

Τμήμα Χημείας

Μάθημα: Φυσικοχημεία Ι

Εξέταση: Περίοδος Σεπτεμβρίου 2016-17 (22/9/2017)

1. Ένα αέριο ακολουθεί την κατασταστική εξίσωση $P(V - nb) = nRT$, όπου b κατάλληλη σταθερά. Να διαπιστώσετε αν η εσωτερική ενέργεια του συστήματος είναι συνάρτηση μόνο της θερμοκρασίας ή αν είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και του όγκου.

Λύση:

Αν η εσωτερική ενέργεια εξαρτάται από την θερμοκρασία και τον όγκο, δηλ. έχουμε $U = U(T, V)$, μια στοιχειώδης μεταβολή θα δίνεται από τη σχέση $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$. Αν η εσωτερική ενέργεια δεν εξαρτάται από τον όγκο, αλλά μόνο από την θερμοκρασία, τότε ο συντελεστής του dV θα είναι 0 για το σύστημα που εξετάζουμε.

Γνωρίζουμε την θεμελιώδη διαφορική σχέση της εσωτερικής ενέργειας $dU = TdS - PdV$ και θέλουμε να την εκφράσουμε ως συνάρτηση των T και V , δηλ. θέλουμε να κάνουμε αλλαγή μεταβλητών απαλείφοντας την εντροπία. Άρα πρέπει να εκφράσουμε την εντροπία συναρτήσει των T και V , οπότε έχουμε:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV. \text{ Αντικαθιστούμε στην θεμελιώδη εξίσωση και προκύπτει:}$$

$$dU = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \right] - PdV = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P \right] dV. \text{ Συγκρίνοντας με την πρώτη}$$

μορφή του dU συμπεραίνουμε ότι $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P$. Πρέπει να κάνουμε τις σχετικές πράξεις, αλλά

δεν έχουμε κάποια έκφραση για την εντροπία. Καταφεύγουμε σε κατάλληλη σχέση Maxwell. Συγκεκριμένα, από το διαφορικό της ενέργειας Helmholtz $dF = -SdT - PdV$ προκύπτει ότι $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$. Λύνουμε την καταστατική εξίσωση ως προς πίεση και υπολογίζουμε την μερική παράγωγο ως προς θερμοκρασία υπό σταθερό όγκο.

$$P = \frac{nRT}{V - nb} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V - nb}. \text{ Αντικαθιστούμε στην μερική παράγωγο της εσωτερικής ενέργειας ως προς}$$

όγκο υπό σταθερή θερμοκρασία και βρίσκουμε ότι $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \frac{nR}{V - nb} - \frac{nRT}{V - nb} = 0$. Άρα η εσωτερική ενέργεια αυτού του συστήματος εξαρτάται μόνο από την θερμοκρασία.

2. Η γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα του αζώτου υπό σταθερή πίεση δίνεται από τη σχέση $c_p = c_0 + c_1 T + c_2 T^2$, όπου c_0, c_1, c_2 κατάλληλες σταθερές. n mol N_2 θερμοκρασίας T_1 τοποθετούνται υπό σταθερή πίεση σε δεξαμενή θερμότητας θερμοκρασίας T_2 . Να υπολογίσετε την μεταβολή της εντροπίας αυτού του σύνθετου συστήματος κατά την διεργασία αυτή.

Λύση:

Στην διεργασία αυτή το σύνθετο σύστημα είναι θερμικά απομονωμένο από το περιβάλλον και η πίεση διατηρείται σταθερή. Συνεπώς η ολική ενθαλπία παραμένει σταθερή, δηλ. $\Delta H = \Delta H_N + \Delta H_A = 0$, ενώ η εντροπία θα υποστεί κάποια μεταβολή $\Delta S = \Delta S_N + \Delta S_A > 0$ διότι η διεργασία γίνεται μη αντιστρεπτά.

Και τα δύο μεγέθη μπορούν να θεωρηθούν συναρτήσεις θερμοκρασίας και πιέσεως, δηλ.

