

Τμήμα Χημείας

Μάθημα: Φυσικοχημεία Ι

Εξέταση: Περίοδος Σεπτεμβρίου 2013-14 (25/9/2014)

1. Δίνεται η θεμελιώδης εξίσωση $U = an^{\frac{5}{3}}V^{\frac{2}{3}}e^{\frac{2S}{3nR}}$ ενός θερμοδυναμικού συστήματος, όπου a μία σταθερά. Να βρείτε α) τον αδιαβατικό συντελεστή συμπιεστότητας και την ενέργεια Gibbs του συστήματος ως συνάρτηση των S , V και n και β) μία σχέση μεταξύ n , P , V και T , δηλ. μία συνάρτηση της μορφής $f(n, P, V, T) = 0$.

Λύση:

Γνωρίζουμε την γενική θεμελιώδη εξίσωση σε διαφορική μορφή $dU = TdS - PdV + \mu dn$. Από αυτήν

$$\text{προκύπτουν οι σχέσεις } \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} = T, \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} = -P, \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} = \mu$$

Με αντικατάσταση της δοθείσας σχέσεως στις παραγώγους μπορούμε να βρούμε την θερμοκρασία, την πίεση και το χημικό δυναμικό του συστήματος συναρτήσει των ανεξάρτητων μεταβλητών S , V και n . Επομένως έχουμε

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} = an^{\frac{5}{3}}V^{\frac{2}{3}}e^{\frac{2S}{3nR}} \frac{2}{3nR}$$

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} = -an^{\frac{5}{3}}\left(-\frac{2}{3}\right)V^{\frac{5}{3}}e^{\frac{2S}{3nR}} = \frac{2}{3}an^{\frac{5}{3}}V^{\frac{5}{3}}e^{\frac{2S}{3nR}}. \text{ Το } \mu \text{ δεν θα μας χρειαστεί.}$$

$$\alpha) k_s = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S^{-1} = -\frac{1}{V} \frac{1}{\frac{2}{3}an^{\frac{5}{3}}\left(-\frac{5}{3}\right)V^{\frac{8}{3}}e^{\frac{2S}{3nR}}} = \frac{9}{10a}n^{\frac{5}{3}}V^{\frac{5}{3}}e^{\frac{2S}{3nR}}$$

Η ενέργεια Gibbs ορίζεται μέσω της εσωτερικής ενέργειας με μετασχηματισμό Legendre:

$$G = U - TS + PV = an^{\frac{5}{3}}V^{\frac{2}{3}}e^{\frac{2S}{3nR}} - an^{\frac{5}{3}}V^{\frac{2}{3}}e^{\frac{2S}{3nR}} \frac{2}{3nR}S + \frac{2}{3}an^{\frac{5}{3}}V^{\frac{5}{3}}e^{\frac{2S}{3nR}}V = \\ = an^{\frac{5}{3}}V^{\frac{2}{3}}e^{\frac{2S}{3nR}} \left[1 - \frac{2}{3nR}S + \frac{2}{3}\right] = an^{\frac{5}{3}}V^{\frac{2}{3}}e^{\frac{2S}{3nR}} \left(\frac{5}{3} - \frac{2S}{3nR}\right)$$

β) Μπορούμε να απαλείψουμε την εντροπία από τις σχέσεις της θερμοκρασίας και της πίεσης με διαίρεση κατά μέλη:

$$\frac{T}{P} = \frac{an^{\frac{5}{3}}V^{\frac{2}{3}}e^{\frac{2S}{3nR}} \frac{2}{3nR}}{\frac{2}{3}an^{\frac{5}{3}}V^{\frac{5}{3}}e^{\frac{2S}{3nR}}} = \frac{V}{nR} \Rightarrow PV = nRT$$

2. Δοχείο όγκου 1 L περιέχει αέρα σε θερμοκρασία 30°C και πίεση 1 atm. α) Ποια τιμή πρέπει να αποκτήσει ο όγκος του δοχείου ώστε η πίεση να μην μεταβληθεί όταν η θερμοκρασία μειωθεί σε 10°C; β) Ποια είναι η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας και της εντροπίας του συστήματος κατά την ψύξη; Δίνεται η γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση του αέρα 29.2 J K⁻¹mol⁻¹. Θεωρούμε αμελητέα την θερμοχωρητικότητα του δοχείου.

