

Τμήμα Χημείας

Μάθημα: Φυσικοχημεία Ι

Εξέταση: Περίοδος Ιουνίου 2023-24 (26/6/2024)

1. α) Να υπολογίσετε τον αδιαβατικό συντελεστή συμπίεστικότητας του χαλκού σε θερμοκρασία 25 °C από τις ακόλουθες σχέσεις και δεδομένα: $\frac{c_p}{c_v} = \gamma = \frac{k_T}{k_S}$, $c_p = c_v + \frac{T\nu\alpha^2}{k_T}$, $\rho = 8.96 \text{ g cm}^{-3}$, $c_p = 0.385 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$, $k_T = 7.25 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$, $\alpha = 5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

Λύση:

Από την δεύτερη σχέση θα βρούμε το c_v και από την πρώτη το k_S . Στην δεύτερη σχέση αυτό που μας λείπει είναι ο γραμμομοριακός ή ειδικός όγκος, αλλά έχουμε πληροφορίες για την πυκνότητα. Μπορούμε να μετατρέψουμε την θερμοχωρητικότητα από ειδική σε γραμμομοριακή ή σε ολική, αλλά αυτό προκύπτει ότι δεν είναι απαραίτητο διότι ψάχνουμε τελικά τον λόγο των θερμοχωρητικοτήτων (γ).

$$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow v = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho}$$
$$c_v = c_p - \frac{T\nu\alpha^2}{k_T} \Rightarrow c_v = c_p - \frac{T\alpha^2}{\rho k_T} \Rightarrow$$
$$c_v = 0.385 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1} - \frac{298 \text{ K} \times (5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1})^2}{8.96 \text{ g cm}^{-3} \times 7.25 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}} =$$
$$c_v = (0.385 - 1.147 \times 10^{-2}) \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1} = 0.3735 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1} \Rightarrow \gamma = \frac{0.385}{0.3735} = 1.031$$
$$k_S = \frac{k_T}{\gamma} \Rightarrow k_S = \frac{7.25 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}}{1.031} = 7.03 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$$

2. Σταγόνες λιωμένου κεριού (παραφίνης, με ενθαλπία τήξεως 200 J g⁻¹, θερμοχωρητικότητα στερεού και υγρού 2 J K⁻¹ g⁻¹, σημείο τήξεως 60 °C) μάζας 2 g η καθεμιά θερμοκρασίας 70 °C στάζουν πάνω ένα γραμμομόριο νερού (με ενθαλπία τήξεως 340 J g⁻¹, θερμοχωρητικότητα στερεού 2 J K⁻¹ g⁻¹ και υγρού 4 J K⁻¹ g⁻¹) θερμοκρασίας -5 °C. α) Με πόσες σταγόνες κεριού θα ανέβει η θερμοκρασία του νερού στον 1 °C; β) Ποια είναι η μεταβολή της εντροπίας μιας σταγόνας κεριού;

Λύση:

α) Θεωρούμε ότι το σύστημα κεριού και πάγου (-1 °C) είναι θερμικά μονωμένο από το περιβάλλον (δηλ. $dq = 0$) και παραμένει υπό σταθερή πίεση (δηλ. $dP = 0$), οπότε η ολική ενθαλπία παραμένει σταθερή, διότι από τον πρώτο νόμο της Θερμοδυναμικής και τους ορισμούς της ενθαλπίας και του έργου έχουμε:

$$dH = d(U + PV) = dU + VdP + PdV = dq + dw + 0 + PdV = 0 - PdV + PdV = 0$$

Το κεριό είναι αρχικά υγρό, ψύχεται, στερεοποιείται και πάλι ψύχεται. Δηλ. η διεργασία αποτελείται από 3 στάδια: α) από αρχική θερμοκρασία $T_1 = 70 \text{ °C}$ μειώνεται σε $T_{f1} = 60 \text{ °C}$, σε αυτή τη θερμοκρασία παραμένει μέχρι να πήξει όλο και μετά ψύχεται μέχρι την τελική θερμοκρασία $T_3 = 1 \text{ °C}$. Το νερό από την αρχική θερμοκρασία $T_2 = -5 \text{ °C}$ όπου είναι στερεό θερμαίνεται μέχρι το σημείο τήξεως $T_{f2} = 0 \text{ °C}$, παραμένει σε αυτή τη θερμοκρασία μέχρι να λειώσει όλο και μετά θερμαίνεται μέχρι την τελική θερμοκρασία T_3 .

