

Τμήμα Χημείας

Μάθημα: Φυσικοχημεία Ι

Εξέταση: Περίοδος Φεβρουαρίου 2023-24 (8/1/2024)

1. Δίπλα σε καθένα από τα επόμενα μεγέθη να σημειώσετε Κ αν είναι εκτατικό ή Ν αν είναι εντατικό: όγκος (Κ), πίεση (Ν), θερμοκρασία (Ν), συντελεστής διαστολής (Ν), χημικό δυναμικό (Ν), ενθαλπία τήξεως σώματος (Κ), αριθμός γραμμομορίων (Κ), γραμμομοριακό κλάσμα αέριας φάσεως (Ν), συντελεστής Τζουλ-Τόμσον (Ν), κανονικό σημείο τήξεως (Ν).
2. α) Να υπολογίσετε την μεταβολή της εντροπίας κατά την ισόθερμη συμπίεση 5 mol αερίου νέου σε θερμοκρασία 300 K από πίεση $P_1 = 10^5$ Pa μέχρι πίεση $P_2 = 7.39 \times 10^5$ Pa. β) Να υπολογίσετε τον ισόθερμο συντελεστή συμπιεστότητας του νέου σε θερμοκρασία 300 K και πίεση 10^5 Pa.

Λύση:

α) Εκφράζουμε την εντροπία ως συνάρτηση θερμοκρασίας και πίεσεως.

$$S = S(T, P) \Rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP. \text{ Υπό σταθερή θερμοκρασία απλοποιείται σε } dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP.$$

$$\text{Χρειαζόμαστε την σχέση Maxwell από την θεμελιώδη εξίσωση } dG = -SdT + VdP \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Υπολογίσουμε την τελευταία παράγωγο από την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων.

$$PV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{P} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P}, \text{ οπότε}$$

$$\Delta S = \int_{P_1}^{P_2} dS = - \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP = - \int_{P_1}^{P_2} \frac{nR}{P} dP = -nR(\ln P_2 - \ln P_1) = -nR \ln \frac{P_2}{P_1} \Rightarrow$$

$$\Delta S = -5 \text{ mol} \times 8.3144 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \ln \frac{7.39 \times 10^5 \text{ Pa}}{10^5 \text{ Pa}} = -83.1 \text{ J K}^{-1}$$

β) Ο ορισμός του ισόθερμου συντελεστή συμπιεστότητας είναι $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$. Από την καταστατική

$$\text{εξίσωση των ιδανικών αερίων έχουμε: } PV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{P} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{nRT}{P^2}, \text{ οπότε } \kappa_T = -\frac{\frac{nRT}{P^2}}{\frac{nRT}{P}} = \frac{1}{P} \Rightarrow$$

$$\kappa_T = \frac{1}{10^5 \text{ Pa}} = 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}.$$

3. Σώμα Α με θερμοχωρητικότητα 400 J K^{-1} και θερμοκρασία 20°C έρχεται σε διαθερμική επαφή με σώμα Β θερμοκρασίας 40°C και θερμοχωρητικότητας 600 J K^{-1} . Να προσδιορίσετε α) την τελική θερμοκρασία του σύνθετου συστήματος το οποίο είναι θερμικά απομονωμένο από το περιβάλλον και διατηρείται υπό σταθερή πίεση και β) την μεταβολή της εντροπίας του σώματος Β.

Λύση:

α) Εκφράζουμε την ενθαλπία κάθε σώματος ως συνάρτηση θερμοκρασίας και πίεσεως.

$$H = H(T, P) \Rightarrow dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP. \text{ Υπό σταθερή πίεση απλοποιείται σε } dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT = C_P dT$$

Εφόσον το σύνθετο σύστημα διατηρείται υπό σταθερή πίεση και είναι θερμικά μονωμένο από το περιβάλλον, η ολική ενθαλπία διατηρείται, αλλά για την αποκατάσταση της εσωτερικής ισορροπίας θα αλλάξουν οι θερμοκρασίες των δύο σωμάτων από T_A και T_B σε κοινή T . Κάθε σώμα θα υποστεί μεταβολή της ενθαλπίας του ίση με $\Delta H_A = \int_{T_A}^T dH_A = \int_{T_A}^T C_{PA} dT = C_{PA}(T - T_A)$ και $\Delta H_B = C_{PB}(T - T_B)$, αλλά $\Delta H_{\text{ολικό}} = 0$

