

## Ασκήσεις Φυσικοχημείας Ι

### Απαραίτητα Μαθηματικά

1. Γράψτε προσεγγιστικές πολυωνυμικές εκφράσεις για τις ποσότητες: α)  $(1-x)^{-1}$ , β)  $e^x$ , γ)  $\ln(1+x)$ , δ)  $x^{1/2}$  και υπολογίστε με χαρτί και μολύβι τις ποσότητες: ε)  $0.9^{-1}$ , ζ)  $e^{0.1}$ , η)  $\ln 1.1$ , θ)  $0.99^{1/2}$ .
  2. Γράψτε προσεγγιστικές πολυωνυμικές εκφράσεις για τις ποσότητες:  $\sin x$ ,  $\cos x$ ,  $\ln(1-x)$ .
  3. Να υπολογισθούν οι  $\log x$  και  $\ln x$  για  $x = 100, 0.01, 0.001, 105, 1050, 0.105$ .
  4. Να αποδειχθεί ότι  $\ln(1-x) = -\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} x^n = -x - \frac{1}{2}x^2 - \frac{1}{3}x^3 - \dots$  για  $|x| < 1$ .
  5. Να βρεθεί η (πρώτη) παράγωγος ως προς  $x$  των παραστάσεων  $3(x^2 - 2x - 1)^3$ ,  $e^x = \exp(x)$ ,  $\exp(ax^2)$ ,  $\sin x$ ,  $\cos x$ ,  $\tan x$ ,  $\arcsin x$ ,  $\ln x$ ,  $\log ax$ .
  6. Για την συνάρτηση  $y = 3x^2 + 4z^3 + 2xz$ , να υπολογισθούν οι μερικές παράγωγοι:  
 $\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z$ ,  $\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x$ ,  $\left(\frac{\partial^2 y}{\partial x^2}\right)_z$ ,  $\left(\frac{\partial^3 y}{\partial x^3}\right)_z$ ,  $\left(\frac{\partial^2 y}{\partial z^2}\right)_x$ ,  $\left(\frac{\partial^3 y}{\partial z^3}\right)_x$ ,  $\left(\frac{\partial^2 y}{\partial x \partial z}\right)$ ,  $\left(\frac{\partial^3 y}{\partial x \partial z^2}\right)$ ,  $\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{x+z=7}$
  7. Η ηλεκτρική ισχύς  $P$  ωμικής αντιστάσεως  $R$  δίνεται από τις σχέσεις  $P = I^2 R = IV = \frac{V^2}{R}$ . Να υπολογισθούν οι παράγωγοι:  $\left(\frac{\partial P}{\partial I}\right)_R$ ,  $\left(\frac{\partial P}{\partial I}\right)_V$ ,  $\left(\frac{\partial P}{\partial R}\right)_I$ ,  $\left(\frac{\partial P}{\partial R}\right)_V$ ,  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_I$ ,  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_R$ . Επίσης να υπολογισθεί η  $\left(\frac{\partial P}{\partial I}\right)_R$  με τη βοήθεια της  $\left(\frac{\partial P}{\partial I}\right)_V$ .
  8. Να εξετάσετε αν είναι τέλεια τα διαφορικά  $dy = 2x^2 dx + 3xz dz$ ,  $dF = 3x^2 y^2 dx + 2x^3 y dy$ ,  $dF = 2y^4 dx + 4xy^3 dy$ ,  $dP = \frac{nR}{V} dT - \frac{nRT}{V^2} dV$ ,  $dq = nC_V dT + nRTV^{-1} dV$ ,  $dp = -\frac{PM}{RT^2} dT + \frac{M}{RT} dP$
  9. Να εξετάσετε αν το διαφορικό  $dy = 3x^2 dx + 5z dz$  είναι τέλειο και να υπολογίσετε το ολοκλήρωμα  $\int_A^B dy$  όπου  $A = (x_A, z_A) = (0, 3)$  και  $B = (x_B, z_B) = (1, 4)$ .
  10. Να εξετάσετε αν το διαφορικό  $dV = 2\pi r h dr + \pi r^2 dh$  είναι τέλειο και να βρεθεί η  $V(r, h)$ .
  11. Αποδείξτε ότι η παράσταση  $2xy dx + x^2 dy$  είναι τέλειο διαφορικό. Υπολογίστε το ολοκλήρωμα  $\int_{0,0}^{1,1} 2xy dx + x^2 dy$  στους εξής δρόμους: α) επί της ευθείας  $y=x$ , β) επί της παραβολής  $y=x^2$  και γ) κατά μήκος των ευθύγραμμων τμημάτων  $(0,0)-(1,0)$  [ $y=0$ ] και  $(1,0)-(1,1)$  [ $x=1$ ].
  12. Υπολογίστε το διαφορικό  $dV$  από την καταστατική εξίσωση  $V = RT/P + B$  και επιβεβαιώστε ότι είναι τέλειο.
- ### Μονάδες και προθέματα
13. Να υπολογισθεί ο αριθμός των μορίων  $O_2$  σε δείγμα  $1 \text{ zmol } O_2$ .
  14. Να εκφρασθεί η πίεση  $P = 10 \text{ MPa}$  σε ατμόσφαιρες (atm).

Εφαρμογές παραγώγων: καταστατικές εξισώσεις και εσωτερική ενέργεια

15. Υπολογίστε το μέτρο ελαστικότητας του Young,  $Y = \frac{1}{A} \left( \frac{\partial F}{\partial l} \right)_T$ , για σύρμα το οποίο ακολουθεί την καταστατική εξίσωση  $F = kT \left( \frac{l}{l_0} - \frac{l_0^2}{l^2} \right)$ , όπου  $F$  η δύναμη που ασκείται στο σύρμα,  $l$  το μήκος του σύρματος,  $l_0 = l(F=0)$ ,  $A$  το εμβαδό της διατομής του και  $k$  σταθερά.
16. Να υπολογισθούν ο (ισοβαρής) συντελεστής διαστολής  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ , ο ισόθερμος συντελεστής συμπίεστος  $k_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$  και η διαφορά θερμοχωρητικοτήτων  $C_P - C_V$  για αέριο που υπακούει στην καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων:  $PV = nRT$ , στην εξίσωση van der Waals:  $\left( P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$ , όπου  $a$  και  $b$  σταθερές και στην εξίσωση Dieterici  $P(v - b)e^{\frac{a}{RTv}} = RT$ , όπου  $a$  και  $b$  σταθερές και  $v$  ο γραμμομοριακός όγκος.
17. Να υπολογισθεί ο συντελεστής διαστολής και ο ισόθερμος συντελεστής συμπίεστος αερίου που ακολουθεί την καταστατική εξίσωση Berthelot:  $\left( P + \frac{a}{TV^2} \right) (v - b) = RT$ , όπου  $v$  είναι ο γραμμομοριακός όγκος και  $a$  και  $b$  σταθερές. Επίσης να υπολογισθεί το έργο κατά την αντιστρεπτή συμπίεση  $n$  mol του αερίου από όγκο  $V_1$  σε  $V_2$ . Αυτό το έργο είναι θετικό ή αρνητικό;
18. Να αποδειχθεί ότι η εσωτερική ενέργεια ιδανικού αερίου εξαρτάται μόνο από την θερμοκρασία του. Ισχύει το ίδιο και για αέριο το οποίο υπακούει στην καταστατική εξίσωση van der Waals ή στην εξίσωση Dieterici;
19. Να αποδειχθεί ότι αν ένα αέριο το οποίο υπακούει στην καταστατική εξίσωση van der Waals υποβληθεί σε ισόθερμη μεταβολή από όγκο  $V_1$  σε  $V_2$ , για το έργο ισχύει:  $W = -nRT \ln \frac{V_2 - nb}{V_1 - nb} - n^2 a \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$
20. Να υπολογίσετε τον τελικό όγκο και το παραγόμενο έργο όταν 10 L ιδανικού αερίου ( $c_V = 3/2 R$ ) σε πίεση 10 atm και θερμοκρασία  $0^\circ\text{C}$  υποβάλλονται σε 3 διαφορετικές διεργασίες με τελική πίεση 1 atm. Α) Ισόθερμη αντιστρεπτή εκτόνωση, Β) Αδιαβατική αντιστρεπτή εκτόνωση, Γ) Μη αντιστρεπτή αδιαβατική εκτόνωση ως εξής: Πρώτα ξαφνική μείωση της πίεσεως σε 1 atm και μετά αδιαβατική εκτόνωση υπό σταθερή πίεση 1 atm.
21. Να υπολογιστεί το έργο που προσφέρεται σε στερεό μέταλλο όγκου  $V$ , με γνωστό και σταθερό συντελεστή συμπίεστος  $k_T$  κατά την αύξηση της ασκούμενης πίεσης από  $P_1$  σε  $P_2 > P_1$  υπό σταθερή θερμοκρασία  $T$ .
22. Όγκος  $100 \text{ cm}^3$  εξανίου ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ) υποβάλλεται σε ισόθερμη συμπίεση από 1 atm σε 5 bar σε θερμοκρασία  $25^\circ\text{C}$ . Να υπολογισθεί το έργο που προσφέρεται στο υγρό, αν είναι γνωστός ο ισόθερμος συντελεστής συμπίεστος  $k_T = 16.69 \times 10^{-4} \text{ MPa}^{-1}$ .

Εντροπία και ισορροπίες

23. Για ένα αέριο με σταθερά  $C_P$  και  $P$  να εξαχθεί αναλυτική έκφραση της  $H = H(S)$  και να σχεδιασθεί.

24. Σε ένα ιδανικό αέριο οι ελεύθερες ενέργειες κατά Helmholtz και κατά Gibbs εξαρτώνται μόνο από την θερμοκρασία;
25. Να βρεθεί σχέση που να περιγράφει μεταβολές της εντροπίας ιδανικού αερίου ως συνάρτηση θερμοκρασίας και πίεσεως.
26. Δύο όμοια σώματα θερμοκρασίας  $T_1$  και  $T_2$  και θερμοχωρητικότητας  $C_p$  έρχονται σε θερμική επαφή εντός αδιαβατικού δοχείου. Ποιά η τελική θερμοκρασία του συστήματος και ποιά η ολική μεταβολή της εντροπίας του συστήματος; Τα ίδια σώματα έρχονται σε θερμική ισορροπία μέσω αντιστρεπτής θερμικής μηχανής. Ποιά η τελική θερμοκρασία αυτή τη φορά και η μεταβολή της εντροπίας του συστήματος;
27. Σώμα μάζας  $m_1$  ειδικής θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση  $c_{p1}$  και θερμοκρασίας  $T_1$  έρχεται σε θερμική ισορροπία με άμεση επαφή με σώμα με  $m_2$ ,  $c_{p2}$  και  $T_2$ . Να βρεθεί η τελική θερμοκρασία του συστήματος. Τα ίδια σώματα με τις ίδιες αρχικές συνθήκες έρχονται σε θερμική ισορροπία με αντιστρεπτό τρόπο με τη βοήθεια θερμικής μηχανής. Να βρεθεί και πάλι η τελική θερμοκρασία του συστήματος.
28. Σώμα χαλκού μάζας 100 g, θερμοκρασίας  $-10^\circ\text{C}$  και θερμοχωρητικότητας  $c_p = 0.385 \text{ J K}^{-1}\text{g}^{-1}$  έρχεται σε επαφή με νερό μάζας 50 g, θερμοκρασίας  $4^\circ\text{C}$  και θερμοχωρητικότητας  $4.2 \text{ J K}^{-1}\text{g}^{-1}$ . α) Να προσδιορισθεί η τελική κατάσταση του συστήματος. Δίνονται οι θερμοχωρητικότητα του πάγου  $2.1 \text{ J K}^{-1}\text{g}^{-1}$  και η ενθαλπία τήξεως του νερού  $334 \text{ J g}^{-1}$ . β) Να εξετασθεί το ίδιο πρόβλημα αν η μάζα του χαλκού είναι 1000 g. γ) Αν δεν δίνεται η μάζα του χαλκού, να προσδιορισθεί αυτή ώστε η τελική θερμοκρασία του συστήματος να είναι  $-1^\circ\text{C}$ .
29. 1 mol  $\text{N}_2$  (το οποίο θεωρείται ιδανικό αέριο) βρίσκεται σε  $P_1 = 1 \text{ bar}$  και  $\theta_1 = 25^\circ\text{C}$ . Υποβάλλεται σε δύο διεργασίες: α) ισόθερμα και αντιστρεπτά φέρεται σε τελική πίεση  $P_2 = 0.1 \text{ bar}$ . β) από την ίδια αρχική κατάσταση εκτονώνεται ισόθερμα υπό σταθερή εξωτερική πίεση  $P = 0.1 \text{ bar}$ . Για κάθε μία από τις δύο διεργασίες να υπολογισθούν το έργο του αερίου, η θερμότητα του αερίου, οι μεταβολές της εντροπίας του αερίου και του περιβάλλοντος χωριστά και μαζί.
30. Ένα δοχείο σταθερού όγκου με αδιαβατικά τοιχώματα χωρίζεται σε δύο χώρους με κινητό αδιαβατικό διαχώρισμα. Πριν αφεθεί ελεύθερο το διαχώρισμα οι χώροι περιέχουν ιδανικά αέρια σε συνθήκες  $P_1, V_1, T_1$  και  $P_2, V_2, T_2$ . Δίνονται οι γραμμομοριακές θερμοχωρητικότητες υπό σταθερό όγκο,  $c_{v1}$  και  $c_{v2}$ . Να υπολογισθούν η τελική πίεση  $P$ , οι τελικές θερμοκρασίες  $T_1'$  και  $T_2'$ , οι τελικοί όγκοι  $V_1'$  και  $V_2'$  και η ολική μεταβολή της εντροπίας  $\Delta S_{\text{ολικό}}$ . Πώς μεταβάλλονται οι ίδιες ποσότητες αν το διαχώρισμα είναι διαθερμικό;
31. Ποιά η μεταβολή της θερμοκρασίας του νερού όταν πέφτει από καταρράκτη ύψους 40 m;
32. Τι θερμοκρασία πρέπει να έχει ο αέρας σε αερόστατο θερμού αέρα διαμέτρου 25 m ώστε να είναι σε θέση να ανυψώσει φορτίο μάζας 2000 kg;
33. Ποιο είναι το ελάχιστο ύψος από το οποίο πρέπει να αφεθεί σφαιρική ποσότητα νερού  $25 \text{ cm}^3$  ώστε κατά την πρόσκρουση στο έδαφος να μπορούν να σχηματισθούν σταγονίδια διαμέτρου 5  $\mu\text{m}$ , αν η επιφανειακή τάση του νερού σε θερμοκρασία  $20^\circ\text{C}$  είναι  $72.75 \text{ mN m}^{-2}$ ;
34. Σταγονίδια νερού ακτίνας 1  $\mu\text{m}$  συσσωματώνονται σε μια σταγόνα μάζας 0.05 g. Αν η αρχική θερμοκρασία των σταγονιδίων είναι 278.15 K, ποια η τελική θερμοκρασία του νερού; Δίνονται η πυκνότητα του νερού  $1.000 \text{ g cm}^{-3}$ , η ειδική θερμότητα του νερού  $4.205 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$  και η επιφανειακή τάση  $74.94 \text{ mJ m}^{-2}$ .
35. Σφαιρική σταγόνα νερού ακτίνας  $R_1 = 2 \text{ mm}$ , θερμοκρασίας  $T_1 = 283 \text{ K}$ , πυκνότητας  $\rho(10^\circ\text{C}) = 0.99970 \text{ g cm}^{-3}$ , επιφανειακής τάσης  $\gamma(10^\circ\text{C}) = 74.23 \text{ mN m}^{-1}$ , θερμοχωρητικότητας  $c_p(10^\circ\text{C}) = 4.1921 \text{ J g}^{-1}\text{K}^{-1}$

