

Φυσικοχημεία Ι – Ασκήσεις λυμένες – Άνοιξη 2024

Άσκηση 1. Να κάνετε τις πράξεις: α) $3 \text{ kg} \times 10 \text{ m s}^{-2} \times 0.5 \text{ m}$, β) $1.2 \text{ g cm}^{-3} \times 10 \text{ m s}^{-2} \times 20 \text{ cm}$, γ) $10^{-3}/10^{4+6}$, δ) $3 \text{ m} + 4 \text{ Pa}$, ε) $1/273 - 1/274$

α) $3 \text{ kg} \times 10 \text{ m s}^{-2} \times 0.5 \text{ m} = 15 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} = 15 \text{ J}$

β) $1.2 \text{ g cm}^{-3} \times 10 \text{ m s}^{-2} \times 20 \text{ cm} = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ kg} (10^{-2} \text{ m})^{-3} \times 10 \text{ m s}^{-2} \times 20 \cdot 10^{-2} \text{ m} = 24 \times 10^{-3+6+1-2} = 2400$

γ) $10^{-3}/10^{4+6} = 10^{-3-4-6} = 10^{-1} = 0.1$

δ) $3 \text{ m} + 4 \text{ Pa}$ δεν μπορεί να γίνει η πρόσθεση

ε) $1/273 - 1/274 = \frac{1}{273} - \frac{1}{274} = \frac{274-273}{273 \times 274} = \frac{1}{74802} = 1.337 \times 10^{-5}$

Άσκηση 2. Να υπολογίσετε την πρώτη παράγωγο ως προς x των ακόλουθων συναρτήσεων: α) $4x^2 - 5ax^4$, β) $(2x+4)(3x^2-1)$, γ) $e^{-4x} + 25/x$.

α) $f(x) = 4x^2 - 5ax^4 \Rightarrow f'(x) = 4 \cdot 2x - 5a \cdot 4x^3 = 8x - 20ax^3$

β) $f(x) = (2x + 4)(3x^2 - 1) \Rightarrow$

$f'(x) = 2(3x^2 - 1) + (2x + 4)6x = 6x^2 - 2 + 12x^2 + 24x = 18x^2 + 24x - 2$

γ) $f(x) = e^{-4x} + \frac{25}{x} \Rightarrow f'(x) = e^{-4x}(-4) - \frac{25}{x^2} = -4e^{-4x} - \frac{25}{x^2}$

Άσκηση 3. Μια μπαταρία αυτοκινήτου φορτίζεται με τάση 14 V και ένταση ρεύματος 5 A επί 2 ώρες. Ποια είναι η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας της μπαταρίας, αν θεωρήσουμε ότι έχει αδιαβατικά τοιχώματα;

Στην μπαταρία προσφέρεται ηλεκτρικό έργο $W_{\eta\lambda} = VIt = 14 \text{ V} \times 5 \text{ A} \times 2 \times 3600 \text{ s} = 504000 \text{ J}$

Η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας της μπαταρίας υπολογίζεται από τον πρώτο νόμο της Θερμοδυναμικής: $\Delta U = W + q = 504000 \text{ J} + 0 \text{ J} = 5.04 \times 10^5 \text{ J}$

Άσκηση 4. Να υπολογίσετε το έργο που προσλαμβάνει αέριο ήλιο 5 mol αρχικού όγκου 0.2 m^3 και θερμοκρασίας 300 K κατά την αντιστρεπτή ισόθερμη συμπίεση μέχρι όγκο 0.02 m^3 .

Το έργο υπολογίζεται από ολοκλήρωση της σχέσεως $dW = -P_{\text{εξωτερική}} dV$. Εφόσον η διεργασία είναι αντιστρεπτή εξισώνουμε την εξωτερική πίεση με την πίεση του αερίου η οποία υπολογίζεται από την καταστατική εξίσωση ιδανικών αερίων $P = \frac{nRT}{V}$. Έτσι έχουμε:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} dW = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT(\ln V_2 - \ln V_1) = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Άσκηση 5. Να υπολογίσετε την μεταβολή του όγκου 1 dm^3 σιδήρου κατά την θέρμανσή του από 280 K σε 310 K. Δίνεται ο συντελεστή διαστολής $11.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Ο ορισμός του συντελεστή διαστολής είναι $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \alpha V$

Αν θεωρήσουμε ότι ο όγκος είναι συνάρτηση των μεταβλητών T και P , δηλ. $V = V(T, P)$, τότε $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP = \alpha V dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$. Εφόσον δεν προσδιορίζεται κάτι για την πίεση είναι λογικό να υποθέσουμε ότι παραμένει σταθερή, $dP = 0$.

Συνεπώς $dV = \alpha V dT \Rightarrow \frac{dV}{V} = \alpha dT$. Αν ολοκληρώσουμε την τελευταία σχέση βρίσκουμε:

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \int_{T_1}^{T_2} \alpha dT \Rightarrow \ln V_2 - \ln V_1 = \alpha(T_2 - T_1) \Rightarrow \frac{e^{\ln V_2}}{e^{\ln V_1}} = e^{\alpha(T_2 - T_1)} \Rightarrow V_2 = V_1 e^{\alpha(T_2 - T_1)}$$

Κάνουμε αντικατάσταση των τιμών και έχουμε:

$$V_2 = 1 \text{ dm}^3 \times e^{11.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} (310 \text{ K} - 280 \text{ K})} = 1 \text{ dm}^3 \times e^{11.8 \times 10^{-6} \times 30} = 1 \text{ dm}^3 \times e^{0.000354} = 1.000354 \text{ dm}^3$$

Άσκηση 6. Σε ένα ποτήρι θερμοκρασίας $25 \text{ }^\circ\text{C}$ που έχει θερμοχωρητικότητα 100 J K^{-1} προσθέτουμε νερό θερμοκρασίας $10 \text{ }^\circ\text{C}$ που έχει θερμοχωρητικότητα 400 J K^{-1} . Να προσδιορίσετε την θερμοκρασία του σύνθετου συστήματος μετά την αποκατάσταση της θερμικής ισορροπίας. Η διεργασία γίνεται υπό ατμοσφαιρική πίεση.

