

Τμήμα Χημείας

Μάθημα: Φυσικοχημεία Ι

Εξέταση: Περίοδος Ιουνίου 2019-20 (21/7/2020)

1. 3.75 mol He βρίσκονται σε θερμοκρασία 350 K και πίεση 2000 Pa. Να υπολογίσετε τον αδιαβατικό συντελεστή συμπίεστικότητας του αερίου.

Λύση:

Ο αδιαβατικός συντελεστής συμπίεστικότητας ορίζεται από την σχέση:

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \text{ που δεν συμπίπτει με τον ισόθερμο συντελεστή συμπίεστικότητας: } \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T.$$

Ο δεύτερος υπολογίζεται πολύ πιο εύκολα στο πρόβλημα αυτό διότι η γνωστή καταστατική εξίσωση ιδανικών αερίων $PV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{P}$ έχει όλες τις μεταβλητές που χρειάζονται, όχι όμως την εντροπία που απαιτείται για το ζητούμενο του προβλήματός μας. Χρειάζεται να κάνουμε τις κατάλληλες μετατροπές για να συνδέσουμε τους δύο συντελεστές. Ο πιο σύντομος τρόπος απαιτεί την απομνημόνευση μιας ειδικής σχέσεως που αποτελεί άσκηση εμπειρίας των μερικών παραγώγων και των ιδιοτήτων τους: $\frac{\kappa_T}{\kappa_S} = \frac{c_P}{c_V} = \gamma$

από την οποία προκύπτει ότι $\kappa_S = \frac{\kappa_T}{\gamma}$. Πιο συστηματικός τρόπος είναι πρώτα η αλλαγή των 4 μεταβλητών:

$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S$. Οι δύο πρώτες παράγωγοι υπολογίζονται αμέσως από την καταστατική εξίσωση. Η τελευταία παράγωγος χρειάζεται κυκλική εναλλαγή 3 μεταβλητών και μετά μια σχέση Maxwell:

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

Αντικαθιστώντας όλες τις σχέσεις στην αρχική έχουμε:

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = -\frac{1}{V} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \right] = -\frac{1}{V} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\frac{C_P}{T}} \right] \Rightarrow$$

$$\kappa_S = -\frac{1}{\frac{nRT}{P}} \left[-\frac{nRT}{P^2} + \frac{nR}{P} \frac{nR}{P} \frac{T}{C_P} \right] = \frac{1}{P} \left[1 - \frac{nR}{nC_P} \right] = \frac{1}{P} \frac{c_P - R}{c_P} = \frac{1}{P} \frac{c_V}{c_P} = \frac{1}{\gamma P}, \text{ όπου χρησιμοποιήσαμε την}$$

σχέση ιδανικών αερίων $C_P - C_V = nR \Rightarrow \frac{C_P}{n} - \frac{C_V}{n} = R \Rightarrow c_P - c_V = R$ και τον ορισμό του $\gamma = \frac{c_P}{c_V}$.

Για τον αριθμητικό υπολογισμό χρειαζόμαστε την τιμή του γ . Το ήλιο είναι μονοατομικό αέριο που συμπεριφέρεται (πιο) ιδανικά (από οποιοδήποτε άλλο αέριο), άρα έχει γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα

$$\text{υπό σταθερό όγκο } c_V = \frac{3}{2} R \Rightarrow c_P = c_V + R = \frac{3}{2} R + R = \frac{5}{2} R \Rightarrow \gamma = \frac{c_P}{c_V} = \frac{\frac{5}{2} R}{\frac{3}{2} R} = \frac{5}{3}$$

$$\text{Τελικά έχουμε: } \kappa_S = \frac{1}{\gamma P} = \frac{1}{\frac{5}{3} \times 2000 \text{ Pa}} = 3 \times 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$$

Άλλος τρόπος εμπλέκει τις σχέσεις Poisson που αφορούν αδιαβατική αντιστρεπτή διεργασία ιδανικού αερίου,

δηλ. διεργασία υπό σταθερή εντροπία: $PV^\gamma = K \Rightarrow V^\gamma = \frac{K}{P} \Rightarrow V = \left(\frac{K}{P} \right)^{\frac{1}{\gamma}} = K^{\frac{1}{\gamma}} P^{-\frac{1}{\gamma}}$ η οποία με τη σειρά της δίνει:

$$\frac{dV}{dP} = -\frac{1}{\gamma} K^{\frac{1}{\gamma}} P^{-\frac{1}{\gamma}-1} = -\frac{1}{\gamma P} \left(\frac{K}{P}\right)^{\frac{1}{\gamma}} = -\frac{V}{\gamma P} \Rightarrow \kappa_s = -\frac{1}{V} \left(-\frac{V}{\gamma P}\right) = \frac{1}{\gamma P}$$

