

Τμήμα Χημείας

Μάθημα: Φυσικοχημεία Ι

Εξέταση: Περίοδος Ιουνίου 2013-14 (30/7/2014)

1. α) Να αποδείξετε την σχέση $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_U = \frac{T\alpha - Pk_T}{\frac{C_p}{V} - P\alpha}$ η οποία παρέχει τον συντελεστή Τζουλ, μ_J .

β) Να υπολογίσετε την τιμή του μ_J για αέριο το οποίο ακολουθεί την καταστατική εξίσωση ιδανικών αερίων.

Λύση:

α) Για να υπολογισθεί ο συντελεστής Τζουλ χρειαζόμαστε μια σχέση της μορφής $U = U(P, T)$ ή

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP \quad (1) \text{ διότι το πρώτο βήμα της επεξεργασίας είναι } \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_U = -\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P} \quad (2).$$

Η θεμελιώδης εξίσωση για την εσωτερική ενέργεια είναι η $dU = TdS - PdV$ (3), δηλ. έχει ως ανεξάρτητες μεταβλητές S και V . Συνεπώς πρέπει να τις εκφράσουμε συναρτήσει των επιθυμητών μεταβλητών P και T .

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP \text{ και } dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP. \text{ Αντικαθιστούμε στην έκφραση (3) του } dU.$$

$$\begin{aligned} dU &= T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP \right] - P \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \right] = \\ &= \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T - P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \right] dP \end{aligned}$$

Σύγκριση της τελευταίας με την (1) οδηγεί στις σχέσεις:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \text{ και } \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T - P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \text{ οπότε η (2) γίνεται}$$

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_U = -\frac{T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T - P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}{T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}.$$

Προχωρούμε σε αντικαταστάσεις πρώτα με τη βοήθεια μιας σχέσεως Maxwell και μετά ορισμών.

$$dG = -SdT + VdP \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \text{ και } \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P. \text{ Έτσι έχουμε}$$

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_U = -\frac{-T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}{T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} = \frac{TV\alpha - PVk_T}{C_p - PV\alpha} = \frac{T\alpha - Pk_T}{\frac{C_p}{V} - P\alpha}.$$

β) Σε ένα ιδανικό αέριο ισχύει η αντίστοιχη καταστατική εξίσωση $PV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{P}$ οπότε:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{V} \frac{nR}{P} = \frac{1}{nRT} \frac{nR}{P} = \frac{1}{T} \text{ και } k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{nRT} \left(-\frac{nRT}{P^2}\right) = \frac{1}{P}.$$

$$\text{Τελικώς: } \mu_J = \frac{T\alpha - Pk_T}{\frac{C_p}{V} - P\alpha} = \frac{T \frac{1}{T} - P \frac{1}{P}}{\frac{C_p}{V} - P\alpha} = 0$$

2. Δίνεται η θεμελιώδης εξίσωση $U = An^{\frac{1}{3}}S^{\frac{4}{3}}V^{-\frac{2}{3}}$ ενός θερμοδυναμικού συστήματος, όπου A μία σταθερά. Να βρείτε α) την θερμοχωρητικότητα του συστήματος υπό σταθερό όγκο ως συνάρτηση των S και V και β) μία σχέση μεταξύ n , P , V και T ή, με άλλα λόγια, μία συνάρτηση $f(n, P, V, T) = 0$.

Λύση:

α) $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ Χρειαζόμαστε μία σχέση για την θερμοκρασία, δηλ. που να δίνει την εξάρτηση της

$$\text{θερμοκρασίας από τις ανεξάρτητες μεταβλητές } S \text{ και } V. \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V}{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V}.$$

Από την θεμελιώδη εξίσωση της U σε διαφορική μορφή $dU = TdS - PdV$ έχουμε $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$.

