

Τμήμα Χημείας

Μάθημα: Φυσικοχημεία Ι

Εξέταση: Περίοδος Ιουνίου 2014-15 (15/6/2015)

1. Δίνεται η θεμελιώδης εξίσωση ενός θερμοδυναμικού συστήματος $H = AnP^{\frac{2}{7}}e^{\frac{2S}{7nR}}$, όπου A είναι κατάλληλη σταθερά. α) Να βρείτε μια σχέση που να συνδέει τις μεταβλητές P , T , V . Να υπολογίσετε β) την θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση και γ) τον αδιαβατικό συντελεστή συμπίεστικότητας του συστήματος.

Λύση:

α) Από την θεμελιώδη εξίσωση της ενθαλπίας σε διαφορική μορφή έχουμε:

$$dH = TdS + VdP + \mu dn$$

Από τη σχέση αυτή προκύπτει

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{P,n} = AnP^{\frac{2}{7}}e^{\frac{2S}{7nR}} \frac{2}{7nR}$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T,n} = AnP^{-\frac{5}{7}}e^{\frac{2S}{7nR}} \frac{2}{7}$$

Διαιρούμε τις 2 σχέσεις κατά μέλη και έχουμε:

$$\frac{T}{V} = \frac{AnP^{\frac{2}{7}}e^{\frac{2S}{7nR}} \frac{2}{7nR}}{AnP^{-\frac{5}{7}}e^{\frac{2S}{7nR}} \frac{2}{7}} = \frac{P}{nR} \Rightarrow PV = nRT$$

β) Γνωρίζουμε τη γενική σχέση $C_x = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x$

Εδώ χρειαζόμαστε την:

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{T}{\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_p} = \frac{AnP^{\frac{2}{7}}e^{\frac{2S}{7nR}} \frac{2}{7nR}}{AnP^{\frac{2}{7}}e^{\frac{2S}{7nR}} \left(\frac{2}{7nR} \right)^2} = \frac{7}{2} nR$$

$$\gamma) \kappa_s = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_s = -\frac{1}{AnP^{-\frac{5}{7}}e^{\frac{2S}{7nR}} \frac{2}{7}} AnP^{-\frac{12}{7}}e^{\frac{2S}{7nR}} \frac{2}{7} \left(-\frac{5}{7} \right) = \frac{5}{7P}$$

Σχόλια: Στο α) καταλήξαμε στην καταστατική εξίσωση ιδανικού αερίου ξεκινώντας από την θεμελιώδη εξίσωση του συγκεκριμένου συστήματος, δεν υποθέσαμε ότι έχουμε ιδανικό αέριο.

Η ζητούμενη σχέση μεταξύ P , T και V δεν μπορεί να έχει και την S ή την H .

Η παράγωγος εκθετικού δεν είναι απλώς το ίδιο το εκθετικό. Πολλαπλασιάζεται με την παράγωγο του εκθέτη. Μπορεί $\frac{d}{dx} e^x = e^x$, αλλά $\frac{d}{dx} e^{ax} = ae^{ax}$ ή $\frac{d}{dx} e^{x^2} = 2xe^{x^2}$.

Από την τιμή της C_p φαίνεται ότι έχουμε ιδανικό διατομικό αέριο.

Υπολογισμός που καταλήγει σε τιμή θερμοχωρητικότητας χωρίς διαστάσεις (καθαρός αριθμός) δεν μπορεί να είναι σωστός. Σε τέτοια περίπτωση αναζητούμε το λάθος.

Ο συντελεστής συμπίεστικότητας που ζητήθηκε ήταν ο αδιαβατικός. Ο ισόθερμος υπολογίζεται από τον

αδιαβατικό με πολλές πράξεις με αφετηρία την σχέση $\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P + \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V$ και πολλές πράξεις.

Μπορεί να υπολογισθεί πολύ εύκολα από την $PV = nRT$ οπότε βγαίνει $\kappa_T = P^{-1}$

2. Δίνεται [N. H. Fletcher, *The Chemical Physics of Ice*, Cambridge U. P. (1970)] το διάγραμμα φάσεων του οξειδίου του υδρογόνου. Οι λατινικοί αριθμοί δηλώνουν στερεές φάσεις.

