

## Τμήμα Χημείας

### Μάθημα: Φυσικοχημεία Ι

Εξέταση: Περίοδος Ιουνίου 2018-19 (20/6/2019)

1. Δίνεται η θεμελιώδης εξίσωση ενός συστήματος:  $U = An^{\frac{c+1}{c}} V^{-\frac{1}{c}} e^{\frac{S}{nR}}$ , όπου  $A$  και  $c$  κατάλληλες σταθερές. Να υπολογίσετε α) την θερμοκρασία του συστήματος, β) την πίεσή του, γ) την θερμοχωρητικότητα του συστήματος υπό σταθερό όγκο για  $c = 1.5$ . δ) Να βρείτε μια σχέση που να συνδέει  $P$ ,  $T$  και  $V$  χωρίς να περιέχει  $U$  ή  $S$ .

Λύση:

Σύμφωνα με την γενική θεμελιώδη εξίσωση σε διαφορική μορφή για την εσωτερική ενέργεια έχουμε:

$$dU = TdS - PdV + \mu dn \text{ απ' όπου προκύπτουν οι σχέσεις } T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n} \text{ και } P = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,n}. \text{ Έτσι έχουμε:}$$

$$T = An^{\frac{c+1}{c}} V^{-\frac{1}{c}} e^{\frac{S}{nR}} \frac{1}{nR} \text{ και } P = -An^{\frac{c+1}{c}} \left( -\frac{1}{c} \right) V^{-\frac{1}{c}-1} e^{\frac{S}{nR}} = \frac{A}{c} n^{\frac{c+1}{c}} V^{-\frac{c+1}{c}} e^{\frac{S}{nR}}$$

$$C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = T \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V^{-1} = \frac{An^{\frac{c+1}{c}} V^{-\frac{1}{c}} e^{\frac{S}{nR}} \frac{1}{nR}}{An^{\frac{c+1}{c}} V^{-\frac{1}{c}} e^{\frac{S}{nR}} \left( \frac{1}{nR} \right)^2} = nR$$

$$\text{Επίσης: } \frac{T}{P} = \frac{An^{\frac{c+1}{c}} V^{-\frac{1}{c}} e^{\frac{S}{nR}} \frac{1}{nR}}{\frac{A}{c} n^{\frac{c+1}{c}} V^{-\frac{c+1}{c}} e^{\frac{S}{nR}}} \Rightarrow nRT = cPV$$

2. α) Το κανονικό σημείο τήξεως της 1,2-αιθανοδιόλης είναι  $T_f = 261 \text{ K}$  και το κρίσιμο σημείο της βρίσκεται σε  $T_c = 720 \text{ K}$  και  $P_c = 90 \text{ bar}$ . Να σχεδιάσετε προσεγγιστικό διάγραμμα φάσεων.  
β) Η τάση ατμών της υγρής αιθυλενογλυκόλης στο διάστημα θερμοκρασιών (323 K, 473 K) δίνεται από την σχέση  $\log \frac{P}{1 \text{ bar}} = A - \frac{B}{T+C}$ , όπου  $A = 4.97012$ ,  $B = 1914.95 \text{ K}$ ,  $C = -85.0 \text{ K}$ . Να υπολογίσετε το κανονικό σημείο ζέσεως, την γραμμομοριακή εντροπία εξατμίσεως στους 323 K και την τιμή  $P_1$  της τάσεως ατμών στην ίδια θερμοκρασία.

Λύση:

α)

β) Στο κανονικό σημείο ζέσεως, η πίεση είναι  $1 \text{ atm} = 1.01325 \text{ bar}$ .

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

$$T = \frac{1914.95 \text{ K}}{4.97012 - \log 1.01325} + 85 \text{ K} = 471 \text{ K}$$

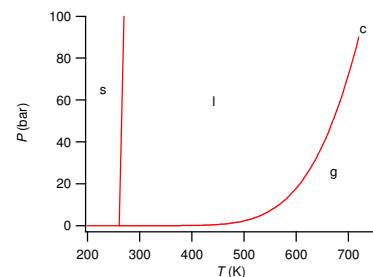
Σύμφωνα με την εξίσωση Clausius – Clapeyron έχουμε:

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

$$\Rightarrow \Delta h_{\text{vap}} = \ln 10 \times 8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 1914.95 \text{ K} \times \left( \frac{323 \text{ K}}{323 \text{ K} - 85 \text{ K}} \right)^2 = 67502 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\text{Από τον ορισμό της εντροπίας } \Delta s_{\text{vap}} = \frac{\Delta h_{\text{vap}}}{T_b} = \frac{67502 \text{ J mol}^{-1}}{323 \text{ K}} = 208.886 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

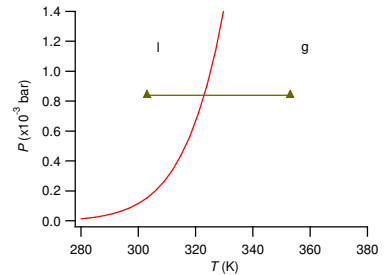
$$\log \frac{P}{1 \text{ bar}} = A - \frac{B}{T+C} \Rightarrow P_1 = 1 \text{ bar} \times 10^{4.97012 - \frac{1914.95 \text{ K}}{323 \text{ K} - 85 \text{ K}}} = 0.00084 \text{ bar}$$



3. α) 5 mol (CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub> θερμοκρασίας  $T_1 = 303$  K τοποθετούνται σε ισοβαρή φούρνο πίεσεως  $P_1$  και θερμοκρασίας  $T_2 = 353$  K. Να σχεδιάσετε την πορεία που ακολουθεί το δείγμα πάνω στο διάγραμμα φάσεων. β) Να υπολογίσετε την μεταβολή της εντροπίας της αιθυλενογλυκόλης και του φούρνου. Δίνονται: γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση του υγρού  $c_l = 150$  J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> και του αερίου  $c_g = c_0 + c_1 T + c_2 T^2$ , όπου  $c_0 = 12.85$  J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>,  $c_1 = 0.255$  J K<sup>-2</sup> mol<sup>-1</sup>,  $c_2 = -1.13 \times 10^{-4}$  J K<sup>-3</sup> mol<sup>-1</sup>.

Λύση:

α) Η αρχική κατάσταση της αιθυλενογλυκόλης αντιστοιχεί σε θερμοκρασία ( $T_1 = 323$  K) χαμηλότερη από αυτήν ( $T_1 = 323$  K) στην οποία υπολογίστηκε η τάση ατμών  $P_1 = 8.4 \times 10^{-4}$  bar και αποτελεί την πίεση του συστήματος. Άρα αρχικά η ουσία μας είναι σε υγρή κατάσταση. Τελικά είναι σε θερμοκρασία  $T_2 = 353$  K υψηλότερη από την  $T_1$ .



β) Επειδή μεσολαβεί αλλαγή φάσεως, πρέπει να υπολογίσουμε την μεταβολή της εντροπίας της αλκοόλης σε 3 στάδια: θέρμανση από  $T_1 \rightarrow T_b$ , εξάτμιση, θέρμανση  $T_b \rightarrow T_2$ .

Για το πρώτο και το τρίτο στάδιο θεωρούμε την εντροπία ως συνάρτηση των  $T$  και  $P$ . Οπότε:

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP. \text{ Ο δεύτερος όρος μηδενίζεται διότι η πίεση διατηρείται σταθερή. Επιπλέον}$$

$$\text{χρησιμοποιούμε την σχέση } C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \Rightarrow \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{C_p}{T} \Rightarrow dS = \frac{C_p}{T} dT \Rightarrow \Delta S_{A \rightarrow B} = \int_{T_A}^{T_B} \frac{C_p}{T} dT$$

$$\Delta S_{1 \rightarrow b} = \int_{T_1}^{T_b} \frac{C_p}{T} dT = n c_l \ln \frac{T_b}{T_1} = 5 \text{ mol} \times 150 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times \ln \frac{323 \text{ K}}{303 \text{ K}} = 47.94 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_{1 \rightarrow g} = n \Delta s_{\text{vap}} = 5 \text{ mol} \times 208.886 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 1044.43 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_{b \rightarrow 2} = \int_{T_b}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT = n \int_{T_b}^{T_2} \frac{c_0 + c_1 T + c_2 T^2}{T} dT = n \left[ c_0 \ln \frac{T_2}{T_b} + c_1 (T_2 - T_b) + \frac{c_2}{2} (T_2^2 - T_b^2) \right] \Rightarrow$$

