

Τμήμα Χημείας

Μάθημα: Φυσικοχημεία Ι

Εξέταση: Περίοδος Σεπτεμβρίου 2024-25 (19/9/2025)

1. Πόσο πάγο θερμοκρασίας $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ πρέπει να προσθέσουμε σε ένα ποτήρι που περιέχει 10 mol νερού θερμοκρασίας $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ώστε η θερμοκρασία του υγρού να γίνει $15\text{ }^{\circ}\text{C}$; Ποια είναι η ολική μεταβολή της εντροπίας του συστήματος; Δίνονται οι γραμμομοριακές θερμοχωρητικότητες υπό σταθερή πίεση πάγου $37\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ και υγρού $75\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ και η γραμμομοριακή ενθαλπία τήξεως νερού 6.0 kJ mol^{-1} .

Λύση:

Το σύστημα που έχουμε αποτελείται από δύο τμήματα: πάγο με μάζα n_1 , θερμοκρασία $T_1 = 263\text{ K}$ και υγρό με μάζα $n_2 = 10\text{ mol}$ και θερμοκρασία $T_2 = 303\text{ K}$. Η θερμική ισορροπία αποκαθίσταται όταν και τα δύο τμήματα φτάσουν στην τελική θερμοκρασία $T_3 = 288\text{ K}$ με μεταφορά θερμότητας από το ένα τμήμα στο άλλο υπό την σταθερή ατμοσφαιρική πίεση χωρίς αλληλεπίδραση με το περιβάλλον. Επομένως η ολική ενθαλπία του συστήματος διατηρείται σταθερή. Εκφράζουμε τις μεταβολές της ενθαλπίας κάθε τμήματος συναρτήσει των ανεξάρτητων μεταβλητών θερμοκρασία και πίεση:

$dH_1 = \left(\frac{\partial H_1}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H_1}{\partial P}\right)_T dP$. Λόγω σταθερής πίεσεως ο δεύτερος όρος μηδενίζεται, ενώ στον πρώτο η μερική παράγωγος είναι η θερμοχωρητικότητα του πάγου υπό σταθερή πίεση. Δηλαδή:

$$dH_1 = C_{P1}dT = n_1c_{P1}dT \Rightarrow \Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_3} dH_1 = \int_{T_1}^{T_3} n_1c_{P1}dT = n_1c_{P1}(T_3 - T_1)$$

Παρομοίως για το υγρό νερό:

$$dH_2 = C_{P2}dT = n_2c_{P2}dT \Rightarrow \Delta H_2 = n_2c_{P2}(T_3 - T_2)$$

Από την διατήρηση της ενθαλπίας έχουμε $\Delta H = 0 \Rightarrow \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0 \Rightarrow$

$$n_1c_{P1}(T_3 - T_1) + n_2c_{P2}(T_3 - T_2) = 0 \Rightarrow n_1 = -\frac{n_2c_{P2}(T_3 - T_2)}{c_{P1}(T_3 - T_1)} \Rightarrow$$
$$n_1 = -\frac{10\text{ mol} \times 75\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1} \times (288\text{ K} - 303\text{ K})}{37\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1} \times (288\text{ K} - 263\text{ K})} = -\frac{750 \times (-15)}{37 \times 25}\text{ mol} = \frac{450}{37}\text{ mol} = 12.2\text{ mol}$$

Με προσθήκη τόσο πάγου θα μειωθεί η θερμοκρασία του υγρού στους $15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Μόνο που έχουμε το παράδοξο ότι ο πάγος θα έχει κι αυτός θερμοκρασία $15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ξέρουμε όμως ότι ο πάγος λιώνει σε $T_f = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ πριν μπορέσει να αυξηθεί η θερμοκρασία του. Συνεπώς πρέπει να λάβουμε υπόψη μας την τήξη του πάγου και την θέρμανση του υγρού που προκύπτει από τον πάγο. Άρα η μεταβολή της ενθαλπίας του τμήματος που είναι αρχικά πάγος αποτελείται από τρεις όρους: $\Delta H_1 = \Delta H_{1\pi} + \Delta H_{1f} + \Delta H_{1u}$, όπου

