

Τμήμα Χημείας

Μάθημα: Φυσικοχημεία Ι

Εξέταση: Περίοδος Ιουνίου 2024-25 (18/6/2025)

1. Σε ένα δωμάτιο θερμοκρασίας 33 °C, πίεσης 1 bar και όγκου 40 m³ λειτουργεί ηλεκτρικός ανεμιστήρας ισχύος 150 W. Πόσο θα έχει μειωθεί η θερμοκρασία του αέρα μετά από 10 λεπτά λειτουργίας του ανεμιστήρα; Θεωρούμε ότι ο αέρας συμπεριφέρεται ως ιδανικό αέριο και ότι η γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα του υπό σταθερό όγκο είναι 2.5 R.

Λύση:

Εφαρμόζουμε τον 1^ο Νόμο της Θερμοδυναμικής: $\Delta U = q + w$.

Εδώ $q = 0$, ενώ $w = P_{\eta\lambda}t = 150 \text{ W} \times 10 \text{ min} \times 60 \text{ s min}^{-1} = 90000 \text{ J}$, δηλ. $\Delta U = P_{\eta\lambda}t = 90000 \text{ J}$

Εκφράζουμε την εσωτερική ενέργεια του συστήματος (ο αέρας) συναρτήσει πρόσφορων μεταβλητών, όπως η θερμοκρασία και ο όγκος. $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$

Εφόσον ο αέρας είναι ιδανικό αέριο (μίγμα διατομικών ιδανικών αερίων N₂ και O₂), η εσωτερική του ενέργεια δεν εξαρτάται από τον όγκο, οπότε η προηγούμενη σχέση γίνεται

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = C_V dT = n c_V dT = n \frac{5}{2} R dT \Rightarrow$$
$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} dU = \int_{T_1}^{T_2} \frac{5}{2} n R dT = \frac{5}{2} n R (T_2 - T_1) = \frac{5}{2} n R \Delta T \Rightarrow \Delta T = \frac{2 \Delta U}{5 n R}$$

Από τις αρχικές συνθήκες μπορούμε να προσδιορίσουμε τον αριθμό των γραμμομορίων του αέρα του δωματίου χρησιμοποιώντας την καταστατική εξίσωση ιδανικών αερίων. $nRT = P_1 V \Rightarrow n = \frac{P_1 V}{RT_1} \Rightarrow nR = \frac{P_1 V}{T_1}$,

οπότε $\Delta T = \frac{2 \Delta U}{5 n R} = \frac{2 \Delta U}{5 P_1 V} T_1 = \frac{2 P_{\eta\lambda} t}{5 P_1 V} T_1 = \frac{2}{5} \frac{90000 \text{ J}}{1 \text{ bar} \times 40 \text{ m}^3} \times (33 + 273) \text{ K} = \frac{180000 \text{ J}}{5 \times 10^5 \text{ Pa} \times 40 \text{ m}^3} \times 306 \text{ K} = 2.75 \text{ K}$

Πρόκειται για αύξηση και όχι μείωση της θερμοκρασίας, πράγμα που αναμενόμενο εφόσον προσφέρεται ενέργεια στο σύστημα. Η ψύξη που προσφέρει ένας ανεμιστήρας οφείλεται στην ψύξη που προκαλεί στο δέμα των ανθρώπων λόγω ενισχύσεως του ρυθμού εξατμίσεως του ιδρώτα.

Αν είχαμε δεχθεί ότι η πίεση παραμένει σταθερή, θα έπρεπε να χρησιμοποιήσουμε την ενθαλπία του συστήματος και ο υπολογισμός θα γινόταν με χρήση θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση. Ανά γραμμομόριο αυτή είναι $c_V = c_V + R = \frac{5}{2} R + R = \frac{7}{2} R$.

Όμως ή ο όγκος του δωματίου θα έπρεπε να αυξηθεί (πράγμα δύσκολο) ή μια ποσότητα του αερίου θα έπρεπε να διαφύγει από το δωμάτιο, κάνοντας τους υπολογισμούς αμφίβολους. Αν παραβλέπαμε αυτές τις αποκλίσεις, το αποτέλεσμα θα ήταν $\Delta T = \frac{2 \Delta H}{7 n R} = \frac{2 P_{\eta\lambda} t}{7 P_1 V} T_1 = 1.97 \text{ K}$. Στην πραγματικότητα αναμένουμε η αύξηση της θερμοκρασίας να είναι ακόμη μικρότερη λόγω της θερμοχωρητικότητας των τοίχων, αν και η θερμική εξισορρόπηση αυτών είναι πολύ πιο αργή.

