

## Τμήμα Χημείας

### Μάθημα: Φυσικοχημεία Ι

Εξέταση: Περίοδος Σεπτεμβρίου 2017-18 (24/9/2018)

1. Το αέριο χλωρομεθάνιο μπορεί να περιγραφεί από την καταστατική εξίσωση virial  $PV = nRT + nB(T)P$ .  
α) Να βρείτε γενική έκφραση του ισόθερμου συντελεστή συμπίεστικότητας του αερίου συναρτήσει θερμοκρασίας και πίεσης. β) Να υπολογίσετε τον συντελεστή συμπίεστικότητας για 2 mol  $\text{CH}_3\text{Cl}$  σε πίεση 3 bar και θερμοκρασία 300 K. Δίνεται  $B(300 \text{ K}) = -402 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

Λύση:

α) Ο ισόθερμος συντελεστής συμπίεστικότητας ορίζεται από τη σχέση:  $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$

Λύνουμε την καταστατική εξίσωση ως προς  $V$ .

$$V = \frac{nRT}{P} + nB(T) \Rightarrow \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{nRT}{P^2} \Rightarrow \kappa_T = -\frac{1}{\frac{nRT}{P} + nB(T)} \frac{-nRT}{P^2} = \frac{RT}{[RT + B(T)P]P}$$

$$\beta) \kappa_T = \frac{8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 300 \text{ K}}{(8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 300 \text{ K} - 402 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \times 3 \text{ bar}) \times 3 \text{ bar}} \Rightarrow$$
$$\Rightarrow \kappa_T = \frac{2494.3 \text{ J}}{(2494.3 \text{ J} - 402 \times (10^{-2} \text{ m})^3 \times 3 \times 10^5 \text{ Pa}) \times 3 \text{ bar}} = \frac{2494.3}{(2494.3 - 120.6) \times 3 \text{ bar}} = 0.35 \text{ bar}^{-1}$$

2. Στερεός υδράργυρος στο σημείο τήξεώς του ( $-38.83 \text{ }^\circ\text{C}$ ) έρχεται σε επαφή με 5 g υγρού νερού θερμοκρασίας  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Πόσος υδράργυρος μπορεί να χρησιμοποιηθεί ώστε η θερμοκρασία του να γίνει ίση με το σημείο τήξεως του νερού, αλλά να μην πήξει καθόλου νερό; Πόση θα είναι τότε η μεταβολή της εντροπίας του νερού; Δίνονται για τον Hg:  $c_p(l) = 28.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $\Delta h_f = 2.29 \text{ kJ mol}^{-1}$ , για το  $\text{H}_2\text{O}$ :  $c_p(l) = 4.2 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ .

Λύση:

α) Το σύνθετο σύστημα υδραργύρου και νερού είναι θερμικά απομονωμένο από το περιβάλλον, αλλά υφίσταται εσωτερικές μεταβολές υπό σταθερή εξωτερική πίεση. Συνεπώς το σύνθετο σύστημα διατηρεί την ενθαλπία του,  $\Delta H_{\text{ολικό}} = 0$ .

Από τα δεδομένα του προβλήματος είναι σαφής η τελική κατάσταση του κάθε μέρους του συστήματος (Hg,  $\text{H}_2\text{O}$ ): Η τελική θερμοκρασία ( $T_3$ ) είναι το σημείο τήξεως του νερού, δηλ.  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ο Hg είναι σε υγρή κατάσταση εφόσον το σημείο τήξεώς του είναι στους  $-38.83 \text{ }^\circ\text{C}$ . Το  $\text{H}_2\text{O}$  είναι σε υγρή κατάσταση διότι έτσι δηλώνεται ρητά στην εκφώνηση. Επομένως πρέπει να εξετάσουμε τις μεταβολές του υδραργύρου σε 2 στάδια (τήξη στην σταθερή θερμοκρασία του σημείου τήξεως ( $T_1$ ) και θέρμανσή του από την αρχική ( $T_1$ ) μέχρι την τελική θερμοκρασία ( $T_3$ )) και του νερού σε ένα στάδιο (ψύξη από την αρχική του θερμοκρασία ( $T_2$ ) μέχρι την τελική θερμοκρασία ( $T_3$ )). Σε αυτά τα στάδια αντιστοιχούν μεταβολές ενθαλπίας  $\Delta H_1$ ,  $\Delta H_2$ ,  $\Delta H_3$ .

