

Τμήμα Χημείας

Μάθημα: Φυσικοχημεία Ι

Εξέταση: Περίοδος Ιανουαρίου 2017-18 (12/1/2018)

1. Ένα αέριο ακολουθεί την κατασταστική εξίσωση $PV = nRT + nB(T)P$, όπου $B(T) = a_0 + a_1\left(1 - \frac{T_0}{T}\right)$ και a_0, a_1

και T_0 κατάλληλες σταθερές. Να διαπιστώσετε αν η εσωτερική ενέργεια του συστήματος είναι συνάρτηση μόνο της θερμοκρασίας ή αν είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και του όγκου.

Λύση:

Αν θεωρήσουμε ότι η εσωτερική ενέργεια είναι συνάρτηση θερμοκρασίας και όγκου, το διαφορικό της θα γράφεται $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$. Μας ζητείται να εξετάσουμε αν ο συντελεστής του dV είναι μηδέν ή

όχι. Η θεμελιώδης εξίσωση για την εσωτερική ενέργεια είναι $dU = TdS - PdV$. Για να υπολογίσουμε την εξάρτηση της εσωτερικής ενέργειας από τον όγκο με σταθερή θερμοκρασία, πρέπει να κάνουμε αλλαγή μεταβλητών στην τελευταία σχέση για να απαλείψουμε την εντροπία. Εκφράζουμε την εντροπία ως

συνάρτηση θερμοκρασίας και όγκου: $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$ και αντικαθιστούμε στην προηγούμενη

σχέση: $dU = T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV\right] - PdV = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P\right]dV$. Συγκρίνοντας με την

πρώτη σχέση προκύπτει ότι $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P$. Από την θεμελιώδη εξίσωση της ενέργειας Helmholtz

$dF = -SdT - PdV$ προκύπτει η σχέση Maxwell $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$, οπότε έχουμε $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$.

Από την καταστατική εξίσωση του συστήματος υπολογίζουμε τις απαιτούμενες εκφράσεις της τελευταίας

σχέσεως: $P = \frac{nRT}{V - nB(T)}$ και $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V - nB(T)} - \frac{nRT}{[V - nB(T)]^2} \left(-n \frac{dB(T)}{dT}\right)$ και ακόμη $\frac{dB(T)}{dT} = a_1 \frac{T_0}{T^2}$.

Οπότε:

$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left[\frac{nR}{V - nB(T)} - \frac{nRT}{[V - nB(T)]^2} \left(-n \frac{dB(T)}{dT}\right)\right] - \frac{nRT}{V - nB(T)} = \frac{n^2 RT^2}{[V - nB(T)]^2} a_1 \frac{T_0}{T^2} = \frac{a_1 n^2 RT_0^2}{[V - nB(T)]^2} \neq 0$.

Άρα η εσωτερική ενέργεια είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και του όγκου σε ένα αέριο που ακολουθεί την κατασταστική εξίσωση virial.

2. Φέρνουμε σε θερμική επαφή το σώμα Α, που έχει θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση C_A και αρχική θερμοκρασία T_A , με το σώμα Β, που έχει αντίστοιχα $C_B = 3 C_A$ και $T_B = 2 T_A$, υπό σταθερή πίεση. Να προσδιορίσετε την τελική θερμοκρασία και να υπολογίσετε την ολική μεταβολή της εντροπίας του σύνθετου συστήματος συναρτήσει των μεγεθών που δίνονται.

Λύση:

Στο σύνθετο σύστημα που αποτελείται από τα δύο σώματα η ενθαλπία διατηρείται, εφόσον η διεργασία γίνεται υπό σταθερή πίεση χωρίς ανταλλαγή θερμότητας με το περιβάλλον. Δηλ. $\Delta H_{\text{ολ}} = 0$.

