

Τμήμα Χημείας
Μάθημα: Φυσικοχημεία Ι
Εξέταση: Περίοδος Ιανουαρίου 2022-23 (9/1/2023)

1. Να αποδείξετε την σχέση του λόγου των γραμμομοριακών θερμοχωρητικοτήτων $\frac{c_p}{c_v} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S}$.

Λύση:

Χρησιμοποιούμε τις σχέσεις $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$ και $C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v$, την κυκλική εναλλαγή τριών μεταβλητών

$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T}{\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S}$ και τον κανόνα της αλυσίδας $\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$. Οπότε

$$\frac{c_p}{c_v} = \frac{\frac{C_p}{n}}{\frac{C_v}{n}} = \frac{T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p}{T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v} = \frac{- \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T}{\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S}}{- \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T}{\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S}} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T}{\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}{\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T}{\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S} = \frac{- \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}{- \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S}$$

2. Η γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση μιας ουσίας δίνεται από τη σχέση $c_p(T) = c_0 + c_1(T - T_0)$, όπου $c_0 = 29 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $c_1 = 0.3 \text{ J K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$, $T_0 = 300 \text{ K}$. Να υπολογίσετε την μεταβολή της εντροπίας 5 mol αυτής της ουσίας κατά την ισοβαρή ψύξη από 350 K σε 320 K.

Λύση:

Βλέπουμε ότι οι ανεξάρτητες μεταβλητές του συστήματος είναι πίεση και θερμοκρασία και εκφράζουμε την εντροπία συναρτήσει αυτών.

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

Εφόσον η διεργασία είναι ισοβαρής, $dP = 0$. Επιπλέον ισχύει ότι $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{C_p}{T}$. Συνδυάζοντας αυτές τις

$$\text{σχέσεις προκύπτει: } dS = \frac{C_p}{T} dT \Rightarrow dS = \frac{n c_p}{T} dT = \frac{n}{T} (c_0 + c_1(T - T_0)) dT = n \left[\frac{c_0 - c_1 T_0}{T} + c_1 \right] dT \Rightarrow$$

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} n \left[\frac{c_0 - c_1 T_0}{T} + c_1 \right] dT \Rightarrow \Delta S = n \left[(c_0 - c_1 T_0) \ln \frac{T_2}{T_1} + c_1 (T_2 - T_1) \right] \Rightarrow$$

$$\Delta S = 5 \text{ mol} \times \left[(29 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - 0.3 \text{ J K}^{-2} \text{ mol}^{-1} \times 300 \text{ K}) \ln \frac{320 \text{ K}}{350 \text{ K}} + 0.3 \text{ J K}^{-2} \text{ mol}^{-1} (320 \text{ K} - 350 \text{ K}) \right] \Rightarrow$$

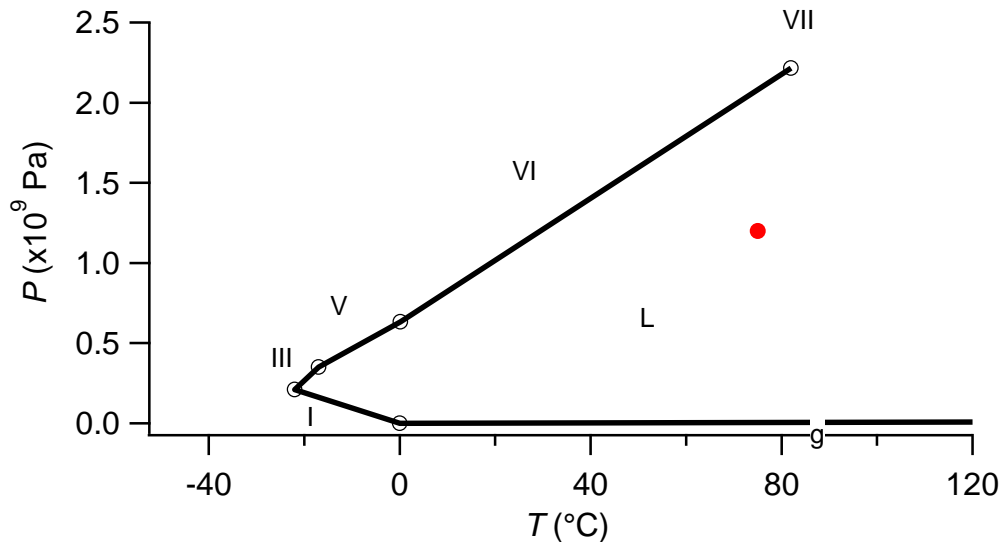
$$\Delta S = 5 \times \left[(29 - 0.3 \times 300) \times \ln \frac{320}{350} - 0.3 \times 30 \right] \text{ J K}^{-1} = 5 \times [-61 \times (-0.0896) - 9] \text{ J K}^{-1} = 5 \times (5.466 - 9) \text{ J K}^{-1} \Rightarrow$$

