

Τμήμα Χημείας

Μάθημα: Φυσικοχημεία Ι

Εξέταση: Περίοδος Ιουνίου 2016-17 (21/6/2017)

1. Δίνεται η θεμελιώδης εξίσωση για την εσωτερική ενέργεια ενός συστήματος ενός συστατικού

$U = An^{-1}S^{\frac{5}{2}}V^{-\frac{1}{2}}$, όπου A κατάλληλη σταθερά. Να προσδιορίσετε τις θερμοχωρητικότητες υπό σταθερό όγκο και υπό σταθερή πίεση ως συναρτήσεις των ανεξάρτητων μεταβλητών του συστήματος (S, V, n).

Λύση:

Η θεμελιώδης διαφορική εξίσωση της εσωτερικής ενέργειας μας προσδιορίζει τα μεγέθη που μπορούμε να υπολογίσουμε από την εξίσωση που μας δίνεται.

$$dU = TdS - PdV + \mu dn.$$

$$\text{Οπότε } \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} = -P, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} = \mu.$$

Τα ζητούμενα μεγέθη δίνονται από τις σχέσεις

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{T}{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V} \quad \text{και} \quad C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{T}{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P}$$

Για την πρώτη εκτελούμε τις πράξεις.

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} = \frac{5}{2} An^{-1}S^{\frac{3}{2}}V^{-\frac{1}{2}} \quad \text{και} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,n} = \frac{5}{2} \frac{3}{2} An^{-1}S^{\frac{1}{2}}V^{-\frac{1}{2}} \quad \text{οπότε:}$$

$$C_V = \frac{\frac{5}{2} An^{-1}S^{\frac{3}{2}}V^{-\frac{1}{2}}}{\frac{5}{2} \frac{3}{2} An^{-1}S^{\frac{1}{2}}V^{-\frac{1}{2}}} = \frac{2}{3} S$$

Για την θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση χρειαζόμαστε αλλαγή μεταβλητών

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad \text{και μια δεύτερη αλλαγή μεταβλητών για την τελευταία παράγωγο:}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = -\frac{\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S} \quad \text{Πρὶν εκτελέσουμε τις απαραίτητες πράξεις παρατηρούμε ότι ο τελευταίος αριθμητής}$$

$$\text{δίνεται από άλλη παράγωγο που θα υπολογίσουμε μέσω σχέσεως Maxwell, δηλ. } \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V.$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{1}{2} \frac{5}{2} An^{-1}S^{\frac{3}{2}}V^{-\frac{3}{2}}$$

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = \frac{1}{2} An^{-1}S^{\frac{5}{2}}V^{-\frac{3}{2}} \quad \text{και} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = -\frac{1}{2} \frac{3}{2} An^{-1}S^{\frac{5}{2}}V^{-\frac{5}{2}}. \quad \text{Προχωρούμε σε αντικαταστάσεις:}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V + \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S^2}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S} = \frac{5}{2} \frac{3}{2} An^{-1}S^{\frac{1}{2}}V^{-\frac{1}{2}} + \frac{\left(-\frac{1}{2} \frac{5}{2} An^{-1}S^{\frac{3}{2}}V^{-\frac{3}{2}}\right)^2}{-\frac{1}{2} \frac{3}{2} An^{-1}S^{\frac{5}{2}}V^{-\frac{5}{2}}} = \left(\frac{15}{4} - \left(\frac{5}{4}\right)^2 \frac{4}{3}\right) An^{-1}S^{\frac{1}{2}}V^{-\frac{1}{2}} = \frac{5}{3} An^{-1}S^{\frac{1}{2}}V^{-\frac{1}{2}}$$

$$C_P = \frac{T}{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P} = \frac{\frac{5}{2} An^{-1}S^{\frac{3}{2}}V^{-\frac{1}{2}}}{\frac{5}{3} An^{-1}S^{\frac{1}{2}}V^{-\frac{1}{2}}} = \frac{3}{2} S$$

