

Τμήμα Χημείας

Μάθημα: Φυσικοχημεία Ι

Εξέταση: Περίοδος Σεπτεμβρίου 2025-26 (18/9/2026)

1. Ένα αέριο περιγράφεται από την καταστατική εξίσωση $\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)V = nRT$, όπου a κατάλληλη σταθερά. Να υπολογίσετε το έργο που δέχεται το αέριο όταν αλλάζουν οι μεταβλητές του από V_1, T_1 σε V_2, T_1 .

Λύση:

Το έργο σε ένα αέριο υπολογίζεται από την σχέση $dW = -PdV$. Συνεπώς χρειαζόμαστε μια σχέση μεταξύ πίεσεως και όγκου για την ισόθερμη διεργασία στην οποία υποβάλλεται το αέριο.

$$\begin{aligned}\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)V &= nRT \Rightarrow P + \frac{an^2}{V^2} = \frac{nRT}{V} \Rightarrow P = \frac{nRT}{V} - \frac{an^2}{V^2} \\ dW &= -PdV \Rightarrow W = \int_1^2 dW = - \int_{V_1}^{V_2} PdV = - \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{nRT}{V} - \frac{an^2}{V^2}\right) dV = - \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{nRT}{V} - \frac{an^2}{V^2}\right) dV = \\ &= - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV - \int_{V_1}^{V_2} \left(-\frac{an^2}{V^2}\right) dV = -nRT(\ln V_2 - \ln V_1) - an^2 \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right) \Rightarrow \\ W &= -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} - an^2 \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right)\end{aligned}$$

2. Τι τιμές έχουν η πίεση και η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο ενός συστήματος ενός συστατικού το οποίο περιγράφεται από την σχέση $U = A \frac{S^{\frac{5}{2}}}{nV^{\frac{1}{2}}}$, όπου A κατάλληλη σταθερά;

Λύση:

Η σχέση που δίνεται είναι θεμελιώδης εξίσωση θερμοδυναμικού συστήματος διότι έχει τις κατάλληλες ανεξάρτητες μεταβλητές για να περιγράψει την εσωτερική ενέργεια του συστήματος. Από τον συνδυασμό πρώτου και δεύτερου νόμου της Θερμοδυναμικής έχουμε την γενική σχέση $dU = TdS - PdV + \mu dn$ όπου φαίνεται ότι οι ανεξάρτητες μεταβλητές είναι S, V και n .

Επιπλέον η σχέση είναι πρώτης τάξεως ως προς τις ανεξάρτητες εκτατικές μεταβλητές διότι $\frac{5}{2} - 1 - \frac{1}{2} = 1$ ή, αναλυτικότερα, διότι:

$$U(S, V, n) = A \frac{S^{\frac{5}{2}}}{nV^{\frac{1}{2}}} \Rightarrow U(\lambda S, \lambda V, \lambda n) = A \frac{(\lambda S)^{\frac{5}{2}}}{(\lambda n)(\lambda V)^{\frac{1}{2}}} = \lambda^{\frac{5}{2}-1-\frac{1}{2}} A \frac{S^{\frac{5}{2}}}{nV^{\frac{1}{2}}} = \lambda^1 U(S, V, n)$$

Από σύγκριση της γενικής θεμελιώδους εξίσωσης με την εξάρτηση του διαφορικού της U από τις ανεξάρτητες μεταβλητές $dU(S, V, n) = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} dn$ αναγνωρίζουμε ότι οι συντελεστές των διαφορικών των ίδιων ανεξάρτητων μεταβλητών πρέπει να είναι ίσα, δηλ. ισχύει ότι:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} = \frac{5}{2} A \frac{S^{\frac{3}{2}}}{nV^{\frac{1}{2}}}, P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} = -\left(-\frac{1}{2}\right) A \frac{S^{\frac{5}{2}}}{nV^{\frac{3}{2}}} = \frac{1}{2} A \frac{S^{\frac{5}{2}}}{nV^{\frac{3}{2}}} \text{ και } \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} = -A \frac{S^{\frac{5}{2}}}{n^2 V^{\frac{1}{2}}}$$

