

Τμήμα Χημείας

Μάθημα: Φυσικοχημεία Ι

Εξέταση: Περίοδος Σεπτεμβρίου 2020-21 (8/9/2021)

1. Ιδανικό αέριο έχει όγκο V_1 , πίεση P_1 , θερμοκρασία T_1 , θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο C_V και υποβάλλεται σε ισόχωρη αντιστρεπτή διεργασία μέχρι πίεση P_2 . Να υπολογίσετε το έργο και την θερμότητα που δέχεται το αέριο. Τα αποτελέσματα να εκφράζονται συναρτήσει των ποσοτήτων που δίνονται.

Λύση:

Το έργο υπολογίζεται σύμφωνα με τον ορισμό του $dW = -P_{ext}dV$. Εφόσον η διεργασία πραγματοποιείται αντιστρεπτά, $P_{ext} = P_{αεριο} \equiv P$. Επιπλέον, όμως, στην ισόχωρη μεταβολή, ο όγκος παραμένει σταθερός, δηλ.

$$dV = 0, \text{ οπότε } dW = 0 \Rightarrow W = \int_1^2 dW = 0.$$

Η θερμότητα μπορεί να υπολογισθεί από τον πρώτο νόμο της Θερμοδυναμικής: $dU = dq + dW$.

Γενικά, η εσωτερική ενέργεια μπορεί να εκφραστεί συναρτήσει δύο μεταβλητών κλειστού συστήματος, π.χ.

θερμοκρασίας και όγκου. Τότε, $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$. Σε ιδανικό αέριο η εσωτερική ενέργεια

εξαρτάται μόνο από την θερμοκρασία, δηλ. $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$.

$$\text{Οπότε } dU = C_V dT \Rightarrow \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} dU = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V(T_2 - T_1)$$

Από την καταστατική εξίσωση ιδανικών αερίων έχουμε $PV = nRT \Rightarrow \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \Rightarrow T_2 = T_1 \frac{P_2}{P_1}$.

$$dq = dU - dW = dU \Rightarrow q = \Delta U = C_V(T_2 - T_1) = C_V \left(T_1 \frac{P_2}{P_1} - T_1 \right) = C_V T_1 \left(\frac{P_2}{P_1} - 1 \right)$$

2. Να υπολογίσετε την παράγωγο $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ για αέριο που υπακούει στην καταστατική εξίσωση Berthelot:

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{TV^2}, \text{ όπου } a \text{ και } b \text{ παράμετροι που εξαρτώνται από το αέριο.}$$

Λύση:

Η παράγωγος που ζητείται μας καθοδηγεί να εκφράσουμε την εσωτερική ενέργεια και όποιο άλλο μέγεθος χρειαστούμε συναρτήσει των μεταβλητών θερμοκρασίας και όγκου. Η θεμελιώδης εξίσωση σε ενεργειακή μορφή είναι $dU = TdS - PdV$. Για να απαλείψουμε την εντροπία από την σχέση γράφουμε το διαφορικό

της συναρτήσει των ίδιων μεταβλητών $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$. Τότε η θεμελιώδης εξίσωση

γράφεται ως

$$dU = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \right] - PdV = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P \right] dV \Rightarrow$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P$$

Για να απαλείψουμε την παράγωγο της εντροπίας χρησιμοποιούμε κατάλληλη σχέση Maxwell. Βλέπουμε

ότι η θεμελιώδης εξίσωση $dF = -SdT - PdV$ βάσει του κριτηρίου Euler δίνει την $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$.

Παραγωγίζουμε την καταστατική εξίσωση που μας δίνεται:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left[\frac{\partial \left(\frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{TV^2} \right)}{\partial T} \right]_V = \frac{nR}{V-nb} + \frac{an^2}{T^2V^2}.$$

Προχωρούμε σε αντικαταστάσεις:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = T \left(\frac{nR}{V-nb} + \frac{an^2}{T^2V^2} \right) - \left(\frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{TV^2} \right) = 2 \frac{an^2}{TV^2}$$

3. Πόσα mol πάγου νερού θερμοκρασίας -2°C υπό ατμοσφαιρική πίεση απαιτούνται για να κατεβάσουν την θερμοκρασία 9 mol νερού από 27°C σε 15°C ; Να υπολογίσετε την μεταβολή της εντροπίας του πάγου. Δίνονται: γραμμομοριακές θερμοχωρητικότητες υπό σταθερή πίεση: του νερού στερεού $38 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ και υγρού $78 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, γραμμομοριακή ενθαλπία τήξεως: 6010 J mol^{-1} .