- Πόσα τριπλά σημεία αναγνωρίζετε στο διάγραμμα;
- Ένα δείγμα υποβάλλεται σε ισόθερμη εκτόνωση από πίεση 25 kbar μέχρι 15 kbar σε θερμοκρασία 20°C. Να σημειώσετε την διεργασία στο διάγραμμα και να αναφέρετε τις αλλαγές φάσεως που παρατηρούνται.
- Η φάση VI έχει μεγαλύτερη ή μικρότερη πυκνότητα από την φάση VIII;

Λύση:

- 10 τριπλά σημεία, δηλ. σημεία συνυπάρξεως 3 φάσεων, όχι κατ' ανάγκη διαφορετικών καταστάσεων.
- Παρατηρείται 1 αλλαγή φάσεως από την στερεή φάση VII στην στερεή φάση VI.
- Βασιζόμαστε στην εξίσωση Clapeyron που συσχετίζει την κλίση της καμπύλης ισορροπίας δύο φάσεων με τις μεταβολές εντροπίας (η ενθαλπίας) και όγκου κατά την υπό εξέταση αλλαγή φάσεως.

$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{\Delta h}{T\Delta v}$ Η κλίση της καμπύλης ισορροπίας των φάσεων VI και VIII είναι θετική. Υπό σταθερή πίεση η μετατροπή της VIII σε VI επιτυγχάνεται με θέρμανση, άρα $h(\text{VI}) > h(\text{VIII})$. Αν ορίσουμε $\Delta h = h(\text{VI}) - h(\text{VIII})$, τότε $\Delta v = v(\text{VI}) - v(\text{VIII})$. Λόγω της κλίσεως που είναι θετική και της Δh που είναι επίσης θετική, προκύπτει ότι $\Delta v > 0$, δηλ. $v(\text{VI}) > v(\text{VIII})$ και τελικά $\rho(\text{VI}) < \rho(\text{VIII})$. Συνεπώς, η φάση VI έχει μικρότερη πυκνότητα από την φάση VIII.

Σχόλια: Εντυπωσιάζει ότι κανείς δεν τόλμησε να αποκαλέσει το οξείδιο του υδρογόνου με το κοινό όνομά του. Ευτυχώς, μάλλον κανείς δεν σκέφτηκε ότι η φάση L (η υγρή φάση) μπορεί να είναι η 50^η στερεή φάση. Η σχετική έρευνα δεν έχει ξεπεράσει ακόμη την φάση XX.

Οι διακεκομμένες γραμμές δηλώνουν ασαφή όρια, δηλ. ανεπαρκείς πειραματικές μετρήσεις. Ο χαρακτηρισμός μιας περιοχής από το όνομα μιας φάσεως δηλώνει διάκριση από άλλη φάση. Άρα, ακόμη κι αν δεν ξέρουμε ακριβώς που ισορροπούν, ξέρουμε ότι θα υπάρχει η ισορροπία των φάσεων ανά 2 και κάπου θα τέμνονται οι καμπύλες ισορροπίας, δηλ. θα υπάρχουν και τα αντίστοιχα τριπλά σημεία.

