

## Τμήμα Χημείας

### Μάθημα: Φυσικοχημεία Ι

Εξέταση: Περίοδος Ιουνίου 2022-23 (29/6/2023)

1. Στην μελέτη των υλικών με αρνητικό συντελεστή διαστολής χρησιμοποιείται η σχέση  $a = \kappa_T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$ .

α) Να αποδείξετε την σχέση αυτή. β) Το άζωτο ακολουθεί την καταστατική εξίσωση van der Waals

$$\left( P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT, \text{ όπου } a = 0.137 \text{ J m}^3 \text{ mol}^{-2}, b = 3.87 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}. \text{ Να υπολογίσετε την τιμή της}$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \text{ για } 5 \text{ mol} \text{ αζώτου με όγκο } 1.5 \text{ m}^3 \text{ σε θερμοκρασία } 400 \text{ K}.$$

Λύση:

α) Οι ορισμοί των συντελεστών είναι  $a = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$  και  $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ . Με την σχέση κυκλικής εναλλαγής

$$\text{μεταβλητών μπορούμε να συνδέσουμε τους δύο συντελεστές. } \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -\frac{\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}{\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_V} = -\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V.$$

$$\text{Συνεπώς } a = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \kappa_T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

Για το τελευταίο βήμα φαίνεται πως χρειαζόμαστε μια σχέση Maxwell, που θα προκύπτει από μια θεμελιώδη διαφορική εξίσωση της μορφής  $SdT + PdV$ . Πρόκειται για την εξίσωση της ενέργειας Helmholtz η οποία για

την ακρίβεια είναι  $dF = -SdT - PdV$  η οποία δίνει την σχέση Maxwell που χρειαζόμαστε:  $\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ .

Με την τελευταία αντικατάσταση ολοκληρώνεται η απόδειξη.

β) Για το δεύτερο μέρος της άσκησης θα χρησιμοποιήσουμε την ίδια σχέση Maxwell, άρα χρειαζόμαστε μια έκφραση για την πίεση για να την παραγωγίσουμε ως προς την θερμοκρασία με σταθερό όγκο.

$$\left( P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \Rightarrow P + \frac{an^2}{V^2} = \frac{nRT}{V - nb} \Rightarrow P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2} \text{ Από αυτή προκύπτει η } \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V - nb}.$$

$$\text{Οπότε: } \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{nR}{V - nb} \Rightarrow \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{5 \text{ mol} \times 8.3144 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{1.5 \text{ m}^3 - 5 \text{ mol} \times 3.87 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}} = 27.7 \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-3}$$

2. Η τάση ατμών της αιθανάλης για θερμοκρασίες μεταξύ 20 °C και 110 °C δίνεται από την σχέση

$$\log \frac{P}{P_0} = A - \frac{B}{T+C}, \text{ όπου } P_0 = 1 \text{ bar}, A = 3.68639, B = 822.89 \text{ K}, C = -69.9 \text{ K}. \text{ α) Να βρείτε το κανονικό}$$

σημείο ζέσεως της ακεταλδεΐδης. Σε θερμοκρασία 300 K η γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση της υγρής  $\text{CH}_3\text{CHO}$  είναι  $89.05 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , ενώ της αέριας δίνεται από την σχέση  $c_0 + c_1(T - T_0)$ , όπου  $c_0 = 55.38 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $c_1 = 0.107 \text{ J K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$  και  $T_0 = 298.15 \text{ K}$ . 3 mol  $\text{CH}_3\text{CHO}$  υποβάλλονται σε ισοβαρή θέρμανση από 293 K μέχρι 310 K υπό πίεση 1 atm. β) Να σχεδιάσετε προσεγγιστικό διάγραμμα φάσεων όπου να φαίνεται η διεργασία της ακεταλδεΐδης. Να υπολογίσετε γ) την ενθαλπία που πρέπει να προσφερθεί στην αιθανάλη για αυτή την διεργασία και δ) την μεταβολή της εντροπίας της. (Το θέμα αυτό έχει διπλάσια βαθμολογική βαρύτητα από τα άλλα θέματα.)