πέφτει από ύψος  $h_1 = 10 \text{ m}$  στο έδαφος με την επιτάχυνση της βαρύτητας  $g(38^\circ) = 9.800 \text{ m s}^{-2}$  όπου διασπείρεται σε μικρές ισομεγέθεις σφαιρικές σταγόνες ακτίνας  $R_2 = 20 \mu\text{m}$ . Να υπολογίσετε την τελική θερμοκρασία των σταγόνων.

36. Κατά την ισόθερμη αντιστρεπτή εκτόνωση 2 mol ιδανικού αερίου με δεκαπλασιασμό του όγκου και αρχική πίεση 100 atm παράγεται έργο 41.84 kJ. Σε ποια θερμοκρασία πραγματοποιήθηκε η μέτρηση;
37. Να υπολογίσετε το έργο που παράγεται κατά την πήξη 1 mol  $\text{H}_2\text{O}$  σε  $\theta = 0^\circ\text{C}$  και κατά την εξάτμιση 1 mol  $\text{H}_2\text{O}$  σε  $\theta = 100^\circ\text{C}$  υπό πίεση 1.01 bar. Δίνονται οι πυκνότητες πάγου ( $0^\circ\text{C}$ )  $0.917 \text{ g cm}^{-3}$ , υγρού ( $0^\circ\text{C}$ )  $1.000 \text{ g cm}^{-3}$  και ( $100^\circ\text{C}$ )  $0.958 \text{ g cm}^{-3}$  και αερίου ( $100^\circ\text{C}$ )  $0.5896 \text{ kg m}^{-3}$ .
38. α) 18.02 g υγρού  $\text{H}_2\text{O}$  βρίσκονται σε  $\theta = 100^\circ\text{C}$  και  $P = 1 \text{ atm}$ . Προσφέροντας 9730 cal το υγρό μετατρέπεται εξ ολοκλήρου σε αέριο στην ίδια θερμοκρασία. Να υπολογισθούν το έργο που παράγεται κατά την αλλαγή φάσεως, η μεταβολή της εσωτερικής του ενέργειας και της ενθαλπίας του. Δίνονται οι ειδικοί όγκοι του υγρού  $1.043 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  και του αερίου  $1677 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ .  
β) Με τις ίδιες αρχικές συνθήκες το υγρό εξατμίζεται σε κενό χώρο κατάλληλου όγκου για την πλήρη εξάτμισή του υπό σταθερή θερμοκρασία. Να υπολογισθούν οι ίδιες ποσότητες όπως στο μέρος α) καθώς και η προσφερόμενη θερμότητα.  
γ) 18.02 g στερεού  $\text{H}_2\text{O}$  σε  $\theta = 0^\circ\text{C}$  και  $P = 1 \text{ atm}$  με πυκνότητα  $0.917 \text{ g cm}^{-3}$ . Προσφέροντας θερμότητα  $1436 \text{ cal mol}^{-1}$  ο πάγος τήκεται ισόθερμα και ισοβαρώς προς υγρό πυκνότητας  $1.000 \text{ g cm}^{-3}$ . Να υπολογισθούν πάλι οι ίδιες ποσότητες όπως στο μέρος α).
39. Να υπολογισθούν οι ποσότητες  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  κατά τη θέρμανση 1 mol υγρού  $\text{H}_2\text{O}$  από θερμοκρασία  $0^\circ\text{C}$  και πίεση 1 atm σε  $200^\circ\text{C}$  και πίεση 3 atm (όπου ο ατμός θεωρείται ότι συμπεριφέρεται ως ιδανικό αέριο). Δίνονται  $c_p(l) = 75 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $c_p(g) = 36.9 - 7.9 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1} T + 9.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-2} T^2$ ,  $\Delta h_{\text{vap}}(100^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) = 40.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
40. Σε μια διεργασία προσφέρεται ηλεκτρικό έργο  $W'$  σε ένα σύστημα. Δείξτε ότι αν η διεργασία γίνεται: α) υπό σταθερό όγκο, η θερμότητα που απορροφά το σύστημα είναι  $\Delta U - W'$ , β) υπό σταθερή πίεση, η θερμότητα που απορροφά το σύστημα είναι  $\Delta H - W'$ , γ) αδιαβατικά, το έργο πίεσεως – όγκου είναι  $\Delta U - W'$ .
41. Να υπολογίσετε την τελική θερμοκρασία και την ολική μεταβολή της εντροπίας όταν έρχονται σε θερμική επαφή δύο σώματα με θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο και θερμοκρασία  $C_1$ ,  $C_2$  και  $T_1$ ,  $T_2$  αντίστοιχα.
42. Α) Σώμα θερμοχωρητικότητας  $C_V$  και θερμοκρασίας  $T_1$  τοποθετείται σε δεξαμενή θερμότητας θερμοκρασίας  $T_2$ . Να προσδιορισθεί η ολική μεταβολή της εντροπίας. Να εξετασθούν χωριστά οι περιπτώσεις:  $T_1 > T_2$ ,  $T_1 < T_2$ . Β) Το ίδιο σώμα με θερμοκρασία  $T_1$  τοποθετείται πρώτα σε δεξαμενή θερμοκρασίας  $T_e$  ενδιάμεσης των  $T_1$  και  $T_2$  και μετά σε δεξαμενή θερμοκρασίας  $T_2$ . Να συγκριθεί η ολική μεταβολή της εντροπίας στις περιπτώσεις Α και Β.
43. Κατά την έκταση ενός ελαστικού μάντα (λάστιχο) το έργο που δίνεται στον μάντα είναι  $\tau dl$ , όπου  $\tau$  είναι η τάση και  $l$  το μήκος. Αγνοώντας όρους P-V, γράψτε την έκφραση για το  $dU$ . Με μετασχηματισμούς Legendre βρείτε τα διαφορικά των  $H$ ,  $A$  και  $G$  τα οποία θα περιέχουν  $\tau$  και  $l$  αντί  $P$  και  $V$  και γράψτε τις αντίστοιχες σχέσεις Maxwell. α) Δείξτε ότι  $C_1 = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_1$  και  $\left(\frac{\partial l}{\partial \tau}\right)_T$  είναι θετικές

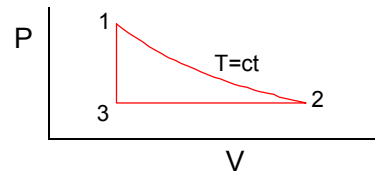
ποσότητες. β) Δείξτε ότι  $\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_\tau}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_1 \left(\frac{\partial l}{\partial \tau}\right)_T}$ . γ) Πειραματικά και θεωρητικά (μέσω Στατιστικής

Μηχανικής) προκύπτει ότι το λάστιχο κονταίνει όταν θερμαίνεται υπό σταθερή τάση. Δείξτε ότι το λάστιχο θερμαίνεται όταν εκτείνεται αδιαβατικά.

44. Δύο συστήματα με καταστατικές εξισώσεις  $\frac{1}{T} = \frac{3}{2}R \frac{n}{U}$  και  $\frac{1}{T} = \frac{5}{2}R \frac{n}{U}$  αντίστοιχα έρχονται σε επαφή μέσω διαθερμικού τοιχώματος. Αν  $n_1 = 2 \text{ mol}$  και  $n_2 = 3 \text{ mol}$  και οι αντίστοιχες θερμοκρασίες 250 K και 350 K, ποιες θα είναι οι τιμές των  $U_1$  και  $U_2$  μετά την αποκατάσταση της θερμικής ισορροπίας και ποια η τελική θερμοκρασία κάθε συστήματος;
45. 1 mol ιδανικού μονοατομικού αερίου βρίσκεται αρχικά σε πίεση 2 atm και θερμοκρασία 273 K. Υποβάλλεται σε αντιστρεπτή μεταβολή με P/V σταθερό μέχρι  $P_2 = 4 \text{ atm}$ . Να υπολογισθούν αρχικός και τελικός όγκος, τελική θερμοκρασία, η θερμότητα και το έργο και οι μεταβολές εσωτερικής ενέργειας και εντροπίας.
46. 3 mol ιδανικού τριατομικού αερίου υποβάλλονται σε ισόθερμη συμπίεση στους 300 K από 100 kPa σε 300 kPa. Να υπολογισθούν οι μεταβολές εσωτερικής ενέργειας και εντροπίας του συστήματος. Το ίδιο αρχικό σύστημα υποβάλλεται σε ισοβαρή θέρμανση σε 100 kPa από 300 K σε 400 K. Να υπολογισθούν πάλι  $\Delta U$  και  $\Delta S$ .
47. Η θερμοχωρητικότητα του  $H_2$  δίνεται από τη σχέση  $c_p(T) = 27.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} + 3.8 \times 10^{-3} \text{ J K}^{-2} \text{ mol}^{-1} T$  για θερμοκρασίες στο διάστημα 0 – 500°C. 3 γραμμομόρια υδρογόνου θερμαίνονται υπό σταθερή πίεση 1 bar από 0°C σε 500°C. Ποια η μεταβολή της εντροπίας και της ενθαλπίας του αερίου;
48. Δίνεται η γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα του αιθενίου για την περιοχή θερμοκρασιών από 300 K μέχρι 1000K:  $\frac{c_v(T)}{R} = 16.4105 - \frac{6085.929 \text{ K}}{T} + \frac{822826 \text{ K}^2}{T^2}$ . Να υπολογισθεί η μεταβολή της εντροπίας ανά γραμμομόριο κατά την ισόχωρη θέρμανση από 300 K σε 600 K.
49. Δίνεται ότι για το  $N_2$  σε θερμοκρασίες μεταξύ 300 K και 1000 K  $c_p = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \delta T^3$  όπου  $\alpha = 28.883 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $\beta = -1.57 \times 10^{-3} \text{ J K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ ,  $\gamma = 0.808 \times 10^{-5} \text{ J K}^{-3} \text{ mol}^{-1}$ ,  $\delta = -7.871 \times 10^{-9} \text{ J K}^{-4} \text{ mol}^{-1}$ . Να υπολογίσετε την μεταβολή της ενθαλπίας και της εντροπίας κατά την ισοβαρή θέρμανση 1 mol  $N_2$  από 300 K σε 1000 K.
50. 1 mol ιδανικού αερίου όγκου 11.2 dm<sup>3</sup> υπό πίεση 2 atm υποβάλλεται σε αντιστρεπτή συμπίεση μέχρι πίεση 4 atm διατηρώντας PV=σταθερό. Ποιο είναι το έργο του συστήματος;
51. Η θερμοχωρητικότητα 1 mol ιδανικού αερίου το οποίο υποβάλλεται σε διεργασία z είναι  $C_z=R$ , η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο είναι  $C_v=1.5 R$ . Ποια σχέση συνδέει πίεση και όγκο κατά την διεργασία z;
52. Αέριο σε δοχείο με αδιαβατικά τοιχώματα υποβάλλεται σε συμπίεση από  $V_1$  σε  $V_2$  έτσι ώστε  $P^3V^5=\text{σταθερό}$ . Να υπολογισθεί η μεταβολή της εσωτερικής του ενέργειας.
53. Να βρεθούν σχέσεις που συνδέουν πίεση, όγκο και θερμοκρασία κατά την αδιαβατική διεργασία ιδανικού αερίου (σχέσεις Poisson) αν είναι γνωστός ο λόγος των θερμοχωρητικοτήτων  $\gamma$ .
54. Πόση συμπίεση (σχετική μεταβολή όγκου) απαιτείται για να προκληθεί ανάφλεξη του μίγματος αέρα και καυσίμου στους 530°C σε κύλινδρο ενός κινητήρα Diesel;
55. Ιδανικό αέριο με  $P_1, V_1, T_1$  υποβάλλεται α) σε ισόθερμη διεργασία με τελικές συνθήκες  $P_2, V_2 > V_1, T_2$  και β) σε αδιαβατική διεργασία με τελικές συνθήκες  $P_3, V_2, T_3$ . Ποια πίεση είναι μεγαλύτερη και ποια μικρότερη από τις  $P_1, P_2, P_3$ ; Ποια θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη και ποια μικρότερη από τις  $T_1, T_2, T_3$ ;

