

Τμήμα Χημείας

Μάθημα: Φυσικοχημεία Ι

Εξέταση: Περίοδος Ιανουαρίου 2020-21 (25/1/2021)

1. Οι σχέσεις $\frac{C_p}{C_v} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S}$ και $C_p - C_v = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T}$ ισχύουν για κάθε απλό θερμοδυναμικό σύστημα. Ποια είναι τα φυσικά μεγέθη που εμφανίζονται σε αυτές; Ποια από αυτά είναι εντατικές και ποια εκτατικές μεταβλητές; Μπορεί να υπάρξει σύστημα στο οποίο $\alpha < 0$ ή $C_p < C_v$; Να υπολογίσετε τις ποσότητες κ_T και α για ένα ιδανικό αέριο και από αυτά με την βοήθεια της δεύτερης σχέσεως να βρείτε την τιμή της διαφοράς $C_p - C_v$.

Λύση:

C_p : θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση, C_v : θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο, κ_T : ισόθερμος συντελεστής συμπίεστικότητας, κ_S : αδιαβατικός συντελεστής συμπίεστικότητας, T : θερμοκρασία, V : όγκος, α : συντελεστής διαστολής.

Εντατικές: T , κ_T , κ_S , α . Εκτατικές: C_p , C_v , V .

$$\text{Οι ορισμοί είναι } \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \text{ και } \kappa_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

Υπάρχουν συστήματα με αρνητικό α (π.χ. νερό στο διάστημα 0-4 °C), αλλά σε ευσταθή θερμοδυναμικά συστήματα τα V , T , κ_T είναι πάντα θετικά. Άρα δεν μπορεί να είναι $C_p < C_v$. Αν σε κάποια θερμοκρασία $\alpha = 0$ (όπως το νερό στους 4 °C), τότε $C_p = C_v$.

Η καταστατική εξίσωση ιδανικών αερίων $PV = nRT$ μας δίνει $V = \frac{nRT}{P}$, άρα

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{\frac{nRT}{P}} \frac{nR}{P} = \frac{1}{T} \text{ και } \kappa_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = - \frac{1}{\frac{nRT}{P}} \left(- \frac{nRT}{P^2} \right) = \frac{1}{P}.$$

$$\text{Τελικά: } C_p - C_v = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T} = \frac{TVT^{-2}}{P^{-1}} = \frac{PV}{T} = nR$$

2. 197 g υγρού χρυσού στο σημείο τήξεώς του (1064 °C) έρχονται σε θερμική ισορροπία με ένα κομμάτι πάγου θερμοκρασίας -20 °C νερού άγνωστης μάζας υπό ατμοσφαιρική πίεση. Να υπολογίσετε την ελάχιστη μάζα του πάγου ώστε μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας όλο το νερό να βρίσκεται σε υγρή κατάσταση. Επίσης να υπολογίσετε την μεταβολή της εντροπίας του Au. Δίνονται: γραμμομοριακές θερμοχωρητικότητες υπό σταθερή πίεση: Au 25.4 J K⁻¹ mol⁻¹, του νερού στερεού 38 J K⁻¹ mol⁻¹ και υγρού 78 J K⁻¹ mol⁻¹, γραμμομοριακές ενθαλπίες τήξεως: χρυσού 12.55 kJ mol⁻¹, νερού 6010 J mol⁻¹, γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως νερού 41 kJ mol⁻¹.

Λύση:

Εφόσον ο χρυσός είναι πιο θερμός ($T_1 = 1064$ °C) από τον πάγο ($T_2 = -20$ °C), ο χρυσός θα ψυχθεί και ο πάγος θα θερμανθεί. Ο χρυσός είναι υγρός στο σημείο τήξεως, άρα η ψύξη οδηγεί πρώτα σε πήξη και μετά σε μείωση της θερμοκρασίας. Ο πάγος είναι πιο κρύος από το σημείο τήξεώς του, άρα πρώτα θα θερμανθεί, μετά μπορεί να τακεί (ένα μέρος ή όλος), μετά μπορεί να θερμανθεί το υγρό νερό, ενδεχομένως να φτάσει στο σημείο ζέσεώς του, μετά μπορεί και να βράσει (όλος ή ένα μέρος). Η τελική κατάσταση του συστήματος εξαρτάται από τις ποσότητες των δύο επιμέρους σωμάτων, αλλά δεν τις ξέρουμε. Άρα πρέπει να συμπεράνουμε την τελική θερμοκρασία από τους περιορισμούς του προβλήματος. Η απαίτηση να παραμείνει όλο το νερό σε υγρή κατάσταση δηλώνει ότι δεν επιτρέπεται να βράσει. Όσο πιο πολύ νερό υπάρχει τόσο πιο χαμηλή θα είναι η τελική θερμοκρασία. Εφόσον ζητείται η ελάχιστη ποσότητα νερού, θα οδηγηθούμε στην υψηλότερη επιτρεπτή θερμοκρασία χωρίς να βράσει. Άρα το νερό (επομένως και ο χρυσός) θα φτάσει στο σημείο ζέσεως του νερού χωρίς να προκληθεί βρασμός. Δηλαδή η τελική θερμοκρασία $T_3 = 100$ °C.