Κάθε στάδιο συνοδεύεται από αντίστοιχη μεταβολή της ενθαλπίας και όλες οι μεταβολές αθροίζονται σε μηδέν, εφόσον η ολική ενθαλπία του σύνθετου συστήματος παραμένει σταθερή.

$$\Delta H = \Delta H_{11} + \Delta H_{12} + \Delta H_{13} + \Delta H_{21} + \Delta H_{22} + \Delta H_{23} = 0$$

Όπου έχουμε μεταβολή της θερμοκρασίας βρίσκουμε την σχέση μεταξύ μεταβολής ενθαλπίας και μεταβολής θερμοκρασίας. Θεωρούμε ότι γενικά η ενθαλπία είναι συνάρτηση θερμοκρασίας και πίεσεως, οπότε

$dH = \left(\frac{dH}{dT}\right)_P dT + \left(\frac{dH}{dP}\right)_T dP = C_p dT = mc_p dT \Rightarrow \Delta H = \int_{T_A}^{T_B} mc_p dT = mc_p (T_B - T_A)$ με την προϋπόθεση ότι η θερμοχωρητικότητα δεν εξαρτάται από την θερμοκρασία στο διάστημα θερμοκρασιών που γίνεται ο υπολογισμός.

Στις αλλαγές φάσεως η θερμοκρασία παραμένει σταθερή και η ενθαλπία εξαρτάται μόνο από την ποσότητα που αλλάζει φάση, δηλ. για τήξη $\Delta H = m\Delta h_f$ και πήξη $\Delta H = -m\Delta h_f$. Κάθε σταγόνα έχει μάζα $m_\sigma = 2 \text{ g}$ και η ολική μάζα του κεριού που θα χρειαστεί είναι $m_1 = n m_\sigma$, όπου n είναι το ζητούμενο πλήθος των σταγόνων.

$\Delta H_{11} = m_1 c_{p1l} (T_{f1} - T_1)$, $\Delta H_{12} = -m_1 \Delta h_{f1}$, $\Delta H_{13} = m_1 c_{p1s} (T_3 - T_{f1})$, $\Delta H_{21} = m_2 c_{p2s} (T_{f2} - T_2)$, $\Delta H_{22} = m_2 \Delta h_{f2}$, $\Delta H_{23} = m_2 c_{p2l} (T_3 - T_{f2})$. Με αντικατάσταση έχουμε:

$$m_1 c_{P1l}(T_{f1} - T_1) - m_1 \Delta h_{f1} + m_1 c_{P1s}(T_3 - T_{f1}) + m_2 c_{P2s}(T_{f2} - T_2) + m_2 \Delta h_{f2} + m_2 c_{P2l}(T_3 - T_{f2}) = 0$$

$$m_1 = m_2 \frac{c_{P2s}(T_{f2} - T_2) + \Delta h_{f2} + c_{P2l}(T_3 - T_{f2})}{c_{P1l}(T_1 - T_{f1}) + \Delta h_{f1} + c_{P1s}(T_{f1} - T_3)} \Rightarrow$$

$$m_1 = 18 \text{ g} \frac{2 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} \times (0^\circ \text{C} - (-5^\circ \text{C})) + 340 \text{ J g}^{-1} + 4 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} \times (1^\circ \text{C} - 0^\circ \text{C})}{2 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} \times (70^\circ \text{C} - 60^\circ \text{C}) + 200 \text{ J g}^{-1} + 2 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} \times (60^\circ \text{C} - 1^\circ \text{C})} =$$

$$= 18 \text{ g} \frac{10 + 340 + 4}{20 + 200 + 118} = 18 \text{ g} \frac{354}{338} = 18.85 \text{ g}$$

$$n = \frac{m_1}{m_\sigma} = \frac{18.85 \text{ g}}{2 \text{ g}} = 9.43$$

Άρα πρέπει να στάξουν 10 σταγόνες.