Το σύνθετο σύστημα που αποτελείται από τα δύο απλά συστήματα, το ποτήρι (π) και το νερό (ν), είναι θερμικά μονωμένο από το περιβάλλον, υπό σταθερή πίεση. Άρα η ολική ενθαλπία του παραμένει σταθερή, αν και η ενθαλπία του κάθε σώματος θα μεταβληθεί.

Εκφράζουμε την ενθαλπία του κάθε σώματος ως συνάρτηση θερμοκρασίας και πίεσεως, $H = H(T, P)$, οπότε $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP$. Υπό σταθερή πίεση $dP = 0$, άρα $dH = C_P dT$. Η θερμοκρασία του κάθε σώματος θα μεταβληθεί και μετά την αποκατάσταση της θερμικής ισορροπίας θα έχει ίδια τιμή T_3 και για τα δύο. οπότε $\Delta H_\pi = \int_{T_1}^{T_3} dH_\pi = \int_{T_1}^{T_3} C_{P\pi} dT = C_{P\pi}(T_3 - T_1)$ και αντίστοιχα $\Delta H_\nu = \int_{T_2}^{T_3} dH_\nu = \int_{T_2}^{T_3} C_{P\nu} dT = C_{P\nu}(T_3 - T_2)$. Άθροισμα των δύο μεταβολών είναι μηδέν, δηλ. $0 = \Delta H = \Delta H_\pi + \Delta H_\nu = C_{P\pi}(T_3 - T_1) + C_{P\nu}(T_3 - T_2) \Rightarrow$

$$T_3 = \frac{C_{P\pi}T_1 + C_{P\nu}T_2}{C_{P\pi} + C_{P\nu}} \Rightarrow T_3 = \frac{100 \text{ J K}^{-1} \times (25 + 273) \text{ K} + 400 \text{ J K}^{-1} \times (10 + 273) \text{ K}}{100 \text{ J K}^{-1} + 400 \text{ J K}^{-1}} = 286 \text{ K, δηλ. } 13 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Άσκηση 7. 3 mol αζώτου θερμοκρασίας 400 K και πίεσεως 3 bar υφίσταται τις ακόλουθες διαδοχικές διεργασίες. α) Ισόθερμη συμπίεση μέχρι 5 bar . β) αντιστρεπτή αδιαβατική εκτόνωση μέχρι πίεση 1 bar . γ) ισόχωρη θέρμανση μέχρι θερμοκρασία 400 K . Να υπολογίσετε την ολική μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας του αερίου.

Το αέριο άζωτο είναι ιδανικό αέριο. Άρα η εσωτερική του ενέργεια είναι μόνο συνάρτηση της θερμοκρασίας. Εφόσον η τελική κατάσταση του συστήματος έχει την ίδια θερμοκρασία με την αρχική κατάσταση, θα έχει και την ίδια τιμή εσωτερικής ενέργειας.

Άσκηση 8. Να υπολογίσετε την απόδοση θερμικής μηχανής που λειτουργεί με κύκλο Carnot μεταξύ των θερμοκρασιών $200 \text{ }^\circ\text{C}$ και $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

$$\eta = \frac{-W}{q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{(200 + 273) - (50 + 273)}{200 + 273} = 0.317$$

Άσκηση 9. Να υπολογίσετε την πίεση ενός συστήματος το οποίο έχει ως θεμελιώδη εξίσωση την $U = n S / V$.

Από την γενική έκφραση της θεμελιώδους εξίσωσης της εσωτερικής ενέργειας $dU = TdS - PdV$ συμπεραίνουμε ότι $P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = \frac{nS}{V^2}$.

Άσκηση 10. Η εξίσωση $V = \pi r^2 h/3$ παρέχει τον όγκο ενός κώνου με ακτίνα βάσεως r και ύψος h . Να υπολογίσετε τις μερικές παραγώγους του V ως προς r και h , του r ως προς V και h και του h ως προς V και r και να επαληθεύσετε την σχέση μερικών παραγώγων με κυκλική εναλλαγή τριών μεταβλητών.

Η σχέση αλλαγής μεταβλητών είναι $\left(\frac{\partial h}{\partial r}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)_h}{\left(\frac{\partial V}{\partial h}\right)_r}$ ή

Η συνάρτηση είναι $V = \pi r^2 h \Leftrightarrow h = \frac{V}{\pi r^2} \Leftrightarrow r = \left(\frac{V}{\pi h}\right)^{\frac{1}{2}}$ και οι παράγωγοι που θα την επαληθεύσουν έχουν τις εξής εκφράσεις:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial r}\right)_V = -\frac{2V}{\pi r^3}, \left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)_h = 2\pi r h, \left(\frac{\partial V}{\partial h}\right)_r = \pi r^2 \text{ οι οποίες επαληθεύουν την}$$

$$-\frac{2V}{\pi r^3} = -\frac{2\pi r h}{\pi r^2} \text{ ή } -\frac{2\pi r^2 h}{\pi r^3} = -\frac{2\pi r h}{\pi r^2} \text{ που ισχύει.}$$