Η θερμοχωρητικότητα υπολογίζεται με τη βοήθεια μιας γενικής σχέσεως: $C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$. Δεν γνωρίζουμε την $S = S(T, V)$, αλλά την αντίστροφη συνάρτηση $T = T(S, V)$, η οποία έχει αντίστροφη παράγωγο. Οπότε:

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{T}{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V} = \frac{\frac{5}{2} A \frac{S^{\frac{3}{2}}}{nV^{\frac{1}{2}}}}{\frac{5}{2} A \frac{3}{2} \frac{S^{\frac{1}{2}}}{nV^{\frac{3}{2}}}} = \frac{2}{3} S$$

3. Μια βροχερή ημέρα του χειμώνα ψεκάσουμε ένα λεπτό στεγνό δίσκο με αιθανόλη σε υπαίθριο χώρο. Λίγα λεπτά αργότερα ο δίσκος είναι πάλι στεγνός, αλλά λίγο αργότερα είναι πάλι υγρός. Τι έχει συμβεί;

Απάντηση:

Επειδή η ημέρα είναι βροχερή, η σχετική υγρασία είναι μεγάλη (κοντά στο 100%), δηλ. η μερική πίεση του H_2O στον αέρα είναι πρακτικώς ίση με την προβλεπόμενη από το διάγραμμα φάσεων του νερού για την θερμοκρασία του χώρου.

Η αιθανόλη είναι πτητική ένωση, δηλ. εξατμίζεται εύκολα, ενώ η μερική της πίεση στον αέρα είναι ουσιαστικά 0. Η διαφορά χημικού δυναμικού της αιθανόλης μεταξύ υγρής και αέριας φάσεως προκαλεί την εξάτμισή της (ως συνέπεια του 2^{ου} νόμου).

Η διεργασία είναι ενδόθερμη, άρα χρειάζεται να προσλάβει θερμότητα από το άμεσο περιβάλλον, δηλ. τον δίσκο. Επομένως ο δίσκος ψύχεται, ψύχει τον περιβάλλοντα αέρα και τα μόρια του νερού που περιέχει. Τότε η μερική πίεση του νερού είναι μεγαλύτερη από αυτή που προβλέπεται από το διάγραμμα φάσεων ισορροπίας υγρής και αέριας φάσεως, δηλ. το χημικό δυναμικό του νερού στην αέρια φάση είναι μεγαλύτερο απ' ό,τι στην υγρή φάση (η οποία δεν υπάρχει στο δίσκο καθόλου). Έτσι παρατηρείται η αυθόρμητη συμπύκνωση υγρασίας της ατμόσφαιρας στον δίσκο.

4. Η γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως της αιθανόλης είναι $38.56 \text{ kJ mol}^{-1}$ στο κανονικό σημείο ζέσεως το οποίο είναι 78.29°C . Ποια είναι η γραμμομοριακή εντροπία εξατμίσεως της αιθανόλης σε θερμοκρασία 78.29°C και ποια η τάση ατμών της σε θερμοκρασία 85°C ;

Λύση:

Στο σημείο ζέσεως έχουμε ισορροπία φάσεων, δηλ. η αλλαγή φάσεως έχει $\Delta G_{\text{vap}} = 0$. Από τον ορισμό του G έχουμε $G = H - TS \Rightarrow \Delta G = \Delta H - \Delta(TS)$. Εφόσον η θερμοκρασία παραμένει σταθερή προκύπτει η σχέση $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Άρα έχουμε

$$\Delta G_{\text{vap}} = 0 \Rightarrow \Delta H_{\text{vap}} = T_b \Delta S_{\text{vap}} \Rightarrow \Delta S_{\text{vap}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_b} \Rightarrow \Delta S_{\text{vap}} = \frac{\Delta S_{\text{vap}}}{n} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{nT_b} = \frac{\Delta h_{\text{vap}}}{T_b} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{vap}} = \frac{38560 \text{ J mol}^{-1}}{(78.29+273.15) \text{ K}} = \frac{38560 \text{ J mol}^{-1}}{351.44 \text{ K}} = 109.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Η ίδια σχέση προκύπτει από τον ορισμό της εντροπίας. Σε αντιστρεπτές διεργασίες $dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$. Σε διεργασίες υπό σταθερή πίεση ισχύει $q = \Delta H$, οπότε προκύπτει η $\Delta S_{\text{vap}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_b}$.

