

Τμήμα Χημείας

Μάθημα: Φυσικοχημεία I

Εξέταση: Περίοδος Σεπτεμβρίου 2023-24 (20/9/2024)

1. Δίνεται η θεμελιώδης εξίσωση θερμοδυναμικού συστήματος ενός συστατικού: $U = AS^{\frac{5}{2}}V^{-\frac{1}{2}}n^{-1}$, όπου A κατάλληλη σταθερά. Να βρείτε τις εκφράσεις για τα ακόλουθα μεγέθη: θερμοκρασία, θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο, πίεση, ενθαλπία.

Λύση:

Η θεμελιώδης εξίσωση για την εσωτερική ενέργεια σε διαφορική μορφή είναι $dU = TdS - PdV + \mu dn$ που συγκρινόμενη με την $U = U(S, V, n) \Rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} dn$ δηλώνει ότι

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

Επιπλέον, έχουμε τους ορισμούς $C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ και $H = U - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} V = U + PV$.

Εκτελούμε τις απαιτούμενες πράξεις:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} = \frac{5}{2} AS^{\frac{3}{2}} V^{-\frac{1}{2}} n^{-1} \text{ και } \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,n} = \frac{5 \cdot 3}{2 \cdot 2} AS^{\frac{1}{2}} V^{-\frac{1}{2}} n^{-1}. \text{ Συνεπώς}$$

$$C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \frac{5}{2} AS^{\frac{3}{2}} V^{-\frac{1}{2}} n^{-1} = \frac{2}{3} S \text{ και } P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} = \frac{1}{2} AS^{\frac{5}{2}} V^{-\frac{3}{2}} n^{-1}$$

$$H = U + PV = S^{\frac{5}{2}} V^{-\frac{1}{2}} n^{-1} + \frac{1}{2} AS^{\frac{5}{2}} V^{-\frac{3}{2}} n^{-1} V = \frac{3}{2} AS^{\frac{5}{2}} V^{-\frac{1}{2}} n^{-1} = \frac{3}{2} U$$

2. Ένα κομμάτι γαλλίου μάζας 13.94 g και θερμοκρασίας 15 °C τοποθετείται μέσα σε δεξαμενή θερμότητας θερμοκρασίας 40 °C. Μετά το γάλλιο μεταφέρεται σε άλλη δεξαμενή θερμότητας 15 °C. Να υπολογίσετε την μεταβολή ενθαλπίας και εντροπίας του γαλλίου και κάθε μιας δεξαμενής χωριστά. Επίσης, να υπολογίσετε την μεταβολή του χημικού δυναμικού της πρώτης δεξαμενής. Δίνονται: κανονικό σημείο τήξεως γαλλίου 30 °C, γραμμομοριακή ενθαλπία τήξεως 5.58 kJ mol⁻¹, γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση του στερεού 26.1 J K⁻¹ mol⁻¹ και του υγρού 24.4 J K⁻¹ mol⁻¹.

Λύση:

Το γάλλιο εκτελεί κυκλική διεργασία, άρα οι ολικές μεταβολές των καταστατικών μεγεθών ενθαλπίας και εντροπίας είναι μηδενικές. Η πρώτη δεξαμενή θερμαίνει το γάλλιο, άρα μειώνονται η ενθαλπία της και η εντροπία της, ενώ το ανάποδο συμβαίνει με την άλλη δεξαμενή.

Οι δύο διεργασίες γίνονται υπό σταθερή πίεση, άρα χρησιμοποιώντας την θερμοκρασία και την πίεση ως ανεξάρτητες μεταβλητές και με δεδομένο ότι δεν προσφέρεται θερμότητα από το περιβάλλον βρίσκουμε ότι η ολική μεταβολή της ενθαλπίας είναι μηδενική. Το ποσό της θερμότητας (ενθαλπίας) που παίρνει ή δίνει μια δεξαμενή εξαρτάται από το πόση θερμότητα χρειάζεται το γάλλιο για να φτάσει η θερμοκρασία του σε αυτή της δεξαμενής.