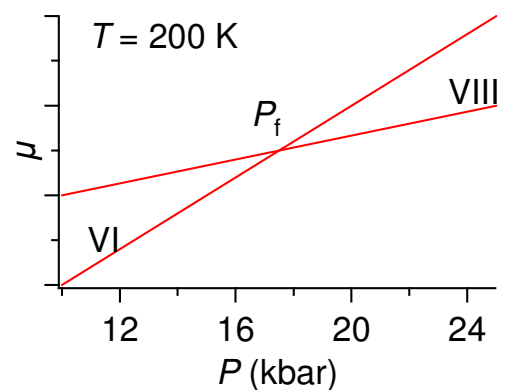
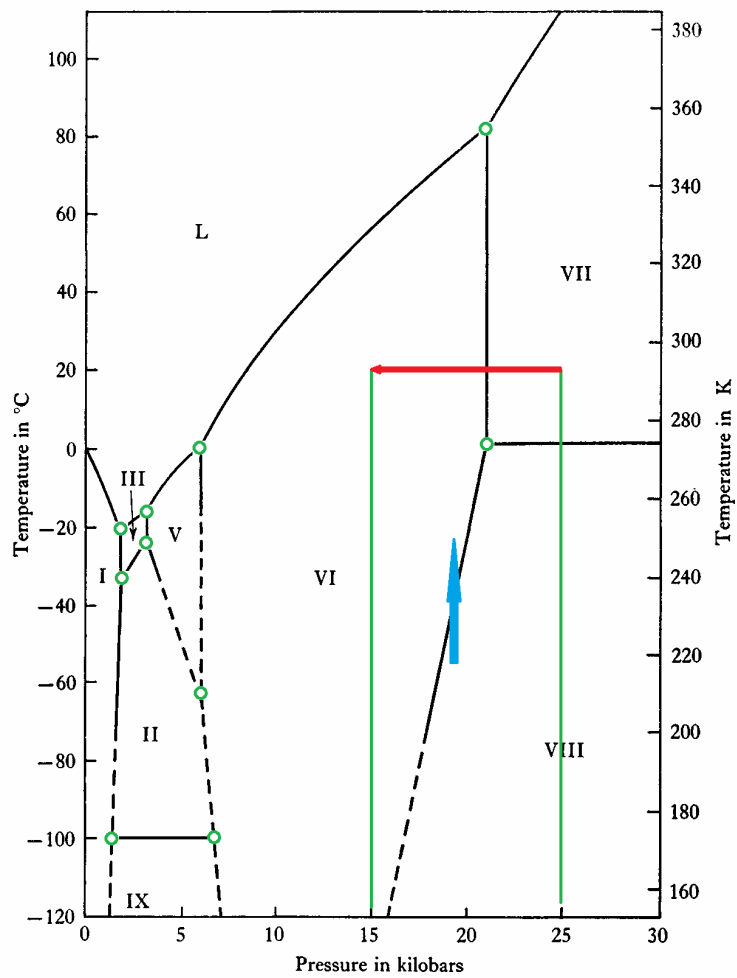
Η σχέση μεταξύ των πυκνοτήτων των γειτονικών φάσεων μπορεί να προκύψει και χωρίς αναφορά στην εξίσωση Clapeyron και την μεταβολή ενθαλπίας κατά την αλλαγή φάσεως. Σε ορισμένη θερμοκρασία, η πίεση στην οποία παρατηρείται η αλλαγή φάσεως είναι η πίεση P_f στην οποία εξισώνονται τα χημικά δυναμικά, δηλ. εκεί που έχουμε ισορροπία φάσεων. Ευσταθέστερη φάση είναι η φάση με το χαμηλότερο χημικό δυναμικό. Σε πιέσεις μικρότερες από την P_f , η ευσταθέστερη φάση έχει την μεγαλύτερη κλίση

$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T$. Εφόσον το χημικό δυναμικό δίνεται από τη σχέση

$d\mu = -sdT + v dP$, η κλίση αυτή είναι $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = v$. Δηλ. σε

πιέσεις μικρότερες από P_f , σταθερότερη είναι η φάση με τον μεγαλύτερο γραμμομοριακό όγκο, άρα με την μικρότερη πυκνότητα. Επομένως, η πυκνότητα της στερεής φάσεως VI είναι μικρότερη από της VIII.

Το συμπέρασμα προκύπτει και με την λογική της αρχής Le Chatelier – Van't Hoff.



3. Δίνεται [S. C. Lee, *J. Phys. Chem.* **35**, 3558 (1931)] το διάγραμμα φάσεων μίγματος μεθανόλης (συστατικό 1) και βενζολίου (2) συναρτήσει των γραμμομοριακών κλασμάτων x της υγρής φάσεως και y της αέριας φάσεως σε θερμοκρασία 40°C .

α) Να αναγνωρίσετε τι παριστάνει καθεμιά καμπύλη και να προσδιορίσετε τις περιοχές μιας και δύο φάσεων.

β) Ποια είναι η σύσταση της υγρής και ποια της αέριας φάσεως αν συνυπάρχουν οι δύο αυτές φάσεις σε ισορροπία σε πίεση 30 kPa;

γ) Σε ένα θερμοστατούμενο δοχείο θερμοκρασίας 40°C τοποθετούμε 2 mol CH_3OH και 8 mol C_6H_6 και μεταβάλλοντας κατάλληλα τον όγκο του δοχείου επιτυγχάνουμε η πίεση να γίνει 40 kPa. Πόσα γραμμομόρια βενζολίου βρίσκονται στην υγρή φάση;

Λύση:

α) Σε μεγάλες πιέσεις αντιστοιχεί η υγρή φάση, σε χαμηλές η αέρια και στις περιοχές μεταξύ της κόκκινης (ολική πίεση συναρτήσει συστάσεως υγρής φάσεως) και της μαύρης γραμμής (ολική πίεση συναρτήσει συστάσεως αέριας φάσεως) υπάρχουν 2 περιοχές συνυπάρξεως και των δύο φάσεων.