Από την εξίσωση Clausius – Clapeyron έχουμε σχέση μεταξύ θερμοκρασίας και τάσεως ατμών.

$$\frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} = -\frac{\Delta h_{\text{vap}}}{R} \Rightarrow \ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta h_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow P_2 = P_1 e^{-\frac{\Delta h_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

Το πρώτο σημείο είναι το κανονικό σημείο ζέσεως με θερμοκρασία που δίνεται και πίεση 1 atm ή 1.01 bar ή 101 kPa ή 760 torr ή 14.6 psi. Όποια μονάδα κι αν επιλέξουμε, στην ίδια θα προκύψει το τελικό αποτέλεσμα P_2 . Αντικαθιστούμε τα δεδομένα και φροντίζουμε να χρησιμοποιήσουμε απόλυτη θερμοκρασία.

$$P_2 = 1 \text{ atm} \times e^{-\frac{38560 \text{ J mol}^{-1}}{8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \times \left(\frac{1}{(85+273.15) \text{ K}} - \frac{1}{(78.29+273.15) \text{ K}} \right)} =$$

$$= 1 \text{ atm} \times e^{-4637.7 \times \left(\frac{1}{358.15} - \frac{1}{351.44} \right)} = 1 \text{ atm} \times e^{-4637.7 \times (0.002792 - 0.002845)} =$$

$$= 1 \text{ atm} \times e^{-4637.7 \times (-0.000533)} = 1 \text{ atm} \times e^{0.2472} = 1.2805 \text{ atm} = 1.297 \text{ bar} = 129.7 \text{ kPa}$$

5. Σε θερμοκρασία 190 K η τάση ατμών του προπανίου είναι 10.5 kPa και του βουτανίου 0.8 kPa. Υγρό μίγμα των ουσιών αυτών με σύσταση x_π βρίσκεται σε 190 K σε ισορροπία με αέριο μίγμα που έχει σύσταση $y_\pi = 2x_\pi$. Να βρεθεί η τάση ατμών του ιδανικού μίγματος και η σύσταση της υγρής φάσεως.

Λύση:

Στο ιδανικό μίγμα ισχύει ο νόμος του Ραούλ για τις μερικές πιέσεις των συστατικών του υγρού το οποίο είναι σε ισορροπία με την αέρια φάση. $P_\pi = P_\pi^* x_\pi$ και $P_\beta = P_\beta^* x_\beta$.

Δίνεται ότι $y_{\pi} = 2x_{\pi}$, ενώ για την αέρια φάση έχουμε $y_{\pi} = \frac{P_{\pi}}{P} = \frac{P_{\pi}^* x_{\pi}}{P} = 2x_{\pi} \Rightarrow$

$$P = \frac{P_{\pi}^*}{2} = \frac{10.5 \text{ kPa}}{2} = 5.25 \text{ kPa}$$

Έχουμε την σχέση μεταξύ γραμμομοριακών κλασμάτων (εδώ στην υγρή φάση) $x_{\pi} + x_{\beta} = 1$ και την έκφραση της ολικής πίεσεως στην αέρια φάση:

$$P = P_{\pi} + P_{\beta} = P_{\pi}^* x_{\pi} + P_{\beta}^* x_{\beta} = P_{\pi}^* x_{\pi} + P_{\beta}^* (1 - x_{\pi}) = (P_{\pi}^* - P_{\beta}^*) x_{\pi} + P_{\beta}^* \Rightarrow$$

$$\Rightarrow (P_{\pi}^* - P_{\beta}^*) x_{\pi} = P - P_{\beta}^* \Rightarrow x_{\pi} = \frac{P - P_{\beta}^*}{P_{\pi}^* - P_{\beta}^*} = \frac{(5.25 - 0.8) \text{ kPa}}{(10.5 - 0.8) \text{ kPa}} = \frac{4.45}{9.7} = 0.459$$