Λύση:

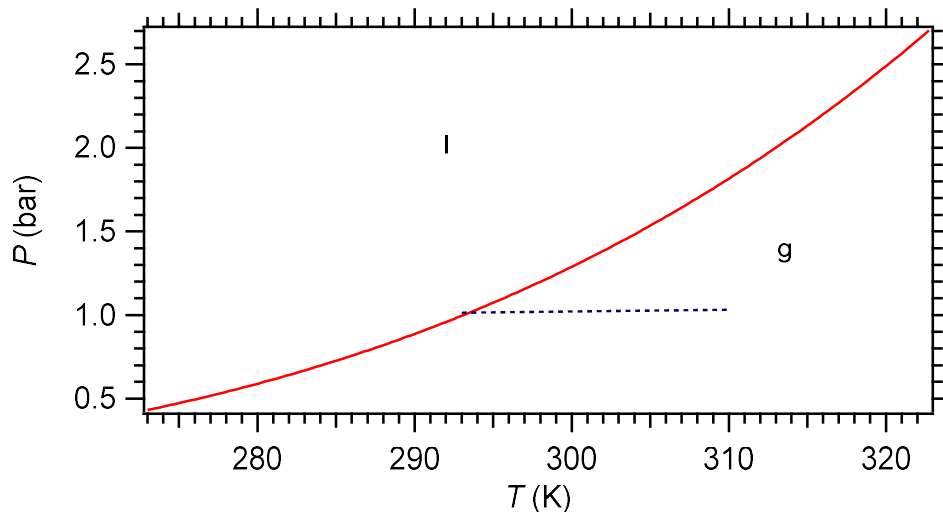
α) Το κανονικό σημείο ζέσεως είναι η θερμοκρασία όταν η τάση ατμών ενός υγρού γίνει 1 atm = 1.01325 bar. Άρα επιλύουμε την εξίσωση τάσεως ατμών ως προς την θερμοκρασία:

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

$$T = \frac{822.89 \text{ K}}{3.68639 - \log \frac{1.01325 \text{ bar}}{1 \text{ bar}}} - (-69.9 \text{ K}) = \frac{822.89 \text{ K}}{3.68639 - 0.00572} + 69.9 \text{ K} = \frac{822.89 \text{ K}}{3.6807} + 69.9 \text{ K} \Rightarrow$$

$$T_b = (223.57 + 69.9) \text{ K} = 293.47 \text{ K}$$

β)



γ) Εξετάζουμε την διεργασία σε 3 στάδια.

1° στάδιο: θέρμανση υγρού από  $T_1$  μέχρι  $T_b$  υπό σταθερή πίεση

2° στάδιο: εξάτμιση (βρασμός) του υγρού σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση.

3° στάδιο: θέρμανση του αερίου από  $T_b$  μέχρι  $T_2$  υπό σταθερή πίεση.

Στο 1° στάδιο οι μεταβολές της ενθαλπίας δίνονται από το διαφορικό

$$dH = C_p dT \Rightarrow \Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_b} dH = \int_{T_1}^{T_b} C_p dT = \int_{T_1}^{T_b} n c_p(l) dT = n c_p(l) (T_b - T_1)$$

Στο 2° στάδιο η μεταβολή της ενθαλπίας είναι απλώς  $\Delta H_2 = n \Delta h_{vap}$

Στο 3° στάδιο, η βασική σχέση είναι ίδια με του 1ου σταδίου, αλλά εδώ έχουμε εξάρτηση της θερμοχωρητικότητας από την θερμοκρασία και διαφέρει το ολοκλήρωμα.

$$\Delta H_3 = \int_{T_b}^{T_2} dH = \int_{T_b}^{T_2} C_p dT = \int_{T_b}^{T_2} n c_p(g) dT = \int_{T_b}^{T_2} n [c_0 + c_1(T - T_0)] dT = n \int_{T_b}^{T_2} [c_0 - c_1 T_0 + c_1 T] dT$$

$$\Rightarrow \Delta H_3 = n \left[ (c_0 - c_1 T_0) (T_2 - T_b) + \frac{1}{2} c_1 (T_2^2 - T_b^2) \right]$$