Για την Α' δεξαμενή: $\Delta H_A = -\Delta H_\gamma(15 \rightarrow 40)$. Η διεργασία στην οποία υποβάλλεται το γάλλιο για να φτάσει στην θερμοκρασία της πρώτης δεξαμενής πρέπει να εξετασθεί σε 3 στάδια διότι αρχικά είναι σε υγρή κατάσταση και μετά γίνεται υγρό. Έχουμε το στάδιο της θερμάνσεως του στερεού, το στάδιο της τήξεως υπό σταθερή θερμοκρασία και το στάδιο της θερμάνσεως του υγρού. Δηλαδή:

$$\Delta H_\gamma(15 \rightarrow 40) = \Delta H_\gamma(15 \rightarrow 30) + \Delta H_\gamma(s \rightarrow l) + \Delta H_\gamma(30 \rightarrow 40)$$

$$\Delta H_\gamma(15 \rightarrow 30) = \int_{T_1}^{T_f} dH = \int_{T_1}^{T_f} n c_p(s) dT = n c_p(s) (T_f - T_1)$$

$$\Delta H_\gamma(s \rightarrow l) = n \Delta h_f$$

$$\Delta H_\gamma(30 \rightarrow 40) = \int_{T_f}^{T_2} dH = \int_{T_f}^{T_2} n c_p(l) dT$$

Κατά την ψύξη του γαλλίου λόγω επαφής με την δεύτερη δεξαμενή, θα εξετάσουμε ακριβώς τα ίδια στάδια με ανάποδη σειρά. $\Delta H_B = -\Delta H_\gamma(40 \rightarrow 15) = -[\Delta H_\gamma(40 \rightarrow 30) + \Delta H_\gamma(l \rightarrow s) + \Delta H_\gamma(30 \rightarrow 15)]$, όπου

$$\Delta H_\gamma(40 \rightarrow 30) = \int_{T_2}^{T_f} dH = \int_{T_2}^{T_f} n c_p(l) dT = -\Delta H_\gamma(30 \rightarrow 40)$$

$$\Delta H_\gamma(l \rightarrow s) = -n \Delta h_f = -\Delta H_\gamma(s \rightarrow l)$$

$$\Delta H_\gamma(30 \rightarrow 15) = \int_{T_f}^{T_1} dH = \int_{T_f}^{T_1} n c_p(s) dT = -\Delta H_\gamma(15 \rightarrow 30)$$

Οπότε, τελικά $\Delta H_A = -\Delta H_B = -n[c_p(s)(T_f - T_1) + \Delta h_f + c_p(l)(T_2 - T_f)]$,

όπου $n = \frac{m}{M} = \frac{13.94 \text{ g}}{69.723 \text{ g mol}^{-1}} = 0.2 \text{ mol}$. Άρα:

$$\begin{aligned} \Delta H_A &= -0.2 \text{ mol} \times [26.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (30 - 15) \text{ K} + 5.58 \text{ kJ mol}^{-1} + 24.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (40 - 30) \text{ K}] \\ &= -0.2 \text{ mol} \times [26.1 \text{ J mol}^{-1} \times 15 + 5.58 \text{ kJ mol}^{-1} + 24.4 \text{ J mol}^{-1} \times 10] = \\ &= -0.2 \text{ mol} \times [391.5 + 5580 + 244] \text{ J mol}^{-1} = -0.2 \text{ mol} \times 6215.5 \text{ J mol}^{-1} = -1243.1 \text{ J} = -\Delta H_B \end{aligned}$$

Η μεταβολή της εντροπίας της πρώτης δεξαμενής υπολογίζεται από τον ορισμό της εντροπίας:

$$\Delta S_A = \frac{\Delta H_A}{T_2} = \frac{-1243.1 \text{ J}}{(40 + 273.15) \text{ K}} = \frac{-1243.1 \text{ J}}{313.15 \text{ K}} = -3.97 \text{ J K}^{-1}$$

Παρομοίως για τη δεύτερη δεξαμενή:

$$\Delta S_B = \frac{\Delta H_B}{T_1} = \frac{1243.1 \text{ J}}{(15 + 273.15) \text{ K}} = \frac{1243.1 \text{ J}}{288.15 \text{ K}} = 4.31 \text{ J K}^{-1}$$

Η δεξαμενή ανταλλάσσει ενθαλπία και εντροπία, αλλά οι εντατικές της ιδιότητες, όπως το χημικό δυναμικό, δεν αλλάζουν.