Άσκηση 11. Δίνεται η θεμελιώδης εξίσωση ενός θερμοδυναμικού συστήματος ενός συστατικού $U = A (S - n s_0)^4 / (n V^2)$, όπου A κατάλληλη σταθερά και s_0 η πρότυπη γραμμομοριακή εντροπία. Να υπολογίσετε την πίεση, την θερμοκρασία και την θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο του συστήματος.

$$U = A \frac{(S - ns_0)^4}{nV^2}$$

Από την θεμελιώδη εξίσωση της εσωτερικής ενέργειας σε διαφορική μορφή $dU = TdS - PdV$ και την σύγκρισή της με την γενική σχέση $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$ γνωρίζουμε ότι

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \text{ και } P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S. \text{ Συνεπώς } T = 4A \frac{(S - ns_0)^3}{nV^2} \text{ και } P = 2A \frac{(S - ns_0)^4}{nV^3}.$$

Για την θερμοχωρητικότητα γνωρίζουμε την σχέση $C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$. Όμως $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V}$ όπου

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = 12A \frac{(S - ns_0)^2}{nV^2}$$

$$\text{Άρα } C_V = \frac{T}{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V} = \frac{4A \frac{(S - ns_0)^3}{nV^2}}{12A \frac{(S - ns_0)^2}{nV^2}} = \frac{S - ns_0}{3}$$

Άσκηση 12. Να αποδείξετε την σχέση $C_P - C_V = VT\alpha^2/k_T$.

Ξεκινούμε με την σχέση μεταξύ θερμοχωρητικοτήτων και ρυθμών μεταβολής της εντροπίας με την θερμοκρασία: $C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$ και $C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$. Έτσι έχουμε: $C_P - C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P - T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$.

Χρησιμοποιούμε τώρα την αλλαγή των 4 μεταβλητών $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

Χρειαζόμαστε μια σχέση Maxwell για να απαλείψουμε την παράγωγο της εντροπίας που θα μας την δώσει η διαφορική μορφή της θεμελιώδους εξίσωσης της ενέργειας Helmholtz:

$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$. Χρησιμοποιούμε επίσης την κυκλική εναλλαγή των τριών μεταβλητών και

τους ορισμούς των συντελεστών διαστολής και συμπιεστότητας: $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}$, $\alpha =$

$\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \alpha V$ και $k_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -k_T V$. Προχωρούμε σε αντικαταστάσεις:

$$\begin{aligned} C_P - C_V &= T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right] = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \\ &= - \frac{T(\alpha V)^2}{-k_T V} = \frac{VT\alpha^2}{k_T} \end{aligned}$$

Άσκηση 13. Αν ένα σύστημα ακολουθεί την καταστατική εξίσωση $PV = nRT$, να αποδείξετε ότι η μερική παράγωγος της ενθαλπίας ως προς όγκο με σταθερή θερμοκρασία είναι μηδέν, δηλ. ότι η ενθαλπία δεν εξαρτάται από τον όγκο, αλλά μόνο από την θερμοκρασία.

Αν θεωρήσουμε ότι ενθαλπία είναι συνάρτηση θερμοκρασίας και όγκου, το διαφορικό της γράφεται $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_T dV$. Η θεμελιώδης εξίσωση για την ενθαλπία είναι

$dH = TdS + VdP$. Χρειάζεται να την εκφράσουμε στις μεταβλητές T και V . Για αυτό τον λόγο εκφράζουμε τα διαφορικά dS και dP συναρτήσει των T και V .

$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$ και $dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV$ και τα αντικαθιστούμε:

$$\begin{aligned} dH &= TdS + VdP = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \right] + V \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV \right] = \\ &= \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + V \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right] dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T + V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \right] dV. \end{aligned}$$

Συγκρίνοντας με την πρώτη σχέση καταλήγουμε ότι $\left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T + V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$. Στην ίδια σχέση μπορούμε να καταλήξουμε πιο συνοπτικά, αλλά λιγότερο αυστηρά «διαϊρώντας» την θεμελιώδη εξίσωση με dV υπό σταθερή θερμοκρασία. Εφαρμόζοντας την διαδικασία μόνο στα διαφορικά, δηλ. τα dS και dP , προκύπτει η προηγούμενη σχέση.

Η παράγωγος $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ μπορεί να υπολογισθεί από την καταστατική εξίσωση, αλλά όχι η $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$. Για την δεύτερη πρέπει να βρούμε μια σχέση Maxwell και συγκεκριμένα αυτή που προκύπτει από την εφαρμογή του κριτηρίου Euler στην θεμελιώδη εξίσωση της ενέργειας Helmholtz:

$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$. Έτσι έχουμε: $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{nRT}{V^2}$ και $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V}$ και με αντικατάσταση:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = T \frac{nR}{V} + V \left(-\frac{nRT}{V^2}\right) = 0$$

Άσκηση 14. Να βρεθεί το χημικό δυναμικό συστήματος το οποίο περιγράφεται από την θεμελιώδη εξίσωση: $U = A (S - n s_0)^4 / (n V^2)$, όπου A κατάλληλη σταθερά και s_0 η πρότυπη γραμμομοριακή εντροπία.

Η θεμελιώδης εξίσωση για την εσωτερική ενέργεια ανοιχτού συστήματος ενός συστατικού σε διαφορική μορφή είναι $dU = TdS - PdV + \mu dn$, οπότε

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} = \frac{4A(S - ns_0)^3 (-s_0)nV^2 - A(S - ns_0)^4 V^2}{(nV^2)^2} = -\frac{A(S - ns_0)^3 (S + 3ns_0)}{n^2 V^2}$$

Άσκηση 15. Πόσους βαθμούς ελευθερίας έχει ένα υγρό διάλυμα που αποτελείται από νερό και χλωριούχο νάτριο; Ποιες μεταβλητές θα επιλέγατε ως ανεξάρτητες;

Ο κανόνας των φάσεων του Gibbs έχει την μορφή $f = c - p + 2$. Το σύστημά μας περιλαμβάνει μόνο μία φάση (υγρή) και αποτελείται από τα συστατικά νερό (1) και NaCl (2). Άρα $f = 2 - 1 + 2 = 3$. Οι πιο πιθανές και προφανείς ανεξάρτητες εντατικές μεταβλητές είναι πίεση, θερμοκρασία και κάποια ιδιότητα που να χαρακτηρίζει την σύσταση του μίγματος (π.χ. γραμμομοριακό κλάσμα, περιεκτικότητα, συγκέντρωση κατά μάζα ή κατά όγκο).

