

Τμήμα Χημείας

Μάθημα: Φυσικοχημεία Ι

Εξέταση: Περίοδος Φεβρουαρίου 2013-14 (13/6/2014)

1. Σημειώστε μέσα στην παρένθεση δίπλα σε κάθε μέγεθος αν είναι εντατικό (N) ή εκτατικό (K): συντελεστής συμπίεσότητας (N), χημικό δυναμικό (N), εντροπία (K), θερμοχωρητικότητα (K), πυκνότητα (N), μάζα (K), γραμμομοριακό κλάσμα (N), τάση ατμών (N), ενθαλπία (K), επιφανειακή τάση (N).
2. Δίνεται η θεμελιώδης εξίσωση ενός θερμοδυναμικού συστήματος: $H = \frac{AS^2}{n} \ln \frac{P}{P_0}$, όπου A και P_0 σταθερές.

Να υπολογίσετε τον αδιαβατικό συντελεστή συμπίεσότητας, τις θερμοχωρητικότητες υπό σταθερή πίεση και υπό σταθερό όγκο και την εσωτερική ενέργεια του συστήματος αυτού ως συναρτήσεις των ίδιων ανεξάρτητων μεταβλητών με τις ανεξάρτητες μεταβλητές της θεμελιώδους εξίσωσης.

Λύση:

Η θεμελιώδης διαφορική εξίσωση για την ενθαλπία $dH = TdS + VdP + \mu dn$ μας δείχνει πώς μπορούμε να υπολογίσουμε τις συναρτήσεις της θερμοκρασίας, του όγκου και του χημικού δυναμικού από την ολοκληρωμένη μορφή. Συγκεκριμένα, οι καταστατικές εξισώσεις προκύπτουν από τις μερικές παραγώγους της ενθαλπίας:

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{P,n} = \frac{2AS}{n} \ln \frac{P}{P_0}$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T,n} = \frac{AS^2}{nP}$$

Θα χρειαστούμε τις πρώτες παραγώγους των παραπάνω. Σε όλες τις περιπτώσεις δεν θα μεταβάλλουμε το n οπότε δεν θα το σημειώνουμε στις μερικές παραγώγους.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2} \right)_P = \frac{2A}{n} \ln \frac{P}{P_0}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2} \right)_S = -\frac{AS^2}{nP^2}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S} \right) = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P} \right) = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P = \frac{2AS}{nP}$$

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

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P}{\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P} = \frac{T}{\frac{2A}{n} \ln \frac{P}{P_0}} = \frac{\frac{2AS}{n} \ln \frac{P}{P_0}}{\frac{2A}{n} \ln \frac{P}{P_0}} = S \quad \text{ή}$$

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{T}{\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P} = \frac{T}{\frac{2A}{n} \ln \frac{P}{P_0}} = \frac{\frac{2AS}{n} \ln \frac{P}{P_0}}{\frac{2A}{n} \ln \frac{P}{P_0}} = S$$

Η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο δεν μπορεί να υπολογισθεί από την σχέση $C_P - C_V = nR$, διότι δεν έχουμε ιδανικό αέριο.

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

Κάνουμε αλλαγή μεταβλητής που διατηρείται σταθερή στην παραγωγή με την σχέση:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P + \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V$$

Βρίσκουμε την τελευταία παράγωγο με την εναλλαγή των 3 μεταβλητών:

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

Αντικαθιστούμε στην προηγούμενη σχέση:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P - \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S} = \frac{2A}{n} \ln \frac{P}{P_0} - \frac{2AS}{nP} \frac{\frac{2AS}{nP}}{-\frac{AS^2}{nP^2}} = \frac{2A}{n} \left(\ln \frac{P}{P_0} + 2 \right)$$

και αυτήν στην σχέση της θερμοχωρητικότητας υπό σταθερό όγκο:

$$C_V = \frac{T}{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V} = \frac{\frac{2AS}{n} \ln \frac{P}{P_0}}{\frac{2A}{n} \left(\ln \frac{P}{P_0} + 2 \right)} = S \frac{\ln \frac{P}{P_0}}{\ln \frac{P}{P_0} + 2}$$

Για την εσωτερική ενέργεια χρησιμοποιούμε τον ορισμό της ενθαλπίας μέσω μετασχηματισμού Legendre από την εσωτερική ενέργεια:

$$H = U + PV \Rightarrow U = H - PV = \frac{AS^2}{n} \ln \frac{P}{P_0} - P \frac{AS^2}{nP} = \frac{AS^2}{n} \left(\ln \frac{P}{P_0} - 1 \right)$$