Οι ανεξάρτητες μεταβλητές των συστημάτων είναι η πίεση και η θερμοκρασία.

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

Θεωρώντας ότι το σύνθετο σύστημα είναι θερμικά μονωμένο από το περιβάλλον και η πίεση είναι σταθερή, έχουμε διατήρηση της ενθαλπίας.

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT \text{ και } \Delta H = \Delta H_A + \Delta H_B = 0$$

Για τον χρυσό εξετάζουμε τα στάδια πήξεως και ψύξεως του στερεού:

$\Delta H_1 = -n_A \Delta h_{fA}$, όπου το αρνητικό πρόσημο οφείλεται στο ότι το στάδιο 1 έχει πήξη και η γραμμομοριακή ενθαλπία που δίνεται είναι της τήξεως. Με άλλα λόγια τήκονται $-n_A$ γραμμομόρια χρυσού στο στάδιο 1.

$$dH_{A,s} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT = C_p(\text{Au}, s) dT = n_A c_p(\text{Au}, s) dT \Rightarrow$$

$$\Delta H_2 = \int_{T_1}^{T_3} dH_{A,s} = \int_{T_1}^{T_3} n_A c_p(\text{Au}, s) dT = n_A c_p(\text{Au}, s)(T_3 - T_1)$$

Για το νερό έχουμε στο στάδιο με δείκτη 3 θέρμανση πάγου, στάδιο 4 τήξη, στάδιο 5 θέρμανση υγρού μέχρι την τελική θερμοκρασία:

$$dH_{B,s} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT = C_p(\text{H}_2\text{O}, s) dT = n_B c_p(\text{H}_2\text{O}, s) dT \Rightarrow$$

$$\Delta H_3 = \int_{T_2}^{T_{fb}} dH_{B,s} = n_B c_p(\text{H}_2\text{O}, s)(T_{fb} - T_2)$$

$$\Delta H_4 = n_B \Delta h_{fB}$$

$$\Delta H_5 = \int_{T_{fb}}^{T_3} dH_{B,l} = n_B c_p(\text{H}_2\text{O}, l)(T_3 - T_{fb})$$

Άρα συνολικά έχουμε: $\Delta H = \Delta H_A + \Delta H_B = 0 \Rightarrow$

$$-n_A \Delta h_{fA} + n_A c_p(\text{Au}, s)(T_3 - T_1) + n_B c_p(\text{H}_2\text{O}, s)(T_{fb} - T_2) + n_B \Delta h_{fB} + n_B c_p(\text{H}_2\text{O}, l)(T_3 - T_{fb}) = 0 \Rightarrow$$

$$n_B = n_A \frac{\Delta h_{fA} - n_A c_p(\text{Au}, s)(T_3 - T_1)}{c_p(\text{H}_2\text{O}, s)(T_{fb} - T_2) + \Delta h_{fB} + c_p(\text{H}_2\text{O}, l)(T_3 - T_{fb})} \Rightarrow$$

$$n_A = \frac{m_A}{M_A} = \frac{197 \text{ g}}{197 \text{ g mol}^{-1}} = 1 \text{ mol}$$

$$n_B = 1 \text{ mol} \times \frac{12550 \text{ J mol}^{-1} - 25.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (100 - 1064) \text{ K}}{38 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (0 - (-20)) \text{ K} + 6010 \text{ J mol}^{-1} + 78 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (100 - 0) \text{ K}} = 2.54 \text{ mol}$$

Άρα απαιτούνται 2.54 γραμμομόρια ή 45.8 γραμμάρια πάγου για να εκπληρωθούν οι προϋποθέσεις του προβλήματος.

