

Τμήμα Χημείας
Μάθημα: Φυσικοχημεία Ι
Εξετάσεις: Περίοδος Ιουνίου 2011-12 (9.7.2012)

Θέμα 1.

Η καταστατική εξίσωση υποθετικού αερίου είναι: $PV^2 = n^2KT$, όπου n ο αριθμός των γραμμομορίων και K θετική σταθερά. Η γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο c_v , είναι ανεξάρτητη από την θερμοκρασία και η εσωτερική του ενέργεια είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας μόνον $U = f(T)$, (όπως και στο ιδανικό αέριο).

α) Να ευρεθεί η τελική θερμοκρασία T_2 κατά την αδιαβατική και αντιστρεπτή εκτόνωση από αρχικό όγκο V_1 και θερμοκρασία T_1 σε τελικό όγκο $V_2 (= 2 V_1)$. Θα είναι μεγαλύτερη ή μικρότερη της T_1 ; Ποιό το παραγόμενο έργο;

β) Εάν η εκτόνωση του αερίου αυτού (με τις ίδιες αρχικές συνθήκες) πραγματοποιηθεί σε κενό χώρο όγκου V_1 , ποιά θα είναι η τελική του θερμοκρασία; Θα είναι μεγαλύτερη ή μικρότερη της T_1 ; Ποιά η μεταβολή της εντροπίας του; Ποιό το παραγόμενο έργο;

Λύση:

α) Ζητείται η μεταβολή της θερμοκρασίας λόγω μεταβολής του όγκου υπό συνθήκες αδιαβατικής

αντιστρεπτής διεργασίας, δηλ. χρειαζόμαστε την παράγωγο $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}$.

Η παράγωγος του αριθμητή μπορεί να υπολογισθεί από την καταστατική εξίσωση ύστερα από μια μετατροπή με σχέση Maxwell. Από την θεμελιώδη $dF = -SdT - PdV$ έχουμε την ισότητα

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

Από την καταστατική έχουμε:

$$P = \frac{n^2KT}{V^2} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{n^2K}{V^2}$$

$$\text{Τέλος, για την μεταβολή της εντροπίας έχουμε } \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} = \frac{nc_v}{T}$$

Συνδυάζοντας όλες τις σχέσεις προκύπτει:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{\frac{n^2K}{V^2}}{\frac{nc_v}{T}} = -\frac{nKT}{c_vV^2} \Rightarrow \frac{dT}{T} = -\frac{nK}{c_v} \frac{dV}{V^2} \Rightarrow \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -\frac{nK}{c_v} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^2} \Rightarrow \ln T_2 - \ln T_1 = \frac{nK}{c_v} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right) \Rightarrow$$

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{nK}{c_vV_1} \left(\frac{1}{2} - 1\right) = -\frac{nK}{2c_vV_1} < 0 \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} < 1 \Rightarrow T_2 < T_1 \text{ με } T_2 = T_1 \left(e^{-\frac{nK}{2c_vV_1}} - 1\right)$$

Από τον πρώτο νόμο της Θερμοδυναμικής έχουμε $\Delta U = q + w$. Εφόσον η διεργασία γίνεται αδιαβατικά, $q = 0$. Επίσης αν εκφράσουμε την U ως συνάρτηση των μεταβλητών T και V ,

ισχύει $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$. Από την θεμελιώδη εξίσωση $dU = TdS - PdV$ προκύπτει

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V - P = T\frac{nc_v}{V^2} - P = 0, \text{ δηλ. επιβεβαιώσαμε την πληροφορία ότι}$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = C_V dT = nc_v dT \Rightarrow \int_{U_1}^{U_2} dU = nc_v \int_{T_1}^{T_2} dT \Rightarrow \Delta U = nc_v(T_2 - T_1)$$

$$\text{Τελικά } w = nc_v T_1 \left(e^{-\frac{nK}{2c_vV_1}} - 1\right)$$

β) Τώρα το έργο $w = \int_{V_1}^{V_2} -P_{εξ} dV = \int_{V_1}^{V_2} -0 dV = 0$. $Q = 0$ επίσης, οπότε $\Delta U = 0$, κι αφού η U εξαρτάται μόνο από την θερμοκρασία, ούτε αυτή θα αλλάξει.