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \text{ και } dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP, \text{ οι οποίες απλοποιούνται στις επόμενες διότι}$$

η πίεση παραμένει σταθερή, δηλ. $dP = 0$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT = C_p dT \text{ και } dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT = \frac{C_p}{T} dT$$

Η δεξαμενή μπορεί να ανταλλάξει θερμότητα με το περιβάλλον μεταβάλλοντας αντίστοιχα και την εντροπία της, αλλά η θερμοκρασία της παραμένει σταθερή και αποτελεί την τελική θερμοκρασία του σύνθετου συστήματος.

$$\text{Για το άζωτο } \Delta S_N = \int_{T_1}^{T_2} dS_N = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n(c_0 + c_1 T + c_2 T^2)}{T} dT = n \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{c_0}{T} + c_1 + c_2 T \right) dT \Rightarrow$$

$$\Delta S_N = n \left[c_0 (\ln T_2 - \ln T_1) + c_1 (T_2 - T_1) + \frac{c_2}{2} (T_2^2 - T_1^2) \right].$$

Για την δεξαμενή $\Delta S_A = \frac{\Delta H_A}{T_A} = \frac{-\Delta H_N}{T_2}$. Άρα χρειαζόμαστε την μεταβολή της ενθαλπίας του αζώτου.

$$\Delta H_N = \int_{T_1}^{T_2} dH_N = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = \int_{T_1}^{T_2} n c_p dT = n \int_{T_1}^{T_2} (c_0 + c_1 T + c_2 T^2) dT = n \left[c_0 (T_2 - T_1) + \frac{c_1}{2} (T_2^2 - T_1^2) + \frac{c_2}{3} (T_2^3 - T_1^3) \right]$$

Έχουμε πλέον όλες τις απαραίτητες ποσότητες και μπορούμε να γράψουμε μια τελική έκφραση, αν και δεν προσφέρει κάτι πλέον.

$$\Delta S = n \left[c_0 \ln \frac{T_2}{T_1} + c_1 (T_2 - T_1) + \frac{c_2}{2} (T_2^2 - T_1^2) \right] - \frac{n}{T_2} \left[c_0 (T_2 - T_1) + \frac{c_1}{2} (T_2^2 - T_1^2) + \frac{c_2}{3} (T_2^3 - T_1^3) \right] =$$

$$\Delta S = n \left[c_0 \left(\ln \frac{T_2}{T_1} - 1 - \frac{T_1}{T_2} \right) + c_1 \left(T_2 - T_1 - \frac{T_2}{2} + \frac{T_1^2}{2T_2} \right) + c_2 \left(\frac{T_2^2}{2} - \frac{T_1^2}{2} - \frac{T_2^2}{3} + \frac{T_1^3}{3T_2} \right) \right] =$$

$$\Delta S = n \left[c_0 \left(\ln \frac{T_2}{T_1} - 1 - \frac{T_1}{T_2} \right) + c_1 \left(\frac{T_2}{2} - T_1 \left(1 - \frac{T_1}{2T_2} \right) \right) + c_2 \left(\frac{T_2^2}{6} - \frac{T_1^2}{6} \left(3 - \frac{2T_1}{T_2} \right) \right) \right]$$

Με κατάλληλη ανάπτυξη κατά Taylor μπορεί να αποδειχθεί ότι το ΔS είναι θετικό ανεξάρτητα από το αν η τελική θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη ή μικρότερη από την αρχική.

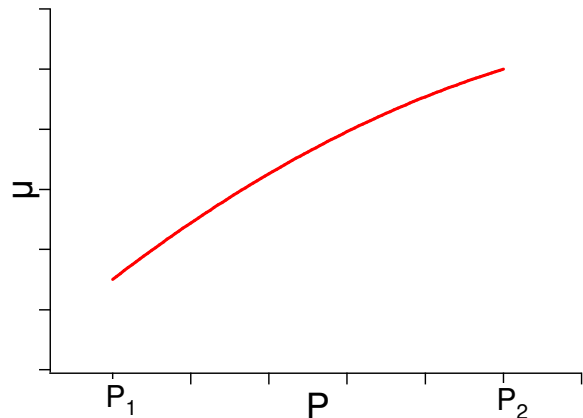
3. Να σχεδιάσετε την εξάρτηση του χημικού δυναμικού της υγρής φάσεως μιας ουσίας για σταθερή θερμοκρασία T_1 και πιέσεις στο διάστημα (P_1, P_2) και να εξηγήσετε σε μία γραμμή από τι εξαρτάται η μορφή του διαγράμματος.