Για τον υπολογισμό της μεταβολής της εντροπίας του μετάλλου, εκφράζουμε και την εντροπία ως συνάρτηση πίεσεως και θερμοκρασίας και έχουμε:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP \quad \frac{dP}{P} = 0 \Rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT = \frac{C_p}{T} dT = n_A c_p(\text{Au}, s) \frac{dT}{T} \Rightarrow$$

$$\Delta S_2 = \int_{T_1}^{T_3} dS = \int_{T_1}^{T_3} n_A c_p(\text{Au}, s) \frac{dT}{T} = n_A c_p(\text{Au}, s)(\ln T_3 - \ln T_1) = n_A c_p(\text{Au}, s) \ln \frac{T_3}{T_1} \Rightarrow$$

$$\Delta S_2 = 1 \text{ mol} \times 25.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times \ln \frac{100 + 273.15 \text{ K}}{1064 + 273.15 \text{ K}} = -32.42 \text{ J K}^{-1}$$

Το στάδιο 1 δεν έχει μεταβολή θερμοκρασίας, οπότε ο υπολογισμός της μεταβολής της εντροπίας γίνεται με βάση τον ορισμό της εντροπίας:

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T} \Rightarrow \Delta S_1 = \frac{\Delta H_1}{T_1} = -\frac{n_A \Delta h_{fA}}{T_1} \Rightarrow \Delta S_1 = -\frac{1 \text{ mol} \times 12550 \text{ J mol}^{-1}}{(1064 + 273.15) \text{ K}} = -9.39 \text{ J K}^{-1}$$

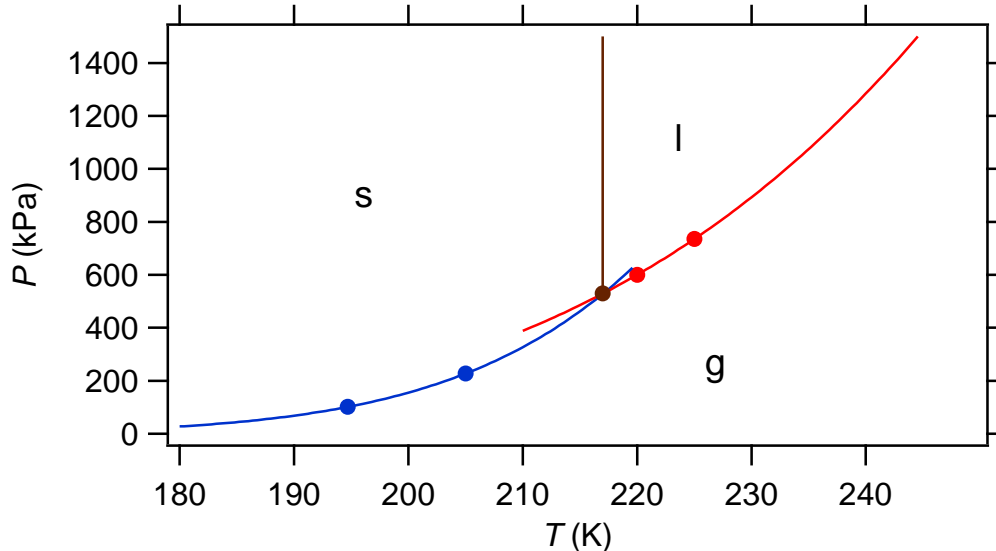
Συνεπώς, η ολική μεταβολή της εντροπίας του χρυσού είναι

$$\Delta S_A = \Delta S_1 + \Delta S_2 = (-9.39 - 32.42) \text{ J K}^{-1} = -41.8 \text{ J K}^{-1}$$

Αξιίζει να επισημάνουμε ότι η γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα του χρυσού είναι πολύ κοντά στην τιμή $3R$, όπως για τα περισσότερα μέταλλα.

3. Η τάση ατμών του ξηρού πάγου σε θερμοκρασία 194.7 K είναι 101.3 kPa και σε 205 K είναι 227.1 kPa. Η τάση ατμών του υγρού διοξειδίου του άνθρακα σε θερμοκρασία 220 K είναι 600 kPa και σε 225 K είναι 735 kPa. Να σχεδιάσετε πρόχειρο διάγραμμα φάσεων στο οποίο να δηλώνονται αυτά τα δεδομένα και προσδιορίζονται οι περιοχές των φάσεων που προκύπτουν. Να υπολογίσετε τις γραμμομοριακές ενθαλπίες εξατμίσεως και εξαχνώσεως του CO₂ και την θερμοκρασία και την πίεση όπου συνυπάρχουν στερεή, υγρή και αέρια φάση.