2. 1 mol δεκαπεντανίου θερμοκρασίας 20°C πέφτει πάνω στην επιφάνεια μιας παγωμένης λίμνης θερμοκρασίας -5°C. Να προσδιορίσετε την τελική κατάσταση του συστήματος και την μεταβολή της εντροπίας του C₁₅H₃₂. Δίνονται: σημείο τήξεως νερού 0°C, δεκαπεντανίου 10°C, θερμοχωρητικότητες υπό σταθερή πίεση υγρού νερού 74.6 J K⁻¹ mol⁻¹, δεκαπεντανίου 470 J K⁻¹ mol⁻¹, στερεών 37 και 420, αντίστοιχα, γραμμομοριακές ενθαλπίες τήξεως νερού 6.01 kJ mol⁻¹, δεκαπεντανίου 24.6 kJ mol⁻¹.

Λύση:

Η επιφάνεια της λίμνης είναι δεξαμενή θερμότητας, δηλ. μπορεί να ανταλλάξει θερμότητα χωρίς να αλλάξει θερμοκρασία λόγω μεγάλης θερμοχωρητικότητας. Άρα το δεκαπεντάνιο θα αποκτήσει την θερμοκρασία των -5°C επομένως θα πήξει. Η αλλαγή φάσεως θα γίνει στο σημείο τήξεως. Χωρίζουμε την διεργασία της ψύξεως του δεκαπεντανίου σε 3 στάδια και στο καθένα θα υπολογίσουμε χωριστά την μεταβολή της εντροπίας του.

1^ο στάδιο: ψύξη υγρού από T₁ = 20°C μέχρι T_f = 10°C

2^ο στάδιο: πήξη του υγρού σε T_f = 10°C

3^ο στάδιο: ψύξη του στερεού από T_f = 10°C μέχρι T₂ = -5°C.

Αντίστοιχα $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$

Θεωρούμε ως ανεξάρτητες μεταβλητές την θερμοκρασία και την πίεση (η οποία παραμένει σταθερή). Εκφράζουμε την εντροπία (και τις μεταβολές της) ως συνάρτηση αυτών των μεταβλητών.

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP. \text{ Ο } 2^{\text{ος}} \text{ όρος είναι μηδέν (λόγω σταθερής πίεσεως).}$$

Γνωρίζουμε ότι $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{C_P}{T}$ οπότε

$$dS = \frac{C_P}{T} dT \Rightarrow \Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_f} \frac{C_P(l)}{T} dT = C_P(l) (\ln T_f - \ln T_1) = n c_p(l) \ln \frac{T_f}{T_1} \Rightarrow$$

$$\Delta S_1 = 1 \text{ mol} \times 470 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times \ln \frac{(273.15 + 10) \text{ K}}{(273.15 + 20) \text{ K}} = -16.313 \text{ J K}^{-1}$$

Κατά την αλλαγή φάσεως έχουμε ισορροπία φάσεων $\mu_1 = \mu_2 \Rightarrow \Delta G = 0 \Rightarrow \Delta S_2 = \frac{\Delta H}{T_f} = \frac{n(-\Delta h_f)}{T_f} \Rightarrow$

$$\Delta S_2 = \frac{-1 \text{ mol} \times 24.6 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{283.15 \text{ K}} = -86.880 \text{ J K}^{-1}$$

Το 3^ο στάδιο είναι όμοιο με το 1^ο, αλλά με ψύξη στερεού:

$$\Delta S_3 = \int_{T_f}^{T_2} \frac{C_P(s)}{T} dT = n c_p(s) \ln \frac{T_2}{T_f} \Rightarrow \Delta S_3 = 1 \text{ mol} \times 420 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times \ln \frac{268.15 \text{ K}}{283.15 \text{ K}} = -22.861 \text{ J K}^{-1}$$

$$\text{Άρα } \Delta S = (-16.313 - 86.880 - 22.861) \text{ J K}^{-1} = -126.05 \text{ J K}^{-1}$$

3. Δίνεται η εξίσωση τάσεως ατμών υγρού ναφθαλινίου για το διάστημα θερμοκρασιών 353 K – 452 K