Με ανεξάρτητες μεταβλητές θερμοκρασία και πίεση, οι μεταβολές της ενθαλπίας υπολογίζονται ως εξής:

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP. \text{ Εφόσον δεν μεταβάλλεται η πίεση, } dP = 0 \Rightarrow dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT = C_p dT.$$

$\Delta H_1 = n\Delta h_f$ , όπου  $n$  ο αριθμός των γραμμομορίων του Hg.

$$\Delta H_2 = \int_{T_1}^{T_3} dH = \int_{T_1}^{T_3} n c_p(\text{Hg}, l) dT = n c_p(\text{Hg}, l) (T_3 - T_1)$$

$$\Delta H_3 = \int_{T_2}^{T_3} dH = \int_{T_2}^{T_3} m c_p(\text{H}_2\text{O}, l) dT = m c_p(\text{H}_2\text{O}, l) (T_3 - T_2) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta H_3 = 5 \text{ g} \times 4.2 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1} \times [(0 + 273.15) - (20 + 273.15)] \text{ K} = 5 \times 4.2 \times (-20) \text{ J} = -100 \times 4.2 \text{ J} = -420 \text{ J}$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 0 \Rightarrow n[\Delta h_f + c_p(\text{Hg}, l)(T_3 - T_1)] + \Delta H_3 = 0 \Rightarrow$$

$$n = -\frac{\Delta H_3}{\Delta h_f + c_p(\text{Hg}, l)(T_3 - T_1)} = -\frac{-420 \text{ J}}{2.29 \text{ kJ mol}^{-1} + 28.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times [(0 + 273.15) - (-38.83 + 273.15)] \text{ K}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow n = \frac{420}{2290 + 28 \times 38.83} \text{ mol} = \frac{420}{2290 + 1087.24} \text{ mol} = \frac{420}{3377.24} \text{ mol} = 0.124 \text{ mol}$$

β) Εκφράζουμε την εντροπία συναρτήσει των ίδιων μεταβλητών με την ενθαλπία:

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP. \text{ Η πίεση δεν μεταβάλλεται οπότε } dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT = \frac{C_p}{T} dT.$$

[Αν η θερμοκρασία παραμένει σταθερή σε ανταλλαγή θερμότητας, όπως κατά την αλλαγή φάσεως, η μεταβολή της εντροπίας υπολογίζεται από τον ορισμό της  $dS = \frac{dq_{rev}}{T} \Rightarrow \Delta S = \frac{\Delta H}{T}$ , αλλά αυτή η περίπτωση δεν μας αφορά σε αυτό το πρόβλημα, διότι δεν ζητείται η  $\Delta S$  του Hg.]

$$\Delta S_3 = \int_{T_2}^{T_3} dS = \int_{T_2}^{T_3} \frac{mc_p(\text{H}_2\text{O}, l)}{T} dT = mc_p(\text{H}_2\text{O}, l)(\ln T_3 - \ln T_2) = mc_p(\text{H}_2\text{O}, l) \ln \frac{T_3}{T_2} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta S_3 = 5 \text{ g} \times 4.2 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1} \times \ln \frac{(0 + 273.15) \text{ K}}{(20 + 273.15) \text{ K}} = 21 \text{ J K}^{-1} \times \ln \frac{273.15}{293.15} = 21 \times (-0.07066) \text{ J K}^{-1} = -1.48 \text{ J K}^{-1}.$$

Η αρνητική τιμή της μεταβολής της εντροπίας οφείλεται στο ότι το νερό υποβάλλεται σε ψήξη.

3. Η τάση ατμών του υγρού υδραργύρου στο διάστημα θερμοκρασιών (298 K, 750 K) δίνεται από την εξίσωση  $\log \frac{P}{P_0} = A - \frac{B}{T+C}$ , όπου  $A = 4.85767$ ,  $B = 3007.1 \text{ K}$ ,  $C = -10.00 \text{ K}$ ,  $P_0 = 1 \text{ bar}$ . Να υπολογίσετε: α) την τάση ατμών του υδραργύρου σε θερμοκρασία 100 °C, β) το κανονικό σημείο ζέσεως και γ) την γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως του Hg σε θερμοκρασία 300 K.

Λύση:

α) Από την εξίσωση που δίνεται έχουμε:  $\frac{P}{P_0} = 10^{A - \frac{B}{T+C}} \Rightarrow P = P_0 10^{A - \frac{B}{T+C}} \Rightarrow$

$$P = 1 \text{ bar} \times 10^{4.85767 - \frac{3007.1}{100 + 273 - 10}} = 10^{-3.426} \text{ bar} = 3.75 \times 10^{-4} \text{ bar} = 37.5 \text{ Pa}$$

β) Πρέπει να υπολογίσουμε την θερμοκρασία όταν η τάση ατμών είναι ίση με 1 atm. Λύνουμε την αρχική εξίσωση ως προς θερμοκρασία:

$$\frac{B}{T+C} = A - \log \frac{P}{P_0} \Rightarrow T+C = \frac{B}{A - \log \frac{P}{P_0}} \Rightarrow T = \frac{B}{A - \log \frac{P}{P_0}} - C \Rightarrow$$

$$T_b = \frac{3007.1 \text{ K}}{4.85767 - \log \frac{1.01325 \text{ bar}}{1 \text{ bar}}} - (-10.00 \text{ K}) = \frac{3007.1 \text{ K}}{4.85767 - 0.01316} + 10 \text{ K} = (620.72 + 10) \text{ K} = 631 \text{ K}$$

