

Τμήμα Χημείας

Μάθημα: Φυσικοχημεία Ι

Εξέταση: Περίοδος Ιανουαρίου 2025-26 (26/1/2026)

1. Σημειώστε με τα γράμματα K, N ή T (δίπλα σε κάθε όρο) ποια από τα ακόλουθα μεγέθη είναι εκτατικά (K), ποια εντατικά (N) και ποια τίποτα από τα δύο (T): όγκος (K), εντροπία (K), θερμοκρασία (N), πυκνότητα (N), γραμμομοριακό κλάσμα (N), χημικό δυναμικό (N), επιφανειακή τάση (N), σημείο ζέσεως (N), τάση ατμών (N), θερμοχωρητικότητα (K).
2. Ένα αέριο υποβάλλεται σε αντιστρεπτή συμπίεση από όγκο V_1 σε όγκο V_2 υπό την συνθήκη $P V^a = K$, όπου a και K γνωστές σταθερές με $a > 1$. Να υπολογίσετε το έργο που προκύπτει από την διεργασία.

Λύση:

Όταν ένα αέριο παράγει έργο λόγω μεταβολής όγκου, αυτό υπολογίζεται από την έκφραση $dW = -PdV \Rightarrow$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} dW = - \int_{V_1}^{V_2} PdV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{K}{V^a} dV = - \int_{V_1}^{V_2} K V^{-a} dV = - \frac{K}{1-a} (V_2^{1-a} - V_1^{1-a})$$

3. Ένα σώμα με αρχική θερμοκρασία 15°C , θερμοχωρητικότητα στερεού υπό σταθερή πίεση $C_P(s) = 200 \text{ J/K}$ και υγρού $C_P(l) = 300 \text{ J/K}$, σημείο τήξεως 57°C και ενθαλπία τήξεως 2500 J , τοποθετείται σε λουτρό θερμοκρασίας 40°C . α) Ποια είναι η τελική κατάσταση του συστήματος; β) Ποιο είναι το πρόσημο της μεταβολής της εντροπίας του σώματος χωρίς να εκτελέσετε πράξεις και ποια είναι η τιμή της όταν τις εκτελέσετε αναλυτικά; γ) Ποια είναι η μεταβολή της εντροπίας του σύνθετου συστήματος σώματος και λουτρού;

Λύση:

α) Το σύνθετο σύστημα που αποτελείται από το σώμα και το λουτρό είναι θερμικά απομονωμένο από το περιβάλλον υπό σταθερή πίεση, άρα η συνολική ενθαλπία του παραμένει σταθερή. Επιπλέον το λουτρό λειτουργεί ως δεξαμενή θερμότητας, συνεπώς η θερμοκρασία του σύνθετου συστήματος μετά την αποκατάσταση της θερμικής ισορροπίας θα είναι η θερμοκρασία του λουτρού, δηλ. 40°C . Εφόσον αυτή είναι μικρότερη από το σημείο τήξεως του σώματος, δεν θα παρατηρηθεί αλλαγή φάσεως.

β) Η μεταβολή της ενθαλπίας του σώματος εκφράζεται συναρτήσει των ανεξάρτητων μεταβλητών πίεση και θερμοκρασία και υπολογίζεται ως εξής.

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP = C_P dT \Rightarrow \Delta H_\Sigma = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT = C_P(T_2 - T_1) \Rightarrow$$
$$\Delta H_\Sigma = 200 \text{ J K}^{-1} \times [(40 + 273.15)\text{K} - (15 + 273.15)\text{K}] = 200 \times 25 \text{ J} = 5000 \text{ J}$$

$$\Delta H = \Delta H_\Sigma + \Delta H_\Lambda = 0 \Rightarrow \Delta H_\Lambda = -\Delta H_\Sigma = -5000 \text{ J}$$

Ο ορισμός της εντροπίας είναι $dS = \frac{dq_{rev}}{T}$. Εφόσον το σώμα προσλαμβάνει θερμότητα για να αυξηθεί η θερμοκρασία του, η μεταβολή της εντροπίας του πρέπει να είναι θετική.

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP = \frac{C_P}{T} dT \Rightarrow \Delta S_\Sigma = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT = C_P(\ln T_2 - \ln T_1) = C_P \ln \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow$$
$$\Delta S_\Sigma = 200 \text{ J K}^{-1} \times \ln \frac{(40 + 273.15)\text{K}}{(15 + 273.15)\text{K}} = 200 \text{ J K}^{-1} \times \ln \frac{313.15}{288.15} = 200 \text{ J K}^{-1} \times \ln(1.0887) =$$
$$= 200 \text{ J K}^{-1} \times 0.0832 = 16.6402 \text{ J K}^{-1}$$

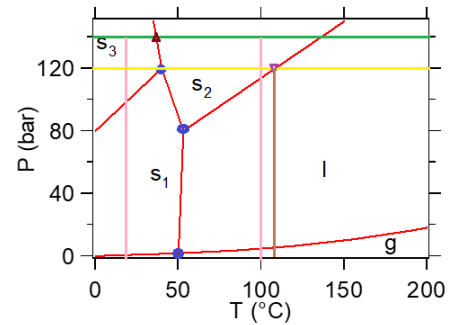
Η θερμοκρασία του λουτρού δεν αλλάζει, άρα βάσει του ορισμού $dS_\Lambda = \frac{dq_{rev}}{T_2} \Rightarrow \Delta S_\Lambda = \frac{q_{rev}}{T_2} = \frac{\Delta H_\Lambda}{T_2} \Rightarrow$

$$\Delta S_\Lambda = \frac{-5000 \text{ J}}{313.15 \text{ K}} = -15.9668 \text{ J K}^{-1}$$

