

## Τμήμα Χημείας

### Μάθημα: Φυσικοχημεία Ι

Εξέταση: Περίοδος Σεπτεμβρίου 2014-15 (1/10/2015)

1. Να υπολογίσετε τον αδιαβατικό συντελεστή συμπίεστικότητας για μονοατομικό ιδανικό αέριο, το οποίο έχει γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση ίση με  $2.5 R$ .

Λύση:

Ο ορισμός του αδιαβατικού συντελεστή συμπίεστικότητας είναι  $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_S$

Η καταστατική εξίσωση ιδανικών αερίων είναι  $PV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{P}$

Ζητείται η παράγωγος του όγκου ως προς πίεση με σταθερή εντροπία, αλλά η νετροπία δεν εμφανίζεται ως μεταβλητή στην έκφραση που έχουμε για τον όγκο. Συνεπώς πρέπει να κάνουμε αλλαγή μεταβλητών.

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

Από τις νέες παραγώγους, πάλι πρέπει να απαλείψουμε την εντροπία στην τελευταία. Καταφεύγουμε σε κυκλική εναλλαγή 3 μεταβλητών:

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

Για τον παρονομαστή έχουμε  $\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{C_P}{T}$ , ενώ για τον αριθμητή προσφέρεται μια σχέση Maxwell. Από το διαφορικό της  $G$  έχουμε:

$$dG = -SdT + VdP \Rightarrow \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = -\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Κάνουμε όλες τις αντικαταστάσεις στην πρώτη σχέση και έχουμε:

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

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left[ \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \frac{\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\frac{C_P}{T}} \right] = -\frac{P}{nRT} \left[ -\frac{nRT}{P^2} + \left( \frac{nR}{P} \right)^2 \frac{T}{n2.5R} \right] = \frac{1}{P} \left( 1 - \frac{1}{2.5} \right) = \frac{3}{5P}$$

2. Να υπολογίσετε την μεταβολή της εντροπίας 10 g χρωμίου σε θερμοκρασία  $20^\circ\text{C}$ , όπου η πυκνότητά του είναι  $7.18 \text{ g/cm}^3$  και ο συντελεστής διαστολής του  $4.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , όταν μεταβληθεί η πίεση από 100 kPa σε 100 MPa.

Λύση:

Το πρόβλημα φαίνεται να έχει ως πρόσφορες μεταβλητές  $P$  και  $T$ , γιατί ένα αλλάζει κατά βούληση και το άλλο παραμένει σταθερό. Θέλουμε να βρούμε μεταβολή της εντροπίας, άρα χρειάζεται να εκφράσουμε μια στοιχειώδη μεταβολή της συναρτήσει των μεταβλητών και μετά να ολοκληρώσουμε από τις αρχικές στις τελικές συνθήκες.

$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP + \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT$ . Εξετάζουμε ισόθερμη διεργασία, οπότε  $dT = 0$ . Χρησιμοποιούμε την ίδια

σχέση Maxwell με πιο πάνω και έχουμε:

$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP = -\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP$ . Σύμφωνα με τον ορισμό του συντελεστή διαστολής

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \text{ \u03b1\u03c1\u03b1}$$

$dS = -\alpha V dP$ . Από τον ορισμό της πυκνότητας έχουμε

$$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow V = \frac{m}{\rho}. \text{ Τελικά:}$$

$$dS = -\alpha \frac{m}{\rho} dP \Rightarrow \Delta S = \int_{P_1}^{P_2} dS = -\int_{P_1}^{P_2} \alpha \frac{m}{\rho} dP = -\alpha \frac{m}{\rho} (P_2 - P_1) \Rightarrow$$

$$\Delta S = -4.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \times \frac{10 \text{ g}}{7.18 \text{ g cm}^{-3}} \times (10^8 - 10^5) \text{ Pa} = -6.8 \times 10^{-4} \text{ J K}^{-1}$$

3. Η ατμοσφαιρική πίεση στον Άρη είναι 0.007 bar. Ο αέρας του πλανήτη αυτού περιέχει 95.32% CO<sub>2</sub>. Στην γη, η τάση ατμών του ξηρού πάγου έχει βρεθεί ότι ακολουθεί στην εξίσωση  $\log \frac{P}{1 \text{ bar}} = A - \frac{B}{T+C}$ , όπου A = 6.81228, B = 1301.68 K και C = -3.494 K. Να υπολογίσετε τι θερμοκρασία πρέπει να έχει μια περιοχή του Άρη για να σχηματισθεί ξηρός πάγος στην επιφάνειά του.