Λύση:

Η διεργασία γίνεται υπό σταθερή εξωτερική πίεση και χωρίς ανταλλαγή θερμότητας με το περιβάλλον, αλλά μόνο μεταξύ των δύο τμημάτων του σύνθετου συστήματος. Υπό αυτές τις συνθήκες διατηρείται η ενθαλπία, αλλά η διεργασία είναι μη αντιστρεπτή και η συνολική εντροπία θα αυξηθεί.

Από την διατήρηση της ενθαλπίας θα υπολογίσουμε την ποσότητα του πάγου και μετά θα υπολογίσουμε την μεταβολή της εντροπίας του. Ο πάγος (ποσότητας n_1) θερμαίνεται από T_1 μέχρι το σημείο τήξεώς του T_f (στάδιο 1), τήκεται (στάδιο 2) και θερμαίνεται περισσότερο μέχρι την τελική θερμοκρασία T (στάδιο 3). Το αρχικά υγρό νερό (ποσότητας n_2) υφίσταται ψύξη ξεκινώντας από T_2 (στάδιο 4). Υπολογίζουμε τις μεταβολές ενθαλπίας για κάθε ένα από αυτά τα 4 στάδια και τα προσθέτουμε για να υπολογίσουμε την συνολική μεταβολή της ενθαλπίας που πρέπει να είναι 0.

Για στάδια με μεταβολή θερμοκρασίας έχουμε $dH = C_p dT$, ενώ για την αλλαγή φάσεως $\Delta H_2 = n_1 \Delta h_f$.

$$\Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_f} n_1 c_p(s) dT = n_1 c_p(s) (T_f - T_1)$$

$$\Delta H_3 = \int_{T_f}^T n_1 c_p(l) dT = n_1 c_p(l) (T - T_f)$$

$$\Delta H_4 = \int_{T_2}^T n_2 c_p(l) dT = n_2 c_p(l) (T - T_2)$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = 0 \Rightarrow n_1 c_p(s) (T_f - T_1) + n_1 \Delta h_f + n_1 c_p(l) (T - T_f) + n_2 c_p(l) (T - T_2) \Rightarrow$$

$$n_1 = -n_2 \frac{c_p(l) (T - T_2)}{c_p(s) (T_f - T_1) + \Delta h_f + c_p(l) (T - T_f)} \Rightarrow$$

$$n_1 = -9 \text{ mol} \frac{78 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} (15 + 273 - (27 + 273)) \text{ K}}{38 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} (273 - (-2 + 273)) \text{ K} + 6010 \text{ J mol}^{-1} + 78 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} (15 + 273 - 273) \text{ K}} \Rightarrow$$

$$n_1 = -9 \text{ mol} \frac{-936}{38 \times 2 + 6010 + 78 \times 15} = \frac{8424}{76 + 6010 + 1170} = \frac{8424}{7256} = 1.16 \text{ mol}$$

Ο υπολογισμός της μεταβολής της εντροπίας του πάγου περιλαμβάνει 3 από τα παραπάνω 4 στάδια.

Για στάδια με μεταβολή θερμοκρασίας έχουμε $dS = \frac{C_p}{T} dT$, ενώ για την αλλαγή φάσεως $\Delta S_2 = \frac{n_1 \Delta h_f}{T_f}$.

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_f} \frac{n_1 c_p(s)}{T} dT = n_1 c_p(s) (\ln T_f - \ln T_1) = n_1 c_p(s) \ln \frac{T_f}{T_1}$$

$$\Delta S_3 = \int_{T_f}^T \frac{n_1 c_p(l)}{T} dT = n_1 c_p(l) (\ln T - \ln T_f) = n_1 c_p(l) \ln \frac{T}{T_f}$$

$$\Delta S_{\text{πυγνω}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = n_1 c_p(s) \ln \frac{T_f}{T_1} + \frac{n_1 \Delta h_f}{T_f} + n_1 c_p(l) \ln \frac{T}{T_f} = n_1 \left(c_p(s) \ln \frac{T_f}{T_1} + \frac{\Delta h_f}{T_f} + c_p(l) \ln \frac{T}{T_f} \right) \Rightarrow$$

$$\Delta S_{\text{πυγνω}} = 1.16 \text{ mol} \left(38 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \ln \frac{273 \text{ K}}{(-2 + 273) \text{ K}} + \frac{6010 \text{ J mol}^{-1}}{273 \text{ K}} + 78 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \ln \frac{15 + 273}{273} \right) \Rightarrow$$

$$\Delta S_{\text{πυγνω}} = 1.16 \times \left(38 \times \ln \frac{273}{271} + \frac{6010}{273} + 78 \times \ln \frac{288}{273} \right) \text{ JK}^{-1} = 1.16 \times (0.2794 + 22.01465 + 4.172) \text{ J K}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{πυγνω}} = 30.7 \text{ J K}^{-1}$$