Αν είχε ζητηθεί ο συντελεστής διαστολής:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P}{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P} = \frac{1}{AS \ln \frac{P}{P_0}} \frac{\frac{2AS}{nP}}{\frac{AS^2}{nP} \frac{2A}{n} \ln \frac{P}{P_0}} = \frac{n}{AS \ln \frac{P}{P_0}} \left(= \frac{2}{T} \right)$$

ή ο ισόθερμος συντελεστής συμπίεστικότητας:

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

$$k_T = -\frac{1}{\frac{AS^2}{nP}} \left[-\frac{AS^2}{nP^2} - \frac{2AS}{nP} \frac{\frac{2AS}{nP}}{\frac{2A}{n} \ln \frac{P}{P_0}} \right] = \frac{1}{P} \left(1 + \frac{2}{\ln \frac{P}{P_0}} \right)$$

3. 10 g H₂O σε υγρή (μετασταθή) κατάσταση και θερμοκρασία -10°C βρίσκονται μέσα σε αδιαβατικό δοχείο σταθερής πίεσης 1 atm. Με μικρή διατάραξη το σύστημα μπορεί να μεταπέσει στην ευσταθή κατάσταση. Να προσδιοριστεί αυτή η τελική κατάσταση και να υπολογισθεί η μεταβολή της εντροπίας του συστήματος. Δίνονται η θερμοχωρητικότητα του υγρού νερού 4 J g⁻¹ K⁻¹ και η ενθαλπία τήξεως του νερού 335 J g⁻¹ σε 0°C.

Λύση:

Η ευσταθής κατάσταση του νερού σε θερμοκρασία -10°C είναι η στερεή, γι' αυτό το (κανονικό) σημείο τήξεώς του είναι σε ψηλότερη θερμοκρασία, στο γνωστό σημείο: 0.00°C. Με την διατάραξη η μετασταθής κατάσταση του υπερψυγμένου υγρού θα προκαλέσει πήξη του νερού. Η πήξη θα προκαλέσει έκλυση θερμότητας η οποία δεν μπορεί να διατεθεί στο περιβάλλον (λόγω αδιαβατικών τοιχωμάτων του δοχείου), οπότε θα πρέπει να ανέβει η θερμοκρασία του συστήματος.

Διερεύνηση τελικής θερμοκρασίας:

Η τελική θερμοκρασία δεν είναι δυνατό να είναι μεγαλύτερη από 0°C, διότι τότε το νερό θα είναι ακόμη υγρό χωρίς να έχει λάβει από κάπου την απαιτούμενη ενθαλπία (θερμότητα). Αν η τελική θερμοκρασία είναι μικρότερη από 0°C, τότε όλο το νερό πρέπει να είναι στερεό, δηλ. θα πρέπει να εκλυθεί (και να απορροφηθεί) η ενθαλπία πήξεως όλου του νερού. Αυτό το ποσό ενθαλπίας είναι πολύ μεγαλύτερο από την ενθαλπία που απαιτείται για την άνοδο της θερμοκρασίας από -10°C σε 0°C. Η τελική θερμοκρασία είναι οπωσδήποτε 0°C, όπου θα έχει πήξει μόνο ένα μέρος του υγρού. Πόσο θα έχει στερεοποιηθεί θα υπολογίσουμε τώρα.

Θεωρούμε μια αδιαβατική διεργασία σε 2 στάδια. Η διεργασία είναι αυθόρμητη, άρα μη αντιστρεπτή, αλλά ισενθαλπική. Στο πρώτο στάδιο θεωρούμε ότι όλη η μάζα (m) του νερού θερμαίνεται από -10°C σε 0°C και στο δεύτερο ένα μέρος του νερού (m') πήζει σε θερμοκρασία 0°C .

$$0 = \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

$$\Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} mc_p dT = mc_p(T_2 - T_1) \Rightarrow \Delta H_1 = 10 \text{ g} \times 4 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} \times [(0 + 273.15) - (-10 + 273.15)] \text{ K} = 400 \text{ J}$$

$\Delta H_2 = m'(-\Delta h_f) = -m'\Delta h_f$. Το αρνητικό πρόσημο οφείλεται στο ότι η διεργασία είναι πήξη, ενώ το Δh_f αφορά στην τήξη.

Από συνδυασμό των 3 εξισώσεων προκύπτει:

$$m' = \frac{\Delta H_1}{\Delta h_f} \Rightarrow m' = \frac{400 \text{ J}}{335 \text{ J g}^{-1}} = 1.194 \text{ g}$$

Άρα, η τελική κατάσταση του συστήματος είναι 1.194 g πάγου και (τα υπόλοιπα) 8.806 g υγρού νερού σε θερμοκρασία 0°C .