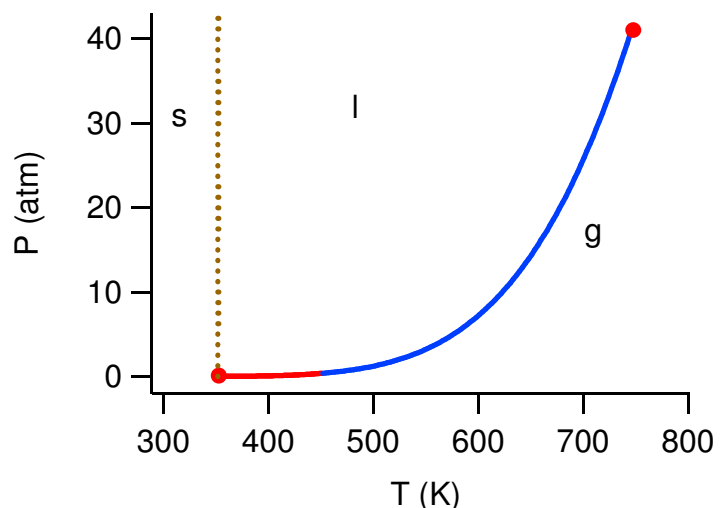
$\log \frac{P}{P_0} = A - \frac{B}{T + C}$, όπου P₀ = 1 bar, A = 4.27, B = 1831.57 K, C = -61.33 K. Η θερμοκρασία συνυπάρξεως

στερεού, υγρού και αερίου είναι 353 K, ενώ το κρίσιμο σημείο έχει συντεταγμένες 748 K και 41 bar. Να υπολογίσετε την πίεση στο τριπλό σημείο και να σχεδιάσετε διάγραμμα φάσεων με όσα δεδομένα έχετε. Να υπολογίσετε την γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως σε θερμοκρασία 400 K.

Λύση:

Το τριπλό σημείο βρίσκεται στην τομή των καμπυλών ισορροπίας στερεού-αερίου και υγρού-αερίου και στερεού-υγρού, άρα αποτελεί σημείο της καμπύλης τάσεως ατμών του υγρού για την οποία έχουμε δεδομένα.

Για να βρούμε την πίεση στο τριπλό σημείο θα υπολογίσουμε την τάση ατμών του υγρού στην θερμοκρασία των 353 K. Συνεπώς:



$$P_3 = P_0 10^{\frac{A-B}{T+C}} = 1 \text{ bar} \times 10^{4.27 - \frac{1831.57 \text{ K}}{353 \text{ K} - 61.33 \text{ K}}} = 1 \text{ bar} \times 10^{-2.0096} = 0.0098 \text{ bar}$$

Για τον υπολογισμό της γραμμομοριακής ενθαλπίας εξατμίσεως θα χρησιμοποιήσουμε την εξίσωση Clausius-Clapeyron.

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

Χρειαζόμαστε φυσικό λογάριθμο, αλλά η εξίσωση της καμπύλης έχει δεκαδικό λογάριθμο και κάνουμε την μετατροπή με βάση την σχέση $\ln x = \log x \ln 10$. Οπότε $\ln \frac{P}{P_0} = \log \frac{P}{P_0} \ln 10 = \ln 10 \left(A - \frac{B}{T+C} \right)$ και

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

$$\Delta h_{\text{vap}} = 8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 1831.57 \text{ K} \times 2.30259 \times \left(\frac{400 \text{ K}}{400 \text{ K} - 61.33 \text{ K}} \right)^2 = 48.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

4. Το βενζόλιο (με κανονικό σημείο ζέσεως 78.11°C) και το τολουόλιο σχηματίζουν ιδανικό μίγμα στην υγρή φάση. Να υπολογίσετε την τάση ατμών υγρού μίγματος $4 \text{ mol C}_6\text{H}_6$ και $1 \text{ mol C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ σε θερμοκρασία 351.26 K , αν η τάση ατμών του τολουολίου στο μίγμα είναι 0.072 atm , την σύσταση του πρώτου ίχνους ατμού που παρατηρείται και την τάση ατμών του καθαρού τολουολίου σε αυτή την θερμοκρασία.