56. Να υπολογίσετε τις ποσότητες  $W$ ,  $\Delta U$ ,  $q$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta H$ ,  $C_Z$  για διεργασία  $z$  ιδανικού αερίου με  $C_V=1.5 n R$  όπου  $P/V=\text{σταθερά}$ . Θεωρήστε  $n=1 \text{ mol}$ ,  $P_1=2 \text{ atm}$ ,  $P_2=4 \text{ atm}$ ,  $T_1=273 \text{ K}$

57.  $n \text{ mol}$  ιδανικού αερίου υποβάλλονται στην αντιστρεπτή κυκλική διεργασία  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 1$  η οποία φαίνεται στο σχήμα. Να υπολογισθούν οι μεταβολές της εσωτερικής ενέργειας και της εντροπίας σε κάθε σκέλος της διεργασίας



58.  $1 \text{ kg}$  χαλκού ( $c_p=0.418 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ ) με  $\theta=100^\circ\text{C}$  βυθίζεται σε  $2 \text{ kg}$  υγρού νερού ( $c_p=4.18 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ ) με  $\theta=0^\circ\text{C}$  υπό πίεση  $1 \text{ atm}$ . Να υπολογισθεί η τελική θερμοκρασία του συστήματος και η μεταβολή της εντροπίας του.

59. Αντίσταση  $25 \Omega$  διαρρέεται από ρεύμα εντάσεως  $10 \text{ A}$  επί  $1 \text{ s}$ , ενώ η θερμοκρασία της διατηρείται σταθερή σε  $27^\circ\text{C}$ . Να υπολογισθεί η μεταβολή της εντροπίας της αντίστασης και η μεταβολή της εντροπίας της αντίστασης και του περιβάλλοντος μαζί. Σε χωριστή διεργασία, διοχετεύεται το ίδιο ρεύμα επί ίδιο διάστημα, αλλά η αντίσταση είναι θερμικά μονωμένη από το περιβάλλον της. Δίνονται η μάζα  $10 \text{ g}$  και η θερμοχωρητικότητα  $c_p = 0.836 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ . Ζητούνται πάλι η μεταβολές της εντροπίας της αντίστασης και του περιβάλλοντος.

60. Ηλεκτρική αντίσταση ισχύος  $500 \text{ W}$  θερμαίνει επί  $20 \text{ min}$  κολυμβητήριο ολυμπιακών διαστάσεων. Να υπολογισθούν η θερμότητα που εκλύθηκε από την αντίσταση και οι μεταβολές της εντροπίας της αντίστασης και του νερού. Είναι αντιστρεπτή αυτή η διεργασία;

61. Δίνεται η καταστατική εξίσωση συστήματος ενός συστατικού:  $\frac{PV}{nRT} = 1 - \frac{nb}{VT}$ . Να υπολογισθούν οι

παράγωγοι  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ ,  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ ,  $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T$  και  $\left(\frac{\partial G}{\partial S}\right)_T$ .

62. Δίνονται οι σχέσεις  $\alpha = k_1 \left(\frac{C_p}{C_v}\right) T^{\gamma-1}$  και  $\kappa_T = \frac{k_2}{P}$ , όπου  $k_1$  και  $k_2$  σταθερές. Να βρεθούν οι καταστατικές εξισώσεις  $V(T,P)$  και  $S(T,P)$ .

63. Δίνεται η αναλυτική έκφραση για το χημικό δυναμικό συστήματος ενός συστατικού  $g(T,P) = a + bT + cT \ln T + RT \ln P - \frac{d}{T^3} P$ . Να βρεθούν οι καταστατικές του εξισώσεις.

#### Θεμελιώδεις εξισώσεις

64. Να εξετασθεί αν η εξίσωση  $U = a \frac{S^3}{n} + b \frac{V^3}{n}$  είναι θεμελιώδης.

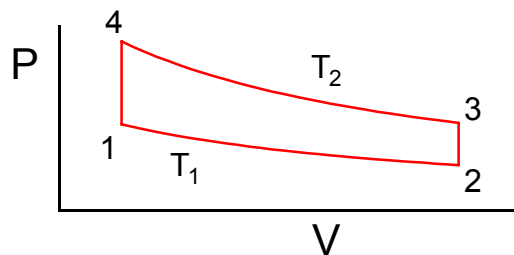
65. Δίνεται η σχέση  $H = A \frac{S^2}{n} \ln \frac{P}{P_0}$ . Να ελεγχθεί αν είναι θεμελιώδης και να βρεθούν οι καταστατικές εξισώσεις, ο ισόθερμος συντελεστής συμπίεστικότητας και η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση.

66. Δίνεται η θεμελιώδης εξίσωση  $u = Av^{-2} e^{\frac{s}{R}}$  συστήματος το οποίο υποβάλλεται σε αδιαβατική διεργασία με τελική μείωση της πίεσσης στο ήμισυ. Ποια η τελική θερμοκρασία του συστήματος;

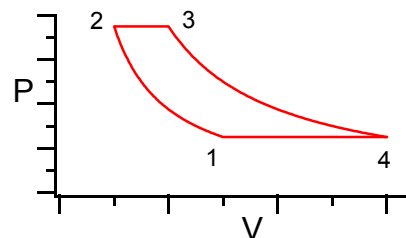
67. Δίνεται η εξίσωση συστήματος:  $u = \frac{\theta}{R} s^2 - \frac{R\theta}{a^2} v^2$  όπου τα  $a$ ,  $R$  και  $\theta$  είναι σταθερές. Να επαληθευθεί ότι είναι θεμελιώδης και να βρεθούν οι καταστατικές εξισώσεις του συστήματος.
68. Δίνεται η θεμελιώδης εξίσωση  $S = a \frac{n}{2} + \frac{5}{2} nR \ln \frac{U}{n} + nR \ln \frac{V}{n}$ . Να βρεθούν οι καταστατικές εξισώσεις και οι θερμοχωρητικότητες υπό σταθερό όγκο και σταθερή πίεση.
69. Δίνεται η εξίσωση  $G = nRT \ln \frac{aP}{(RT)^{5/2}}$ . Να ελεγχθεί ότι είναι θεμελιώδης και να βρεθούν οι καταστατικές εξισώσεις και η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση.

### Θερμικές μηχανές

70. Σώμα θερμοχωρητικότητας  $C_V$  και θερμοκρασίας  $T_1$  τοποθετείται σε δεξαμενή θερμότητας θερμοκρασίας  $T_2$ . Να προσδιορισθεί η ολική μεταβολή της εντροπίας. Να εξετασθούν χωριστά οι περιπτώσεις:  $T_1 > T_2$ ,  $T_1 < T_2$ .
71. Μια ποσότητα ιδανικού αερίου χρησιμοποιείται ως ενδιάμεσο μέσο για την μεταφορά θερμότητας από μια δεξαμενή θερμότητας με θερμοκρασία  $T_1$  σε άλλη δεξαμενή με θερμοκρασία  $T_2 > T_1$ . Η κυκλική διεργασία στην οποία υποβάλλεται το αέριο είναι: 1→2 αντιστρεπτή, ισόθερμη εκτόνωση σε θερμοκρασία  $T_1$ , 2→3 μη αντιστρεπτή, ισόχωρη θέρμανση σε θερμοκρασία  $T_2$ , 3→4 αντιστρεπτή, ισόθερμη συμπίεση σε θερμοκρασία  $T_2$  και 4→1 μη αντιστρεπτή, ισόχωρη ψύξη σε θερμοκρασία  $T_1$ . Να υπολογισθούν  $q$ ,  $W$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta S$  του αερίου και των δεξαμενών θερμότητας για κάθε φάση της διεργασίας, τα αθροίσματα όλων των φάσεων και οι ολικές ποσότητες για ολόκληρο το σύστημα του αερίου και των δεξαμενών. Να βρεθούν τα κριτήρια ώστε να απομακρύνεται θερμότητα από την ψυχρότερη δεξαμενή.



72. Ένα ιδανικό μονοατομικό αέριο (με  $c_V = 1.5 R$ ) χρησιμοποιείται ως ενδιάμεσο μέσο σε θερμική μηχανή παραγωγή μηχανικού έργου. Ο κύκλος 12341 περιλαμβάνει δυο ισοβαρείς (23, 41) και δυο ισόθερμες (12, 34) μεταβολές. Υπολογίστε την θεωρητική απόδοση της μηχανής  $\eta = W/q$ .



73. Μηχανή Carnot υποβάλλει αέριο σε κυκλική διεργασία μεταξύ θερμοκρασιών  $T_1$  και  $T_2$ . Να υπολογισθεί η μεταβολή της εντροπίας του αερίου σε κάθε φάση του κύκλου και να δοθούν σχέσεις για την απόδοση της μηχανής ως συνάρτηση των  $T_1$  και  $T_2$  αν λειτουργεί ως θερμική μηχανή παραγωγής έργου ( $\eta = W/q$ ) ή ως αντλία θερμότητας ( $\eta = q/W$ ).
74. Μια θερμοηλεκτρική μονάδα λειτουργεί με θερμοκρασία καυστήρα 550 K και θερμοκρασία εξαγωγής ατμού 400 K. Ο θερμός ατμός στην έξοδο χρησιμοποιείται ως πηγή θερμότητας σε άλλες βιομηχανικές χρήσεις. Υποθέστε ότι η απόδοση είναι 75 % του κύκλου Carnot και ότι όση εισαγόμενη θερμότητα δεν μετατρέπεται σε έργο είναι διαθέσιμη για θέρμανση. Πόση θερμότητα απαιτείται από το καύσιμο και πόση παραλαμβάνεται στην εξαγωγή, αν η ηλεκτρική ισχύς είναι 2.5 MW;
75. Να υπολογίσετε την μεταβολή της ενέργειας Gibbs κατά τη συμπίεση 1 mol υγρού  $H_2O$  από 1 bar σε 1000 bar σε θερμοκρασία 4°C, θεωρώντας ότι το υγρό είναι ασυμπίεστο.

76. Να υπολογισθεί η  $\Delta G$  κατά την ισόθερμη συμπίεση 1 mol υγρής αιθανόλης από 1 atm σε 2 atm σε θερμοκρασία 20°C. Δίνονται η πυκνότητα 0.8 g cm<sup>-3</sup> και ο συντελεστής συμπιεστότητας 11.19 x 10<sup>-4</sup> MPa<sup>-1</sup>.
77. Για τον Fe σε θερμοκρασία 25°C δίνονται οι τιμές  $M_r = 55.85 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $\rho = 7.87 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\alpha = 11.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  και  $\kappa_T = 0 \text{ Pa}^{-1}$ . Να υπολογισθούν  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta F$  και  $\Delta G$  για ισόθερμη συμπίεση από 1 atm σε 10 atm ενός γραμμομορίου σιδήρου.
78. Να βρεθεί η εξάρτηση της ατμοσφαιρικής πίεσεως από το υψόμετρο υποθέτοντας ότι η θερμοκρασία του αέρα και η επιτάχυνση της βαρύτητας δεν εξαρτώνται από το υψόμετρο.
79. Να βρεθεί η εξάρτηση της ατμοσφαιρικής πίεσεως από το υψόμετρο υποθέτοντας ότι ο αέρας υπόκειται σε αδιαβατικές μεταβολές και ότι η επιτάχυνση της βαρύτητας δεν εξαρτάται από το υψόμετρο και γνωρίζοντας την τιμή του λόγου των θερμοχωρητικοτήτων  $\gamma = 1.4$ .
80. Δύο ποσότητες του ίδιου ιδανικού αερίου που βρίσκονται σε αρχικές συνθήκες  $P_1, V_1, T_1$  και  $P_2, V_2, T_2$ , αντίστοιχα, αναμιγνύονται σε αδιαβατικό δοχείο σταθερού όγκου  $V = V_1 + V_2$ . Να υπολογίσετε τις τελικές τιμές πίεσεως και θερμοκρασίας και την μεταβολή της εντροπίας του συστήματος.
81. Από 1 mol των αερίων H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> και O<sub>2</sub> αρχικά σε θερμοκρασία 0°C, πίεση 1 atm και όγκο 22.414 L, αναμιγνύονται σε αδιαβατικό δοχείο όγκου 67.242 L. Να βρεθεί η μεταβολή της εντροπίας του συστήματος.
82. Να υπολογίσετε την πτητικότητα του N<sub>2</sub> σε θερμοκρασία 298 K και πίεση 50 bar. Δίνονται οι παράμετροι της εξισώσεως van der Waals για το N<sub>2</sub>:  $a = 1.408 \text{ L}^2 \text{ bar mol}^{-2}$ ,  $b = 0.03913 \text{ L mol}^{-1}$  καθώς και ο δεύτερος και τρίτος συντελεστής virial:  $B = -4.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ ,  $C = 1100 \times 10^{-12} \text{ m}^6 \text{ mol}^{-2}$ .
83. Δίνονται οι τιμές του παράγοντα συμπιεστότητας  $z$  για το O<sub>2</sub> σε θερμοκρασία 25°C και διάφορες πιέσεις:

P (atm)	z	z-1	(z-1)/P
40	0.966		
100	0.926		
200	0.914		
300	0.962		
400	1.051		

Συμπληρώστε τον πίνακα και υπολογίστε με γραφική παράσταση ή αριθμητική μέθοδο την πτητικότητα του O<sub>2</sub> σε πίεση 200 atm και 400 atm.

