = \frac{1 \text{ kg}}{0.962 \text{ g cm}^{-3}} - \frac{1 \text{ kg}}{0.590 \text{ mg cm}^{-3}} = -1.694 \text{ m}^3$$

$$w = -\int_{V_1}^{V_2} PdV = -P(V_2 - V_1) = -P\Delta V \Rightarrow w = -1 \text{ atm} \times (-1.694 \text{ m}^3) = 101325 \text{ Pa} \times 1.694 \text{ m}^3 = 1.716 \times 10^5 \text{ J}$$

$$\Delta H = m\Delta h = -1 \text{ kg} \times 2250 \text{ J g}^{-1} = -2.25 \times 10^6 \text{ J}$$

$$\Delta U = q + w = \Delta H + w = -2.25 \times 10^6 \text{ J} + 1.72 \times 10^5 \text{ J} = -2.08 \times 10^6 \text{ J}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{-2.25 \times 10^6 \text{ J}}{373.15 \text{ K}} = -6030 \text{ J K}^{-1}$$

$dG = -SdT + VdP + \mu dn$ για κάθε μια φάση, άρα:

$$d\Delta G = -\Delta SdT + \Delta VdP + \Delta \mu dn.$$

Εφόσον διατηρούνται πίεση και θερμοκρασία σταθερές, $dT = dP = 0$. Επιπλέον, εφόσον στις συνθήκες της διεργασίας οι δύο φάσεις είναι σε ισορροπία, $\Delta \mu = 0$. Συνεπώς $\Delta G = 0$.

4. Δίνεται το διάγραμμα φάσεων της ενώσεως Α όπου φαίνονται οι στερεές φάσεις s_1 , s_2 και s_3 , η υγρή φάση l και η αέρια φάση g .

α) Πόσα τριπλά σημεία εμφανίζονται σε πιέσεις μεγαλύτερες από 60 bar;

β) Ποια από τις 3 στερεές φάσεις έχει μεγαλύτερη πυκνότητα;

γ) Αν η τάση ατμών του υγρού δίνεται από τη σχέση $\ln \frac{P}{1 \text{ bar}} = 7.90 - \frac{2367 \text{ K}}{T}$, $270 \text{ K} < T < 500 \text{ K}$, η ένωση εμφανίζει κανονικό σημείο ζέσεως ή εξαχνώσεως και γιατί;

Λύση:

α) 2 τριπλά σημεία.

β) Εξετάζουμε τις καμπύλες ισορροπίας των στερεών φάσεων ανά δύο. Το πρόσημο της κάθε κλίσεως εξαρτάται, σύμφωνα με την εξίσωση Clapeyron $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h}{T\Delta v}$, από τις τιμές των Δh και Δv . Εξετάζοντας ισοβαρείς μεταβολές συμπεραίνουμε αν μια μετατροπή είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη. Έτσι καταλήγουμε πρώτα στις σχέσεις $h_3 < h_1 < h_2$. Από την ισορροπία των s_1 και s_2 , έχουμε:

$$\frac{dP}{dT} > 0 \Rightarrow \frac{h_1 - h_3}{v_1 - v_3} > 0 \text{ Αυτή σε συνδυασμό με την } h_3 < h_1 \text{ δίνει } v_3 < v_1, \text{ οπότε } \rho_3 > \rho_1.$$

Παρομοίως από την ισορροπία μεταξύ s_1 και s_2 έχουμε $\frac{dP}{dT} > 0 \Rightarrow \frac{h_2 - h_1}{v_2 - v_1} < 0$ και $h_1 < h_2$, οπότε $v_2 > v_1$ και $\rho_2 > \rho_1$.

Τέλος, από την ισορροπία των s_3 και s_2 , έχουμε $\frac{dP}{dT} > 0 \Rightarrow \frac{h_2 - h_3}{v_2 - v_3} < 0$ και $h_3 < h_2$, οπότε $v_3 > v_2$ και $\rho_3 < \rho_2$.

Άρα, η διάταξη των πυκνοτήτων είναι $\rho_2 > \rho_3 > \rho_1$, δηλ. η φάση s_2 έχει την μεγαλύτερη πυκνότητα.

γ) Για να αποφανθούμε αν εμφανίζεται κανονικό σημείο ζέσεως ή εξαχνώσεως πρέπει να δούμε ποια από τις καμπύλες ισορροπίας με την αέρια φάση έχει σημείο σε πίεση 1 atm. Από το διάγραμμα δεν είναι εμφανές ποια από τις δύο καμπύλες ισορροπίας $s_1 - g$ και $l - g$ εμφανίζει την τιμή $P = 1 \text{ atm}$. Οι δύο καμπύλες είναι αυστηρά αύξουσες και συναντώνται στο χαμηλότερο τριπλό σημείο σε θερμοκρασία 50°C .

