

Τμήμα Χημείας

Μάθημα: Φυσικοχημεία Ι

Εξέταση: Περίοδος Ιουνίου 2025-26 (24/6/2026)

1. Δίνεται η καταστατική εξίσωση van der Waals $\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$, όπου a, b κατάλληλες σταθερές. Να ελέγξετε αν η εσωτερική ενέργεια ενός τέτοιου συστήματος εξαρτάται μόνο από την θερμοκρασία ή από την θερμοκρασία και τον όγκο.

Λύση:

Πρέπει να διαπιστώσουμε τι τιμή έχει η $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$, δηλ. αν είναι ακριβώς 0, όπως στα ιδανικά αέρια, ή όχι.

Η θεμελιώδης εξίσωση για την εσωτερική ενέργεια είναι $dU = TdS - PdV$.

Εκφράζουμε την εντροπία συναρτήσει θερμοκρασίας και όγκου.

$S = S(T, V) \Rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$ και αντικαθιστούμε στην θεμελιώδη:

$$dU = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \right] - PdV = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P \right] dV$$

Συγκρίνοντας με την

$$U = U(T, V) \Rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \text{ προκύπτει ότι } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

όπου χρησιμοποιήσαμε την σχέση Maxwell η οποία προκύπτει από την εφαρμογή του κριτηρίου Euler στην θεμελιώδη εξίσωση της ενέργειας Helmholtz $dF = -SdT - PdV \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2} \text{ και } \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2}\right)\right)_V = \frac{nR}{V-nb}, \text{ οπότε}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \frac{nR}{V-nb} - \left(\frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2}\right) = \frac{an^2}{V^2} \neq 0$$

2. Τι θερμοκρασία πρέπει να έχει 1 mol πάγου τον οποίο θα προσθέσουμε σε ένα ποτήρι που περιέχει 10 mol νερού θερμοκρασίας 30 °C ώστε η θερμοκρασία του υγρού να γίνει 15 °C; Ποια είναι η ολική μεταβολή της εντροπίας του συστήματος; Δίνονται οι γραμμομοριακές θερμοχωρητικότητες υπό σταθερή πίεση πάγου 37 J mol⁻¹ K⁻¹ και υγρού 75 J mol⁻¹ K⁻¹ και η γραμμομοριακή ενθαλπία τήξεως νερού 6.0 kJ mol⁻¹.

Λύση:

Θεωρούμε ότι σύνθετο σύστημα που αποτελείται από τον πάγο και το υγρό νερό είναι θερμικά μονωμένο από το περιβάλλον και υπό σταθερή πίεση. Μπορεί να ανταλλάξει έργο με το περιβάλλον λόγω μεταβολής όγκου, αλλά όχι θερμότητα. Η μεταβολή της ολικής ενθαλπίας του είναι

$$\Delta H = \Delta(U + PV) = \Delta U + \Delta(PV) = q + w + P\Delta V = 0 - P\Delta V + P\Delta V = 0$$

Κατά την αποκατάσταση της θερμικής ισορροπίας τα επιμέρους συστήματα αλλάζουν κατάσταση, άρα υφίστανται μεταβολή ενθαλπίας $0 = \Delta H = \Delta H_{\pi} + \Delta H_{\nu}$

Για το κάθε σώμα εκφράζουμε την ενθαλπία ως συνάρτηση θερμοκρασίας και πίεσεως:

$$H = H(T, P) \Rightarrow dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \text{ και λόγω σταθερής πίεσεως έχουμε } dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT = C_P dT.$$

Για αλλαγές φάσεως (τήξη ή πήξη) όπου δεν μεταβάλλεται η θερμοκρασία $\Delta H = n\Delta h_f$, όπου Δh_f είναι η γραμμομοριακή ενθαλπία τήξεως και n ο αριθμός των γραμμομορίων που λιώνουν. Αν πήξουν, το n θα είναι αρνητικό.

