

Τμήμα Χημείας

Μάθημα: Φυσικοχημεία Ι

Εξέταση: Περίοδος Ιουνίου 2021-22 (23/6/2022)

1. Α) Δίπλα σε κάθε μια από τις ακόλουθες ιδιότητες (μέσα στην παρένθεση) να σημειώσετε «Κ» αν είναι εκτατικές ή «N» αν είναι εντατικές: τάση ατμών (N), κανονικό σημείο ζέσεως (N), γραμμομοριακό κλάσμα (N), θερμοχωρητικότητα (K), αδιαβατικός συντελεστής συμπίεστικότητας υγρού (N).

Β) Σώμα θερμοκρασίας T_0 και θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση C_P έρχεται σε επαφή με δεξαμενή θερμότητας θερμοκρασίας T_1 , όπου $T_1 > T_0$ και μετά έρχεται σε επαφή με άλλη δεξαμενή θερμότητας θερμοκρασίας $T_2 > T_1$. Τέλος, το σώμα έρχεται σε επαφή με τρίτη δεξαμενή θερμότητας θερμοκρασίας $T_3 = T_0$. Να υπολογίσετε την συνολική μεταβολή της εντροπίας του σώματος και την μεταβολή της εντροπίας της τρίτης δεξαμενής.

Λύση:

Β) Εφόσον το σώμα επανέρχεται στην αρχική θερμοκρασία και καμιά άλλη ανεξάρτητη μεταβλητή δεν έχει αλλάξει, το σώμα βρίσκεται στην ίδια κατάσταση με την αρχική. Η εντροπία ως συνάρτηση των ανεξάρτητων μεταβλητών θα έχει την ίδια τιμή. Άρα η μεταβολή της είναι 0.

Η τρίτη δεξαμενή παραμένει στην αρχική της θερμοκρασία, αλλά απομακρύνει θερμότητα από το σώμα. Συνεπώς υπόκειται σε μεταβολή εντροπίας. Το ποσό της θερμότητας που ανταλλάσσει με το σώμα υπολογίζεται από την μεταβολή της ενθαλπίας του σώματος. Θα θεωρήσουμε ότι η πίεση που περιβάλλει το σώμα και την δεξαμενή παραμένει σταθερή, οπότε η θερμότητα που μεταφέρεται είναι η μεταβολή της ενθαλπίας κάθε τμήματος και η ολική ενθαλπία παραμένει σταθερή.

$$\Delta H_{\Sigma} + \Delta H_{\Delta 3} = 0 \text{ και } \Delta H_{\Sigma} = \int_{T_2}^{T_3} dH = \int_{T_2}^{T_3} C_P dT = C_P(T_3 - T_2) = C_P(T_0 - T_2)$$

$$\text{Από τον ορισμό της εντροπίας για την δεξαμενή έχουμε } \Delta S_{\Delta 3} = \frac{\Delta H_{\Delta 3}}{T_3} = \frac{-\Delta H_{\Sigma}}{T_3} = \frac{C_P(T_2 - T_0)}{T_3} = C_P \left(\frac{T_2}{T_0} - 1 \right)$$

2. Η γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση του αέριου υδραργύρου δίνεται από την σχέση $\frac{c_P}{c_0} = A_0 + A_1 t + A_2 t^2 + A_3 t^3 + A_4 t^{-2}$, όπου $t = T/T_0$, $T_0 = 1000 \text{ K}$, $c_0 = 1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $A_0 = 20.67243$, $A_1 = 0.179353$, $A_2 = -0.080120$, $A_3 = 0.010547$, $A_4 = 0.007013$. Δίνονται επίσης το κανονικό σημείο τήξεως 234.3 K , η θερμοκρασία του τριπλού σημείου 234.30 K , η θερμοκρασία του κρίσιμου σημείου 1072 K , η τάση ατμών για το διάστημα θερμοκρασιών $300 - 750 \text{ K}$ δίνεται από την σχέση $\log \frac{P}{P_0} = A - \frac{B}{T+C}$, όπου $A = 4.85767$, $B = 3007.13 \text{ K}$, $C = -10.00 \text{ K}$, $P_0 = 1 \text{ bar}$, και η σταθερά Henry για υδατικά διαλύματα σε $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 604 bar . Να σχεδιάσετε μέρος του διαγράμματος φάσεων του Hg για θερμοκρασίες $200 - 400 \text{ K}$ και πιέσεις $0 - 0.015 \text{ bar}$. Να υπολογίσετε το κανονικό σημείο ζέσεως του Hg, την τάση ατμών του σε θερμοκρασία 298 K και την γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεώς του στην ίδια θερμοκρασία.

