

## Τμήμα Χημείας

### Μάθημα: Φυσικοχημεία Ι

Εξέταση: Περίοδος Ιουνίου 2012-13 (1/7/2013)

1. Η εξίσωση  $H = A \frac{S^2 P^{\frac{1}{2}}}{n}$  είναι θεμελιώδης εξίσωση θερμοδυναμικού συστήματος, όπου  $A$  σταθερά. Να υπολογισθεί ο αδιαβατικός συντελεστής συμπίεστικότητας ( $k_s$ ).

Λύση:

Από την θεμελιώδη διαφορική εξίσωση της ενθαλπίας  $dH = TdS + VdP + \mu dn$  μπορούμε να προσδιορίσουμε 3 καταστατικές εξισώσεις:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P,n} = T \Rightarrow T = \frac{2ASP^{\frac{1}{2}}}{n}, \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S,n} = V \Rightarrow V = \frac{AS^2}{2nP^{\frac{1}{2}}}, \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{S,P} = \mu \Rightarrow \mu = -\frac{AS^2 P^{\frac{1}{2}}}{n^2}$$

Από τον ορισμό του αδιαβατικού συντελεστή συμπίεστικότητας μας χρειάζεται μόνο η δεύτερη εξίσωση:

$$k_s = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = -\frac{2nP^{\frac{1}{2}}}{AS^2} \left(-\frac{AS^2}{4nP^{\frac{3}{2}}}\right) = \frac{1}{2P}$$

Αν είχε ζητηθεί ο ισόθερμος συντελεστής συμπίεστικότητας ( $k_T$ ), η πορεία θα ήταν η εξής:

$$k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{V} \left[ \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S + \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \right]$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \frac{AS}{nP^{\frac{1}{2}}}, \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\frac{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S}{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P}, \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \frac{AS}{nP^{\frac{1}{2}}} \text{ και } \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \frac{2AP^{\frac{1}{2}}}{n}$$

Συνεπώς:

$$k_T = -\frac{1}{\frac{AS^2}{2nP^{\frac{1}{2}}}} \left[ -\frac{AS^2}{4nP^{\frac{3}{2}}} - \frac{AS}{nP^{\frac{1}{2}}} \frac{\frac{AS}{nP^{\frac{1}{2}}}}{\frac{2AP^{\frac{1}{2}}}{n}} \right] = \frac{3}{2P}$$

2. Εντός θερμιδομέτρου αμελητέας θερμοχωρητικότητας αναμιγνύονται 10 g H<sub>2</sub>O θερμοκρασίας 10°C και 20 g βενζολίου θερμοκρασίας -10°C. Ποια είναι η τελική θερμοκρασία και σε τι κατάσταση βρίσκονται τα συστατικά του μίγματος; Ποια είναι η ολική μεταβολή της εντροπίας των περιεχομένων του θερμιδομέτρου; Δίνονται: κανονικά σημεία τήξεως  $T_f(\text{H}_2\text{O}) = 0.0^\circ\text{C}$ ,  $T_f(\text{C}_6\text{H}_6) = 5.5^\circ\text{C}$ , ειδικές θερμοχωρητικότητες  $c_p(\text{H}_2\text{O}, l) = 4.2 \text{ J g}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,  $c_p(\text{H}_2\text{O}, s) = 2.1 \text{ J g}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,  $c_p(\text{C}_6\text{H}_6, l) = 1.7 \text{ J g}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,  $c_p(\text{C}_6\text{H}_6, s) = 1.4 \text{ J g}^{-1}\text{K}^{-1}$ , ενθαλπίες τήξεως  $\Delta h_f(\text{H}_2\text{O}) = 334 \text{ J g}^{-1}$ ,  $\Delta h_f(\text{C}_6\text{H}_6) = 128 \text{ J g}^{-1}$ .

Λύση:

Η τελική θερμοκρασία  $T$  μπορεί να είναι μεταξύ  $-10^\circ\text{C}$  και  $+10^\circ\text{C}$ . Αυτή θα προσδιορισθεί κάνοντας χρήση της πληροφορίας ότι η ολική ενθαλπία του συστήματος παραμένει σταθερή. Αν  $T < 0^\circ\text{C}$ , όλο το νερό πρέπει να ψυχθεί μέχρι τους  $0^\circ\text{C}$  ( $\Delta H_{1a}$ ), να παγώσει όλο ( $\Delta H_{1b}$ ) και να ψυχθεί περαιτέρω ( $\Delta H_{1\gamma}$ ), ενώ το βενζόλιο θα θερμανθεί λίγο ( $\Delta H_{2a}$ ). Αν  $T = 0^\circ\text{C}$ , τότε θα παγώσει ένα μέρος του νερού ( $\Delta H_{1a} + \Delta H_{1b}'$ ). Αν  $0^\circ\text{C} < T < 5.5^\circ\text{C}$ , τότε το νερό θα ψυχθεί ( $\Delta H_{1a}'$ ) και το στερεό βενζόλιο θα θερμανθεί ( $\Delta H_{2a}'$ ) χωρίς να παρατηρηθεί καμμία αλλαγή φάσεως. Αν  $T = 5.5^\circ\text{C}$ , τότε ένα μέρος του βενζολίου θα λιώσει ( $\Delta H_{2a}'' + \Delta H_{2b}$ ), ενώ το νερό θα ψυχθεί ( $\Delta H_{1a}''$ ). Τέλος, αν  $5.5^\circ\text{C} < T < 10^\circ\text{C}$ , θα τακεί όλο το βενζόλιο ( $\Delta H_{2a}'' + \Delta H_{2b}' + \Delta H_{2\gamma}$ ), ενώ η θερμοκρασία του νερού θα μειωθεί κατά λίγο ( $\Delta H_{1a}''$ ).

Δοθέντος ότι οι ποσότητες των ουσιών είναι παρόμοιοι μεγέθους, ας υποθέσουμε ότι η τελική θερμοκρασία είναι κάπου στη μέση, δηλ.  $0^\circ\text{C} < T < 5.5^\circ\text{C}$ . Για οποιαδήποτε μεταβολή θερμοκρασίας που δεν περιλαμβάνει αλλαγή φάσεως έχουμε:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} C dT = \int_{T_1}^{T_2} m c_p dT = m c_p (T_2 - T_1)$$

Επομένως:

$$0 = \Delta H_{ολικο} = \Delta H_1 + \Delta H_2 = m_1 c_{1l} (T - T_1) + m_2 c_{2s} (T - T_2) \Rightarrow$$

$$T = \frac{m_1 c_{1l} T_1 + m_2 c_{2s} T_2}{m_1 c_{1l} + m_2 c_{2s}} = \frac{10 \text{ g} \times 4.2 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 10^\circ\text{C} + 20 \text{ g} \times 1.4 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} \times (-10^\circ\text{C})}{10 \text{ g} \times 4.2 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} + 20 \text{ g} \times 1.4 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}} = \frac{420 - 280}{42 + 28} = \frac{140}{70} = 2^\circ\text{C}$$

Αφόσον το τελικό αποτέλεσμα είναι σύμφωνο με την υπόθεση, δηλ.  $0^\circ\text{C} < T < 5.5^\circ\text{C}$ , η υπόθεση είναι σωστή.

Προχωρούμε στους αντίστοιχους υπολογισμούς μεταβολής της εντροπίας.

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = m c_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Συνολικά, θα έχουμε:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = m_1 c_{1l} \ln \frac{T}{T_1} + m_2 c_{2s} \ln \frac{T}{T_2} \Rightarrow$$

$$\Delta S = 10 \text{ g} \times 4.2 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} \times \ln \frac{275.15 \text{ K}}{283.15 \text{ K}} + 20 \text{ g} \times 1.4 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} \times \ln \frac{275.15 \text{ K}}{263.15 \text{ K}} = -1.2037 \text{ J K}^{-1} + 1.2486 \text{ J K}^{-1} = 0.0448 \text{ J K}^{-1}$$

3. Δίνεται το διάγραμμα φάσεων του υδρογόνου όπου φαίνονται οι στερεές φάσεις I, II, III και IV και η υγρή φάση L. α) Πόσα τριπλά σημεία εμφανίζονται σε πιέσεις μεγαλύτερες από 50 GPa; β) Ποια από τις στερεές φάσεις I και III έχει μεγαλύτερη πυκνότητα; γ) Πόσες και ποιες αλλαγές φάσεων παρατηρούνται κατά την ισόθερμη εκτόνωση από 250 GPa σε 50 GPa με θερμοκρασία 50 K; δ) Σε ποια φάση βρίσκεται το  $\text{H}_2$  σε θερμοκρασία δωματίου και πίεση 200 GPa;

Λύση:

α) 2 τριπλά σημεία

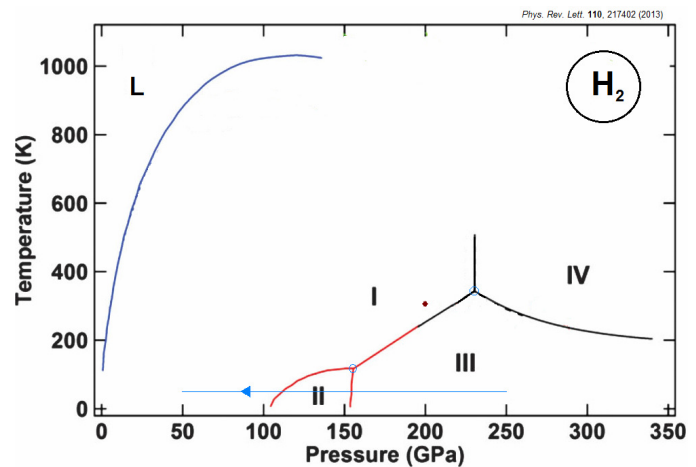
β) Η καμπύλη ισορροπίας των φάσεων I και III έχει θετική κλίση η οποία συνδέεται με τις μεταβολές του όγκου και της εντροπίας/ενθαλπίας μέσω της εξίσωσης Clapeyron:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{\Delta h}{T \Delta v}$$

Υπό σταθερή πίεση η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση της ενθαλπίας κατά την μετάβαση από την φάση III στην φάση I. Λόγω του θετικού προσήμου της κλίσεως πρέπει και η μεταβολή του όγκου κατά την μετατροπή  $\text{III} \rightarrow \text{I}$  να είναι θετική. Δηλ.  $v_I > v_{\text{III}}$ , άρα  $\rho_I < \rho_{\text{III}}$ .

γ) 2 μεταβολές φάσεως: από  $\text{III} \rightarrow \text{II}$  και  $\text{II} \rightarrow \text{I}$

δ) Στην στερεή φάση I (παρόλο που εμείς ξέρουμε ότι το υδρογόνο είναι αέριο σε θερμοκρασία δωματίου, εδώ η πίεση είναι πολύ μεγάλη).



4. Σε κενό δοχείο σταθερής θερμοκρασίας  $80^{\circ}\text{C}$  τοποθετούνται από 1 mol από τις ουσίες (σε παρένθεση δίνονται η πυκνότητα υγρού και η τάση ατμών σε  $80^{\circ}\text{C}$ )  $\text{H}_2\text{O}$  ( $0.972 \text{ g/cm}^3$ , 47 kPa),  $\text{C}_6\text{H}_6$  ( $0.822 \text{ g/cm}^3$ , 101 kPa) και  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  ( $0.816 \text{ g/cm}^3$ , 38 kPa). α) Θεωρώντας ότι στην αέρια φάση οι ουσίες αυτές ακολουθούν την καταστατική εξίσωση ιδανικών αερίων, ποιος είναι ο ελάχιστος όγκος τον οποίο πρέπει να έχει το δοχείο για να μην υγροποιηθεί καμμία ουσία; β) Τι πίεση θα επικρατεί στο δοχείο υπό αυτές τις συνθήκες; γ) Περιγράψτε, χωρίς να δώσετε αριθμητικά αποτελέσματα, τι θα συμβεί όταν ο όγκος του δοχείου μειωθεί σε  $0.001 \text{ m}^3$ . δ) Αν είναι γνωστό ότι το βενζόλιο και το τολουόλιο σχηματίζουν ιδανικό υγρό μίγμα σε οποιαδήποτε αναλογία, ενώ το νερό δεν αναμιγνύεται καθόλου με αυτές τις ουσίες, τι όγκο απαιτούν μαζί οι 3 ουσίες σε υγρή φάση; ε) Ποια η πίεση της αέριας φάσεως αν ο όγκος του δοχείου γίνει  $250 \text{ cm}^3$ ;

Λύση:

α)  $PV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{P}$  Υπολογίζουμε τον όγκο που απαιτεί κάθε ουσία μόνη της και βρίσκουμε ότι το τολουόλιο χρειάζεται τον μεγαλύτερο όγκο για να μην υγροποιηθεί

$$V_{\min} = \frac{nRT}{P} = \frac{1 \text{ mol} \times 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 353.15 \text{ K}}{38 \text{ kPa}} = 0.0773 \text{ m}^3$$

Αυτός είναι ο (συνολικός) όγκος του δοχείου. Μικρή μείωση αυτού θα προκαλούσε υγροποίηση του τολουολίου, αλλά τα άλλα δύο αέρια δεν επηρεάζονται από την παρουσία του τολουολίου και συνυπάρχουν στον ίδιο όγκο.