$$\Delta H_{1\pi} = \int_{T_1}^{T_f} dH_{1\pi} = \int_{T_1}^{T_f} n_1c_{P1}dT = n_1c_{P1}(T_f - T_1), \Delta H_{1f} = n_1\Delta h_f \text{ και}$$

$$\Delta H_{1u} = \int_{T_f}^{T_3} dH_{1u} = \int_{T_f}^{T_3} n_1c_{P2}dT = n_1c_{P2}(T_3 - T_f), \text{ οπότε}$$

$$\Delta H_1 = n_1c_{P1}(T_f - T_1) + n_1\Delta h_f + n_1c_{P2}(T_3 - T_f) \text{ και τελικά } \Delta H = 0 \Rightarrow \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0 \Rightarrow$$

$$n_1c_{P1}(T_f - T_1) + n_1\Delta h_f + n_1c_{P2}(T_3 - T_f) + n_2c_{P2}(T_3 - T_2) = 0 \Rightarrow n_1 = -\frac{n_2c_{P2}(T_3 - T_2)}{c_{P1}(T_f - T_1) + \Delta h_f + c_{P2}(T_3 - T_f)} \Rightarrow$$

$$n_1 = -\frac{10\text{ mol} \times 75\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1} \times (288\text{ K} - 303\text{ K})}{37\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1} \times (273\text{ K} - 263\text{ K}) + 6010\text{ J mol}^{-1} + 75\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1} \times (288\text{ K} - 273\text{ K})} \Rightarrow$$

$$n_1 = -\frac{750 \times (-15)}{37 \times 10 + 6010 + 75 \times 15}\text{ mol} = \frac{11250}{370 + 6010 + 1125}\text{ mol} = \frac{11250}{7405}\text{ mol} = 1.52\text{ mol}$$

Χάρη στην (μεγάλη) γραμμομοριακή ενθαλπία τήξεως αρκεί μικρή ποσότητα πάγου για να κρυώσει ικανοποιητικά το αρχικά ζεστό νερό μέσα στο ποτήρι.

Για τους υπολογισμούς της μεταβολής της εντροπίας ακολουθούμε τα ίδια βήματα. Εκφράζουμε τις μεταβολές της εντροπίας πάλι συναρτήσει θερμοκρασίας και πιέσεως. $dS_1 = \left(\frac{\partial S_1}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S_1}{\partial P}\right)_T dP$. Ο δεύτερος όρος μηδενίζεται λόγω σταθερής πίεσεως και ο πρώτος υπολογίζεται πάλι μέσω της θερμοχωρητικότητας.

$$dS_{1\pi} = \frac{C_{P1}}{T} dT = \frac{n_1c_{P1}}{T} dT \Rightarrow \Delta S_{1\pi} = \int_{T_1}^{T_f} dS_{1\pi} = \int_{T_1}^{T_f} \frac{n_1c_{P1}}{T} dT = n_1c_{P1}(\ln T_f - \ln T_1) = n_1c_{P1} \ln \frac{T_f}{T_1},$$

$$\Delta S_{1f} = \frac{n_1\Delta h_f}{T_f} \text{ και } \Delta S_{1u} = \int_{T_f}^{T_3} dS_{1u} = \int_{T_f}^{T_3} \frac{n_1c_{P2}}{T} dT = n_1c_{P2} \ln \frac{T_3}{T_f}, \text{ ενώ}$$

$$\Delta S_2 = \int_{T_2}^{T_3} dS_2 = \int_{T_2}^{T_3} \frac{n_2c_{P2}}{T} dT = n_2c_{P2} \ln \frac{T_3}{T_2}, \text{ οπότε συνολικά:}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \Delta S_{1\pi} + \Delta S_{1f} + \Delta S_{1u} + \Delta S_2 = n_1 \left(c_{P1} \ln \frac{T_f}{T_1} + \frac{\Delta h_f}{T_f} + c_{P2} \ln \frac{T_3}{T_f} \right) + n_2c_{P2} \ln \frac{T_3}{T_2} \Rightarrow$$