$$\Rightarrow \Delta H_A + \Delta H_B = C_{PA}(T - T_A) + C_{PB}(T - T_B) = 0 \Rightarrow C_{PA}T - C_{PA}T_A + C_{PB}T - C_{PB}T_B = 0 \Rightarrow$$

$$T(C_{PA} + C_{PB}) = C_{PA}T_A + C_{PB}T_B \Rightarrow$$

$$T = \frac{C_{PA}T_A + C_{PB}T_B}{C_{PA} + C_{PB}} = \frac{C_{PA}(T_0 + t_A) + C_{PB}(T_0 + t_B)}{C_{PA} + C_{PB}} = \frac{C_{PA}T_0 + C_{PA}t_A + C_{PB}T_0 + C_{PB}t_B}{C_{PA} + C_{PB}} \Rightarrow$$

$$T = T_0 + \frac{C_{PA}t_A + C_{PB}t_B}{C_{PA} + C_{PB}} \Rightarrow T = 273 \text{ K} + \frac{400 \text{ J K}^{-1} \times 20^\circ \text{C} + 600 \text{ J K}^{-1} \times 40^\circ \text{C}}{400 \text{ J K}^{-1} + 600 \text{ J K}^{-1}}$$

$$T = 273 \text{ K} + \frac{8000 + 24000}{400 + 600}^\circ \text{C} = 273 \text{ K} + 32^\circ \text{C}$$

β) Εκφράζουμε την εντροπία κάθε σώματος ως συνάρτηση θερμοκρασίας και πίεσεως.

$$S = S(T, P) \Rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP. \text{ Υπό σταθερή πίεση απλοποιείται σε } dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT = \frac{C_P}{T} dT$$

$$\text{Οπότε } \Delta S_B = \int_{T_B}^T dS_B = \int_{T_B}^T \frac{C_{PB}}{T} dT = C_{PB}(\ln T - \ln T_B) = C_{PB} \ln \frac{T}{T_B} \Rightarrow$$

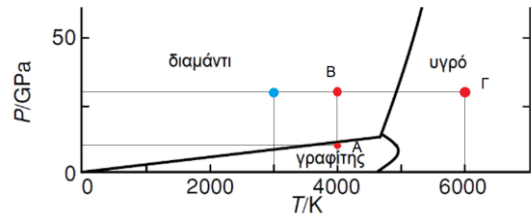
$$\Delta S_B = 600 \text{ J K}^{-1} \times \ln \frac{305 \text{ K}}{313 \text{ K}} = -15.5 \text{ J K}^{-1}.$$

4. Πόσες φάσεις μπορούν να είναι σε ισορροπία σε ένα σύνθετο σύστημα 3 συστατικών σε καθορισμένη θερμοκρασία και πίεση;

Λύση:

Ο κανόνας των φάσεων δίνει τον αριθμό f των ανεξάρτητων εντατικών μεταβλητών σε σύστημα c συστατικών και p φάσεων σε ισορροπία: $f = c - p + 2$. Για να υπάρχει σύστημα πρέπει να έχει τουλάχιστον μία φάση, άρα p πρέπει να είναι θετικός αριθμός. Στην προκειμένη περίπτωση $c = 3$. Προσδιορίζοντας πίεση και θερμοκρασία έχουμε επιλέξει f τουλάχιστον 2. Επομένως $p = c + 2 - f = 3 + 2 - f = 5 - f$. Αν $f = 2$, τότε $p = 3$. Αν $f = 3$, τότε $p = 2$. Αν $f = 4$, τότε $p = 1$.

5. Δίνεται το διάγραμμα της υγρής και διαφόρων στερεών φάσεων του άνθρακα. α) Ποια ή ποιες ευσταθείς φάσεις εμφανίζονται σε πίεση 30 GPa και θερμοκρασία 3000 K; β) Ο γραφίτης ή το διαμάντι έχει μεγαλύτερη πυκνότητα; γ) Σχεδιάστε πάνω στο διάγραμμα μια ισόθερμη συμπίεση από 10 GPa (σημείο A) ως 30 GPa (σημείο B) σε θερμοκρασία 4000 K και μετά μια ισοβαρή θέρμανση μέχρι 6000 K (σημείο Γ) και αναφέρετε τις φάσεις που παρατηρούνται κατά την διεργασία αυτή. δ) Τι πρόσημο έχουν οι μεταβολές της ενέργειας Gibbs στις διεργασίες $A \rightarrow B$ και $B \rightarrow \Gamma$;



