Τμήμα Χημείας
Μάθημα: Φυσικοχημεία Ι
Εξέταση: Περίοδος Ιανουαρίου 2021-22 (17/1/2022)

1. Α) Δίπλα σε κάθε μια από τις ακόλουθες ιδιότητες να σημειώσετε «Κ» αν είναι εκτατικές ή «Ν» αν είναι εντατικές: χημικό δυναμικό (Ν), θερμοκρασία (Ν), εντροπία (Κ), θερμοχωρητικότητα (Κ), συντελεστής διαστολής (Ν).
Β) Ένα ποσό θερμότητα q μεταφέρεται από δεξαμενή θερμότητας θερμοκρασίας T_1 σε άλλη δεξαμενή θερμότητας θερμοκρασίας $T_2 < T_1$. Να υπολογίσετε την συνολική μεταβολή της εντροπίας του συστήματος των δύο δεξαμενών και να αναφέρετε τι πρόσημο έχει αυτή η μεταβολή εντροπίας.
<u>Λύση</u>:
Η μεταβολή της εντροπίας σε κάθε δεξαμενή θερμότητας υπολογίζεται από τον ορισμό της εντροπίας:
$dS = \frac{dq}{T}$. Στις δεξαμενές δεν μεταβάλλεται η θερμοκρασία, οπότε $\Delta S = \int_A^B dS = \int_A^B \frac{dq}{T} = \frac{1}{T}\int_A^B dq = \frac{q}{T}$.
Συνεπώς για κάθε δεξαμενή έχουμε $\Delta S_1 = \frac{q_1}{T_1}$ και $\Delta S_2 = \frac{q_2}{T_2}$ και για το συνολικό σύστημα:
$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2}$. Η θερμή δεξαμενή χάνει θερμότητα ($q_1 < 0$) και η άλλη προσλαμβάνει το ίδιο ποσό, άρα $q_2 = -q = q$. Οπότε: $\Delta S = \frac{-q}{T_1} + \frac{q}{T_2} = q\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = q\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} > 0$.

2. Να υπολογίσετε τον αδιαβατικό συντελεστή συμπιεστότητας σε ιδανικό αέριο που έχει όγκο V, πίεση P, θερμοκρασία T και λόγο θερμοχωρητικοτήτων γ.
<u>Λύση</u>:
Σύμφωνα με τον ορισμό του αδιαβατικού συντελεστή συμπιεστότητας: $\kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S$.
Από την καταστατική εξίσωση ιδανικών αερίων έχουμε: $PV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{P}$. Από εδώ είναι εύκολο να υπολογίσουμε τον ισόθερμο συντελεστή συμπιεστότητας $\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{P}{nRT}\frac{-nRT}{P^2} = \frac{1}{P}$
Πρέπει να συνδέσουμε τους δύο συντελεστές. Ο πιο απλός τρόπος είναι η ειδική σχέση για τα ιδανικά αέρια:
$\frac{\kappa_T}{\kappa_S} = \frac{C_P}{C_V} = \gamma \Rightarrow \kappa_S = \frac{\kappa_T}{\gamma} = \frac{1}{\gamma P}$.
Άλλος τρόπος είναι να χρησιμοποιήσουμε την σχέση αλλαγής των 4 μεταβλητών:
$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$$
Για την τελευταία παράγωγο κάνουμε κυκλική εναλλαγή 3 μεταβλητών:
$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}$ Για τον αριθμητή χρησιμοποιούμε μια σχέση Maxwell $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$, ενώ για τον παρονομαστή την σχέση μεταξύ θερμοχωρητικότητας και εντροπίας: $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}$. Κάνοντας τις αντικαταστάσεις και χρησιμοποιώντας την ιδιότητα των ιδανικών αερίων $C_P - C_V = nR$ έχουμε:

$$\kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = -\frac{1}{V}\left[\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S\right] = -\frac{1}{V}\left[-\frac{nRT}{P^2} - \frac{nR}{P}\left(-\frac{-\frac{nR}{P}}{\frac{C_P}{T}}\right)\right] \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \kappa_S = \frac{1}{P}\left[1 - \frac{nR}{C_P}\right] = \frac{1}{P}\frac{C_p - nR}{C_P} = \frac{1}{P}\frac{C_V}{C_P} = \frac{1}{\gamma P}$$