Αυτές είναι οι τελικές σχέσεις στις οποίες θα κάνουμε αντικατάσταση των τιμών. Όμως μας λείπει ένα σημαντικό δεδομένο και μάλιστα αυτό με την μεγαλύτερη βαρύτητα. Εξάτμιση ενός υγρού καταναλώνει σημαντικά ποσά ενέργειας, αλλά δεν έχουμε την γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως της ακεταλδεΐδης. Αυτή μπορεί να προσδιοριστεί από την καμπύλη της τάσεως ατμών σύμφωνα με την εξίσωση Clausius-

Clapeyron:  $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h}{T \Delta v} \Rightarrow \dots \Rightarrow \frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta h_{vap}}{RT^2} \Rightarrow \Delta h_{vap} = RT^2 \frac{d \ln P}{dT}$ .

Εφόσον  $\log \frac{P}{P_0} = A - \frac{B}{T+C} \Rightarrow \log P = A - \frac{B}{T+C} + \log P_0$  και  $\ln P = \ln 10 \times \log P = \ln 10 \left( A - \frac{B}{T+C} + \log P_0 \right)$

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

Άρα  $\Delta h_{vap} = \ln 10 \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 822.89 \text{ K} \times \left( \frac{293.47}{293.47 - 69.9} \right)^2 = 27.15 \text{ kJ mol}^{-1}$

Η ολική μεταβολή της ενθαλπίας είναι  $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$

$$\Delta H_1 = 3 \text{ mol} \times 89.05 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (293.47 - 293) \text{ K} = 125.56 \text{ J}$$

$$\Delta H_2 = 3 \text{ mol} \times 27.15 \text{ kJ mol}^{-1} = 81435 \text{ J}$$

$$\Delta H_3 = 3 \text{ mol} \times \left[ \left( 55.38 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - 0.107 \text{ J K}^{-2} \text{ mol}^{-1} \times 298.15 \text{ K} \right) (310 - 293.47) \text{ K} \right. \\ \left. + \frac{1}{2} 0.107 \text{ J K}^{-2} \text{ mol}^{-1} (310^2 - 293.47^2) \text{ K}^2 \right] =$$

$$\Delta H_3 = 3 \text{ mol} \times [388 \text{ J mol}^{-1} + 534 \text{ J mol}^{-1}] = 2765 \text{ J}$$

$$\text{Άρα } \Delta H = (126 + 81435 + 2765) \text{ J} = 84.3 \text{ kJ}$$

δ) Ο υπολογισμός της μεταβολής της εντροπίας θα γίνει πάλι σε 3 στάδια.

Για το 1<sup>ο</sup> και παρομοίως για το 3<sup>ο</sup> στάδιο έχουμε:

$$dS = \frac{C_P}{T} dT \Rightarrow \Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_b} \frac{C_P}{T} dT = \int_{T_1}^{T_b} \frac{n c_P(l)}{T} dT = n c_P(l) (\ln T_b - \ln T_1) = n c_P(l) \ln \frac{T_b}{T_1}$$

$$\Delta S_3 = \int_{T_b}^{T_2} dS = \int_{T_b}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT = \int_{T_b}^{T_2} \frac{n c_P(g)}{T} dT = \int_{T_b}^{T_2} n \frac{c_0 + c_1(T - T_0)}{T} dT = n \int_{T_b}^{T_2} \left( \frac{c_0 - c_1 T_0}{T} + c_1 \right) dT$$

$$\Rightarrow \Delta S_3 = n [(c_0 - c_1 T_0) (\ln T_2 - \ln T_b) + c_1 (T_2 - T_b)] = n \left[ (c_0 - c_1 T_0) \ln \frac{T_2}{T_b} + c_1 (T_2 - T_b) \right]$$