β) Από το διάγραμμα αναγνωρίζουμε ότι για $P = 30$ kPa $x_1 = 0.02$ και $y_1 = 0.14$.

γ) Από τα δεδομένα βρίσκουμε ότι η μέση σύσταση των δύο φάσεων που θα προκύψουν είναι $z_1 = 2/(2+8) = 0.20$. Σε $P = 40$ kPa, $x_1 = 0.05$ και $y_1 = 0.40$.

Από τον κανόνα του μοχλού βρίσκουμε την αναλογία των γραμμομορίων στην υγρή και την αέρια φάση:

$$n_l(z_1 - x_1) = n_g(y_1 - z_1) \Rightarrow n_l(0.20 - 0.05) = n_g(0.40 - 0.20) \Rightarrow 3n_l = 4n_g \Rightarrow n_g = \frac{3}{4}n_l$$

$$\text{Επίσης, } n_l + n_g = n_1 + n_2 = (2 + 8) \text{ mol} = 10 \text{ mol} \Rightarrow n_l + \frac{3}{4}n_l = 10 \Rightarrow n_l = \frac{40}{7} \text{ mol} = 5.7 \text{ mol}$$

$$\text{Όμως } x_2 = \frac{n_{l2}}{n_l} \Rightarrow n_{l2} = x_2 n_l = (1 - x_1)n_l = (1 - 0.20) \times 5.7 \text{ mol} = 5.43 \text{ mol βενζολίου στην υγρή φάση.}$$

Σχόλια: Όταν εξετάζουμε την ισορροπία μεταξύ υγρής και αέριας φάσεως, ρωτούμε για ορισμένη τιμή πίεσεως (μπορεί να είναι η ολική ή κάποια μερική πίεση) ποια σύσταση αντιστοιχεί σε κάθε φάση. Το σύστημα έχει μία τέτοια πίεση – δεν έχει άλλη πίεση η υγρή φάση και άλλη η αέρια. Δεν συζητούμε για την πίεση της υγρής και την πίεση της αέριας φάσεως.

Τα γραμμομοριακά κλάσματα (x , y , z) είναι όλα θετικοί αριθμοί μικρότεροι ή ίσοι του 1, όχι μεγαλύτεροι.

Ο αριθμός των γραμμομορίων ενός συστατικού σε κάποια από τις φάσεις, μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας, προφανώς πρέπει να είναι μικρότερος από το σύνολο των γραμμομορίων αυτού του συστατικού σε όλες τις φάσεις.

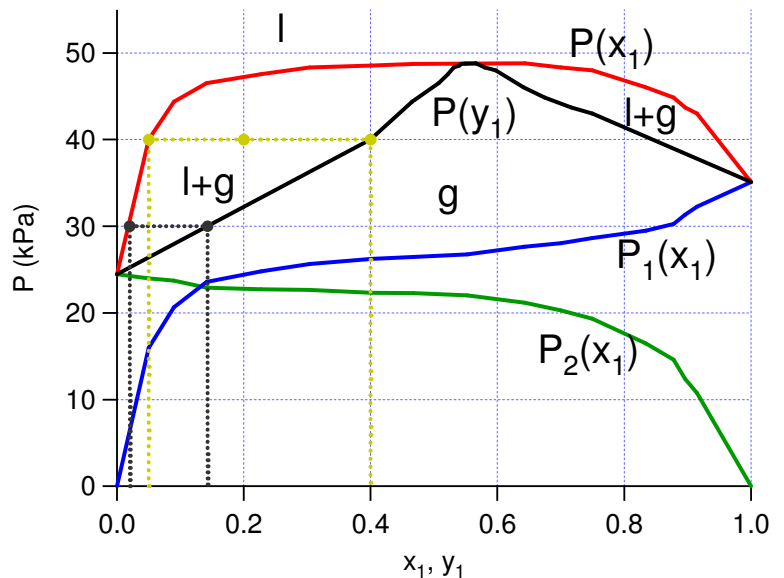
Ο κανόνας του μοχλού μας επιτρέπει υπολογισμό των συνολικών ποσοτήτων σε κάθε φάση, όχι του κάθε συστατικού χωριστά. Αν θέλουμε να εμφανίσουμε τις ποσότητες κάθε συστατικού, λαμβάνοντας υπόψη τα γραμμομοριακά κλάσματα σε κάθε φάση, παίρνουμε την σχέση:

$$\frac{n_{l1}}{x_1}(z_1 - x_1) = \frac{n_{g1}}{y_1}(y_1 - z_1)$$

4. Υδατικό διάλυμα γλυκόζης όγκου 1 L και συγκεντρώσεως 10^{-4} mol/L τοποθετείται σε ορθογώνιο δοχείο με βάση 100 cm^2 το οποίο επικοινωνεί μέσω ημιπερατής μεμβράνης (η οποία επιτρέπει την διέλευση μόνο σε μόρια νερού) με όμοιο δοχείο που περιέχει 1 L H_2O . Σε θερμοκρασία 25°C πόσος όγκος διαλύτη πρέπει να μετακινηθεί προς το διάλυμα της γλυκόζης για να αποκατασταθεί η ισορροπία; Υπενθυμίζεται ότι η υδροστατική πίεση δίνεται από την σχέση $P = \rho g h$.

Λύση:

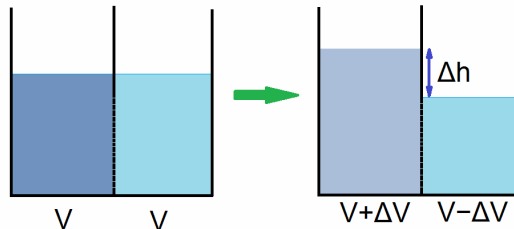
Ο διαλύτης στο δεύτερο δοχείο έχει μεγαλύτερο χημικό δυναμικό από το χημικό δυναμικό του διαλύτη στο δοχείο με το διάλυμα. Άρα θα κινηθεί διαλύτης από τον χώρο με το υψηλότερο χημικό δυναμικό προς αυτόν με το χαμηλότερο. Επομένως θα αυξηθεί ο όγκος του διαλύματος και θα μειωθεί ο όγκος του δεύτερου



δοχείου. Η μετακίνηση του διαλύτη θα προκαλέσει διαφορά στις στάθμες των υγρών στα δύο δοχεία, άρα θα αναπτυχθεί διαφορά υδροστατικής πίεσης μεταξύ των δύο υγρών.

Η ισορροπία θα αποκατασταθεί όταν η ωσμωτική πίεση αποκτήσει την τιμή της διαφοράς υδροστατικής πίεσης μεταξύ των δύο δοχείων. Τότε δεν θα έχουν εξισωθεί οι ωσμωτικές πιέσεις (αυτό θα συνέβαινε μόνο αν προκαλούσαμε άπειρη αραιώση στο διάλυμα), αλλά περαιτέρω μετακίνηση διαλύτη θα προκαλούσε ανάπτυξη υδροστατικής πίεσης μεγαλύτερης από την ωσμωτική πίεση, οπότε η υδροστατική πίεση θα προκαλούσε αντίστροφη ώσμωση μέχρι να επανέλθει η ισορροπία.

Κάθε δοχείο έχει όγκο $V_1 = A_1 h_1$ και $V_2 = A_2 h_2$. Εφόσον είναι όμοια τα δοχεία, έχουν ίδιες βάσεις, δηλ. $A_1 = A_2 = A$. Αν μετακινηθεί όγκος ΔV , θα προκύψει διαφορά ύψους στάθμης υγρού μεταξύ των δύο δοχείων



$$\Delta h = h_1 - h_2 = \frac{V + \Delta V}{A} - \frac{V - \Delta V}{A} = 2 \frac{\Delta V}{A}$$

$$\Pi = P \Rightarrow CRT = \rho g \Delta h \Rightarrow \frac{n_2}{V_1'} RT = 2 \rho g \frac{\Delta V}{A} \Rightarrow \frac{n_2}{V + \Delta V} RT = 2 \rho g \frac{\Delta V}{A} \Rightarrow$$

