

## Τμήμα Χημείας

### Μάθημα: Φυσικοχημεία Ι

Εξέταση: Περίοδος Σεπτεμβρίου 2021-22 (29/9/2022)

1. A) Να αποδείξετε την σχέση της διαφοράς των γραμμομοριακών θερμοχωρητικοτήτων:  $c_p - c_v = \frac{\alpha^2 v T}{\kappa_T}$ .

B) Τι συμπέρασμα βγάζουμε από την σχέση για το πρόσημο της διαφοράς των θερμοχωρητικοτήτων;

Λύση:

$$\begin{aligned} A) c_p - c_v &= \frac{1}{n} (C_p - C_v) = \frac{1}{n} \left( T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P - T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right) = \frac{T}{n} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{T}{n} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \\ &= \frac{T}{n} \frac{- \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} = \frac{T}{n} \frac{\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2}{- \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} = \frac{TV}{n} \frac{\alpha^2}{\kappa_T} = \frac{\alpha^2 v T}{\kappa_T} \end{aligned}$$

Χρησιμοποιήθηκαν οι ορισμοί  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ ,  $\kappa_T = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ ,  $v = \frac{V}{n}$ , η σχέση  $C_x = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_x$ , η σχέση

$$\text{Maxwell} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \text{ και οι σχέσεις αλλαγής 3 και 4 μεταβλητών } \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = - \frac{\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} \text{ και}$$

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

B) Όλες ποσότητες στο δεξιό μέλος είναι θετικές. Άρα η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση ενός συστήματος είναι πάντα μεγαλύτερη ή το πολύ ίση (αν ο συντελεστής διαστολής είναι 0) με την θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο.

2. Βράζουμε δίπλα στην θάλασσα ένα αυγό σε ένα μπρίκι επί 5 λεπτά. Επαναλαμβάνουμε ακριβώς την διαδικασία με όμοιο αυγό στην κορυφή του Υμηττού. Ποιο αυγό θα είναι πιο σφικτό;

Λύση:

Στην κορυφή του Υμηττού η ατμοσφαιρική πίεση είναι μικρότερη απ' ό,τι στην επιφάνεια της θάλασσας. Για να βράσει το νερό πρέπει η τάση ατμών του να εξισωθεί με την ατμοσφαιρική πίεση. Η τάση ατμών αυξάνεται με την θερμοκρασία. Συνεπώς στην κορυφή του Υμηττού το σημείο ζέσεως του νερού είναι χαμηλότερο απ' ό,τι στην επιφάνεια της θάλασσας. Όταν μαγειρεύουμε, χρησιμοποιούμε την υψηλή θερμοκρασία για να επιτύχουμε τις αντιδράσεις μετατροπής του φαγητού, π.χ. την μετουσίωση της πρωτεΐνης του αυγού. Όσο υψηλότερη η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις, τόσο ταχύτερα ολοκληρώνονται. Σε ορισμένο χρόνο η πρόοδος μιας αντιδράσεως είναι μεγαλύτερη όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία. Ο «βρασμός» του αυγού στην κορυφή του Υμηττού λαμβάνει χώρα σε χαμηλότερη θερμοκρασία, άρα προχωρεί πιο αργά, άρα το αυγό εκεί θα είναι λιγότερο σφικτό (πιο μελάτο).

Το φαινόμενο αυτό είναι όμοιο, αλλά με το αντίθετο αποτέλεσμα από την λειτουργία της χύτρας ταχύτητας. Εκεί αυξάνουμε την πίεση στο εσωτερικό της χύτρας, πετυχαίνουμε αυξημένο σημείο ζέσεως του νερού – λουτρού του φαγητού – και έτσι η θερμοκρασία του είναι υψηλότερη από 100 °C. Κατά συνέπεια το φαγητό μαγειρεύεται ταχύτερα.

3. Είναι γνωστό ότι ο πάγος του νερού τήκεται όταν ασκηθεί πίεση. Εξηγήστε γιατί συμβαίνει αυτό χρησιμοποιώντας τις πυκνότητες του πάγου (0.917 g/cm<sup>3</sup>) και του υγρού νερού (1.00 g/cm<sup>3</sup>). Μετά να εξετάσετε αν ο ίδιος μηχανισμός εξηγεί γιατί ένας χιονοδρόμος γλιστράει πάνω στο χιόνι. Δίνεται η γραμμομοριακή ενθαλπία τήξεως του νερού 6 kJ/mol.