3. Η τάση ατμών του γαλλίου σε θερμοκρασία 1037 °C είναι 1 Pa, ενώ σε 1175 °C είναι 10 Pa. Πόση ενέργεια απαιτείται για να εξατμισθεί 1 g γαλλίου σε θερμοκρασία 1100 °C;

Λύση:

Χρησιμοποιούμε την εξίσωση Clausius – Clapeyron:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h_{vap}}{RT^2} \Leftrightarrow \frac{d \ln P}{\frac{1}{T}} = -\frac{\Delta h_{vap}}{R} \Rightarrow \ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta h_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow \Delta h_{vap} = -R \frac{\ln \frac{P_2}{P_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$$

$$\begin{aligned} \Delta h_{vap} &= -8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times \frac{\ln \frac{10 \text{ Pa}}{1 \text{ Pa}}}{\frac{1}{1175 + 273.15} - \frac{1}{1037 + 273.15}} \text{ K} = -\frac{8.314 \times 2.3026}{\frac{1}{1448.15} - \frac{1}{1310.15}} \text{ J mol}^{-1} = \\ &= -\frac{19.144}{-0.000072735} \text{ J mol}^{-1} = 263 \text{ kJ mol}^{-1} \\ n &= \frac{m}{M} = \frac{1 \text{ g}}{69.723 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0143 \text{ mol} \\ \Delta H_{vap} &= n \Delta h_{vap} = 0.0143 \text{ mol} \times 263 \text{ kJ mol}^{-1} = 3.78 \text{ kJ} \end{aligned}$$

4. Σε θερμοκρασία 95 °C, η υγρή ουσία Α έχει τάση ατμών 50 kPa. Η ουσία Β σχηματίζει ιδανικό μίγμα με την ουσία Α. Ένα τέτοιο μίγμα έχει $x_B = 2/3$ y_B και τάση ατμών 100 kPa. Να βρείτε α) την τάση ατμών της καθαρής ουσίας Β σε αυτή τη θερμοκρασία, β) την σύσταση της υγρής και γ) της αέριας φάσης.

Λύση:

Στο σύστημα ισχύει ο νόμος του Raoult για κάθε συστατικό, δηλ.

$$P_A = P_A^* x_A \text{ και } P_B = P_B^* x_B$$

Από το ορισμό του γραμμομοριακού κλάσματος της αέριας φάσης έχουμε:

$$y_B = \frac{P_B}{P} = \frac{P_B^* x_B}{P} = \frac{P_B^*}{P} \frac{2}{3} y_B \Rightarrow P_B^* = \frac{3}{2} P = \frac{3}{2} \times 100 \text{ kPa} = 150 \text{ kPa}$$

Η ολική πίεση είναι το άθροισμα των μερικών πιέσεων που υπολογίζονται από τον νόμο του Raoult:

$$\begin{aligned} P &= P_A + P_B = P_A^* x_A + P_B^* x_B = P_A^* x_A + P_B^* (1 - x_A) = x_A (P_A^* - P_B^*) + P_B^* \Rightarrow \\ P - P_B^* &= x_A (P_A^* - P_B^*) \Rightarrow x_A = \frac{P - P_B^*}{P_A^* - P_B^*} \Rightarrow \end{aligned}$$

$$x_A = \frac{100 - 150}{50 - 150} = 0.5 \text{ και } x_B = 1 - x_A = 1 - 0.5 = 0.5 \text{ και } x_B = \frac{2}{3} y_B \Rightarrow y_B = \frac{3}{2} x_B = \frac{3}{2} \times 0.5 = 0.75.$$

$$\text{Το τελευταίο αποτέλεσμα προκύπτει και από τον ορισμό } y_B = \frac{P_B}{P} = \frac{P_B^* x_B}{P} = \frac{150 \text{ kPa} \times 0.5}{100 \text{ kPa}} = 0.75$$

5. Δίνεται το διάγραμμα στερεών φάσεων και σημείων τήξεως μιγμάτων νερού και τριχλωριούχου σιδήρου.