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = 0 + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) dV = \frac{n^2 K}{V^2} dV \Rightarrow \int_{S_1}^{S_2} dS = n^2 K \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^2} \Rightarrow \Delta S = -n^2 K \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right) \Rightarrow$$

$$\Delta S = \frac{n^2 K}{2V_1}$$

Θέμα 2.

α) Μια μέρα του χειμώνα η θερμοκρασία του περιβάλλοντος είναι -2°C . Αν τοποθετήσουμε σε εξωτερικό χώρο 100 g λίπους θερμοκρασίας 30°C , ποιά θα είναι η μεταβολή της εντροπίας του σύνθετου συστήματος μετά την αποκατάσταση θερμικής ισορροπίας; Δίνονται: για το λίπος, $\Delta h_{\text{τηξ}} = 148 \text{ J/g}$, $T_{\text{τηξ}} = 16^\circ\text{C}$, $c_p(s) = 2.6 \text{ J/g K}$, $c_p(l) = 2.25 \text{ J/g K}$.

Λύση:

Το λίπος βρίσκεται αρχικά στην υγρή κατάσταση, εφόσον η αρχική του θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη από το σημείο τήξεώς του. Λόγω της επαφής με το περιβάλλον θα ψυχθεί (στάδιο 1), σε θερμοκρασία 16°C θα πήξει (στάδιο 2) και μετά θα ψυχθεί κι άλλο μέχρι την θερμοκρασία του περιβάλλοντος (στάδιο 3). Σύμφωνα με τα στάδια που δηλώθηκαν παραπάνω, θεωρώντας διατήρηση της ενθαλπίας, έχουμε $\Delta H_\lambda + \Delta H_\pi = 0$. $\Delta H_\lambda = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$, ενώ για την εντροπία $\Delta S = \Delta S_\lambda + \Delta S_\pi = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_\pi$.

Γενικά $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$ και $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$. Εφόσον δεν υπόκειται το σύστημα σε μεταβολές πίεσεως,

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT = C_p dT = mc_p dT \quad \text{και} \quad dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT = \frac{C_p}{T} dT = \frac{mc_p}{T} dT. \quad \text{Οι σχέσεις αυτές}$$

χρησιμοποιούν για τον υπολογισμό των ΔH_1 , ΔH_3 , ΔS_1 και ΔS_3 .

$$\Delta H_1 = \int_{T_A}^{T_{\text{τηξ}}} dH_\lambda = \int_{T_A}^{T_{\text{τηξ}}} mc_p(l) dT = mc_p(l)(T_{\text{τηξ}} - T_A) \Rightarrow$$

$$\Delta H_1 = 100 \text{ g} \times 2.25 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} \times [(273.15 + 16) - (273.15 + 30)] \text{ K} = -225 \times 14 \text{ J} = -3150 \text{ J}$$

$$\Delta H_3 = \int_{T_{\text{τηξ}}}^{T_\pi} dH_\lambda = \int_{T_{\text{τηξ}}}^{T_\pi} mc_p(s) dT = mc_p(s)(T_\pi - T_{\text{τηξ}}) \Rightarrow$$

$$\Delta H_3 = 100 \text{ g} \times 2.6 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} \times [(273.15 - 2) - (273.15 + 16)] \text{ K} = -260 \times 18 \text{ J} = -4680 \text{ J}$$

$$\Delta S_1 = \int_{T_A}^{T_{\text{τηξ}}} dS_\lambda = \int_{T_A}^{T_{\text{τηξ}}} \frac{mc_p(l)}{T} dT = mc_p(l) \ln \frac{T_{\text{τηξ}}}{T_A} \Rightarrow$$