Αν η αρχική διερεύνηση για τον προσδιορισμό της τελικής θερμοκρασίας ήταν λανθασμένη, η τιμή m' θα έβγαινε ή αρνητική ή μεγαλύτερη της ολικής μάζας (m), πράγμα αδύνατο, οπότε θα έπρεπε να αναθεωρήσουμε την εκτίμησή μας για την τελική θερμοκρασία.

Θα υπολογίσουμε την ολική μεταβολή της εντροπίας πάλι σε 2 στάδια.

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT = \int_{T_1}^{T_2} \frac{mc_p}{T} dT = mc_p(\ln T_2 - \ln T_1) = mc_p \ln \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow$$

$$\Delta S_1 = 10 \text{ g} \times 4 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} \times \ln \frac{273.15 \text{ K}}{263.15 \text{ K}} = 1.492 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H_2}{T_2} = -\frac{\Delta H_1}{T_2} \Rightarrow \Delta S_2 = -\frac{400 \text{ J}}{273.15 \text{ K}} = -1.464 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S = 1.492 \text{ J K}^{-1} - 1.464 \text{ J K}^{-1} = 0.027 \text{ J K}^{-1}$$

4. Η τάση ατμών του υγρού ιωδίου δίνεται από τη σχέση $\log \frac{P}{1 \text{ bar}} = A - \frac{B}{T + C}$, όπου $A = 3.36429$, $B = 1039.16 \text{ K}$, $C = -146.6 \text{ K}$ στο διάστημα θερμοκρασιών $312 \text{ K} - 456 \text{ K}$. α) Να υπολογίσετε την γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως σε $T = 400 \text{ K}$. β) Πόσες και ποιες αλλαγές φάσεως παρατηρούνται κατά την ισοβαρή θέρμανση δείγματος 5 g I_2 από 400 K μέχρι 450 K υπό πίεση 0.50 bar ;

Λύση:

α) Γνωρίζουμε από την εξίσωση Clausius-Clapeyron ότι πάνω στην καμπύλη ισορροπίας υγρού – αερίου ισχύει

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT^2} \Rightarrow \Delta H_{\text{vap}} = RT^2 \frac{d \ln P}{dT}$$

Γενικά $\ln x = \log x \ln 10$ διότι $e^{\ln x} = x = 10^{\log x} = (e^{\ln 10})^{\log x} = e^{\ln 10 \log x}$. Οπότε:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{d(\log P \ln 10)}{dT} = \ln 10 \frac{d \log P}{dT} = \ln 10 \frac{B}{(T + C)^2} \text{ και}$$

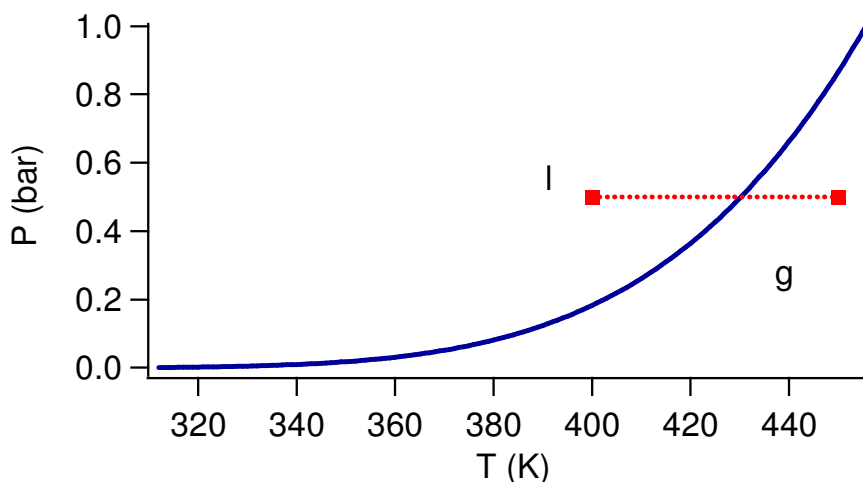
$$\Delta H_{\text{vap}} = RT^2 \frac{d \ln P}{dT} = RT^2 \ln 10 \frac{B}{(T + C)^2} = BR \ln 10 \left(\frac{T}{T + C} \right)^2 \Rightarrow$$

$$\Delta H_{\text{vap}} = 1039.16 \text{ K} \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times \ln 10 \times \left(\frac{400 \text{ K}}{400 \text{ K} - 146.6 \text{ K}} \right)^2 = 49.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

β) Ας βρούμε πρώτα ποιο είναι το σημείο ζέσεως υπό πίεση 0.5 bar . Λύνουμε την εξίσωση της τάσεως ατμών ως προς την θερμοκρασία:

$$T = \frac{B}{A - \log \frac{P}{P_0}} - C \Rightarrow T = \frac{1039.16 \text{ K}}{3.36429 - \log \frac{0.50 \text{ bar}}{1 \text{ bar}}} + 146.6 \text{ K} = 430.1 \text{ K}$$

Ετοιμάζουμε ένα πρόχειρο διάγραμμα φάσεων και προκύπτει ότι η αρχική κατάσταση της ισοβαρούς θερμάνσεως αντιστοιχεί στην υγρή φάση, ενώ η τελική στην αέρια φάση. Οπότε θα παρατηρηθεί μία αλλαγή φάσεως κατά την διεργασία, από υγρή σε αέρια φάση.