Λύση:

Το χημικό δυναμικό ενός καθαρού συστατικού σε μια φάση δίνεται από την σχέση  $d\mu = -s dT + v dP$ .

Για να δούμε ποια φάση, στερεή (s) ή υγρή (l), είναι πιο σταθερή σε συγκεκριμένη θερμοκρασία, πρέπει να δούμε σε ποια φάση είναι χαμηλότερο το χημικό δυναμικό, δηλ. ποια από τις εκφράσεις έχει μικρότερη τιμή

$\mu_s(T, P)$  και  $\mu_l(T, P)$ , ή, με άλλα λόγια, να ξέρουμε το πρόσημο της διαφοράς τους  $\Delta\mu_f(T, P) = \mu_l(T, P) - \mu_s(T, P)$ . Γνωρίζουμε ότι  $\mu_s(T = 273.15 \text{ K}, P = 1 \text{ atm}) = \mu_l(T = 273.15 \text{ K}, P = 1 \text{ atm})$ .

Όταν αυξηθεί η πίεση χωρίς αλλαγή θερμοκρασίας προκύπτει μεταβολή του κάθε χημικού δυναμικού ως εξής:

$$\Delta\mu_s = \mu_s(T = 273.15 \text{ K}, P) - \mu_s(T = 273.15 \text{ K}, P_0 = 1 \text{ atm}) = \int_{P_0}^P v_s dP = v_s(P - P_0) \text{ και } \Delta\mu_l = v_l(P - P_0). \text{ Οπότε}$$

$$\Delta\mu_f(T, P) = \mu_l(T, P) - \mu_s(T, P) = [\mu_l(T, P_0) + \Delta\mu_l] - [\mu_s(T, P_0) + \Delta\mu_s] = v_l(P - P_0) - v_s(P - P_0) = \Delta v_f \Delta P$$

$\Delta v_f$  είναι η μεταβολή του γραμμομοριακού όγκου κατά την τήξη και υπολογίζεται από τις πυκνότητες των

$$\text{δύο φάσεων. } \Delta v_f = \frac{M}{\rho_l} - \frac{M}{\rho_s} = M \left( \frac{1}{\rho_l} - \frac{1}{\rho_s} \right) = 18 \text{ g mol}^{-1} \left( \frac{1}{1.00 \text{ g cm}^{-3}} - \frac{1}{0.917 \text{ g cm}^{-3}} \right) = -1.63 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} < 0.$$

Δηλ. όταν αυξάνεται η πίεση από 1 atm στο κανονικό σημείο τήξεως, η διαφορά του χημικού δυναμικού των δύο φάσεων καθιστά το χημικό δυναμικό του υγρού μικρότερο από του στερεού. Συνεπώς η υγρή φάση είναι πιο ευεσταθής, επομένως το στερεό (ο πάγος) θα αρχίσει να τήκεται. Δηλ. Η αύξηση της πίεσης στο κανονικό σημείο τήξεως προκαλεί τήξη.

Αν η θερμοκρασία είναι χαμηλότερη από το κανονικό σημείο τήξεως, πρέπει να αυξηθεί αρκετά η πίεση για να παρατηρηθεί τήξη. Για να βρούμε σε ποια πίεση αντιστοιχεί κάθε σημείο τήξεως μας χρησιμεύει το διάγραμμα φάσεων και συγκεκριμένα η καμπύλη ισορροπίας στερεού-υγρού. Η καμπύλη αυτή περιγράφεται από την εξίσωση Clapeyron:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h_f}{T \Delta v_f} \Rightarrow dP = \frac{\Delta h_f}{T \Delta v_f} dT \Rightarrow \Delta P = P - P_0 = \int_{P_0}^P dP = \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_f}{T \Delta v_f} dT = \frac{\Delta h_f}{\Delta v_f} \int_{T_0}^T \frac{1}{T} dT = \frac{\Delta h_f}{\Delta v_f} \ln \frac{T}{T_0} \Rightarrow$$

$$P = P_0 + \frac{\Delta h_f}{\Delta v_f} \ln \frac{T}{T_0} \Rightarrow P = 1 \text{ atm} + \frac{6 \text{ kJ mol}^{-1}}{-1.63 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}} \ln \frac{T}{273.15 \text{ K}}$$