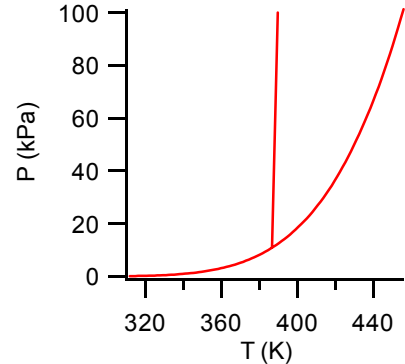
#### Ισορροπίες φάσεων

84. Σε σφαίρα υγρού ακτίνας  $r$  και επιφανειακής τάσης  $\gamma$  να αποδειχθεί ότι η διαφορά εσωτερικής και εξωτερικής πίεσεως ισούται με  $2\gamma/r$ . Επίσης να αποδειχθεί ότι, αν ο ατμός του υγρού συμπεριφέρεται ως ιδανικό αέριο, η εξάρτηση της τάσης ατμών του υγρού δίνεται από τη σχέση  $RT \ln \frac{P}{P^*} = 2 \frac{\gamma V}{r}$ , όπου  $v$  ο γραμμομοριακός όγκος του υγρού και  $P^*$  η τάση ατμών του υγρού όταν η επιφάνεια είναι επίπεδη (δηλ. όταν  $r = \infty$ ).
85. Τι ακτίνα πρέπει να έχουν οι σταγόνες του νερού ώστε η τάση ατμών τους να είναι τετραπλάσια της τάσης ατμών του νερού με επίπεδη επιφάνεια σε θερμοκρασία 25°C, αν η επιφανειακή τάση του νερού σε αυτή τη θερμοκρασία είναι 0.07197 N m<sup>-1</sup>;
86. Πόση τάση ατμών έχει μία σταγόνα που αποτελείται από 140 άτομα νερού σε θερμοκρασία 6°C, αν η τάση ατμών του νερού σε αυτή τη θερμοκρασία είναι 0.93537 kPa;



87. 1 mol ακόρεστου ατμού νερού θερμοκρασίας 40°C ψύχεται σε θερμοκρασία -10°C ερχόμενο σε επαφή με κατάλληλη δεξαμενή θερμότητας. Ποια η ολική μεταβολή της εντροπίας του σύνθετου συστήματος νερού και δεξαμενής; Δίνονται οι θερμοχωρητι-κότητες υπό σταθερή πίεση του ατμού:  $2.1 \text{ J K}^{-1}\text{g}^{-1}$ , του υγρού:  $4.2 \text{ J K}^{-1}\text{g}^{-1}$  και του πάγου:  $2.1 \text{ J K}^{-1}\text{g}^{-1}$ , καθώς και η γραμμοριακές ενθαλπίες τήξεως:  $6.02 \text{ kJ mol}^{-1}$  και εξατμίσεως:  $44 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

88. Δίνεται δεξιά μέρος του διαγράμματος φάσεων του ιωδίου. Να επισημανθούν οι περιοχές κάθε ευσταθούς φάσεως, το τριπλό σημείο, το κανονικό σημείο τήξεως και το σημείο ζέσεως υπό πίεση 60 kPa και να γραφούν οι συντεταγμένες των σημείων αυτών με αριθμητικές τιμές και μονάδες. Βάσει του διαγράμματος να αποδείξετε αν το στερεό ιώδιο επιπλέει μέσα στο τήγμα του.



89. Τι πίεση πρέπει να ασκηθεί στο νερό στους 25°C ώστε να αυξηθεί η τάση ατμών του κατά 20%;

90. Υπό ποια πίεση πήζει το νερό σε θερμοκρασία -1°C, αν η ενθαλπία τήξεως είναι  $79.7 \text{ cal g}^{-1}$ ;

91. Στερεό αποτελούμενο από  $n$  moles ενός συστατικού υποβάλλεται σε ισοβαρή θέρμανση από  $T_1$  μικρότερη του σημείου τήξεως μέχρι  $T_2$  μεγαλύτερη του σημείου ζέσεως. Δίνονται οι γραμμομοριακές ενθαλπίες τήξεως και εξατμίσεως, οι θερμοχωρητικότητες υπό σταθερή πίεση στην στερεή, την υγρή και την αέρια φάση και η εντροπία στην αρχική θερμοκρασία. Να υπολογισθούν οι μεταβολές της ενθαλπίας, της εντροπίας και της ενέργειας κατά Gibbs.

92. Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας κατά Gibbs κατά την μετατροπή του αραγωνίτη (a) σε ασβεστίτη (c) σε θερμοκρασία 25°C και πίεση 1 atm είναι  $-190 \text{ cal mol}^{-1}$ . Να βρεθεί η πίεση στην οποία οι δυο μορφές του  $\text{CaCO}_3$  είναι σε ισορροπία σε θερμοκρασία 25°C. Δίνονται οι πυκνότητες  $\rho_a = 2.93 \text{ g cm}^{-3}$  και  $\rho_c = 2.71 \text{ g cm}^{-3}$ .

93. Η ισορροπία των αλλοτροπικών μορφών του  $\text{CaCO}_3$  αραγωνίτη και ασβεστίτη παρατηρείται κατά μήκος της καμπύλης  $P = 1.751 \text{ MPa K}^{-1} T - 137.7 \text{ MPa}$  για θερμοκρασίες μεταξύ 203 K και 350 K. Κατά τη μετατροπή του αραγωνίτη σε ασβεστίτη σε θερμοκρασία 302 K ο γραμμομοριακός όγκος αυξάνει κατά  $2.97 \text{ cm}^3$ . Να υπολογίσετε την γραμμομοριακή ενθαλπία και εντροπία μετατροπής στη θερμοκρασία αυτή. Αν η γραμμομοριακή ενθαλπία μετατροπής στους 350 K είναι  $1.78 \text{ kJ mol}^{-1}$ , πόση είναι η μεταβολή του όγκου και της εντροπίας ανά γραμμομόριο σε αυτή τη θερμοκρασία;

94. Για το διαμάντι η κανονική ελεύθερη ενθαλπία σχηματισμού δίνεται από τη σχέση  $\Delta G(T) = 1959 \text{ J mol}^{-1} + 3.351 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} T$ . Η πυκνότητά του είναι  $3.51 \text{ g cm}^{-3}$ , ενώ του γραφίτη είναι  $2.25 \text{ g cm}^{-3}$ . Σε ποιά πίεση μπορούν να βρίσκονται σε ισορροπία οι δύο αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα; Ποια είναι  $\Delta H$  και  $\Delta S$  μετατροπής σε πίεση 1 atm;

95. Η α μορφή (α) και η υαλώδης μορφή (υ) του σεληνίου βρίσκονται σε ισορροπία σε θερμοκρασία 125°C και πίεση 1 atm. Δίνονται οι εντροπίες των 2 μορφών  $S_\nu = 7.4 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  και  $S_\alpha = 10.04 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Να βρεθεί ποια μορφή είναι πιο σταθερή σε θερμοκρασία 25°C και πίεση 1 atm.

96. Ο κασσίτερος ( $M = 118.710 \text{ g mol}^{-1}$ ) εμφανίζεται σε δύο αλλοτροπικές μορφές ίδιας θερμοχωρητικότητας: α) λευκός (w) τετραγωνικής κρυσταλλικής δομής με πυκνότητα  $7.265 \text{ g cm}^{-3}$  και β) φαιός (g) κυβικής δομής με πυκνότητα  $5.769 \text{ g cm}^{-3}$ . Σε θερμοκρασία 25°C και πίεση 1 atm η μετατροπή  $w \rightarrow g$  έχει  $\Delta \mu = 0.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  και  $\Delta s = -7.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Να υπολογίσετε την θερμοκρασία στην οποία οι δύο μορφές είναι σε ισορροπία υπό πίεση 1 atm. Να σχεδιάσετε μαζί σε ποιοτικό διάγραμμα την εντροπία καθενιάς αλλοτροπικής μορφής συναρτήσει θερμοκρασίας στην περιοχή των 25°C και σε αντίστοιχο διάγραμμα το χημικό δυναμικό. Να επισημάνετε τις χαρακτηριστικές θερμοκρασίες.

97. Οι γραμμομοριακές εντροπίες δύο διαφορετικών κρυσταλλικών μορφών a και b ενός σώματος δίδονται από τις εξισώσεις:

$$s_a = a + b \ln T + cT$$

$$s_b = a' + b' \ln T + c'T$$

Οι δύο μορφές συνυπάρχουν σε πίεση  $P_1$  και θερμοκρασία  $T_1$ . Να υπολογισθεί η διαφορά των χημικών δυναμικών των δύο φάσεων ( $\Delta\mu = \mu_{a2} - \mu_{b2}$ ) στην νέα κατάσταση 2, όταν η θερμοκρασία αυξηθεί σε  $T_2$  υπό σταθερή πίεση  $P_1$ .

98. Το ρομβικό θείο είναι σταθερό σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ το μονοκλινές είναι η μετασταθής μορφή του στην θερμοκρασία αυτή. Η θερμοκρασία μετατροπής των δύο αυτών φάσεων είναι  $95.5^\circ\text{C}$ . Το σημείο τήξεως του μονοκλινούς είναι  $120^\circ\text{C}$ . Ερευνητής βρίσκει ότι το σημείο τήξεως του ρομβικού θείου είναι  $77^\circ\text{C}$ . Είναι σωστό;

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

99. Η καταστατική εξίσωση van der Waals για τα αέρια έχει τη μορφή  $\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$ , όπου a και b πειραματικά προσδιοριζόμενες σταθερές. Για το  $\text{H}_2$  έχουν τιμές  $a = 0.2453 \text{ bar L}^2 \text{ mol}^{-2}$  και  $b = 0.02651 \text{ L mol}^{-1}$ . Να υπολογίσετε τις κρίσιμες τιμές  $T_c$ ,  $P_c$ ,  $v_c$  και να τις συγκρίνετε με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές:  $32.97 \text{ K}$ ,  $1.293 \text{ MPa}$ ,  $65 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Υπενθυμίζεται ότι στο κρίσιμο σημείο

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0, \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0$$

#### Σχέσεις Clapeyron και Clausius – Clapeyron

100. Η τάση ατμών ενός υγρού δίνεται από τη σχέση  $P = \exp\left(\frac{a + bT}{c + dT}\right)$ . Να βρεθεί η εξάρτηση της μοριακής ενθαλπίας εξατμίσεως από την θερμοκρασία.

101. Η θερμότητα τήξεως μιας ουσίας ισούται με  $2BR/3$  και η τάση ατμών δίνεται από την σχέση  $\ln P_s = A - B/T$ . Να δειχθεί ότι η κλίση της καμπύλης εξαχνώσεως της ουσίας είναι τριπλάσια από την κλίση της καμπύλης εξατμίσεως της ουσίας στο τριπλό σημείο.

102. Με τη βοήθεια του κανόνα του Trouton να εκτιμηθεί η τάση ατμών του βενζολίου στους  $25^\circ\text{C}$  αν γνωρίζουμε ότι το κανονικό σημείο ζέσεώς του είναι  $80.1^\circ\text{C}$ .

103. Να εκτιμηθεί η γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως του Hg, αν γνωρίζουμε το κανονικό σημείο ζέσεως,  $T_b = 356.73^\circ\text{C}$ , και να συγκριθεί με την πειραματική τιμή των  $59.11 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

104. Μία ημέρα η ατμοσφαιρική πίεση είναι  $101 \text{ kPa}$ , η θερμοκρασία  $40^\circ\text{C}$  και η σχετική υγρασία  $40\%$ . Η τάση ατμών του νερού στη θερμοκρασία αυτή είναι  $7.38 \text{ kPa}$ . Ποιο είναι το γραμμομοριακό κλάσμα των ατμών του νερού στον αέρα;

105. Η τάση ατμών της στερεής αμμωνίας δίνεται από τη σχέση  $\ln(P_s / \text{torr}) = 23.03 - \frac{3754 \text{ K}}{T}$  ενώ η τάση ατμών της υγρής αμμωνίας από τη σχέση  $\ln(P_l / \text{torr}) = 19.49 - \frac{3063 \text{ K}}{T}$ . Να βρεθούν οι ενθαλπίες εξατμίσεως, εξαχνώσεως και τήξεως καθώς και το τριπλό σημείο.

