

## Τμήμα Χημείας

### Μάθημα: Φυσικοχημεία Ι

Εξέταση: Περίοδος Ιανουαρίου 2018-19 (14/1/2019)

1. Δίνεται η θεμελιώδης εξίσωση ενός συστήματος:  $U = AnS^{\frac{5}{3}}V^{\frac{5}{3}}$ , όπου  $A$  κατάλληλη σταθερά. Να υπολογίσετε α) την θερμοχωρητικότητα του συστήματος υπό σταθερό όγκο και β) η ενθαλπία του συστήματος.

Λύση:

Η θεμελιώδης εξίσωση της εσωτερικής ενέργειας σε διαφορική μορφή είναι  $dU = TdS - PdV + \mu dn$ .

Από αυτήν προκύπτουν οι σχέσεις:  $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n}$ ,  $P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n}$  και  $\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V}$ .

Με εφαρμογή αυτών στην αρχική σχέση προκύπτουν οι:

$$T = \frac{5}{3} AnS^{\frac{2}{3}}V^{\frac{5}{3}}, \quad P = \frac{5}{3} AnS^{\frac{5}{3}}V^{-\frac{8}{3}} \quad \text{και} \quad \mu = AS^{\frac{5}{3}}V^{-\frac{5}{3}}$$

α) Η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο δίνεται από τη σχέση

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

β) Η ενθαλπία προκύπτει από την εσωτερική ενέργεια με μετασχηματισμό Legendre:

$$H = U + PV = AnS^{\frac{5}{3}}V^{\frac{5}{3}} + \frac{5}{3} AnS^{\frac{5}{3}}V^{-\frac{8}{3}}V = \frac{8}{3} AnS^{\frac{5}{3}}V^{\frac{5}{3}} \left( = \frac{8}{3} U \right)$$

2. Δωμάτιο όγκου  $22.4 \text{ m}^3$  με τοιχώματα ασήμαντης θερμοχωρητικότητας περιέχει αέρα ( $\text{N}_2$ ) και  $9 \text{ g}$  υγρό νερό σε πίεση  $1 \text{ atm}$  και θερμοκρασία  $0^\circ\text{C}$ . Με την πάροδο του χρόνου το υγρό εξατμίζεται. Ποια είναι η τελική θερμοκρασία του συστήματος; Πόση είναι η μεταβολή της εντροπίας του νερού; Δίνονται για το  $\text{N}_2$ :  $c_p(\text{g}) = 29.0 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ , για το  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\Delta h_{\text{vap}} = 45 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $c_p(\text{g}) = 2.1 \text{ J K}^{-1}\text{g}^{-1}$ .

Λύση:

Η εξάτμιση του υγρού είναι ενδόθερμη διεργασία, άρα το υγρό θα χρειαστεί θερμότητα από το περιβάλλον του, δηλ. το υπόλοιπο σύστημα. Επομένως το σύστημα, το οποίο θεωρούμε ότι είναι θερμικά μονωμένο, θα ψυχθεί. Η εξάτμιση του νερού θα συνεισφέρει στην ολική πίεση του αερίου, αλλά είναι ασήμαντη (λόγω του μεγάλου όγκου του δωματίου) οπότε μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η πίεση είναι σταθερή. Πάντως η μερική πίεση του αέρα δεν πρόκειται να μεταβληθεί λόγω της προσθήκης του νερού στην αέρια φάση.

Η συνολική διεργασία μπορεί να καταταμηθεί στις ακόλουθες φάσεις:

$$\text{Αέρας από } T_1, P_1 \text{ αλλάζει θερμοκρασία υπό σταθερή πίεση. } \Delta H_1 = \int_{T_1}^T dH_1 = \int_{T_1}^T C_{p1} dT = \int_{T_1}^T n_1 c_1 dT = n_1 c_1 (T - T_1).$$

$$\text{Υγρό νερό εξατμίζεται: } \Delta H_2 = n_2 \Delta h_{\text{vap}}.$$

$$\text{Αέριο νερό αλλάζει θερμοκρασία υπό σταθερή πίεση: } \Delta H_3 = \int_{T_1}^T dH_3 = \int_{T_1}^T C_{p2} dT = \int_{T_1}^T n_2 c_2 dT = n_2 c_2 (T - T_1).$$

$$\text{Εφόσον } \Delta H_{\text{ολικο}} = 0 \Rightarrow n_1 c_1 (T - T_1) + n_2 \Delta h_{\text{vap}} + n_2 c_2 (T - T_1) = 0 \Rightarrow T = T_1 - \frac{n_2 \Delta h_{\text{vap}}}{n_1 c_1 + n_2 c_2} \Rightarrow$$

$$T = 0^\circ\text{C} - \frac{0.5 \text{ mol} \times 45000 \text{ J mol}^{-1}}{1000 \text{ mol} \times 29 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1} + 9 \text{ g} \times 2.1 \text{ J K}^{-1}\text{g}^{-1}} = -0.775^\circ\text{C}$$