2. Ένα πλαστικό δοχείο αμελητέας μάζας το οποίο περιέχει 500 g νερού θερμοκρασίας 30 °C τοποθετείται μέσα σε ψυγείο το οποίο συντηρεί το περιεχόμενό του σε θερμοκρασία 5 °C. Μετά την πάροδο επαρκούς χρόνου και την αποκατάσταση της θερμικής ισορροπίας, πόση είναι η μεταβολή της εντροπίας του νερού και πόση η μεταβολή εντροπίας του ψυγείου. Δίνεται η ειδική θερμοχωρητικότητα του νερού υπό σταθερή πίεση: 4.2 J K⁻¹ g⁻¹.

Λύση:

Η θερμοκρασία του ψυγείου παραμένει σταθερή, ενώ του νερού θα φτάσει τελικά στην ίδια θερμοκρασία, δηλ. T₂ = 5 °C. Η διεργασία της ψύξεως δεν γίνεται με αντιστρεπτό τρόπο αφού τα σώματα απλώς έρχονται σε θερμική επαφή, γι' αυτό αναμένεται η ολική μεταβολή της εντροπίας του σύνθετου συστήματος να είναι θετική.

Οι φυσικές μεταβλητές του συστήματος είναι θερμοκρασία και πίεση. Η δεύτερη δεν αλλάζει κατά τη διάρκεια της διεργασίας. Γι' αυτό εκφράζουμε την εντροπία του νερού (και την ενθαλπία που θα χρειαστεί σύντομα) συναρτήσει αυτών των μεταβλητών.

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP. \text{ Εφόσον } dP = 0, dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT = \frac{C_P}{T} dT$$

Η θερμοχωρητικότητα του νερού είναι εκτατικό μέγεθος και υπολογίζεται από το εντατικό και την ποσότητα της ύλης: C_P = mc_P. Δεν υπάρχει λόγος να μετατρέψουμε την μάζα σε γραμμομόρια διότι θα έπρεπε να κάνουμε το ίδιο και στην ειδική θερμοχωρητικότητα. Εφόσον δεν δίνεται εξάρτηση της θερμοχωρητικότητας από την θερμοκρασία, θα την θεωρήσουμε ανεξάρτητη της θερμοκρασίας.

$$\Delta S_v = \int_{T_1}^{T_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT = C_P \ln \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow$$

$$\Delta S_v = 500 \text{ g} \times 4.2 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} \ln \frac{278 \text{ K}}{303 \text{ K}} = 2100 \text{ J K}^{-1} \times \ln 0.917 = -180.83 \text{ J K}^{-1}$$

Το ψυγείο δεν αλλάζει θερμοκρασία, αλλά αυτό δεν σημαίνει ότι δεν άλλαξε η κατάσταση του. Αυτό απορρόφησε την θερμότητα που απέβαλε το νερό για να μειωθεί η θερμοκρασία του. Η μεταβολή της εντροπίας του ψυγείου δεν μπορεί να υπολογισθεί από ολοκλήρωμα, όπως του νερού, αλλά με την βοήθεια του ορισμού της θερμοχωρητικότητας $dS = \frac{dq_{rev}}{T}$. Η θερμότητα που έλαβε το ψυγείο είναι αυτή που έφυγε

από το νερό γιατί το σύστημα ψυγείου-νερού είναι απομονωμένο από το περιβάλλον. Άρα:

$$\Delta H_{ολικο} = \Delta H_v + \Delta H_{\psi} = 0 \Rightarrow \Delta H_{\psi} = -\Delta H_v$$

$$\Delta H_v = \int_{T_1}^{T_2} dH_v = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT = C_P (T_2 - T_1) \Rightarrow$$

$$\Delta H_v = 2100 \text{ J K}^{-1} \times [(5 + 273) - (30 - 273)] \text{ K} = 2100 \text{ J K}^{-1} \times (-25 \text{ K}) = -52500 \text{ J}$$

$$\Delta S_{\psi} = \int dS_{\psi} = \int \frac{dq_{rev}}{T_{\psi}} = \frac{q_{rev}}{T_{\psi}} = \frac{\Delta H_{\psi}}{T_{\psi}} = -\frac{\Delta H_v}{T_2} = -\frac{-52500 \text{ J}}{278 \text{ K}} = 188.85 \text{ J K}^{-1}$$