106. Η τάση ατμών του στερεού και υγρού HCN δίνονται από τις εξισώσεις:

$$\ln \frac{P_s}{1 \text{ torr}} = 9.339 - \frac{1906.8 \text{ K}}{T} \quad (243 \text{ K} < T < 258 \text{ K})$$

$$\ln \frac{P_l}{1 \text{ torr}} = 7.744 - \frac{1453.05 \text{ K}}{T} \quad (265 \text{ K} < T < 300 \text{ K})$$

Να υπολογισθούν η θερμότητα εξαχνώσεως, εξατμίσεως, τήξεως, η θερμοκρασία και η πίεση στο τριπλό σημείο και το κανονικό σημείο ζέσεως.

107. Η θερμότητα τήξεως του πάγου είναι 80 cal/g στους 0°C, ο δε λόγος των ειδικών όγκων του νερού και του πάγου είναι 1.000/1.091. Η τάση ατμών του νερού στους 0°C είναι 4.58 mmHg και η θερμότητα εξατμίσεως στους 0°C είναι 600 cal/g. Να ευρεθεί κατά προσέγγιση το τριπλό σημείο του νερού.
108. Η ισορροπία των τριών φάσεων του νερού στο τριπλό σημείο επιτυγχάνεται σε πίεση 0.006 atm και θερμοκρασία 0.01°C. Σημειώσετε σε διάγραμμα φάσεων τις δύο αυτές καταστάσεις και υποδείξτε τρόπο με τον οποίο μπορεί να ελεγχθεί ο βαθμός επίδρασης της διαφοράς πιέσεως στο σημείο τήξεως. (Δίδονται: οι πυκνότητες υγρού και στερεού νερού,  $d_l = 1.000 \text{ g/cm}^3$  και  $d_s = 0.917 \text{ g/cm}^3$  αντίστοιχα, η θερμότητα τήξεως  $\Delta H_f = 79.6 \text{ cal/g}$ . Υπενθυμίζεται ότι:  $1 \text{ cal} = 41.3 \text{ atm cm}^3$ ).
109. Ένα δωμάτιο όγκου  $50 \text{ m}^3$  έχει σχετική υγρασία 75% και θερμοκρασία 40°C. Η τάση των κορεσμένων ατμών του νερού σ' αυτή τη θερμοκρασία είναι 7.38 kPa. Μέσα στο δωμάτιο βρίσκεται ένα καλυμμένο δοχείο με 1 kg νερού στην ίδια θερμοκρασία. Ανεμιστήρας των 300 W τίθεται σε λειτουργία και απομακρύνεται το κάλυμμα του δοχείου. Παρατηρείται παροδική μείωση της θερμοκρασίας. Αν υποθέσουμε ότι όσο διαρκεί η εξάτμιση του νερού, ο ρυθμός εξατμίσεως είναι  $10 \text{ g min}^{-1}$ , να υπολογισθεί ο μέγιστος χρόνος στον οποίο θα επανέλθει η θερμοκρασία στην αρχική της τιμή και να καθοριστεί ο ρυθμός μεταβολής της θερμοκρασίας μετά από αυτό τον χρόνο. Δίνονται: η ενθαλπία εξατμίσεως του νερού  $44 \text{ kJ mol}^{-1}$ , η θερμοχωρητικότητα ιδανικού διατομικού αερίου υπό σταθερή πίεση  $3.5 R$ .
110. Σε δωμάτιο όγκου  $50 \text{ m}^3$ , θερμοκρασίας 32°C, πιέσεως 1 atm και σχετικής υγρασίας 60% τίθεται σε λειτουργία ανεμιστήρας με κατανάλωση 50 W ο οποίος επιτυγχάνει σταθερό ρυθμό εξάτμισης νερού από βρεγμένη επιφάνεια  $0.1 \text{ g s}^{-1}$ , όσο ο αέρας δεν είναι κορεσμένος σε υδρατμούς. Είναι δυνατό να ψυχθεί το δωμάτιο στους 30°C και, αν ναι, σε πόσο χρόνο; Ο αέρας του δωματίου έχει θερμοχωρητικότητα  $7/2 R$  και ο ανεμιστήρας  $500 \text{ J K}^{-1}$ . Για την συντήρηση της εξατμίσεως υπάρχει στον χώρο 1 kg νερού με θερμοχωρητικότητα  $4.2 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Η τάση ατμών του νερού στους 32°C είναι 4.7578 kPa, στους 30°C είναι 4.2435 kPa και η ενθαλπία εξατμίσεως είναι  $43.6 \text{ J mol}^{-1}$ .
111. 100 g  $\text{H}_2\text{O}$  (υγρό,  $c_p = 4.2 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ ) θερμοκρασίας 50°C αναμιγνύεται με 200 g  $\text{H}_2\text{O}$  (πάγο,  $c_p = 2.1 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ ) θερμοκρασίας -5°C μέσα σε αδιαβατικό δοχείο υπό σταθερή πίεση. Ποια η τελική κατάσταση του μίγματος και ποια τα  $\Delta S$  και  $\Delta H$  της διεργασίας, αν  $\Delta H_f = 335 \text{ J g}^{-1}$ ;
112. Για τη μετατροπή 3 mol πάγου θερμοκρασίας 10°C σε υγρό νερό θερμοκρασίας 15°C απαιτούνται 22.57 kJ. Να υπολογισθεί η μεταβολή της εντροπίας του συστήματος για αυτή τη μετατροπή. Δίνονται οι θερμοχωρητικότητες υπό σταθερή πίεση του πάγου  $c_{p(s)} = 2.1 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$  και του νερού  $c_{p(l)} = 4.2 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ .
113. Η τάση ατμών του νερού σε θερμοκρασία 15°C είναι 1.7056 kPa. Χρησιμοποιώντας τα δεδομένα της προηγούμενης άσκησης υπολογίστε την γραμμομοριακή ενθαλπία εξαχνώσεως θεωρώντας την ανεξάρτητη της θερμοκρασίας.
114. Το κανονικό σημείο ζέσεως του νερού είναι 100°C και η τάση ατμών του στους 50°C είναι 92.51 torr. Να υπολογισθούν η γραμμομοριακή εντροπία και ενθαλπία εξατμίσεως στην περιοχή 50 - 100°C.
115. Σε ποια θερμοκρασία βράζει το νερό στην κορυφή των Ιμαλαΐων όπου η ατμοσφαιρική πίεση είναι 30.8 kPa; Δίνεται η ενθαλπία εξατμίσεως του νερού στους 100°C  $40.657 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

116. Οι συντεταγμένες του τριπλού σημείου του νερού είναι 273.16 K και 611 Pa, ενώ το κανονικό σημείο τήξεως του νερού είναι 273.15 K. Εκτιμήστε την πίεση που πρέπει να ασκηθεί στο νερό ώστε το σημείο τήξεως να γίνει  $-0.1^{\circ}\text{C}$ .
117. Κατά την πήξη του νερού, ο όγκος του αυξάνεται κατά  $0.09\text{ cm}^3/\text{g}$ . Πώς μεταβάλλεται το σημείο πήξεως του νερού, όταν αυξάνεται η πίεση που εξασκείται σ' αυτό;
118. Η πυκνότητα του υγρού νερού είναι  $1.000\text{ g cm}^{-3}$  και του πάγου  $0.917\text{ g cm}^{-3}$ . Δίνονται οι εξής τιμές πίεσεως και σημείου τήξεως:

P (MPa)	T ( $^{\circ}\text{C}$ )
0.1	0.00
1	-0.06
2	-0.14
3	-0.21
4	-0.29
5	-0.36

Να υπολογισθεί η ενθαλπία τήξεως του νερού.

119. Σε θερμοκρασία  $-10^{\circ}\text{C}$  η τάση ατμών του πάγου είναι 1.950 torr και του υπερψυγμένου νερού 2.149 torr. Η θερμοκρασία τριπλού σημείου είναι  $0.01^{\circ}\text{C}$ . Υπολογίστε την ενθαλπία τήξεως του νερού.
120. 100 g ατμού σε θερμοκρασία  $100^{\circ}\text{C}$  συμπυκνώνονται μη αντιστρεπτά ερχόμενα σε επαφή με δεξαμενή θερμότητας θερμοκρασίας  $T_0$ . Η (λανθάνουσα) ενθαλπία εξατμίσεως αποδίδεται από τον ατμό στην δεξαμενή και μειώνεται η εντροπία του. Παραβιάζεται ο δεύτερος νόμος; Γιατί;
121. 1 mol  $\text{H}_2\text{O}$  τοποθετείται σε δεξαμενή θερμότητας σταθερής θερμοκρασίας  $25^{\circ}\text{C}$ . Αρχικά το σύστημα είναι σε αέρια κατάσταση με πίεση 1 kPa. Η τάση των κορεσμένων ατμών του νερού στους  $25^{\circ}\text{C}$  είναι 3.169 kPa και η ενθαλπία εξατμίσεως του  $44.0\text{ kJ mol}^{-1}$ . Το σύστημα συμπιέζεται αντιστρεπτά μέχρι πίεση 100 kPa. Να προσδιορισθεί ο αρχικός και ο τελικός όγκος του συστήματος, η τελική του κατάσταση και να υπολογισθούν για την διεργασία οι ποσότητες  $\Delta S$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta U$ ,  $W$  και  $Q$ . Δίνονται  $\kappa_T(25^{\circ}\text{C})=0.447\text{ GPa}^{-1}$  και  $\alpha(25^{\circ}\text{C})=2.67\times 10^{-4}\text{ K}^{-1}$  για την υγρή φάση. Θεωρούμε την αέρια φάση ιδανική. Μπορεί να λυθεί η άσκηση χωρίς να δοθεί η ενθαλπία εξατμίσεως;
122. Χύτρα ταχύτητας είναι εφοδιασμένη με βαλβίδα διαφυγής η οποία αποτελείται από ένα ελατήριο με  $k = 10^3\text{ N m}^{-1}$  και έμβολο διαμέτρου 6 mm. Η βαλβίδα επιτρέπει την διαφυγή του ατμού αφού διαγράψει διαδρομή 1 cm από την θέση ισορροπίας του εμβόλου. Σε ποια θερμοκρασία παρατηρείται διαφυγή αερίου; Τι θα συμβεί αν στάξει υγρό νερό στο καπάκι της χύτρας; Γιατί λέγεται χύτρα ταχύτητας; Δίνεται η ενθαλπία εξατμίσεως του νερού στους  $100^{\circ}\text{C}$ :  $40\text{ kJ mol}^{-1}$ .
123. Σε απομονωμένο δοχείο όγκου  $1\text{ m}^3$  τοποθετούνται  $x$  mol υγρού νερού θερμοκρασίας  $273.16^{\circ}\text{C}$ . Μια ποσότητα εξατμίζεται. Τι άλλο συμβαίνει στο δοχείο; Πόσο πρέπει να είναι το  $x$  ώστε η θερμοκρασία να παραμείνει σταθερή και να υπάρχει 1 mol υγρού; Δίνονται η πίεση του τριπλού σημείου του νερού 611.73 Pa και οι ενθαλπίες εξατμίσεως  $45.054\text{ kJ mol}^{-1}$  και τήξεως  $6.01\text{ kJ mol}^{-1}$ . Θεωρούμε την αέρια φάση ιδανική.
124. Αν σήμερα η ατμοσφαιρική πίεση είναι περίπου 1 atm και η θερμοκρασία  $25^{\circ}\text{C}$ , ποια είναι η διαφορά πίεσεως μεταξύ των ψηλότερων θέσεων του ΦΜ3 και των χαμηλότερων θέσεων του Α15 οι οποίες έχουν υψομετρική διαφορά 8 m; Πόση διαφορά θα παρατηρηθεί στο σημείο ζέσεως του νερού, αν ξέρουμε ότι η ενθαλπία εξατμίσεως του νερού είναι  $40\text{ kJ/mol}$ ;
125. Σε ποια θερμοκρασία θα βράσει το νερό σε υψόμετρο 1000 m όπου  $P = 0.887\text{ atm}$ ; Δίδεται:  $\Delta h_e = 40\text{ kJ mol}^{-1}$