Η μετατροπή του όγκου του δωματίου σε γραμμομόρια αζώτου βασίστηκε στην καταστατική εξίσωση ιδανικών αερίων, όπου  $1 \text{ mol}$  σε κανονικές συνθήκες καταλαμβάνει όγκο  $22.4 \text{ L}$ , άρα  $22.4 \text{ m}^3$  είναι  $1000 \text{ mol}$ . Η μετατροπή των γραμμαρίων του νερού σε γραμμομόρια βασίστηκε στην γραμμομοριακή μάζα του νερού που είναι  $18 \text{ g mol}^{-1}$ .

β) Οι μεταβολή της εντροπίας του νερού υπολογίζεται επίσης σε 2 στάδια. Η αλλαγή φάσεως έχει

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H_2}{T_1} = \frac{n_2 \Delta h_{\text{vap}}}{T_1} = \frac{0.5 \text{ mol} \times 45000 \text{ J mol}^{-1}}{273.15 \text{ K}} = 82.37 \text{ J K}^{-1}$$

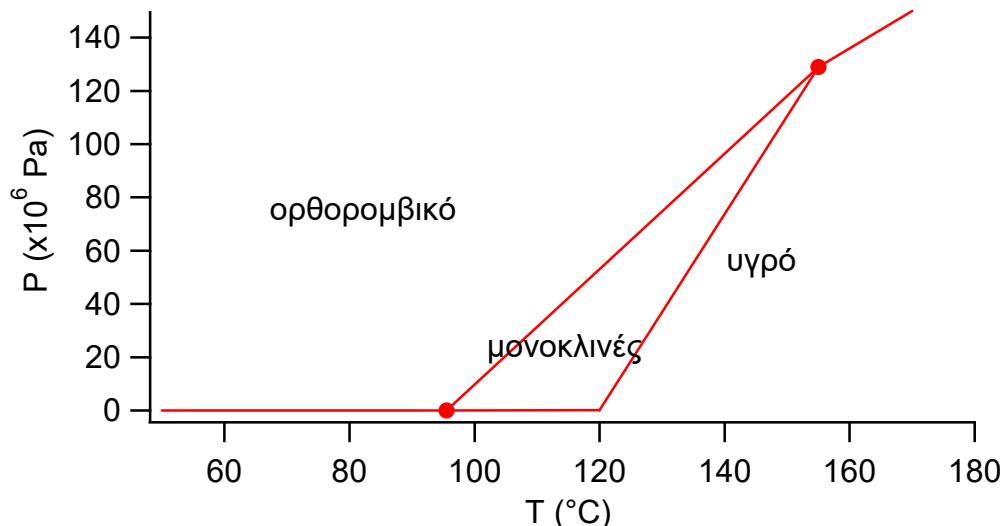
Η ψύξη έχει

$$\Delta S_3 = \int_{T_1}^T dS_3 = \int_{T_1}^T \frac{C_P}{T} dT = \int_{T_1}^T \frac{n_2 c_2}{T} dT = n_2 c_2 \ln \frac{T}{T_1} = 9 \text{ g} \times 2.1 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1} \ln \frac{273.15 - 0.775}{273.15} = -0.054 \text{ J K}^{-1}$$

$$\text{Άρα } \Delta S_{\text{H}_2\text{O}} = (82.37 - 0.054) \text{ J K}^{-1} = 82.32 \text{ J K}^{-1}$$

3. Η πυκνότητα του ορθορομβικού θείου είναι  $2.07 \text{ g/cm}^3$ , ενώ του μονοκλινούς θείου είναι  $1.94 \text{ g/cm}^3$ . Σε πίεση  $1 \text{ Pa}$  και θερμοκρασία  $95.5^\circ\text{C}$  παρατηρείται ισορροπία των δύο στερεών φάσεων του θείου με την αέρια φάση. Σε πίεση  $1290 \text{ atm}$  και θερμοκρασία  $155^\circ\text{C}$  παρατηρείται ισορροπία των δύο στερεών φάσεων με την υγρή φάση. α) Να σχεδιάσετε ένα πρόχειρο διάγραμμα φάσεων του θείου με αυτά τα δεδομένα και να σημειώσετε την ευσταθή περιοχή κάθε φάσεως. β) Να υπολογίσετε την γραμμομοριακή ενθαλπία μετατροπής από μονοκλινές σε ορθορομβικό θείο στους  $120^\circ\text{C}$ .

