

Τμήμα Χημείας
Μάθημα: Φυσικοχημεία Ι
Εξέταση: Περίοδος Ιουνίου 2015-16 (6/6/2016)

1. Δίνεται η θεμελιώδης εξίσωση ενός συστήματος $H = An^{\frac{1}{3}}S^{\frac{4}{3}}P^{\frac{2}{3}}$, όπου $A = 23.4 \text{ m}^2\text{J}^{-1}\text{mol}^{\frac{1}{3}}\text{K}^{\frac{4}{3}}$. Να υπολογίσετε τον αδιαβατικό και τον ισόθερμο συντελεστή συμπίεστούτητας όταν $P = 64 \text{ kPa}$, $S = 8 \text{ J K}^{-1}$ και $n = 1 \text{ mol}$.

Λύση:

Οι ορισμοί των συμπίεστοτήτων είναι $\kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S$ και $\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$. Οι ανεξάρτητες μεταβλητές

στην θεμελιώδη εξίσωση της ενθαλπίας είναι πίεση, εντροπία και αριθμός γραμμομορίων. Ο όγκος (και η θερμοκρασία) μπορεί να υπολογισθεί με την γενική σχέση $dH = TdS + VdP + \mu dn$ απ' όπου προκύπτει ότι

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S,n} = \left(\frac{\partial An^{\frac{1}{3}}S^{\frac{4}{3}}P^{\frac{2}{3}}}{\partial P}\right)_{S,n} = \frac{2}{3}An^{\frac{1}{3}}S^{\frac{4}{3}}P^{-\frac{1}{3}} \text{ και κατόπιν}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial \frac{2}{3}An^{\frac{1}{3}}S^{\frac{4}{3}}P^{-\frac{1}{3}}}{\partial P}\right)_S = -\frac{2}{3}\frac{1}{3}An^{\frac{1}{3}}S^{\frac{4}{3}}P^{-\frac{4}{3}}, \text{ οπότε}$$

$$\kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = -\frac{1}{\frac{2}{3}An^{\frac{1}{3}}S^{\frac{4}{3}}P^{-\frac{1}{3}}}\left(-\frac{2}{3}\frac{1}{3}An^{\frac{1}{3}}S^{\frac{4}{3}}P^{-\frac{4}{3}}\right) = \frac{1}{3P} \Rightarrow \kappa_S = \frac{1}{3 \times 64000 \text{ Pa}} = 5.2 \times 10^{-6} \text{ Pa}^{-1}$$

Για τον ισόθερμο συντελεστή απαιτείται αλλαγή μεταβλητών.

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

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

Από την θεμελιώδη εξίσωση έχουμε ακόμη: $T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P,n} = \left(\frac{\partial An^{\frac{1}{3}}S^{\frac{4}{3}}P^{\frac{2}{3}}}{\partial S}\right)_{P,n} = \frac{4}{3}An^{\frac{1}{3}}S^{\frac{1}{3}}P^{\frac{2}{3}}$ οπότε:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{P,n} = \left(\frac{\partial \frac{4}{3}An^{\frac{1}{3}}S^{\frac{1}{3}}P^{\frac{2}{3}}}{\partial S}\right)_{P,n} = \frac{1}{3}\frac{4}{3}An^{\frac{1}{3}}S^{-\frac{2}{3}}P^{\frac{2}{3}}$$

Αντικαθιστώντας έχουμε:

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

$$= -\frac{1}{\frac{2}{3}An^{\frac{1}{3}}S^{\frac{4}{3}}P^{\frac{1}{3}}}\left(-\frac{2}{3}\frac{1}{3}An^{\frac{1}{3}}S^{\frac{4}{3}}P^{\frac{4}{3}}+\frac{4}{3}\frac{2}{3}An^{\frac{1}{3}}S^{\frac{1}{3}}P^{\frac{1}{3}}\left[-\frac{4}{3}\frac{2}{3}An^{\frac{1}{3}}S^{\frac{1}{3}}P^{\frac{1}{3}}\right]\right)=\frac{1}{3P}+\frac{8}{3P}=\frac{3}{P}$$

$$\Rightarrow \kappa_T = \frac{3}{64000 \text{ Pa}} = 4.7 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$$