Η μεταβολή της ενθαλπίας του νερού που είναι αρχικά πάγος υπολογίζεται σε 3 στάδια: θέρμανση του πάγου από την άγνωστη αρχική θερμοκρασία μέχρι το σημείο τήξεως, τήξη όλου του πάγου, θέρμανση μέχρι την τελική θερμοκρασία.

$$\Delta H_{\pi} = \Delta H_{\pi}(T_{\pi} \rightarrow T_f) + \Delta H_f + \Delta H_{\pi}(T_f \rightarrow T_3) = \int_{T_{\pi}}^{T_f} dH_{\pi} + n_{\pi} \Delta h_f + \int_{T_f}^{T_3} dH_{l\pi} =$$

$$= \int_{T_{\pi}}^{T_f} C_{Ps} dT + n_{\pi} \Delta h_f + \int_{T_f}^{T_3} C_{Pl} dT = n_{\pi} C_{Ps} (T_f - T_{\pi}) + n_{\pi} \Delta h_f + n_{\pi} C_{Pl} (T_3 - T_f)$$

Η μεταβολή της ενθαλπίας του αρχικά θερμού νερού περιγράφεται σε ένα στάδιο με ψύξη από την αρχική θερμοκρασία μέχρι την τελική κοινή θερμοκρασία.

$$\Delta H_v = \Delta H_v(T_2 \rightarrow T_3) = \int_{T_2}^{T_3} dH_v = n_v C_{Pl} (T_3 - T_2)$$

Συνδυάζοντας τις σχέσεις έχουμε:

$$n_{\pi} C_{Ps} (T_f - T_{\pi}) + n_{\pi} \Delta h_f + n_{\pi} C_{Pl} (T_3 - T_f) + n_v C_{Pl} (T_3 - T_2) = 0 \Rightarrow$$

$$n_{\pi} C_{Ps} T_{\pi} = n_{\pi} C_{Ps} T_f + n_{\pi} \Delta h_f + n_{\pi} C_{Pl} (T_3 - T_f) + n_v C_{Pl} (T_3 - T_2) \Rightarrow$$

$$T_{\pi} = T_f + \frac{\Delta h_f + C_{Pl} (T_3 - T_f)}{C_{Ps}} + \frac{n_v C_{Pl}}{n_{\pi} C_{Ps}} (T_3 - T_2) =$$

$$= 273.15 \text{ K} + \frac{6000 \text{ J mol}^{-1} + 75 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (15 - 0) \text{ K}}{37 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} + \frac{10 \text{ mol}}{1 \text{ mol}} \times \frac{75 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{37 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \times (15 - 30) \text{ K} =$$

$$T_{\pi} = 273.15 \text{ K} + \frac{6000 + 75 \times 15}{37} \text{ K} + 10 \times \frac{75}{37} \times (-15) \text{ K} = 273.15 \text{ K} + \frac{7125}{37} \text{ K} - 150 \times \frac{75}{37} \text{ K} =$$

$$= 273.15 \text{ K} + 192.57 \text{ K} - 304.05 \text{ K} = 273.15 \text{ K} - 111.49 \text{ K} = 162 \text{ K} = -111^{\circ} \text{C}$$

Για το κάθε σώμα εκφράζουμε την εντροπία ως συνάρτηση θερμοκρασίας και πίεσεως:

$$S = S(T, P) \Rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP \text{ και λόγω σταθερής πίεσεως έχουμε } dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT = \frac{C_P}{T} dT.$$

$$\text{Για την τήξη όπου δεν μεταβάλλεται η θερμοκρασία } \Delta S = \frac{\Delta H}{T_f} = \frac{n \Delta h_f}{T_f}.$$

$$\text{Συνολικά έχουμε } \Delta S = \Delta S_{\pi} + \Delta S_v$$

$$\Delta S_{\pi} = \Delta S_{\pi}(T_{\pi} \rightarrow T_f) + \Delta S_f + \Delta S_{\pi}(T_f \rightarrow T_3) = \int_{T_{\pi}}^{T_f} dS_{\pi} + \frac{n_{\pi} \Delta h_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_3} dS_{l\pi} =$$

$$= \int_{T_{\pi}}^{T_f} \frac{C_{Ps}}{T} dT + \frac{n_{\pi} \Delta h_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_3} \frac{C_{Pl}}{T} dT = n_{\pi} \left[C_{Ps} (\ln T_f - \ln T_{\pi}) + \frac{\Delta h_f}{T_f} + C_{Pl} (\ln T_3 - \ln T_f) \right] \Rightarrow$$

$$\Delta S_{\pi} = 1 \text{ mol} \times \left[37 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times \ln \frac{273.15 \text{ K}}{162 \text{ K}} + \frac{6000 \text{ J mol}^{-1}}{273.15 \text{ K}} + 75 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times \ln \frac{288.15 \text{ K}}{273.15 \text{ K}} \right] =$$

$$\Delta S_{\pi} = (37 \times 0.5245 + 21.966 + 75 \times 0.0535) \text{ J K}^{-1} = (19.407 + 21.966 + 4.0095) \text{ J K}^{-1} = 45.382 \text{ J K}^{-1} \text{ και}$$