Κανείς δεν πάει για σκι όταν η θερμοκρασία είναι 0 °C, γιατί το χιόνι θα είναι λάσπη. Η θερμοκρασία θα είναι το πολύ -5 °C, πιθανότατα πολύ πιο κάτω. Ας δούμε πόση πίεση χρειάζεται για να κατεβάσουμε τόσο το σημείο τήξεως.

$$P = 1 \text{ atm} - \frac{6 \text{ kJ mol}^{-1}}{1.63 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}} \ln \frac{268.15 \text{ K}}{273.15 \text{ K}} = 1 \text{ atm} + \frac{6 \times 10^3 \text{ J}}{1.63 \times (10^{-2} \text{ m})^3} \times 0.0185 = 1 \text{ atm} + 6.8 \times 10^7 \text{ Pa} =$$

$$P = 1 \text{ atm} + 680 \text{ bar} \approx 681 \text{ bar}.$$

Τα σκι είναι σχεδιασμένα να ασκούν μικρή πίεση. Συγκεκριμένα, αν ένα άτομο μάζας 70 kg χρησιμοποιεί σκι μήκους 2 m και πλάτους 10 cm, θα ασκεί πίεση στο χιόνι επιπλέον της ατμοσφαιρικής ίση με

$$\Delta P = \frac{F}{A} = \frac{mg}{Lw} = \frac{70 \text{ kg} \times 9.8 \text{ m s}^{-2}}{2 \text{ m} \times 0.1 \text{ m}} = 3.4 \text{ kPa} = 0.034 \text{ bar}$$

Με τόσο μικρή πίεση δεν είναι δυνατό να λιώσει πάγος που βρίσκεται σε θερμοκρασία κάτω από τους 0 °C. Άρα η άποψη ότι το βάρος των χιονοδρόμων προκαλεί τήξη χιονιού και λίπανση της επαφής μεταξύ χιονιού και σκι δεν ευεσταθεί. Η λίπανση οφείλεται μάλλον σε λεπτό στρώμα υγρού το οποίο υπάρχει στην επιφάνεια του πάγου. Το στρώμα αυτό δεν έχει όλα τα χαρακτηριστικά του υγρού νερού, αλλά ευκινησία πολύ μεγαλύτερη από το στερεό.

4. Το τολουόλιο ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ) και το p-ξυλόλιο ( $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ) σχηματίζουν ιδανικά μίγματα. Σε θερμοκρασία 380 K το τολουόλιο έχει τάση ατμών 0.9 bar και το ξυλόλιο 0.4 bar. Α) Να υπολογίσετε την τάση ατμών μίγματος που αποτελείται από 4 mol από το κάθε υγρό. Β) Να υπολογίσετε το γραμμομοριακό κλάσμα του τολουολίου στην αέρια φάση η οποία είναι σε ισορροπία με την υγρή. Γ) Να σχεδιάσετε διάγραμμα με άξονες το γραμμομοριακό κλάσμα του τολουολίου στην υγρή και την αέρια φάση.

Λύση:

Α) Χρησιμοποιούμε τον νόμο του Raoult:  $P_i = P_i^* x_i$ .

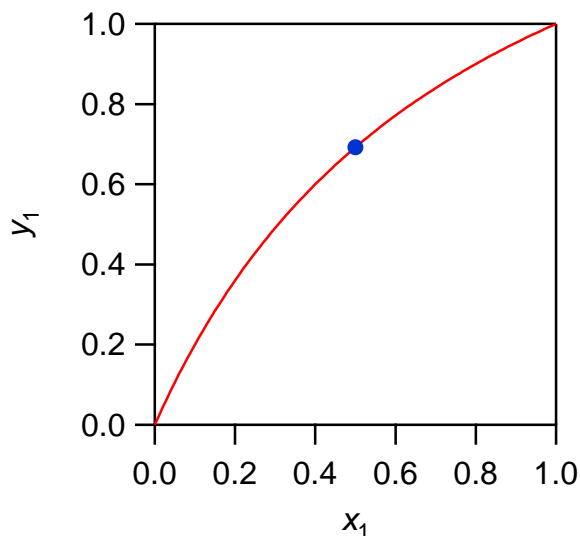
$$\text{Η σύσταση της υγρής φάσεως είναι: } x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{4 \text{ mol}}{4 \text{ mol} + 4 \text{ mol}} = 0.5, \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = 0.5$$