Λύση:

α) Ο αέρας αποτελείται κυρίως από άζωτο και οξυγόνο (και αργό), άρα συμπεριφέρεται σε πολύ καλή προσέγγιση ως ιδανικό αέριο για το οποίο ισχύει η καταστατική εξίσωση $PV = nRT$. Κατά την ψύξη έχουμε

$$n \text{ και } P \text{ σταθερά, άρα } \frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow V_2 = \frac{T_2}{T_1}V_1 \Rightarrow V_2 = \frac{10 + 273.15}{30 + 273.15} 1\text{L} = 0.934 \text{ L}, \text{ δηλ. παρατηρούμε ότι το}$$

δοχείο του λίτρου συρρικνώνεται κατά 66 cm³ όταν περιέχει ξηρό αέρα και τοποθετείται μια ζεστή ημέρα μέσα στο ψυγείο.

β) Είναι εύκολο να υπολογίσουμε το έργο που παράγεται κατά την ψύξη $W = -\int_{V_1}^{V_2} PdV = -P(V_2 - V_1)$, διότι

η πίεση είναι σταθερή (= 1 atm), αλλά και την μεταβολή της ενθαλπίας, διότι, γενικά, αν θεωρήσουμε την ενθαλπία συνάρτηση της θερμοκρασίας και της πίεσης σε κλειστό σύστημα ($dn = 0$), θα έχουμε:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP = C_p dT, \text{ όπου ο δεύτερος όρος μηδενίζεται λόγω σταθερής πίεσης.}$$

$$\text{Συνεπώς η μεταβολή της ενθαλπίας είναι } \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = \int_{T_1}^{T_2} n c_p dT = n c_p (T_2 - T_1), \text{ όπου } n = \frac{PV_1}{RT_1}.$$

Η εσωτερική ενέργεια συνδέεται με την ενθαλπία με μετασχηματισμού Legendre

$$H = U + PV \Rightarrow U = H - PV \Rightarrow \Delta U = \Delta H - \Delta(PV) = \frac{PV_1}{RT_1} c_p (T_2 - T_1) - P(V_2 - V_1) = \frac{PV_1}{T_1} (T_2 - T_1) \left(\frac{c_p}{R} - 1\right) \Rightarrow$$

$$\Delta U = \frac{101325 \text{ Pa} \times 10^{-3} \text{ m}^3}{303.15 \text{ K}} (-20 \text{ K}) \left(\frac{29.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} - 1\right) = -16.79 \text{ J}$$

Η εντροπία συνδέεται με την θερμοχωρητικότητα μέσω της σχέσεως $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \Rightarrow dS = \frac{C_p}{T} dT$ για

$$\text{ισοβαρείς διεργασίες. Συνεπώς } \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = n c_p \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{PV_1}{RT_1} c_p \ln \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow$$

$$\Delta S = \frac{101325 \text{ Pa} \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 303.15 \text{ K}} 29.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \ln \frac{283.15 \text{ K}}{303.15 \text{ K}} = -0.0801 \text{ J K}^{-1}$$

Η εντροπία του συστήματος που εξετάζουμε μειώθηκε διότι ελαττώθηκε η θερμοκρασία του.

3. Πλαστικό δοχείο περιέχει ποσότητα υγρού νερού και 1 L αέρα κορεσμένο σε ατμούς νερού. Η θερμοκρασία του συστήματος είναι 30°C και η πίεση 1 atm. α) Ποια τιμή θα αποκτήσει ο όγκος του αέρα όταν μειωθεί η θερμοκρασία σε 10°C υπό σταθερή πίεση; Δίνεται η τάση ατμών του νερού $P(10^\circ\text{C}) = 1228.1 \text{ Pa}$, $P(30^\circ\text{C}) = 4245.5 \text{ Pa}$. β) Ποια είναι η σχετική υγρασία (%) μέσα στο δοχείο πριν την ψύξη και ποια μετά την ψύξη;

Λύση:

Το πρόβλημα είναι όμοιο με το προηγούμενο με την ουσιαστική διαφορά ότι το δοχείο περιέχει νερό και έχουμε διαρκώς ισορροπία της υγρής και της αέριας φάσεως του νερού. Η διατύπωση αυτή απαντά αυτόματα στο δεύτερο ερώτημα, δηλ. η σχετική υγρασία είναι και στην αρχή και στο τέλος 100% διότι η τάση ατμών του νερού είναι αυτή που προβλέπεται από το διάγραμμα φάσεων του νερού ακριβώς διότι η παρουσία και των δύο φάσεων δηλώνει ότι είναι σε ισορροπία μεταξύ τους.

