

Τμήμα Χημείας

Μάθημα: Φυσικοχημεία Ι

Εξέταση: Περίοδος Ιανουαρίου 2016-17 (13/1/2017)

1. α) Μέσα στις παρενθέσεις να σημειώσετε αν το φυσικό μέγεθος που προηγείται είναι εκτατικό (K) ή εντατικό (N): θερμοκρασία (N), γραμμομοριακό κλάσμα (N), μάζα (K), τάση ατμών (N), χημικό δυναμικό (N), όγκος (K), θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο (K), επιφανειακή τάση (N), ενθαλπία (K), πυκνότητα (N).

β) Να αποδείξετε την σχέση $\frac{C_p}{C_v} = \frac{k_T}{k_S}$

Λύση:

Γράφουμε τους ορισμούς μεγεθών που εμφανίζονται στην αποδεικτέα σχέση.

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p, \quad C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v, \quad k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad k_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S$$

Κάνουμε αντικαταστάσεις χωριστά στα δύο μέλη.

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p}{T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v}$$
$$\frac{k_T}{k_S} = \frac{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S}$$

Παρατηρούμε ότι η έκφραση του αριστερού μέλους εμφανίζει τα μεγέθη S και T στις θέσεις της εξαρτημένης και της ανεξάρτητης μεταβλητής των παραγώγων και τα μεγέθη V και P στις θέσεις των σταθερών ποσοτήτων, ενώ η έκφραση του δεξιού μέλους εμφανίζει τα ίδια μεγέθη στις αντίθετες θέσεις. Άρα, με κυκλική εναλλαγή 3 μεταβλητών στην έκφραση του αριστερού μέλους, θα εμφανίσουμε παραγώγους με σταθερά μεγέθη αυτά που εμφανίζονται και στην έκφραση του δεξιού μέλους. Μία μορφή

$$\text{της γενικής σχέσεως της κυκλικής εναλλαγής είναι} \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = - \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x.$$

Εφαρμόζουμε την σχέση στο αριστερό μέλος:

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p}{T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v} = \frac{- \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_S}{- \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_S}{\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S} = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S} = \frac{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S} = \frac{k_T}{k_S}$$

$$\text{όπου κάναμε χρήση του κανόνα της αλυσίδας} \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_w = \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_w \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_w = \frac{\left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_w}{\left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_w}.$$

2. Ένα σώμα σε θερμοκρασία T_1 έχει όγκο V_1 υπό πίεση P_1 , συντελεστή διαστολής α και ισόθερμο συντελεστή συμπίεσης k_T . Να υπολογίσετε την μεταβολή της ενθαλπίας του σώματος που προκαλείται όταν η πίεση από P_1 αυξηθεί σε P_2 υπό θερμοκρασία T_1 . Η ενθαλπία αυξάνεται ή μειώνεται κατά την συμπίεση;

Λύση:

Εφόσον φαίνεται πως ελέγχουμε τις μεταβλητές T και P , ας εκφράσουμε τα υπόλοιπα μεγέθη συναρτήσει αυτών των ανεξάρτητων μεταβλητών.

$$H = H(T, P) \Rightarrow dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP$$

$$V = V(T, P) \Rightarrow dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$$

Υπό σταθερή θερμοκρασία, οι σχέσεις απλουστεύονται προς:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \text{ και } dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$$

Λαμβάνοντας υπόψιν την θεμελιώδη διαφορική εξίσωση κλειστού συστήματος για την ενθαλία έχουμε:

$$dH = TdS + VdP \Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V = T\left[-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] + V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V$$

όπου χρησιμοποιήσαμε την σχέση Maxwell που προκύπτει από εφαρμογή του κριτηρίου Euler στην

$$\text{θεμελιώδη διαφορική εξίσωση για το } G: dG = -SdT + VdP \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Από τους ορισμούς του συντελεστή διαστολής και του ισόθερμου συντελεστή συμπίεστικότητας έχουμε:

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \alpha V \text{ και } k_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -k_T V$$

$$\text{οπότε } dH = (-T\alpha V + V)dP = V(1 - \alpha T)dP \text{ και } dV = -k_T VdP \Rightarrow \frac{dV}{V} = -k_T dP \Rightarrow d \ln V = -k_T dP \Rightarrow$$

$$\int_{V_1}^V d \ln V = \int_{P_1}^P -k_T dP \Rightarrow \ln V - \ln V_1 = -k_T(P - P_1) \Rightarrow V = V_1 e^{-k_T(P - P_1)}$$

Αντικαθιστούμε τον όγκο στην έκφραση της ενθαλπίας:

$$dH = V_1 e^{-k_T(P - P_1)}(1 - \alpha T)dP \Rightarrow$$

$$\Delta H = \int_{H_1}^{H_2} dH = \int_{P_1}^{P_2} V_1 e^{-k_T(P - P_1)}(1 - \alpha T)dP = V_1(1 - \alpha T) \int_{P_1}^{P_2} \frac{de^{-k_T(P - P_1)}}{-k_T} = -\frac{V_1(1 - \alpha T)}{k_T} [e^{-k_T(P_2 - P_1)} - e^{-k_T(P_1 - P_1)}] =$$

$$= V_1 \frac{1 - \alpha T}{k_T} [1 - e^{-k_T(P_2 - P_1)}]$$

Διερεύνηση προσήμου του ΔH .