Οπότε η ολική πίεση είναι  $P = P_1 + P_2 = P_1^* x_1 + P_2^* x_2 = 0.9 \text{ bar} \times 0.5 + 0.4 \text{ bar} \times 0.5 = 0.65 \text{ bar}$

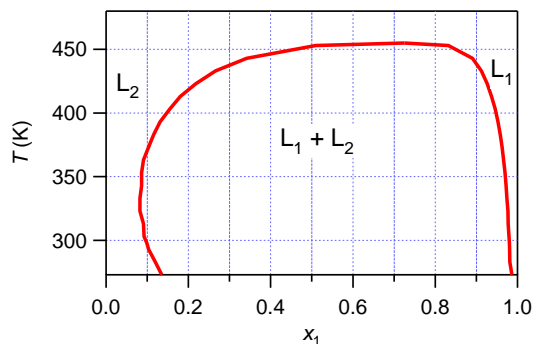
$$\text{Β) } y_1 = \frac{P_1}{P} = \frac{P_1^* x_1}{P} = \frac{0.9 \text{ bar} \times 0.5}{0.65 \text{ bar}} = 0.692$$

Γ) Το διάγραμμα που ζητείται είναι γενίκευση του προηγούμενου ερωτήματος.

$$y_1 = \frac{P_1}{P} = \frac{P_1^* x_1}{P_1^* x_1 + P_2^* x_2} = \frac{P_1^* x_1}{(P_1^* - P_2^*) x_1 + P_2^*}$$



5. Η πεντανόλη-1 (συστατικό 1) διαλύεται σε μικρές ποσότητες στο νερό (συστατικό 2), όπως φαίνεται στο σχήμα. Α) Ποια είναι η άνω κρίσιμη θερμοκρασία αναμίξεως; Β) Σε θερμοκρασία 440 K τοποθετούνται 3 mol αλκοόλης και 12 mol H<sub>2</sub>O σε ένα δοχείο. Να σημειώσετε το σημείο που περιγράφει αυτό το σύστημα. Γ) Προσθέτουμε 9 mol αλκοόλης. Να σημειώσετε το νέο σημείο και να περιγράψετε την κατάσταση του συστήματος. Δ) Ψύχουμε το σύστημα στους 400 K. Να σημειώσετε το νέο σημείο που αντιστοιχεί στο σύστημα. Αν έχουμε 2 φάσεις, σε ποια φάση έχει μεγαλύτερη τιμή το χημικό δυναμικό του νερού;



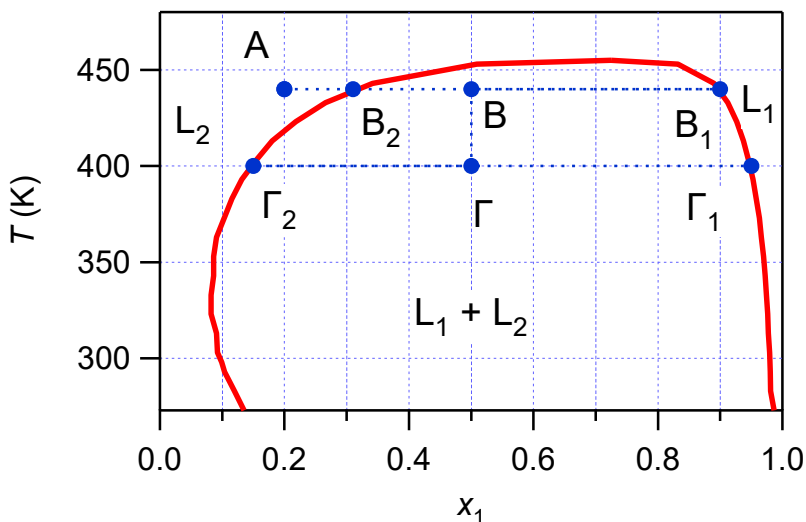
Λύση:

Α) Το ψηλότερο σημείο της καμπύλης βρίσκεται περίπου σε θερμοκρασία 453 K.