2. Η τάση ατμών της 1-πεντανόλης δίνεται από την σχέση $\log \frac{P}{P_0} = A - \frac{B}{T+C}$, όπου $P_0 = 1 \text{ bar}$, $A = 4.32$, $B = 1297.7 \text{ K}$, $C = -110.7 \text{ K}$. Α) Ποιο είναι το κανονικό σημείο ζέσεως της αλκοόλης; Β) 3 mol πεντανόλης θερμοκρασίας 100 °C έρχονται σε θερμική επαφή με κομμάτι χαλκού θερμοκρασίας 200 °C και θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση 1000 J K⁻¹ μέσα σε αδιαβατικό δοχείο σταθερής πίεσεως = 1 atm. Ποια είναι η τελική θερμοκρασία του συστήματος και σε τι κατάσταση βρίσκονται τα συστατικά του; Γ) Ποια είναι η μεταβολή της εντροπίας του χαλκού; Η γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση της αλκοόλης είναι 170 J K⁻¹ mol⁻¹ στην αέρια φάση και 230 J K⁻¹ mol⁻¹ στην υγρή φάση.

Λύση:

Α) Στο κανονικό σημείο ζέσεως η τάση ατμών πρέπει να είναι 1 atm. Επιλύουμε την σχέση ως προς θερμοκρασία.

$$\log \frac{P}{P_0} = A - \frac{B}{T+C} \Rightarrow \frac{B}{T+C} = A - \log \frac{P}{P_0} \Rightarrow T+C = \frac{B}{A - \log \frac{P}{P_0}} \Rightarrow T = \frac{B}{A - \log \frac{P}{P_0}} - C \Rightarrow$$
$$T = \frac{1297.7 \text{ K}}{4.32 - \log \frac{1.01325 \text{ bar}}{1 \text{ bar}}} - (-110.7 \text{ K}) = \frac{1297.7 \text{ K}}{4.32 - 0.00572} + 110.7 \text{ K} = \frac{1297.7 \text{ K}}{4.3143} + 110.7 \text{ K} =$$
$$= (300.79 + 110.7) \text{ K} = 411.49 \text{ K} = 138.34 \text{ °C}$$

Β) Το σύνθετο σύστημα της πεντανόλης και του χαλκού είναι θερμικά μονωμένο από το περιβάλλον και διατηρείται σε σταθερή πίεση, Συνεπώς, η ολική ενθαλπία παραμένει σταθερή. Η τελική θερμοκρασία του συστήματος θα είναι ανάμεσα στις αρχικές θερμοκρασίες των δύο επιμέρους συστημάτων. Η αρχική θερμοκρασία της πεντανόλης είναι λίγο χαμηλότερη από το κανονικό ζέσεώς της, οπότε είναι πιθανό να εξατμιστεί μέρος ή όλη. Για τους υπολογισμούς θα χρειαστούμε την ενθαλπία εξατίσεως της πεντανόλης. Χρησιμοποιούμε την θεωρητική υποστήριξη που δίνεται από την εξίσωση Clausius – Clapeyron.

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta h_{\text{vap}}}{RT^2} \Rightarrow \Delta h_{\text{vap}} = RT^2 \frac{d \ln P}{dT} = RT^2 \frac{d(\ln 10 \log P)}{dT} = \ln 10 RT^2 \frac{d\left(A - \frac{B}{T+C} + \log P_0\right)}{dT} \Rightarrow$$

$$\Delta h_{\text{vap}} = \ln 10 RT^2 \frac{B}{(T+C)^2} = \ln 10 RB \left(\frac{T}{T+C}\right)^2 \Rightarrow$$

$$\Delta h_{\text{vap}} = \ln 10 \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 1297.7 \text{ K} \times \left(\frac{411.49 \text{ K}}{411.49 \text{ K} - 110.7 \text{ K}}\right)^2 =$$

$$\Delta h_{\text{vap}} = \ln 10 \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \times 1297.7 \times 1.8715 = 46.49 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Η ενθαλπία του χαλκού μπορεί να γραφτεί ως

