

Τμήμα Χημείας
Μάθημα: Φυσικοχημεία Ι
Εξέταση: Περίοδος Ιουνίου 2018-19 (27/9/2019)

1. Δίνεται η θεμελιώδης εξίσωση ενός σώματος $U = Ane^{b\left(\frac{V}{n}-v_0\right)^2} e^{\frac{S}{3nR}}$, όπου A , b και v_0 κατάλληλες σταθερές. Να υπολογίσετε α) την θερμοκρασία του σώματος, β) την πίεσή του, γ) την γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητά του υπό σταθερό όγκο, δ) την ενθαλπία του.

Λύση:

Η θεμελιώδης διαφορική εξίσωση για την εσωτερική ενέργεια μας καθοδηγεί για τον υπολογισμό των

ζητούμενων μεγεθών. $dU = TdS - PdV \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P$. Άρα:

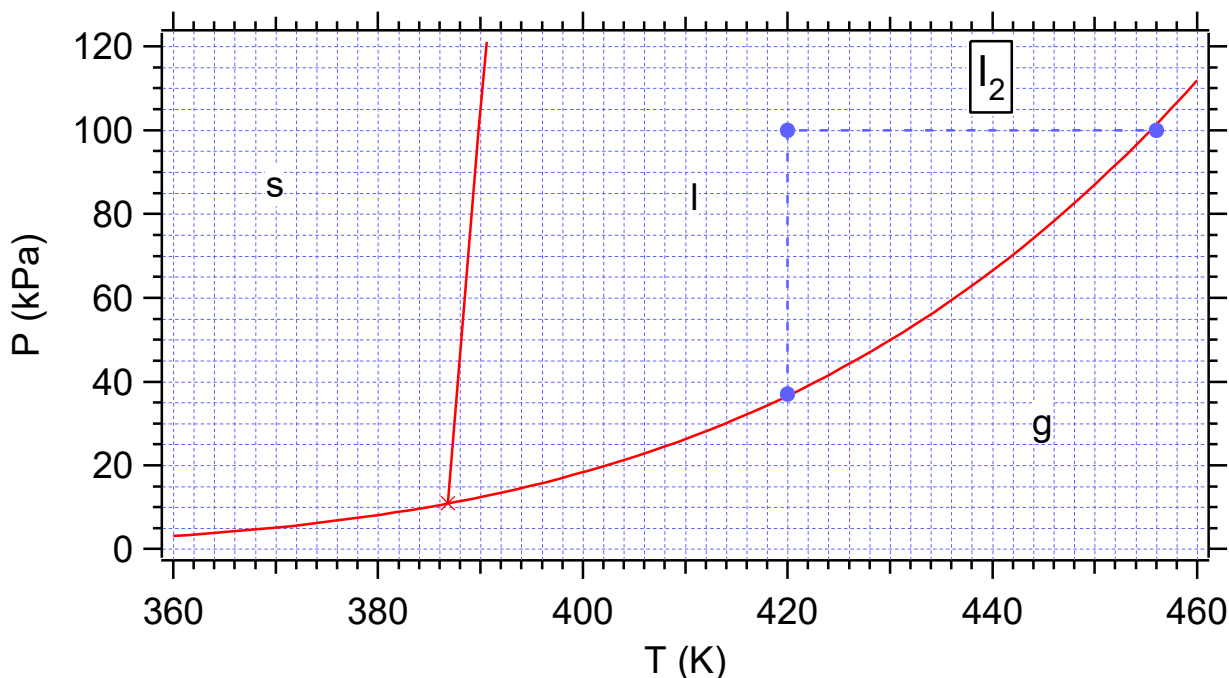
$$\alpha) T = Ane^{b\left(\frac{V}{n}-v_0\right)^2} e^{\frac{S}{3nR}} \frac{1}{3nR} = \frac{A}{3R} e^{b\left(\frac{V}{n}-v_0\right)^2} e^{\frac{S}{3nR}}$$