Αν με τη βοήθεια της σχέσεως που δίνεται υπολογίσουμε τάση ατμών του υγρού σε 50°C μικρότερη από 1 atm, τότε η τιμή $P = 1 \text{ atm}$ θα βρίσκεται σε αυτή την καμπύλη σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες και έτσι θα παρατηρείται κανονικό σημείο ζέσεως. Αν $P_l(50^\circ\text{C}) > 1 \text{ atm}$, τότε όλες οι τιμές της καμπύλης $l - g$ θα βρίσκονται σε μεγαλύτερες τιμές και η τιμή $P = 1 \text{ atm}$ πρέπει να αναζητηθεί στην καμπύλη εξαχνώσεως.

$$\text{Προχωρούμε σε αντικατάσταση: } P(50^\circ\text{C}) = \exp\left(7.9 - \frac{2367 \text{ K}}{(50 + 273.15) \text{ K}}\right) \text{ bar} = 1.78 \text{ bar} > 1.01 \text{ bar} = 1 \text{ atm} .$$

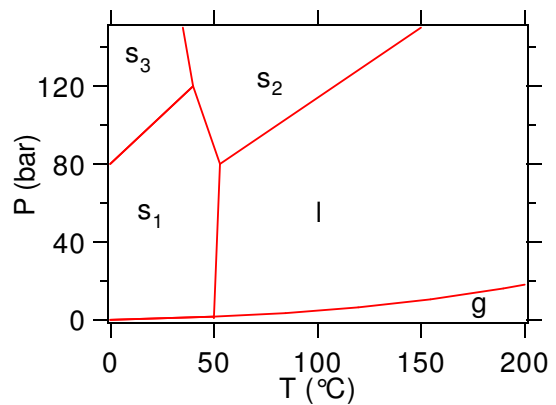
Άρα θα παρατηρηθεί κανονικό σημείο εξαχνώσεως.

Μπορούμε να καταλήξουμε στο ίδιο συμπέρασμα και με άλλο σκεπτικό.

Με την ίδια σχέση μπορούμε να υπολογίσουμε το κανονικό σημείο ζέσεως:

$$\ln \frac{1 \text{ atm}}{1 \text{ bar}} = 7.90 - \frac{2367 \text{ K}}{T} \Rightarrow T = \frac{2367}{7.9 - \ln(1.01)} \text{ K} = 300 \text{ K} \text{ που είναι όμως μικρότερο από την θερμοκρασία}$$

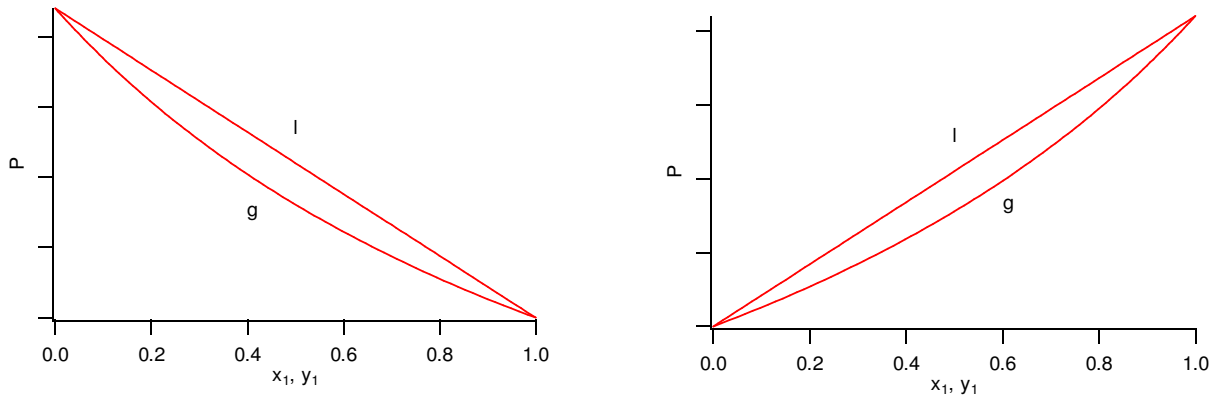
του τριπλού σημείου, άρα σε 300 K πιο ευσταθής είναι η στερεή φάση έναντι της υγρής και αυτό που θα παρατηρηθεί είναι εξαχνωση. Το κανονικό σημείο εξαχνώσεως αναμένεται να είναι σε θερμοκρασία λίγο μεγαλύτερη από 300 K.