Αν δεχτούμε ότι στο διάλυμα δεν υπάρχουν μόρια NaCl, οπότε τα συστατικά του συστήματος είναι H_2O , Na^+ , Cl^- , τότε φαινομενικά έχουμε ένα ακόμη βαθμό ελευθερίας. Αυτό δεν είναι αλήθεια. Οι συγκεντρώσεις (ή τα γραμμομοριακά κλάσματα) των δύο ιόντων είναι ίσα, οι δύο αυτές μεταβλητές δεν είναι ανεξάρτητες, δηλ. υπάρχει μία επιπλέον περιοριστική συνθήκη. Αυτή η επισήμανση οδηγεί στην γενικότερη έκφραση του κανόνα των φάσεων $f = c - p + 2 - r$, όπου r είναι το πλήθος των πρόσθετων επιβεβλημένων περιοριστικών συνθηκών όπως χημικές ισορροπίες, ισοστάθμιση φορτίου κ. ά. Συνεπώς, ακόμη κι αν δεχθούμε ότι υπάρχουν 3 συστατικά στο σύστημα, οι βαθμοί ελευθερίας παραμένουν 3.

Άσκηση 16. Ένα κορεσμένο υδατικό διάλυμα θεικού βαρίου σε πίεση μιας ατμόσφαιρας και θερμοκρασία 20 °C θέλουμε να έχει συγκέντρωση 0.001 mol/kg. Τι συμπεραίνουμε για το σύστημα αυτό βάσει του κανόνα των φάσεων;

Ο κανόνας των φάσεων λέει $f = c - p + 2$. Αυτό το σύστημα αποτελείται από 2 συστατικά. Το ότι το διάλυμα είναι κορεσμένο δηλώνει ότι μπορεί να υπάρχει στερεό $BaSO_4$, δηλ. οι φάσεις σε ισορροπία είναι 2. Άρα $f = 2 - 2 + 2 = 2$. Συνεπώς δεν μπορούμε να επιλέξουμε 3 ανεξάρτητες εντατικές μεταβλητές. Ο συνδυασμός θερμοκρασίας και πιέσεων καθορίζουν την διαλυτότητα του θεικού βαρίου η οποία είναι 10^{-5} mol/kg και όχι 10^{-3} mol/kg.

Άσκηση 17. Το χημικό δυναμικό μιας ουσίας στην υγρή φάση υπό πίεση 10 kPa και σε στενή περιοχή θερμοκρασιών δίνεται από την σχέση $\mu(T) = \mu(T_0) - a \ln (T/T_0)$, ενώ της αέριας φάσεως

από την σχέση $\mu_g(T) = \mu_g(T_0) - b \ln(T/T_0)$. Να προσδιορίσετε το σημείο ζέσεως της ουσίας υπό πίεση 10 kPa.

Το σημείο ζέσεως προκύπτει στις συνθήκες όπου τα χημικά δυναμικά των δύο φάσεων είναι ίσα. Δηλ. ζητούμε την θερμοκρασία στην οποία

$$\begin{aligned}\mu_l(T) = \mu_g(T) &\Rightarrow \mu_l(T_0) - a \ln \frac{T}{T_0} = \mu_g(T_0) - b \ln \frac{T}{T_0} \Rightarrow \\ (b - a) \ln \frac{T}{T_0} &= \mu_g(T_0) - \mu_l(T_0) \Rightarrow \ln \frac{T}{T_0} = \frac{\mu_g(T_0) - \mu_l(T_0)}{b - a} \Rightarrow \\ \frac{T}{T_0} &= e^{\frac{\mu_g(T_0) - \mu_l(T_0)}{b - a}} \Rightarrow T = T_0 e^{\frac{\mu_g(T_0) - \mu_l(T_0)}{b - a}}\end{aligned}$$

Άσκηση 18. Σε θερμοκρασία 20 °C η τάση ατμών μιας υγρής ουσίας είναι 0.5 bar και σε 35 °C είναι 1 bar. Ποια είναι η γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως της ουσίας σε θερμοκρασία 30 °C;

Μία μορφή της εξίσωσης Clausius – Clapeyron είναι η

$$\begin{aligned}\frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} &= -\frac{\Delta h_{\text{vap}}}{R} \Rightarrow \Delta h_{\text{vap}} = -R \frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} \approx -R \frac{\ln P_2 - \ln P_1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = -R \frac{\ln \frac{P_2}{P_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \Rightarrow \\ \Delta h_{\text{vap}} &= -8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times \frac{\ln \frac{1 \text{ bar}}{0.5 \text{ bar}}}{\frac{1}{(35 + 273.15) \text{ K}} - \frac{1}{(20 + 273.15) \text{ K}}} = \\ &= -8.314 \text{ J mol}^{-1} \times \frac{\ln 2}{\frac{1}{308.15} - \frac{1}{293.15}} = -8.314 \text{ J mol}^{-1} \times \frac{0.693}{-0.00016605} \\ &= 34.7 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Η θερμοκρασία των 30 °C είναι κοντά στα δεδομένα και υποθέσαμε ότι δεν μεταβάλλεται δραστικά η ενθαλπία εξατμίσεως στο στενό διάστημα θερμοκρασιών.