126. Μια κρύα ημέρα με θερμοκρασία  $5^{\circ}\text{C}$ , η ατμοσφαιρική πίεση στην επιφάνεια της θάλασσας είναι 1 atm. Σε ποια θερμοκρασία θα βράσει το νερό στην κορυφή του Υμηττού (υψόμετρο 1026 m); Δίνονται η μέση μοριακή μάζα του αέρα  $28.8 \text{ g mol}^{-1}$  και η ενθαλπία εξατμίσεως του νερού  $40 \text{ kJ/mol}$ .
127. Ένα βραχυκύκλωμα στο εσωτερικό υποβρυχίου προκαλεί υπερθέρμανση ενός τμήματος του εξωτερικού τοιχώματος του σκάφους, το οποίο βρίσκεται σε βάθος 70 m κάτω από την επιφάνεια της θάλασσας όπου η συνολική συγκέντρωση ιόντων είναι  $1.2 \text{ mol/kg}$  και η πυκνότητα του νερού  $1.027 \text{ g/cm}^3$ . Σε ποια θερμοκρασία θα έχει φτάσει το τοίχωμα όταν εμφανισθούν οι πρώτες φυσσαλίδες στην επιφάνειά του; Δίνονται η ενθαλπία εξατμίσεως του νερού  $40 \text{ kJ/mol}$  και η συμπιεστότητά του  $0.45 \text{ GPa}^{-1}$ .
128. Στο κανονικό σημείο ζέσεως του βουτανίου είναι  $-0.5^{\circ}\text{C}$  η ενθαλπία εξατμίσεως είναι  $22.44 \text{ kJ mol}^{-1}$ , ενώ στους  $25^{\circ}\text{C}$  είναι  $21.02 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Ποια η τάση ατμών του βουτανίου στους  $25^{\circ}\text{C}$ ;
129. Το κανονικό σημείο τήξεως του θείου είναι  $119^{\circ}\text{C}$ , η ενθαλπία τήξεως  $55.2 \text{ J g}^{-1}$ , η πυκνότητα του στερεού  $2.05 \text{ g cm}^{-3}$  και του υγρού  $1.811 \text{ g cm}^{-3}$ . Σε ποια θερμοκρασία τήκεται το θείο υπό πίεση 10 bar;
130. Η τάση ατμών του στερεού βενζολίου είναι 299 Pa σε  $-30^{\circ}\text{C}$  και 3270 Pa σε  $0^{\circ}\text{C}$ . Η τάση ατμών του υγρού είναι 5148 Pa σε 280 K και 13816 Pa σε 300 K. Ποιες οι συντεταγμένες του τριπλού σημείου;
131. Η ενθαλπία εξατμίσεως του διαιθυλαιθέρα είναι  $6.38 \text{ kcal mol}^{-1}$  και το κανονικό σημείο ζέσεώς του  $34.5^{\circ}\text{C}$ . Σε ποια πίεση μπορεί να βράσει στους  $25^{\circ}\text{C}$ ;
132. Η τάση ατμών του υγρού As δίνεται από τη σχέση  $\log \frac{P}{\text{atm}} = -\frac{2460\text{K}}{T} + 3.81$  και του στερεού από την  $\log \frac{P}{\text{atm}} = -\frac{6947\text{K}}{T} + 7.92$ . Να υπολογίσετε την πίεση και τη θερμοκρασία στο τριπλό σημείο και την ενθαλπία τήξεως.
133. Η τάση ατμών του αργύρου περιγράφεται από την εξίσωση  $\log \frac{P}{\text{atm}} = A + \frac{B}{T} + C \log \frac{T}{\text{K}}$ . Οι τιμές των παραμέτρων για το στερεό (s) και το υγρό (l) είναι αντίστοιχα:  $A_s = 9.127$ ,  $B_s = -14999 \text{ K}$ ,  $C_s = -0.7848$  και  $A_l = 5.752$ ,  $B_l = -13827 \text{ K}$ ,  $C_l = 0$ . Να υπολογισθεί η ενθαλπία τήξεως του αργύρου και το τριπλό του σημείο.
134. Από πειραματικές μετρήσεις προκύπτει ότι μεταξύ των θερμοκρασιών  $-50^{\circ}\text{C}$  και  $80^{\circ}\text{C}$  η τάση ατμών ενός υγρού ακολουθεί την σχέση:  $\ln \frac{P}{1 \text{ atm}} = A - \frac{B}{T} - C \ln \frac{T}{\text{K}}$ , όπου  $A = 127.9$ ,  $B = 9322 \text{ K}$ ,  $C = 17.2$  σταθερές. Να προσδιορισθούν: α) Η τάση ατμών του υγρού στους  $20^{\circ}\text{C}$ , β) η γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως του υγρού στους  $20^{\circ}\text{C}$ , γ) το κανονικό σημείο ζέσεως του υγρού.
135. Δίνονται οι τιμές πίεσεως και θερμοκρασίας για το  $\text{CO}_2$  στο τριπλό σημείο 5.1850 bar και 216.58 K και στο κρίσιμο σημείο 73.75 bar και 304.14 K. Να προσδιοριστεί η κατάσταση στην οποία βρίσκεται το περιεχόμενο πυροσβεστήρα διοξειδίου του άνθρακα σε θερμοκρασία  $25^{\circ}\text{C}$ .
136. Για το  $\text{CO}_2$  το τριπλό σημείο βρίσκεται σε 216.58 K και 518.0 kPa, το κανονικό σημείο εξαχνώσεως σε  $-78.45^{\circ}\text{C}$  και η ενθαλπία τήξεως και η ενθαλπία τήξεως (στο σημείο εξαχνώσεως) είναι  $9.02 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Να βρεθεί η τάση ατμών του υγρού  $\text{CO}_2$  σε θερμοκρασία  $25^{\circ}\text{C}$ . Ας έχετε υπόψη σας ότι το τριπλό σημείο του  $\text{CO}_2$  βρίσκεται σε 304.14 K και 73.75 atm.

137. Δίνονται οι παράμετροι της εξίσωσης Antoine  $\log \frac{P}{\text{bar}} = A - \frac{B}{T + C}$ ,  $A = 6.81228$ ,  $B = 1301.679 \text{ K}$  και  $C = -3.494 \text{ K}$  για την τάση ατμών του στερεού  $\text{CO}_2$  που ισχύουν για  $154.26 \text{ K} < T < 195.89 \text{ K}$ . Να βρεθεί το κανονικό σημείο εξαχνώσεως του  $\text{CO}_2$ .
138. Η τάση ατμών της στερεής και της υγρής φάσης μιάς ενώσεως X δίνεται από την εξίσωση Antoine με γενική μορφή  $\ln \frac{P}{\text{bar}} = A - \frac{B}{T + C}$ . Για την στερεή φάση η τάση ατμών  $P_s$  δίνεται από τις τιμές των παραμέτρων  $A_s = 4.631$ ,  $B_s = 2565 \text{ K}$ ,  $C_s = -45 \text{ K}$ , ενώ η τάση ατμών του υγρού  $P_l$  δίνεται από τις παραμέτρους  $A_l = 2.760$ ,  $B_l = 1905 \text{ K}$ ,  $C_l = -20 \text{ K}$ . Οι σχέσεις ισχύουν για το διάστημα θερμοκρασιών  $300 - 500 \text{ K}$ . Να υπολογισθούν οι ενθαλπίες εξατμίσεως, εξαχνώσεως και τήξεως στην θερμοκρασία των  $800 \text{ K}$ . Επίσης να προσδιορισθεί το τριπλό σημείο της X.
139. Η μινθόλη (2-ισοπρόπυλο-5-μεθυλοκυκλοεξανόλη,  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ ) είναι κρυσταλλικό στερεό με οσμή μέντας, ευδιάλυτο στην αιθανόλη, με σημείο τήξεως  $42^\circ\text{C}$  και γραμμομοριακή ενθαλπία τήξεως  $11.88 \text{ kJ/mol}$ . Η τάση ατμών της υγρής μινθόλης για θερμοκρασίες μεταξύ  $329 \text{ K}$  και  $485 \text{ K}$  δίνεται από τη σχέση Antoine:  $\ln \frac{P}{1 \text{ bar}} = A - \frac{B}{T + C}$ , όπου  $A = 5.38347$ ,  $B = 2405.946 \text{ K}$ ,  $C = -37.853 \text{ K}$ . Α) Να εκτιμήσετε την γραμμομοριακή ενθαλπία εξαχνώσεως της μινθόλης σε θερμοκρασία  $60^\circ\text{C}$ . Β) Να υπολογίσετε το κανονικό σημείο ζέσεως της ενώσεως.
140. Η τάση ατμών του υδραργύρου για  $400^\circ\text{C} < T < 1300^\circ\text{C}$  δίνεται από τη σχέση  $\ln \frac{P}{\text{torr}} = -\frac{7060.7\text{K}}{T} + 17.85$ . Οι πυκνότητες της υγρής και της αέριας φάσης στο κανονικό σημείο ζέσεως είναι  $12.7 \text{ g cm}^{-3}$  και  $3.82 \text{ g dm}^{-3}$  αντίστοιχα. Να βρεθούν το κανονικό σημείο ζέσεως του υδραργύρου και η ενθαλπία εξατμίσεως σε αυτή τη θερμοκρασία. Επίσης, αν και είναι εκτός των ορίων ισχύος της σχέσεως για την τάση ατμών, να εκτιμηθεί η τάση ατμών του Hg σε θερμοκρασία  $25^\circ\text{C}$ .
141. Να εκτιμηθεί το σφάλμα κατά την μέτρηση της ατμοσφαιρικής πίεσεως με υδραργυρικό βαρόμετρο από την παρουσία ατμών Hg στον «κενό» χώρο αν η θερμοκρασία είναι  $25^\circ\text{C}$  και γνωρίζουμε ότι το κανονικό σημείο ζέσεως του Hg είναι  $356.73^\circ\text{C}$  και η γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως είναι  $59.11 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
142. Το κανονικό σημείο τήξεως του υδραργύρου είναι  $-38.83^\circ\text{C}$ , η ενθαλπία τήξεως  $9.75 \text{ J g}^{-1}$ , η πυκνότητα του στερεού στο σημείο τήξεως  $14.193 \text{ g cm}^{-3}$  και του υγρού  $13.690 \text{ g cm}^{-3}$ . Σε ποιά θερμοκρασία τήκεται ο υδράργυρος όταν ασκείται εξωτερική πίεση  $10 \text{ bar}$  ή  $3540 \text{ bar}$  (←πειραματική τιμή  $-19^\circ\text{C}$ );
143. Το σημείο ζέσεως της προπανόλης-1 είναι  $82.3^\circ\text{C}$  και η ενθαλπία εξατμίσεως είναι  $665 \text{ J g}^{-1}$ . Ποια είναι η τάση ατμών σε θερμοκρασία  $27^\circ\text{C}$ ;
144. Η θερμοχωρητικότητα του  $\text{I}_2$  μεταξύ  $0^\circ\text{C}$  και του σημείου τήξεως  $113.6^\circ\text{C}$  δίνεται από τη σχέση  $c_p = 54.68 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} + 13.4 \times 10^{-4} \text{ J K}^{-3} \text{ mol}^{-1} (T - 298.15 \text{ K})^2$ . Η γραμμομοριακή ενθαλπία τήξεως είναι  $15650 \text{ J mol}^{-1}$  στο σημείο τήξεως. Η εντροπία του στερεού είναι  $117 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  σε  $25^\circ\text{C}$ . Ποια είναι η γραμμομοριακή εντροπία του υγρού ιωδίου στο σημείο τήξεως;
145. Το σημείο τήξεως του ιωδίου είναι  $113.7^\circ\text{C}$ . Η τάση ατμών του στερεού  $\text{I}_2$  στο σημείο τήξεως είναι  $88.9 \text{ torr}$  και η κλίση της καμπύλης τάσεως ατμών του στερεού συναρτήσει θερμοκρασίας είναι  $4.34 \text{ torr K}^{-1}$ . Ποιά η γραμμομοριακή ενθαλπία εξαχνώσεως του  $\text{I}_2$ ;

146. Η τάση ατμών του στερεού ιωδίου δίνεται από τη σχέση  $\ln \frac{P}{1 \text{ atm}} = -\frac{8090.0 \text{ K}}{T} - 2.013 \ln \frac{T}{\text{K}} + 30.605$ .

Ποιό είναι το κανονικό σημείο εξαχνώσεως, ποιά η ενθαλπία εξαχνώσεως σε 25°C και ποιά η τάση ατμών σε αυτή τη θερμοκρασία;

147. Η τάση ατμών του υγρού I<sub>2</sub> σε θερμοκρασία 389.7 K είναι 100 torr και το κανονικό σημείο ζέσεώς του είναι 456.2 K. Η τάση ατμών του στερεού είναι 1 torr σε θερμοκρασία 311.9 K και η ενθαλπία τήξεως είναι 15.6 kJ mol<sup>-1</sup>. Να υπολογίσετε την πίεση και τη θερμοκρασία στο τριπλό σημείο.

148. Η θερμοκρασία εξαχνώσεως του στερεού Cl<sub>2</sub> στα 2.64 torr είναι -112°C, ενώ στα 0.26 torr είναι -126.5°C. Η τάση ατμών του υγρού Cl<sub>2</sub> είναι 11.9 torr στους -100°C και 58.7 torr στους -80°C. Υπολογίστε α) Δh<sub>subl</sub>, β) Δh<sub>vap</sub>, γ) Δh<sub>fus</sub>, δ) το τριπλό σημείο.

149. Οι τάσεις ατμών του διοξειδίου του θείου στην υγρή και την στερεή κατάσταση P<sub>l</sub> και P<sub>s</sub> δίνονται, αντιστοίχως, από τις εξισώσεις:  $\log \frac{P_l}{1 \text{ Pa}} = 10.443 - \frac{1426 \text{ K}}{T}$  και  $\log \frac{P_s}{1 \text{ Pa}} = 12.716 - \frac{1871 \text{ K}}{T}$ . α) Να υπολογίσετε το κανονικό σημείο ζέσεως του διοξειδίου του θείου. β) Να υπολογίσετε τη θερμοκρασία και πίεση του τριπλού σημείου του διοξειδίου του θείου. γ) Να υπολογίσετε την ενθαλπία εξαχνώσεως του διοξειδίου του θείου.

150. Το άζωτο αποθηκεύεται ως υγρό σε θερμικά μονωμένα δοχεία υπό πίεση. Η πίεση ρυθμίζεται με βαλβίδα διαφυγής σε τιμή 1 atm επιπλέον της ατμοσφαιρικής πίεσεως.

α) Να εκτιμηθεί η θερμοκρασία T<sub>1</sub> στην οποία βρίσκεται το υγρό άζωτο μέσα στο δοχείο. Δίνονται το κανονικό σημείο ζέσεως του αζώτου T<sub>b</sub> = 77.35 K, η ενθαλπία εξατμίσεώς του Δh<sub>vap</sub> = 5.57 kJ mol<sup>-1</sup>.