Θα ήταν δυνατό να φέρνει κανείς σε διαθερμικά επαφή μία-μία τις σταγόνες με το νερό, να υπολογίζει τελική θερμοκρασία και μετά να φέρνει την επόμενη σταγόνα μέχρι η θερμοκρασία να γίνει η ζητούμενη. Το αποτέλεσμα θα ήταν ακριβώς το ίδιο διότι οι εμπλεκόμενες μεταβολές ενθαλπίας εξαρτώνται μόνο από τις αρχικές και τελικές καταστάσεις, όχι τα ενδιάμεσα στάδια.

β) Η εξάρτηση της εντροπίας από τις συνθήκες είναι παρόμοια με της ενθαλπίας. Όταν μεταβάλλεται η θερμοκρασία και όχι η πίεση

$$dS = \left(\frac{dS}{dT}\right)_P dT + \left(\frac{dS}{dP}\right)_T dP = \frac{C_P}{T} dT = mc_P d \ln T \Rightarrow \Delta S = \int_{T_A}^{T_B} mc_P d \ln T = mc_P (\ln T_B - \ln T_A) = mc_P \ln \frac{T_B}{T_A},$$

δηλ., για μία σταγόνα με μάζα $m_\sigma = 2 \text{ g}$ έχουμε κατά μέσο όρο $\Delta S_{\sigma 1} = m_\sigma c_{P1l} \ln \frac{T_{f1}}{T_1}$ και $\Delta S_{\sigma 3} = m_\sigma c_{P1s} \ln \frac{T_3}{T_{f1}}$

ενώ στην αλλαγή φάσεως $\Delta S_{\sigma 2} = -\frac{m_\sigma \Delta h_{f1}}{T_{f1}}$. Συνολικά έχουμε:

$$\Delta S_\sigma = m_\sigma \left(c_{P1l} \ln \frac{T_{f1}}{T_1} - \frac{\Delta h_{f1}}{T_{f1}} + c_{P1s} \ln \frac{T_3}{T_{f1}} \right) \Rightarrow$$

$$\Delta S_\sigma = 2 \text{ g} \times \left(2 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} \ln \frac{60 + 273}{70 + 273} - \frac{200 \text{ J g}^{-1}}{60 + 273} + 2 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} \ln \frac{1 + 273}{60 + 273} \right) =$$

$$= 2 \times \left(2 \ln \frac{333}{343} - \frac{200}{333} + 2 \ln \frac{274}{333} \right) \text{ J K}^{-1} = 2 \times (2 \times \ln(0.971) - 0.601 + 2 \times \ln(0.823)) \text{ J K}^{-1} =$$

$$= 2 \times (2 \times (-0.0296) - 0.601 + 2 \times (-0.195)) \text{ J K}^{-1} = 2 \times (-1.050) \text{ J K}^{-1} = -2.10 \text{ J K}^{-1}$$

Το αρνητικό πρόσημο είναι αναμενόμενο διότι οι σταγόνες ψύχονται, δηλ. αφαιρείται θερμότητα από αυτές.