$$\begin{aligned}\Delta S &= 1.52 \text{ mol} \times \left(37 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \times \ln \frac{273 \text{ K}}{263 \text{ K}} + \frac{6010 \text{ J mol}^{-1}}{273 \text{ K}} + 75 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \times \ln \frac{288 \text{ K}}{273 \text{ K}} \right) + 10 \text{ mol} \times \\ &75 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \times \ln \frac{288 \text{ K}}{303 \text{ K}} = \\ &= \left[1.52 \times \left(37 \times \ln 1.038 + \frac{6010}{273} + 75 \times \ln 1.055 \right) + 750 \times \ln 0.950 \right] \text{ J K}^{-1} = \\ &= [1.52 \times (37 \times 0.037 + 22.015 + 75 \times 0.053) + 750 \times (-0.051)] \text{ J K}^{-1} = \\ &= [1.52 \times (1.381 + 22.015 + 4.012) - 38.079] \text{ J K}^{-1} = [1.52 \times 27.407 - 38.079] \text{ J K}^{-1} = \\ &= [41.638 - 38.079] \text{ J K}^{-1} = 3.56 \text{ J K}^{-1}\end{aligned}$$

2. Δοχείο όγκου 0.1 m^3 με θερμοκρασία 373.15 K και πίεση 1 atm περιέχει $100 \text{ g H}_2\text{O}$. Πόσο υγρό νερό περιέχει το δοχείο;

Λύση:

Η θερμοκρασία του συστήματος είναι το κανονικό σημείο ζέσεως του νερού, δηλ. η θερμοκρασία στην οποία η τάση ατμών του νερού είναι 1 atm . Επομένως μέσα στο δοχείο μπορούν να συνυπάρχουν οι δύο φάσεις του νερού σε ισορροπία. Για να έχει το αέριο (δηλ. ο ατμός) τόση πίεση, πρέπει το δοχείο να περιέχει τουλάχιστον τον ακόλουθο αριθμό γραμμομορίων.

$$n_g = \frac{PV}{RT} \Rightarrow n_g = \frac{101325 \text{ Pa} \times 0.1 \text{ m}^3}{8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1} \times 373.15 \text{ K}} = 3.266 \text{ mol}$$

Εφόσον στο δοχείο υπάρχει μεγαλύτερη ποσότητα νερού, το υπόλοιπο θα είναι σε υγρή μορφή.

Άρα, σε πρώτη προσέγγιση, η ποσότητα του υγρού είναι

$$n_l = n - n_g = \frac{m}{M} - n_g = \frac{100 \text{ g}}{18.015 \text{ g mol}^{-1}} - 3.27 \text{ mol} = 2.29 \text{ mol} \text{ ή}$$

$m_l = m - m_g = m - n_g M = 100 \text{ g} - 3.27 \text{ mol} \times 18.015 \text{ g mol}^{-1} = 41.2 \text{ g}$. Αυτή η ποσότητα του υγρού μειώνει τον διαθέσιμο όγκο του αερίου κατά $V_l = \frac{m_l}{\rho} = \frac{41.2 \text{ g}}{1 \text{ g cm}^{-3}} = 0.000041 \text{ m}^3$. Ο όγκος τον οποίο καταλαμβάνει το υγρό είναι αμελητέος σε σχέση με τον όγκο του δοχείου και του αερίου, άρα η αρχική απάντηση έχει επαρκή ακρίβεια.

