

## Τμήμα Χημείας

### Μάθημα: Φυσικοχημεία Ι

Εξέταση: Περίοδος Ιανουαρίου 2019-20 (13/1/2020)

1. Δίνεται η θεμελιώδης εξίσωση ενός σώματος  $S = AU^{\frac{1}{4}}V^{\frac{1}{2}}n^{\frac{1}{4}} + ns_0$ , όπου  $A = 0.32 \text{ J}^4 \text{ m}^{-\frac{3}{2}} \text{ mol}^{-\frac{1}{4}} \text{ K}^{-1}$ ,  $s_0 = 0.1 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Να υπολογίσετε: α) την θερμοκρασία του σώματος για  $U = 16 \text{ J}$ ,  $V = 1 \text{ m}^3$ ,  $n = 1 \text{ mol}$ , β) την γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα του υπό σταθερό όγκο στην ίδια κατάσταση, γ) την μεταβολή της εντροπίας κατά την μετάβαση από την κατάσταση που δίνεται στο ερώτημα α) μέχρι  $U = 16 \text{ J}$ ,  $V = 4 \text{ m}^3$ ,  $n = 1 \text{ mol}$ .

Λύση:

α) Από την θεμελιώδη εξίσωση σε ενεργειακή μορφή έχουμε:

$$dU = TdS - PdV + \mu dn \Rightarrow dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{V}dV - \frac{\mu}{T}dn \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,n} = \frac{1}{T} \Rightarrow T = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,n}^{-1} \Rightarrow$$
$$T = \left(\frac{A}{4}U^{-\frac{3}{4}}V^{\frac{1}{2}}n^{\frac{1}{4}}\right)^{-1} = \frac{4}{A}U^{\frac{3}{4}}V^{-\frac{1}{2}}n^{-\frac{1}{4}} \Rightarrow T = \frac{4}{0.32 \text{ J}^4 \text{ m}^{-\frac{3}{2}} \text{ mol}^{-\frac{1}{4}} \text{ K}^{-1}} 16^{\frac{3}{4}} \text{ J}^{\frac{3}{4}} \times 1 \text{ m}^{-\frac{3}{2}} \times 1 \text{ mol}^{-\frac{1}{4}} = \frac{4 \times 8}{0.32} \text{ K} = 100 \text{ K}$$

$$\beta) c_V = \frac{C_V}{n} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)^{-1} = n^{-1} \left(\frac{4}{A}U^{-\frac{3}{4}}V^{\frac{1}{2}}n^{\frac{1}{4}}\right)^{-1} = \frac{A}{3}U^{\frac{1}{4}}V^{-\frac{1}{2}}n^{-\frac{3}{4}} \Rightarrow$$

$$c_V = \frac{0.32 \text{ J}^4 \text{ m}^{-\frac{3}{2}} \text{ mol}^{-\frac{1}{4}} \text{ K}^{-1}}{3} \times (16 \text{ J})^{\frac{1}{4}} \times (1 \text{ m}^3)^{-\frac{1}{2}} \times (1 \text{ mol})^{-\frac{3}{4}} = \frac{0.64}{3} \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.213 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\gamma) \Delta S = S_2 - S_1 = S(U_2, V_2, n_2) - S(U_1, V_1, n_1) = S(U_1, V_2, n_1) - S(U_1, V_1, n_1) = AU^{\frac{1}{4}} \left(V_2^{\frac{1}{2}} - V_1^{\frac{1}{2}}\right) n^{\frac{1}{4}} \Rightarrow$$

$$\Delta S = \left(0.32 \text{ J}^4 \text{ m}^{-\frac{3}{2}} \text{ mol}^{-\frac{1}{4}} \text{ K}^{-1}\right) (16 \text{ J})^{\frac{1}{4}} \left((4 \text{ m}^3)^{\frac{1}{2}} - (1 \text{ m}^3)^{\frac{1}{2}}\right) (1 \text{ mol})^{\frac{1}{4}} = 0.64 \text{ JK}^{-1}$$