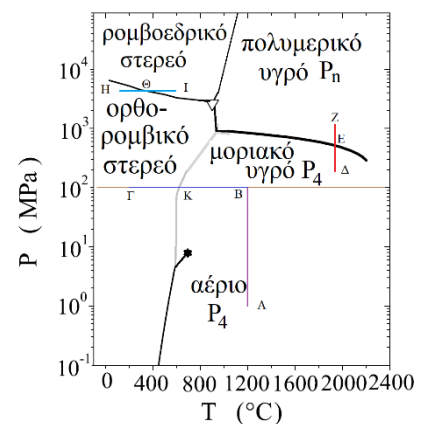
3. Δίνεται το διάγραμμα φάσεων του φωσφόρου με ένα λογαριθμικό άξονα.
- Ποια ή ποιες ευσταθείς φάσεις εμφανίζονται σε πίεση 100 MPa; β) Ποια υγρή φάση έχει μεγαλύτερη πυκνότητα; γ) Τι πρόσημο έχει η ενθαλπία μετατροπής του ρομβοεδρικού σε ορθορομβικό φωσφόρο; δ) Σχεδιάστε πάνω στο διάγραμμα μια ισόθερμη συμπίεση από 1 MPa (σημείο A) ως 100 MPa (σημείο B) σε θερμοκρασία 1200 °C και μετά μια ισοβαρή ψύξη μέχρι 200 °C (σημείο Γ) και αναφέρετε τις φάσεις που παρατηρούνται σε κάθε στάδιο αυτής της διεργασίας αυτής. ε) Τι πρόσημο έχουν οι μεταβολές της ενέργειας Gibbs στις διεργασίες A → B και B → Γ;

Λύση:

α) Παρατηρούνται οι φάσεις ορθορομβικό στερεό και μοριακό υγρό.

β) Κατά την ισόθερμη συμπίεση από το σημείο Δ στο Z η μια υγρή φάση μετατρέπεται στην άλλη στο σημείο E. Το χημικό δυναμικό του φωσφόρου σε κάθε φάση i δίνεται από την σχέση $dm_i = -s_i dT + v_i dP$, όπου $dT = 0$.

Τα δυναμικά είναι ίσα στο σημείο E. Πάνω από αυτό σημείο είναι ευσταθής η πολυμερική φάση, δηλ. αυτή έχει μικρότερο χημικό δυναμικό. Επομένως για αυτήν το γινόμενο $v_i dP$ είναι μικρότερο απ' ότι το γινόμενο $v_i dP$ για την μοριακή φάση. Συνεπώς η πολυμερική φάση έχει μικρότερο όγκο από την άλλη υγρή φάση. Ο



(γραμμομοριακός) όγκος είναι αντιστρόφως ανάλογος της πυκνότητας, άρα η πολυμερική φάση έχει μεγαλύτερη πυκνότητα από την μοριακή φάση.

γ) Κατά την ισοβαρή θέρμανση από το σημείο Η στο Ι η μια φάση μετατρέπεται στην άλλη στο σημείο Θ. Τώρα τα χημικά δίνονται από τις σχέσεις $dm_i = -s_i dT$. Στο Ι είναι πιο ευσταθές το ρομβοεδρικό στερεό, άρα από το Θ που είναι ίσα τα χημικά δυναμικά πρέπει να μειώνεται πιο γρήγορα το χημικό δυναμικό αυτής της φάσεως, άρα θα έχει μεγαλύτερη γραμμομοριακή εντροπία, συνεπώς και μεγαλύτερη ενθαλπία από το ορθορομβικό στερεό. Δηλ. η μετατροπή του ρομβοεδρικού σε ορθομομβικό οδηγεί σε μείωση της ενθαλπίας, επομένως η μετατροπή από ρομβοεδρικό σε ορθομομβικό είναι εξώθερμη.

δ) Στο ΑΒ δεν παρατηρείται αλλαγή φάσεως παρά το γεγονός ότι εμφανίζονται διαφορετικά ονόματα (αέριο και μοριακό υγρό). Ο λόγος είναι ότι κινούμαστε σε συντεταγμένες πέρα από το κρίσιμο σημείο. Στο ΒΓ παρατηρείται συμπύκνωση του μοριακού ρευστού σε ορθομομβικό στερεό.