$$\Delta S_1 = 100 \text{ g} \times 2.25 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} \times \ln \frac{(273.15 + 16) \text{ K}}{(273.15 + 30) \text{ K}} = 225 \times \ln \frac{289.15}{303.15} \text{ J K}^{-1} = -10.64 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_3 = \int_{T_{\text{τηξ}}}^{T_\pi} dS_\lambda = \int_{T_{\text{τηξ}}}^{T_\pi} \frac{mc_p(s)}{T} dT = mc_p(s) \ln \frac{T_\pi}{T_{\text{τηξ}}} \Rightarrow$$

$$\Delta S_3 = 100 \text{ g} \times 2.6 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} \times \ln \frac{(273.15 - 2) \text{ K}}{(273.15 + 16) \text{ K}} = 225 \times \ln \frac{271.15}{289.15} \text{ J K}^{-1} = -16.71 \text{ J K}^{-1}$$

Για τις διεργασίες που γίνονται υπό σταθερή θερμοκρασία έχουμε:

$$\Delta H_2 = -m\Delta h_{\text{τηξ}} \Rightarrow \Delta H_2 = -100 \text{ g} \times 148 \text{ J g}^{-1} = -14800 \text{ J}$$

$$\Delta S_2 = -\frac{m\Delta h_{\text{τηξ}}}{T_{\text{τηξ}}} \Rightarrow \Delta S_2 = -\frac{100 \text{ g} \times 148 \text{ J g}^{-1}}{(273.15 + 16) \text{ K}} = -51.18 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_\pi = \frac{\Delta H_\pi}{T_\pi} = -\frac{\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3}{T_\pi} \Rightarrow \Delta S_\pi = -\frac{-3150 \text{ J} - 14800 \text{ J} - 4680 \text{ J}}{(273.15 - 2) \text{ K}} = \frac{22630 \text{ J}}{271.15 \text{ K}} = 83.46 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_\lambda + \Delta S_\pi = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_\pi \Rightarrow \Delta S = (-10.64 - 51.18 - 16.71 + 83.46) \text{ J K}^{-1} = 4.93 \text{ J K}^{-1}$$

β) Αν η θεμελιώδης εξίσωση θερμοδυναμικού συστήματος είναι: $F = \frac{An^{5/2}T^{1/2}}{V^{3/2}}$, όπου A σταθερά, να υπολογισθεί η γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα c_v υπό σταθερό όγκο.

Λύση:

Χρειαζόμαστε την θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο, δηλ. $c_v = \frac{C_v}{n} = \frac{T}{n} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v$

Η εντροπία μπορεί να προκύψει από καταστατική εξίσωση που απορρέει από την θεμελιώδη εξίσωση,

$$\text{διότι γενικά } dF = -SdT - PdV \Rightarrow \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_v = -S \Rightarrow S = -\frac{An^{5/2}}{V^{3/2}} \frac{1}{2} T^{-1/2} \Rightarrow$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v = \frac{An^{5/2}}{V^{3/2}} \frac{1}{4} T^{-3/2} \Rightarrow c_v = \frac{T}{n} \frac{An^{5/2}}{V^{3/2}} \frac{1}{4} T^{-3/2} = \frac{An^{3/2}}{4V^{3/2}T^{1/2}}$$

Θέμα 3.