α) Ποια είναι η τιμή του γραμμομοριακού κλάσματος του FeCl_3 στο σημείο A; β) Υπάρχουν ευτηκτικά σημεία σε αυτό το σύστημα και, αν ναι, πόσα είναι αυτά; γ) Ποιο είναι το κανονικό σημείο τήξεως του $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; δ) Διάλυμα θερμοκρασίας 25°C υποβάλλεται σε εξάτμιση νερού μέχρι την εμφάνιση ίχνους στερεού. Τι στερεό σχηματίζεται και τι σύσταση έχει τότε το κορεσμένο υγρό;

Λύση:

$$\alpha) x_{\text{FeCl}_3} = \frac{n_{\text{FeCl}_3}}{n_{\text{FeCl}_3} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{2}{2+4} = 0.333$$

β) Διακρίνονται 5 ευτηκτικά σημεία σημειωμένα στο διάγραμμα με ανοικτούς γαλάζιους κύκλους.

γ) 57°C

δ) Το αρχικό σύστημα είναι υγρό στους 25°C . Με την εξάτμιση του νερού αυξάνεται η περιεκτικότητα σε FeCl_3 , δηλ. ακολουθείται πορεία σε οριζόντια γραμμή στο ύψος των 25°C . Η γραμμή αυτή συναντά μια καμπύλη ισορροπίας στερεού-υγρού. Το στερεό που σχηματίζεται είναι το $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Το στερεό αυτό αντιστοιχεί σε

$$x_{\text{FeCl}_3} = \frac{n_{\text{FeCl}_3}}{n_{\text{FeCl}_3} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{2}{2 + 12} = 0.143$$

Το υγρό σε ισορροπία με το στερεό έχει σύσταση περίπου τα 2/3 του γραμμομοριακού κλάσματος του στερεού, άρα είναι $x_{\text{FeCl}_3} \approx \frac{2}{3} \times 0.143 \approx 0.1$

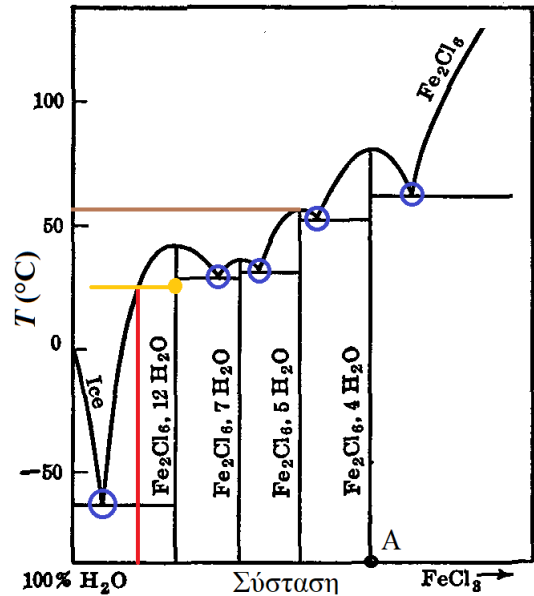
Χρήσιμες σχέσεις:

$R = 8.314462618 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $c = 299792458 \text{ m s}^{-1}$, $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} = 760 \text{ torr}$, $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$, $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2}$, $1 \text{ J} = 1 \text{ N m}$, $1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3$, $g = 9.8 \text{ m s}^{-2}$.

Ατομικές μάζες σε g/mol: H: 1.00794, Li: 6.941, B: 10.81, C: 12.0107, N: 14.00674, O: 15.9994, Ne: 20.18, Na: 22.98977, Mg: 24.305, Al: 26.9815, Si: 28.0855, S: 32.066, Cl: 35.453, Ar: 39.948, K: 39.0983, Ca: 40.08, Cr: 51.9961, Fe: 55.847, Cu: 63.546, Zn: 65.39, Ga: 69.723, Br: 79.904, Rb: 85.4678, Ag: 107.8682, Sn: 118.71, I: 126.9045, W: 183.85, Au: 196.96655, Hg: 200.599, Pb: 207.2

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.

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



20/9/2024