Κατά την ψύξη του δοχείου θα προκληθεί μείωση της τάσεως ατμών του νερού (όπως προκύπτει και από τα αριθμητικά δεδομένα του προβλήματος), που σημαίνει ότι ένα μέρος των ατμών θα υγροποιηθεί καθώς και ο όγκος μειώνεται – η ποσότητα που θα υγροποιηθεί θα μας απασχολήσει σε λίγο. Το δυσκολότερο ζήτημα είναι ο τελικός όγκος του αερίου. Η αέρια φάση αρχικά περιέχει ιδανικό αέριο και ατμούς νερού με συνολική πίεση 1 atm και συνολικό όγκο 1 L. Μετά την ψύξη η ποσότητα του ιδανικού αερίου είναι αμετάβλητη, ενώ του νερού έχει μειωθεί, αλλά η ολική πίεση παραμένει σταθερή, άρα η μείωση του όγκου του ιδανικού αερίου θα αντισταθμίσει και την μείωση της θερμοκρασίας και την μείωση της τάσεως ατμών του νερού.

Επομένως η (σταθερή) πίεση πριν και μετά την ψύξη εκφράζεται ως εξής:

$$P = P_1 + P_2 = P_3 + P_4 = 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}, \text{ όπου } P_2 = 4245.5 \text{ Pa} \text{ και } P_1 = \frac{nRT_1}{V_1}.$$

$$\text{Όμως } P_1 = P - P_2 = (101325 - 4245.5) \text{ Pa} = 97079.5 \text{ Pa}.$$

$$\text{Άρα, } n = \frac{P_1 V_1}{RT_1} = \frac{(P - P_2) V_1}{RT_1} \Rightarrow n = \frac{97079.5 \text{ Pa} \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 303.15 \text{ K}} = 0.03851 \text{ mol}$$

$$\text{Ακόμη } P_4 = 1228.1 \text{ Pa} \text{ και } P_3 = \frac{nRT_2}{V_2}, \text{ αλλά } P_3 = P - P_4 \Rightarrow V_2 = \frac{nRT_2}{P - P_4} = \frac{P - P_2}{P - P_4} \frac{T_2}{T_1} V_1$$

(Συγκρίνετε με το προηγούμενο πρόβλημα όπου δεν εμφανίζεται στην αντίστοιχη σχέση το κλάσμα με τις πιέσεις.)

$$\text{Τελικά, } V_2 = \frac{101325 - 4245.5}{101325 - 1228.1} \times \frac{283.15}{303.15} \times 1 \text{ L} = 0.906 \text{ L}, \text{ δηλ., κατά την ψύξη μπουκαλιού με νερό, ο όγκος του αερίου θα μειωθεί από 1 L κατά } 94 \text{ cm}^3 \text{ (όχι } 66 \text{ cm}^3 \text{ όπως με τον ξηρό αέρα).}$$

4. Ποια είναι η μεταβολή της ενθαλπίας του παραπάνω συστήματος κατά την ψύξη, αν γνωρίζουμε ότι η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση του υγρού νερού είναι 2 kJ K^{-1} και η γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση του ατμού του νερού $38 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Δύση:

Οι μεταβολές της ενθαλπίας είναι από αλλαγή της θερμοκρασίας του ιδανικού αερίου υπό σταθερή πίεση, από αλλαγή της θερμοκρασίας του ατμού (για όσο ατμό θα παραμείνει στην αέρια φάση), από την υγροποίηση μέρους του ατμού και από την ψύξη του υγρού νερού (αυστηρά προσαυξημένη κατά την ποσότητα που θα υγροποιηθεί, αλλά αυτή είναι αμελητέα διαφορά μάζας, όπως θα φανεί από τις πράξεις).