Λύση:

Για ένα συστατικό μιας φάσεως το χημικό δυναμικό δίνεται από την σχέση $d\mu = -s dT + v dP$.

Για επιλεγμένη θερμοκρασία, το χημικό δυναμικό παριστάνεται ως μια γραμμή με κλίση $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = v > 0$. Η κλίση είναι σχεδόν σταθερή για

συμπυκνωμένες φάσεις (υγρά και στερεά). Για ευρεία περιοχή πιέσεων περιμένουμε η αύξηση της πίεσεως να προκαλέσει μείωση του όγκου, άρα και της κλίσεως, αν και με πολύ αργό ρυθμό. Άρα πρέπει να σχεδιάσουμε μια καμπύλη, σχεδόν ευθεία, αύξουσα, κυρτή, σε διάγραμμα με άξονες μ και P .



4. Να σχεδιάσετε μέρος του διαγράμματος φάσεων του CaCO_3 στο οποίο να φαίνεται η καμπύλη ισορροπίας μεταξύ των 2 πολυμορφικών μορφών του, ασβεστίτη (c) και αραγωνίτη (a) και να σημειώσετε τις περιοχές στις οποίες είναι ευσταθής η κάθε μορφή. Να υπολογίσετε την κλίση της καμπύλης ισορροπίας. Δίνονται σε 25°C οι πυκνότητες $\rho(c) = 2.71 \text{ g cm}^{-3}$, $\rho(a) = 2.83 \text{ g cm}^{-3}$ και οι γραμμομοριακές εντροπίες $s(c) = 91.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $s(a) = 88.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Να υπολογίσετε την γραμμομοριακή ενθαλπία μετατροπής του ασβεστίτη σε αραγωνίτη σε $\theta = 25^\circ\text{C}$. Η μετατροπή είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη;

Λύση:

Η καμπύλη ισορροπίας δύο φάσεων περιγράφεται από την εξίσωση Clapeyron σύμφωνα με την οποία η κλίση της καμπύλης ισορροπίας είναι $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{s(a) - s(c)}{v(a) - v(c)}$ όπου εμφανίζονται οι γραμμομοριακές

ποσότητες. Ο γραμμομοριακός όγκος συνδέεται με την πυκνότητα μέσω της σχέσεως: $v = \frac{M}{\rho}$. Συνεπώς

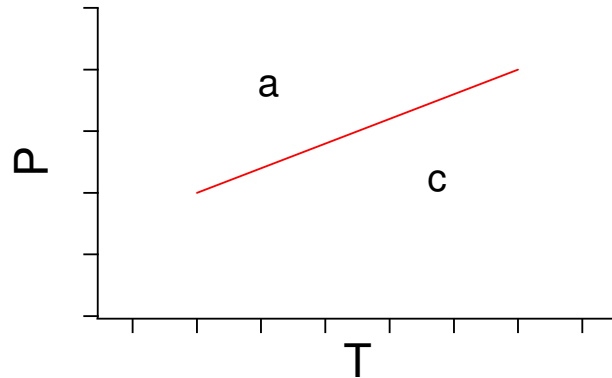
$$\Delta v = v(a) - v(c) = M \left(\frac{1}{\rho(a)} - \frac{1}{\rho(c)} \right), \text{ ενώ } M = (40.08 + 12.0107 + 3 \times 15.9994) \text{ g mol}^{-1} = 100.09 \text{ g mol}^{-1}.$$

Αντικαθιστούμε όλα τα μεγέθη με τις αριθμητικές τους τιμές και τις μονάδες τους:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{(88.0 - 91.7) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{100.09 \text{ g mol}^{-1} \times \left(\frac{1}{2.83} - \frac{1}{2.71} \right) \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}} = \frac{-3.7}{-1.564} \text{ J K}^{-1} (10^{-2} \text{ m})^{-3} = 2.36 \times 10^6 \text{ Pa K}^{-1} = 23.6 \text{ bar K}^{-1}$$

Πάνω στην καμπύλη ισορροπίας υπάρχει ισότητα χημικών δυναμικών, δηλ. ενέργειας Gibbs, άρα $\Delta h_{c \rightarrow a} = T \Delta s_{c \rightarrow a} = 298.15 \text{ K} \times (-3.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = -1.10 \text{ kJ mol}^{-1}$. Με αρνητικό πρόσημο ενθαλπίας η μετατροπή είναι εξώθερμη.