Ο υπολογισμός του κ_T μπορεί να γίνει και μέσω απαλειφής της εντροπίας. Ο λόγος των εκφράσεων V και T φαίνεται ότι μπορεί να δώσει την εξάρτηση του S από τις άλλες μεταβλητές:

$$\frac{T}{V} = \frac{\frac{4}{3}An^{\frac{1}{3}}S^{\frac{1}{3}}P^{\frac{2}{3}}}{\frac{2}{3}An^{\frac{1}{3}}S^{\frac{4}{3}}P^{\frac{1}{3}}} = 2S^{-1}P \Rightarrow S = \frac{2PV}{T}$$

Στην πραγματικότητα η εντροπία δεν εξαρτάται από 3 μεταβλητές

ή, μάλλον, εξαρτάται από 3, αλλά η τρίτη είναι το n , όχι το V . Γι' αυτό, αν αντικαταστήσουμε την τελευταία σχέση στην έκφραση του όγκου, έχουμε:

$$V = \frac{2}{3}An^{\frac{1}{3}}S^{\frac{4}{3}}P^{\frac{1}{3}} = \frac{2}{3}An^{\frac{1}{3}}\left(\frac{2PV}{T}\right)^{\frac{4}{3}}P^{\frac{1}{3}} = \frac{2^{\frac{7}{3}}}{3}An^{\frac{1}{3}}PV^{\frac{4}{3}}T^{-\frac{4}{3}} \Rightarrow V^{\frac{1}{3}} = \frac{2^{\frac{7}{3}}}{3}An^{\frac{1}{3}}PT^{-\frac{4}{3}} \Rightarrow$$

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

Αυτή η έκφραση μπορεί να προκύψει πιο συστηματικά αν υψώσουμε την έκφραση του T στην 4^η δύναμη και διαιρέσουμε κατά μέλη με την έκφραση του όγκου. Τότε:

$$\frac{T^4}{V} = \frac{\left(\frac{4}{3}\right)^4 A^4 n^{\frac{4}{3}} S^{\frac{4}{3}} P^{\frac{8}{3}}}{\frac{2}{3}An^{\frac{1}{3}}S^{\frac{4}{3}}P^{\frac{1}{3}}} = 2^7 3^{-3} A^3 n^{-1} P^3 \Rightarrow V = 2^{-7} 3^3 A^{-3} n P^{-3} T^4 \text{ απ' όπου προκύπτει}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial(2^{-7}3^3 A^{-3}nP^{-3}T^4)}{\partial P}\right)_T = -3 \times 2^{-7}3^3 A^{-3}nP^{-4}T^4$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{-3 \times 2^{-7}3^3 A^{-3}nP^{-4}T^4}{2^{-7}3^3 A^{-3}nP^{-3}T^4} = \frac{3}{P}$$

Εδώ μπορούμε να κάνουμε αμέσως την αντικατάσταση της τιμής της πίεσης και να πάρουμε πάλι το αριθμητικό αποτέλεσμα. Γενικά όμως, μετά την αλλαγή μεταβλητών, θα μπορούσε να εμφανίζεται εξάρτηση του συντελεστή συμπίεστος από την θερμοκρασία, οπότε θα έπρεπε ή να ξαναεμφανίσουμε την εντροπία στην έκφραση του κ_T ή να υπολογίσουμε την θερμοκρασία από τα δεδομένα των S , P , n .

Ως προέκταση των ερωτημάτων θα μπορούσει να υπολογισθεί ο λόγος γ των θερμοχωρητικοτήτων ($\gamma = 9$).

2. Σε θερμικά μονωμένο δοχείο σταθερής πίεσης τοποθετούνται ένα κομμάτι αργιλίου θερμοκρασίας 200 °C και μια ποσότητα ινδίου (0.02 mol, 100 °C). Μετά την αποκατάσταση της θερμικής ισορροπίας έχει τακεί η μισή ποσότητα του ινδίου. Α) Να προσδιορίσετε την τελική θερμοκρασία του συστήματος και να υπολογίσετε την ποσότητα (αριθμό γραμμομορίων) του αργιλίου. Β) Να υπολογίσετε την ολική μεταβολή της εντροπίας. Δίνονται α) για το αργίλιο: κανονικό σημείο τήξεως 660 °C, γραμμομοριακή ενθαλπία τήξεως 10.71 kJ mol⁻¹, γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα στερεού υπό σταθερή πίεση 26.07 J mol⁻¹ K⁻¹, υγρού 31.75 J mol⁻¹ K⁻¹, β) για το ίνδιο κανονικό σημείο τήξεως 157 °C, γραμμομοριακή ενθαλπία τήξεως 3.28 kJ mol⁻¹, γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα στερεού υπό σταθερή πίεση (20.55 + 0.021 × T/K) J mol⁻¹ K⁻¹, υγρού (32.68 – 0.0076 × T/K) J mol⁻¹ K⁻¹ [J. Thermal Anal. 3, 419 (1978)].