Εκφράζουμε την ενθαλπία ως συνάρτηση θερμοκρασίας και πίεσεως, οπότε $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$. Η

μία παράγωγος είναι η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση και $dP = 0$, διότι η πίεση παραμένει σταθερή, οπότε $dH = C_p dT$. Εφόσον η ολική ενθαλπία διατηρείται έχουμε:

$$\Delta H_{\text{ολ}} = \Delta H_A + \Delta H_B = \int_{T_A}^T dH_A + \int_{T_B}^T dH_B = \int_{T_A}^T C_A dT + \int_{T_B}^T C_B dT = C_A(T - T_A) + C_B(T - T_B) = 0 \Rightarrow$$

$$T = \frac{C_A T_A + C_B T_B}{C_A + C_B} = \frac{C_A T_A + 3C_A 2T_A}{C_A + 3C_A} = T_A \frac{7}{4} \text{ είναι η τελική θερμοκρασία.}$$

Παρομοίως η εντροπία είναι $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP = \frac{C_p}{T} dT$. Η ολική μεταβολή της εντροπίας είναι:

$$\Delta S_{\text{ολ}} = \Delta S_A + \Delta S_B = \int_{T_A}^T dS_A + \int_{T_B}^T dS_B = \int_{T_A}^T \frac{C_A}{T} dT + \int_{T_B}^T \frac{C_B}{T} dT = C_A(\ln T - \ln T_A) + C_B(\ln T - \ln T_B) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{ολ.}} = C_A \ln \frac{T}{T_A} + C_B \ln \frac{T}{T_B} = C_A \ln \frac{7}{4} + 3C_A \ln \frac{7}{4 \cdot 2} = C_A \left(\ln \frac{7}{4} + 3 \ln \frac{7}{8} \right) = C_A \ln \frac{7^4}{2^{11}} = C_A \ln 1.172 = 0.159 C_A$$

3. Η τάση ατμών της στερεής φάσεως ουσίας X δίνεται από την εξίσωση $\ln \frac{P_s}{P_0} = A_s - \frac{B_s}{T}$, ενώ η τάση ατμών της υγρής φάσεως δίνεται από την εξίσωση $\ln \frac{P_l}{P_0} = A_l - \frac{B_l}{T}$. Να υπολογίσετε την γραμμομοριακή ενθαλπία τήξεως της ουσίας X.

Λύση:

Με την βοήθεια της εξισώσεως Clausius-Clapeyron μπορούμε να υπολογίσουμε την γραμμομοριακή ενθαλπία εξαχνώσεως, Δh_{subl} , και εξατμίσεως, Δh_{vap} , από τις εξισώσεις της τάσεως ατμών του στερεού και του υγρού αντίστοιχα.

$$\frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} = -\frac{\Delta h}{R}. \text{ Αν } \ln \frac{P_s}{P_0} = A_s - \frac{B_s}{T} \Rightarrow \ln P_s = A_s - \frac{B_s}{T} + \ln P_0 \Rightarrow \frac{d \ln P_s}{d \frac{1}{T}} = -B_s \Rightarrow \Delta h_{\text{subl}} = R B_s \text{ και αντίστοιχα}$$

$$\ln \frac{P_l}{P_0} = A_l - \frac{B_l}{T} \Rightarrow \Delta h_{\text{vap}} = R B_l. \text{ Τώρα η γραμμομοριακή ενθαλπία τήξεως } \Delta h_f \text{ μπορεί να προκύψει ως εξής:}$$

$$\text{Επειδή η ενθαλπία είναι ολικό διαφορικό, } \Delta h_f + \Delta h_{\text{vap}} = \Delta h_{\text{subl}} \Rightarrow \Delta h_f = \Delta h_{\text{subl}} - \Delta h_{\text{vap}} = R B_s - R B_l = R(B_s - B_l).$$

4. Σε θερμοκρασία 90 °C οι τάσεις ατμών των καθαρών υδρογονανθράκων βενζόλιο και τολουόλιο είναι αντίστοιχα 1022 torr και 406 torr. α) Τι σύσταση πρέπει να έχει το υγρό μίγμα ώστε να εμφανίζει κανονικό σημείο ζέσεως 90 °C; β) Τι σύσταση έχει ο ατμός που σχηματίζεται σε ισορροπία με αυτό το υγρό μίγμα;

Λύση:

α) Οι δύο ενώσεις σχηματίζουν ιδανικό μίγμα και ισχύει ο νόμος του Raoult, δηλ. $P_i = P_i^*(T)x_i$.