Β)  $x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{3 \text{ mol}}{3 \text{ mol} + 12 \text{ mol}} = 0.2$  σημείο Α όπου υπάρχει μία υγρή φάση

Γ)  $x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{12 \text{ mol}}{12 \text{ mol} + 12 \text{ mol}} = 0.5$  σημείο Β όπου συνυπάρχουν σε ισορροπία 2 υγρές φάσεις με

συστάσεις που περιγράφονται από τα σημεία Β<sub>1</sub> και Β<sub>2</sub>. Το Β παριστάνει την μέση σύσταση. Η φάση που περιγράφεται από το σημείο Β<sub>1</sub> έχει κυρίως πεντανόλη και λίγο νερό ( $x_1 = 0.9$ ), ενώ η φάση στο Β<sub>2</sub> περιέχει κυρίως νερό ( $x_1 = 0.31$ ). Με την βοήθεια του κανόνα του μοχλού είναι δυνατό να υπολογίσουμε τις ποσότητες σε κάθε φάση.



$$\frac{n_{L_1}}{n_{L_2}} = \frac{x_1(B) - x_1(B_2)}{x_1(B_1) - x_1(B)} = \frac{0.5 - 0.31}{0.9 - 0.5} = 0.375, \text{ δηλ. η φάση } L_2 \text{ που περιέχει κυρίως νερό έχει πολύ περισσότερα}$$

γραμμομόρια από την  $L_1$ .

Δ) Η μέση σύσταση (σημείο Γ) δεν μεταβλήθηκε, αλλά άλλαξαν οι συστάσεις των δύο φάσεων που είναι σε ισορροπία ( $\Gamma_1, \Gamma_2$ ). Τώρα ο κανόνας του μοχλού μας δίνει:

$$\frac{n_{L_1}}{n_{L_2}} = \frac{x_1(B) - x_1(B_2)}{x_1(B_1) - x_1(B)} = \frac{0.5 - 0.15}{0.95 - 0.5} = 0.78 \text{ Πάλι η φάση } L_2 \text{ έχει περισσότερα γραμμομόρια.}$$

Εφόσον οι φάσεις είναι σε ισορροπία, τα χημικά δυναμικά των συστατικών τους έχουν την ίδια τιμή σε κάθε φάση, δηλ. το χημικό δυναμικό του νερού στην φάση με το πολύ νερό είναι ίδιο με αυτό της φάσεως με το λίγο νερό.

6. Να βρείτε το σημείο πήξεως του θαλασσινού νερού που έχει περιεκτικότητα 2 % κατά μάζα σε NaCl. Η σταθερά κρυοσκοπίας του νερού είναι  $1.87 \text{ K kg mol}^{-1}$ .

Λύση:

$$\text{Ο τύπος της κρυοσκοπίας είναι } \Delta T_f = T_0 - T = K_f m_{ολ} = K_f (m_{Na} + m_{Cl})$$

Η σχέση μεταξύ περιεκτικότητας κατά μάζα και κατά μάζα μοριακότητας προκύπτει ως εξής:

$$\varepsilon = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \Rightarrow \frac{1}{\varepsilon} = \frac{m_1 + m_2}{m_2} = 1 + \frac{m_1}{m_2} \Rightarrow \frac{m_2}{m_1} = \left( \frac{1}{\varepsilon} - 1 \right)^{-1}$$

$$m = \frac{n_2}{m_1} = \frac{m_2}{M_2 m_1} = \frac{1}{M_2} \left( \frac{1}{\varepsilon} - 1 \right)^{-1} \Rightarrow m = \frac{1}{58.443 \text{ g mol}^{-1}} \times \left( \frac{1}{0.02} - 1 \right)^{-1} = 3.5 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1} = 0.35 \text{ mol kg}^{-1}$$

Οπότε:

$$\Delta T_f = T_0 - T = 1.87 \text{ K kg mol}^{-1} \times 0.35 \text{ mol kg}^{-1} = 1.31 \text{ K} \Rightarrow T = T_0 - \Delta T = 273.15 \text{ K} - 1.31 \text{ K} = 271.84 \text{ K} \hat{=} -1.31 \text{ }^\circ\text{C}$$

### 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 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.

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

30/9/2022