Υπολογίζουμε την παράγωγο της U ως προς S : $T = An^{\frac{1}{3}}\frac{4}{3}S^{\frac{1}{3}}V^{-\frac{2}{3}}$ (1) την παράγωγο αυτής ως προς S :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = An^{\frac{1}{3}}\frac{4}{3}\frac{1}{3}S^{-\frac{2}{3}}V^{-\frac{2}{3}}.$$

$$\text{Άρα } C_V = \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V}{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V} = \frac{An^{\frac{1}{3}}\frac{4}{3}S^{\frac{1}{3}}V^{-\frac{2}{3}}}{An^{\frac{1}{3}}\frac{4}{3}\frac{1}{3}S^{-\frac{2}{3}}V^{-\frac{2}{3}}} = 3S$$

β) Με τρόπο ανάλογο με τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας προκύπτει η πίεση του συστήματος:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \Rightarrow P = -An^{\frac{1}{3}}S^{\frac{4}{3}}\left(-\frac{2}{3}\right)V^{-\frac{2}{3}-1} \quad (2). \text{ Αν απαλείψουμε την εντροπία από τις σχέσεις (1) και (2), θα}$$

προκύψει η ζητούμενη συνάρτηση μεταξύ n , P , V και T . Από την (1) έχουμε $S = \left(\frac{T}{An^{\frac{1}{3}}\frac{4}{3}V^{-\frac{2}{3}}}\right)^3$ και με

αντικατάσταση στην (2) προκύπτει η ζητούμενη σχέση.

$$P = -An^{\frac{1}{3}}\left(\frac{T}{An^{\frac{1}{3}}\frac{4}{3}V^{-\frac{2}{3}}}\right)^4\left(-\frac{2}{3}\right)V^{-\frac{2}{3}-1} = \frac{3^3}{2^7}A^{-3}n^{-1}T^4V.$$

3. Ξύλινο σφαιρίδιο θερμοκρασίας 27°C , μάζας 12 g και πυκνότητας 1.00 g cm^{-3} εισέρχεται μέσα δεξαμενή νερού θερμοκρασίας 27°C με αρχική ταχύτητα 3 m s^{-1} και σύντομα ακινητοποιείται. Να υπολογίσετε:
α) την τελική θερμοκρασία και την μεταβολή της εντροπίας του σφαιριδίου και
β) τις αντίστοιχες ποσότητες για την δεξαμενή.

Λύση:

α) Η τελική θερμοκρασία του σφαιριδίου είναι ίδια με της δεξαμενής διότι είναι σε επαφή με αυτήν και η θερμοκρασία της δεξαμενής δεν αλλάζει, δηλ. είναι 27°C . Εφόσον η θερμοκρασία του σφαιριδίου δεν μεταβάλλεται, δεν ανταλλάσσει θερμότητα, δεν αλλάζει η εντροπία του, δηλ. $\Delta S_{\sigma\phi} = 0$.

β) Η τελική θερμοκρασία της δεξαμενής δεν αλλάζει, όπως είπαμε, δηλ. είναι 27°C . Η εντροπία της δεξαμενής μεταβάλλεται διότι απορρόφησε την κινητική ενέργεια του σφαιριδίου. Η εσωτερική ενέργεια του σφαιριδίου και η ενθαλπία του μειώθηκαν κατά το ποσό της κινητικής του ενέργειας, δηλ.

$\Delta H_{\sigma\phi} = -\frac{1}{2}mv^2$. Με δεδομένο ότι η συνολική ενθαλπία παραμένει σταθερή,

$$\Delta S_{\delta\epsilon\xi} = \frac{\Delta H_{\delta\epsilon\xi}}{T} = \frac{-\Delta H_{\sigma\phi}}{T} = \frac{\frac{1}{2}mv^2}{T} \Rightarrow \Delta S_{\delta\epsilon\xi} = \frac{\frac{1}{2} \cdot 0.012 \text{ kg} \times (3 \text{ m s}^{-1})^2}{300 \text{ K}} = \frac{0.054 \text{ J}}{300 \text{ K}} = 1.8 \times 10^{-4} \text{ J K}^{-1}$$

4. Η τάση ατμών της 2-βουτανόλης δίνεται από τη σχέση $\log \frac{P}{1 \text{ bar}} = A - \frac{B}{T + C}$, όπου $A = 4.32943$, $B = 1158.672 \text{ K}$, $C = -104.683 \text{ K}$ στο διάστημα θερμοκρασιών $345 \text{ K} - 380 \text{ K}$. Το κανονικό σημείο τήξεώς της είναι 158.45 K .

α) Να προσδιορίσετε το κανονικό σημείο ζέσεως της 2-βουτανόλης.

β) Να σχεδιάσετε κατάλληλο διάγραμμα φάσεων και να αναφέρετε πόσες και ποιες αλλαγές φάσεως παρατηρούνται κατά την ισοβαρή ψύξη δείγματος $52 \text{ g CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{CH}_3$ από 350 K μέχρι 150 K υπό πίεση 1.0 bar .