Λύση:

Την τάση ατμών του Hg σε θερμοκρασία 400 K και 298 K .

$$P = P_0 10^{A - \frac{B}{T+C}}$$

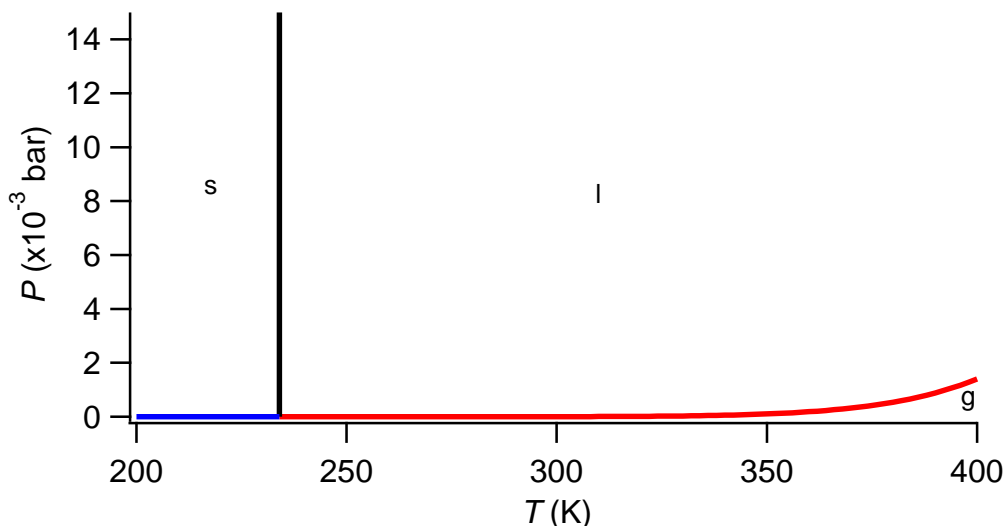
$$P(400 \text{ K}) = 1 \text{ bar} \times 10^{4.85767 - \frac{3007.13 \text{ K}}{400 \text{ K} - 10.00 \text{ K}}} = 1.4 \times 10^{-3} \text{ bar}$$

$$P(298 \text{ K}) = 1 \text{ bar} \times 10^{4.85767 - \frac{3007.13 \text{ K}}{298 \text{ K} - 10.00 \text{ K}}} = 2.6 \times 10^{-6} \text{ bar}$$

Στο κανονικό σημείο ζέσεως πρέπει η πίεση να είναι 1 atm .

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

$$\Rightarrow T = \frac{3007.13 \text{ K}}{4.85767 - \log \frac{1.01325 \text{ bar}}{1 \text{ bar}}} + 10.00 \text{ K} = \frac{3007.13 \text{ K}}{4.85195} + 10.00 \text{ K} = 629.8 \text{ K}$$



Με την βοήθεια της εξίσωσης Clausius-Clapeyron βρίσκουμε την γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως.