Λύση:



Μπορούμε να υπολογίσουμε τις γραμμομοριακές ενθαλπίες εξατμίσεως και εξαχνώσεως από την εξίσωση Clausius-Clapeyron:

$$\frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} = -\frac{\Delta h}{R} \Rightarrow \frac{\Delta \ln P}{\Delta \frac{1}{T}} \approx -\frac{\Delta h}{R}$$

$$\Rightarrow \Delta h_{\text{subl}} = -R \frac{\ln \frac{P_{s2}}{P_{s1}}}{\frac{1}{T_{s2}} - \frac{1}{T_{s1}}} = -8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times \frac{\ln \frac{227.1 \text{ kPa}}{101.3 \text{ kPa}}}{\frac{1}{205 \text{ K}} - \frac{1}{194.7 \text{ K}}} = 26.01 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta h_{\text{vap}} = -R \frac{\ln \frac{P_{l2}}{P_{l1}}}{\frac{1}{T_{l2}} - \frac{1}{T_{l1}}} = -8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times \frac{\ln \frac{735 \text{ kPa}}{600 \text{ kPa}}}{\frac{1}{225 \text{ K}} - \frac{1}{220 \text{ K}}} = 16.70 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Οι συντεταγμένες του τριπλού σημείου βρίσκονται από την τομή των δύο καμπυλών τάσεων ατμών. Οι καμπύλες έχουν εξίσωση της μορφής της ολοκληρωμένης Clausius-Clapeyron:

$$\frac{\ln \frac{P}{P_1}}{\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1}} = -\frac{\Delta h}{R} \Rightarrow \ln \frac{P}{P_1} = -\frac{\Delta h}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) \text{ στην γενική της μορφή και ειδικότερα σε κάθε ισορροπία φάσεως:}$$

$$\ln \frac{P_s}{P_{s1}} = -\frac{\Delta h_{\text{subl}}}{R} \left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_{s1}} \right) \text{ και } \ln \frac{P_l}{P_{l1}} = -\frac{\Delta h_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_l} - \frac{1}{T_{l1}} \right).$$

Στο τριπλό σημείο οι τάσεις ατμών των δύο φάσεων είναι ίσες και οι θερμοκρασίες τους επίσης ίσες.

$$\ln P_s = \ln P_{s1} - \frac{\Delta h_{\text{subl}}}{R} \left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_{s1}} \right) \text{ και } \ln P_l = \ln P_{l1} - \frac{\Delta h_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_l} - \frac{1}{T_{l1}} \right).$$

Απαλείφουμε τις ίσες πιέσεις και λύνουμε ως προς την θερμοκρασία του τριπλού σημείου.

$$\ln P_{s1} - \frac{\Delta h_{\text{subl}}}{R} \left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_{s1}} \right) = \ln P_{l1} - \frac{\Delta h_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_{l1}} \right) \Rightarrow$$

$$\ln P_{s1} - \frac{\Delta h_{\text{subl}}}{R} \left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_{s1}} \right) = \ln P_{11} - \frac{\Delta h_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_{11}} \right) \Rightarrow \frac{1}{T_3} \frac{\Delta h_{\text{subl}} - \Delta h_{\text{vap}}}{R} = \ln P_{s1} - \ln P_{11} + \frac{\Delta h_{\text{vap}}}{RT_{11}} - \frac{\Delta h_{\text{subl}}}{RT_{s1}} \Rightarrow$$

$$T_3 = \frac{\Delta h_{\text{subl}} - \Delta h_{\text{vap}}}{R \ln \frac{P_{s1}}{P_{11}} + \frac{\Delta h_{\text{vap}}}{T_{11}} - \frac{\Delta h_{\text{subl}}}{T_{s1}}} = \frac{(26.01 - 16.70) \text{ kJ mol}^{-1}}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times \ln \frac{101.3}{600} + \frac{26010 \text{ J mol}^{-1}}{194.7 \text{ K}} - \frac{16700 \text{ J mol}^{-1}}{220 \text{ K}}} = 217 \text{ K}$$