Εφόσον στους 90 °C βρίσκεται το κανονικό σημείο ζέσεως του μίγματος, αυτό σημαίνει ότι έχει τάση ατμών 1 atm = 760 torr. Από τον νόμο του Dalton η ολική πίεση είναι το άθροισμα των μερικών πιέσεων, δηλ. των τάσεων ατμών που προβλέπονται από τον νόμο του Ραούλ. Οπότε:

$$P = P_1 + P_2 = P_1^* x_1 + P_2^* x_2 = P_1^* x_1 + P_2^* (1 - x_1) = (P_1^* - P_2^*) x_1 + P_2^* \Rightarrow$$

$$\Rightarrow x_1 = \frac{P - P_2^*}{P_1^* - P_2^*} \Rightarrow x_1 = \frac{760 - 406}{1022 - 406} = 0.575, \beta) y_1 = \frac{P_1}{P} = \frac{P_1^* x_1}{P} \Rightarrow y_1 = \frac{1022 \text{ torr} \times 0.575}{760 \text{ torr}} = 0.773$$

5. Δίνεται το διάγραμμα φάσεων μγμάτων μαγνησίου και ψευδαργύρου όπου σημειώνονται τα σημεία πήξεως για διάφορες συστάσεις του τήγματος. α) Ποιο είναι το σημείο τήξεως του Zn; β) Υγρό μίγμα με σύσταση $x_{\text{Mg}} = 0.2$ ψύχεται από τους 700 °C μέχρι τους 500 °C. Περιγράψτε το σύστημα στην τελική θερμοκρασία.

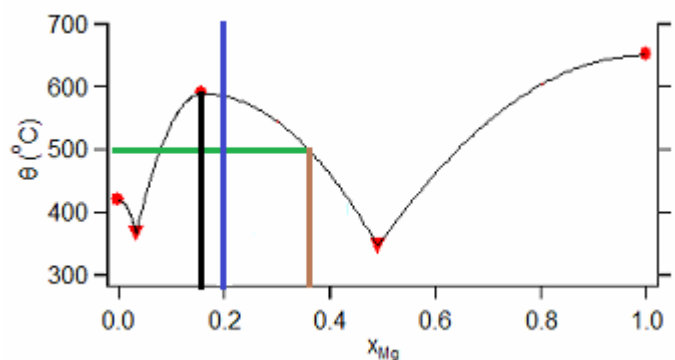
Λύση:

α) Το σημείο τήξεως του καθαρού ψευδαργύρου είναι στο αριστερό άκρο του διαγράμματος όπου $x_{\text{Mg}} = 0$, δηλ. είναι περίπου 420 °C. (Η ακριβής τιμή είναι 419 °C.)

β) Το διάγραμμα παρουσιάζει ένα μέγιστο και 2 ευτηκτικά σημεία. Συνεπώς σχηματίζεται διμεταλλική ένωση (η οποία έχει χημικό τύπο MgZn_2). Η διεργασία στην οποία υποβάλλουμε το σύστημα σημειώνεται με την μπλε γραμμή ως το σημείο που τέμνει την πράσινη γραμμή. Η διεργασία ξεκινά με ένα υγρό μίγμα συστάσεως 0.2 και καταλήγει κάτω από την καμπύλη των σημείων τήξεως, συνεπώς στην τελική κατάσταση τουλάχιστον ένα μέρος του υγρού πρέπει να έχει πήξει. Σε θερμοκρασία 500 °C, μπορεί να υπάρχει υγρό με σύσταση που δηλώνει η καφέ γραμμή, δηλ. περίπου 0.35. Το στερεό που σχηματίστηκε έχει την σύσταση που φαίνεται από την μαύρη γραμμή, δηλ. περίπου 0.15, η οποία αντιστοιχεί στην διμεταλλική ένωση. Άρα στην τελική θερμοκρασία το σύστημα αποτελείται από υγρό με $x_{\text{Mg}} = 0.35$ και στερεή διμεταλλική ένωση. Οι αναλογίες των ποσοτήτων των δύο φάσεων υπολογίζονται από τον κανόνα του μοχλού, οπότε έχουμε:

$$\frac{m_s}{m_l} = \frac{x_l - z}{z - x_s} = \frac{0.35 - 0.2}{0.2 - 0.15} = \frac{15}{5} = 3 \text{ δηλ. έχουμε τριπλάσια ποσότητα στερεής διμεταλλικής ενώσεως απ' όσο}$$

τήγμα συστάσεως 0.35. [Η σύσταση εδώ είναι περιεκτικότητα κατά μάζα, όχι γραμμομοριακό κλάσμα.]



12/1/2018