Αν το σώμα ήταν ιδανικό αέριο, $\alpha = \frac{1}{T} \Rightarrow \Delta H = 0$, πράγμα προφανές διότι στο ιδανικό αέριο η ενθαλία

και η εσωτερική ενέργεια εξαρτώνται μόνο από την θερμοκρασία, η οποία εδώ διατηρείται σταθερή.

Στα στερεά ο συντελεστή διαστολής είναι μικρός, ιδίως σε σύγκριση με την (απόλυτη) θερμοκρασία.

Άρα $\alpha T < 1 \Rightarrow 1 - \alpha T > 0$.

Επίσης, εφόσον η διεργασία είναι συμπίεση και σε κάθε ευσταθές θερμοδυναμικό σύστημα πρέπει $k_T > 0$, έχουμε:

$$P_2 > P_1 \Rightarrow P_2 - P_1 > 0 \Rightarrow -k_T(P_2 - P_1) < 0 \Rightarrow e^{-k_T(P_2 - P_1)} < 1 \Rightarrow 1 - e^{-k_T(P_2 - P_1)} > 0 \Rightarrow \Delta H > 0$$

Συνεπώς, η ενθαλία θα αυξηθεί κατά την συμπίεση.

3. Οι γραμμομοριακοί όγκοι του υγρού νερού και του πάγου σε 0°C και 1 atm είναι 18.0178 και $19.6501 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, αντίστοιχα. Η γραμμομοριακή ενθαλία τήξεως του πάγου είναι 6017 J mol^{-1} . Να υπολογίσετε το σημείο τήξεως σε πίεση 11 atm.

Λύση:

Είναι γνωστό ότι το κανονικό σημείο τήξεως του νερού (δηλ. σε πίεση 1 atm) είναι σε θερμοκρασία 0°C ή 273.15 K . Ζητείται το σημείο τήξεως σε διαφορετική πίεση. Ο υπολογισμός μπορεί να γίνει με την βοήθεια της εξισώσεως Clapeyron.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h_{s \rightarrow l}}{T \Delta v_{s \rightarrow l}}. \text{ Για στενό διάστημα θερμοκρασιών η κλίση θα είναι σταθερή, άρα}$$

$$\frac{P_2 - P_1}{T_2 - T_1} = \frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h_{s \rightarrow l}}{T \Delta v_{s \rightarrow l}} \Rightarrow T_2 = T_1 + (P_2 - P_1) \frac{T_1 \Delta v_{s \rightarrow l}}{\Delta h_{s \rightarrow l}} \Rightarrow$$

$$T_2 = 273.15 \text{ K} + (11 - 1) \text{ atm} \times 273.15 \text{ K} \times \frac{18.0178 - 19.6501 \text{ cm}^3}{6017 \text{ J mol}^{-1} \text{ mol}} =$$

$$= 273.15 \text{ K} + 10 \times 101325 \text{ Pa} \times 273.15 \text{ K} \times \frac{(-1.6323) \times (10^{-2} \text{ m})^3}{6017 \text{ J}} = 273.15 \text{ K} - 0.075 \text{ K} = 273.075 \text{ K}$$

Αυστηρότερα, ο υπολογισμός της τελικής θερμοκρασίας μπορεί να λάβει υπόψιν του ότι υπάρχει η θερμοκρασία στην έκφραση της κλίσης:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h_{s \rightarrow l}}{T \Delta v_{s \rightarrow l}} \Rightarrow d \ln T = \frac{\Delta v_{s \rightarrow l}}{\Delta h_{s \rightarrow l}} dP \Rightarrow \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{\Delta v_{s \rightarrow l}}{\Delta h_{s \rightarrow l}} (P_2 - P_1) \Rightarrow T_2 = T_1 e^{\frac{\Delta v_{s \rightarrow l} (P_2 - P_1)}{\Delta h_{s \rightarrow l}}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow T_2 = 273.15 \text{ K} e^{-2.7488 \times 10^{-4}} = 273.075 \text{ K}$$

4. Ιδανικό μίγμα 1 mol επτανίου και 1 mol οκτανίου έχει τάση ατμών 8.2 kPa σε θερμοκρασία 40°C. Με την προσθήκη 1 mol C₇H₁₆ η τάση ατμών του μίγματος γίνεται 9.56 kPa. Ποια είναι η τάση ατμών του οκτανίου στους 40°C και ποιο είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του οκτανίου στον ατμό του τελικού μίγματος;

Λύση:

Εφόσον το μίγμα είναι ιδανικό, υπακούει στον νόμο του Raoult, δηλ. $P_i = P_i^* x_i$, όπου x_i είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού i στην υγρή φάση και P_i και P_i^* οι τάσεις ατμών (μερική πίεση στην αέρια φάση) του συστατικού i στο μίγμα και σε υγρό με αυτό το συστατικό μόνο. Τα γραμμομοριακά κλάσματα είναι στο πρώτο μίγμα $x_1 = 0.5 = x_2$ και στο δεύτερο μίγμα $x_1 = 0.667$ και $x_2 = 0.333$.