Η πίεση του τριπλού σημείου υπολογίζεται με οποιαδήποτε από τις δύο σχέσεις:

$$\ln P_3 = \ln P_{s1} - \frac{\Delta h_{\text{subl}}}{R} \left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_{s1}} \right) \Rightarrow P_3 = P_{s1} e^{-\frac{\Delta h_{\text{subl}}}{R} \left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_{s1}} \right)} \Rightarrow$$

$$P_3 = 101.3 \text{ kPa} \times e^{-\frac{26010 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left(\frac{1}{217 \text{ K}} - \frac{1}{194.7 \text{ K}} \right)} = 528 \text{ kPa}$$

4. Το διάγραμμα παριστάνει τις μερικές πιέσεις και την ολική πίεση μιγμάτων διθειάνθρακα και ακετόνης σε σταθερή θερμοκρασία συναρτήσει του γραμμομοριακού κλάσματος του διθειάνθρακα στην υγρή φάση. Αν παρατηρείτε αποκλίσεις από τον νόμο του Raoult, να προσδιορίσετε αν αυτές είναι θετικές ή αρνητικές και να εκτιμήσετε την τιμή της σταθεράς Henry για τον διθειάνθρακα. Να γράψετε σε ποια κατάσταση βρίσκεται το σύστημα που περιγράφεται από το σημείο A, σε ποια στο B και σε ποια στο Γ.

Λύση:

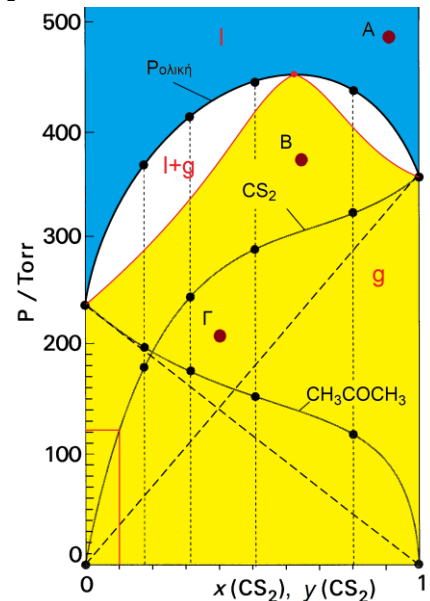
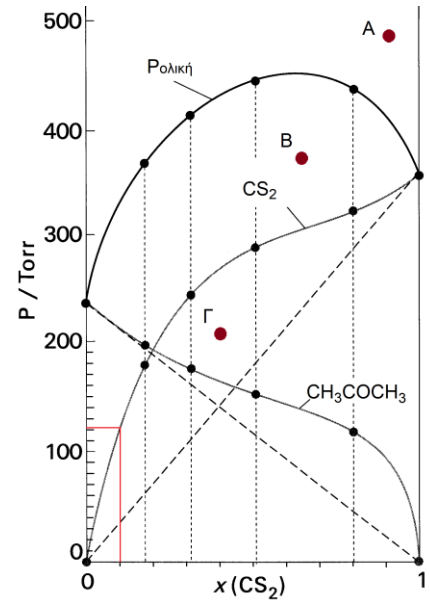
Αν τα μίγματα ακετόνης και διθειάνθρακα ήταν ιδανικά (δηλ. αν ίσχυε ο νόμος του Ραούλ), οι μερικές πιέσεις των δύο συστατικών των μιγμάτων θα ακολουθούσαν τις διακεκομμένες γραμμές. Οι συνεχείς καμπύλες δείχνουν τις πειραματικές τιμές των μερικών πιέσεων και αποκλίνουν προς τα πάνω. Συνεπώς μιλούμε για θετικές αποκλίσεις από την ιδανική συμπεριφορά.

Η σταθερά Χένρυ ενός συστατικού είναι ο συντελεστής αναλογίας μεταξύ της μερικής πίεσως και του αντίστοιχου γραμμομοριακού κλάσματος στην υγρή φάση για πολύ μικρές συγκεντρώσεις του συστατικού:

$$P_2 = K_2 x_2 \Rightarrow K_2 = \frac{P_2}{x_2}. \text{ Μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε οποιοδήποτε σημείο κοντά στο 0 του οριζόντιου}$$

άξονα. Για το σημειωμένο έχουμε $P_2 = 120 \text{ torr}$ και $x_2 = 0.1$. Συνεπώς, $K_2 = 1200 \text{ torr}$.

