

Τμήμα Χημείας

Μάθημα: Φυσικοχημεία Ι

Εξέταση: Περίοδος Σεπτεμβρίου 2022-23 (29/9/2023)

1. Αν ένα αέριο ακολουθεί την καταστατική εξίσωση $P(V - nb) = nRT$, όπου b κατάλληλη σταθερά, να υπολογίσετε τον συντελεστή διαστολής, τον ισόθερμο συντελεστή συμπίεστικότητας και τον λόγο τους.

Λύση:

Πρέπει να υπολογίσουμε τον συντελεστή διαστολής $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ και τον ισόθερμο συντελεστή

συμπίεστικότητας $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$. Λύνουμε την καταστατική εξίσωση ως προς όγκο και υπολογίζουμε τις

παραγώγους που απαιτούνται. $V = \frac{nRT}{P} + nb$ και έχουμε $\alpha = \frac{1}{\frac{nRT}{P} + nb} \frac{nR}{P} = \frac{nR}{nRT + nbP}$ και

$$\kappa_T = -\frac{1}{\frac{nRT}{P} + nb} \left(-\frac{nRT}{P^2} \right) = \frac{nRT}{(nRT + nbP)P}. \text{ Οπότε } \frac{\alpha}{\kappa_T} = \frac{\frac{nR}{nRT + nbP}}{\frac{nRT}{(nRT + nbP)P}} = \frac{P}{T}$$

2. Σε ένα κλειστό δωμάτιο όγκου 30 m^3 , αρχικής θερμοκρασίας $30 \text{ }^\circ\text{C}$ και πίεσεως 1 atm λειτουργεί ανεμιστήρας ισχύος 100 W . Αν επιστρέψουμε στο δωμάτιο $1 \text{ } \text{ώρα}$ αργότερα, τι θερμοκρασία θα έχει ο αέρας; Ποια θα είναι η μεταβολή της εντροπίας του αέρα; Η γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση του αέρα είναι $3.5 R$.

Λύση:

Το σύστημα που εξετάζουμε είναι ο αέρας του δωματίου. Η μόνη αλληλεπίδραση που έχει το σύστημα με το περιβάλλον είναι η πρόσληψη ηλεκτρικής ενέργειας $W_{\eta\lambda} = P_{\eta\lambda} t$, $q = 0$. Θα θεωρήσουμε ότι η πίεση παραμένει σταθερή, δηλ. $dP = 0$. Όμως η θερμοκρασία θα αλλάξει, εφόσον αλλάξει η εσωτερική ενέργεια και η ενθαλπία του συστήματος. Σύμφωνα με τον πρώτο νόμο έχουμε:

$$dU = dq + dW + dW_{\eta\lambda} = 0 - PdV + P_{\eta\lambda} dt = -PdV + P_{\eta\lambda} dt,$$

ενώ από τον ορισμό της ενθαλπίας προκύπτει:

$$dH = d(U + PV) = dU + VdP + PdV = -PdV + P_{\eta\lambda} dt + 0 + PdV = P_{\eta\lambda} dt \Rightarrow \Delta H = P_{\eta\lambda} t$$

Αν θεωρήσουμε την ενθαλπία του συστήματος συνάρτηση της θερμοκρασίας και της πίεσεως, γράφουμε:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP = C_P dT = nc_P dT \Rightarrow \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nc_P dT = nc_P (T_2 - T_1)$$

$$PV = nRT \Rightarrow n = \frac{PV}{RT} \Rightarrow n = \frac{1 \text{ atm} \times 30 \text{ m}^3}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (30 + 273.15) \text{ K}} = \frac{101325 \text{ Pa} \times 30 \text{ m}^3}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 303.15 \text{ K}} = 1206 \text{ mol}$$

$$\Delta H = nc_P (T_2 - T_1) \Rightarrow T_2 = T_1 + \frac{\Delta H}{nc_P} = T_1 + \frac{P_{\eta\lambda} t}{nc_P} \Rightarrow$$

$$T_2 = 303.15 \text{ K} + \frac{100 \text{ W} \times 3600 \text{ s}}{1206 \text{ mol} \times 3.5 \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = \left(303.15 + \frac{360000}{35095} \right) \text{ K} =$$