Λύση:

Α) Στο συνολικό σύστημα η ενθαλπία διατηρείται, άρα $\Delta H_{\text{ολικό}} = 0$. Επίσης η πίεση διατηρείται σταθερή. Θα εκφράσουμε τις μεταβολές της ενθαλπίας κάθε σώματος συναρτήσει πίεσης και θερμοκρασίας.

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \text{ που για ισοβαρείς διεργασίες γίνεται } dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT = C_P dT .$$

Εφόσον τήκεται η μισή ποσότητα του ινδίου στην ισορροπία σημαίνει ότι η τελική θερμοκρασία του συστήματος είναι το σημείο τήξεως του ινδίου, δηλ. $T = 157 \text{ }^\circ\text{C}$. Ο υπολογισμός της μεταβολής της ενθαλπίας του αργιλίου έχει ένα όρο μόνο.

$$\Delta H_1 = H(T) - H(T_1) = \int_{T_1}^T dH = \int_{T_1}^T C_p(Al, s) dT = \int_{T_1}^T n_1 c_1(Al, s) dT = n_1 c_1(Al, s) \int_{T_1}^T dT = n_1 c_1(Al, s) (T - T_1)$$

Η αντίστοιχη μεταβολή για το ίνδιο περιλαμβάνει 2 όρους, ένα θερμάνσεως και ένα τήξεως σε σταθερή θερμοκρασία. Θερμαίνονται n_2 γραμμομόρια, αλλά τήκονται μόνο n' . Έτσι για το ίνδιο έχουμε:

$$\Delta H_m = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \int_{T_2}^T C_p(In, s) dT + n' \Delta h_f = n_2 \int_{T_2}^T (a + bT) dT + n' \Delta h_f = n_2 \left[a(T - T_2) + \frac{b}{2} (T^2 - T_2^2) \right] + \frac{n'}{2} \Delta h_f$$

$$\text{Άρα } n_1 = -n_2 \frac{a(T - T_2) + \frac{b}{2} (T^2 - T_2^2) + \frac{1}{2} \Delta h_f}{c_1(Al, s)(T - T_1)} \Rightarrow$$

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{20.55 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} ((157 + 273.15) - (100 + 273.15)) \text{ K} + \frac{0.021 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-2} ((157 + 273.15)^2 - 373.15^2) \text{ K}^2 + \frac{1}{2} 3280 \text{ J mol}^{-1}}{26.07 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times [(200 + 273.15) - (157 + 273.15)] \text{ K}}$$

$$\Rightarrow \frac{n_1}{n_2} = \frac{20.55 \times 57 + 0.021 \times 45788/2 + 1640}{26.07 \times 43} = \frac{3292}{1121} = 2.94 \Rightarrow n_1 = 0.02 \text{ mol} \times 2.94 = 0.0587 \text{ mol}$$

Β) Για τον υπολογισμό των μεταβολών της εντροπίας γράφουμε την εντροπία ως συνάρτηση των μεταβλητών P και T . $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP$, όπου πάλι $dP = 0$.

$$\text{Επίσης γνωρίζουμε ότι } C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \Rightarrow dS = \frac{C_p}{T} dT.$$

Έχουμε όρους μεταβολής εντροπίας αντίστοιχους με της ενθαλπίας. $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$. Οι δύο πρώτοι έχουν μεταβολή της θερμοκρασίας, οπότε ολοκληρώνουμε την προηγούμενη σχέση.

