

Φυσικοχημεία Ι Άνοιξη 2026

Λύσεις ασκήσεων ημερολογίου

Άσκηση 1. Να λυθεί η εξίσωση $(2x+5)x=3$

Λύση:

$$(2x + 5)x = 3 \Rightarrow 2x^2 + 5x - 3 = 0 \Rightarrow$$

$$x_{1,2} = \frac{-5 \pm \sqrt{5^2 - 4 \times 2 \times (-3)}}{2 \times 2} = \frac{-5 \pm \sqrt{25 + 24}}{4} = \frac{-5 \pm 1}{4} = -1, -\frac{3}{2}$$

Άσκηση 2. Να υπολογιστούν οι παραστάσεις $2+3^{6/2}-121^{1/2}$, $1/2-1/4$, $e^{\ln(23.5)}$

Λύση:

$$2 + 3^{\frac{6}{2}} - 121^{\frac{1}{2}} = 2 + 3^3 - \sqrt{121} = 2 + 27 - 11 = 18$$

$$\frac{1}{2} - \frac{1}{4} = \frac{2}{4} - \frac{1}{4} = \frac{1}{4}$$

$$e^{\ln(23.5)} = 23.5$$

Άσκηση 3. Να υπολογίσετε τις παραγώγους των συναρτήσεων $f(x) = 23x^3 - 5x^{-5}$, $f(x) = e^{3x+2} + \ln(13x)$ και να υπολογίσετε τις τιμές $f'(2)$.

Λύση:

$$f(x) = 23x^3 - 5x^{-5} \Rightarrow f'(x) = \frac{df}{dx} = 23 \times 3x^2 - 5(-5)x^{-6} = 69x^2 + 25x^{-6}$$

$$\Rightarrow f'(2) = 69 \times 2^2 + 25 \times 2^{-6} = 276 + \frac{25}{64} = 276.390625$$

$$f(x) = e^{3x+2} + \ln(13x) \Rightarrow f'(x) = 3e^{3x+2} + \frac{1}{x}$$

$$f'(2) = 3e^{3 \times 2 + 2} + \frac{1}{2} = 3e^8 + 0.5 = 8943.374$$

Άσκηση 4. Να υπολογίσετε τα ολοκληρώματα στο διάστημα $[3,5]$ των συναρτήσεων $f(x) = 2x+x^2$, $f(x) = 1/(2x) - 1/(2x+3)$

Λύση:

$$\int_3^5 (2x + x^2) dx = 2 \int_3^5 x dx + \int_3^5 x^2 dx = 2 \left[\frac{x^2}{2} \right]_3^5 + \left[\frac{x^3}{3} \right]_3^5 = 5^2 - 3^2 + \frac{1}{3} (5^3 - 3^3) = 25 - 9 + \frac{125}{3} - 9 = 7 + 41.333 = 48.3333$$

$$\int_3^5 \left(\frac{1}{2x} - \frac{1}{2x+3} \right) dx = \frac{1}{2} [\ln x]_3^5 - \frac{1}{2} \left[\ln \left(x + \frac{3}{2} \right) \right]_3^5 = \frac{1}{2} \ln \frac{5}{3} - \frac{1}{2} \ln \frac{3.5}{1.5} = \frac{1}{2} \ln \frac{5}{3} - \frac{1}{2} \ln \frac{7}{3} = \frac{1}{2} \ln \frac{5}{7} = -0.1682$$

Άσκηση 5. Σε ένα αέριο ασκείται εξωτερική πίεση η οποία μεταβάλλεται με τον όγκο του αερίου ως εξής: $P = P_1 - a (V - V_1)$. Να υπολογίσετε το έργο που προσφέρεται στο αέριο όταν ο όγκος αλλάζει από V_1 σε V_2 .

Λύση:

$$dw = -P dV \Rightarrow w = \int_1^2 dw = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = - \int_{V_1}^{V_2} [P_1 - a(V - V_1)] dV =$$

$$= - \int_{V_1}^{V_2} [P_1 - aV + aV_1] dV = - \left[(P_1 + aV_1)(V_2 - V_1) - \frac{a}{2} (V_2^2 - V_1^2) \right]$$

Άσκηση 6. Η γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα του αργού είναι $1.5 R$. 3 mol Ar έχουν πίεση 100 kPa και θερμοκρασία 300 K και έρχονται σε θερμική ισορροπία με δεξαμενή θερμότητας θερμοκρασίας 340 K υπό σταθερό όγκο. Πόσο μεταβλήθηκε η εσωτερική ενέργεια του αερίου (το οποίο θεωρείται ιδανικό); Ποια είναι η τελική πίεση και ποιος ο τελικός όγκος του αερίου;

Λύση:

Στα ιδανικά αέρια η εσωτερική ενέργεια εξαρτάται μόνο από την θερμοκρασία και

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V \Rightarrow dU = C_V dT \Rightarrow \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V (T_2 - T_1) \Rightarrow$$

$$\Delta U = n c_V (T_2 - T_1) = 3 \text{ mol} \times 1.5 \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (340 \text{ K} - 300 \text{ K}) = 1496.5 \text{ J}$$

Ο όγκος δεν θα μεταβληθεί σύμφωνα με την εκφώνηση. Η αρχική του τιμή προκύπτει από την καταστατική εξίσωση ιδανικών αερίων:

$$PV = nRT \Rightarrow V_2 = V_1 = \frac{nRT_1}{P_1} = \frac{3 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 300 \text{ K}}{10^5 \text{ Pa}} = 0.0748 \text{ m}^3$$