Ελέγχουμε την συνέπεια των αποτελεσμάτων υπολογίζοντας την ολική μεταβολή της εντροπίας:

$$\Delta S_{ολικο} = \Delta S_v + \Delta S_{\psi} = (-180.83 + 188.85) \text{ J K}^{-1} = +8.02 \text{ J K}^{-1} > 0 \text{ όπως αναμέναμε καθότι η διεργασία είναι μη αντιστρεπτή.}$$

3. Ιδανικό υγρό μίγμα των συστατικών 1 και 2 με σύσταση x₁ = 0.5 βρίσκεται σε ισορροπία με ατμό συστάσεως y₁ = 0.6. Να υπολογίσετε την τάση ατμών του καθαρού συστατικού 2 στην θερμοκρασία που έγινε το πείραμα, αν γνωρίζετε ότι η τάση ατμών του καθαρού συστατικού 1 είναι 120 kPa.

Λύση:

Εφόσον είναι ιδανικό μίγμα, η τάση ατμών του κάθε συστατικού μπορεί να υπολογισθεί από τον νόμο του

$$\text{Raoult: } P_i = P_i^* x_i, \text{ ενώ αυτές οι πιέσεις μπορούν να αθροισθούν μέσω του νόμου του Dalton: } P = \sum_{i=1}^N P_i.$$

Όταν έχουμε 2 συστατικά οι σχέσεις αυτές γράφονται:

$P_1 = P_1^* x_1$, $P_2 = P_2^* x_2$, $P = P_1 + P_2$. Τα γραμμομοριακά κλάσματα στην αέρια φάση ορίζονται ως $y_1 = \frac{P_1}{P} \Rightarrow P_1 = P y_1 \Rightarrow P = \frac{P_1}{y_1}$ και $y_2 = \frac{P_2}{P} \Rightarrow P_2 = P y_2 \Rightarrow P = \frac{P_2}{y_2}$. Τα γραμμομοριακά κλάσματα σε κάθε φάση έχουν άθροισμα 1: $x_1 + x_2 = 1$ και $y_1 + y_2 = 1$.

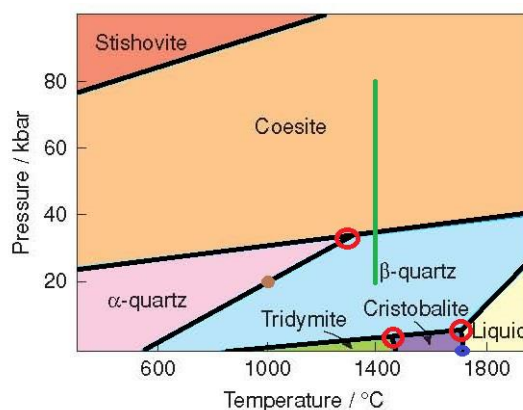
Εδώ γνωρίζουμε τα x_1, y_1 (αυτομάτως και τα x_2 και y_2) και το P_1^* και ζητείται το P_2^* .

$P_1 = P_1^* x_1$ και $P = \frac{P_1}{y_1}$ δίνουν $P = \frac{P_1^* x_1}{y_1}$ που με την $P_2 = P y_2$ δίνει την $P_2 = \frac{P_1^* x_1}{y_1} y_2$ η οποία στο τέλος

συνδυάζεται με τον νόμο του Raoult για το δεύτερο συστατικό και δίνει $P_2^* = \frac{P_2}{x_2} = P_1^* \frac{x_1 y_2}{y_1 x_2} \Rightarrow$

$$P_2^* = 120 \text{ kPa} \times \frac{0.5 \times 0.4}{0.6 \times 0.5} = 80 \text{ kPa}$$