Στις 5/2/2012 Ρώσοι επιστήμονες και τεχνικοί διέτρησαν τον πάγο δίπλα στον σταθμό Vostok στην Ανταρκτική και σε βάθος 3769.3 m βρήκαν (όπως είχαν προβλέψει με ηχοβολιστικές μεθόδους) κάτω από τον πάγο υγρό νερό της λίμνης Vostok. Θεωρώντας ότι η πίεση μέσα και κάτω από τον πάγο υπολογίζεται όπως στα υγρά ($P = \rho g h$), να προσδιορίσετε την θερμοκρασία του ανώτερου στρώματος της λίμνης Vostok. Δίνονται για το H_2O : $\rho(l) = 1.00 \text{ g/cm}^3$, $\rho(s) = 0.92 \text{ g/cm}^3$, κανονικό σημείο τήξεως 273.15 K, τριπλό σημείο (s,l,g) (273.16 K, 611 Pa), $g = 9.83 \text{ m/s}^2$.

Λύση:

Η κλίση της καμπύλης ισορροπίας στερεού-υγρού H_2O μπορεί να προσδιορισθεί από τα 2 σημεία της καμπύλης που δίνονται, το τριπλό σημείο και το κανονικό σημείο τήξεως με πίεση 1 atm. Με βάση τα σημεία αυτά μπορούμε να εκτιμήσουμε σε ποιά θερμοκρασία θα είναι η πίεση ίση με την πίεση που ασκεί ο πάγος στο υγρό της λίμνης ώστε αυτό να παραμένει υγρό.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{P_0 - P_3}{T_0 - T_3} = \frac{101325 \text{ Pa} - 611 \text{ Pa}}{273.15 \text{ K} - 273.16 \text{ K}} = \frac{100714 \text{ Pa}}{0.01 \text{ K}} = -10^7 \text{ Pa K}^{-1} = -10^2 \text{ bar K}^{-1}$$

Η πίεση στο ψηλότερο σημείο του υγρού είναι

$$P = \rho g h \Rightarrow P = 0.92 \text{ g cm}^{-3} \times 9.83 \text{ m s}^{-2} \times 3769.3 \text{ m} = 0.92 \times 10^{-3} \text{ kg (10}^{-2} \text{ m)}^{-3} \times 37052 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2} = 341 \text{ bar}$$

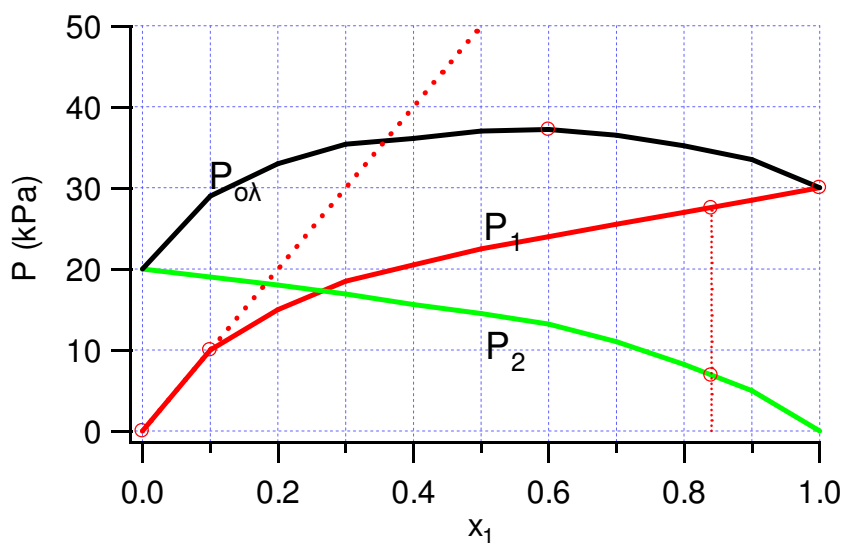
$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{P - P_0}{T - T_0} \Rightarrow T = T_0 + \frac{P - P_0}{\frac{\Delta P}{\Delta T}} \Rightarrow T = 273.15 \text{ K} + \frac{341 \text{ bar} - 1 \text{ atm}}{-10^2 \text{ bar K}^{-1}} = 273.15 \text{ K} - 3.40 \text{ K} = 269.75 \text{ K} = -3.4^\circ \text{C}$$

Περί του τεχνικού επιτεύγματος της διατρήσεως του πάγου της Ανταρκτικής:

<http://www.nature.com/news/russians-celebrate-vostok-victory-1.10021>

Θέμα 4.