$$\Delta S_v = \Delta S_v(T_2 \rightarrow T_3) = \int_{T_2}^{T_3} dS_l = n_v C_{Pl} (\ln T_3 - \ln T_2) = 10 \text{ mol} \times 75 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times \ln \frac{288.15 \text{ K}}{303.15 \text{ K}} =$$

$$= -750 \times 0.0507 \text{ J K}^{-1} = -38.06 \text{ J K}^{-1} \text{ οπότε:}$$

$$\Delta S = 45.382 \text{ J K}^{-1} - 38.06 \text{ J K}^{-1} = 7.32 \text{ J K}^{-1}$$

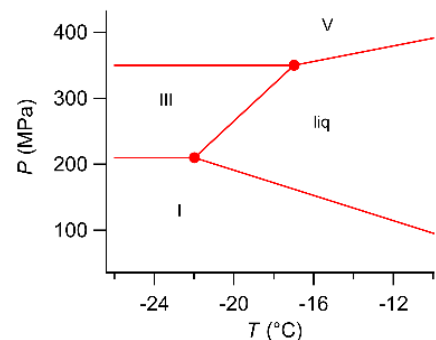
3. Δίνονται οι συντεταγμένες 2 τριπλών σημείων του νερού (τα λατινικά αριθμητικά δηλώνουν στερεές φάσεις): I-III-liq: -21.99°C και 209.9 MPa , III-V-liq: -16.99°C και 350.1 MPa . Να σχεδιάσετε διάγραμμα φάσεων με αυτές οι πληροφορίες. Η υγρή φάση έχει μεγαλύτερη ή μικρότερη πυκνότητα από την στερεή φάση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

Λύση:

Τα δύο τριπλά σημεία που δίνονται έχουν κοινές τις φάσεις στερεή III και υγρή. Η καμπύλη που τα συνδέει έχει κλίση

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{350.1 \text{ MPa} - 209.9 \text{ MPa}}{(273.15 - 16.99) \text{ K} - (273.15 - 21.99) \text{ K}} = \frac{140.2 \text{ MPa}}{5 \text{ K}} > 0.$$

Γνωρίζουμε από την εξίσωση Clapeyron ότι η κλίση της καμπύλης ισορροπίας δύο φάσεων έχει κλίση: $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h_{III \rightarrow I}}{T \Delta v_{III \rightarrow I}}$.



Η ενθαλπία τήξεως είναι πάντα θετική και καμπύλη έχει θετική κλίση, άρα η μεταβολή του γραμμομοριακού όγκου κατά την τήξη του πάγου III είναι επίσης θετική.

$$\Delta\eta\lambda. \Delta v_{III \rightarrow I} = v_I - v_{III} > 0 \Rightarrow v_I > v_{III} \Rightarrow \frac{M}{\rho_I} > \frac{M}{\rho_{III}} \Rightarrow \rho_{III} > \rho_I.$$

Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουμε αν εξετάσουμε μια ισόθερμη μεταβολή που διασταυρώνει την καμπύλη ισορροπίας των δύο φάσεων. Με αύξηση της πίεσως περνούμε από την υγρή φάση, η οποία είναι ευσταθής σε χαμηλή πίεση, στην στερεή φάση III, που είναι ευσταθής σε υψηλότερες πιέσεις. Με βάση την αρχή Le Chatelier – Van't Hoff κατά την αύξηση της πίεσως το σύστημα περνά σε κατάσταση με μικρότερο όγκο, άρα το υγρό έχει μεγαλύτερο όγκο, επομένως έχει μικρότερη πυκνότητα.

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:

Χρησιμοποιούμε την εξίσωση Clausius – Clapeyron για να βρούμε την γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως.