ενώ για το 2<sup>ο</sup> στάδιο έχουμε  $\Delta S_2 = \frac{\Delta H_2}{T_b}$ . Αντικαθιστώντας τις τιμές των παραμέτρων έχουμε:

$$\Delta S_1 = 3 \text{ mol} \times 89.05 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times \ln \frac{293.47 \text{ K}}{293 \text{ K}} = 0.428 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = \frac{81435 \text{ J}}{293.47 \text{ K}} = 277.5 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta S_3 = 3 \text{ mol} \times \left[ \left( 55.38 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - 0.107 \text{ J K}^{-2} \text{ mol}^{-1} \times 298.15 \text{ K} \right) \ln \frac{310 \text{ K}}{293.47 \text{ K}} + 0.107 \text{ J K}^{-2} \text{ mol}^{-1} \times (310 - 293.47) \text{ K} \right]$$

$$\Rightarrow \Delta S_3 = 3 \text{ mol} \times [23.478 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times \ln 1.0563 + 0.107 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 16.53] = 3 \times [1.287 + 1.769] \text{ J K}^{-1} = 9.166 \text{ J K}^{-1}$$

$$\text{Τελικά: } \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = (0.428 + 277.5 + 9.166) \text{ J K}^{-1} = 287.1 \text{ J K}^{-1}$$

3. Σχηματίζουμε υγρό μίγμα σε θερμοκρασία 4.5 °C με 2 mol C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 3 mol C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> και 5 mol C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>. Η μερική πίεση του προπανίου στην αέρια φάση μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας είναι 760 mmHg, του βουτανίου 246 mmHg και του πεντανίου είναι 95 mmHg. α) Ποια είναι η τάση ατμών του μίγματος; Να βρεθούν β) οι τάσεις ατμών των καθαρών ουσιών σε αυτή την θερμοκρασία και γ) το γραμμομοριακό κλάσμα του βουτανίου στην αέρια φάση. δ) Στην υγρή ή την αέρια φάση είναι μεγαλύτερο το χημικό δυναμικό του βουτανίου; ε) Ποια θα ήταν η τάση ατμών του μίγματος αν δεν είχε προστεθεί το πεντάνιο;

Λύση:

$$\text{α) } P = \sum_{i=1}^3 P_i = (760 + 246 + 95) \text{ mmHg} = 1101 \text{ mmHg} = 1101 \text{ torr}$$

β) Για κάθε συστατικό ισχύει ο νόμος του Raoult, δηλ.  $P_i = P_i^* x_i \Rightarrow P_i^* = \frac{P_i}{x_i}$ , όπου  $x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + n_3}$ , με

$$x_1 = \frac{2}{2+3+5} = 0.2, x_2 = \frac{3}{2+3+5} = 0.3, x_3 = \frac{5}{2+3+5} = 0.5$$

$$\text{Επομένως: } P_1^* = \frac{760 \text{ mmHg}}{0.2} = 3800 \text{ mmHg}, P_2^* = \frac{246 \text{ mmHg}}{0.3} = 820 \text{ mmHg}, P_3^* = \frac{95 \text{ mmHg}}{0.5} = 190 \text{ mmHg}$$

$$\text{γ) } y_1 = \frac{P_2}{P} = \frac{246 \text{ mmHg}}{1101 \text{ mmHg}} = 0.22$$

δ) Εφόσον έχει αποκατασταθεί ισορροπία τα χημικά δυναμικά κάθε συστατικού είναι ίδια σε όλες τις φάσεις.

Επομένως το χημικό δυναμικό του βουτανίου είναι το ίδιο και στις δύο φάσεις.