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT = C_P dT \Rightarrow \Delta H_{\text{Cu}} = \int_{T_{\text{Cu}}}^T C_P dT = C_P (T - T_{\text{Cu}})$$

Αν η τελική θερμοκρασία είναι το σημείο ζέσεως της πεντανόλης, μεταβολή της ενθαλπίας του χαλκού θα είναι $\Delta H_{\text{Cu}} = 1000 \text{ J K}^{-1} \times (411.49 - (200 + 273)) \text{ K} = 1000 \times (-61.51) \text{ J} = -61510 \text{ J}$

Η μεταβολή της ενθαλπίας της πεντανόλης όταν μεταβάλλεται η θερμοκρασία είναι όμοια με σε έκφραση με του χαλκού. Για να φτάσει η θερμοκρασία της υγρής πεντανόλης στο σημείο ζέσεώς της είναι

$$\Delta H_1 = n_{\text{PeOH}} C_{P,l} (T - T_{\text{PeOH}}) = 3 \text{ mol} \times 230 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (411.49 - (100 + 273)) \text{ K} = 690 \times 38.49 \text{ J}$$

$$\Delta H_1 = 26558 \text{ J}$$

Βλέπουμε ότι η ψύξη του χαλκού μέχρι το σημείο ζέσεως αποδεδεσμεύει περισσότερη θερμότητα (ενθαλπία) από όση απαιτείται από την υγρή πεντανόλη. Άρα θα γίνει εξάτμιση πεντανόλης. Η διαθέσιμη ενθαλπία για αυτό είναι $61510 - 26558 = 34952 \text{ J}$. Κάθε γραμμομόριο πεντανόλης χρειάζονται 46490 J , επομένως δεν διατίθεται επαρκής ενθαλπία από τον χαλκό για να εξατμιστεί όλη. Συγκεκριμένα, θα εξατμιστεί ποσότητα ίση με $34952 \text{ J} / 46490 \text{ J mol}^{-1} = 1.33 \text{ mol}$.

Δηλ. καταλήξαμε ότι η τελική θερμοκρασία του συστήματος είναι το κανονικό σημείο ζέσεως της 1-πεντανόλης 411.5 K , ο χαλκός παραμένει σε στερεή κατάσταση, ενώ από τα 3 mol της πεντανόλης τα 1.33 mol έχουν γίνει αέριο και τα 1.67 mol παραμένουν σε υγρή κατάσταση.

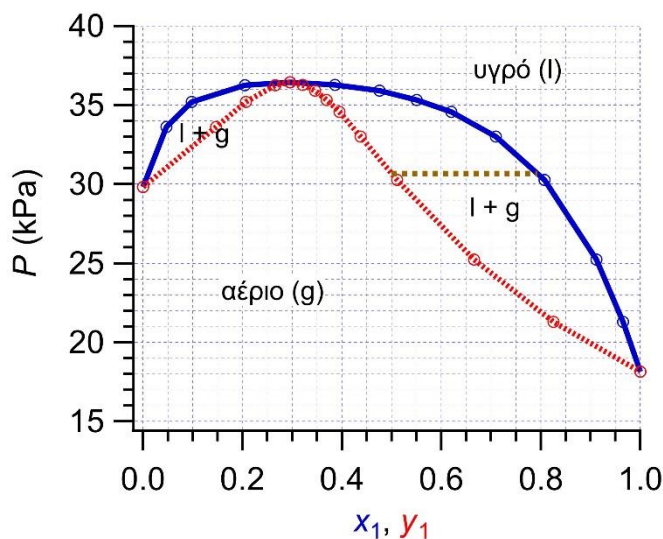
Γ) Εκφράζουμε και την εντροπία του χαλκού συναρτήσει πίεσης και θερμοκρασίας:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT = \frac{C_P}{T} dT \Rightarrow \Delta S_{\text{Cu}} = \int_{T_{\text{Cu}}}^T \frac{C_P}{T} dT = C_P \ln \frac{T}{T_{\text{Cu}}} \Rightarrow$$

$$\Delta S_{\text{Cu}} = 1000 \text{ J K}^{-1} \times \ln \frac{411.49 \text{ K}}{(200 + 273) \text{ K}} = -139 \text{ J K}^{-1}$$