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

$$\Delta h_{vap} = -8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times \frac{\ln \frac{4.2455 \text{ kPa}}{2.3388 \text{ kPa}}}{\frac{1}{303.15 \text{ K}} - \frac{1}{293.15 \text{ K}}} = -8.314 \text{ J mol}^{-1} \times \frac{\ln \frac{4.2455}{2.3388}}{0.0032987 - 0.0034112} =$$

$$\Delta h_{vap} = -8.314 \times \frac{\ln 1.815}{-0.0001125} \text{ J mol}^{-1} = 8.314 \times \frac{0.596}{0.0001125} \text{ J mol}^{-1} = 44.05 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H = n \Delta h_{vap} = 5 \text{ mol} \times 44.05 \text{ J mol}^{-1} = 220 \text{ kJ}$$

5. Δίνεται το διάγραμμα σημείων ζέσεως μιγμάτων 4-φθορο-1,3-διοξολαν-2-όνης (C₃H₃O₃F, συστατικό 1) και 1,3-διοξολανόνης-2 (C₃H₄O₃, συστατικό 2) σε πίεση 0.4 kPa. α) Να σημειώσετε ποιες φάσεις υπάρχουν σε κάθε περιοχή του διαγράμματος. β) Ποιο είναι το σημείο ζέσεως της καθαρής 1,3-διοξολανόνης-2; γ) Ποιο είναι το σημείο ζέσεως όταν η υγρή φάση περιέχει ίσο αριθμό γραμμομορίων και των δύο συστατικών; δ) Ποια είναι η σύσταση του ατμού σε αυτή την ισορροπία; ε) Ισχύει ο νόμος του Raoult για αυτό το σύστημα; ζ) Να σχεδιάσετε διάγραμμα με άξονες τις συστάσεις των δύο φάσεων.

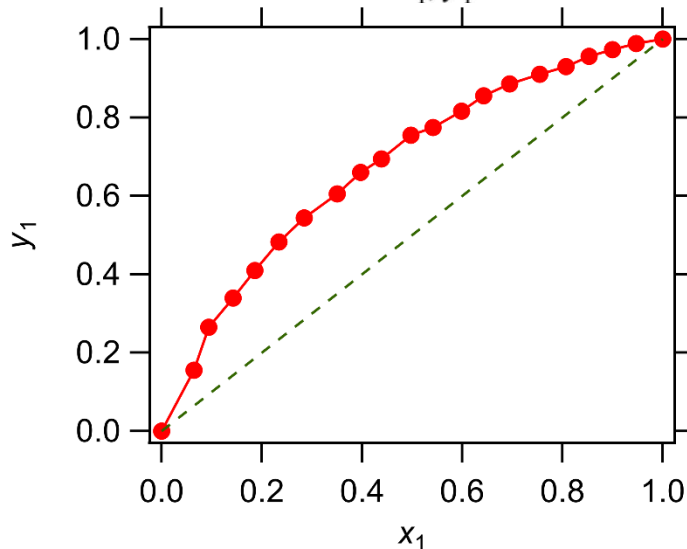
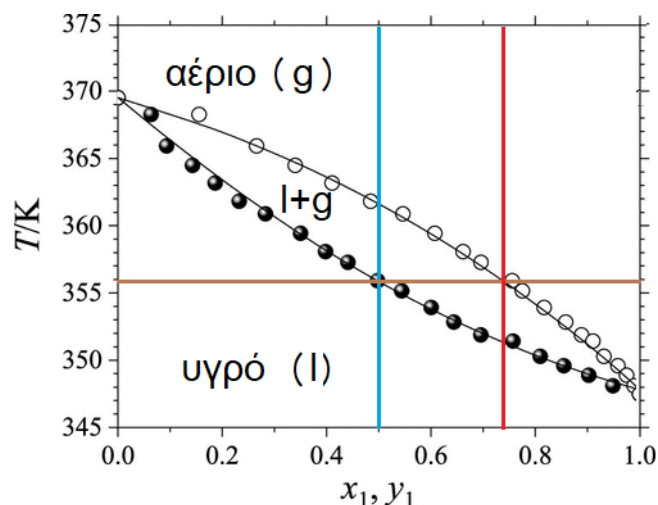
Λύση:

β) Ο οριζόντιος άξονας παριστάνει την περιεκτικότητα ως προς το συστατικό 1. Άρα το συστατικό 2 είναι καθαρό στην αριστερή άκρη του διαγράμματος. Εκεί το σημείο ζέσεως είναι 369.5 °C.

γ) $x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = 0.5$ Βάσει του διαγράμματος η θερμοκρασία που αντιστοιχεί είναι 356 K.

δ) Βάσει του διαγράμματος η σύσταση της αέριας φάσεως είναι $y_1 = 0.73$

ε) Ο νόμος του Raoult φαίνεται να ισχύει για αυτό το σύστημα. Και είναι αναμενόμενο διότι τα δύο συστατικά έχουν σχεδόν ίδια δομή.