Λύση:

Εφόσον το μίγμα είναι ιδανικό, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τον νόμο του Raoult, δηλ. τις σχέσεις

$$P_1 = P_1^* x_1 \text{ και } P_2 = P_2^* x_2. \text{ Λύνουμε τη δεύτερη ως προς την τάση ατμών του καθαρού τολουολίου:}$$

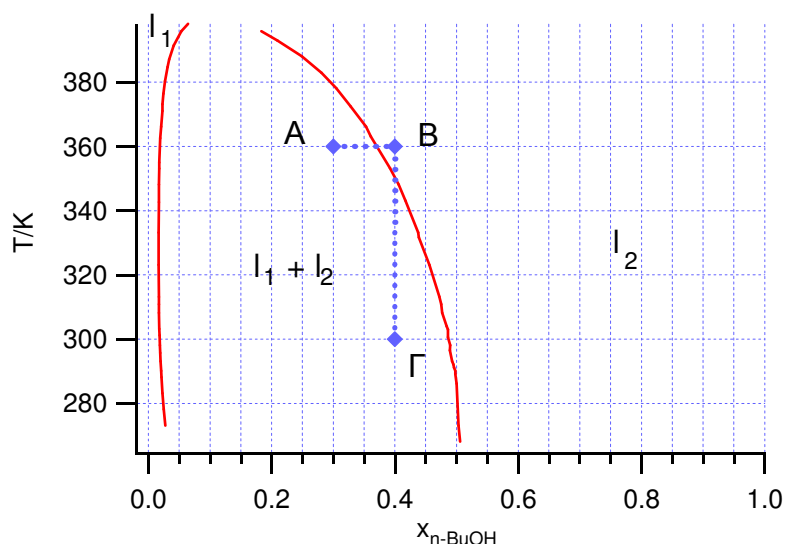
$$P_2^* = \frac{P_2}{x_2} = \frac{0.072 \text{ atm}}{0.2} = 0.36 \text{ atm}$$

Η θερμοκρασία του συστήματος συμπίπτει με το κανονικό σημείο ζέσεως του βενζολίου, διότι $78.11 + 273.15 = 351.26$. Επομένως $P_1^* = 1 \text{ atm}$. Η συνολική τάση ατμών του συστήματος δίνεται από τον νόμο του Dalton, δηλ. $P = P_1 + P_2 = P_1^* x_1 + P_2 = 1 \text{ atm} \times 0.8 + 0.072 \text{ atm} = 0.872 \text{ atm}$

Η σύσταση του ατμού μπορεί να δοθεί από ένα από τα γραμμομοριακά κλάσματα στην αέρια φάση.

$$y_2 = \frac{P_2}{P} = \frac{0.072 \text{ atm}}{1 \text{ atm}} = 0.072$$

5. Το νερό και η βουτανόλη έχουν περιορισμένη αμοιβαία διαλυτότητα, όπως φαίνεται στο διάγραμμα. Σε δοχείο θερμοκρασίας 360 K τοποθετούνται $7 \text{ mol H}_2\text{O}$ και $3 \text{ mol C}_4\text{H}_9\text{OH}$. Να σημειώσετε στο διάγραμμα τις περιοχές του, να σημειώσετε πού βρίσκεται το σύστημα και να εξηγήσετε με λόγια σε ποια κατάσταση βρίσκεται το σύστημα. Σε ποια φάση έχει υψηλότερη τάση ατμών το νερό; Αν προστεθούν 1.67 mol βουτανόλης, τι θα συμβεί; Στην συνέχεια το σύστημα ψύχεται μέχρι τους 300 K . Ποια φάση περιέχει μεγαλύτερη ποσότητα; Να σημειώσετε στο διάγραμμα όλη την πορεία του συστήματος. Αναμένετε να υπάρχει κρίσιμο σημείο σε μίγματα αυτών των ουσιών και, αν ναι, πού;



Λύση:

Αρχικά βρισκόμαστε σε γραμμομοριακό κλάσμα βουτανόλης 0.3 . Το σύστημα (στο σημείο A) βρίσκεται σε περιοχή συνύπαρξης δύο υγρών φάσεων (I_1 και I_2). Η μέση σύσταση είναι $z_{\text{BuOH}} = 0.3$, ενώ στην φάση πλούσια σε νερό (I_1) έχει $x_{\text{BuOH}} = 0.04$ και στην φάση (σχετικά πιο) πλούσια σε βουτανόλη (I_2) έχει $x_{\text{BuOH}} = 0.37$.