4. Η τάση ατμών του στερεού διοξειδίου του άνθρακα δίνεται από την σχέση $\log \frac{P}{1 \text{ bar}} = A - \frac{B}{T + C}$, όπου $A = 6.8123$, $B = 1301.68 \text{ K}$, $C = -3.49 \text{ K}$. Να υπολογίσετε την γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως του CO_2 στο κανονικό σημείο εξαχνώσεως.

Λύση:

Για να βρούμε το κανονικό σημείο εξαχνώσεως πρέπει να υπολογίσουμε την θερμοκρασία στην οποία η τάση ατμών του ξηρού πάγου είναι $1 \text{ atm} = 1.01325 \text{ bar}$.

$$\log \frac{P}{1 \text{ bar}} = A - \frac{B}{T + C} \Rightarrow \frac{B}{T + C} = A - \log \frac{P}{1 \text{ bar}} \Rightarrow T + C = \frac{B}{A - \log \frac{P}{1 \text{ bar}}} \Rightarrow T = \frac{B}{A - \log \frac{P}{1 \text{ bar}}} - C \Rightarrow$$

$$T = \frac{1301.68 \text{ K}}{6.8123 - \log \frac{1.01325 \text{ bar}}{1 \text{ bar}}} - (-3.49 \text{ K}) = \left(\frac{1301.68}{6.8123 - 0.0057} + 3.49 \right) \text{ K} = \left(\frac{1301.68}{6.8066} + 3.49 \right) \text{ K} \Rightarrow$$

$$T_{\text{subk}} = 194.73 \text{ K}$$

Από την εξίσωση Clausius-Clapeyron έχουμε: $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h_{\text{subl}}}{RT^2} \Rightarrow \Delta h_{\text{subl}} = RT^2 \frac{dP}{dT}$

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{d(\ln 10 \log P)}{dT} = \ln 10 \frac{d}{dT} \log P = \ln 10 \frac{d}{dT} \left(A - \frac{B}{T + C} + \log(1 \text{ bar}) \right) = \ln 10 \frac{B}{(T + C)^2}$$

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

$$\Delta h_{\text{subl}} = 2.3026 \times 8.134 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 1301.68 \text{ K} \times \left(\frac{194.73}{194.73 - 3.49} \right)^2 = 24919 \times 1.0368 \text{ kJ mol}^{-1} = 25.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

5. Οι ενώσεις A και B σχηματίζουν ιδανικό μίγμα. Οι τάσεις ατμών των καθαρών υγρών σε 327 K είναι 8 kPa της A και 18 kPa της B. Να υπολογίσετε την τάση ατμών του μίγματος το οποίο έχει σύσταση ως προς το συστατικό A στην μία φάση ίση με την σύσταση της άλλης φάσεως ως προς το άλλο συστατικό, δηλ. $x_A = y_B$. Να σχεδιάσετε πρόχειρο διάγραμμα που να επιβεβαιώνει το αριθμητικό αποτέλεσμα.

Λύση:

Στα ιδανικά μίγματα ισχύει ο νόμος του Raoult για κάθε συστατικό, δηλ. $P_i = P_i^* x_i$

Η ολική πίεση του μίγματος είναι $P = P_A + P_B = P_A^* x_A + P_B^* x_B = P_A^* x_A + P_B^* (1 - x_A) = (P_A^* - P_B^*) x_A + P_B^*$

Τότε $y_B = \frac{P_B}{P} = \frac{P_B^* (1 - x_A)}{(P_A^* - P_B^*) x_A + P_B^*}$. Εδώ $x_A = y_B$, οπότε:

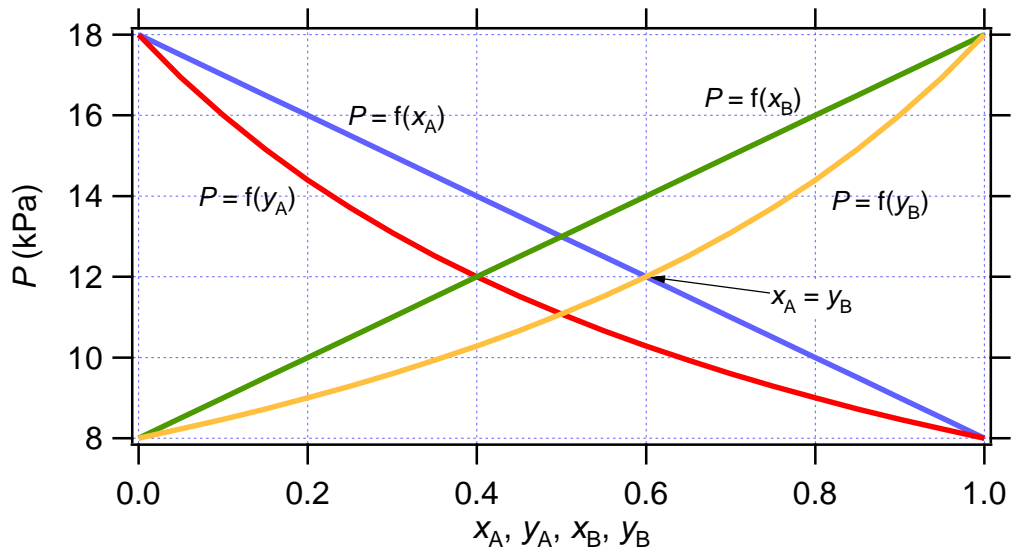
$$x_A = \frac{P_B^* (1 - x_A)}{(P_A^* - P_B^*) x_A + P_B^*} \Rightarrow (P_A^* - P_B^*) x_A^2 + P_B^* x_A - P_B^* (1 - x_A) = 0 \Rightarrow$$

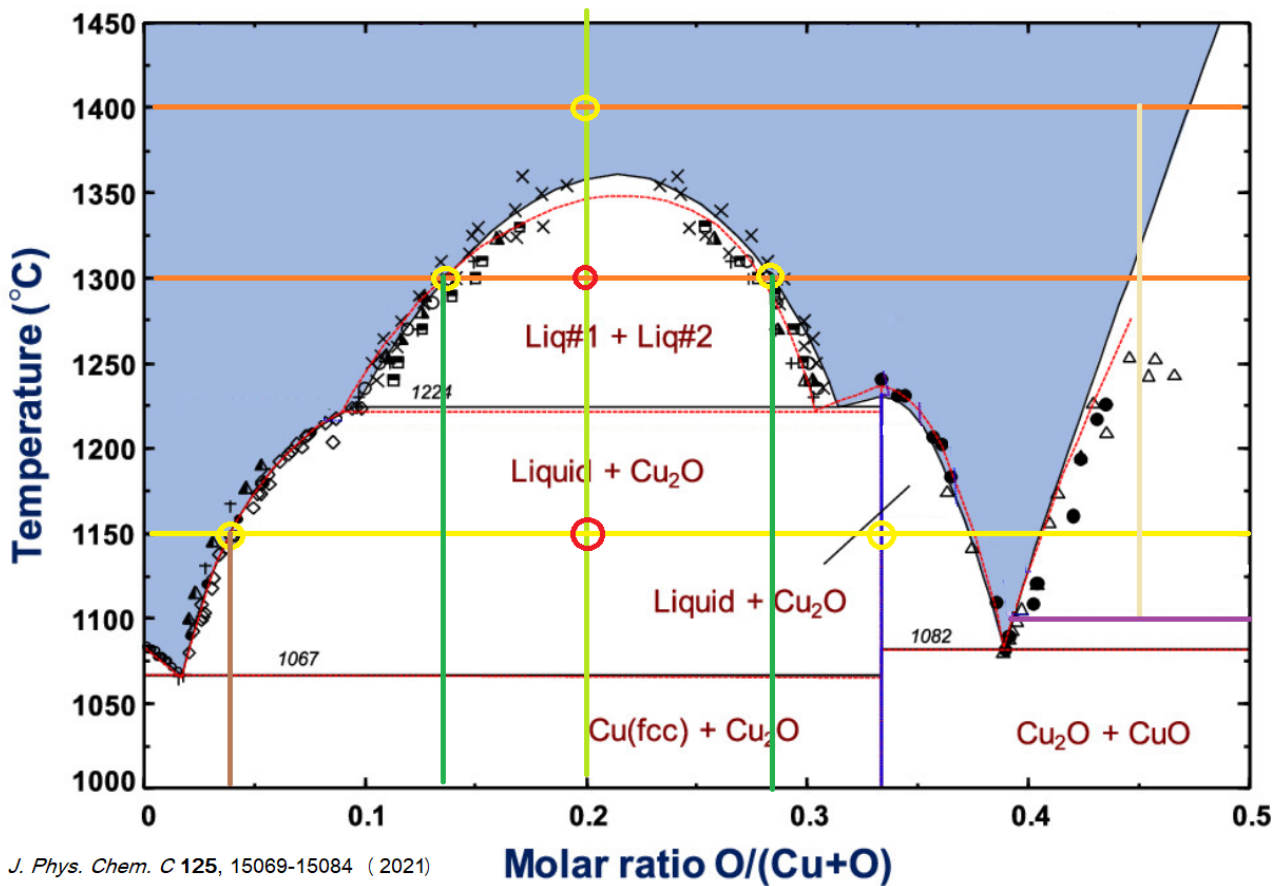
$$(P_A^* - P_B^*) x_A^2 + 2P_B^* x_A - P_B^* = 0 \Rightarrow x_A = \frac{-P_B^* + \sqrt{P_B^{*2} + (P_A^* - P_B^*) P_B^*}}{P_A^* - P_B^*} = \frac{-P_B^* + \sqrt{P_A^* P_B^*}}{P_A^* - P_B^*} \Rightarrow$$