Συνοψίζοντας τα χαρακτηριστικά της καμπύλης ισορροπίας των δύο στερεών πολυμορφικών δομών του ανθρακικού ασβεστίου παρατηρούμε ότι η κλίση της είναι θετική, αύξηση της πίεσως ευνοεί την μετατροπή του ασβεστίτη σε αραγωνίτη, αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί την μετατροπή του αραγωνίτη σε ασβεστίτη.



5. Σε θερμοκρασία 35 °C οι τάσεις ατμών των καθαρών υδρογονανθράκων εξάνιο, επτάνιο και οκτάνιο είναι αντίστοιχα 30 kPa, 10 kPa και 3.4 kPa. α) Τι τάση ατμών έχει υγρό μίγμα που αποτελείται από 1 mol εξανίου και 3 mol οκτανίου; β) Ποια είναι η σύσταση του ατμού ο οποίος είναι σε ισορροπία με υγρό μίγμα το οποίο αποτελείται από 1 mol εξανίου, 4 mol επτανίου και 3 mol οκτανίου;

Λύση:

Αυτοί οι υδρογονάνθρακες αποτελούν διαδοχικά μέλη της ίδιας ομόλογης σειράς, οπότε σχηματίζουν ιδανικά μίγματα και μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τον νόμο του Raoult, $P_i = P_i^* x_i$, όπου P_i είναι η τάση ατμών (η μερική πίεση) του συστατικού i στην αέρια φάση πάνω από το υγρό μίγμα που έχει γραμμομοριακό κλάσμα x_i για αυτό το συστατικό και τάση ατμών καθαρού υγρού στην ίδια θερμοκρασία P_i^* .

α) Η ολική πίεση στην αέρια φάση είναι

$$P = P_6 + P_8 = P_6^* x_6 + P_8^* x_8 = 30 \text{ kPa} \times \frac{1}{1+3} + 3.4 \text{ kPa} \times \frac{3}{1+3} = 10.05 \text{ kPa}$$

β) Η ολική πίεση έχει συνεισφορά και από το επτάνιο, οπότε έχουμε

$$P = P_6 + P_7 + P_8 = P_6^* x_6 + P_7^* x_7 + P_8^* x_8 = 30 \text{ kPa} \times \frac{1}{1+4+3} + 10 \text{ kPa} \times \frac{4}{1+4+3} + 3.4 \text{ kPa} \times \frac{3}{1+4+3} = 3.75 \text{ kPa} + 5 \text{ kPa} + 1.255 \text{ kPa} = 10.025 \text{ kPa}$$

Το γραμμομοριακό κλάσμα του κάθε συστατικού στην αέρια φάση είναι $y_i = \frac{P_i}{P}$. Άρα η σύσταση του ατμού

$$\text{είναι } y_6 = \frac{3.75}{10.025} = 0.374, \quad y_7 = \frac{5}{10.025} = 0.499 \quad \text{και} \quad y_8 = \frac{1.255}{10.025} = 0.125$$

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, W: 183.85, 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: $\frac{1}{a} - \frac{1}{b} \neq \frac{1}{a-b}$, $\frac{1}{a} = \frac{1}{b} + \frac{1}{c} \Rightarrow a = b+c$

Δυστυχώς πάμπολλοι αγνοήσαν την υπενθύμιση και έγραψαν:

$$\Delta v = v(a) - v(c) = M \left(\frac{1}{\rho(a)} - \frac{1}{\rho(c)} \right) = \frac{M}{\rho(a) - \rho(c)}$$