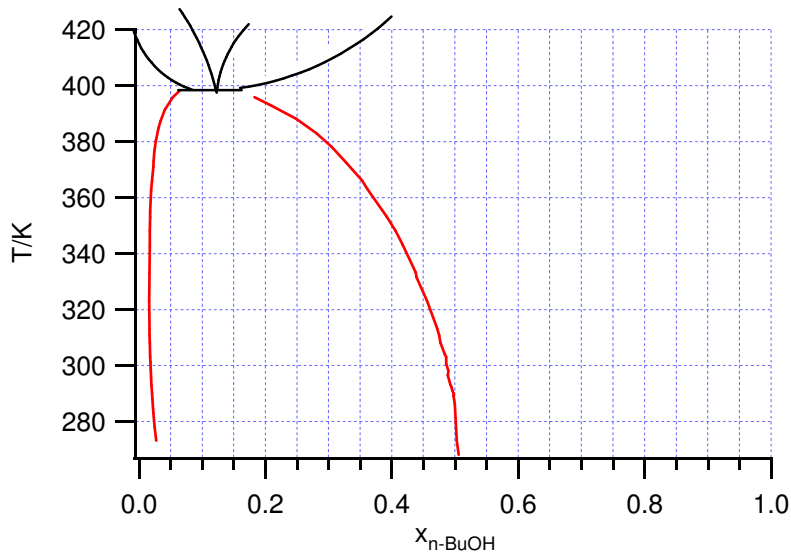
Οι φάσεις είναι σε ισορροπία, άρα τα χημικά δυναμικά σε κάθε φάση είναι ίσα για κάθε συστατικό. Επομένως και ο ατμός που είναι σε ισορροπία με κάθε μια από τις φάσεις θα έχει την ίδια τάση ατμών. Ο νόμος του Raoult προβλέπει ότι η φάση πλούσια σε νερό θα έχει μεγαλύτερη τάση ατμών νερού από την

άλλη φάση. Αυτό δεν ισχύει, όπως μόλις είπαμε, διότι το μίγμα δεν είναι ιδανικό, άρα δεν ισχύει ο νόμος του Raoult.

Με την προσθήκη βουτανόλης μεταφερόμαστε σε $z_{BuOH} = \frac{3+1.67}{7+3+1.67} = \frac{4.67}{11.67} = 0.4$, όπου υπάρχει μόνο η

φάση I₂ με $x_{BuOH} = 0.4$ (σημείο Β). Με την ψύξη μεταφερόμαστε στο σημείο Γ που παριστάνει ισορροπία δύο υγρών φάσεων. Εξακολουθεί να είναι $z_{BuOH} = 0.4$, αλλά οι φάσεις έχουν $x_{BuOH} = 0.05$ και $x_{BuOH} = 0.48$. Σύμφωνα με τον κανόνα του μοχλού η φάση με σύσταση πλησιέστερη στην μέση σύσταση θα έχει μεγαλύτερη ποσότητα. Αυτή είναι η φάση πλούσια σε βουτανόλη.

Οι καμπύλες συγκλίνουν εμφανώς σε υψηλότερες θερμοκρασίες, οπότε πρέπει να εμφανίζεται κρίσιμο σημείο σε θερμοκρασία περίπου 400 Κ. Όμως αυτή είναι πολύ υψηλή θερμοκρασία για υδατικά διαλύματα και είναι πιθανό να παρατηρηθούν σημεία ζέσεως, δηλ. καμπύλες ισορροπίας αέριας και μιας από τις υγρές φάσεις.



Χρήσιμες σχέσεις:

$R = 8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$, $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$, $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2}$, $1 \text{ J} = 1 \text{ N m}$, $1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3$, $g = 9.8 \text{ m s}^{-2}$.

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, W: 183.85, Au: 196.96655

Οδηγίες:

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