Πιο συστηματικά, το πρόβλημα λύνεται με υπολογισμό των μαζών και των όγκων στο τελικό σύστημα:

$$m = m_g + m_l \Rightarrow m_g = m - m_l \text{ και } V = V_g + V_l = \frac{n_g RT}{P} + \frac{m_l}{\rho} = \frac{m_g RT}{MP} + \frac{m_l}{\rho} = \frac{(m - m_l)RT}{MP} + \frac{m_l}{\rho} \Rightarrow$$

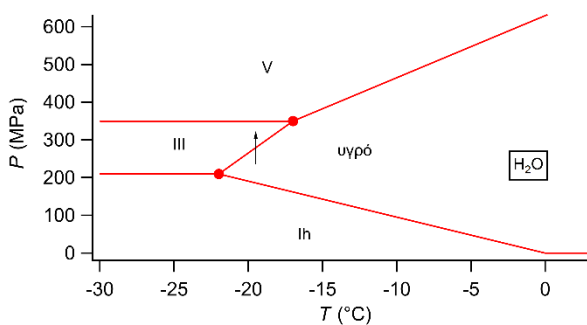
$$V = \frac{(m - m_l)RT}{MP} + \frac{m_l}{\rho} \Rightarrow m_l = \frac{\frac{mRT}{MP} - V}{\frac{RT}{MP} - \frac{1}{\rho}} = \rho \frac{mRT - MPV}{\rho RT - MP} =$$

$$\begin{aligned}&= 1 \text{ g cm}^{-3} \times \frac{100 \text{ g} \times 8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1} \times 373.15 \text{ K} - 18.015 \text{ g mol}^{-1} \times 101325 \text{ Pa} \times 0.1 \text{ m}^3}{1 \text{ g cm}^{-3} \times 8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1} \times 373.15 \text{ K} - 18.015 \text{ g mol}^{-1} \times 101325 \text{ Pa}} = \\ &= 1 \text{ g cm}^{-3} \times \frac{100 \times 8.31446 \times 373.15 - 18.015 \times 101325 \times 0.1}{10^6 \times 8.31446 \times 373.15 - 18.015 \times 101325} \text{ m}^3 = 10^6 \text{ g} \times \frac{310254 - 182537}{3.10254 \times 10^9 - 1825370} = \\ &= 10^6 \text{ g} \times \frac{127717}{3100715} = 41.2 \text{ g}\end{aligned}$$

Το αποτέλεσμα είναι το ίδιο γεγονός που επιβεβαιώνει πάλι ότι ο όγκος του υγρού είναι αμελητέος σε σύγκριση με του ατμού.

3. Δίνονται οι συντεταγμένες 2 τριπλών σημείων του νερού (τα λατινικά αριθμητικά δηλώνουν στερεές φάσεις): I-III-liq: -21.99°C και 209.9 MPa , III-V-liq: -16.99°C και 350.1 MPa . Να σχεδιάσετε διάγραμμα φάσεων με αυτές οι πληροφορίες. Η υγρή φάση έχει μεγαλύτερη ή μικρότερη πυκνότητα από την στερεή φάση III;

Λύση:

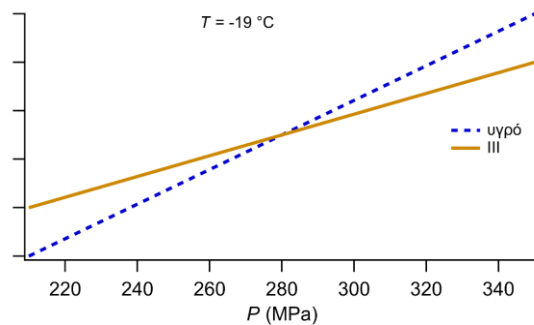


Οι δύο κουκκίδες δηλώνουν τα τριπλά σημεία που δόθηκαν. Οι καμπύλες ισορροπίας μεταξύ των φάσεων I και III ή III και V ή I και υγρής ή V και υγρής είναι σωστά σχεδιασμένες σύμφωνα με την βιβλιογραφία, αλλά η ακριβής θέση τους δεν επηρεάζει καθόλου την απάντηση στο ερώτημα.