Άσκηση 19. Η τάση ατμών του (E,E) σορβικού μεθυλίου για θερμοκρασίες μεταξύ 345 και 456 K δίνεται από την εξίσωση $\ln P/P_0 = A - B/(T + C)$, όπου $P_0 = 1 \text{ kPa}$, $A = 13.69$, $B = 3190.49 \text{ K}$, $C = -102.79 \text{ K}$. Να υπολογίσετε α) το κανονικό σημείο ζέσεως, β) την τάση ατμών και την γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως σε θερμοκρασία 100 °C. [*J. Chem. Eng. Data* **69**, 1503–1510 (2024)]

Ο υπολογισμός κανονικού σημείου ζέσεως απαιτεί να βρούμε την θερμοκρασία στην οποία η τάση ατμών γίνεται ίση με 1 atm = 101.3 kPa. Από την δοθείσα εξίσωση έχουμε:

$$\ln \frac{P}{P_0} - A = -\frac{B}{T + C} \Rightarrow T + C = \frac{B}{A - \ln \frac{P}{P_0}} \Rightarrow T = \frac{B}{A - \ln \frac{P}{P_0}} - C \Rightarrow$$

$$\Rightarrow T = \frac{3190.49 \text{ K}}{13.69 - \ln \frac{101.325 \text{ kPa}}{1 \text{ kPa}}} - (-102.79 \text{ K}) = (351.7 + 102.8) \text{ K} = 454.5 \text{ K}$$

$$\beta) P = P_0 e^{A - \frac{B}{T+C}} \Rightarrow P = 1 \text{ kPa} \times e^{13.69 - \frac{3190.49 \text{ K}}{(100+273.15) \text{ K} - 102.79 \text{ K}}} = e^{1.93} \text{ kPa} = 6.91 \text{ kPa}$$

Η γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως εμφανίζεται στην εξίσωση Clausius – Clapeyron.

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

$$\Delta h_{\text{vap}} = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 3190.49 \text{ K} \times \left(\frac{373.15 \text{ K}}{373.15 \text{ K} - 102.79 \text{ K}} \right)^2 \Rightarrow$$

$$\Delta h_{\text{vap}} = 26.53 \text{ kJ mol}^{-1} \times 1.905 = 50.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Άσκηση 20. Μια ουσία εμφανίζει δύο πολυμορφικές στερεές μορφές, την Α και την Β. Η μορφή Α έχει μεγαλύτερη πυκνότητα από την Β. Η μετατροπή της Α σε Β είναι ενδόθερμη διεργασία. Τι πρόσημο έχει η κλίση της καμπύλης ισορροπίας των φάσεων Α και Β;

Η κλίση μιας καμπύλης ισορροπίας φάσεων δίνεται από την εξίσωση Clapeyron.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h_{A \rightarrow B}}{T \Delta v_{A \rightarrow B}} = \frac{h_B - h_A}{T(v_B - v_A)}$$

Το ότι η μετατροπή της μορφής Α σε Β είναι ενδόθερμη σημαίνει ότι $h_B - h_A > 0$. Ο γραμμομοριακός όγκος κάθε φάσεως υπολογίζεται από την πυκνότητα με τη βοήθεια του ορισμού της πυκνότητας: $\rho = \frac{m}{V} = \frac{\frac{m}{n}}{\frac{V}{n}} = \frac{M}{v} \Rightarrow v = \frac{M}{\rho}$.

$$\text{Εφόσον } \rho_A > \rho_B > 0 \Rightarrow \frac{M}{\rho_A} < \frac{M}{\rho_B} \Rightarrow v_A < v_B \Rightarrow v_B - v_A > 0.$$

Συνδυάζοντας τις δύο ανισότητες στην εξίσωση Clapeyron προκύπτει ότι $\frac{dP}{dT} > 0$, δηλ. η καμπύλη ισορροπίας των δύο φάσεων έχει θετική κλίση.

Άσκηση 21. Πόσο μεταβάλλεται το χημικό δυναμικό του υγρού νερού θερμοκρασίας 25 °C, όταν προσθέσουμε 180 g γλυκόζης σε 500 g H₂O;

Θεωρούμε ότι το μίγμα συμπεριφέρεται ιδανικά, δηλ. ότι ισχύει ο νόμος του Raoult. Τότε το χημικό δυναμικό του νερού δίνεται από την σχέση

$$\mu_1(l, T, P, x_1) = \mu_1^*(l, T, P) + RT \ln x_1 \Rightarrow \Delta \mu_1 = RT \ln x_1$$

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{\frac{m_1}{M_1}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}} \Rightarrow x_1 = \frac{\frac{500 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}}}{\frac{500 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} + \frac{180 \text{ g}}{180 \text{ g mol}^{-1}}} = \frac{27.78}{27.78 + 1} = 0.965$$

Αντικαθιστούμε στην προηγούμενη σχέση:

$$\Delta\mu_1 = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298.15 \text{ K} \times \ln 0.965 = -87.7 \text{ J mol}^{-1}$$

Άσκηση 22. Στα 100 K η τάση ατμών του αζώτου είναι 779 kPa και του οξυγόνου 254 kPa. Δείγμα αέρα που αποτελείται κατά 80% από άζωτο και 20% οξυγόνο ψύχεται σε θερμοκρασία 100 K και συμπιέζεται ώστε να εμφανιστεί υγρή φάση. Να υπολογίσετε την πίεση του αέριου μίγματος και την σύσταση της υγρής φάσεως.