β) Μια ποσότητα υγρού αζώτου θερμοκρασίας T<sub>1</sub> τοποθετείται σε θερμικά μονωμένο δοχείο το οποίο είναι εφοδιασμένο με μικρό άνοιγμα για να επιτρέπει την διαφυγή αερίου και την εξίσωση πίεσεων. Τι ποσοστό της ποσότητας του υγρού θα παραμείνει σε υγρή μορφή μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας; Δίνονται επιπλέον οι θερμοχωρητικότητες υπό σταθερή πίεση του υγρού και του αερίου, c<sub>l</sub> = 57.20 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> και c<sub>g</sub> = 37.57 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>, αντίστοιχα.

γ) Μια ποσότητα υγρού αζώτου θερμοκρασίας T<sub>1</sub> τοποθετείται σε θερμικά μονωμένο δοχείο το οποίο είναι εφοδιασμένο με κινητό αδιαβατικό διάφραγμα ώστε να επιτρέπει την εξίσωση πίεσεων. Τι ποσοστό της ποσότητας του υγρού θα παραμείνει σε υγρή μορφή μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας;

δ) Να υπολογιστεί το έργο που παράγεται κατά την διεργασία που περιγράφεται στο β). Να συγκριθεί με το έργο αν η διεργασία γινόταν αντιστρεπτά.

151. 0.5 mol υγρού NaCl (τήγμα) που βρίσκεται στο σημείο τήξεως έρχεται σε επαφή μέσω διαθερμικού τοιχώματος με δεξαμενή νερού θερμοκρασίας 20.0°C. Δίνονται για το NaCl: σημείο τήξεως 800.7°C, ενθαλπία τήξεως 28.16 kJ mol<sup>-1</sup>, θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση c<sub>p</sub> = A + B T, όπου A = 43.4 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>, B = 0.021 J K<sup>-2</sup> mol<sup>-1</sup>. Να υπολογισθεί η ολική μεταβολή της εντροπίας του σύνθετου συστήματος (NaCl + H<sub>2</sub>O).

#### Προσθετικές ιδιότητες διαλυμάτων

152. Η κρυσκοπική σταθερά του νερού είναι 1.84 K kg mol<sup>-1</sup>. Σε ποια θερμοκρασία πήζει το θαλασσινό νερό το οποίο έχει NaCl 0.6 mol kg<sup>-1</sup>;

153. Δίνονται οι συγκεντρώσεις των ιόντων σε δείγμα θαλασσινού νερού σε mol/kg: [Cl<sup>-</sup>] = 0.56, [Na<sup>+</sup>] = 0.47, [Mg<sup>+2</sup>] = 0.05, [K<sup>+</sup>] = 0.01, [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] = 0.01, [NaSO<sub>4</sub>] = 0.01. Να υπολογισθούν κατά προσέγγιση το σημείο πήξεως και η ωσμωτική πίεση του δείγματος.

154. Εμπορικό σκεύασμα φυσιολογικού ορού περιέχει 0.9% NaCl κατά μάζα. Να προσδιορισθούν το σημείο τήξεως και η ωσμωτική πίεση του διαλύματος σε θερμοκρασία 298 K.

155. Αέρας ο οποίος περιέχει 80% N<sub>2</sub> και 20% O<sub>2</sub> κατ'όγκο βρίσκεται σε ισορροπία με αέρα διαλυμένο σε νερό. Δίνονται οι σταθερές Henry για τα αέρια: N<sub>2</sub>: 8.68x10<sup>9</sup> Pa, O<sub>2</sub>: 4.40x10<sup>9</sup> Pa. Να υπολογισθεί η αναλογία των διαλυμένων συστατικών στο νερό.
156. Το σημείο τήξεως του βενζολίου είναι 5.5°C και η ενθαλπία τήξεως 9.89 kJ mol<sup>-1</sup>. Πόσο διχλωροβενζόλιο περιέχουν 5 g βενζολίου τα οποία τήκονται στους 2°C;
157. Σε ποια θερμοκρασία πήζει διάλυμα το οποίο αποτελείται από 65 g βενζολίου (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) και 2.7 g ιωδίου (I<sub>2</sub>), αν γνωρίζετε ότι το (καθαρό) βενζόλιο έχει σημείο τήξεως 5.53°C και η σταθερά κρυσκοπίας του είναι 5.07 K kg mol<sup>-1</sup>.
158. Το κανονικό σημείο ζέσεως του χλωροφορμίου (CHCl<sub>3</sub>) είναι 60.0°C. Πόση μάζα ιωδίου (I<sub>2</sub>) πρέπει να προστεθεί σε 235 g CHCl<sub>3</sub> ώστε το σημείο ζέσεως να γίνει 61.26°C. Δίνεται η σταθερά ζεσεοσκοπίας του χλωροφορμίου: K<sub>b</sub> = 3.63 K kg mol<sup>-1</sup>.
159. Από την ανάμιξη 0.040 g κορεσμένου υδατικού διαλύματος NaCl με 10 g H<sub>2</sub>O προκύπτει διάλυμα το οποίο έχει σημείο τήξεως -0.058°C. Να προσδιορισθεί η σύσταση του κορεσμένου διαλύματος. Δίνονται: σταθερά κρυσκοπίας H<sub>2</sub>O K<sub>f</sub> (H<sub>2</sub>O) = 1.86 K kg mol<sup>-1</sup>, ατομικές μάζες: M<sub>Na</sub> = 22.98977 g mol<sup>-1</sup>, M<sub>Cl</sub> = 35.453 g mol<sup>-1</sup>.
160. Όταν διαλύσουμε 0.0081 g οξικό πολυβινύλιο σε διοξάνιο πυκνότητας 1.035 g cm<sup>-3</sup>, η οσμωτική πίεση του διαλύματος είναι 2.73 cm στήλης διαλύτη σε θερμοκρασία 25°C. Να βρεθεί ο μέσος βαθμός πολυμερισμού του υλικού.
161. Το ανθρακένιο (C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>) έχει σημείο τήξεως 217°C και γραμμομοριακή ενθαλπία τήξεως 28.9 kJ mol<sup>-1</sup>. Κάνοντας χρήση της μεθοδολογίας υπολογισμού της σταθεράς κρυσκοπίας, υπολογίστε τη διαλυτότητα του ανθρακενίου σε τολουόλιο σε θερμοκρασία 100°C.

#### Νόμος Raoult

162. Η τάση ατμών του εξανίου στους 25°C είναι 20.2 kPa, ενώ του κυκλοεξανίου 13.0 kPa. Να υπολογισθεί η τάση ατμών μίγματος 10 g εξανίου και 5 g κυκλοεξανίου, καθώς και το γραμμομοριακό κλάσμα του εξανίου στην αέρια φάση.
163. Ποια είναι η τάση ατμών κορεσμένου διαλύματος φουλερενίου (C<sub>60</sub>) σε ο-διχλωροβενζόλιο το οποίο έχει περιεκτικότητα 24 mg/cm<sup>3</sup>, αν ο διαλύτης έχει πυκνότητα 1.3059 g/cm<sup>3</sup> και τάση ατμών 179.4 Pa σε 25°C.
164. Να υπολογισθεί η τάση ατμών μίγματος 0.5 mol NaCl και 1 kg H<sub>2</sub>O στους 20.0°C. Η τάση ατμών του H<sub>2</sub>O σε θερμοκρασία 20.0°C είναι 2.3388 kPa.
165. Δίνεται η τάση ατμών του νερού σε διαλύματα διαφόρων συγκεντρώσεων σακχαρόζης:

m (mol / kg)	P (torr)
0	23.75
0.2	23.66
0.5	23.52
1.0	23.28
2.0	22.75

Υπολογίστε την ενεργότητα του νερού στο τελευταίο διάλυμα.

166. Στους 60°C η τάση ατμών του βενζολίου είναι 0.513 bar και του τολουολίου 0.185 bar. Να σχεδιασθούν σε διάγραμμα η τάση ατμών για μίγματα των δύο ουσιών στη θερμοκρασία αυτή συναρτήσει του γραμμομοριακού κλάσματος στην υγρή και η τάση ατμών συναρτήσει του γραμμομοριακού κλάσματος



στην αέρια φάση. Είναι γνωστό ότι τα μίγματα βενζολίου – τολουολίου υπακούουν στον νόμο του Raoult.

167. Το κανονικό σημείο ζέσεως του προπανίου είναι  $-42.1^{\circ}\text{C}$  και του κανονικού βουτανίου  $-0.5^{\circ}\text{C}$ . Η τάση ατμών του προπανίου είναι 160.0 kPa στους  $-31.2^{\circ}\text{C}$  και 298.6 kPa στους  $-16.3^{\circ}\text{C}$ , ενώ του βουτανίου είναι αντίστοιχα 26.7 kPa και 53.3 kPa. Να σχεδιάσετε διάγραμμα σημείου ζέσεως – συνθέσεως για μίγματα των δύο υδρογονανθράκων σε πίεση 1 atm.
168. Σε θερμοκρασία  $60^{\circ}\text{C}$  η τάση ατμών του βενζολίου 51.3 kPa και του τολουολίου 18.5 kPa. Σε ποιά πίεση θα αρχίσει να βράζει μίγμα αποτελούμενο από 1 mol βενζολίου και 2 mol τολουολίου σε θερμοκρασία  $60^{\circ}\text{C}$  και ποιά θα είναι η σύσταση των ατμών εκείνη τη στιγμή;
169. Είναι διαπιστωμένο πειραματικά ότι το βενζόλιο ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) και το τολουόλιο ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ) σχηματίζουν ιδανικά μίγματα. Ένα τέτοιο μίγμα εμφανίζει κανονικό σημείο ζέσεως  $94^{\circ}\text{C}$ . Να προσδιορισθεί η σύσταση της υγρής και της αέριας φάσεως οι οποίες είναι σε ισορροπία σε θερμοκρασία  $94^{\circ}\text{C}$ , αν είναι γνωστό ότι η τάση ατμών του (καθαρού) βενζολίου σε αυτή τη θερμοκρασία είναι 0.616 bar και του τολουολίου 1.526 bar αντίστοιχα.
170. Δίνονται τιμές (σε bar) τάσεως ατμών βενζολίου και τολουολίου στις αναφερόμενες θερμοκρασίες ( $^{\circ}\text{C}$ ). Να σχεδιασθεί διάγραμμα σημείων ζέσεως – συνθέσεως υγρής και αέριας φάσης για ολική πίεση 1 bar. Να εκτιμηθεί από το διάγραμμα η θερμοκρασία ζέσεως υγρού μίγματος με σύσταση  $x_{\text{βενζ}} = 0.5$  και η σύσταση του ατμού σε ισορροπία με το υγρό σε αυτή την θερμοκρασία.

$\theta$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$P_{\text{βενζ}}$	$P_{\text{τολ}}$
79.4	1.000	
88	1.285	0.508
94	1.526	0.616
100	1.801	0.742
110		1.000

171. Να αποδειχθεί ο «κανόνας του μοχλού» για τον λόγο των γραμμομορίων δύο φάσεων οι οποίες βρίσκονται σε ισορροπία συστήματος δύο συστατικών. Δηλ. να αποδειχθεί ότι  $n_a(z_1 - x_{1a}) = n_b(x_{1b} - z_1)$ , όπου  $n_a$  και  $n_b$  ο αριθμός των γραμμομορίων στις φάσεις a και b,  $z_1$  η ολική σύσταση (γραμμομοριακό κλάσμα) ως προς το συστατικό 1,  $x_{1a}$  και  $x_{1b}$  τα γραμμομοριακά κλάσματα του συστατικού 1 στις φάσεις a και b.
172. Η τάση ατμών της αιθανόλης στους  $20^{\circ}\text{C}$  είναι 5.93 kPa και της μεθανόλης 11.83 kPa. Σχηματίζουμε μίγμα από ίσες μάζες των δύο αλκοολών. Ποιές είναι οι μερικές τάσεις ατμών και η ολική πίεση των ατμών του μίγματος και ποιά τα γραμμομοριακά κλάσματα στην υγρή και την αέρια φάση;
173. Δίνονται οι τιμές γραμμομοριακού κλάσματος αιθανόλης στην υγρή και την αέρια φάση και ολικής πίεσεως (kPa) σε μίγματα με χλωροφόρμιο και σε θερμοκρασία  $35^{\circ}\text{C}$ . Να σχεδιασθεί το διάγραμμα τάσεως ατμών συναρτήσει συνθέσεως υγρής και αέριας φάσης και να υπολογισθούν οι συντελεστές ενεργότητας για τα συστατικά του υγρού σε κάθε σύσταση. Να εκτιμηθούν οι συντεταγμένες του αζεοτροπικού σημείου.

$x_1$	$y_1$	P (kPa)
0	0	39.345
0.2	0.1382	40.559
0.4	0.1864	38.69
0.6	0.2554	34.387
0.8	0.4246	25.357
1	1	13.703

174. Μίγμα αποτελείται από 4 mol βενζολίου και 1 mol τολουολίου και βρίσκεται σε ισορροπία με τους ατμούς του μίγματος. Ο αρχικός όγκος της αέριας φάσης είναι αμελητέος. Το υγρό εξατμίζεται υπό σταθερή θερμοκρασία 25°C και σταθερή πίεση ίση με την τάση ατμών του μίγματος. Να υπολογιστούν οι μεταβολές ΔH, ΔS, ΔG, ΔU, ΔV, ΔF και τα q και W. Δίνονται τιμές τάσεως ατμών των συστατικών σε διάφορες θερμοκρασίες.