$$x_A = \frac{-18 + \sqrt{8 \times 18}}{9 - 18} = \frac{-18 + 12}{-9} = 0.6$$

Υπολογίζουμε τώρα την ολική πίεση από την δεύτερη σχέση:

$$P = (8 - 18) \text{ kPa} \times 0.6 + 18 \text{ kPa} = 12 \text{ kPa}$$





6. *J. Phys. Chem. C* 125, 15069-15084 (2021)
- Δίνεται το διάγραμμα φάσεων οξειδίων του χαλκού σε υγρές και σε στερεές φάσεις υπό πίεση 1 atm συναρτήσεως του γραμμομοριακού κλάσματος του οξυγόνου. [Τα διάφορα μικρά σύμβολα, όπως κύκλοι, τρίγωνα ή x, είναι πειραματικές μετρήσεις για την κατασκευή του διαγράμματος.] Με βάση το διάγραμμα φάσεων να απαντήσετε στα ακόλουθα ερωτήματα
- α) Ποιο είναι το κανονικό σημείο τήξεως του χαλκού; β) Να επιβεβαιώσετε από το διάγραμμα ότι η χημική ένωση που δηλώνεται από την κατακόρυφη μπλε γραμμή έχει χημικό τύπο Cu_2O . γ) Υγρό μίγμα με $x_{\text{O}} = 0.05$ σε ποια θερμοκρασία γίνεται όλο στερεό; δ) Πόσα ευθηκτικά σημεία αναγνωρίζετε στο διάγραμμα και συντεταγμένες έχουν αυτά; ε) Ένα σύστημα που βρίσκεται στις συντεταγμένες $x_{\text{O}} = 0.2$ και $T = 1400 \text{ }^\circ\text{C}$ από ποιες φάσεις αποτελείται και σε τι αναλογίες; ζ) Το ίδιο ερώτημα για τις συντεταγμένες $x_{\text{O}} = 0.2$ και $T = 1300 \text{ }^\circ\text{C}$ και η) $x_{\text{O}} = 0.2$ και $T = 1150 \text{ }^\circ\text{C}$. θ) Να σχεδιάσετε προσεγγιστικό διάγραμμα ψύξεως για την ψύξη συστήματος με $x_{\text{O}} = 0.45$ από $T = 1400 \text{ }^\circ\text{C}$ μέχρι $T = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$.

Λύση:

α) $1084 \text{ }^\circ\text{C}$

β) Εφόσον $x_{\text{O}} = 0.333 = 1/3$ $x_{\text{O}} = \frac{1}{3} = \frac{n_{\text{O}}}{n_{\text{O}} + n_{\text{Cu}}} \Rightarrow 3n_{\text{O}} = n_{\text{O}} + n_{\text{Cu}} \Rightarrow n_{\text{Cu}} = 2n_{\text{O}}$ δηλ. υπάρχει διπλάσιος

αριθμός γραμμοατόμων χαλκού σε σχέση με του οξυγόνου. Επομένως ο χημικός τύπος της ενώσεως είναι Cu_2O .