$$\beta) P = -Ane^{b\left(\frac{V}{n}-v_0\right)^2} e^{\frac{S}{3nR}} 2b\left(\frac{V}{n}-v_0\right) \frac{1}{n} = -2Abe^{b\left(\frac{V}{n}-v_0\right)^2} e^{\frac{S}{3nR}} \left(\frac{V}{n}-v_0\right)$$

$$\gamma) c_V = \frac{C_V}{n} = \frac{T}{n} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{T}{n \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V} = \frac{\frac{A}{3R} e^{b\left(\frac{V}{n}-v_0\right)^2} e^{\frac{S}{3nR}}}{n \frac{A}{3R} e^{b\left(\frac{V}{n}-v_0\right)^2} e^{\frac{S}{3nR}} \frac{1}{3nR}} = 3R$$

$$\delta) H = U + PV = Ane^{b\left(\frac{V}{n}-v_0\right)^2} e^{\frac{S}{3nR}} - 2Abe^{b\left(\frac{V}{n}-v_0\right)^2} e^{\frac{S}{3nR}} \left(\frac{V}{n}-v_0\right)V = Ae^{b\left(\frac{V}{n}-v_0\right)^2} e^{\frac{S}{3nR}} \left[n - 2b\left(\frac{V}{n}-v_0\right)V \right]$$

2. Δίνεται τμήμα του διαγράμματος φάσεων του ιωδίου. Η πυκνότητα του στερεού είναι 4.93 g cm^{-3} και του υγρού 3.96 g cm^{-3} . Οι γραμμομοριακές θερμοχωρητικότητες υπό σταθερή πίεση είναι του στερεού $c_s = c_0 + c_1 T$, όπου $c_0 = 11.13 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $c_1 = 0.134 \text{ J K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$, του υγρού $c_l = 80.67 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ και του αερίου $c_g = c_3 + c_4 T$, όπου $c_3 = 36.77 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $c_4 = 1.4 \times 10^{-3} \text{ J K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$.



- α) Να προσδιορίσετε την γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως του ιωδίου σε θερμοκρασία 440 K.
 β) 0.1 mol I_2 βρίσκεται μέσα σε δοχείο όγκου 1 L και σε θερμοκρασία 420 K. Να καθορίσετε την κατάσταση στην οποία βρίσκεται το περιεχόμενο του δοχείου και να σημειώσετε αντίστοιχο σημείο στο διάγραμμα.
 γ) Το δοχείο (αμελητέας θερμοχωρητικότητας) τοποθετείται σε λουτρό θερμοκρασίας 456 K. Να καθορίσετε

πάλι την κατάσταση που βρίσκεται το περιεχόμενο του δοχείου και να σημειώσετε το αντίστοιχο σημείο στο διάγραμμα.

Λύση:

α) Η γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως μπορεί να υπολογισθεί από το διάγραμμα με την βοήθεια της εξίσωσης Clausius – Clapeyron:

$$\frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} = -\frac{\Delta h_{vap}}{R} \Rightarrow \Delta h_{vap} = -R \frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} \approx -R \frac{\Delta \ln P}{\Delta \frac{1}{T}} = -R \frac{\ln P_2 - \ln P_1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = -R \frac{\ln \frac{P_2}{P_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \Rightarrow$$

Επιλέγουμε δύο θερμοκρασίες κοντά στα 440 K, π.χ. 420 K και 460 K. Οι αντίστοιχες τάσεις ατμών του υγρού ιωδίου είναι 37 kPa και 114 kPa. Αντικαθιστούμε τις τιμές και έχουμε:

$$\Delta h_{vap} = -8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times \frac{\ln \frac{114 \text{ kPa}}{37 \text{ kPa}}}{\frac{1}{460 \text{ K}} - \frac{1}{420 \text{ K}}} = -8.31446 \text{ J mol}^{-1} \times \frac{\ln 3.081}{-2.07 \times 10^{-4}} = 45.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