	Βενζόλιο		Τολουόλιο	
	P (Pa)	θ (°C)	P (Pa)	θ (°C)
			10	-57.1
			100	-31.3
			1000	1.5
	10000	20	10000	45.2
	100000	79.7	100000	110.1
	12700	25	3790	25
Σημείο ζέσεως		80		111
$c_p$ (J K <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )	1.74		1.70	
$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	0.8765		0.8669	

175. Μίγματα ακετόνης (συστατικό 1) και τολουολίου με σύσταση  $x_1$  στην υγρή φάση και  $y_1$  στην αέρια φάση εμφανίζουν τα ακόλουθα σημεία ζέσεως υπό πίεση 1013 mbar. Να υπολογισθεί η μερική πίεση του τολουολίου και η σύσταση της υγρής φάσεως σε μίγμα το οποίο έχει σημείο ζέσεως 90°C. Να προσδιορισθούν το σημείο ζέσεως και η σύσταση στην υγρή φάση του μίγματος στο οποίο η τάση ατμών της ακετόνης είναι 709 mbar.

θ (°C)	$x_1$	$y_1$
110.0	0	0
93.5	0.108	0.449
85.0	0.187	0.636
72.8	0.383	0.811
67.0	0.572	0.883
64.0	0.686	0.916
61.2	0.790	0.941
59.5	0.871	0.964
58.0	0.938	0.981
56.5	1	1

176. Σε θερμοκρασία 25°C η τάση ατμών του H<sub>2</sub>O είναι 3.1690 kPa. Σε θερμοκρασία 4.3°C η τάση ατμών του CHCl<sub>3</sub> είναι 10 kPa, ενώ σε 60.8°C είναι 100 kPa. Η σταθερά Henry του CHCl<sub>3</sub> σε μίγματα με H<sub>2</sub>O είναι 24x10<sup>3</sup> kPa. Πόσο CHCl<sub>3</sub> (γραμμομοριακό κλάσμα) μπορεί να διαλυθεί σε H<sub>2</sub>O, αν το H<sub>2</sub>O εκτεθεί σε ατμούς καθαρού CHCl<sub>3</sub> σε θερμοκρασία 25°C;

177. Να υπολογισθεί το ύψος της στήλης ενός υδατικού διαλύματος 0.1 mol/L σε θερμοκρασία 25°C το οποίο είναι σε ισορροπία με καθαρό H<sub>2</sub>O μέσω ημιπερατής μεμβράνης.

178. Να υπολογισθεί η τάση ατμών του πινενίου (C<sub>10</sub>O<sub>16</sub>, συστατικού του τερεβινθελαίου) σε θερμοκρασία 95.6°C, αν είναι γνωστό ότι η ουσία αυτή αποστάζει μεθ' υδρατμών σε αυτή την θερμοκρασία υπό πίεση 1 atm και ότι η τάση ατμών του H<sub>2</sub>O στην ίδια θερμοκρασία είναι 647 torr. Το κανονικό σημείο ζέσεως του πινενίου είναι 155°C.

179. Να υπολογιστούν οι μεταβολές ΔH, ΔS, ΔG, ΔU, ΔV, ΔF και τα q και W κατά την θέρμανση 4 mol βενζολίου από 15°C σε 25°C. Δίνονται τα στοιχεία της προηγούμενης άσκησης και η γραμμομοριακή εντροπία  $s(25^\circ\text{C}) = 173.4 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ .

180. Η μινθόλη (2-ισοπρόπυλο-5-μεθυλοκυκλοεξανόλη,  $C_{10}H_{20}O$ ) είναι κρυσταλλικό στερεό με οσμή μέντας, ευδιάλυτο στην αιθανόλη, με σημείο τήξεως  $42^\circ\text{C}$  και γραμμομοριακή ενθαλπία τήξεως  $11.88 \text{ kJ/mol}$ . Η τάση ατμών της υγρής μινθόλης για θερμοκρασίες μεταξύ  $329 \text{ K}$  και  $485 \text{ K}$  δίνεται από τη σχέση Antoine:  $\ln \frac{P}{1 \text{ bar}} = A - \frac{B}{T + C}$ , όπου  $A = 5.38347$ ,  $B = 2405.946 \text{ K}$ ,  $C = -37.853 \text{ K}$ . Ποιά είναι η τάση ατμών διαλύματος το οποίο αποτελείται από  $11.7 \text{ g}$  μινθόλης και  $80 \text{ g}$  αιθανόλης σε θερμοκρασία  $25^\circ\text{C}$ . Η τάση ατμών της καθαρής (απόλυτης) αιθανόλης στη θερμοκρασία αυτή είναι  $7.87 \text{ kPa}$ .

Μίγματα με διαφορετικές φάσεις όμοιας καταστάσεως

181. Σε θερμοκρασία  $110^\circ\text{C}$  η τάση ατμών του νερού ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $M_1 = 18 \text{ g mol}^{-1}$ ) είναι  $1073 \text{ torr}$  και της ανιλίνης ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ,  $M_2 = 93.1 \text{ g mol}^{-1}$ )  $69.2 \text{ torr}$ . Οι ενώσεις αυτές δεν σχηματίζουν μίγματα στην υγρή φάση σε οποιεσδήποτε αναλογίες. Το νερό μπορεί να κορεσθεί με  $7.95\%$  (κατά μάζα) ανιλίνης, ενώ η ανιλίνη μπορεί να κορεσθεί με  $11.5\%$  νερό. Να σχεδιασθεί το διάγραμμα τάσεως ατμών συναρτήσει της σύστασης (γραμμομοριακό κλάσμα νερού) της υγρής και της αέριας φάσης μιγμάτων των δύο συστατικών στους  $110^\circ\text{C}$  και να χαρακτηρισθούν οι καμπύλες ισορροπίας φάσεων και οι περιοχές του διαγράμματος.
182. Δίνονται οι τιμές τάσεως ατμών (torr) συναρτήσει θερμοκρασίας ( $^\circ\text{C}$ ) καθαρών συστατικών νερού και τολουολίου τα οποία δεν αναμιγνύονται σε καμμία αναλογία. Να σχεδιασθεί το διάγραμμα σημείων ζέσεως – συνθέσεως υγρής και αέριας φάσης για ολική πίεση  $500 \text{ torr}$ .

$\theta$ ( $^\circ\text{C}$ )	$P_{\text{H}_2\text{O}}$	$P_{\text{τολ}}$
60	149	139
70	234	206
80	355	287
90	526	404
100	760	557

183. Να σχεδιασθεί διάγραμμα σημείων τήξεως μιγμάτων  $\text{H}_2\text{O} - \text{NaOH}$  συναρτήσει της σύστασης της υγρής και της στερεής φάσεως χρησιμοποιώντας τα σημεία τήξεως  $100^\circ\text{C}$  και  $323^\circ\text{C}$  και τις γραμμομοριακές ενθαλπίες τήξεως  $6.0 \text{ kJ mol}^{-1}$  και  $6.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  του νερού και του υδροξειδίου του νατρίου αντίστοιχα.
184. Ο ψευδάργυρος ( $\text{Zn}$ ,  $T_f = 327.502^\circ\text{C}$ ) και ο κασσίτερος ( $\text{Sn}$ ,  $T_f = 231.9681^\circ\text{C}$ ) σχηματίζουν ευτηκτικό μίγμα  $61.9\%$  κατά μάζα ως προς τον  $\text{Sn}$  με σημείο τήξεως  $183^\circ\text{C}$ . Όταν κρυσταλλώνεται στερεό από τήγματα αποτελείται από καθαρό  $\text{Zn}$  ή  $\text{Sn}$  και οι καμπύλες ισορροπίας στερών και τήγματος είναι ευθύγραμμα τμήματα. Να σχεδιασθεί το διάγραμμα φάσεων. Εξετάζουμε μίγμα  $20 \text{ g}$   $\text{Sn}$  και  $30 \text{ g}$   $\text{Zn}$  στις θερμοκρασίες  $250^\circ\text{C}$  και  $200^\circ\text{C}$ . Να προσδιορισθεί η κατάσταση του συστήματος σε κάθε θερμοκρασία και η σύσταση των φάσεων αν αυτές είναι περισσότερες από μία.

3<sup>ος</sup> Νόμος Θερμοδυναμικής

185. Να υπολογισθεί η εντροπία  $1 \text{ mol}$  αερίου μολύβδου στους  $25^\circ\text{C}$  και πίεση  $1 \text{ atm}$ . Δίνονται: η εντροπία του στερεού σε  $25^\circ\text{C} = 64.98 \text{ J K}^{-1}$ , οι θερμοχωρητικότητες υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασίες μικρότερες από  $900 \text{ K}$  στερεού  $28.0 \text{ J K}^{-1}$ , υγρού  $26.4 \text{ J K}^{-1}$ , αερίου  $20.8 \text{ J K}^{-1}$ , η τάση ατμών του υγρού  $\log \frac{P}{\text{torr}} = 7.822 - \frac{9854 \text{ K}}{T}$  για θερμοκρασίες μεταξύ  $900 \text{ K}$  και  $1600 \text{ K}$ , η εντροπία τήξεως  $7.95 \text{ J K}^{-1}$  και το σημείο τήξεως  $600 \text{ K}$ .

186. Αν ισχύει η σχέση  $C_p(T) = C_{15} \left( \frac{T}{15\text{K}} \right)^3$ , να αποδειχθεί ότι  $S(15\text{K}) = \frac{C_{15}}{3}$ .

Οδηγός στο βιβλίο του Ν. Κατσάνου Φυσικοχημεία και τα μαθήματα Φυσικοχημεία Ι - ΙV

Κεφάλαιο Ι: 1-9 Νόμοι αερίων (Λύκειο, Φ.Χ.Ι)  
Κεφάλαιο ΙΙ: 1-11 Κινητική θεωρία αερίων (Φ.Χ.ΙΙ), 12-17 Αέριο van der Waals (Φ.Χ.Ι)  
Κεφάλαιο ΙΙΙ: Αρχές Θερμοδυναμικής (Φ.Χ.Ι)  
Κεφάλαιο ΙV: 1-9 Συστήματα πολλών φάσεων (Φ.Χ.Ι), 10-11 (Φ.Χ.ΙΙ εργ.)  
Κεφάλαιο V: Θερμοχημεία (Φ.Χ.ΙΙ εργ.)  
Κεφάλαιο VI: Κβαντική Χημεία (Φ.Χ.ΙΙΙ, Φ.Χ.ΙΙΙ εργ και Φ.Χ. ΙV)  
Κεφάλαιο VII: Στατιστική Μηχανική (Φ.Χ.ΙΙ)  
Κεφάλαιο VIII: Χημική Κινητική (Φ.Χ.ΙΙΙ εργ.)  
Κεφάλαιο IX: Ηλεκτροχημεία (Φ.Χ.ΙΙΙ εργ.)

Οδηγός στο βιβλίο του P. W. Atkins Φυσικοχημεία Ι και το μάθημα Φυσικοχημεία Ι

Κεφάλαια 1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 9 (9.1-93)

Γενικές πληροφορίες (απαραίτητες γνώσεις):

Πυκνότητα νερού:  $1 \text{ g cm}^{-3}$

Ειδική θερμότητα νερού:  $1 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$

$1 \text{ atm} \approx 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$  ( $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} = 1.01325 \text{ bar} = 760 \text{ torr} = 760 \text{ mmHg} = 14.696 \text{ psi}$ )

$R = 8.31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 22.414 \text{ dm}^3 \text{ atm } 273.15^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Μέση γραμμομοριακή μάζα του αέρα:  $28.8 \text{ g mol}^{-1}$

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, C_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P, \gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

Για ιδανικό αέριο:  $PV = nRT$  και  $U=f(T)$ ,  $C_P - C_V = nR$  και για μονοατομικό  $\gamma = 5/3 = 1.667$ ,

για διατομικό αέριο  $\gamma = 7/5 = 1.4$ , για τριατομικό μη γραμμικό  $\gamma = 4/3 = 1.333$

Για ιδανικό αέριο σε αδιαβατική, αντιστρεπτή διεργασία:  $P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$  (Σχέση Poisson)

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \kappa_S = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_S, dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$$

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, C_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$$

$H=U+PV$ ,  $F=U-TS$ ,  $G=U+PV-TS$

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i, dS = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T} - \frac{1}{T} \sum_i \mu_i dn_i, dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i,$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i, dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = -\left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_V, \left( \frac{\partial T}{\partial n} \right)_{S,V} = \left( \frac{\partial \mu}{\partial S} \right)_{V,n}, \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_P, \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = -\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Για τις ποσότητες  $x, y, z$  και  $w$  και εφόσον ορίζονται οι αναφερόμενες παράγωγοι ισχύουν οι σχέσεις:

$$\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_z^{-1}, \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_w + \left( \frac{\partial x}{\partial w} \right)_y \left( \frac{\partial w}{\partial y} \right)_z,$$

$$\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_w = \left( \frac{\partial x}{\partial z} \right)_w \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_w = \frac{\left( \frac{\partial x}{\partial z} \right)_w}{\left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_w} = \frac{\left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_w}{\left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_w} \text{ και } \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = -\left( \frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x = -\frac{\left( \frac{\partial x}{\partial z} \right)_y}{\left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x} = -\frac{\left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x}{\left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y}$$