β) Η μερική πίεση του κάθε αερίου θα δίνεται από την καταστατική εξίσωση ιδανικών αερίων, δηλ.

$P_i = \frac{n_i RT}{V}$ . Εφόσον τα  $n_1 = n_2 = n_3 = 1 \text{ mol}$ , όλες οι  $P_i$  είναι ίσες μεταξύ τους και ίσες με την τάση ατμών του τολουολίου (διότι από αυτήν υπολογίσαμε τον όγκο του δοχείου).

$$\text{Άρα } P_{\text{ολ}} = P_1 + P_2 + P_3 = 3 P_3 = 3 \times 38 \text{ kPa} = 114 \text{ kPa}$$

γ) Η δραστική μείωση του όγκου θα οδηγήσει σε συμπύκνωση και των 3 αερίων, οπότε θα εμφανισθεί υγρή φάση. Πρώτα θα αρχίσει να υγροποιείται το τολουόλιο, μετά το νερό και τελευταίο το βενζόλιο. Ένα μέρος από κάθε ουσία θα παραμείνει στην αέρια φάση.

δ) Κάθε υγρό χρειάζεται όγκο  $V_i = \frac{m}{\rho}$ , άρα συνολικά τα υγρά θα καταλαμβάνουν όγκο

$$V_i = \frac{n_1 M_1}{\rho_1} + \frac{n_2 M_2}{\rho_2} + \frac{n_3 M_3}{\rho_3} \Rightarrow$$

$$V_i = \frac{1 \text{ mol} \times 18 \text{ g mol}^{-1}}{0.972 \text{ g cm}^{-3}} + \frac{1 \text{ mol} \times 78 \text{ g mol}^{-1}}{0.822 \text{ g cm}^{-3}} + \frac{1 \text{ mol} \times 92 \text{ g mol}^{-1}}{0.816 \text{ g cm}^{-3}} = 226 \text{ cm}^3$$

ε) Αν ο διαθέσιμος όγκος είναι  $250 \text{ cm}^3$ , ένα μικρό μέρος των ουσιών θα είναι στην αέρια φάση και θα αποκατασταθεί ισορροπία μεταξύ των φάσεων. Οι φάσεις είναι 3: υγρή 1 με νερό μόνο, υγρή 2 με ιδανικό μίγμα βενζολίου και τολουολίου και η αέρια φάση με τα 3 συστατικά. Η ολική πίεση είναι πάλι το άθροισμα των μερικών πιέσεων  $P_{\text{ολ}} = P_1 + P_2 + P_3$ .

Για το νερό που δεν έχει μείωση του χημικού του δυναμικού (εφόσον δεν βρίσκεται σε μίγμα) θα ισχύει:

$$P_1 = P_1^* \Rightarrow P_1 = 47 \text{ kPa}$$

Χρησιμοποιούμε τον νόμο του Raoult για το ιδανικό μίγμα βενζολίου – τολουολίου. Εφόσον μικρό μέρος μόνο των ουσιών βρίσκεται στην αέρια φάση, η σύσταση της υγρής φάσεως προκύπτει από τις αρχικές ποσότητες, δηλ.  $x_2 = x_3 = 0.5$

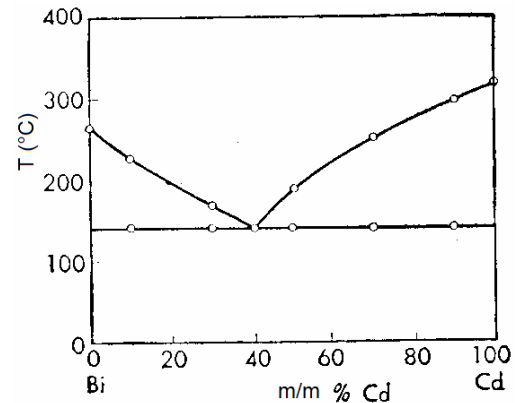
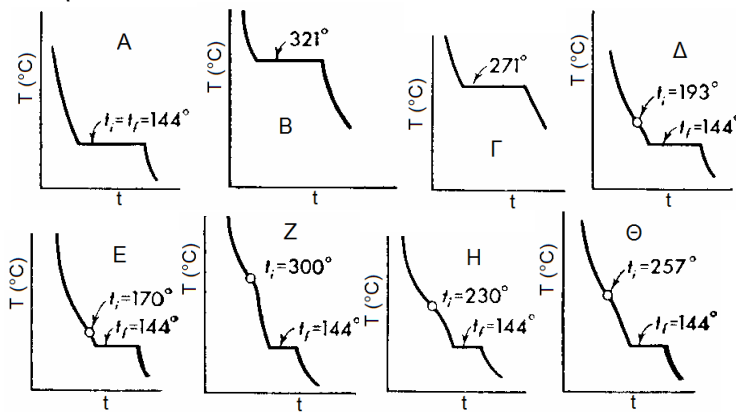
$$P_2 = P_2^* x_2 \Rightarrow P_2 = 101 \text{ kPa} \times 0.5 = 50.5 \text{ kPa} \text{ και}$$