Κατά την ισόθερμη συμπίεση του υγρού σε θερμοκρασία στην περιοχή των -19°C θα προκαλέσει μετατροπή του σε στερεή φάση III. Η σύντομη απάντηση μπορεί να βασιστεί στην αρχή Le Chatelier-

Van't Hoff. Η αύξηση της πίεσης οδηγεί σε φάση με μικρότερο όγκο, άρα με μεγαλύτερη πυκνότητα. Επομένως η φάση III έχει μεγαλύτερη πυκνότητα από την υγρή.

Πιο αναλυτικά μπορεί κανείς να σχεδιάσει την εξάρτηση του χημικού δυναμικού συναρτήσει πίεσως υπό σταθερή θερμοκρασία για κάθε μία από τις εμπλεκόμενες φάσεις. Οι κλίσεις των καμπυλών αυτών είναι θετικές και ανάλογες των όγκων, δηλ. αντιστρόφως ανάλογες των πυκνοτήτων. Σε πιέσεις χαμηλότερες από την πίεση ισορροπίας των δύο φάσεων, μικρότερο χημικό δυναμικό (δηλ. ευσταθέστερη) έχει η φάση με τον μεγαλύτερο όγκο (δηλ. μικρότερη πυκνότητα), ενώ σε μεγαλύτερες πιέσεις ευσταθέστερη είναι η φάση με την μεγαλύτερη πυκνότητα. Οπότε συμπεραίνουμε ότι η υγρή φάση έχει μικρότερη πυκνότητα από την ΙΙΙ.



4. Η τάση ατμών του νερού στους 20 °C είναι 2.3388 kPa και στους 30 °C 4.2455 kPa. Πόση θερμότητα πρέπει να προσλάβει ποσότητα 5 mol H₂O θερμοκρασίας 25 °C ώστε να εξατμισθεί;

Λύση:

Από την εξίσωση Clausius-Clapeyron υπολογίζεται η γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως και μέσω του ολικού αριθμού γραμμομορίων υπολογίζεται η ζητούμενη θερμότητα.

$$\frac{d \ln P}{dT^{-1}} = -\frac{\Delta h_f}{R} \Rightarrow \Delta h_f = -R \frac{d \ln P}{dT^{-1}} \approx -R \frac{\Delta \ln P}{\Delta T^{-1}} = -R \frac{\ln \frac{P_2}{P_1}}{T_2^{-1} - T_1^{-1}} \Rightarrow$$

$$\Delta h_f = -8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times \frac{\ln \frac{4.2455 \text{ kPa}}{2.3388 \text{ kPa}}}{[(30+273)\text{K}]^{-1} - [(20+273)\text{K}]^{-1}} =$$

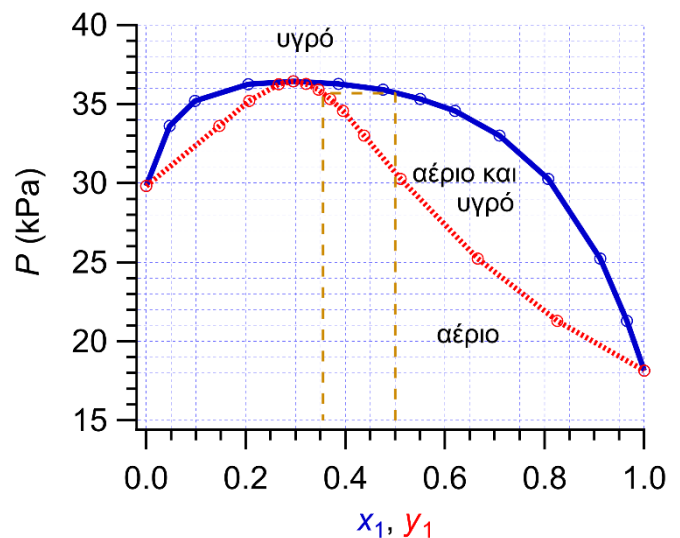
$$= -8.31446 \text{ J mol}^{-1} \times \frac{\ln 1.819}{303^{-1} - 293^{-1}} = -8.31446 \text{ J mol}^{-1} \times \frac{0.5985}{0.003300 - 0.003413} = \frac{-4.9758}{-0.0001126} \text{ J mol}^{-1} =$$

$$= 44.18 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f = n \Delta h_f = 5 \text{ mol} \times 44.18 \text{ kJ mol}^{-1} = 221 \text{ kJ}$$