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^T \frac{C_p(Al, s)}{T} dT = n_1 c_1(Al, s) \ln \frac{T}{T_1} \text{ και}$$

$$\Delta S_2 = \int_{T_2}^T \frac{C_p(In, s)}{T} dT = n_2 \int_{T_2}^T \frac{a + bT}{T} dT = n_2 \left[a \ln \frac{T}{T_2} + b(T - T_2) \right]$$

$$\text{Για τον τρίτο όρο έχουμε } \Delta S_3 = \frac{\Delta H_3}{T} = \frac{n' \Delta h_f}{T}$$

Συνολικά προκύπτει

$$\Delta S = n_1 c_1(Al, s) \ln \frac{T}{T_1} + n_2 \left[a \ln \frac{T}{T_2} + b(T - T_2) \right] + \frac{n' \Delta h_f}{T} \text{ που, με αντικατάσταση των αριθμητικών τιμών, δίνει:}$$

$$\Delta S_1 = 0.0587 \text{ mol} \times 26.07 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times \ln \frac{157 + 273.15}{473.15} = -0.1458 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = 0.02 \text{ mol} \times \left[20.55 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \ln \frac{157 + 273.15}{373.15} + 0.021 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-2} \times (157 - 100) \text{ K} \right] = 0.0824 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_3 = \frac{0.01 \text{ mol} \times 3280 \text{ J mol}^{-1}}{(157 + 273.15) \text{ K}} = 0.0763 \text{ J K}^{-1}$$

$$\text{Οπότε } \Delta S = (-0.1458 + 0.0824 + 0.0763) \text{ J K}^{-1} = 0.0129 \text{ J K}^{-1}$$

3. Να υπολογίσετε την θερμοκρασία στην οποία βράζει το νερό υπό πίεση 2 atm. Η γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως του νερού στην περιοχή του κανονικού σημείου ζέσεως είναι 40 kJ mol^{-1} .

Λύση:

Θα χρησιμοποιήσουμε την εξίσωση Clausius-Clapeyron για να βρούμε το σημείο ζέσεως σε μια πίεση, όταν γνωρίζουμε την κλίση της καμπύλης ισορροπίας υγρού-αερίου (που εξαρτάται από την γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως) και έχουμε ένα γνωστό σημείο της καμπύλης αυτής. Το σημείο αυτό είναι το κανονικό σημείο ζέσεως του νερού που βρίσκεται στους $100 \text{ }^\circ\text{C}$ (δηλ. σε 373.15 K) και πίεση 1 atm.

$$\frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} = -\frac{\Delta h_{\text{vap}}}{R} \Rightarrow \ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta h_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} = -\frac{R}{\Delta h_{\text{vap}}} \ln \frac{P_2}{P_1} \Rightarrow$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{R}{\Delta h_{\text{vap}}} \ln \frac{P_2}{P_1} \Rightarrow T_2 = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{R}{\Delta h_{\text{vap}}} \ln \frac{P_2}{P_1} \right)^{-1} \Rightarrow$$

$$T_2 = \left(\frac{1}{373.15 \text{ K}} - \frac{8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{40000 \text{ J mol}^{-1}} \ln \frac{2 \text{ atm}}{1 \text{ atm}} \right)^{-1} = (0.002680 - 0.000144079)^{-1} \text{ K} = 0.002536^{-1} \text{ K} = 394.5 \text{ K}$$

Άρα υπό πίεση 2 atm το νερό θα βράσει σε θερμοκρασία 121 °C.

4. Δίνεται το διάγραμμα τάσεως ατμών συναρτήσει της συστάσεως της υγρής και της αέριας φάσεως μιγμάτων αιθανόλης (EtOH) και χλωροφορμίου σε θερμοκρασία 55 °C.

α) Πώς ονομάζεται το σημείο A. β) Να βρεθούν οι τάσεις ατμών καθαρών ουσιών σε αυτή τη θερμοκρασία. γ) Σε ένα δοχείο τοποθετούνται 3 mol αιθανόλης και 7 mol CHCl₃ υπό πίεση 60 kPa. ι) Σε ποια ή ποιες φάσεις βρίσκεται το μίγμα; ii) Είναι δυνατό να αυξηθεί ή να μειωθεί το πλήθος των φάσεων με προσθήκη ενός συστατικού και ποιο πρέπει να είναι αυτό; δ) Τι τιμή έχει η σταθερά Henry για το CHCl₃ σε μίγματα με αιθανόλη;

Λύση:

α) Το σημείο ονομάζεται αζεοτροπικό.

β) Ας συμβολίσουμε την αιθανόλη με δείκτη 1 και το χλωροφόρμιο με δείκτη 2. Από το διάγραμμα στις θέσεις όπου $x_1 = 1$ και 0 αναγνωρίζουμε $P_1^* = 37 \text{ kPa}$, $P_2^* = 82 \text{ kPa}$.