ε) Στο ΑΒ ολοκληρώνουμε την παραπάνω σχέση $dm = vdP \Rightarrow \Delta G = n\Delta\mu = n \int_{P_A}^{P_B} vdP = nv(P_B - P_A) > 0$. Στο ΒΓ ολοκληρώνουμε την σχέση $dm_i = -s_i dT$ χωριστά στο διάστημα ΒΚ και χωριστά στο ΚΓ. Στα διάστημα θα έχουμε $dm = -s dT \Rightarrow \Delta G = -n \int_{T_B}^{T_K} s dT = -ns(T_K - T_B) > 0$ και το ίδιο στο ΚΓ. Η αλλαγή φάσεως γίνεται με ισότητα των χημικών δυναμικών οπότε δεν συνεισφέρει στην συνολική μεταβολή της ενέργειας Gibbs στο διάστημα ΒΓ, άρα σε όλο το ΒΓ η ενέργεια Gibbs αυξάνεται.

4. Υγρό μίγμα κανονικού βουτανίου (συστατικό 1) και νεοπεντανίου (συστατικό 2) συμπεριφέρεται ιδανικά και έχει κανονικό σημείο ζέσεως 280 K. Να υπολογίσετε τις συστάσεις των δύο φάσεων. Δίνονται οι τάσεις ατμών καθαρών ουσιών σε αυτή την θερμοκρασία 133 kPa και 92.3 kPa για τα συστατικά 1 και 2 αντίστοιχα.

Λύση:

Εφόσον είναι ιδανικό μίγμα, ισχύει ο νόμος του Raoult για κάθε συστατικό, δηλ. $P_1 = P_1^* x_1$ και $P_2 = P_2^* x_2$. Η ολική πίεση του αερίου είναι $P = P_1 + P_2 = 1 \text{ atm} = 101 \text{ kPa}$ διότι είμαστε στο κανονικό σημείο ζέσεως.

Λαμβάνοντας υπόψιν $x_1 + x_2 = 1$ έχουμε $P = P_1^* x_1 + P_2^* x_2 = P_1^* x_1 + P_2^* (1 - x_1) = (P_1^* - P_2^*) x_1 + P_2^* \Rightarrow$

$$(P_1^* - P_2^*) x_1 = P - P_2^* \Rightarrow x_1 = \frac{P - P_2^*}{P_1^* - P_2^*} \Rightarrow x_1 = \frac{101.325 - 92.3}{133 - 92.3} = \frac{9.025}{40.7} = 0.223$$

$$y_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{n_1}{n} = \frac{P_1}{P} = \frac{P_1^* x_1}{P} \Rightarrow y_1 = \frac{133 \text{ kPa} \times 0.223}{101.325 \text{ kPa}} = 0.291$$

5. Δίνεται το διάγραμμα στερεών φάσεων και σημείων τήξεως μιγμάτων χαλκού και αργιλίου. [Οι συστάσεις των μιγμάτων δίνονται κατά μάζα και με γραμμομοριακό κλάσμα.]

α) Υπάρχουν ευτηκτικά σημεία σε αυτό το σύστημα και, αν ναι, ποιες είναι οι συντεταγμένες τους; β) Ποιο είναι το κανονικό σημείο τήξεως του αργιλίου; γ) Τήγμα θερμοκρασίας 800 °C με $x_{Cu} = 10\%$ ψύχεται μέχρι την εμφάνιση ίχνους στερεού. Τι στερεό σχηματίζεται; δ) Να σχεδιάσετε πάνω στο διάγραμμα την πορεία ψύξεως.

Λύση:

α) Τα ευτηκτικά σημεία είναι ελάχιστα στις καμπύλες σημείων τήξεως. Διακρίνουμε δύο: Σε θερμοκρασία 548.2 °C και σύσταση 33% Cu κατά μάζα ή $x_{Cu} = 18\%$ και σε 1025 °C και 93% κατά μάζα ή $x_{Cu} = 82\%$.

β) 660.452°C.

γ) Όταν πηξει το πρώτο ίχνος του τήγματος με $x_{Cu} = 10\%$ σε θερμοκρασία 610 °C, σχηματίζεται στερεό πλούσιο σε αργίλιο με σύσταση $x_{Cu} = 2\%$ ή 3% κατά μάζα.

δ) Σημειώνεται με κόκκινη χοντρή γραμμή η πορεία της ψύξεως.