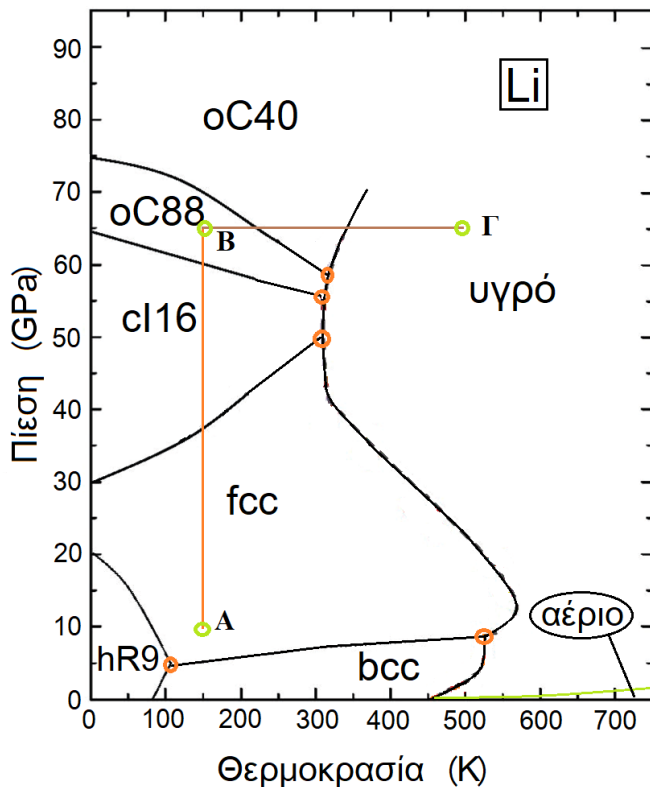
$$T_2 = (303.15 + 10.26) \text{ K} = 313.41 \text{ K} \approx 40.26 \text{ }^\circ\text{C}$$

Αν θεωρήσουμε την εντροπία του συστήματος συνάρτηση της θερμοκρασίας και της πίεσεως, γράφουμε:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP = \frac{C_P}{T} dT = nc_P \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nc_P}{T} dT = nc_P (\ln T_2 - \ln T_1) = nc_P \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Rightarrow \Delta S = 1206 \text{ mol} \times 3.5 \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \ln \frac{313.41 \text{ K}}{303.15 \text{ K}} = 3509.3 \text{ J K}^{-1} \times 0.0333 = 116.8 \text{ J K}^{-1}$$

3. Δίνεται το διάγραμμα της υγρής και διαφόρων στερεών φάσεων του λιθίου. α) Ποια ή ποιες ευσταθείς φάσεις εμφανίζονται σε πίεση 20 GPa και θερμοκρασία 300 K; β) Η στερεή φάση c116 ή η στερεή φάση fcc έχει μεγαλύτερη πυκνότητα; γ) Ποιο είναι το κανονικό σημείο τήξεως του λιθίου; δ) Να σημειώσετε στο σχήμα και να μετρήσετε τα τριπλά σημεία που βλέπετε στο διάγραμμα. ε) Σχεδιάστε κατ'εκτίμηση την καμπύλη ισορροπίας της υγρής με την αέρια φάση. ζ) Σχεδιάστε πάνω στο διάγραμμα μια ισόθερμη συμπίεση από 10 GPa (σημείο A) ως 65 GPa (σημείο B) σε θερμοκρασία 150 K και μετά μια ισοβαρή θέρμανση μέχρι 500 K (σημείο Γ) και αναφέρετε τις φάσεις που παρατηρούνται κατά την διεργασία αυτή. η) Η μετατροπή της φάσεως hR9 σε fcc είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη διεργασία; θ) Τι πρόσημο έχουν οι μεταβολές της ενέργειας Gibbs στις διεργασίες $A \rightarrow B$ και $B \rightarrow \Gamma$;