Το σύστημα που εξετάζουμε αποτελείται από μία υγρή και μία αέρια φάση σε ισορροπία και καθ' μία έχει δύο συστατικά. Γνωρίζουμε την σύσταση της αέριας φάσεως ($y_1 = 0.8$, $y_2 = 0.2$) και την θερμοκρασία του σύνθετου συστήματος. Θεωρούμε ότι η υγρή φάση συμπεριφέρεται ιδανικά, δηλ. ότι ισχύει ο νόμος του Raoult για κάθε συστατικό: $P_1 = P_1^* x_1$ και $P_2 = P_2^* x_2$, όπου $P_1^* = 779 \text{ kPa}$ και $P_2^* = 254 \text{ kPa}$. Από τον ορισμό των γραμμομοριακών κλασμάτων στην αέρια φάση έχουμε $\frac{P_1}{P} = y_1 \Rightarrow P_1 = P y_1$.

$$\text{Όμως } P = P_1 + P_2 = P_1^* x_1 + P_2^* x_2 = P_1^* x_1 + P_2^* (1 - x_1) = (P_1^* - P_2^*) x_1 + P_2^*.$$

Συνδυάζοντας τις σχέσεις έχουμε:

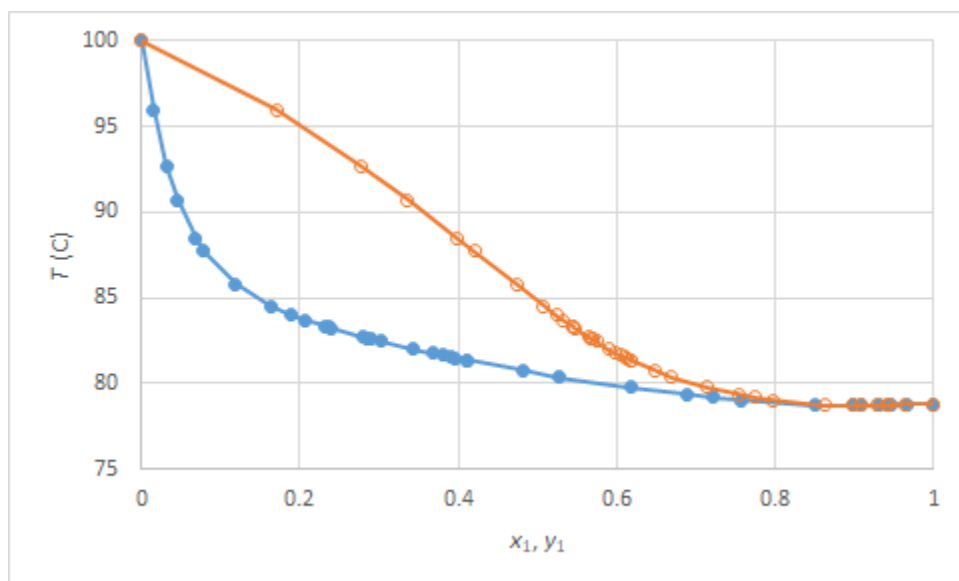
$$P_1^* x_1 = P y_1 = [(P_1^* - P_2^*) x_1 + P_2^*] y_1 \Rightarrow$$

$$P_1^* x_1 - (P_1^* - P_2^*) x_1 y_1 = P_2^* y_1 \Rightarrow x_1 = \frac{P_2^* y_1}{P_1^* - (P_1^* - P_2^*) y_1} \Rightarrow$$

$$x_1 = \frac{254 \text{ kPa} \times 0.8}{779 \text{ kPa} - (779 \text{ kPa} - 254 \text{ kPa}) \times 0.8} = \frac{203.2 \text{ kPa}}{359 \text{ kPa}} = 0.566$$

$$P = (P_1^* - P_2^*) x_1 + P_2^* \Rightarrow P = (779 - 254) \text{ kPa} \times 0.566 + 254 \text{ kPa} = 551 \text{ kPa}$$

Άσκηση 23. Το ακόλουθο διάγραμμα αποτελεί διάγραμμα φάσεων μιγμάτων αιθανόλης (1) και νερού (2) σε πίεση 1 atm. Ποιο είναι το αζεotropικό σημείο αυτού του συστήματος; Τι σύσταση έχει ο ατμός σε ισορροπία με υγρό που έχει $x_1 = 0.4$; Σε ποια θερμοκρασία μπορούμε να πετύχουμε την μεγαλύτερη διαφορά συστάσεως μεταξύ της υγρής και της αέριας φάσεως;



Με δεδομένα από το άρθρο **Phase equilibria of binary mixtures containing methyl acetate, water, methanol or ethanol at 101.3 kPa**, V.H. Alvarez, S. Mattedi, M. Iglesias, R. Gonzalez-Olmos, and J.M. Resa, *Phys. Chem. Liquids* **49**, 52-71 (2011) [DOI: [10.1080/00319100903012403](https://doi.org/10.1080/00319100903012403)] [PDF]

Η θερμοκρασία του αζεοτροπικού σημείου είναι κοντά στους 78.7 °C, ενώ η σύσταση των δύο φάσεων είναι $x_1 = y_1 = 0.91$. Η μεγαλύτερη διαφορά $y_1 - x_1 = 0.47 - 0.12 = 0.35$ παρατηρείται σε θερμοκρασία 85.8 °C.

Άσκηση 24. Να υπολογίσετε το σημείο πήξεως του θαλασσινού νερού με περιεκτικότητα 2% κατά μάζα σε NaCl.