Άρα, η ολική μεταβολή της εντροπίας είναι

$$\Delta S = \Delta S_\Sigma + \Delta S_\Lambda = 16.6402 \text{ J K}^{-1} - 15.9668 \text{ J K}^{-1} = 0.673 \text{ J K}^{-1}$$

4. Δίνεται το διάγραμμα φάσεων της ενώσεως A όπου φαίνονται οι στερεές φάσεις s_1 , s_2 και s_3 , η υγρή φάση I και η αέρια φάση g.
- α) Πόσα τριπλά σημεία εμφανίζονται σε θερμοκρασίες μικρότερες από 100°C ;
- β) Πόσες και ποιες αλλαγές φάσεως παρατηρούνται κατά την ισοβαρή ψύξη από θερμοκρασία 100°C σε 20°C υπό 140 bar ;
- γ) Σε ποια θερμοκρασία μπορούν να συνυπάρχουν σε ισορροπία η στερεή φάση s_2 και η υγρή φάση υπό πίεση 120 bar ;



Λύση:

- α) 3 τριπλά σημεία σημειωμένα με μικρούς μπλε κύκλους.
- β) Μία αλλαγή φάσεως από s_2 σε s_1 σε θερμοκρασία περίπου 40°C . Η πορεία σημειώνεται με την πράσινη γραμμή μεταξύ των θερμοκρασιών 20 και 100°C και η αλλαγή φάσεως με καφέ τρίγωνο.
- γ) Η ισοβαρής των 120 bar (κίτρινη γραμμή) διασταυρώνει την καμπύλη συνυπάρξεως (ισορροπίας) της υγρής φάσεως και της φάσεως s_2 στο μοβ ανεστραμμένο τρίγωνο σε θερμοκρασία περίπου 107°C .
5. Η τάση ατμών του υγρού υδροκυανίου δίνεται από τη σχέση $\log \frac{P}{P_0} = A - \frac{B}{T}$, όπου $A = 4.8168$, $B = 1438.4\text{ K}$, $260\text{ K} < T < 300\text{ K}$. Να υπολογισθούν το κανονικό σημείο ζέσεως και η γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως του HCN.

Λύση:

Στο κανονικό σημείο ζέσεως η τάση ατμών είναι μία ατμόσφαιρα, δηλ. $P = 1.01325\text{ bar}$. Λύνουμε την έκφραση της τάσεως ατμών ως προς θερμοκρασία.

$$\log \frac{P}{P_0} = A - \frac{B}{T} \Rightarrow \frac{B}{T} = A - \log \frac{P}{P_0} \Rightarrow T = \frac{B}{A - \log \frac{P}{P_0}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow T = \frac{1438.4\text{ K}}{4.8168 - \log \frac{1.01\text{ bar}}{1\text{ bar}}} = \frac{1438.4\text{ K}}{4.8168 - 0.0057} = \frac{1438.4\text{ K}}{4.8111} = 299\text{ K}$$

Χρησιμοποιούμε την εξίσωση Clausius – Clapeyron:

$$\frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} = - \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \Rightarrow \Delta H_{\text{vap}} = -R \frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} = -R \ln(10)(-B) = \ln(10)RB$$

όπου χρησιμοποιήθηκε η σχέση $\ln(x) = \log(x)\ln(10)$

$$\Rightarrow \Delta H_{\text{vap}} = 2.3026 \times 8.314\text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1} \times 1438.4\text{ K} = 27.5\text{ kJ mol}^{-1}$$

6. Οι ουσίες 1 και 2 σχηματίζουν ιδανικό υγρό μίγμα σε θερμοκρασία 52°C με ολική πίεση ατμών 120 kPa , όταν η σύσταση της υγρής φάσεως είναι $x_1 = 0.6$ και της αέριας φάσεως $y_1 = 0.8$. Να υπολογισθούν οι τάσεις ατμών των καθαρών συστατικών 1 και 2 σε 52°C .

Λύση:

Χρησιμοποιούμε τον νόμο του Raoult ο οποίος συνδέει την τάση ατμών P_i συστατικού i στην αέρια φάση με την περιεκτικότητα (γραμμομοριακό κλάσμα x_i) της υγρής φάσεως σε αυτό το συστατικό.

$$P_1 = P_1^* x_1 \Rightarrow P_1^* = \frac{P_1}{x_1}$$

Το γραμμομοριακό κλάσμα στην αέρια φάση ισούται με τον λόγο της μερικής πίεσεως ενός συστατικού προς την ολική πίεση: $y_1 = \frac{P_1}{P} \Rightarrow P_1 = P y_1$. Αντικαθιστούμε στην προηγούμενη σχέση και έχουμε:

$$P_1^* = \frac{P y_1}{x_1} \Rightarrow P_1^* = \frac{120\text{ kPa} \times 0.8}{0.6} = 160\text{ kPa}$$

$$\text{Παρομοίως για το συστατικό 2: } P_2^* = \frac{P y_2}{x_2} = \frac{P(1-y_1)}{(1-x_1)} \Rightarrow P_2^* = \frac{120\text{ kPa} \times (1-0.8)}{(1-0.6)} = \frac{120\text{ kPa} \times 0.2}{0.4} = 60\text{ kPa}$$

Χρήσιμες σχέσεις: $R = 8.31447\text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $1\text{ atm} = 101\text{ kPa} = 1.01\text{ bar} = 760\text{ torr}$, $1\text{ Pa} = 1\text{ N m}^{-2}$.

Ατομικές μάζες σε g/mol : H: 1.00794, C: 12.0107, N: 14.00674, O: 15.9994, Na: 22.98977, Mg: 24.305, S: 32.066, Cl: 35.453, K: 39.0983, Ca: 40.08, Cr: 51.9961, Cu: 63.546, Br: 79.904, Rb: 85.4678, Ag: 107.8682