γ) Χρησιμοποιούμε την εξίσωση Clausius – Clapeyron:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h_{vap} P}{RT^2} \Leftrightarrow \frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta h_{vap}}{RT^2} \Leftrightarrow \frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} = -\frac{\Delta h_{vap}}{R}. \text{ Επιλέγουμε την δεύτερη μορφή ως πιο πρόσφορη για}$$

την παραγωγή:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta h_{vap}}{RT^2} \Rightarrow \Delta h_{vap} = RT^2 \frac{d \ln P}{dT} = RT^2 \frac{d}{dT} \left( \ln 10 \log \frac{P}{P_0} \right) = RT^2 \ln 10 \frac{d}{dT} \left( A - \frac{B}{T+C} \right) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta h_{vap} = RT^2 \ln 10 \frac{B}{(T+C)^2} = R \ln 10 B \left( \frac{T}{T+C} \right)^2$$

$$\Rightarrow \Delta h_{vap} = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 2.3026 \times 3007.1 \text{ K} \times \left( \frac{300}{300 - 10} \right)^2 = 57570 \times 1.0345^2 \text{ J mol}^{-1} = 61.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

4. Οι ουσίες A και B, που έχουν σε θερμοκρασία 65 °C τάσεις ατμών 80 kPa και 50 kPa αντίστοιχα, σχηματίζουν ιδανικό μίγμα με σύσταση στην αέρια φάση  $y_A = 0.8$ . α) Ποια είναι η σύσταση της υγρής φάσεως σε ισορροπία με την αέρια φάση; β) Ποια είναι η μερική πίεση της ουσίας B στην αέρια φάση;

Λύση:

α) Στα ιδανικά μίγματα ισχύει ο νόμος του Ραούλ για κάθε συστατικό:  $P_i = P_i^* x_i$

Η μερική πίεση του συστατικού A συνδέεται με την ολική πίεση μέσω του γραμμομοριακού κλάσματος της αέριας φάσεως:  $P_A = P y_A \Rightarrow P_A = (P_A + P_B) y_A \Rightarrow P_A^* x_A = (P_A^* x_A + P_B^* x_B) y_A \Rightarrow P_A^* x_A = [(P_A^* - P_B^*) x_A + P_B^*] y_A \Rightarrow$

$$P_A^* x_A - (P_A^* - P_B^*) x_A y_A = P_B^* y_A \Rightarrow x_A = \frac{P_B^* y_A}{P_A^* - (P_A^* - P_B^*) y_A} \Rightarrow$$

$$x_A = \frac{50 \text{ kPa} \times 0.8}{80 \text{ kPa} - (80 \text{ kPa} - 50 \text{ kPa}) \times 0.8} = \frac{40}{80 - 24} = \frac{40}{56} = \frac{5}{7} = 0.71$$

$$\beta) P_B = P_B^* x_B = P_B^* (1 - x_A) \Rightarrow P_B = 50 \text{ kPa} \times \left(1 - \frac{5}{7}\right) = \frac{100}{7} \text{ kPa} = 14.3 \text{ kPa}$$

5. Να υπολογίσετε την οσμωτική πίεση ρυθμιστικού διαλύματος το οποίο παρασκευάστηκε από ανάμιξη 50 mL HCOOH 0.4 mol/L και 50 mL NaOH 0.2 mol/L σε θερμοκρασία 300 K.

Λύση:

Από τα αρχικά  $50 \text{ mL} \times 0.4 \text{ mol L}^{-1} = 20 \text{ mmol HCOOH}$ ,

τα οποία αντιδρούν με  $50 \text{ mL} \times 0.2 \text{ mol L}^{-1} = 10 \text{ mmol NaOH}$ ,

απομένουν 10 mmol HCOOH, ενώ στο διάλυμα υπάρχουν επίσης 10 mmol  $\text{Na}^+$  και 10 mmol  $\text{HCOO}^-$ . Αυτά βρίσκονται σε όγκο  $50 \text{ mL} + 50 \text{ mL} = 100 \text{ mL}$ , άρα οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις είναι όλες  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ . Συνεπώς η ολική συγκέντρωση των διαλυμένων συστατικών είναι  $0.3 \text{ mol L}^{-1}$ .

Χρησιμοποιούμε την σχέση της οσμωτικής πίεσεως:

$$\Pi = CRT \Rightarrow \Pi = 0.3 \text{ mol L}^{-1} \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 300 \text{ K} = 90 \times 8.314 \times \text{J} (10^{-3} \text{ m}^3)^{-1} = 748 \text{ kPa} = 7.48 \text{ bar}$$

**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, W: 183.85, Au: 196.96655, Pb: 207.2

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

24/9/2018