3. Δίνεται το διάγραμμα τάσεως ατμών μιγμάτων 2-προπανόλης (συστατικό 1) και βενζολίου (συστατικό 2) σε θερμοκρασία 45°C (Οι ίδιες πληροφορίες αναγράφονται στον πίνακα.). α) Να σημειώσετε ποιες φάσεις υπάρχουν σε κάθε περιοχή του διαγράμματος. β) Ποια είναι η τάση ατμών του καθαρού βενζολίου; γ) Ποια είναι η τάση ατμών όταν αυτοί είναι σε ισορροπία με υγρό και η αέρια φάση περιέχει ίσο αριθμό γραμμομορίων και των δύο συστατικών; δ) Ποια είναι η σύσταση του υγρού σε αυτή την

x_1	y_1	$P \text{ (kPa)}$
0.0000	0.0000	29.829
0.0472	0.1467	33.633
0.0980	0.2066	35.214
0.2047	0.2663	36.271
0.2960	0.2953	36.450
0.3862	0.3211	36.292
0.4753	0.3463	35.928
0.5504	0.3692	35.319
0.6198	0.3951	34.577
0.7096	0.4378	33.023
0.8073	0.5107	30.282
0.9120	0.6658	25.235
0.9655	0.8252	21.305
1.0000	1.0000	18.138



ισορροπία; ε) Να υπολογίσετε την σταθερά Henry της προπανόλης σε διαλύτη βενζόλιο. [I. Brown, W. Fock and F. Smith, *Aust. J. Chem.* **9**, 364-372 (1956) DOI: 10.1071/CH9560364]

Λύση:

α) Οι περιοχές σημειώνονται στο διάγραμμα.

β) Στη θέση $x_1 = y_1 = 0$, όπου το σύστημα περιέχει μόνο βενζόλιο (συστατικό 2) η τάση ατμών είναι $P_2^* = P = 29.83 \text{ kPa}$.

$$\gamma) y_1 = \frac{n_1(g)}{n_1(g)+n_2(g)} = \frac{n_1(g)}{n_1(g)+n_1(g)} = 0.5$$

Βρίσκουμε αυτό το σημείο πάνω στην καμπύλη $P = f(y_1)$ που βρίσκεται σε $P = 30.7 \text{ kPa}$.

δ) Η ίδια τιμή πίεσως στην άλλη καμπύλη, την $P = f(x_1)$, αντιστοιχεί σε $x_1 = 0.79$

ε) Η σταθερά Henry ορίζεται από την σχέση $P_1 = H_1 x_1$ για πολύ μικρές τιμές του γραμμομοριακού κλάσματος του διαλυμένου συστατικού. Στον πίνακα τιμών το μικρότερο x_1 είναι το 0.0472. Σε αυτό το σημείο η τάση ατμών της προπανόλης είναι $P_1 = P y_1 = 33.633 \text{ kPa} \times 0.1467 = 4.93 \text{ kPa}$.

$$\text{Συνεπώς, } H_1 = \frac{P_1}{x_1} = \frac{4.93 \text{ kPa}}{0.0472} = 104.5 \text{ kPa}$$

Αν δεν είχαμε τις ακριβείς τιμές των γραμμομοριακών κλασμάτων, θα μπορούσαμε να υποθέσουμε ότι για σύστημα με πίεση 29.8 kPa ισχύει ο νόμος του Henry για το αραιό συστατικό και ο νόμος του Raoult για το κύριο συστατικό (η δεύτερη υπόθεση δεν είναι τόσο ακριβής διότι δεν είναι αρκετά μικρή η τιμή 0.0472).

$$P = P_1 + P_2 = H_1 x_1 + P_2^* x_2 = H_1 x_1 + P_2^* (1 - x_1) \Rightarrow H_1 = \frac{P - P_2^* (1 - x_1)}{x_1} \Rightarrow$$

$$H_1 = \frac{33.633 \text{ kPa} - 29.83 \text{ kPa} \times (1 - 0.0472)}{0.0472} = 110.4 \text{ kPa} \text{ η οποία δεν είναι το ίδιο ακριβής με τον πρώτο υπολογισμό.}$$