β) Εξετάζοντας το διάγραμμα φάσεων βλέπουμε ότι στα 420 K το I₂ μπορεί να είναι υγρό ή αέριο ή να υπάρχουν αυτές οι δύο φάσεις σε ισορροπία. Από την καταστατική εξίσωση ιδανικών αερίων μπορούμε να βρούμε πόσα moles αερίου χωρούν στο δοχείο σε αυτή την θερμοκρασία χωρίς να προκαλείται υγροποίηση. Δηλ. η μέγιστη πίεση που μπορεί να έχει η αέρια φάση είναι αυτή που προβλέπει η καμπύλη ισορροπίας των φάσεων, επομένως για 420 K είναι 37 kPa. Ο διαθέσιμος όγκος για το αέριο είναι ο όγκος του δοχείου μείον τον όγκο του υγρού. Ο όγκος του υγρού μπορεί να παραβλεφθεί διότι η μέγιστη τιμή του είναι

$$V_l = \frac{m}{\rho_l} = \frac{nM}{\rho} = \frac{0.1 \text{ mol} \times 253.8 \text{ g mol}^{-1}}{3.96 \text{ g cm}^{-3}} = 6.41 \text{ cm}^3 \text{ και να θεωρήσουμε ότι}$$

$$V = V_{\text{δοχείου}} - V_l = 1 \text{ L} - 6.41 \text{ cm}^3 = 993.8 \text{ cm}^3$$

$$\text{Συνεπώς: } P_1 V = n_1 R T_1 \Rightarrow n_1 = \frac{P_1 V}{R T_1} = \frac{37 \times 10^3 \text{ Pa} \times 993.8 \times 10^{-6} \text{ m}^3}{8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 420 \text{ K}} = 0.0105 \text{ mol}$$

Άρα τα υπόλοιπα $0.1 - 0.0105 = 0.0895 \text{ mol}$ είναι σε υγρή κατάσταση. Επομένως, μέσα στο δοχείο υπάρχει υγρό (0.0895 mol) και αέριο (0.0105 mol) ιώδιο σε θερμοκρασία 420 K και πίεση (τάση ατμών) 37 kPa.

γ) Σε 455.5 K η τάση ατμών του ιωδίου είναι (βάσει του διαγράμματος) 100 kPa. Υπολογίζουμε την ποσότητα του αερίου όπως και στο προηγούμενο βήμα προσεγγιστικά:

$$n_2 = \frac{P_2 V}{R T_2} = \frac{100 \times 10^3 \text{ Pa} \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 455.5 \text{ K}} = 0.0264 \text{ mol} \text{ ή ακριβέστερα}$$

$$n_2 = \frac{P_2 \left(V - (n - n_2) \frac{M}{\rho} \right)}{R T_2} \Rightarrow n_2 R T_2 = P_2 V - P_2 \frac{nM}{\rho} + P_2 \frac{n_2 M}{\rho} \Rightarrow n_2 = P_2 \frac{V - \frac{nM}{\rho}}{R T_2 - \frac{P_2 M}{\rho}} \Rightarrow$$

$$n_2 = 100 \text{ kPa} \frac{10^{-3} \text{ m}^3 - \frac{0.1 \text{ mol} \times 253.8 \text{ g mol}^{-1}}{1.005 \text{ g cm}^{-3}}}{8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 455.5 \text{ K} - \frac{100 \text{ kPa} \times 253.8 \text{ g mol}^{-1}}{1.005 \text{ g cm}^{-3}}} \Rightarrow$$

$$n_2 = 10^5 \frac{10^{-3} - \frac{0.1 \times 253.8}{1.005 \times 10^6}}{8.31446 \times 455.5 - \frac{10^5 \times 253.8}{1.005 \times 10^6}} \text{ mol} = 10^5 \frac{10^{-3} (1 - 0.02525)}{3787 - 25} \text{ mol} = 0.0259 \text{ mol}$$

Άρα πάλι υπάρχει ιώδιο σε υγρή μορφή $0.1 - 0.0259 = 0.0741 \text{ mol}$. Αν το δοχείο είχε μεγαλύτερο όγκο, η υπολογισμένη ποσότητα του αερίου (n_2) μπορεί να ήταν μεγαλύτερη από την συνολικά διαθέσιμη (το 0.1 mol), οπότε θα υπολογίζαμε τι πίεση προκύπτει από τα δεδομένα n , T και V .