Phys. Rev. Lett. 109, 185702 (2012)

Λύση:

α) Στερεή φάση fcc (εδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα)

β) Βλέπουμε στο διάγραμμα ότι αύξηση της πίεσης υπό σταθερή θερμοκρασία μετατρέπει την φάση fcc σε c116. Το χημικό δυναμικό καθορίζει ποια φάση είναι πιο ευσταθής σε ορισμένες συνθήκες πίεσεως και θερμοκρασίας και η εξάρτηση δίνεται από την σχέση $d\mu = -sdT + v dP$. Σχεδιάζουμε πρόχειρα το χημικό

δυναμικό της κάθε φάσεως συναρτήσει της πίεσεως. Από το διάγραμμα φάσεων βλέπουμε ότι σε χαμηλές πιέσεις είναι σταθερή η φάση fcc και σε υψηλότερες η φάση c116, άρα το χημικό δυναμικό είναι μικρότερο για την φάση fcc σε χαμηλές πιέσεις, δηλ. στο νέο σχήμα η φάση fcc αντιστοιχεί στην

καμπύλη με την μεγαλύτερη κλίση. Όμως $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = v$. Επομένως ο

γραμμομοριακός όγκος της φάσεως fcc είναι μεγαλύτερος από τον όγκο της φάσεως c116. Εφόσον ο όγκος είναι αντιστρόφως ανάλογος της πυκνότητας, η φάση fcc έχει μικρότερη πυκνότητα από την c116.

γ) Βλέπουμε ότι η καμπύλη ισορροπίας του υγρού με τις στερεές φάσεις περνούν από πίεση 1 atm (πρακτικώς 0 GPa) σε θερμοκρασία περίπου 450 K. 180.5 °C είναι η τιμή που δίνεται στην βιβλιογραφία, δηλ. 453.65 K, τιμή που

είναι σε απόλυτη συμφωνία με την τιμή που προέκυψε από το διάγραμμα.

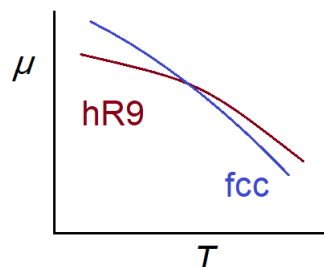
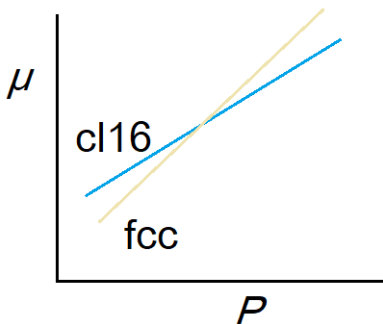
δ) Στο διάγραμμα διακρίνονται 5 τριπλά σημεία. Τα 4 περιλαμβάνουν ισορροπίες με 2 στερεές φάσεις και την υγρή και ένα είναι ισορροπία μεταξύ 3 στερεών φάσεων.

ε) Η τάση ατμών του λιθίου θα μπορεί να μετρηθεί σε υψηλές θερμοκρασίες, αλλά πολύ χαμηλές πιέσεις, άρα θα είναι μια γραμμή σχεδόν κολλημένη στον οριζόντιο άξονα.

ζ) Από το A που έχουμε την φάση fcc περνούμε στην φάση c116 και φτάνουμε στην oC88 στο B. Μετά περνούμε από την oC40 και φτάνουμε στο Γ με την υγρή φάση. Δηλαδή έχουμε 3 μετατροπές από στερεό σε στερεό και μια τήξη.