γ) Το αρχικό μίγμα αντιστοιχεί σε σύσταση

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{3}{3 + 7} = 0.3. \text{ Σε πίεση } 60 \text{ kPa} \text{ υπάρχει μόνο}$$

αέρια φάση. (Θυμηθείτε ότι σε διάγραμμα πίεσεως – συστάσεως η υγρή φάση είναι από πάνω και η αέρια από κάτω.) Με προσθήκη αιθανόλης το σημείο θα μετακινηθεί πιο δεξιά, οπότε φτάσει στην καμπύλη, δηλ. θα εμφανισθεί και υγρή φάση.

δ) Η σταθερά Henry ορίζεται για αραιά μίγματα μέσω της σχέσεως $P_i = H_i x_i$. Για την σταθερά του χλωροφορμίου μας ενδιαφέρει η περιοχή με $x_2 \rightarrow 0$, άρα $x_1 \rightarrow 1$. Στην ίδια περιοχή θα ισχύει για το συστατικό 1 ο νόμος του Raoult: $P_1 = P_1^* x_1$. Η ολική πίεση δίνεται από το άθροισμα των μερικών πιέσεων

$$(\text{Νόμος Dalton}), \text{ δηλ. } P = P_1 + P_2 = P_1^* x_1 + H_2 x_2 = P_1^* x_1 + H_2 (1 - x_1) \Rightarrow H_2 = \frac{P - P_1^* x_1}{1 - x_1}.$$

Αρκεί να εντοπίσουμε ένα κατάλληλο σημείο στην καμπύλη της ολικής πίεσεως συναρτήσει της συστάσεως της υγρής φάσεως για να εφαρμόσουμε την σχέση στην οποία καταλήξαμε. Ένα τέτοιο σημείο έχει συντεταγμένες $x_1 = 0.9$ και $P = 48 \text{ kPa}$. Κάνουμε αντικατάσταση των τιμών και έχουμε:

$$H_2 = \frac{48 \text{ kPa} - 37 \text{ kPa} \times 0.9}{1 - 0.9} = 147 \text{ kPa}$$

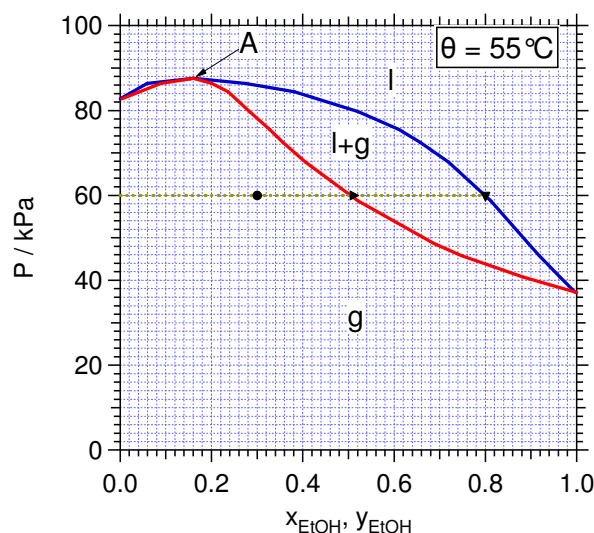
5. Πόση είναι η ελάχιστη πίεση που πρέπει να ασκηθεί σε υδατικό διάλυμα φρουκτόζης συγκεντρώσεως 0.05 mol L⁻¹ και θερμοκρασίας 27 °C ώστε να είναι δυνατό να περάσουν μόρια νερού από το διάλυμα μέσω κατάλληλης μεμβράνης προς άλλο χώρο που περιέχει καθαρό νερό;

Λύση:

Η οσμωτική πίεση του διαλύματος είναι:

$$\Pi = CRT \Rightarrow \Pi = 0.05 \frac{\text{mol}}{(0.1 \text{ m})^3} \times 8.31446 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} \times 300 \text{ K} = 1.25 \times 10^5 \text{ Pa} = 1.25 \text{ bar}$$

Τόση πίεση τουλάχιστον πρέπει να ασκηθεί για να κινηθούν τα μόρια από το διάλυμα προς τον καθαρό διαλύτη.



6,7,8/6/2016