3. Στους καταρράκτες Βικτόρια του ποταμού Ζαμβέζη πέφτουν 1088 m^3/s νερού από ύψος 108 m. Θεωρώντας ότι η αρχική θερμοκρασία του νερού είναι 20 °C και ότι η πυκνότητα του νερού είναι 1 g/cm^3 και η ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση είναι 4.2 J/K g, να υπολογίσετε τον ρυθμό μεταβολής της εντροπίας του ποταμού στον καταρράκτη.
Λύση:
Πρώτα πρέπει να βρούμε την μεταβολή της θερμοκρασίας του νερού, διότι η δυναμική ενέργεια μετατρέπεται σε θερμότητα που απορροφάται από το ίδιο το νερό. Με σταθερή εξωτερική πίεση, η ολική ενθαλπία παραμένει σταθερή, δηλ. $\Delta H = 0$.

$$dH = C_P dT + mgdh \Rightarrow mc_P \Delta T = mgh \Rightarrow \Delta T = \frac{gh}{c_P}$$

Η αύξηση της θερμοκρασίας του νερού είναι $\Delta T = \frac{9.8\,\text{ms}^{-2} \times 108\,\text{m}}{4.2\,\text{J}\,\text{K}^{-1}\text{g}^{-1}} = 0.252\,\text{K}$

Η μεταβολή της εντροπίας είναι $dS = \frac{C_P}{T}dT \Rightarrow \Delta S = mc_P\int_{T_1}^{T_2}\frac{dT}{T} = \rho V c_P \ln\frac{T_2}{T_1}$

και ο ρυθμός μεταβολής της:

$$\frac{d\Delta S}{dt} = \rho\frac{dV}{dt}c_P \ln\frac{T_2}{T_1} = 1\,\text{g cm}^{-3} \times 1088\,\text{m}^3\text{s}^{-1} \times 4.2\,\text{J K}^{-1}\text{g}^{-1} \times \ln\frac{293.402\,\text{K}}{293.15\,\text{K}} = 3.93\times10^6\ \text{J K}^{-1}\text{s}^{-1}$$

4. Το κανονικό σημείο τήξεως του πυριτίου είναι 1410 °C και η γραμμομοριακή ενθαλπία τήξεώς του είναι 50.21 kJ/mol. Η πυκνότητα του στερεού πυριτίου είναι 2.33 g/cm^3 και του υγρού 2.57 g/cm^3. Να υπολογίσετε το σημείο τήξεως υπό πίεση 1000 bar.
Λύση:
Θα χρησιμοποιήσουμε την εξίσωση Clapeyron.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h_f}{T\Delta v} \Rightarrow \frac{dT}{T} = dP\frac{\Delta v}{\Delta h_f} \Rightarrow \int_{T_0}^{T_1}\frac{dT}{T} = \frac{\Delta v}{\Delta h_f}\int_{P_0}^{P_1}dP \Rightarrow \ln\frac{T_1}{T_0} = \frac{\Delta v}{\Delta h_f}\Delta P \Rightarrow T_1 = T_0\frac{\Delta v}{\Delta h_f}\Delta P$$

$$\Delta v = v_l - v_s = \frac{M}{\rho_l} - \frac{M}{\rho_s} = M\left(\frac{\rho_s - \rho_l}{\rho_l\rho_s}\right) = 28.0855\,\text{g mol}^{-1} \times \frac{2.33 - 2.57}{2.57 \times 2.33\,\text{g cm}^{-3}} = -1.126\,\text{cm}^3$$

$$T_1 = (1410 + 273)\,\text{K} \times \exp\left(\frac{-1.126\,\text{cm}^3}{50210\,\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}}(1000 - 1.01)\,\text{bar}\right) = 1679\,\text{K} = 1406\,°\text{C}$$