η) Αν εξετάσουμε μια ισοβαρή θέρμανση της hR9, η στερεή αυτή φάση μετατρέπεται fcc με προσφορά θερμότητας, δηλ. πρόκειται για ενδόθερμη διεργασία (όπως η τήξη ή η εξάτμιση). Αναλυτικότερα μπορεί κανείς να αποδείξει το ίδιο πράγμα χρησιμοποιώντας διάγραμμα χημικού δυναμικού συναρτήσει θερμοκρασία υπό σταθερή πίεση. Οι κλίσεις των καμπυλών

δίνονται από την σχέση $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -s$. Από το διάγραμμα φάσεων γνωρίζουμε



ότι ευσταθής φάση σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι η φάση hR9 και σε υψηλότερες η fcc. Άρα στο διάγραμμα του χημικού δυναμικού στις μικρές θερμοκρασίες χαμηλότερα (ευσταθέστερη) βρίσκεται η καμπύλη της φάσεως hR9 και σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες της fcc. Απολύτως μεγαλύτερη κλίση έχει επομένως η fcc. Άρα η fcc έχει μεγαλύτερη γραμμομοριακή εντροπία από την hR9. Εφόσον στις συνθήκες μετατροπής έχουμε ισορροπία φάσεων, δηλ. $\Delta G = 0$, προκύπτει ότι $\Delta H = T \Delta S$, οπότε και η γραμμομοριακή ενθαλπία της φάσεως fcc είναι μεγαλύτερη από της hR9. Άρα η μετατροπή της hR9 σε fcc είναι ενδόθερμη.

θ) Στην διεργασία $A \rightarrow B$ έχουμε σταθερή θερμοκρασία και αύξηση της πίεσης. Εφόσον οι γραμμομοριακοί όγκοι είναι όλοι θετικοί, περιμένουμε αύξηση του χημικού δυναμικού και της ενέργειας Gibbs, μια και πρόκειται για σύστημα ενός συστατικού οπότε έχουμε $\Delta G = n \Delta \mu$. Κατά την διεργασία $B \rightarrow \Gamma$ με σταθερή πίεση και αυξανόμενη θερμοκρασία, το χημικό δυναμικό και η ενέργεια Gibbs μειώνονται δοθέντος ότι οι γραμμομοριακές εντροπίες έχουν θετικές τιμές.

Ακόμη αναλυτικότερα: Για την πρώτη διεργασία $A \rightarrow B$

$$\Delta G_{A \rightarrow B} = \Delta G_{fcc} + \Delta G_{fcc \rightarrow c116} + \Delta G_{c116} + \Delta G_{c116 \rightarrow oC88} + \Delta G_{oC88}$$

$$\Delta G_{fcc} = n \Delta \mu_{fcc} = n \int_{P_A}^{P_{fcc \rightarrow c116}} d\mu(P, T_A) = n \int_{P_A}^{P_{fcc \rightarrow c116}} v_{fcc} dP = n v_{fcc} (P_{fcc \rightarrow c116} - P_A) > 0$$

Ομοίως υπολογίζονται ο τρίτος ΔG_{c116} και ο πέμπτος όρος ΔG_{oC88} του αθροίσματος.

$$\Delta G_{fcc \rightarrow c116} = n \Delta \mu_{fcc \rightarrow c116} = 0 \text{ και ομοίως } \Delta G_{c116 \rightarrow oC88} = 0. \text{ Άρα } \Delta G_{A \rightarrow B} > 0$$

Αντίστοιχα, $B \rightarrow \Gamma$: $\Delta G_{B \rightarrow \Gamma} = \Delta G_{oC88} + \Delta G_{oC88 \rightarrow oC40} + \Delta G_{oC40} + \Delta G_{oC40 \rightarrow liquid} + \Delta G_{liquid}$

$$\Delta G_{oC88} = n \Delta \mu_{oC88} = n \int_{T_B}^{T_{oC88 \rightarrow oC40}} d\mu(P_B, T) = -n \int_{T_B}^{T_{oC88 \rightarrow oC40}} s_{oC88} dT = -n s_{oC88} (T_{oC88 \rightarrow oC40} - T_B) < 0$$

$$\text{και } \Delta \Delta G_{oC88 \rightarrow oC40} = \Delta G_{oC40 \rightarrow liquid} = 0, \text{ οπότε } \Delta G_{B \rightarrow \Gamma} < 0$$