5. 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 της καθαρής προπανόλης; γ) Ποια είναι η τάση ατμών όταν αυτοί είναι σε ισορροπία με υγρό και η υγρή φάση περιέχει ίσο αριθμό γραμμομορίων και των δύο συστατικών;

x_1	y_1	P (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



δ) Ποια είναι η σύσταση του ατμού σε αυτή την ισορροπία;

[I. Brown, W. Fock and F. Smith, *Aust. J. Chem.* **9**, 364-372 (1956) DOI: 10.1071/CH9560364]

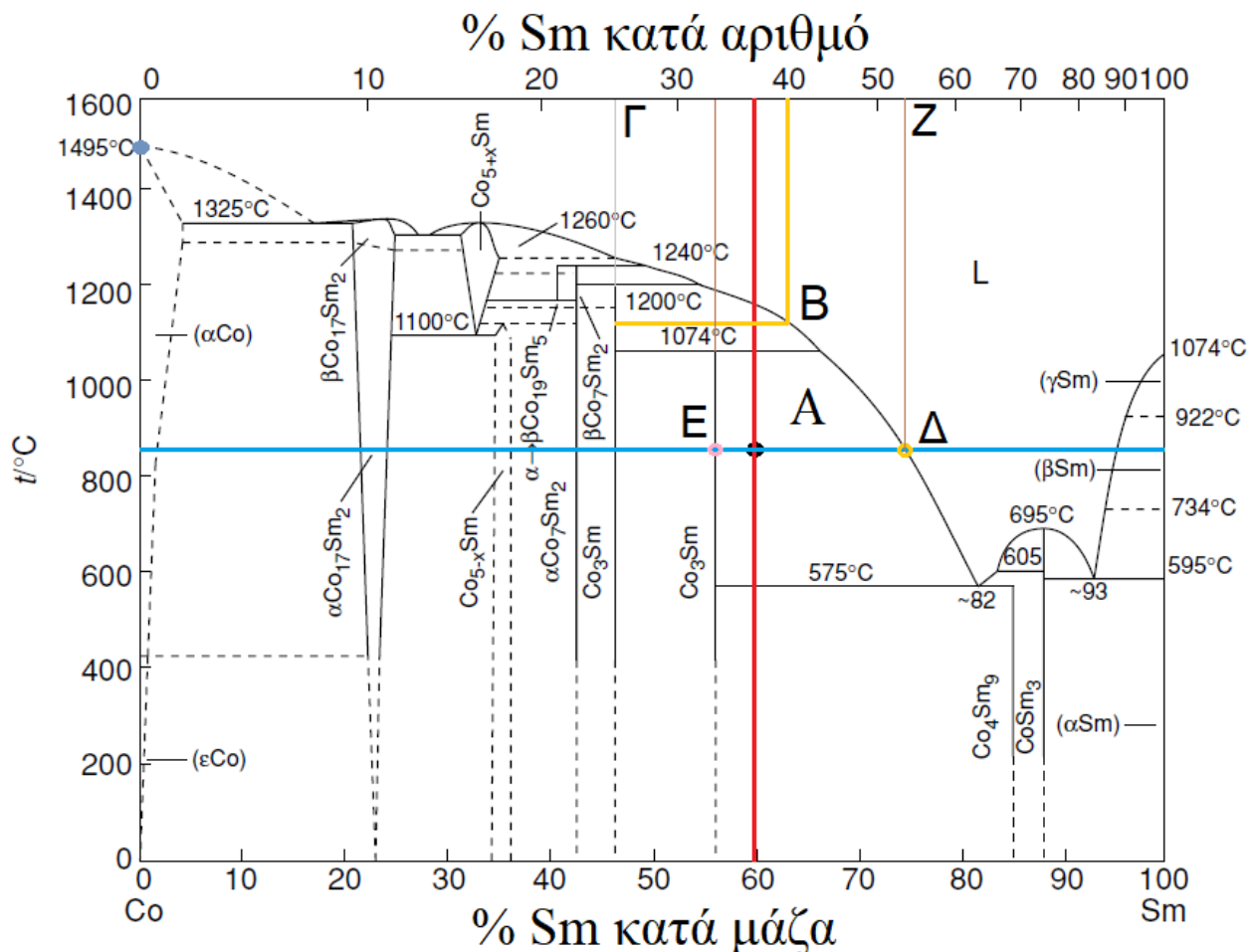
Λύση:

β) Η προπανόλη-2 είναι το συστατικό 1 και το διάγραμμα έχει στον οριζόντιο άξονα τιμές γραμμομοριακού κλάσματος του συστατικού 1, δηλ. της προπανόλης. Καθαρή προπανόλη είναι εκεί όπου $x_1 = y_1 = 1$. Από τον πίνακα διαβάζουμε $P_1^* = 18.138 \text{ kPa}$.

γ) $P(x_1 = 0.5) = 35.7 \text{ kPa}$

δ) $y_1(P = 35.7 \text{ kPa}) = 0.355$

6. Δίνεται το διάγραμμα σημείων τήξεως κραμάτων κοβαλτίου και σαμαρίου. Πιο είναι το κανονικό σημείο τήξεως του Co; Σε ποια θερμοκρασία αρχίζει να πήζει κράμα με γραμμομοριακό κλάσμα 40% Sm; Τι στερεό σχηματίζεται; Πώς περιγράφεται το σύστημα στο σημείο A;



Το σημείο τήξεως του κοβαλτίου φαίνεται στην καμπύλη ισορροπίας στερεού-υγρού για μίγμα που δεν περιέχει σαμάριο, δηλ. πάνω στον αριστερό άξονα, οπότε η τιμή του είναι 1495 °C.

Η καμπύλη ψύξεως τήγματος με $x_{\text{Sm}} = 0.4$ συναντά την καμπύλη ισορροπίας στο σημείο B, σε θερμοκρασία 1120 °C. Το στερεό που σχηματίζεται έχει γραμμομοριακό κλάσμα $x_{\text{Sm}} = 0.25$, όπως φαίνεται στο σημείο Γ. Άρα έχει χημικό τύπο Co_3Sm .

Το σημείο Α έχει συντεταγμένες $x_{\text{Sm}} = 0.38$ και $T = 850$ °C και βρίσκεται σε περιοχή συνυπάρξεως υγρής και στερεής φάσεως. Η μία έχει σύσταση που αντιστοιχεί στο σημείο Δ με $x_{\text{Sm}} = 0.53$ και η άλλη στο σημείο Ε με $x_{\text{Sm}} = 0.33$. Άρα η στερεή φάση αποτελείται από την ένωση Co_2Sm (παρόλο που λόγω τυπογραφικού λάθους το διάγραμμα γράφει Co_3Sm). Από τον κανόνα του μοχλού μπορούμε να εκτιμήσουμε τις σχετικές ποσότητες των δύο φάσεων σε ισορροπία. $(x_{\Delta} - x_A)n_l = (x_A - x_E)n_s \Rightarrow \frac{n_l}{n_s} = \frac{x_A - x_E}{x_{\Delta} - x_A} = \frac{0.38 - 0.33}{0.52 - 0.38} = \frac{0.05}{0.15} = \frac{1}{3}$, δηλ. υπάρχει τριπλάσια ποσότητα στερεού απ' ό,τι υγρού.

Χρήσιμες σχέσεις:

$R = 8.314462618 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $c = 299792458 \text{ m s}^{-1}$, $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} = 760 \text{ torr}$, $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$, $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2}$, $1 \text{ J} = 1 \text{ N m}$, $1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3$, $g = 9.8 \text{ m s}^{-2}$.

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.

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

20/9/2025