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta h_{vap}}{RT^2} \Rightarrow$$

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

$$\Delta h_{vap} = 8.31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 3007.13 \text{ K} \times \ln 10 \left(\frac{298}{298-10}\right)^2 = 61.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

3. 1 mol αέριου υδραργύρου θερμοκρασίας 400 K θερμαίνεται υπό σταθερή πίεση μέχρι 500 K. Χρησιμοποιώντας δεδομένα από το προηγούμενο θέμα να υπολογίσετε την μεταβολή της ενθαλπίας του υδραργύρου. Επίσης να υπολογίσετε ποια είναι η μέγιστη πίεση στην οποία είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί η διεργασία αυτή χωρίς να υγροποιηθεί ούτε ίχνος του αερίου και τον όγκο του αερίου σε αυτή την πίεση και στην αρχική θερμοκρασία.

Λύση:

Οι προφανείς ανεξάρτητες μεταβλητές του συστήματος είναι πίεση και θερμοκρασία, με την πρώτη να παραμένει σταθερή. Γράφουμε την ενθαλπία ως συνάρτηση αυτών των μεταβλητών και βρίσκουμε την ακριβή εξάρτησή της.

$$H = H(T, P) \Rightarrow dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

Εδώ έχουμε $dP = 0$ και $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P$. Άρα:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT = \int_{T_1}^{T_2} n c_P dT = \int_{T_1}^{T_2} n c_0 (A_0 + A_1 t + A_2 t^2 + A_3 t^3 + A_4 t^{-2}) dT =$$

$$= \int_{t_1}^{t_2} n c_0 T_0 (A_0 + A_1 t + A_2 t^2 + A_3 t^3 + A_4 t^{-2}) dt$$

Κάνουμε αλλαγή μεταβλητής από T σε t . $T = T_0 t$ με $dT = T_0 dt$, οπότε:

$$\Delta H = n c_0 T_0 \left(A_0 (t_2 - t_1) + \frac{A_1}{2} (t_2^2 - t_1^2) + \frac{A_2}{3} (t_2^3 - t_1^3) + \frac{A_3}{4} (t_2^4 - t_1^4) - A_4 (t_2^{-1} - t_1^{-1}) \right)$$

$$t_1 = \frac{T_1}{T_0} = \frac{400 \text{ K}}{1000 \text{ K}} = 0.4 \text{ και } t_2 = \frac{T_2}{T_0} = \frac{500 \text{ K}}{1000 \text{ K}} = 0.5$$

$$\Delta H = 1 \text{ mol} \times 1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 1000 \text{ K} \times \left(20.67243 \times (0.5 - 0.4) + \frac{0.179353}{2} \times (0.5^2 - 0.4^2) + \right.$$

$$\left. \frac{-0.080120}{3} \times (0.5^3 - 0.4^3) + \frac{0.010547}{4} \times (0.5^4 - 0.4^4) - 0.007013 \times (0.5^{-1} - 0.4^{-1}) \right) =$$

$$= 1000 \text{ J} \times \left(2.067243 + \frac{0.179353}{2} \times 0.09 + \frac{-0.080120}{3} \times 0.061 + \frac{0.010547}{4} \times 0.0369 + 0.007013 \times 0.5 \right) =$$

$$= 2.07729 \text{ kJ}$$

Για να μην υγροποιηθεί ο υδράργυρος πρέπει η πίεση να παραμείνει χαμηλότερη από την τάση ατμών σε κάθε θερμοκρασία. Έχουμε υπολογίσει ήδη ότι σε 400 K η τάση ατμών είναι 1.4 mbar. Αρκεί να υπολογίσουμε και τον όγκο αυτής της ποσότητας υδραργύρου μέσω της καταστατικής εξίσωσης των ιδανικών αερίων.