4. Οι ουσίες A και B σχηματίζουν ιδανικά υγρά μίγματα. Οι τάσεις ατμών των καθαρών ουσιών είναι 70 kPa για την A και 30 kPa για την B. Σε ένα μίγμα που έχει αποκατασταθεί η ισορροπία μεταξύ υγρής και αέριας φάσεως, το γραμμομοριακό κλάσμα της A στην αέρια φάση έχει διπλάσια τιμή απ' ό,τι στην υγρή. Να υπολογίσετε την σύσταση κάθε φάσεως, τις μερικές πιέσεις των συστατικών στην αέρια φάση και την ολική πίεση των ατμών. Να κατασκευάσετε διάγραμμα φάσεων όλων των πιθανών συστάσεων μιγμάτων των A και B με άξονες πίεση και γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού B στην υγρή φάση και στην αέρια φάση και να ονομάσετε τις περιοχές του διαγράμματος.

Λύση:

Ιδανική συμπεριφορά σημαίνει ότι ισχύει ο νόμος του Raoult, δηλ. $P_A = P_A^* x_A$ και $P_B = P_B^* x_B$, οπότε από τον νόμο του Dalton έχουμε: $P = P_A + P_B = P_A^* x_A + P_B^* x_B = P_B^* + (P_A^* - P_B^*) x_A$. Επίσης, από τον ορισμό του γραμμομοριακού κλάσματος στην αέρια φάση έχουμε $y_A = \frac{P_A}{P} = \frac{P_A^* x_A}{P_B^* + (P_A^* - P_B^*) x_A}$. Η πληροφορία που

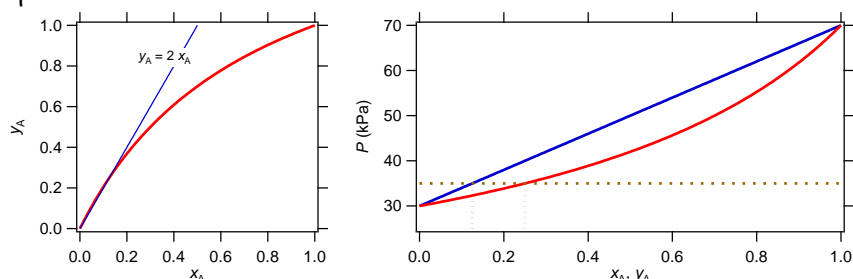
έχουμε για το σύστημα είναι $y_A = 2 x_A$. Αντικαθιστούμε στην προηγούμενη σχέση και λύνουμε ως προς x_A .

$$2 x_A = \frac{P_A^* x_A}{P_B^* + (P_A^* - P_B^*) x_A} \Rightarrow 2 [P_B^* + (P_A^* - P_B^*) x_A] = P_A^* \Rightarrow x_A = \frac{P_A^* - 2 P_B^*}{2 \times (P_A^* - P_B^*)} \Rightarrow$$