Δίνεται διάγραμμα για θερμοκρασία 44°C της ολικής πίεσης ($P_{ολ}$) και των μερικών πιέσεων (P_1 και P_2) των συστατικών 1 και 2 μίγματος πηκτικών συστατικών, τα οποία αναμιγνύονται πλήρως σε όλες τις αναλογίες, συναρτήσει του γραμμομοριακού κλάσματος του συστατικού 1.



α) Να γραφούν τα σύμβολα $P_{ολ}$, P_1 , P_2 δίπλα στις αντίστοιχες καμπύλες.

β) Να προσδιορισθεί η τάση ατμών του καθαρού συστατικού 1 σε 44°C.

Όλο το διάγραμμα αφορά την θερμοκρασία των 44°C.

$P_1^* = 30$ kPa και φαίνεται στο διάγραμμα στο σημείο $x_1 = 1$ όπου συναντώνται οι καμπύλες $P_{ολ}$ και P_1 .

γ) Να εκτιμηθεί η σύνθεση του αζεοτροπικού μίγματος και να σημειωθεί στο διάγραμμα.

Το διάγραμμα δεν δείχνει ευθείες για τις μερικές πιέσεις, οπότε δεν πρόκειται για ιδανικό μίγμα.

Επίσης παρουσιάζει μέγιστο στην ολική πίεση, οπότε έχουμε αζεοτροπικό σε $x_1 = y_1 = 0.6$.

δ) Να υπολογισθεί η σταθερά Henry του συστατικού 1 σε μίγματα με το συστατικό 2.

Η σταθερά Henry ορίζεται για αραιά μίγματα του υπό εξέταση συστατικού, δηλ. για $x_1 \rightarrow 0$, και δίνεται από την σχέση $P_1 = H_1 x_1$.

Επιλέγουμε ως σημείο $x_1 \rightarrow 0$ αυτό με $x_1 = 0.1$, όπου $P_1 = 10$ kPa, άρα $H_1 = P_1 / x_1 = 10 \text{ kPa} / 0.1 = 100$ kPa.

Στο διάστημα $x_1 = 0$ ως το $x_1 = 0.1$, η P_1 φαίνεται να είναι ευθεία, οπότε επιλέξαμε το σημείο με $x_1 = 0.1$ διότι είναι πιο ευανάγνωστες οι συντεταγμένες του, αντί για οποιοδήποτε άλλο σημείο με ακόμη μικρότερη τιμή x_1 .

ε) Ποιά η σύσταση της υγρής φάσης (x_1) όταν το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού 1 στην αέρια φάση είναι $y_1 = 0.8$.

Σύμφωνα με τον ορισμό του γραμμομοριακού κλάσματος σε μίγμα αερίων

$$y_1 = \frac{P_1}{P_{tot}} = \frac{P_1}{P_1 + P_2} = 0.8 = \frac{4}{5} \Rightarrow 5P_1 = 4P_1 + 4P_2 \Rightarrow P_1 = 4P_2$$

Εξετάζουμε διάφορα σημεία αρχίζοντας από $x_1 = 0.8$. Εδώ $P_1 = 27$ kPa και $P_2 = 8.2$ kPa, δηλ. $P_1/P_2 = 3.3$.

Σε $x_1 = 0.85$, $P_1 = 27.75$ και $P_2 = 6.6$, δηλ. $P_1/P_2 = 4.2$.

Η σωστή απάντηση είναι κάπου ανάμεσα, για την ακρίβεια σε $x_1 = 0.84$ με $P_1 = 27.5$ kPa και $P_2 = 6.9$ kPa, οπότε $P_1/P_2 = 4.0$.

9/7/2012