3. Να υπολογίσετε την μεταβολή της εντροπίας του λουτρού του προηγούμενου προβλήματος.

Λύση:

Η θερμοκρασία του λουτρού δεν αλλάζει, αλλά για να ανέβει η θερμοκρασία του ιωδίου μέσα στο δοχείο πρέπει το λουτρό να προσφέρει θερμότητα. Επομένως, θα μειωθεί η ενθαλπία του λουτρού και αντίστοιχα η εντροπία του. $\Delta S_\lambda = \frac{\Delta H_\lambda}{T_\lambda}$. Θεωρούμε ότι η ολική ενθαλπία παραμένει σταθερή, άρα $\Delta H_\lambda = -\Delta H_{I_2}$.

Για να φτάσει το ιώδιο από την αρχική στην τελική κατάσταση, θα ακολουθήσουμε 4 βήματα:

A: Μετατροπή του αερίου σε υγρό,

B: αύξηση της πίεσως μέχρι 100 kPa υπό σταθερή θερμοκρασία 420 K,

Γ: αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι 455.5 K υπό σταθερή πίεση 100 kPa,

Δ: μετατροπή μέρους (0.0264 mol) του υγρού σε αέριο.

Για τα βήματα A και Δ χρειαζόμαστε την ίδια σχέση με διαφορετικό πρόσημο.

$$\Delta H_A = -n_1 \Delta h_{vap} = -0.0105 \text{ mol} \times 45.2 \text{ kJ mol}^{-1} = -474.6 \text{ J και}$$

$$\Delta H_\Delta = n_2 \Delta h_{vap} = 0.0259 \text{ mol} \times 45.2 \text{ kJ mol}^{-1} = 1170.7 \text{ J}$$

Για τα βήματα B και Γ ξεκινούμε από την γενική σχέση $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT$. Στο βήμα B έχουμε

$dT = 0$, ενώ στο βήμα Γ έχουμε $dP = 0$. Έτσι έχουμε:

$$dH_B = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \text{ και } dH_\Gamma = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT = C_p dT = n c_l dT$$

Από την θεμελιώδη εξίσωση για την ενθαλπία $dH = TdS + VdP$ προκύπτει ότι

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V = -T\alpha V + V. \text{ Η δεύτερη ισότητα είναι η σχέση Maxwell που}$$

προκύπτει από την θεμελιώδη εξίσωση για την ενέργεια Gibbs $dG = -SdT + VdP$, ενώ η τρίτη ισότητα οφείλεται στον ορισμό του συντελεστή διαστολής $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$. Οπότε για το βήμα B έχουμε

$$dH_B = (-T\alpha V + V)dP = (1 - \alpha T)VdP \Rightarrow \Delta H_B = \int_{P_1}^{P_2} (1 - \alpha T)VdP = (1 - \alpha T) \frac{nM}{\rho} \Delta P \Rightarrow$$

$$\Delta H_B = (1 - 0.001 \text{ K}^{-1} \times 420 \text{ K}) \times \frac{0.1 \text{ mol} \times 253.8 \text{ g mol}^{-1}}{3.96 \text{ g cm}^{-3}} \times (100 - 37) \text{ kPa} = 0.58 \times 6.4 \text{ cm}^3 \times 63 \text{ kPa} = 0.234 \text{ J}$$

όπου χρησιμοποιήσαμε τον συντελεστή διαστολής του βρωμίου προσεγγιστικά για το υγρό ιώδιο. Όπως φαίνεται η εξάρτηση γενικά της ενθαλπίας από την πίεση είναι πολύ μικρή και η αβεβαιότητα ως προς την τιμή του συντελεστή διαστολής είναι ασήμαντη.