5. Ποια είναι η τάση ατμών κορεσμένου διαλύματος φουλερενίου (C_{60}) σε ο-διχλωροβενζόλιο το οποίο έχει περιεκτικότητα 24 mg cm^{-3} , αν ο διαλύτης έχει πυκνότητα 1.3059 g cm^{-3} και τάση ατμών 179.4 Pa σε 25°C ;

Λύση:

Πρόκειται για αραιό διάλυμα μιας μη πτητικής ουσίας (C_{60}) σε πτητικό διαλύτη (διχλωροβενζόλιο) όπου αναμένεται να ισχύει ο νόμος του Raoult: $P_1 = P_1^* x_1$

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{\frac{m_1}{M_1}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}} = \frac{1}{1 + \frac{M_1 m_2}{M_2 m_1}} = \frac{1}{1 + \frac{M_1 m_2 V}{M_2 V m_1}} = \frac{1}{1 + \frac{M_1 \alpha}{M_2 \rho}}$$

όπου α είναι η περιεκτικότητα του διαλύματος και ρ η πυκνότητά του.

$$M_1 = 6 \times 12.01 + 4 \times 1.008 + 2 \times 35.453 = 147.00 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M_2 = 60 \times 12.01 = 720.60 \text{ g mol}^{-1}$$

$$P_1 = 179.4 \text{ Pa} \times \frac{1}{1 + \frac{147.0}{720.6} \times 0.024 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \times \frac{1}{1.3059} \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}} = \frac{179.4 \text{ Pa}}{1.00375} = 178.7 \text{ Pa}$$

Η ολική πίεση στην αέρια φάση είναι $P = P_1 + P_2$. Η μερική πίεση του φουλερενίου είναι ασήμαντη όχι μόνο γιατί το γραμμομοριακό του κλάσμα είναι μικρό ($x_2 = 0.00374$), αλλά κυρίως διότι το C_{60} είναι στερεό με αμελητέα τάση ατμών σε 25°C . Συνεπώς η τάση ατμών του διαλύματος είναι ίση με την τάση ατμών του διαλύτη.

6. Όταν διαλύσουμε 0.0081 g οξικό πολυβινύλιο σε 3.00 cm^3 διοξάνιο ($C_4H_8O_2$) πυκνότητας 1.035 g cm^{-3} , η οσμωτική πίεση του διαλύματος είναι 2.73 cm στήλης διαλύτη σε θερμοκρασία 25°C . Ποια είναι η γραμμομοριακή μάζα του πολυμερούς;

Λύση:

Η οσμωτική πίεση διαλύματος υπολογίζεται από την σχέση $\Pi = CRT = \frac{n_2}{V} RT = \frac{m_2}{M_2} \frac{RT}{V}$, όπου ο δείκτης 2

αναφέρεται στο διαλυμένο συστατικό με την άγνωστη γραμμομοριακή μάζα και V είναι ο όγκος του διαλύματος. Η τιμή της πίεσεως δίνεται από τον τύπο της υδροστατικής πίεσεως $P = \rho g h$. Εξισώνουμε τις δύο τιμές και λύνουμε ως προς M_2 .

$$M_2 = \frac{m_2 RT}{V \rho g h} \Rightarrow M_2 = \frac{0.0081 \text{ g} \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298.15 \text{ K}}{3.00 \text{ cm}^3 \times 1.035 \text{ g cm}^{-3} \times 9.8 \text{ m s}^{-2} \times 2.73 \text{ cm}} = 24.2 \text{ kg mol}^{-1}$$

Χρήσιμες σχέσεις:

$R = 8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $1 \text{ atm} = 101 \text{ kPa} = 1.01 \text{ bar} = 760 \text{ torr}$, $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2}$, $1 \text{ J} = 1 \text{ N m}$, $g = 9.8 \text{ m s}^{-2}$.

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.

Υπενθύμιση: Οι μονάδες ενός μεγέθους πρέπει να προκύπτουν από τους υπολογισμούς και να συμφωνούν με το μέγεθος που υπολογίζουμε.

13/6/2014, σχόλια 18/6/2014