Λύση:



$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h}{T\Delta v} \Rightarrow \Delta h_{\mu \rightarrow o} = T\Delta v_{\mu \rightarrow o} \frac{dP}{dT} = TM \left( \frac{1}{\rho_o} - \frac{1}{\rho_\mu} \right) \frac{P_2 - P_1}{T_2 - T_1} \Rightarrow$$

$$\Delta h_{o \rightarrow \mu} = (120 + 273) \text{ K} \times 32 \text{ g mol}^{-1} \left( \frac{1}{2.07} - \frac{1}{1.94} \right) \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \times \frac{1290 \times 10^5 - 1 \text{ Pa}}{155 - 95.5 \text{ K}} = -883 \text{ J mol}^{-1}$$

Αν λάμβάναμε υπόψιν ότι το θείο βρίσκεται σε οκταμελείς δακτυλίους στο στερεό, τότε η απάντηση θα είναι 8 φορές μεγαλύτερη, δηλ.  $-7.06 \text{ kJ/mol}$ .

4. Το προπάνιο σε θερμοκρασία  $285 \text{ K}$  έχει τάση ατμών  $671 \text{ kPa}$ , ενώ το βουτάνιο στην ίδια θερμοκρασία έχει τάση ατμών  $159 \text{ kPa}$ . Τα αλκάνια αυτά σχηματίζουν ιδανικό υγρό μίγμα με ολική τάση ατμών  $300 \text{ kPa}$ . α) Ποια είναι η μερική πίεση του βουτανίου στην αέρια φάση; β) Ποια είναι η σύσταση της υγρής φάσεως;

Λύση:

Ισχύει ο νόμος του Raoult, δηλ.  $P_1 = P_1^* x_1$  και  $P_2 = P_2^* x_2$ . Από τον νόμο του Dalton παίρνουμε:

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

$$x_1 = \frac{300 - 159}{671 - 159} = 0.275$$

$$P_2 = P_2^* x_2 = 159 \text{ kPa} \times (1 - 0.275) = 115 \text{ kPa}$$

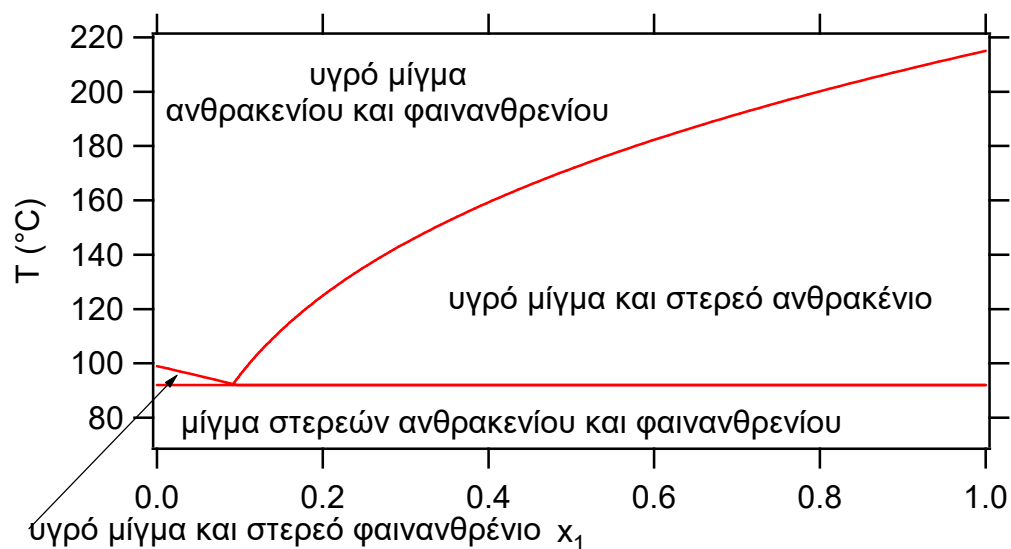
5. Το ανθρακένιο ( $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ ) έχει σημείο τήξεως  $215^\circ\text{C}$  και γραμμομοριακή ενθαλπία τήξεως  $28.83 \text{ kJ/mol}$ . Οι αντίστοιχες τιμές για το φαινανθρένιο ( $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ ) είναι  $99^\circ\text{C}$  και  $16.46 \text{ kJ/mol}$ . Σε υγρό μίγμα όπου αποβάλλεται (πηξεί) κάθε συστατικό ως καθαρή στερεή φάση (όπως σε μίγματα ανθρακενίου και φαινανθρενίου), το σημείο τήξεως του αποβαλλόμενου συστατικού δίνεται από τη σχέση

$$\frac{\Delta h_{fi}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_i} \right) = -\ln x_i, \text{ όπου } T_i \text{ είναι το σημείο τήξεως της καθαρής ουσίας } i \text{ η οποία έχει γραμμομοριακό}$$

κλάσμα  $x_i$  στην υγρή φάση και γραμμομοριακή ενθαλπία τήξεως  $\Delta h_{fi}$  ή από την απλουστευμένη σχέση της κρυσκοπίας  $T = T_1 - \frac{RT_1^2}{\Delta h_{fi}} x_2$ , η οποία προκύπτει από την προηγούμενη για  $x_2 \rightarrow 0$ . Να σχεδιάσετε

διάγραμμα σημείων τήξεως μιγμάτων των δύο υδρογονανθράκων και να σημειώσετε τις περιοχές διαφόρων φάσεων.