5. Οι ουσίες 1 και 2 σχηματίζουν ιδανικό υγρό μίγμα σε ποικίλες θερμοκρασίες. Σε θερμοκρασία 83°C μίγμα της υγρής φάσεως με σύσταση $x_1 = 0.2$ είναι σε ισορροπία με την αέρια φάση που έχει σύσταση $y_1 = 0.3$. Να προσδιορίσετε ποια από τις δύο ουσίες, όταν είναι καθαρή, έχει μεγαλύτερη τάση ατμών σε 83°C.

Λύση:

Το διάγραμμα που αποδίδει την τάση ατμών ενός ιδανικού μίγματος σε ορισμένη θερμοκρασία έχει αυτή την



μορφή ή την κατοπτρική της.

Εφόσον από τα δεδομένα $x_1 < y_1$, το διάγραμμα που αποδίδει το σύστημα είναι το δεξί, άρα η $P_1^* > P_2^*$.

Μπορούμε να λύσουμε την άσκηση και με άλγεβρα.

Από τον Νόμο του Raoult έχουμε $P_1 = P_1^* x_1$ και $P_2 = P_2^* x_2$, ενώ από τον Νόμο του Dalton έχουμε

$P_1 = P y_1$ και $P_2 = P y_2$. Από τις τελευταίες σχέσεις προκύπτει ότι $\frac{P_1}{P_2} = \frac{y_1}{y_2} = \frac{0.3}{0.7} = \frac{3}{7}$. Από τις πρώτες

σχέσεις έχουμε $\frac{P_1}{P_2} = \frac{P_1^* x_1}{P_2^* x_2} \Rightarrow \frac{P_1^*}{P_2^*} = \frac{P_1 x_2}{P_2 x_1} \Rightarrow \frac{P_1^*}{P_2^*} = \frac{3 \cdot 0.8}{7 \cdot 0.2} = \frac{12}{7} > 1 \Rightarrow P_1^* > P_2^*$

6. Η απλή σχέση της κρυσκοπίας $\Delta T = K_f m$ προκύπτει από την ακριβέστερη σχέση: $\ln x = -\frac{\Delta h}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$.

Να εξηγήσετε τα σύμβολα της σχέσεως αυτής και να αναφέρετε πιθανές μονάδες κάθε μεγέθους. Αν η ενθαλπία τήξεως του H_2O είναι 6.0 kJ/mol, να υπολογίσετε την περιεκτικότητα (% κατά μάζα) σε NaCl της λίμνης Vída της Ανταρκτικής η οποία έχει υγρό θερμοκρασίας -13°C κάτω από τον πάγο.

Λύση:

x είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του διαλύτη (χωρίς μονάδες), Δh η γραμμομοριακή ενθαλπία τήξεως του διαλύτη (J/mol), T το σημείο τήξεως του διαλύματος (K) και T_0 το σημείο τήξεως του καθαρού διαλύτη (K).

Με αντικατάσταση των τιμών υπολογίζουμε το x .

$$\ln x = -\frac{6.0 \text{ kJ mol}^{-1}}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left(\frac{1}{-13 + 273.15} - \frac{1}{0 + 273.15} \right) \frac{1}{\text{K}} = -0.132 \Rightarrow x_1 = 0.876$$

Το διάλυμα περιέχει ίσες ποσότητες Na^+ και Cl^- , επομένως $x_2 = x_3$ και έτσι $x_2 = x_3 = (1 - 0.876)/2 = 0.062$

$M(Na^+) = 22.98977 \text{ g/mol}$, $M(Cl^-) = 35.453 \text{ g/mol}$, $M(H_2O) = 2 \times 1.00794 + 15.9994 = 18.01528 \text{ g/mol}$

$$\text{Περιεκτικότητα κατά μάζα } a = \frac{m_{NaCl}}{m_{H_2O} + m_{NaCl}} = \frac{x_2 M_2 + x_3 M_3}{x_1 M_1 + x_2 M_2 + x_3 M_3} \Rightarrow$$

$$a = \frac{0.062 \times (22.98977 + 35.453)}{0.876 \times 18.01528 + 0.062 \times (22.98977 + 35.453)} = \frac{3.623}{15.781 + 3.623} = 0.187 = 18.7\%$$

9,10/1/2013