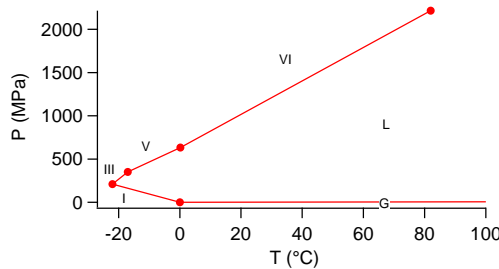
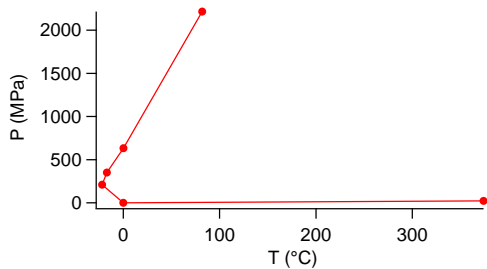
2. 3 mol αιθανόλης θερμοκρασίας 60 °C και πίεσεως 2 bar υποβάλλεται σε μη αντιστρεπτή εκτόνωση μέχρι θερμοκρασία 40 °C και πίεση 1 bar, ακολούθως θερμαίνονται αντιστρεπτά υπό σταθερή πίεση μέχρι 60 °C και τέλος συμπιέζονται ισόθερμως μέχρι πίεση 2 bar. Να υπολογίσετε την μεταβολή της εντροπίας της αιθανόλης για την συνολική διεργασία. Δίνονται: γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση  $112 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , ισόθερμος συντελεστής συμπιεστότητας  $14 \times 10^{-4} \text{ MPa}^{-1}$ , συντελεστής θερμικής διαστολής  $1.55 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ .

Λύση:

Η αρχική και η τελική κατάσταση του συστήματος είναι η ίδια. Η εντροπία ως καταστατική ιδιότητα, δηλ. τέλειο διαφορικό, εξαρτάται μόνο από τις τιμές των ανεξάρτητων μεταβλητών, όχι τον δρόμο που ακολουθείται. Συνεπώς κατά την περιγραφόμενη διεργασία η εντροπία δεν αλλάζει, δηλ. η μεταβολή της είναι μηδέν.

3. Δίνονται οι ακόλουθες πληροφορίες για το σημείο τήξεως του νερού: Στερεή φάση I σε ισορροπία με ατμό είναι σε 0.01 °C (πίεση 612 Pa), στερεή φάση I σε ισορροπία με στερεή φάση III είναι σε -22 °C (πίεση 210 MPa), στερεή φάση III σε ισορροπία με στερεή φάση V είναι σε -17 °C (πίεση 350 MPa), στερεή φάση V σε ισορροπία με στερεή φάση VI είναι σε 0.16 °C (πίεση 632 MPa), στερεή φάση VI σε ισορροπία με στερεή φάση VII είναι σε 82 °C (πίεση 2216 MPa). Δίνονται ακόμη: το κανονικό σημείο τήξεως 0.00 °C, το κανονικό σημείο ζέσεως 100 °C και το κρίσιμο σημείο 374 °C και 22 MPa. α) Να σχεδιάσετε πρόχειρο διάγραμμα φάσεων με αυτά τα δεδομένα. β) Να υπολογίσετε την γραμμομοριακή μεταβολή της εντροπίας κατά την τήξη του πάγου I, δοθέντος ότι η πυκνότητά του είναι  $0.917 \text{ g/cm}^3$ . γ) Ο πάγος III επιπλέει στο υγρό νερό;

Λύση:



α)

β) Χρησιμοποιούμε την εξίσωση Clapeyron:  $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} \Rightarrow \Delta s = \Delta v \frac{dP}{dT}$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P_{I-III-L} - P_{I-L-G}}{T_{I-III-L} - T_{I-L-G}} = \frac{210 \text{ MPa} - 612 \text{ Pa}}{(273 - 22) \text{ K} - (273 + 0.01) \text{ K}} = -\frac{210 \text{ MPa}}{22.01 \text{ K}} = -9.54 \times 10^6 \text{ Pa K}^{-1}$$

$$\Delta v = v_L - v_I = \frac{M}{\rho_L} - \frac{M}{\rho_I} = M \left( \frac{1}{\rho_L} - \frac{1}{\rho_I} \right) = 18 \text{ g mol}^{-1} \left( \frac{1}{1 \text{ g cm}^{-3}} - \frac{1}{0.917 \text{ g cm}^{-3}} \right) = -1.63 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta s = -1.63 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \times (-9.55 \times 10^6 \text{ Pa K}^{-1}) = 15.6 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