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$$

Οι πιο μεγάλοι όροι είναι οι δύο τελευταίοι. Ο προτελευταίος όρος είναι ο πιο δύσκολος, διότι πρέπει να βρούμε την ποσότητα του ατμού που συμπυκνώθηκε και την γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως του νερού. Η τελευταία θα υπολογισθεί με την βοήθεια της εξίσωσης Clausius – Clapeyron.

$$\frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} = -\frac{\Delta h_{\text{vap}}}{R} \Rightarrow \Delta h_{\text{vap}} = -R \frac{\ln \frac{P_4}{P_2}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \Rightarrow \Delta h_{\text{vap}} = -8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \frac{\ln \frac{1228.1}{4245.5}}{\frac{1}{283.15} - \frac{1}{303.15}} \text{ K} = 44.26 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} dH_1 = \int_{T_1}^{T_2} n c_{p1} dT = n c_p (T_2 - T_1) \Rightarrow \Delta H_1 = 0.0381 \text{ mol} \times 29.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (-20 \text{ K}) = -22.25 \text{ J}$$

$$\text{Η αρχική ποσότητα του ατμού ήταν } n_1 = \frac{P_2 V_1}{RT_1} \Rightarrow n_1 = \frac{4245.5 \text{ kPa} \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 303.15 \text{ K}} = 1.686 \times 10^{-3} \text{ mol} \text{ και}$$

$$\text{η τελική είναι } n_2 = \frac{P_4 V_2}{RT_2} \Rightarrow n_2 = \frac{1228.1 \text{ kPa} \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 283.15 \text{ K}} = 0.522 \times 10^{-3} \text{ mol}, \text{ άρα } 1.163 \times 10^{-3} \text{ mol H}_2\text{O}$$

υγροποιούνται, δηλ. μόλις 21 mg.

$$\Delta H_2 = \int_{T_1}^{T_2} dH_2 = \int_{T_1}^{T_2} n_1 c_{p2} dT = n_1 c_{p2} (T_2 - T_1) \Rightarrow \Delta H_2 = 0.522 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 38 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (-20 \text{ K}) = -0.40 \text{ J}$$

$$\Delta H_3 = (n_1 - n_2) (-\Delta h_{\text{vap}}) \Rightarrow \Delta H_3 = 1.163 \times 10^{-3} \text{ mol} \times (-44.26 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}) = -51.47 \text{ J}$$

$$\Delta H_4 = \int_{T_1}^{T_2} dH_4 = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = C_p (T_2 - T_1) \Rightarrow \Delta H_4 = 2000 \text{ J K}^{-1} \times (-20 \text{ K}) = -4 \times 10^4 \text{ J}$$

$$\text{Τελικώς: } \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = (-22.25 - 0.40 - 51.47 - 40000) \text{ J} = -40074 \text{ J}$$

5. Το βουτάνιο και το πεντάνιο σχηματίζουν ιδανικό μίγμα στην υγρή φάση και σε θερμοκρασία 290 K οι καθαρές ουσίες έχουν τάση ατμών 188 kPa και 50 kPa, αντίστοιχα. α) Ποια ένωση έχει υψηλότερο σημείο ζέσεως; β) Τι σύσταση έχει υγρό μίγμα τους το οποίο είναι σε ισορροπία με αέρια φάση πίεσεως 100 kPa σε 290 K; γ) Τι σύσταση έχει η αέρια φάση;

Δύση:

α) Το κανονικό σημείο ζέσεως παρατηρείται όταν η τάση ατμών μιας ουσίας έχει τιμή $1 \text{ atm} = 101.325 \text{ kPa}$. Σε θερμοκρασία 290 K η τάση ατμών του βουτανίου είναι μεγαλύτερη από 1 atm, άρα το κανονικό σημείο ζέσεως θα είναι σε μικρότερη θερμοκρασία από 290 K. Σε 290 K η τάση ατμών του πεντανίου είναι μικρότερη από 1 atm, άρα το κανονικό σημείο ζέσεως του πεντανίου είναι μεγαλύτερο από 290 K. Συνεπώς, το κανονικό σημείο ζέσεως του πεντανίου είναι υψηλότερο από αυτό του βουτανίου.