4. Α) Να υπολογίσετε την ελάχιστη πίεση που πρέπει να ασκηθεί σε υδατικό διάλυμα 0.01 mol NaCl/L ώστε να περάσει καθαρό νερό μέσα από κατάλληλη ημιπερατή μεμβράνη σε θερμοκρασία 15 °C. Β) Σε ποια θερμοκρασία θα πήξει το ίδιο υδατικό διάλυμα, αν η πυκνότητά του είναι 0.996 g cm⁻³ και η σταθερά κρυσκοπίας του νερού είναι 1.86 K kg mol⁻¹;

Λύση:

Α) Πρέπει να ασκηθεί πίεση μεγαλύτερη από την οσμωτική για να συμβεί αντίστροφη όσμωση. Η οσμωτική πίεση διαλύματος δίνεται από τη σχέση $\Pi = CRT$, όπου C είναι η ολική συγκέντρωση των διαλυμένων σωματιδίων. Εδώ η συγκέντρωση αυτή είναι 0.02 mol/L διότι υπάρχουν 0.01 mol Na⁺ και 0.01 mol Cl⁻ ανά λίτρο διαλύματος. Τελικά έχουμε:

$$\Pi = 0.02 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1} \times (15 + 273) \text{ K} = 49.52 \frac{\text{J}}{(10^{-1} \text{ m})^3} = 49.5 \text{ kPa}$$

Β) Η μείωση του σημείου τήξεως δίνεται από την σχέση $\Delta T_f = K_f \frac{n_2}{m_1}$

Για ένα τόσο αραιό διάλυμα και την μικρή ακρίβεια της προηγούμενης σχέσης, η απόδειξη της οποίας βασίζεται στο ότι η μάζα των διαλυμένων συστατικών μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα, έχουμε $\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow m = \rho V$, οπότε

$$\frac{n_2}{m_1} \approx \frac{n_2}{\rho V} = \frac{C}{\rho} \text{ και τελικά } \Delta T_f = K_f \frac{n_2}{m_1} = K_f \frac{C}{\rho} = 1.86 \text{ K kg mol}^{-1} \times 0.02 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times \frac{\text{cm}^3}{0.996 \text{ g}} = 0.037 \text{ K}$$

Εφόσον το νερό πήζει στους 0 °C, το διάλυμα αυτό θα πήξει σε θερμοκρασία -0.037 °C.

Χρήσιμες σχέσεις:

$R = 8.314462618 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$, $N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $c = 299792458 \text{ m s}^{-1}$, 1 atm = 101325 Pa = 760 torr, 1 bar = 10⁵ Pa, 1 Pa = 1 N m⁻², 1 J = 1 N m, 1 L = 10⁻³ m³, $g = 9.8 \text{ m s}^{-2}$.

Ατομικές μάζες σε g/mol: H: 1.00794, Li: 6.941, B: 10.81, C: 12.0107, N: 14.00674, O: 15.9994, Ne: 20.18, Na: 22.98977, Mg: 24.305, Al: 26.9815, Si: 28.0855, S: 32.066, Cl: 35.453, Ar: 39.948, K: 39.0983, Ca: 40.08, Cr: 51.9961, Fe: 55.847, Cu: 63.546, Zn: 65.39, Ga: 69.723, Br: 79.904, Rb: 85.4678, Ag: 107.8682, Sn: 118.71, I: 126.9045, W: 183.85, Au: 196.96655, Hg: 200.599, Pb: 207.2

Οδηγίες: Να φαίνονται οι αντικαταστάσεις αριθμητικών τιμών στις συμβολικές παραστάσεις και να κάνετε σταδιακή εκτέλεση των πράξεων (απευθείας καταγραφή του τελικού αριθμητικού αποτελέσματος δεν θα γίνει δεκτή). Οι τιμές όλων των μεγεθών να γράφονται με τις μονάδες τους σε όλα τα στάδια των πράξεων.

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

19/6/2025