γ) Η κλίση της καμπύλης ισορροπίας των φάσεων υγρή και στερεή III είναι θετική βάσει των δεδομένων. Η ενθαλπία και η εντροπία τήξεως είναι πάντα θετική, οπότε η μεταβολή του γραμμομοριακού όγκου είναι επίσης θετική κατά την τήξη, δηλ. ο όγκος του υγρού είναι μεγαλύτερος από του στερεού III. Συνεπώς ο πάγος III δεν μπορεί να επιπλέει στο υγρό νερό.

4. Ιδανικό υγρό μίγμα των συστατικών 1 και 2 με σύσταση  $x_1 = 0.7$  βρίσκεται σε ισορροπία με ατμό συστάσεως  $y_1 = 0.6$  και πίεσεως 100 kPa. Να υπολογίσετε την τάση ατμών των καθαρών συστατικών στην θερμοκρασία που έγινε το πείραμα.

Λύση:

Εφόσον είναι ιδανικό το μίγμα, ισχύει ο νόμος του Raoult, δηλ.  $P_1 = P_1^* x_1$  και  $P_2 = P_2^* x_2 = P_2^* (1 - x_1)$ .

Από τον ορισμό των γραμμομοριακών κλασμάτων στην αέρα φάση έχουμε:

$$y_1 = \frac{P_1}{P} \Rightarrow P_1 = P y_1 \text{ και } P_2 = P y_2 = P(1 - y_1).$$

Από τις παραπάνω σχέσεις προκύπτουν οι εξής:

$$P_1 = P_1^* x_1 = P y_1 \Rightarrow P_1^* = P \frac{y_1}{x_1} \text{ και αντίστοιχα } P_2^* = P \frac{y_2}{x_2} = P \frac{1 - y_1}{1 - x_1}.$$

Αντικαθιστούμε τις τιμές και έχουμε:

$$P_1^* = 100 \text{ kPa} \times \frac{0.6}{0.7} = 85.7 \text{ kPa} \text{ και } P_2^* = 100 \text{ kPa} \times \frac{1 - 0.6}{1 - 0.7} = 133 \text{ kPa}$$

5. Στους 20 °C η ισοβουτανόλη (συστατικό 1) κατά την ανάμιξη με νερό (συστατικό 2) μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας σχηματίζει διαφασικό σύστημα. Σε ένα τέτοιο σύστημα η μια υγρή φάση (φάση A) αποτελείται από 2 mol συνολικά με σύσταση  $x_1^A = 0.022$  και η άλλη υγρή φάση (φάση B) από 10 mol με  $x_1^B = 0.554$ . α) Σε ποια φάση (A ή B) είναι υψηλότερο το χημικό δυναμικό της ισοβουτανόλης; β) Πόση ποσότητα νερού χρησιμοποιήθηκε κατά την παρασκευή αυτού του συστήματος;

Λύση:

α) Εφόσον οι δύο υγρές φάσεις είναι σε ισορροπία, κάθε συστατικό πρέπει να έχει την ίδια τιμή χημικού δυναμικού σε όλες τις φάσεις. Δηλ.  $\mu_1^A = \mu_1^B$

β) Στην φάση A υπάρχουν  $n_2^A = n^A x_2^A = n^A (1 - x_1^A) = 2 \text{ mol} \times (1 - 0.022) = 1.956 \text{ mol}$  νερού.

Αντίστοιχα στην B είναι  $n_2^B = n^B x_2^B = n^B (1 - x_1^B) = 10 \text{ mol} \times (1 - 0.554) = 4.46 \text{ mol}$  νερού.

Άρα η συνολική ποσότητα νερού στο σύστημα είναι  $1.956 + 4.46 = 6.416 \text{ mol H}_2\text{O}$ .