β) Εφόσον σχηματίζουν ιδανικό υγρό μίγμα οι δύο υδρογονάνθρακες, ισχύει ο νόμος του Raoult, δηλ. η τάση ατμών του κάθε συστατικού είναι ανάλογη της περιεκτικότητας του υγρού στο συστατικό αυτό.

$P_1 = P_1^* x_1$ και $P_2 = P_2^* x_2 = P_2^* (1 - x_1)$. Η ολική πίεση είναι το άθροισμα των μερικών πιέσεων των

$$\text{συστατικών του αερίου: } P = P_1 + P_2 = P_1^* x_1 + P_2^* (1 - x_1) = (P_1^* - P_2^*) x_1 + P_2^* \Rightarrow x_1 = \frac{P - P_2^*}{P_1^* - P_2^*} \Rightarrow$$

$$x_1 = \frac{100 - 50}{188 - 50} = 0.362 \text{ δηλ. το υγρό έχει γραμμομοριακό κλάσμα βουτανίου } 0.362.$$

$$\gamma) y_1 = \frac{P_1}{P} = \frac{P_1^* x_1}{P} \Rightarrow y_1 = \frac{188 \text{ kPa}}{100 \text{ kPa}} \times 0.362 = 0.681, \text{ δηλ. η αέρια φάση είναι κατά } 68.1\% \text{ βουτάνιο.}$$

6. Μίγμα 2 g της ενώσεως X με 25 g βενζολίου, το οποίο έχει κανονικό σημείο τήξεως 278.64 K και κρυσταλλική σταθερά $4.90 \text{ K kg mol}^{-1}$, εμφανίζει σημείο τήξεως 277.02 K. α) Ποια είναι η γραμμομοριακή μάζα της ενώσεως X; β) Τι συμπέρασμα προκύπτει για την δομή των διαλυμένων μορίων, αν γνωρίζουμε ότι η ένωση X είναι το βενζοϊκό οξύ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$);

Λύση:

Η σχέση που δίνει την ταπείνωση του σημείου τήξεως μιας ουσίας είναι $\Delta T_f = T_f^0 - T_f = K_f m$, όπου m

είναι η μοριακότητα κατά μάζα της διαλυμένης ουσίας (X) στον διαλύτη (βενζόλιο), δηλ. $m = \frac{n_2}{m_1} = \frac{m_2}{M_2 m_1}$.

Συνδυάζοντας τις δύο σχέσεις έχουμε

$$M_2 = \frac{m_2}{m m_1} = \frac{m_2}{\frac{T_f^0 - T_f}{K_f} m_1} = \frac{K_f m_2}{(T_f^0 - T_f) m_1} \Rightarrow$$

$$M_2 = \frac{4.90 \text{ K kg mol}^{-1} \times 2 \text{ g}}{(278.64 - 277.02) \text{ K} \times 0.025 \text{ kg}} = 242 \text{ g}$$

$$\beta) M_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} = 7 \times 12.0107 + 6 \times 1.00794 + 2 \times 15.9994 = 122.12 \text{ g mol}^{-1}$$

Παρατηρούμε ότι η πειραματική τιμή είναι διπλάσια από την αναμενόμενη. Αυτό δηλώνει ότι ο αριθμός των σωματιδίων στο διάλυμα είναι ο μισός από τον αναμενόμενο. Συμπεραίνουμε ότι τα μόρια του βενζοϊκού οξέος σχηματίζουν ζεύγη. Αυτό είναι πολύ λογικό διότι το πολικό άκρο του μορίου (η καρβοξυλική ομάδα) προσπαθεί να αποφύγει τον μη πολικό διαλύτη και συνδέεται με το αντίστοιχο άκρο ενός δεύτερου μορίου με δεσμούς υδρογόνου.

Χρήσιμες σχέσεις:

$R = 8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} = 1.01325 \text{ bar} = 760 \text{ torr}$, $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2}$, $1 \text{ J} = 1 \text{ N m}$.

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.

25/9/2014