5. Οι ενώσεις Α και Β σχηματίζουν ιδανικό μίγμα. Ένα υγρό μίγμα των Α και Β έχει σύσταση x_B και μερική πίεση του συστατικού Α P_A = 60 kPa. Άλλο μίγμα των Α και Β έχει διπλάσια περιεκτικότητα στο συστατικό Β ($x_B' = 2x_B$) και τάση ατμών του Α P_A' = 20 kPa. Να προσδιορίσετε την σύσταση x_B του πρώτου μίγματος και την τάση ατμών του καθαρού συστατικού Α στην θερμοκρασία του πειράματος.
Λύση:

$P_A = P_A^* x_A = P_A^*(1 - x_B) = 60\,\text{kPa}$ και

$P_A' = P_A^* x_A' = P_A^*(1 - x_B') = P_A^*(1 - 2x_B) = 20\,\text{kPa}$

Λύνουμε την πρώτη σχέση ως προς P_A και αντικαθιστούμε στην δεύτερη.

$$P_A^* = \frac{P_A}{1 - x_B} \text{ και } P_A' = \frac{P_A}{1 - x_B}(1 - 2x_B) \Rightarrow P_A'(1 - x_B) = P_A(1 - 2x_B) \Rightarrow x_B = \frac{P_A - P_A'}{2P_A - P_A'} \Rightarrow$$

$$x_B = \frac{60 - 20}{2\times 60 - 20} = \frac{40}{100} = 0.4$$

Οπότε: $P_A^* = \dfrac{P_A}{1-x_B} = \dfrac{60\,\text{kPa}}{1-0.4} = 100\,\text{kPa}$

6. 0.150 g γλυκίνης (το απλούστερο αμινοξύ) διαλύονται σε 100 cm^3 νερού θερμοκρασίας 30 °C. Να υπολογίσετε την ωσμωτική πίεση του διαλύματος.
   Λύση:

   Τα αμινοξέα έχουν γενικό τύπο $RCH(NH_2)COOH$. Η γλυκίνη έχει R = H, άρα έχει χημικό τύπο H_2NCH_2COOH και $M = \left(2\times 12.0107 + 5\times 1.00794 + 2\times 15.9994 + 14.00674\right)\text{g mol}^{-1} = 75.0674\,\text{g mol}^{-1}$

   Εφαρμόζουμε τον τύπο της ωσμωτικής πιέσεως:

$$\Pi = CRT = \frac{n}{V}RT = \frac{m}{MV}RT \Rightarrow$$
$$\Rightarrow \Pi = \frac{1.5\,\text{g}}{75.0674\,\text{g mol}^{-1}\times 100\,\text{cm}^3}\times 8.31446\,\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}\times 303\,\text{K} = 5.03\times 10^4\,\text{Pa} = 0.503\,\text{bar}$$

   Σε υδατικά διαλύματα η γλυκίνη (όπως κάθε αμινοξύ) μπορεί να ανιόν, κατιόν ή zwitterion, αλλά πάντα είναι ένα σωματίδιο, δηλ. δεν διίσταται σε περισσότερα σωματίδια και δεν αυξάνει το γραμμομοριακό της κλάσμα.

Χρήσιμες σχέσεις:
R = 8.31446 J K^{-1} mol^{-1}, 1 atm = 101325 Pa = 760 torr, 1 bar = 10^5 Pa, 1 Pa = 1 N m^{-2}, 1 J = 1 N m, 1 L = 10^{-3} m^3, g = 9.8 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.

Υπενθύμιση: $\dfrac{1}{a} - \dfrac{1}{b} \neq \dfrac{1}{a-b}, \dfrac{1}{a} = \dfrac{1}{b} + \dfrac{1}{c} \neq> a = b + c$