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{1 \text{ mol} \times 8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 400 \text{ K}}{1.4 \times 10^{-3} \times 10^5 \text{ Pa}} = 23.6 \text{ m}^3$$

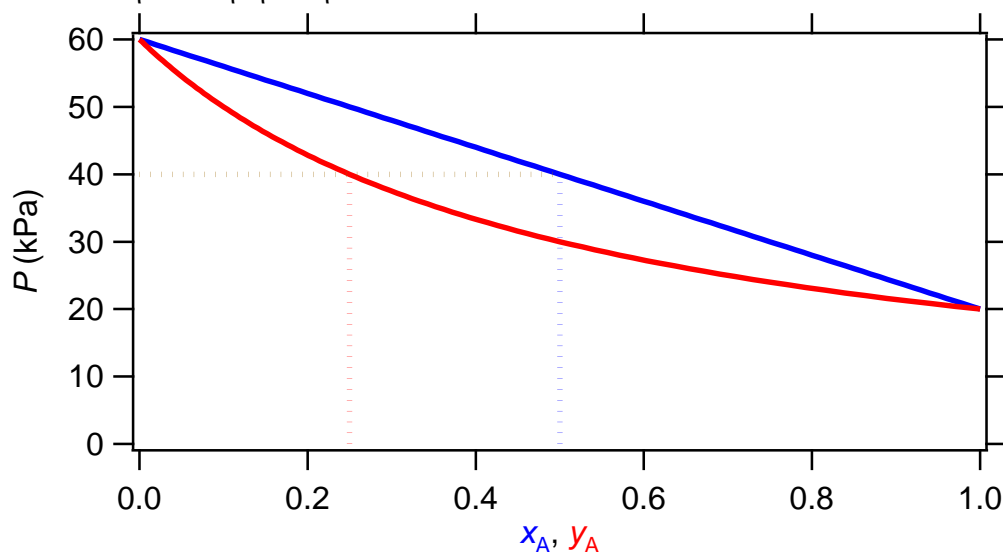
4. Οι ενώσεις A και B σχηματίζουν ιδανικό μίγμα στην υγρή φάση. Σε ένα υγρό μίγμα των A και B το γραμμομοριακό κλάσμα του A είναι διπλάσιο από το γραμμομοριακό του κλάσμα στην αέρια φάση με την

ποία είναι σε ισορροπία το υγρό μίγμα. Αν η τάση ατμών του καθαρού συστατικού B είναι 60 kPa, τι τιμές μπορεί να έχει η τάση ατμών του καθαρού A για εκπληρώνονται τα δεδομένα;

Λύση:

Συμβολικά η πληροφορία που δίνεται είναι $x_A = 2y_A$.

Το ακόλουθο διάγραμμα δείχνει την πίεση στην αέρια φάση συναρτήσει της συστάσεως κάθε φάσεως και αποδίδει την συνθήκη αυτή.



Ο ορισμός του γραμμομοριακού κλάσματος στην αέρια φάση μας φέρνει στη σχέση $y_A = \frac{P_A}{P} = \frac{P_A}{P_A + P_B}$

Εφόσον το μίγμα είναι ιδανικό ισχύει ο νόμος του Raoult για κάθε συστατικό, άρα:

$P_A = P_A^* x_A$ και $P_B = P_B^* x_B = P_B^* (1 - x_A)$. Συνδυάζοντας όλες τις σχέσεις έχουμε:

$$x_A = 2y_A = 2 \frac{P_A^* x_A}{P_A^* x_A + P_B^* (1 - x_A)} \Rightarrow P_A^* x_A + P_B^* (1 - x_A) = 2P_A^* x_A \Rightarrow$$

$$(P_A^* - P_B^*) x_A = 2P_A^* - P_B^* \Rightarrow x_A = \frac{2P_A^* - P_B^*}{P_A^* - P_B^*} \text{ ή } P_A^* = P_B^* \frac{1 - x_A}{2 - x_A}$$

Ας χρησιμοποιήσουμε την πρώτη σχέση. Γνωρίζουμε ότι $0 < x_A < 1$. Άρα $\frac{2P_A^* - P_B^*}{P_A^* - P_B^*} > 0$ και $\frac{2P_A^* - P_B^*}{P_A^* - P_B^*} < 1$. Από

την δεύτερη ανισότητα προκύπτει:

Αν $P_A^* > P_B^* \Rightarrow P_A^* - P_B^* > 0$, τότε $2P_A^* - P_B^* < P_A^* - P_B^* \Rightarrow P_A^* < 0$, πράγμα άτοπο.