Περιεκτικότητα είναι η αναλογία μαζών, π.χ. $\varepsilon_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2}$

Για τον τύπο της κρυσκοπίας $\Delta T_f = K_f m = K_f \frac{n_2}{m_1} = K_f \frac{m_2}{M_2 m_1} = K_f \frac{\varepsilon_2}{M_2(1-\varepsilon_2)}$ διότι

$$\varepsilon_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \Rightarrow \frac{1}{\varepsilon_2} = \frac{m_1 + m_2}{m_2} \Rightarrow \frac{1}{\varepsilon_2} - 1 = \frac{m_1 + m_2}{m_2} - 1 \Rightarrow \frac{1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_2} = \frac{m_1}{m_2} \Rightarrow \frac{\varepsilon_2}{1 - \varepsilon_2} = \frac{m_2}{m_1}$$

$M(\text{NaCl}) = 22.9898 \text{ g mol}^{-1} + 35.453 \text{ g mol}^{-1} = 58.43 \text{ g mol}^{-1}$. Επειδή ένα γραμμομόριο NaCl δίνει 2 γραμμομόρια σωματιδίων (ιόντων) στο διάλυμα και η μεταβολή του σημείου πήξεως είναι ανάλογη του γραμμομοριακού κλάσματος των διαλυμένων σωματιδίων, θα πρέπει να πολλαπλασιάσουμε την μεταβολή της θερμοκρασίας επί δύο.

$$\begin{aligned} \Delta T_f &= 2K_f \frac{\varepsilon_2}{M_2(1-\varepsilon_2)} \Rightarrow \Delta T_f = 2 \times 1.86 \text{ K kg mol}^{-1} \times \frac{0.02}{58.43 \text{ g mol}^{-1} \times (1 - 0.02)} \\ &= 1.30 \text{ K} \end{aligned}$$

Επομένως το σημείο πήξεως αυτού του θαλασσινού νερού είναι -1.30 °C.

Άσκηση 25. Να υπολογίσετε την ελάχιστη απαιτούμενη πίεση για να παραχθεί καθαρό νερό από θαλασσινό νερό με περιεκτικότητα 2% κατά μάζα σε NaCl σε θερμοκρασία 20 °C.

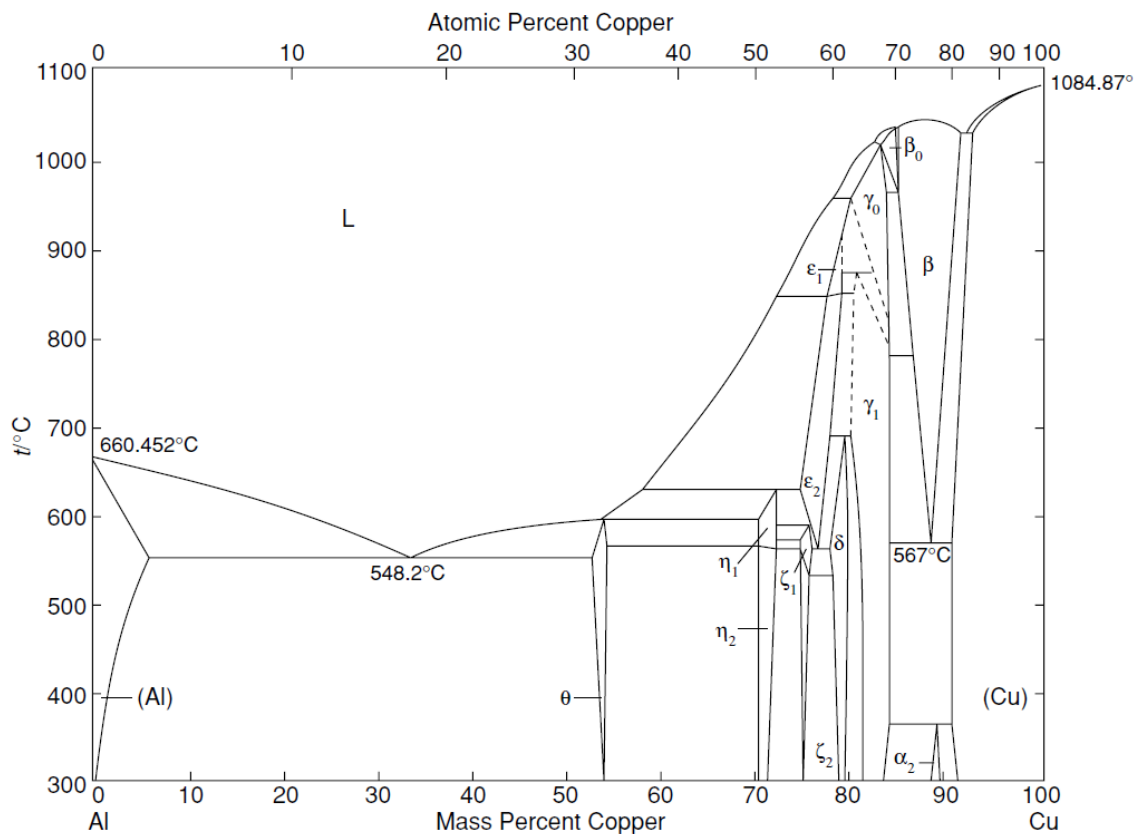
Για να παραχθεί καθαρό νερό από θαλασσινό νερό πρέπει να γίνει αντίστροφη ώσμωση, δηλ. πρέπει να ασκηθεί πίεση μεγαλύτερη από την οσμωτική ώστε να προκαλέσει ροή νερού από το διάλυμα προς το καθαρό νερό.

Η οσμωτική πίεση δίνεται από την σχέση $\Pi = CRT = \frac{n_2}{V} RT = \frac{m_2 \rho}{M_2(m_1 + m_2)} RT = \frac{\varepsilon_2 \rho}{M_2} RT$.