4. Δίνεται το διάγραμμα φάσεων του διοξειδίου του πυριτίου στο οποίο σημειώνονται 6 στερεές φάσεις. α) Να γράψετε τον αριθμό των τριπλών σημείων τα οποία αναγνωρίζετε στο διάγραμμα αυτό. β) Ποιο είναι το κανονικό σημείο τήξεως του SiO_2 ; γ) Ποια από τις δύο φάσεις που ονομάζονται α -quartz και β -quartz (ορεία κρύσταλλος) έχει μεγαλύτερη πυκνότητα σε θερμοκρασία 1000°C ; δ) Πόσες αλλαγές φάσεως παρατηρούνται κατά την ισόθερμη συμπίεση του SiO_2 σε θερμοκρασία 1400°C από 20 kbar μέχρι 80 kbar;



Λύση:

α) Τριπλό σημείο είναι σημείο του διαγράμματος φάσεων όπου συνυπάρχουν 3 φάσεις ενός καθαρού συστατικού και έχουμε μηδέν βαθμούς ελευθερίας (καμιά ανεξάρτητη εντατική μεταβλητή). Οι φάσεις μπορεί να είναι στην ίδια ή διαφορετική κατάσταση, δηλ. στερεή, υγρή ή αέρια. Σε αυτό το διάγραμμα είναι σημειωμένα 3 τριπλά σημεία.

β) Αναζητούμε την καμπύλη ισορροπίας μεταξύ (κάποιας) στερεής φάσεως και (κάποιας) υγρής, αλλά συγκεκριμένα θέλουμε η πίεση να είναι 1 atm, διότι αυτό σημαίνει κανονικό σημείο τήξεως. Η κλίμακα του κατακόρυφου άξονα έχει kbar, άρα το 1 bar ($\approx 1 \text{ atm}$) βρίσκεται πρακτικώς στο 0 της κλίμακας. Έτσι βρίσκουμε ότι καμπύλη ισορροπίας χριστοβαλίτη και υγρού τέμνει τον άξονα των θερμοκρασιών κοντά στους 1700°C . Η βιβλιογραφική τιμή του σημείου τήξεως του SiO_2 είναι 1713°C .

γ) Η κλίση της καμπύλης ισορροπίας των μορφών α και β της ορείας κρυστάλλου εξαρτάται από τις διαφορές των εντροπιών και των όγκων των δύο φάσεων, ακριβώς όπως φαίνεται στην εξίσωση Clapeyron:

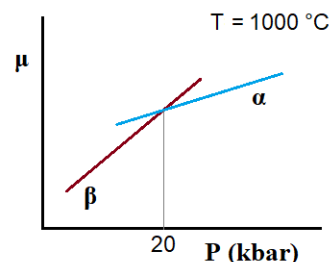
$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_\beta - s_\alpha}{v_\beta - v_\alpha}. \text{ Οι πυκνότητες που μας ενδιαφέρουν εδώ είναι αντιστρόφως ανάλογες των όγκων των}$$

φάσεων, διότι $\rho = \frac{m}{V} = \frac{\frac{m}{n}}{\frac{V}{n}} = \frac{M}{v}$ και συγκρίνουμε δύο ουσίες που έχουν την ίδια γραμμομοριακή μάζα

εφόσον είναι πολυμορφικές δομές της ίδιας χημικής ενώσεως. Για να δούμε την επίδραση των ανεξάρτητων μεταβλητών (T, P) στην ισορροπία των φάσεων και στον όγκο, πάμε ένα βήμα πριν την εξίσωση Clapeyron, δηλ. στην έκφραση του χημικού δυναμικού: $d\mu = -s dT + v dP$. Ο όγκος καθορίζει την ευσταθή φάση ανάλογα με την πίεση σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Σε 20 kbar και 1000°C συνυπάρχουν οι δύο φάσεις, σε υψηλότερη πίεση υπάρχει μόνο η φάση α και σε χαμηλότερη πίεση η β .

Για αυτό τον λόγο στο διάγραμμα χημικού δυναμικού συναρτήσεως πίεσεως σε σταθερή θερμοκρασία 1000°C η φάση β έχει χημικό δυναμικό μικρότερο από την α για χαμηλές πιέσεις όπου είναι πιο ευσταθής η β και το αντίθετο σε πιέσεις πάνω από 20 kbar. Από την έκφραση του χημικού δυναμικού

βλέπουμε ότι $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = v$. Συνεπώς, ο γραμμομοριακός όγκος της φάσεως β είναι μεγαλύτερος από της α , οπότε η πυκνότητα της β είναι μικρότερη από



της φάσεως α.

Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγει κανείς με την λογική της αρχής Le Chatelier-Van't Hoff, σύμφωνα με την οποία το σύστημα προτιμά σε υψηλές πιέσεις την κατάσταση με τον μικρότερο όγκο.

δ) Η αρχική κατάσταση είναι στην περιοχή της β φάσεως και η τελική στην περιοχή της φάσεως Κοεσίτης (από το όνομα του πρώτου κατασκευαστή της Loring Coes Jr.). Δεν μεσολαβεί άλλη φάση, άρα κατά την συμπίεση παρατηρείται μόνο μια αλλαγή φάσεως.

5. Δίνεται το διάγραμμα φάσεων μιγμάτων υγρής κυκλοεξανόλης (συστατικό 1) και νερού (συστατικό 2) συναρτήσει της κατά μάζα % περιεκτικότητας της αλκοόλης στα μίγματα. α) Σε ένα δοχείο θερμοκρασίας 350 K τοποθετούμε 4 g κυκλοεξανόλης και 1 g H₂O. Προσδιορίστε την κατάσταση του συστήματος αυτού. β) Στο προηγούμενο σύστημα προσθέτουμε 3 g κυκλοεξανόλης. Τι παρατηρείται στο σύστημα; Αυξήθηκε ή μειώθηκε το χημικό δυναμικό της αλκοόλης σε σχέση με το αρχικό σύστημα; γ) Το τελευταίο μίγμα θερμαίνεται μέχρι 420 K. Κατά την θέρμανση, αυξάνεται ή μειώνεται το χημικό δυναμικό της αλκοόλης;

Λύση:

α) Η περιεκτικότητα του αρχικού μίγματος είναι

$$\varepsilon_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} = \frac{4 \text{ g}}{4 \text{ g} + 1 \text{ g}} = 0.8 = 80\%$$

Το σημείο αυτό βρίσκεται στην περιοχή των δύο φάσεων, δηλ. συνυπάρχουν δύο υγρές φάσεις σε ισορροπία. Η μία (πλούσια σε κυκλοεξανόλη) έχει $\varepsilon_{1κ} = 87\%$ και η άλλη $\varepsilon_{1ν} = 4\%$. Από τον κανόνα του μοχλού μπορούμε να υπολογίσουμε τις ποσότητες κάθε φάσεως:

$$(\varepsilon_{1κ} - \varepsilon_1)m_κ = (\varepsilon_1 - \varepsilon_{1ν})m_ν \Rightarrow \frac{m_ν}{m_κ} = \frac{\varepsilon_{1κ} - \varepsilon_1}{\varepsilon_1 - \varepsilon_{1ν}} = \frac{87\% - 80\%}{80\% - 4\%} = \frac{7}{72} =$$

δηλ. η υγρή φάση πλούσια σε κυκλοεξανόλη έχει 10πλάσια μάζα από την υδατική φάση.

β) Τώρα $\varepsilon_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} = \frac{7 \text{ g}}{7 \text{ g} + 1 \text{ g}} = 0.875 = 87.5\%$ που

σημαίνει ότι το σύστημα είναι πλέον στην μονοφασική περιοχή. Η περιεκτικότητα της οργανικής φάσεως είναι μεγαλύτερη απ' ό,τι στο αρχικό σύστημα, οπότε το χημικό δυναμικό έχει αυξηθεί. Αυτό προκύπτει ποιοτικά από την σχέση μεταξύ χημικού δυναμικού και γραμμομοριακού κλάσματος ενός υγρού, δηλ. την έκφραση του νόμου του Raoult:

$\mu_1(x_1, T) = \mu^*(T) + RT \ln x_1$. Ένα μίγμα το οποίο διαχωρίζεται σε δύο υγρές φάσεις προφανώς δεν είναι ιδανικό, αλλά η προηγούμενη σχέση δείχνει ότι αύξηση του ε_1 , άρα και του x_1 , οδηγεί σε αύξηση του χημικού δυναμικού.

γ) Κατά την θέρμανση το σύστημα παραμένει στην μονοφασική περιοχή. Εξετάζουμε την εξάρτηση του χημικού δυναμικού από την θερμοκρασία υπό σταθερή πίεση. Από την σχέση $d\mu_1 = -s_1 dT + v_1 dP$ προκύπτει

ότι $\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_P = -s_1$. Λόγω του αρνητικού προσήμου, η αύξηση στην θερμοκρασία οδηγεί σε μείωση του χημικού δυναμικού.

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