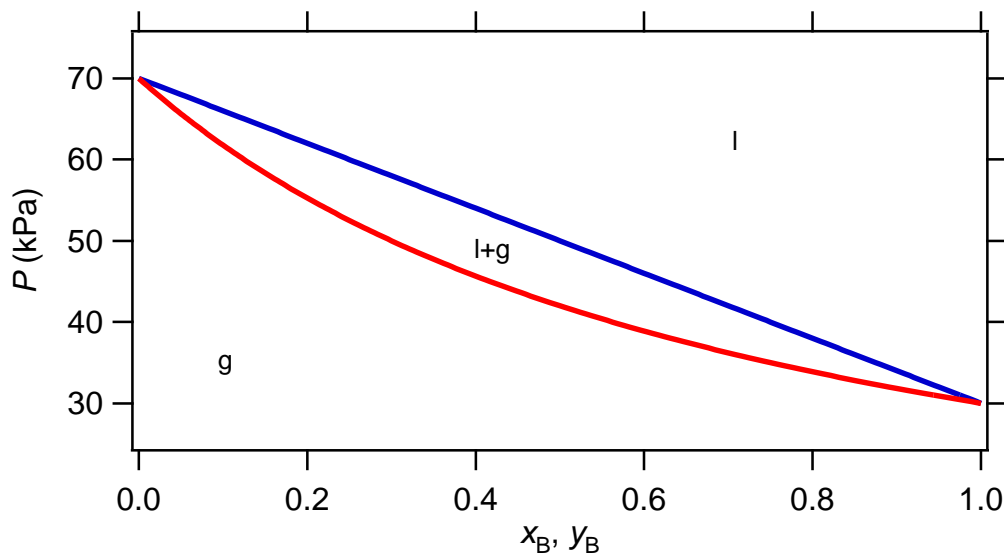
$$x_A = \frac{70 \text{ kPa} - 2 \times 30 \text{ kPa}}{2 \times (70 \text{ kPa} - 30 \text{ kPa})} = \frac{10}{80} = 0.125. \text{ Από αυτό προκύπτει ότι } y_A = 0.25, P_A = 70 \text{ kPa} \times 0.125 = 8.75 \text{ kPa}$$

και $P_B = 30 \text{ kPa} \times (1 - 0.125) = 26.25 \text{ kPa}$, οπότε $P = 8.75 \text{ kPa} + 26.25 \text{ kPa} = 35 \text{ kPa}$.

Τα επόμενα διαγράμματα δείχνουν μια πιθανή γραφική επίλυση του προβλήματος, αν και δεν έχουν μεγάλη διακριτική ικανότητα.



Το διάγραμμα που ζητήθηκε δεν είναι ακριβώς το προηγούμενο, γιατί δεν έχει τους σωστούς άξονες, ούτε όλες τις ζητούμενες πληροφορίες. Ακολουθεί το πλήρες διάγραμμα φάσεων των συστατικών A και B.



5. Το κανονικό σημείο τήξεως της αιθανόλης είναι $-114\text{ }^{\circ}\text{C}$ και του ιωδίου $114\text{ }^{\circ}\text{C}$. Αραιό αλκοολικό διάλυμα ιωδίου (βάμμα ιωδίου) τι σημείο τήξεως περιμένετε να έχει, $-120, -114, -100, -50, 0, 50, 100, 114$ ή $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ και γιατί;

Λύση:

Εφόσον αποβάλλεται καθαρό στερεό (αιθανόλη ή ιώδιο) κατά την πήξη, η εικόνα που περιμένουμε είναι αυτή που ξεκινάει με την κρυοσκοπία και γενικεύεται στην εμφάνιση ευτητικού σημείου. Δηλ. και από τις δύο άκρες ενός διαγράμματος σημείων τήξεως συναρτήσει συστάσεως θα δούμε μείωση του σημείου τήξεως των μιγμάτων σε σχέση με των καθαρών συστατικών. Με αυτή τη λογική, αραιό αλκοολικό διάλυμα ιωδίου δηλώνει μεγάλη περίσσεια αιθανόλης και λίγη περιεκτικότητα ιωδίου. Άρα περιμένουμε τιμή κοντά, αλλά χαμηλότερη από το σημείο τήξεως της αιθανόλης. Επομένως η πιο πιθανή τιμή είναι $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Τα θέματα 1 και 5 έχουν την μισή βαθμολογική βαρύτητα σε σχέση με τα θέματα 2, 3 και 4.

Χρήσιμες σχέσεις:

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

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.

3/10/2023