Θεωρώντας προσεγγιστικά την πυκνότητα του διαλύματος ίση με του νερού, δηλ. $\rho = 1 \text{ g cm}^{-3}$ έχουμε:

$$\begin{aligned} \Pi &= \frac{0.02 \times 1 \text{ g cm}^{-3}}{58.43 \text{ g mol}^{-1}} \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 293 \text{ K} = 0.834 \text{ J (10}^{-2} \text{ m)}^{-3} \\ &= 8.34 \times 10^5 \text{ Pa} \end{aligned}$$

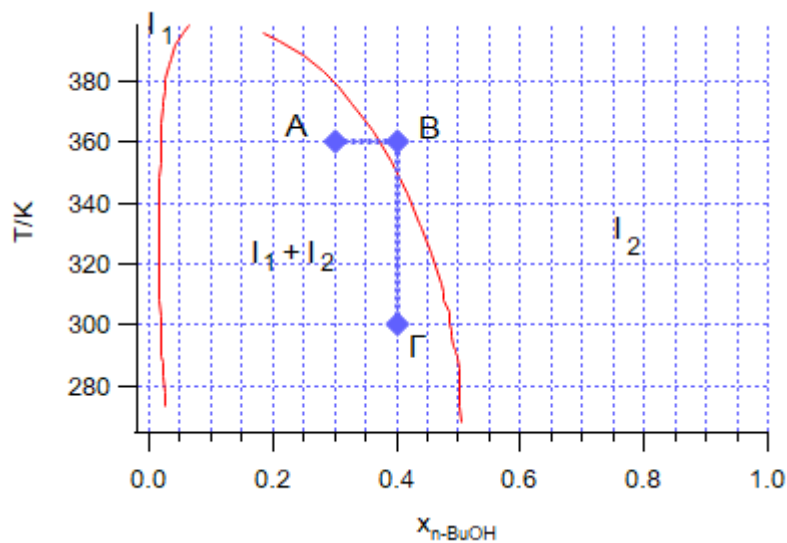
Άσκηση 26. Στο Handbook of Chemistry and Physics στο κεφάλαιο 12 υπάρχει διάγραμμα φάσεων μίγμάτων Al - Cu. Αναγνωρίζετε την δημιουργία διμεταλλικής ενώσεως;



Παρατηρούμε στο διάγραμμα δύο ευτηκτικά σημεία και ανάμεσά τους ένα μέγιστο σε γραμμομοριακό κλάσμα 75% με σημείο τήξεως 1050 °C. $x_{Cu} = \frac{x_{Cu}}{x_{Cu} + x_{Al}} = 0.75 \Rightarrow \frac{x_{Cu}}{x_{Al}} = 3$.

Συνεπώς πρέπει να σχηματίζεται η διμεταλλική ένωση Cu_3Al .

Άσκηση 27. Στο σχήμα φαίνεται το διάγραμμα φάσεων μιγμάτων νερού και *n*-βουτανόλης. α) Να εκτιμήσετε την πάνω κρίσιμη θερμοκρασία αναμίξεως. β) Ποιες φάσεις υπάρχουν στα σημεία Α, Β και Γ; γ) Ποια είναι η σύσταση του υγρού l_2 στο σημείο Γ;



α) Οι καμπύλες φαίνεται να συγκλίνουν σε θερμοκρασία 390 K. Δεν είναι βέβαιο ότι μπορεί να παρατηρηθεί στην πίεση που πραγματοποιήθηκε η εικονιζόμενη σειρά μετρήσεων.

β) Στο σημείο B υπάρχει μόνο η υγρή φάση I_2 η οποία είναι πιο πλούσια στην κανονική βουτανόλη. Τα σημεία A και Γ παριστάνουν συστήματα όπου συνυπάρχουν οι δύο υγρές φάσεις I_1 και I_2 .

γ) Το γραμμομοριακό κλάσμα της βουτανόλης στην φάση I_2 είναι $x_{n-BuOH} = 0.02$.

Άσκηση 28. Κάποια ημέρα οι μετεωρολογικές μετρήσεις ενός μικρού σταθμού ήταν θερμοκρασία 26 °C, ατμοσφαιρική πίεση 987 mbar και σχετική υγρασία 60%. Ποιο ήταν το γραμμομοριακό κλάσμα των υδρατμών στον αέρα; Δίνονται επιπλέον οι πληροφορίες ότι η γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως του νερού σε θερμοκρασία 25 °C είναι 43,99 kJ mol⁻¹ και η τάση ατμών του νερού στους 25 °C είναι 3.1690 kPa.

Σχετική υγρασία είναι ο λόγος της μερικής πίεσεως των υδρατμών προς την μέγιστη δυνατή πίεση ατμών νερού σε αυτή την θερμοκρασία (δηλ. προς την τάση κορεσμένων ατμών του νερού):

$$\sigma. \upsilon. = \frac{P_w}{P_w^*} = 0.60$$

Ζητείται το

$$y_w = \frac{P_w}{P} = \frac{P_w^* \sigma. \upsilon.}{P}$$

Γι' αυτό χρειαζόμαστε την τάση κορεσμένων υδρατμών σε θερμοκρασία 26 °C. Μπορούμε να χρησιμοποιούμε τα δεδομένα στους 25 °C με την βοήθεια της εξισώσεως Clausius – Clapeyron.

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

$$P(T_2) = 3.1690 \text{ kPa} \times e^{- \frac{43990 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left(\frac{1}{299.15 \text{ K}} - \frac{1}{298.15 \text{ K}} \right)} = 3.363 \text{ kPa}$$

$$y_w = \frac{3363 \text{ Pa} \times 0.60}{987 \times 10^{-3} \times 10^5 \text{ Pa}} = 0.0204$$

4/6/2024