$$\Delta S = 5 \times (-3.53) \text{ J K}^{-1} = -17.7 \text{ J K}^{-1}$$

Το αρνητικό πρόσημο δικαιολογείται διότι μειώνεται η θερμοκρασία του συστήματος.

3. Δίνονται τα τριπλά σημεία του νερού s-I-g: (0.01 °C, 611.7 Pa), sI-sIII-l: (-21.99 °C, 209.9 MPa), sIII-sV-l: (-16.99 °C, 350.1 MPa), sV-sVI-l: (0.16 °C, 632.4 MPa), sVI-sVII-l: (82 °C, 2216 MPa) και το κρίσιμο σημείο: (374 °C, 22.06 MPa). α) Να σχεδιάσετε διάγραμμα φάσεων στο οποίο να σημειώνονται όλες οι εμπλεκόμενες φάσεις (στερεές s, υγρή l, αέρια g). β) Σε θερμοκρασία 75 °C και πίεση 1200 MPa ποια φάση περιμένουμε; γ) Ποια είναι η γραμμομοριακή ενθαλπία τήξεως όταν συμβαίνει σε πίεση 1000 MPa; Δίνονται οι πυκνότητες σε g cm^{-3} των στερεών φάσεων I: 0.93, III: 1.15, V: 1.24, VI: 1.31, VII: 1.56 και της υγρής σε αυτή την πίεση: 1.29 g cm^{-3} .

Λύση:



γ) Η εξίσωση Clapeyron προσφέρει την σύνδεση με τα διαθέσιμα μεγέθη και την ενθαλπία τήξεως. Η αλλαγή φάσεως που εξετάζουμε είναι η μετατροπή στερεού νερού σε υγρό. Στην πίεση των 1000 MPa η στερεή φάση που τήκεται είναι η VI. Από τα τριπλά σημεία V-VI-L και VI-VII-L μπορούμε να προσδιορίσουμε την μέση κλίση της καμπύλης ισορροπίας στερεής φάσεως VI και υγρής.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{\Delta h}{T\Delta v} \Rightarrow \Delta h = \frac{dP}{dT} T\Delta v \quad \text{ή} \quad \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{\Delta h}{T\Delta v} \Rightarrow dP = \frac{\Delta h}{T\Delta v} dT \Rightarrow P_2 - P_1 = \frac{\Delta h}{\Delta v} \ln \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{\Delta h}{T\Delta v} \Rightarrow dP = \frac{\Delta h}{T\Delta v} dT \Rightarrow P_2 - P_1 = \frac{\Delta h}{\Delta v} \ln \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \Delta h = \frac{(P_2 - P_1)\Delta v}{\ln \frac{T_2}{T_1}}$$

$$\text{όπου } \Delta v = v_l - v_{VI} = \frac{M}{\rho_l} - \frac{M}{\rho_{VI}} = M \left(\frac{1}{\rho_l} - \frac{1}{\rho_{VI}} \right), \text{ οπότε } \Delta h = \frac{P_2 - P_1}{\ln \frac{T_2}{T_1}} M \left(\frac{1}{\rho_l} - \frac{1}{\rho_{VI}} \right) \Rightarrow$$

$$\Delta h = \frac{(2216 - 632.4) \text{ MPa}}{\ln \frac{82 + 273.15}{0.16 + 273.15}} \times 18.015 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times \left(\frac{1}{1.29} - \frac{1}{1.31} \right) \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \Rightarrow$$

$$\Delta h = \frac{1583.6 \text{ MPa}}{\ln \frac{355.15}{273.31}} \times 18.015 \times 0.0118 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} = \frac{1583.6 \text{ MPa}}{0.2619} \times 0.213 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} = 1289 \times \frac{10^6 \text{ Pa} \times (10^{-2} \text{ m})^3}{\text{mol}} = 1.29 \text{ kJ mol}^{-1}$$