Για το βήμα Γ έχουμε

$$\Delta H_\Gamma = \int_{T_1}^{T_2} dH_\Gamma = \int_{T_1}^{T_2} n c_l dT = n c_l \Delta T = 0.1 \text{ mol} \times 80.67 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (455.5 - 420) \text{ K} = 283.4 \text{ J}$$

$$\text{Τελικά: } \Delta H_{I_2} = \Delta H_A + \Delta H_B + \Delta H_\Gamma + \Delta H_\Delta = (-474.6 + 0.234 + 283.4 + 1170.7) \text{ J} = 979.7 \text{ J}$$

$$\text{Οπότε } \Delta S_\lambda = \frac{\Delta H_\lambda}{T_\lambda} = -\frac{\Delta H_{I_2}}{T_2} = -\frac{979.7 \text{ J}}{455.5 \text{ K}} = -2.15 \text{ J K}^{-1}$$

4. Ποια είναι η μέγιστη συγκέντρωση (διαλυτότητα) του ατμοσφαιρικού οξυγόνου σε νερό σε θερμοκρασία 298 K, αν γνωρίζουμε ότι η σταθερά Henry του O₂ σε H₂O είναι $4.3 \times 10^4 \text{ bar}$ και ότι η περιεκτικότητα του αέρα σε O₂ είναι 20.95% v/v.

Λύση:

Η σχέση που περιέχει την σταθερά Henry, ο Νόμος του Henry λέει: $P_2 = K_2 x_2 \Rightarrow x_2 = \frac{P_2}{K_2}$

Η μερική πίεση του οξυγόνου στον ατμοσφαιρικό αέρα είναι $P_2 = P y_2 = 1 \text{ atm} \times 0.2095 = 0.2095 \text{ atm}$

Η διαλυτότητα είναι γραμμομόρια διαλυμένης ουσίας ανά μάζα διαλύτη

$$S = \frac{n_2}{m_1} = \frac{n_2}{n_1 M_1} \approx \frac{x_2}{M_1} = \frac{P_2}{M_1 K_2} = \frac{0.2095 \text{ atm} \times 1.01325 \text{ bar atm}^{-1}}{18 \text{ g mol}^{-1} \times 4.3 \times 10^4 \text{ bar}} = 2.7 \times 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$$

5. Να υπολογίσετε την ωσμωτική πίεση υδατικού διαλύματος NaCl περιεκτικότητας 1% κατά μάζα και πυκνότητας 1.005 g cm^{-3} σε 20°C .

Λύση:

Η σχέση που δίνει την ωσμωτική πίεση είναι $\Pi = CRT$.

$$C = \frac{2n_2}{V} = \frac{2n_2}{\frac{m}{\rho}} = \frac{2n_2\rho}{m}$$

Ο συντελεστής 2 εισάγεται διότι στο διάλυμα προκύπτουν 2 σωματίδια ανά μόριο NaCl, Na^+ και Cl^- .

$$\varepsilon = \frac{m_2}{m} = \frac{n_2 M_2}{m} \Rightarrow n_2 = \frac{\varepsilon m}{M_2} \Rightarrow C = \frac{2\varepsilon m \rho}{M_2 m} = \frac{2\varepsilon \rho}{M_2} = \frac{2 \times 0.01 \times 1.005 \text{ g cm}^{-3}}{58.44 \text{ g mol}^{-1}} = 0.34 \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{Τελικά: } \Pi = CRT = 0.34 \frac{\text{mol}}{10^{-3} \text{ m}^3} \times 8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} (273.15 + 20) \text{ K} = 8.4 \times 10^5 \text{ Pa} = 8.4 \text{ bar}$$

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.

27,28/9/2019