$$\Delta S_{b \rightarrow 2} = 5 \text{ mol} \times$$

$$\left[ 12.85 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times \ln \frac{353}{323} + 0.255 \text{ J K}^{-2} \text{ mol}^{-1} \times (353 \text{ K} - 323 \text{ K}) + \frac{1.13 \times 10^{-4}}{2} \text{ J K}^{-3} \text{ mol}^{-1} \times (353^2 \text{ K}^2 - 323^2 \text{ K}^2) \right] \Rightarrow$$

$$\Delta S_{b \rightarrow 2} = 38.23 \text{ J K}^{-1}$$

Συνεπώς η συνολική μεταβολή της εντροπίας της αιθυλενογλυκόλης είναι

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = \Delta S_{1 \rightarrow b} + \Delta S_{1 \rightarrow g} + \Delta S_{b \rightarrow 2} = (47.94 + 1044.43 + 38.23) \text{ J K}^{-1} = 1130.6 \text{ J K}^{-1}$$

Για να υπολογίσουμε την μεταβολή της εντροπίας του φούρνου, του οποίου η θερμοκρασία δεν αλλάζει, δηλ. είναι δεξαμενή θερμότητας, χρησιμοποιούμε τον ορισμό της εντροπίας  $dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$ . Λόγω σταθερής

θερμοκρασίας αυτή η σχέση γίνεται  $\Delta S_{\phi} = \frac{\Delta H_{\phi}}{T_2}$ . Θεωρούμε το συνολικό σύστημα αιθυλενογλυκόλης και

φούρνου απομονωμένο υπό σταθερή πίεση, άρα  $\Delta H_{\text{ολικό}} = 0$ ,  $\Delta H_{\text{αλκ}} + \Delta H_{\phi} = 0 \Rightarrow \Delta H_{\phi} = -\Delta H_{\text{αλκ}}$

Θα υπολογίσουμε την μεταβολή ενθαλπίας της αλκοόλης ανάλογα με τον υπολογισμό της μεταβολής της εντροπίας της:

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP \Rightarrow dH = C_p dT \text{ για το πρώτο και το τρίτο στάδιο και } \Delta H_{1 \rightarrow g} = n \Delta h_{\text{vap}}.$$

$$\Delta H_{1 \rightarrow b} = \int_{T_1}^{T_b} C_p dT = n c_l (T_b - T_1) = 5 \text{ mol} \times 150 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (323 - 303) \text{ K} = 15000 \text{ J}$$

$$\Delta h_{1 \rightarrow g} = n \Delta h_{\text{vap}} = 5 \text{ mol} \times 67502 \text{ J mol}^{-1} = 337510 \text{ J}$$

$$\Delta H_{b \rightarrow 2} = \int_{T_b}^{T_2} C_p dT = n \int_{T_b}^{T_2} (c_0 + c_1 T + c_2 T^2) dT = n \left[ c_0 (T_2 - T_b) + \frac{c_1}{2} (T_2^2 - T_b^2) + \frac{c_2}{3} (T_2^3 - T_b^3) \right] \Rightarrow$$

$$\Delta H_{b \rightarrow 2} = 5 \text{ mol} \times$$

$$\left[ 12.85 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (353 - 323) \text{ K} + \frac{0.255 \text{ J K}^{-2} \text{ mol}^{-1}}{2} \times (353^2 - 323^2) \text{ K}^2 + \frac{1.13 \times 10^{-4}}{3} \text{ J K}^{-3} \text{ mol}^{-1} \times (353^3 - 323^3) \text{ K}^3 \right] \Rightarrow$$

$$\Delta H_{b \rightarrow 2} = 12918 \text{ J}$$

Επομένως η ολική μεταβολή της ενθαλπίας της αλκοόλης είναι

$$\Delta H_{\omega\kappa} = \Delta H_{l \rightarrow b} + \Delta H_{l \rightarrow g} + \Delta H_{b \rightarrow 2} = (15000 + 337510 + 12918) \text{ J} = 364428 \text{ J}$$

και του φούρνου  $\Delta H_{\phi} = -\Delta H_{\omega\kappa} = -364428 \text{ J}$ , οπότε  $\Delta S_{\phi} = \frac{\Delta H_{\phi}}{T_2} = -\frac{364428 \text{ J}}{353 \text{ K}} = -1032.37 \text{ J K}^{-1}$

Η ολική μεταβολή εντροπίας του σύνθετου συστήματος είναι  $1130.6 - 1032.37 = 98.2 \text{ J K}^{-1} > 0$ , καθότι πρόκειται για μη αντιστρεπτή μεταβολή.