Αν $P_A^* < P_B^* \Rightarrow P_A^* - P_B^* < 0$, τότε $2P_A^* - P_B^* > P_A^* - P_B^* \Rightarrow P_A^* > 0$, πράγμα αποδεκτό.

Από την πρώτη ανισότητα προκύπτει $2P_A^* - P_B^* < 0 \Rightarrow P_A^* < \frac{P_B^*}{2} = 30 \text{ kPa}$.

Από την δεύτερη σχέση, πάλι με τον περιορισμό $0 < x_A < 1$ προκύπτει $0 < P_A^* < \frac{P_B^*}{2} = 30 \text{ kPa}$.

5. Α) Να βρείτε πόση μάζα υδραργύρου μπορεί να διαλυθεί σε 18 kg νερού σε θερμοκρασία 298 K παρουσία ατμών υδραργύρου.

Λύση:

Στο θέμα 3 βρήκαμε την τάση ατμών του υδραργύρου και πληροφορηθήκαμε την σταθερά Henry. Σύμφωνα

με τον ομώνυμο νόμο $P_2 = Kx_2$, όπου $x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{\frac{m_2}{M_2}}{\frac{m_1}{M_1}} = \frac{m_2 M_1}{m_1 M_2} \Rightarrow m_2 = x_2 \frac{m_1 M_2}{M_1} = \frac{P_2 m_1 M_2}{K M_1} \Rightarrow$

$$\Rightarrow m_2 = \frac{2.6 \times 10^{-6} \text{ bar}}{604 \text{ bar}} \times \frac{18 \text{ kg} \times 200.6 \text{ g mol}^{-1}}{18 \text{ g mol}^{-1}} = 8.6 \times 10^{-7} \text{ kg} = 0.86 \text{ mg}$$

Β) 1.80 g φρουκτόζης ($C_6H_{12}O_6$) και 1.49 g KCl διαλύονται σε 500 cm³ νερού θερμοκρασίας 35 °C. Να υπολογίσετε την οσμωτική πίεση του διαλύματος.

Λύση:

Εφαρμόζουμε τον τύπο της οσμωτικής πίεσεως $\Pi = CRT$, αλλά πρέπει να βρούμε την συγκέντρωση των διαλυμένων σωματιδίων.

Οι γραμμομοριακές μάζες είναι:

$$M_2 = 6M(C) + 6M(H) + 6M(O) = 6 \times 6 + 12 \times 1 + 6 \times 16 = 180 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M_3 = M(K) + M(Cl) = 39 + 35.5 = 74.5 \text{ g mol}^{-1}$$

Άρα η συγκέντρωση των διαλυμένων συστατικών είναι

$C = \frac{n_2+n_3}{V} = \frac{1}{V} \left(i_2 \frac{m_2}{M_2} + i_3 \frac{m_3}{M_3} \right)$, όπου m είναι οι μάζες των διαλυμένων συστατικών, M οι γραμμομοριακές τους μάζες και i το πλήθος των σωματιδίων που προκύπτουν ανά μόριο. Συνεπώς:

$$C = \frac{1}{500 \text{ cm}^3} \left(1 \times \frac{1.80 \text{ g}}{180 \text{ g mol}^{-1}} + 2 \times \frac{1.49 \text{ g}}{74.5 \text{ g mol}^{-1}} \right) = \frac{1}{500 \text{ cm}^3} (0.01 + 0.04) \text{ mol} = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$$

$$P = 0.1 \frac{\text{mol}}{(0.1 \text{ m})^3} \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (35 + 273) \text{ K} = 2.56 \times 10^5 \text{ Pa} = 2.56 \text{ bar}$$

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

24/6/2022