$$n_2 RTA = 2 \rho g \Delta V (V + \Delta V) \Rightarrow (\Delta V)^2 + V \Delta V - \frac{n_2 RTA}{2 \rho g} = 0 \Rightarrow$$

$$\Delta V = \frac{1}{2} \left(-V + \sqrt{V^2 + 4 \frac{n_2 RTA}{2 \rho g}} \right) = \frac{1}{2} V \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{2 n_2 RTA}{V^2 \rho g}} \right) \Rightarrow$$

$$\Delta V = \frac{1}{2} 1 \text{ L} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{2 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K} \times 100 \text{ cm}^2}{(1 \text{ L})^2 \times 1.0 \text{ g cm}^{-3} \times 9.8 \text{ m s}^{-2}}} \right) \Rightarrow$$

$$\Delta V = \frac{1}{2} \text{ L} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{2 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K} \times 100 (10^{-2} \text{ m})^2}{\left((10^{-1} \text{ m})^3 \right)^2 \times 1.0 \times 10^{-3} \text{ kg} (10^{-2} \text{ m})^{-3} \times 9.8 \text{ m s}^{-2}}} \right) \Rightarrow$$

$$\Delta V = \frac{1}{2} \text{ L} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{2 \times 10^{-4+2-4+6+3-6} \times 8.31 \text{ J} \times 298 \times \text{m}^{2-6+3-1}}{\text{kg} \times 9.8 \text{ s}^{-2}}} \right) \Rightarrow$$

$$\Delta V = \frac{1}{2} \text{ L} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{2 \times 10^{-3} \times 8.31 \text{ J} \times 298 \times \text{m}^{-2}}{\text{kg} \times 9.8 \text{ s}^{-2}}} \right) \Rightarrow \Delta V = 0.113 \text{ L}$$

Σχόλια: Στα δεδομένα του προβλήματος δεν περιλαμβάνεται η πυκνότητα του νερού ούτε του διαλύματος της γλυκόζης. Η πρώτη θεωρείται γνωστή και εκτός πανεπιστημίου. Η δεύτερη πρέπει να ληφθεί ίση με την πρώτη, διότι οι προσθετικές ιδιότητες αφορούν αραιά διαλύματα. Διάλυμα με συγκέντρωση 10^{-4} mol/L πρέπει να θεωρηθεί αραιό. Πάντως η πυκνότητα του υγρού που περιέχει την γλυκόζη δεν υπολογίζεται με βάση τη μάζα της γλυκόζης. Αυτός είναι κι ένας λόγος για τον οποίο δεν δόθηκε ούτε ο χημικός τύπος της γλυκόζης ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), ούτε η γραμμομοριακή της μάζα.

Αν παραβλέψουμε ότι η μετακίνηση διαλύτη αλλάζει την συγκέντρωση του διαλύματος, μπορούμε να υπολογίσουμε πόση ανύψωση υγρού απαιτείται για να αντισταθμίσει την (αρχική) ωσμωτική πίεση.

$$\Pi = P \Rightarrow CRT = \rho g \Delta h \Rightarrow \frac{n_2}{V_1} RT = 2 \rho g \frac{\Delta V}{A} \Rightarrow \frac{n_2}{V} RT = 2 \rho g \frac{\Delta V}{A} \Rightarrow \Delta V = \frac{n_2}{V} RT \frac{A}{2 \rho g}$$

Από τις πράξεις προκύπτει $\Delta V = 0.126 \text{ L}$. Χρησιμοποιώντας τον νέο όγκο του διαλύματος (1.126 L), βρίσκουμε νέα ωσμωτική πίεση. Από την παραπάνω σχέση μπορούμε να υπολογίσουμε πάλι την απαιτούμενη ανύψωση, που είναι 0.101 L. Επαναλαμβάνοντας την διαδικασία μερικές φορές ακόμη, περνούμε από τις τιμές $\Delta V = 0.122 \text{ L}$, 0.114 L , 0.113 L .

Χρήσιμες σχέσεις: $R = 8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$, $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$, $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2}$, $1 \text{ J} = 1 \text{ N m}$, $1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3$, $g = 9.8 \text{ m s}^{-2}$.