Σημείωση: Εκ παραδρομής ο εκθέτης του 10 στον συντελεστή  $c_2$  είχε δοθεί ως -3 αντί του ορθού -4. Η συνέπεια ήταν οι μεταβολές ενθαλπίας και εντροπίας για την θέρμανση της αλκοόλης να βγουν αρνητικές. Όμως οι συνολικές μεταβολές για την αιθυλενογλυκόλη καθορίζονται κυρίως από την αλλαγή φάσεως και δεν επηρεάζουν σημαντικά το τελικό αποτέλεσμα.

4. Η τάση ατμών του νερού σε θερμοκρασία 323 K είναι 0.01234 bar. Ετοιμάζουμε υγρό μίγμα με 1.00 g H<sub>2</sub>O και 65.46 g (CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>. Υποθέτοντας ότι η αιθυλενογλυκόλη σχηματίζει ιδανικό μίγμα με το νερό, να υπολογίσετε την σύσταση του ατμού ο οποίος βρίσκεται σε ισορροπία με αυτό το υγρό μίγμα σε 323 K.

Λύση:

Χρησιμοποιούμε τον Νόμο του Raoult εφόσον έχουμε ιδανικό μίγμα.

Οι τάσεις ατμών των καθαρών συστατικών στους 323 K είναι  $P_1^* = 0.00084 \text{ bar}$  και  $P_2^* = 0.01234 \text{ bar}$ .

Οι μερικές πιέσεις των συστατικών στην αέρια φάση είναι:

$$P_1 = P_1^* x_1 \text{ και } P_2 = P_2^* x_2$$

Υπολογίζουμε τα γραμμομοριακά κλάσματα από την σύνθεση του μίγματος. Οι γραμμομοριακές μάζες των δύο συστατικών είναι:

$$M_1 = 2 \times 12.0107 + 6 \times 1.00794 + 2 \times 15.9994 = 62.0686 \text{ g mol}^{-1} \text{ και}$$

$$M_2 = 2 \times 1.00794 + 15.9994 = 18.0153 \text{ g mol}^{-1}$$

Τα γραμμομόρια είναι:

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{65.46 \text{ g}}{62.0686 \text{ g mol}^{-1}} = 1.05464 \text{ mol} \text{ και } n_2 = \frac{m_2}{M_2} = \frac{1.00 \text{ g}}{18.0153 \text{ g mol}^{-1}} = 0.05551 \text{ mol}$$

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{1.05464}{1.05464 + 0.05551} = 0.950 \text{ και } x_2 = 0.050$$

Οπότε:  $P_1 = 0.00084 \text{ bar} \times 0.95 = 0.000798 \text{ bar}$  και  $P_2 = 0.01234 \text{ bar} \times 0.05 = 0.000617 \text{ bar}$

Η ολική πίεση των ατμών είναι  $P = P_1 + P_2 = (0.000798 + 0.000617) \text{ bar} = 0.001415 \text{ bar}$ , οπότε

$y_1 = \frac{P_1}{P} = \frac{0.000798}{0.001415} = 0.564$  και  $y_2 = 1 - y_1 = 0.436$ , δηλ. η περιεκτικότητα σε νερό αυξήθηκε από 5% στην υγρή φάση σε 44% στην αέρια φάση.