4. Σε 300 K οι τάσεις ατμών του καθαρού βουτανίου είναι 260 kPa και του καθαρού προπανίου 1000 kPa. Ένα μίγμα των δύο υδρογονανθράκων εμφανίζει μερική πίεση προπανίου ίση με 200 kPa. α) Ποια είναι η σύσταση της υγρής και της αέριας φάσεως; β) Ποια είναι η μερική πίεση του βουτανίου στο σύστημα; γ) Να σχεδιάσετε διάγραμμα φάσεων που να περιγράφει το σύστημα σε όλες τις συστάσεις με ένα άξονα το γραμμομοριακό κλάσμα του βουτανίου στην υγρή και άλλο άξονα το γραμμομοριακό κλάσμα του βουτανίου στην αέρια φάση.

Λύση:

A) Μίγμα δύο παρόμοιων ενώσεων σχηματίζει ιδανικό μίγμα που ακολουθεί τον νόμο του Raoult για κάθε συστατικό $P_i = P_i^* x_i$ όπου με * δηλώνουμε την τάση ατμών του καθαρού συστατικού στην θερμοκρασία που μας ενδιαφέρει. Ας χρησιμοποιήσουμε τους δείκτες 1 για το βουτάνιο και 2 για το προπάνιο. Τα δεδομένα μας γράφονται ως εξής.

$$P_1^* = 260 \text{ kPa} , P_2^* = 1000 \text{ kPa} , P_1 = 200 \text{ kPa}$$

$$\text{Επομένως } x_2 = \frac{P_2}{P_2^*} = \frac{200 \text{ kPa}}{1000 \text{ kPa}} = 0.2 \text{ και } x_1 = 1 - x_2 = 1 - 0.2 = 0.8$$

$$P_1 = 260 \text{ kPa} \times 0.8 = 208 \text{ kPa}$$

Άρα η ολική πίεση στην αέρια φάση είναι $P = P_1 + P_2 = 208 \text{ kPa} + 200 \text{ kPa} = 408 \text{ kPa}$

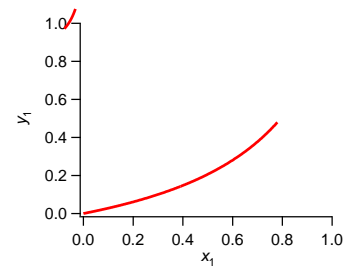
Επομένως το γραμμομοριακό κλάσμα στην αέρια φάση είναι

$$y_1 = \frac{P_1}{P} = \frac{208 \text{ kPa}}{408 \text{ kPa}} = 0.51$$

B) $P_1 = 208 \text{ kPa}$

$$\Gamma) y_1 = \frac{P_1}{P} = \frac{P_1^* x_1}{P_1^* x_1 + P_2^* x_2} = \frac{P_1^* x_1}{P_1^* x_1 + P_2^* (1 - x_1)} = \frac{P_1^* x_1}{(P_1^* - P_2^*) x_1 + P_2^*}$$

$$y_1 = \frac{260 \text{ kPa } x_1}{(260 - 1000) \text{ kPa } x_1 + 1000 \text{ kPa}} = \frac{260 x_1}{1000 - 740 x_1}$$