$$P_3 = P_3^* x_3 \Rightarrow P_3 = 38 \text{ kPa} \times 0.5 = 19 \text{ kPa}$$

$$\text{Συνεπώς } P_{\text{ολ}} = (47 + 50.5 + 19) \text{ kPa} = 116.5 \text{ kPa}$$

5. Δίνεται το διάγραμμα φάσεων με σημεία τήξεως μιγμάτων καδμίου και βισμούθιου, ενώ τα υπόλοιπα σχήματα παριστάνουν τα διαγράμματα ψύξεως μιγμάτων ποικίλης συνθέσεως. Να προσδιορίσετε την τιμή περιεκτικότητας καδμίου (0, 10, 30, 40, 50, 70, 90, 100%) αντιστοιχεί το κάθε ένα από τα διαγράμματα Α-Θ.

Λύση:



Λύση:

A : 40%, B: 100%, Γ: 0%, Δ: 50%, E: 30%, Z: 90%, H: 10%, Θ: 70%

Οι 3 πρώτες καμπύλες δεν εμφανίζουν σταδιακή μείωση του σημείου τήξεως, άρα είναι ή καθαρές ουσίες ή ευτηκτικό μίγμα. Στις υπόλοιπες το σημείο αλλαγής κλίσεως δηλώνει την αρχή της πήξεως, αλλά με ακόλουθη μεταβολή της συστάσεως του τήγματος διότι αποβάλλεται στερεό του ενός συστατικού μόνο, ενώ τα οριζόντια τμήματα οφείλονται στην πήξη του ευτηκτικού μίγματος που έχει απομείνει μετά την αποβολή του καθαρού στερεού. Η κλίση την οποία εμφανίζουν οι καμπύλες πριν και μετά την πήξη είναι περίπου ίδιες σε όλα τα διαγράμματα διότι η θερμοχωρητικότητα των καθαρών συστατικών είναι παρόμοιες και δεν αλλάζουν την θερμοχωρητικότητα του εκάστοτε μίγματος είτε στην υγρή είτε στην στερεή φάση.

6. Ποια είναι η οσμωτική πίεση υδατικού διαλύματος ( $\rho = 1.00 \text{ g cm}^{-3}$ ) γλυκόζης ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) 1% κατά μάζα σε θερμοκρασία  $25^\circ\text{C}$ ;

Λύση:

$$\Pi = CRT = \frac{n_2}{V} RT = \frac{\frac{m_2}{M_2}}{\frac{m}{\rho}} RT = \frac{m}{100M_2} RT = \frac{\rho}{100M_2} RT \Rightarrow$$

$$\Pi = \frac{1.00 \text{ g cm}^{-3}}{100 \times 180 \text{ g mol}^{-1}} \times 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298.15 \text{ K} = 138 \text{ kPa}$$

Ο συντελεστής 100 στον παρονομαστή οφείλεται στην περιεκτικότητα 1% του διαλύματος.

**Χρήσιμες σχέσεις:**  $R = 8.31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $1 \text{ atm} = 101 \text{ kPa} = 1.01 \text{ bar} = 760 \text{ torr}$ ,  $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2}$ .

Ατομικές μάζες σε g/mol: H: 1.00794, C: 12.0107, N: 14.00674, O: 15.9994, Na: 22.98977, Mg: 24.305, S: 32.066, Cl: 35.453, K: 39.0983, Ca: 40.08, Cr: 51.9961, Cu: 63.546, Br: 79.904, Rb: 85.4678, Ag: 107.8682

**Υπόδειξη:** Να φαίνονται αναλυτικά οι πράξεις και να αναγράφονται παντού οι μονάδες όλων των μεγεθών.

30/6/2013, 8/7/2013