Λύση:

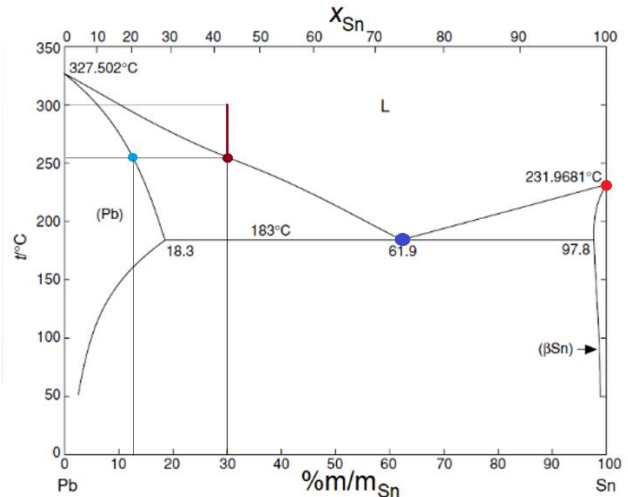
α) Διαμάντι

β) Η αύξηση της πίεσης υπό σταθερή θερμοκρασία τείνει να μειώσει τον όγκο. Στην υψηλή πίεση ευσταθής φάση είναι το διαμάντι, άρα πρέπει να έχει μικρότερο όγκο, δηλ. μεγαλύτερη πυκνότητα από τον γραφίτη. Αυτό επαληθεύεται από την βιβλιογραφία όπου οι πυκνότητες που δίνονται είναι 2.26 g cm^{-3} για τον γραφίτη και 3.51 cm^{-3} για το διαμάντι.

γ) Το σημείο A βρίσκεται στη φάση του γραφίτη, το B στη φάση του διαμαντιού και το Γ στην υγρή φάση και δεν μεσολαβούν άλλες φάσεις μεταξύ αυτών των σημείων.

δ) $G = n \mu$. Από την εξίσωση Gibbs-Duhem $d\mu = -sdT + vdP$ διαπιστώνουμε ότι μέσα σε μια φάση η αύξηση της πίεσης υπό σταθερή θερμοκρασία προκαλεί αύξηση του χημικού δυναμικού και κατά συνέπεια της ενέργειας Gibbs, ενώ η αύξηση της θερμοκρασίας υπό σταθερή πίεση προκαλεί μείωση της ενέργειας Gibbs. Στα σημεία αλλαγής φάσεως δεν παρατηρείται αλλαγή της ενέργειας Gibbs γιατί εκεί τα χημικά δυναμικά των δύο φάσεων είναι ίσα, γι' αυτό και σε αυτά τα σημεία οι φάσεις είναι σε ισορροπία. Συνεπώς $\Delta G_{A \rightarrow B} > 0$ και $\Delta G_{B \rightarrow \Gamma} < 0$.

6. Δίνεται το διάγραμμα σημείων τήξεως μιγμάτων κασσιτέρου και μολύβδου. [Οι συστάσεις των μιγμάτων δίνονται κατά μάζα και με γραμμομοριακό κλάσμα.] α) Ποιες είναι οι συντεταγμένες του ευτηκτικού σημείου αυτών των μιγμάτων; β) Ποιο είναι το κανονικό σημείο τήξεως του κασσιτέρου; γ) Να σχεδιάσετε πάνω στο διάγραμμα την πορεία ψύξεως υγρού μίγματος με περιεκτικότητα 30% m/m Sn από 300 °C μέχρι την εμφάνιση στερεού. δ) Ποια είναι η σύσταση του στερεού που εμφανίστηκε;



Λύση:

α) Το ευτηκτικό σημείο έχει θερμοκρασία 183 °C και η σύσταση του μίγματος είναι 61.9 % κατά μάζα ως προς κασσίτερο.

β) Το κανονικό σημείο τήξεως του κασσιτέρου είναι 231.9681 °C.

δ) Το στερεό που σχηματίστηκε έχει την δομή μολύβδου και περιέχει περίπου 13% κατά μάζα κασσίτερο.

9/1/2024