Σύμφωνα με τον νόμο του Dalton η ολική πίεση είναι το άθροισμα των μερικών πιέσεων $P = P_1^* x_1 + P_2^* x_2$

Οπότε σε καθένα από τα δύο μίγματα έχουμε:

$$8.2 \text{ kPa} = 0.5 P_1^* + 0.5 P_2^* \text{ και}$$

$$9.56 \text{ kPa} = 0.667 P_1^* + 0.333 P_2^*$$

Λύνουμε την πρώτη εξίσωση ως προς την τάση ατμών του πρώτου συστατικού καθαρού και αντικαθιστούμε στην δεύτερη: $P_1^* = 16.4 \text{ kPa} - P_2^*$

$$\text{οπότε } 9.56 \text{ kPa} = 0.667(16.4 \text{ kPa} - P_2^*) + 0.333 P_2^* \Rightarrow P_2^* = \frac{9.56 - 0.667 \times 16.4}{0.333 - 0.667} \text{ kPa} = 4.12 \text{ kPa}$$

$$y_2 = \frac{P_2}{P} = \frac{P_2^* x_2}{P} \Rightarrow y_2 = \frac{4.12 \text{ kPa} \times 0.333}{9.56 \text{ kPa}} = 0.144$$

5. α) Οι ουσίες A και B δεν αναμιγνύονται στην υγρή φάση σε θερμοκρασία T . Οι τιμές τάσεων ατμών των καθαρών ουσιών είναι 30 kPa και 70 kPa, αντίστοιχα. Σε κενό δοχείο τοποθετούνται 4 mol A και 6 mol B. Ποια είναι η πίεση στην αέρια φάση;

β) Να υπολογίσετε την ωσμωτική πίεση υδατικού διαλύματος NaCl 0.1 mol L⁻¹ σε θερμοκρασία 40°C.

Λύση:

α) Εφόσον τα συστατικά δεν αναμιγνύονται, μίγμα δεν σχηματίζεται, αλλά συνυπάρχουν 2 υγρές φάσεις. Το γραμμομοριακό κλάσμα του κάθε συστατικού είναι 1 στην δική του υγρή φάση, οπότε η μερική πίεση του κάθε συστατικού είναι αυτή που δίνεται. Σύμφωνα με τον νόμο του Dalton η ολική πίεση είναι το άθροισμα των μερικών πιέσεων, επομένως: $P = P_1 + P_2 = P_1^* + P_2^* \Rightarrow P = 30 \text{ kPa} + 70 \text{ kPa} = 100 \text{ kPa}$

(Το μίγμα αυτό θα έβραζε σε αυτή τη θερμοκρασία, παρόλο που κανένα συστατικό δεν έχει τάση ατμών ίση με την ατμοσφαιρική (1 bar). Σε αυτή την συμπεριφορά βασίζεται η απόσταξη μεθ' υδρατμών ευαίσθητων ουσιών με υψηλό σημείο ζέσεως.)

β) Ο τύπος της ωσμωτικής πίεσεως είναι $\Pi = CRT$.

Η συγκέντρωση είναι των συνολικών διαλυμένων σωματιδίων. 0.1 mol/L NaCl σημαίνει 0.1 mol/L Na⁺ και 0.1 mol/L Cl⁻. Συνεπώς στην αντικατάσταση θα βάλουμε $C = 0.2 \text{ mol/L}$ και $T = (273.15 + 40) \text{ K} = 313.15 \text{ K}$

$$\Pi = 0.2 \text{ mol L}^{-1} \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 313.75 \text{ K} = 520.7 \text{ J} \times 10^3 \text{ m}^{-3} = 520.7 \text{ kPa}$$

Χρήσιμες σχέσεις:

$R = 8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, 1 atm = 101325 Pa, 1 bar = 10⁵ Pa, 1 Pa = 1 N m⁻², 1 J = 1 N m, 1 L = 10⁻³ m³, g = 9.8 m s⁻².

Οδηγίες:

Να φαίνονται αναλυτικά οι πράξεις και οι τιμές όλων των μεγεθών να γράφονται με τις μονάδες τους σε όλα τα στάδια των πράξεων.

15/1/2017