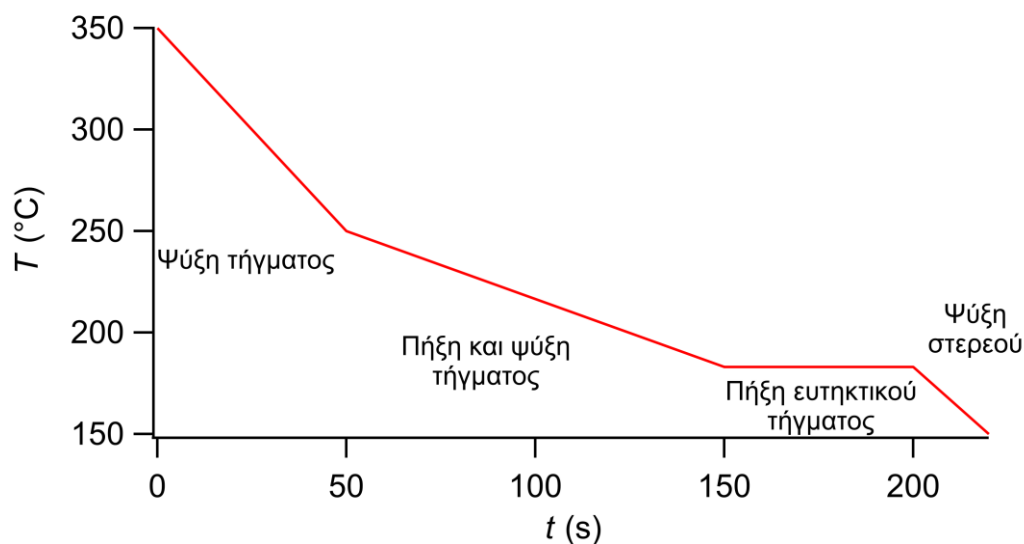
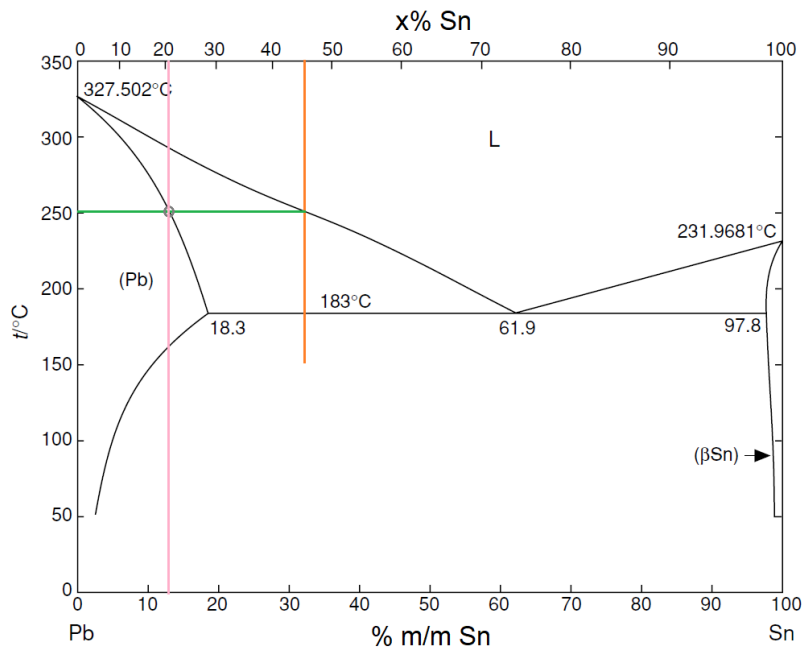


6. Δίνεται το διάγραμμα σημείων τήξεως κραμάτων μολύβδου και κασσιτέρου. Ποιο είναι το κανονικό σημείο τήξεως του μολύβδου; Σε ποια θερμοκρασία αρχίζει να πήζει κράμα με γραμμομοριακό κλάσμα 45% Sn; Τι στερεό σχηματίζεται; Να σχεδιάσετε την καμπύλη πήξεως αυτού του κράματος για σταθερό ρυθμό απομακρύνσεως θερμότητας από 350 °C ως 150 °C.

Λύση:

Ο καθαρός μολύβδος εμφανίζεται στο αριστερό άκρο του διαγράμματος. Το σημείο τήξεώς του είναι 327.502 °C.

Το στερεό που αποβάλλεται είναι ομοιογενές κράμα με κύριο συστατικό τον μολύβδο και σύσταση $x_1 = 21\%$ Sn.



Χρήσιμες σχέσεις:

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

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.

28/6/2026