Λύση:

α) Το κανονικό σημείο ζέσεως αντιστοιχεί σε τάση ατμών ίση με εξωτερική πίεση 1 atm . Λύνουμε την σχέση που δίνεται ως προς T .

$$\log \frac{P}{1 \text{ bar}} = A - \frac{B}{T + C} \Rightarrow \frac{B}{T + C} = A - \log \frac{P}{1 \text{ bar}} \Rightarrow T + C = \frac{B}{A - \log \frac{P}{1 \text{ bar}}} \Rightarrow T = \frac{B}{A - \log \frac{P}{1 \text{ bar}}} - C \Rightarrow$$

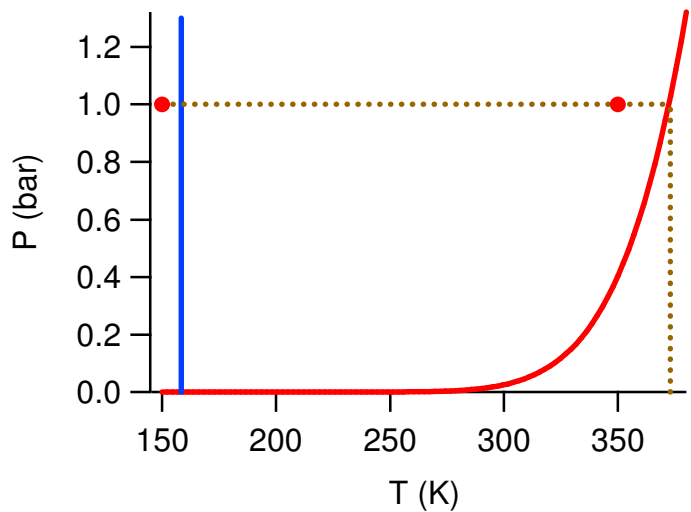
$$T = \frac{1158.672 \text{ K}}{4.32943 - \log \frac{1.01 \text{ bar}}{1 \text{ bar}}} - (-104.683 \text{ K}) = \frac{1158.672 \text{ K}}{4.32943 - 0.00432} + 104.683 \text{ K} = \left(\frac{1158.672}{4.32511} + 104.683 \right) \text{ K} =$$

$$= (267.894 + 104.683) \text{ K} = 372.6 \text{ K}, \text{ δηλ. } 99.5^\circ\text{C}.$$

Το ότι η θερμοκρασία που υπολογίστηκε είναι μέσα στο διάστημα ισχύος της εξίσωσης, απλώς δηλώνει ότι ο υπολογισμός είναι αξιόπιστος. Σε αντίθετη περίπτωση δεν έχουμε λόγο να απορρίψουμε το αποτέλεσμα, αλλά μπορούμε να διατηρούμε μια επίφυλαξη.

β) Η ψύξη γίνεται στην ίδια πίεση (πρακτικά) με αυτή του κανονικού σημείο ζέσεως, αρχίζει όμως σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Άρα η αρχική κατάσταση είναι η υγρή. Η τελική θερμοκρασία είναι χαμηλότερη από το κανονικό σημείο τήξεως, άρα η τελική κατάσταση είναι η στερεή και έχουμε μία αλλαγή φάσεως, την πήξη.

Το σημείο τήξεως που δίνεται και η θερμοκρασία του τριπλού σημείου είναι κοντά, αλλά δεν συμπίπτουν, ιδίως ως προς την πίεση. Η γραμμή που τα συνδέει σχεδιάζεται πρακτικώς κατακόρυφη (με θετική κλίση) διότι η επίδραση της πίεσεως στο σημείο τήξεως είναι μικρή.



5. α) Ποια είναι η τάση και η σύσταση των ατμών του υγρού μίγματος με σύσταση $x_1 = 0.5$ σύμφωνα με το διάγραμμα;

β) Τι τιμή έχει η σταθερά Henry για το συστατικό 2 σε μίγματα με το συστατικό 1;

Λύση:

α) Η σύσταση της αέριας φάσεως δίνεται από το γραμμομοριακό κλάσμα ενός εκ των δύο συστατικών, π.χ. του πρώτου, δηλ. το y_1 .