Λύση:

Η εξίσωση της τάσεως ατμών ισχύει εξίσου καλά και στους 2 πλανήτες. Για να σχηματισθεί πάγος πρέπει η θερμοκρασία να είναι τέτοια που η τάση ατμών που αντιστοιχεί σε αυτή την θερμοκρασία να είναι μικρότερη από την μερική πίεση του CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα του Άρη. Η μερική πίεση υπολογίζεται από την ολική (ατμοσφαιρική) πίεση και το γραμμομοριακό κλάσμα του CO<sub>2</sub>.

$$P_{\text{CO}_2} = P x_{\text{CO}_2} = 0.007 \text{ bar} \times 0.9532 = 0.00667 \text{ bar}$$

Αντικαθιστούμε αυτή την τιμή στην εξίσωση τάσεως ατμών για να βρούμε σε ποια θερμοκρασία θα έχουμε ισορροπία στερού και αερίου.

$$\log \frac{P}{1 \text{ bar}} = A - \frac{B}{T+C} \Rightarrow \frac{B}{T+C} = \log \frac{P}{1 \text{ bar}} \Rightarrow T+C = \frac{B}{A - \log \frac{P}{1 \text{ bar}}} \Rightarrow T = \frac{B}{A - \log \frac{P}{1 \text{ bar}}} - C \Rightarrow$$

$$T = \frac{1301.68 \text{ K}}{6.81228 - \log 0.00667} - (-3.494 \text{ K}) = 148.3 \text{ K} \hat{=} -125 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Άρα η θερμοκρασία πρέπει να είναι το πολύ 148 K (δηλ. -125°C) για να σχηματισθεί ξηρός πάγος.

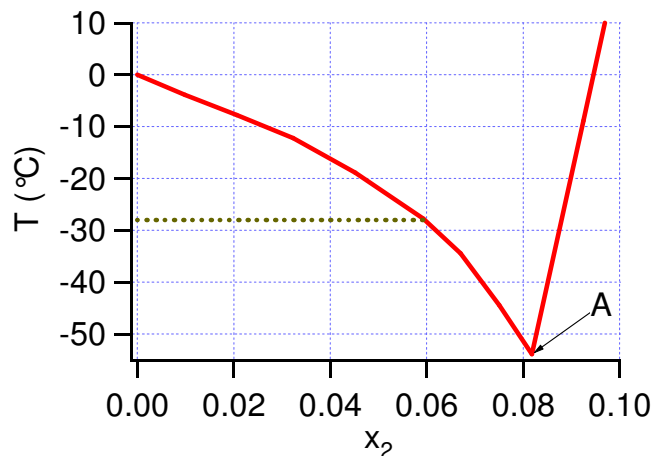
4. Την Δευτέρα 28/9/2015, η NASA ανακοίνωσε ότι για μέρος του έτους σε κάποιες περιοχές του Άρη όπου η θερμοκρασία μπορεί να φτάσει -23°C υπάρχει νερό σε υγρή κατάσταση. [Η μέση θερμοκρασία του πλανήτη είναι -55°C.] Ας υποθέσουμε ότι τα διαλυτά συστατικά της επιφάνειας του Άρη δίνουν σημεία τήξεως υδατικών διαλυμάτων σύμφωνα με το διπλανό διάγραμμα, όπου  $x_2$  είναι το γραμμομοριακό κλάσμα των διαλυμένων συστατικών. Αν υποθέσουμε ότι ισχύει ο νόμος του Ραούλ, ποια είναι η μέγιστη δυνατή τάση ατμών νερού σε ισορροπία με το τέτοιο διάλυμα σε -28°C; Η τάση ατμών του καθαρού νερού δίνεται από

$$\text{την εξίσωση } \log \frac{P}{1 \text{ bar}} = A - \frac{B}{T+C} \text{ όπου } A = 5.40221, B = 1838.68 \text{ K και } C = -31.74 \text{ K. Πώς ονομάζεται το}$$