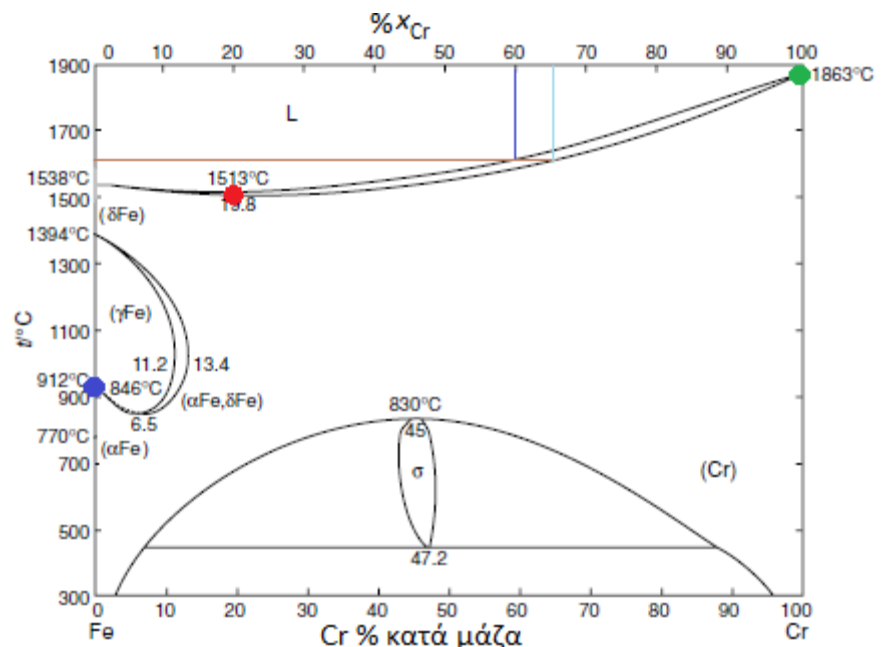


5. Δίνεται το διάγραμμα φάσεων στερεών και υγρής φάσεως μιγμάτων σιδήρου-χρωμίου. A) Ποιο είναι το σημείο τήξεως του χρωμίου; B) Τήγμα μίγματος με γραμμομοριακό κλάσμα χρωμίου ίσο με 60% ψύχεται από αρχική θερμοκρασία 1800 °C. Σε ποια θερμοκρασία θα εμφανιστεί στερεό και τι σύσταση θα έχει αυτό; Να σχεδιάσετε στο διάγραμμα την πορεία αυτή. Γ) Τι σύσταση έχει ένα μίγμα στο ευτηκτικό σημείο; Δ) Σε ποια θερμοκρασία γίνεται η μετατροπή του σιδήρου α σε σίδηρο γ;

Λύση:

A) 1863 °C. Εντοπίζεται στον δεξιό άξονα εφόσον αφορά καθαρό συστατικό Cr.

B) Το πρώτο ίχνος στερεού θα εμφανισθεί σε θερμοκρασία περίπου 1600 °C ή λίγο πιο πάνω. Η στερεή φάση που θα σχηματισθεί δηλώνεται από την δεύτερη καμπύλη και δείχνει λίγο μεγαλύτερη περιεκτικότητα (ή γραμμομοριακό κλάσμα) από το τήγμα. Επομένως η σύσταση του στερεού είναι περίπου $x_{Cr} = 65\%$.



Γ) Το ευτηκτικό σημείο είναι σημειωμένο στο διάγραμμα σε σύσταση 19.8% και θερμοκρασία 1513 °C (η οποία δεν ζητήθηκε).

Δ) 912 °C. Εντοπίζεται στον αριστερό άξονα εφόσον αφορά καθαρό συστατικό Fe.

6. Να βρείτε το σημείο πήξεως του θαλασσινού νερού που έχει $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0.98$. Η σταθερά κρυοσκοπίας του νερού είναι $1.87 \text{ K kg mol}^{-1}$.

Λύση:

Ο τύπος της μειώσεως (ή ταπεινώσεως) του σημείου τήξεως ενός διαλύτη (σχέση κρυοσκοπίας) είναι

$\Delta T_f = T_0 - T_f = K_f m$, όπου m είναι η κατά μάζα συγκέντρωση των διαλυμένων συστατικών x μέσα στον διαλύτη Δ .

$$\text{Στην περίπτωση μας έχουμε } m = \frac{n_x}{m_\Delta} = \frac{n_x}{n_\Delta M_\Delta} = \frac{nx_x}{nx_\Delta M_\Delta} = \frac{1 - x_\Delta}{x_\Delta M_\Delta} \Rightarrow$$

$$m = \frac{1 - 0.98}{0.98 \times 18.015 \text{ g mol}^{-1}} = 1.13 \text{ mmol g}^{-1} = 1.13 \text{ mol kg}^{-1}$$

$$\Delta T_f = T_0 - T_f = 1.87 \text{ K kg mol}^{-1} \times 1.13 \text{ mol kg}^{-1} = 2.12 \text{ K}$$

$$T_f = T_0 - \Delta T_f \Rightarrow T_f = 273.15 \text{ K} - 2.12 \text{ K} = 271.03 \text{ K}$$

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, Fe: 55.847, 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: $\frac{1}{a} - \frac{1}{b} \neq \frac{1}{a-b}$, $\frac{1}{a} = \frac{1}{b} + \frac{1}{c} \neq a = b + c$

10/1/2023