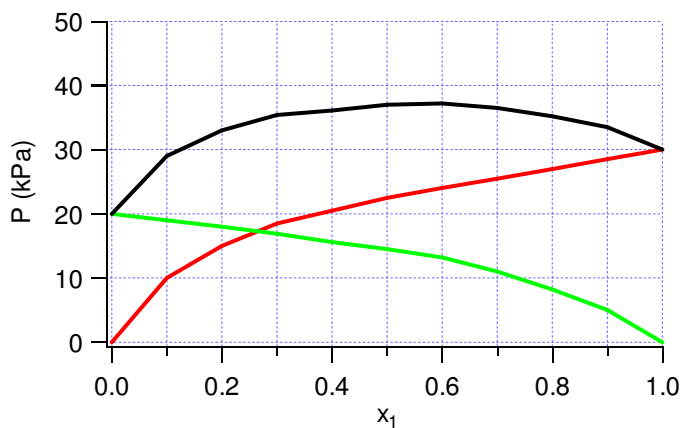
$$y_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{P_1}{P_1 + P_2}. \text{ Σε } x_1 = 0.5, \text{ έχουμε από το}$$

διάγραμμα $P_1 = 23 \text{ kPa}$ και $P_2 = 15 \text{ kPa}$, άρα

$$P_{\text{ολ}} = P_1 + P_2 = (23 + 15) \text{ kPa} = 38 \text{ kPa} \quad y_1 = \frac{23 \text{ kPa}}{38 \text{ kPa}} = 0.61$$

β) Η σταθερά Henry συνδέει την τάση ατμών ενός συστατικού διαλύματος με το γραμμομοριακό κλάσμα στο υγρό μίγμα, για πολύ αραιά διαλύματα του συστατικού: $P_2 = K_2 x_2$. Επιλέγουμε σημεία του

διαγράμματος όπου $x_2 \rightarrow 0$. Για $x_2 = 0.1$, δηλ. $x_1 = 0.9$, έχουμε $P_2 = 5 \text{ kPa}$. Άρα $K_2 = \frac{P_2}{x_2} = \frac{5 \text{ kPa}}{0.1} = 50 \text{ kPa}$



6. Δίνεται το διάγραμμα φάσεων υγρών μιγμάτων χρυσού και πυριτίου.
- Ποιο είναι το σημείο τήξεως του καθαρού χρυσού;
 - Σχηματίζεται χημική ένωση των στοιχείων αυτών στη στερεή φάση και με ποια στοιχειομετρία;
 - Αν ψύξουμε υγρό μίγμα με $x_{\text{Si}} = 0.6$ από 1400°C σε 800°C , τι σύσταση θα έχουν η υγρή και η στερεή φάση που θα προκύψουν;

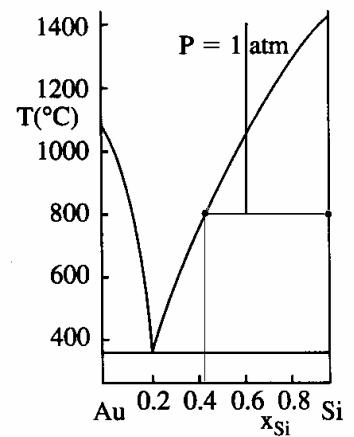
Δύση:

α) 1064°C

β) Όχι, διότι δεν εμφανίζεται σε σύσταση ενδιάμεση μεταξύ $x_{\text{Si}} = 0$ και $x_{\text{Si}} = 1$ μέγιστο στο σημείο τήξεως των μιγμάτων.

γ) Σε $x_{\text{Si}} = 0.6$, εμφανίζεται στερεό πυρίτιο σε θερμοκρασία περίπου 1050°C [Από την βιβλιογραφία, $T_f(\text{Au}) = 1064^\circ\text{C}$].

Όσο προχωρεί η ψύξη, στερεοποιείται περισσότερο καθαρό πυρίτιο και η σύσταση του υγρού ακολουθεί την καμπύλη προς μικρότερες τιμές x_{Si} . Σε θερμοκρασία 800°C η υγρή φάση έχει σύσταση $x_{\text{Si}} = 0.42$. Οι φάσεις που είναι σε ισορροπία σημειώνονται με κουκκίδες.



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, Si: 28.0855, 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, Au: 196.96655

Υπόδειξη:

Να φαίνονται αναλυτικά οι πράξεις και οι τιμές όλων των μεγεθών να γράφονται με τις μονάδες τους.

29/7/2014