σημείο A στο διάγραμμα;

Λύση:

Όσο πιο υψηλή είναι η θερμοκρασία του υγρού, τόσο μεγαλύτερη τάση ατμών θα έχει το νερό. Σύμφωνα με τον νόμο του Ραούλ η τάση ατμών του νερού αυξάνεται και με το γραμμομοριακό του κλάσμα στην υγρή φάση. Σε θερμοκρασία -28°C το διάλυμα με την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε νερό είναι αυτό που βρίσκεται σε ισορροπία με το στερεό νερό. Σημεία δεξιότερα αντιστοιχούν σε μικρότερη περιεκτικότητα σε νερό και αφορούν συστήματα μιας φάσεως, της υγρής. Η ισορροπία των φάσεων σε -28°C εμφανίζεται για  $x_2 = 0.06$ , δηλ.  $x_1 = 1 - x_2 = 1 - 0.06 = 0.94$ .



Σύμφωνα με τον νόμο του Ραούλ, η τάση ατμών του συστατικού 1 είναι:

$P_1 = P_1^* x_1$ . Η τάση ατμών του καθαρού νερού δίνεται από την αντίστοιχη εξίσωση.

$$P_1^* = 10^{A - \frac{B}{T+C}} \text{ bar} = 10^{5.40221 - \frac{1838.68 \text{ K}}{(273.15 - 28 - 31.74) \text{ K}}} \text{ bar} = 10^{-3.21} \text{ bar} = 6.1 \times 10^{-4} \text{ bar}$$

Άρα η τάση ατμών του νερού στο μίγμα είναι  $P_1 = 0.94 \times 6.1 \times 10^{-4} \text{ bar} = 5.7 \times 10^{-4} \text{ bar}$

Το σημείο A δηλώνει το σύστημα με το χαμηλότερο σημείο τηξεως και ονομάζεται ευτηκτικό σημείο.

5. Τοποθετούμε σε ένα δοχείο 50 g H<sub>2</sub>O και 300 g CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>OH και μετά από έντονη ανάδευση διαπιστώνουμε ότι το μίγμα διαχωρίζεται σε 2 υγρές φάσεις. Η φάση (α) είναι πλούσια σε νερό και η φάση (β) πλούσια σε πεντανόλη. Σε ποια από τις δύο φάσεις είναι υψηλότερο το χημικό δυναμικό του νερού και γιατί;

Λύση:

Με την ανάδευση εξασφαλίζουμε ότι επέρχεται ισορροπία μεταξύ των φάσεων. Αυτό σημαίνει ότι οι φάσεις έχουν ίδα πίεση, ίδια θερμοκρασία και ίσα χημικά δυναμικά για κάθε συστατικό. Επομένως, το χημικό δυναμικό του νερού θα είναι ίδιο και στις δύο φάσεις. Δεν έχει σημασία αν το γραμμομοριακό κλάσμα του νερού είναι μεγάλο στη μια φάση και μικρό στην άλλη.

**Χρήσιμες σχέσεις:**

$R = 8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$ ,  $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ ,  $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2}$ ,  $1 \text{ J} = 1 \text{ N m}$ ,  $1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3$ ,  $g = 9.8 \text{ m s}^{-2}$ .

Ατομικές μάζες σε g/mol: H: 1.00794, 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, Br: 79.904, Rb: 85.4678, Ag: 107.8682, Au: 196.96655

**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:**  $\frac{1}{a} - \frac{1}{b} \neq \frac{1}{a-b} \quad \frac{1}{a} - \frac{1}{b} = \frac{b-a}{ab}$

30/9/2015