5. Δίνεται το διάγραμμα των σημείων τήξεως μιγμάτων νερού και τριοξειδίου το θείου.
- Πώς ονομάζεται το σημείο J και τι είναι το σημείο H;
  - Ποιο είναι το σημείο τήξεως του SO<sub>3</sub>;
  - Να σχεδιάσετε την εξέλιξη ενός τήγματος με περιεκτικότητα 40% από 10 °C μέχρι -60 °C. Να περιγράψετε την τελική κατάσταση του συστήματος.
  - Μέχρι ποια θερμοκρασία θα υπάρχει υγρό κατά την ψύξη μίγματος με 85% SO<sub>3</sub> αρχικής θερμοκρασίας 40 °C;

Λύση:

α) Το σημείο J είναι ευτηκτικό σημείο. Το H είναι το σημείο τήξεως μιας ενώσεως νερού και διοξειδίου του θείου συγκεκριμένης στοιχειομετρίας. Όπως διακρίνεται στο διάγραμμα (2 αq) πρόκειται για την ένωση SO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O. Σε αυτή η περιεκτικότητα του SO<sub>3</sub> είναι βάσει του διαγράμματος 69%.

β) 17 °C.

γ) Το τελικό σημείο βρίσκεται κάτω από την καμπύλη, άρα συνυπάρχουν υγρό τήγμα και στερεό. Το στερεό (5 αq) είναι αυτό που έχει σημείο τήξεως στο C και πρόκειται για την ένωση SO<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O. Η σύσταση του τήγματος στους -60 °C είναι 34%, ενώ της ενώσεως είναι 47%. Χρησιμοποιώντας τον κανόνα του μοχλού υπολογίζουμε τις σχετικές ποσότητες του υγρού και του στερεού:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{x_2 - z}{z - x_1} = \frac{0.47 - 0.40}{0.40 - 0.34} = 1.17$$

δ) Η κατακόρυφη γραμμή σε σύσταση 85% φαίνεται να περνά από το ευτηκτικό σημείο L που βρίσκεται σε θερμοκρασία -12 °C. Είτε η κατακόρυφη γραμμή βρίσκεται λίγο αριστερά είτε δεξιά από το L, όταν ψυχθεί το τήγμα των 40 °C, το τελευταίο υγρό θα πήξει στους -12 °C. Είτε αποβάλλεται στερεό προς το H είτε προς το K, το τελευταίο υγρό θα έχει την σύσταση του ευτηκτικού του L και θα πήξει στους -12 °C.

Επιβεβαίωση της συστάσεως του στερεού στο σημείο C:

Οι γραμμομοριακές μάζες των συστατικών είναι

$$M_1 = 32.066 + 3 \times 15.9994 = 80.06 \text{ g mol}^{-1} \text{ και}$$

$$M_2 = 2 \times 1.00794 + 15.9994 = 18.02 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\varepsilon_1 = \frac{M_1}{M_1 + 5M_2} = \frac{80.06}{80.06 + 5 \times 18.02} = 47\%$$

Υπολογισμός της συστάσεως του στερεού στο σημείο H:

$$\varepsilon_1 = 0.69, \quad \varepsilon_1 = \frac{m_1}{m} \Rightarrow m_1 = \varepsilon_1 m, \quad m_2 = \varepsilon_2 m = (1 - \varepsilon_1)m, \quad m_1 = n_1 M_1 \Rightarrow n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{\varepsilon_1 m}{M_1}, \quad n_2 = \frac{m_2}{M_2} = \frac{(1 - \varepsilon_1)m}{M_2}$$

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{\frac{\varepsilon_1 m}{M_1}}{\frac{\varepsilon_1 m}{M_1} + \frac{(1 - \varepsilon_1)m}{M_2}} = \frac{\frac{\varepsilon_1}{M_1}}{\frac{\varepsilon_1}{M_1} + \frac{(1 - \varepsilon_1)}{M_2}} = \frac{0.69}{\frac{0.69}{80.06} + \frac{0.31}{18.02}} = 0.334 \Rightarrow x_1 : x_2 = 1 : 2 \text{ δηλ. SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

**Χρήσιμες σχέσεις:**

R = 8.31446 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>, 1 atm = 101325 Pa = 760 torr, 1 bar = 10<sup>5</sup> Pa, 1 Pa = 1 N m<sup>-2</sup>, 1 J = 1 N m, 1 L = 10<sup>-3</sup> m<sup>3</sup>, g = 9.8 m s<sup>-2</sup>.

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, Hg: 200.599, 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:**  $\frac{1}{a} - \frac{1}{b} \neq \frac{1}{a-b}, \frac{1}{a} = \frac{1}{b} + \frac{1}{c} \Rightarrow a = b + c$