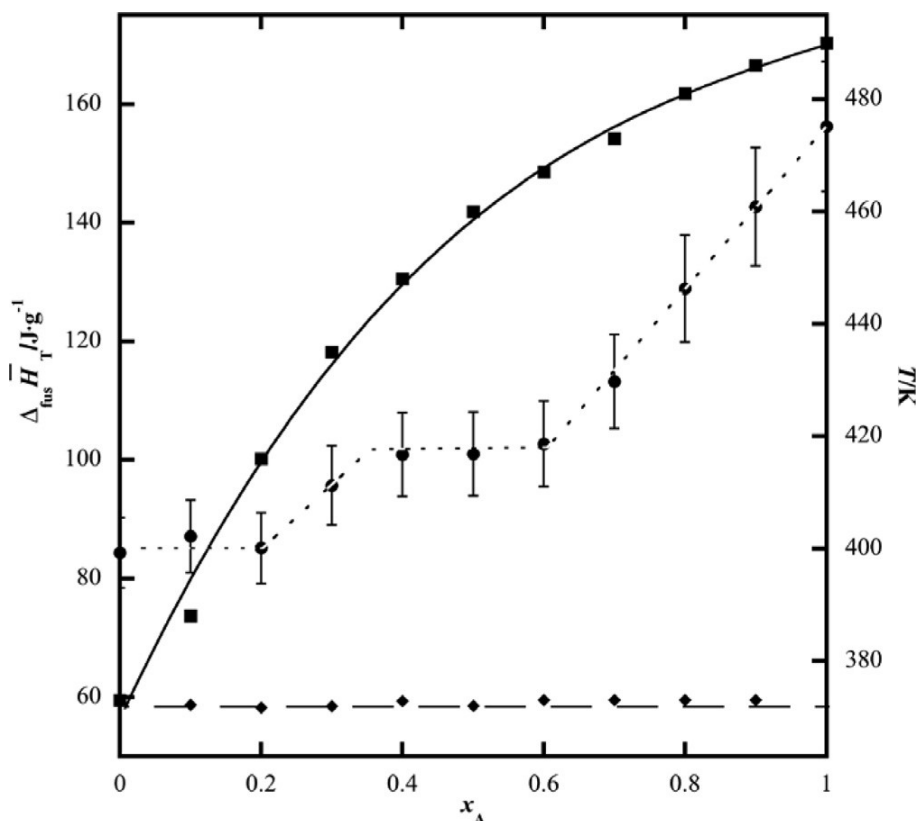
Λύση:



Το παραπάνω διάγραμμα προέκυψε αντικαθιστώντας τις τιμές των δεδομένων στην λογαριθμική σχέση μέχρι το σημείο τομής των δύο καμπυλών. Οποιοδήποτε σχήμα που θα έδειχνε σωστά τα σημεία τήξεως των καθαρών ουσιών και σύγκλιση των καμπυλών θα αποτελούσε αποδεκτή απάντηση.

Πιο ακριβείς πληροφορίες παρέχονται από το επόμενο διάγραμμα, το οποίο περιλαμβάνεται στο άρθρο James W. Rice, Jinxia Fu, Emma Sandström, Jenna C. Ditto, Eric M. Suuberg, **Thermodynamic study of (anthracene + phenanthrene) solid state mixtures**, *J. Chem. Thermodynamics* **90**, 79-86 (2015) [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2015.06.021> ]

[PDF: [http://jupiter.chem.uoa.gr/thanost/papers/papers2/JChemTherm\\_90\(2015\)79.pdf](http://jupiter.chem.uoa.gr/thanost/papers/papers2/JChemTherm_90(2015)79.pdf) ]



**Figure 1:** (Solid + liquid) phase diagram and total enthalpies of fusion ( $\Delta_{\text{fus}}H_T$ ) for the (anthracene + phenanthrene) system, based upon heating curves (diamonds), thaw curve (squares), liquidus curve (circles),  $\Delta_{\text{fus}}H_T$  with error bars representing uncertainty.  $x_A$  and  $T$  represent mole fraction of anthracene and temperature, respectively.

15/1/2019