γ) Το τήγμα αυτό θα αρχίσει να πηζει στους $1170 \text{ }^\circ\text{C}$ και το υγρό θα ακολουθήσει την καμπύλη μέχρι το ευθηκτικό σημείο σε θερμοκρασία $1067 \text{ }^\circ\text{C}$.

δ) Υπάρχουν 3 ευθηκτικά σημεία με συντεταγμένες $(0.02, 1067 \text{ }^\circ\text{C})$, $(0.315, 1224 \text{ }^\circ\text{C})$, $(0.39, 1082 \text{ }^\circ\text{C})$

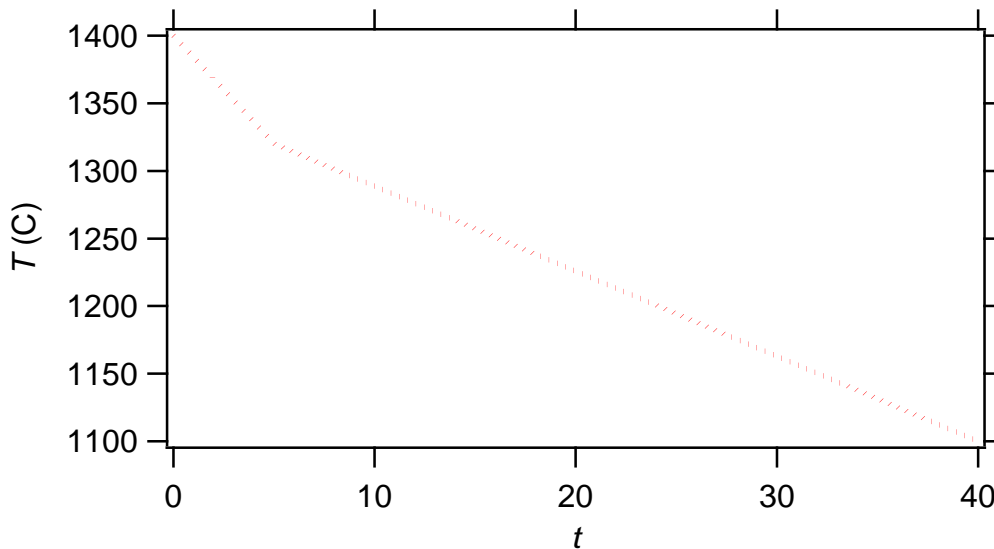
ε) Το σύστημα είναι σε μια υγρή φάση.

ζ) Το σύστημα είναι σε δύο υγρές φάσεις (Liq#1 και Liq#2) με συστάσεις 0.04 και 0.333. Από τον κανόνα του μοχλού έχουμε ποσότητες αντιστρόφως ανάλογες από την απόσταση της μέση συστάσεως από τις

συστάσεις των δύο φάσεων: $\frac{n_1}{n_2} = \frac{x_2 - z}{z - x_1} = \frac{0.28 - 0.2}{0.2 - 0.13} = \frac{0.08}{0.07} = 1.14$

η) Το σύστημα είναι σε δύο φάσεις (Liq#1 και στερεή Cu_2O) με συστάσεις 0.13 και 0.28. Από τον κανόνα του μοχλού έχουμε ποσότητες αντιστρόφως ανάλογες από την απόσταση της μέση συστάσεως από τις συστάσεις των δύο φάσεων: $\frac{n_1}{n_{\text{Cu}_2\text{O}}} = \frac{x_{\text{Cu}_2\text{O}} - z}{z - x_1} = \frac{0.33 - 0.2}{0.2 - 0.04} = \frac{0.13}{0.16} = 0.83$

θ) Το διάγραμμα πρέπει να έχει 2 τμήματα: το πρώτο με μεγάλη αρνητική κλίση όπου έχουμε ψύξη του υγρού και ένα δεύτερο με μικρότερη αρνητική κλίση όπου στερεοποιείται σταδιακά το υγρό με παράλληλη αλλαγή συστάσεως του υγρού και μείωση του σημείου πήξεως. Η αλλαγή κλίσεως θα εμφανίζεται γύρω στους 1320°C .



Χρήσιμες σχέσεις:

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

Οδηγίες: Να φαίνονται οι αντικαταστάσεις αριθμητικών τιμών στις συμβολικές παραστάσεις και να κάνετε σταδιακή εκτέλεση των πράξεων (απευθείας καταγραφή του τελικού αριθμητικού αποτελέσματος δεν θα γίνει δεκτή). Οι τιμές όλων των μεγεθών να γράφονται με τις μονάδες τους σε όλα τα στάδια των πράξεων.

8,13/9/2021