Το σημείο A παριστάνει μια κατάσταση του μίγματος με πίεση μεγαλύτερη από την τάση ατμών του μίγματος, άρα είναι στην υγρή φάση. Το σημείο Γ είναι σε πίεση μικρότερη από την τάση ατμών μίγματος σε οποιαδήποτε σύσταση, άρα είναι στην αέρια φάση. Το σημείο B πιθανότητα να είναι όμοιο με το Γ, αλλά πρέπει να σκεφτούμε ότι μας χρειάζεται η πλήρης εικόνα του διαγράμματος με την τάση ατμών των μιγμάτων συναρτήσει της συστάσεως της αέριας φάσεως. Αυτό που είναι βέβαιο είναι ότι εφόσον η ολική πίεση παρουσιάζει μέγιστο σε $x_2 = 0.6$, αυτό θα παριστάνει αζεοτροπικό σύστημα, δηλ. η καμπύλη ολικής πίεσως συναρτήσει της συστάσεως της αέριας φάσεως θα περνά από το ίδιο σημείο. Το σημείο B έχει περίπου την ίδια σύσταση, άρα είναι πολύ απίθανο να βρίσκεται μεταξύ των καμπυλών και να περιγράφει σύστημα με ισορροπία φάσεων.



5. Το σχήμα δείχνει τις καμπύλες ισορροπίας μιγμάτων που οριοθετούν τις στερεές και υγρές φάσεις των ουσιών A και B. Πώς χαρακτηρίζεται το σημείο e ; Στην θερμοκρασία T_3 τι δηλώνουν τα σημεία b_3 και c_3 ; Σε ένα μίγμα που βρίσκεται αρχικά στην θερμοκρασία T_1 με $x_B = a_1$, τι θα συμβεί στην θερμοκρασία T_2 ; Τι παριστάνει το σημείο a_3 ;

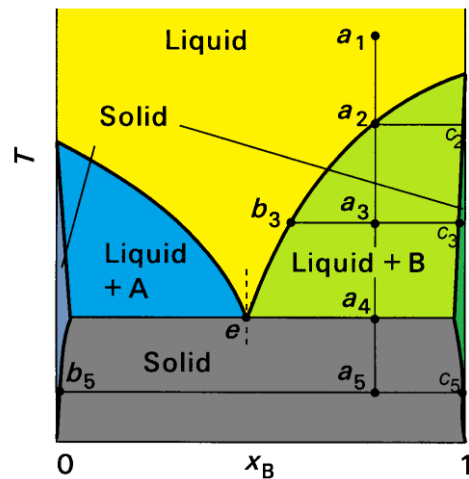
Λύση:

Το σημείο e είναι το ευτηκτικό σημείο.

Τα γραμμομοριακά κλάσματα b_3 και c_3 είναι οι συστάσεις της υγρής και της στερεής (πλούσια στο συστατικό A) οι οποίες βρίσκονται σε ισορροπία στην θερμοκρασία T_3 .

Το υγρό μίγμα με $x_B = a_1$ αρχίζει να στερεοποιείται όταν φτάσει στην θερμοκρασία T_2 . Το στερεό που αποβάλλεται έχει σύσταση $x_B = c_2$, ενώ το υγρό έχει σύσταση $x_B = a_2 = a_1$.

Το σημείο a_3 δηλώνει την μέση σύσταση του υγρού και του στερεού που έχει προκύψει από το υγρό μίγμα με $x_B = a_1$. Οι δύο φάσεις που είναι σε ισορροπία στην θερμοκρασία T_3 έχουν σύσταση $x_B = b_3$ και $x_B = c_3$.



Χρήσιμες σχέσεις:

$R = 8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} = 760 \text{ torr}$, $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$, $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2}$, $1 \text{ J} = 1 \text{ N m}$, $1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3$, $g = 9.8 \text{ m s}^{-2}$.

Ατομικές μάζες σε g/mol: H: 1.00794, B: 10.81, 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, Zn: 65.39, Br: 79.904, Rb: 85.4678, Ag: 107.8682, I: 126.9045, W: 183.85, Au: 196.96655, Hg: 200.599, Pb: 207.2

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

Υπενθύμιση: $\frac{1}{a} - \frac{1}{b} \neq \frac{1}{a-b}$, $\frac{1}{a} = \frac{1}{b} + \frac{1}{c} \Rightarrow a = b + c$

26/1/2021