ε) Από τον νόμο του Raoult έχουμε:

$$P = P_1 + P_2 = P_1^* \frac{n_1}{n_1 + n_2} + P_2^* \frac{n_2}{n_1 + n_2} \Rightarrow P = 3800 \text{ mmHg} \frac{2}{2+3} + 820 \text{ mmHg} \frac{3}{2+3} = 1520 + 492 = 2012 \text{ mmHg}$$

4. Το υδατικό διάλυμα Α περιέχει 1.8 g γλυκόζης ( $C_6H_{12}O_6$ ) σε  $500\text{ cm}^3$ , ενώ το Β έχει 1.0 g KBr σε  $1000\text{ cm}^3$ .  
 α) Ποιο από τα δύο υδατικά διαλύματα έχει υψηλότερο σημείο τήξεως και β) ποιο έχει μεγαλύτερη οσμωτική πίεση;

Λύση:

Ο τύπος της κρυσκοπίας είναι  $\Delta T_f = T_0 - T_f = K_f m \Rightarrow T_f = T_0 - K_b m$

Για να συγκρίνουμε τα σημεία τήξεως πρέπει να υπολογίσουμε τις μοριακότητες κατά μάζα

$$m = \frac{n_2}{m_1} = \frac{m_2}{M_2} \frac{1}{\rho V}$$

Στο πρώτο διάλυμα  $n_2 = \frac{1.8\text{ g}}{(6 \times 12 + 12 \times 1 + 6 \times 16)\text{ g mol}^{-1}} = 0.01\text{ mol}$ , ενώ στο δεύτερο

$$n_2' = \frac{1.0\text{ g}}{(39 + 80)\text{ g mol}^{-1}} = 0.0084\text{ mol}$$

Οι πυκνότητες των δύο διαλυμάτων είναι πρακτικώς ίσες διότι είναι και τα δύο πολύ αραιά. Στο δεύτερο διάλυμα πρέπει να διπλασιάσουμε την συγκέντρωση διότι στο διάλυμα υπάρχει διπλάσιος αριθμός σωματιδίων από τα γραμμομόρια που υπολογίσαμε. Άρα

$T_f = T_0 - \frac{K_b n_2}{\rho V}$ , επομένως έχει σημασία το κλάσμα  $\frac{n_2}{V}$  το οποίο για το πρώτο διάλυμα έχει τιμή

$$\frac{n_2}{V} = \frac{0.01\text{ mol}}{500\text{ cm}^3} = 0.02\text{ mol L}^{-1} \text{ και } \frac{n_2'}{V'} = \frac{2 \times 0.0084\text{ mol}}{1000\text{ cm}^3} = 0.017\text{ mol L}^{-1}.$$

Συνεπώς το κλάσμα είναι μεγαλύτερο για το πρώτο διάλυμα, άρα το δεύτερο διάλυμα έχει το μεγαλύτερο σημείο τήξεως (και πήξεως φυσικά).

β) Η οσμωτική πίεση δίνεται από την σχέση  $\Pi = CRT = \frac{n_2}{V} RT$ . Από την προηγούμενη διερεύνηση ξέρουμε

ότι το κλάσμα  $\frac{n_2}{V}$  είναι μεγαλύτερο για το πρώτο διάλυμα. Άρα η οσμωτική πίεση του πρώτου διαλύματος είναι μεγαλύτερη.

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

29/6/2023

#### Παρατηρήσεις:

Το ολοκλήρωμα  $\int_{T_1}^{T_2} ax dx$  έχει τιμή  $\frac{a}{2}(T_2^2 - T_1^2)$  και όχι  $\frac{a}{2}(T_2 - T_1)^2$ .

Όταν ταξιδεύει κανείς από την Αθήνα στην Θεσσαλονίκη δεν πληρώνει εισιτήριο για αεροπλάνο και τραίνο, αλλά μόνο ένα από τα δύο. Παρομοίως όταν θερμαίνεται μια ουσία από  $T_1$  σε  $T_2$ , δεν υπολογίζουμε την μεταβολή της ενθαλπίας της για την υγρή της μορφή και για την αέρια μορφή της και τις προσθέτουμε. Αυτό που χρειάζεται είναι σε κάποια θερμοκρασία να κάνουμε αλλαγή φάσεως, που κοστίζει ενεργειακά πολύ περισσότερο από μια μικρή μεταβολή θερμοκρασίας.

1/7/2023