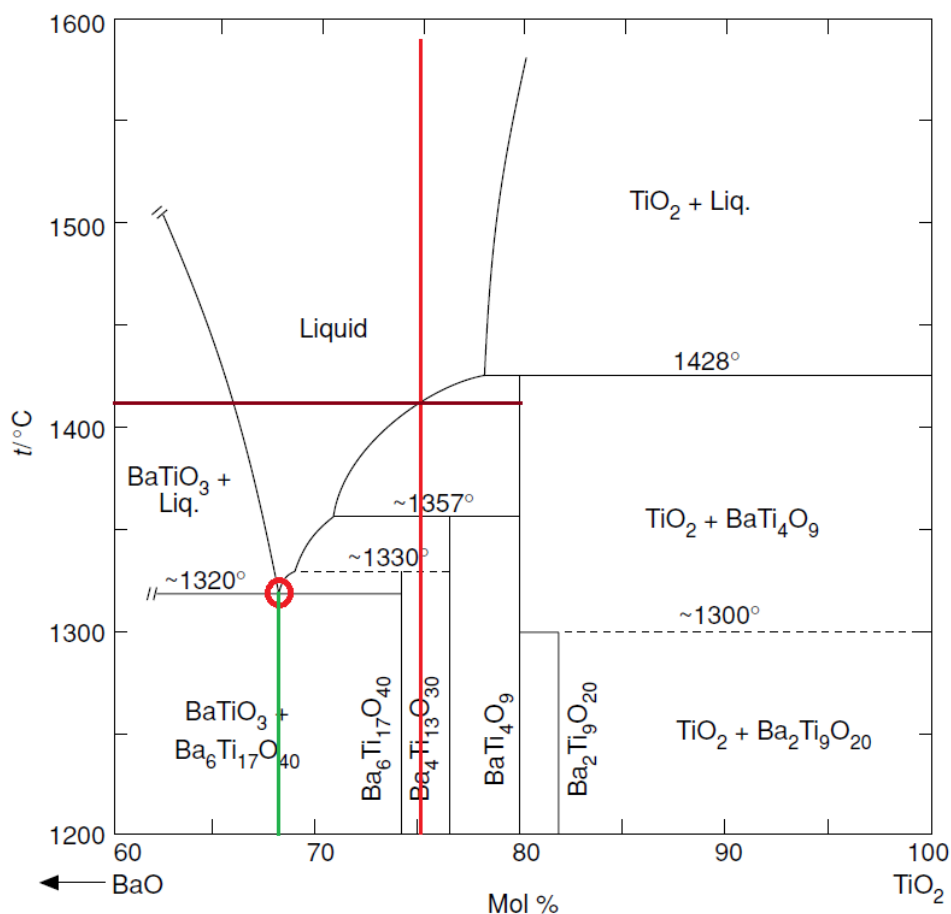
6. Δίνεται το διάγραμμα σημείων τήξεως και στερεών φάσεων μιγμάτων των οξειδίων τιτανίου και βαρίου. Με βάση το διάγραμμα ποιο είναι το κανονικό σημείο τήξεως του TiO_2 ; Ποιο είναι το ευτηκτικό σημείο των μιγμάτων αυτών; Σε ποια θερμοκρασία αρχίζει να πήζει μίγμα με γραμμομοριακό κλάσμα 75% TiO_2 και τι στερεό σχηματίζεται;

Λύση:

Αναζητούμε το σημείο τήξεως το ενός συστατικού του τήγματος στην περιοχή που η καμπύλη σημείων τήξεως φτάνει στην καθαρή ουσία, δηλ. 100% TiO_2 . Τα πειραματικά δεδομένα που παριστάνονται στο διάγραμμα δεν περιλαμβάνουν αυτή την πληροφορία. Το μόνο που προκύπτει είναι ότι η ζητούμενη θερμοκρασία είναι πάνω από 1600 °C. Από άλλες πηγές βρίσκουμε ότι η τιμή είναι 1843 °C.

Το ευτηκτικό σημείο βρίσκεται στο χαμηλότερο σημείο που βρίσκουμε υγρή φάση, δηλ. σε θερμοκρασία 1320 °C και σύσταση 68% ως προς διοξείδιο του τιτανίου. Τα στερεά που σχηματίζονται κατά την πήξη ευτηκτικού μίγματος είναι τιτανικό βάριο και $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$.

Υγρό με σύσταση 75% TiO_2 έχει σημείο πήξεως 1412 °C και το στερεό που αποτίθεται είναι το BaTi_4O_9 .



20/9/2026