Η πίεση θα μεταβληθεί ανάλογα με την θερμοκρασία:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \Rightarrow P_2 = T_2 \frac{P_1}{T_1} \Rightarrow P_2 = \frac{340 \text{ K}}{300 \text{ K}} \times 100 \text{ kPa} = 133 \text{ kPa}$$

Άσκηση 7. Χρησιμοποιούμε μια αντλία (τρόμπα) ποδηλάτου η οποία έχει κυλινδρικό σχήμα, εσωτερική διάμετρο 2 cm, μήκος διαδρομής 30 cm, ενώ κατά την μέγιστη συμπίεση σταματάει 1 cm μακριά από το σταθερό άκρο του κυλίνδρου (λόγω του σχήματος του εμβόλου). α) Αν η αρχική θερμοκρασία του αέρα είναι 20 °C και αγνοήσουμε την μάζα (και θερμοχωρητικότητα) του σώματος της αντλίας, τι θερμοκρασία έχει ο αέρας μέσα στην τρόμπα κατά την μέγιστη συμπίεση; β) Αν λάβουμε υπόψη μας ότι η αντλία είναι κατασκευασμένη από αργίλιο πάχους 1 mm και ειδικής θερμοχωρητικότητας 0.904 J g⁻¹ K⁻¹, τι θερμοκρασία θα έχει ο αέρας και το τμήμα του κυλίνδρου που περιβάλλει τον συμπιεσμένο όγκο;

Λύση:

α) Κατά την αδιαβατική συμπίεση ισχύει η σχέση Poisson

$$TV^{\gamma-1} = K \Rightarrow T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \Rightarrow T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}$$

Ο όγκος του κυλίνδρου δίνεται από την σχέση $V = \pi r^2 h$, άρα $V_1 = \pi r^2 h_1 = 3.14 \times 1 \text{ cm}^2 \times 30 \text{ cm} = 94.25 \text{ cm}^3$ και $V_2 = \pi r^2 h_2 = 3.14 \times 1 \text{ cm}^2 \times 1 \text{ cm} = 3.14 \text{ cm}^3$. Ο αέρας αποτελείται κυρίως από N₂ και O₂, δηλαδή διατομικά ιδανικά αέρια με $c_V = 2.5 R$, $c_P = c_V + R = 3.5 R$, άρα $\gamma = \frac{c_P}{c_V} = \frac{3.5R}{2.5R} = 1.4$.

$$\begin{aligned} \text{Επομένως, } T_2 &= T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = T_1 \left(\frac{\pi r^2 h_1}{\pi r^2 h_2} \right)^{\gamma-1} = T_1 \left(\frac{h_1}{h_2} \right)^{\gamma-1} = 293 \text{ K} \times \left(\frac{30 \text{ cm}}{1 \text{ cm}} \right)^{1.4-1} = \\ &= 293 \text{ K} \times \left(\frac{30 \text{ cm}}{1 \text{ cm}} \right)^{1.4-1} = 293 \text{ K} \times 3.898 \text{ K} = 1142 \text{ K} \end{aligned}$$

β) Η συμμετοχή της μάζας της αντλίας στην θερμική αλληλεπίδραση θα μετριάσει την αύξηση της θερμοκρασίας. Εξετάζουμε την θέρμανση τμήματος του κυλίνδρου ως ανταλλαγή θερμότητας μεταξύ αυτού και του θερμού αερίου ως μια ισόχωρη αδιαβατική (ισενεργειακή) διεργασία.

$$\text{Για κάθε ένα από τα δύο σώματα έχουμε } U = U(T, V) \Rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

$$dU = C_V dT \Rightarrow \Delta U = C_V (T_3 - T)$$

Η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο του αέρα είναι $C_{V1} = n c_{V1} = 2.5 n R$,

$$\text{όπου } n_1 = \frac{P_1 V_1}{R T_1}, \text{ άρα } C_{V1} = 2.5 \frac{P_1 V_1}{T_1} = 2.5 \times \frac{101325 \text{ Pa} \times 94.25 \text{ cm}^3}{293 \text{ K}} = 0.08148 \text{ J K}^{-1}$$

Για το αργίλιο $C_{V2} = m_2 c_{V2}$, όπου $m_2 = \rho_2 V_{Al}$, $V_{Al} = A_{Al} d$ και $A_{Al} = 2\pi r^2 + 2\pi r h$, με πυκνότητα αργιλίου 9 g cm⁻³, $r = 1 \text{ cm}$, $d = 1 \text{ mm}$, $h = 1 \text{ cm}$.

Άρα, $A_{Al} = 2\pi(1 \text{ cm})^2 + 2\pi \times 1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm} = 4\pi \text{ cm}^2$,
 $V_{Al} = 4\pi \text{ cm}^2 \times 0.1 \text{ cm} = 0.4\pi \text{ cm}^3$, $m_2 = \rho_2 V_{Al} = 9 \text{ g cm}^{-3} \times 0.4\pi \text{ cm}^3 = 3.6\pi \text{ g}$,
 $C_{V2} = 3.6\pi \text{ g} \times 0.904 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1} = 10.22 \text{ J K}^{-1}$.

$$0 = \Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = C_{V1}(T_3 - T_2) + C_{V2}(T_3 - T_1) \Rightarrow$$

$$T_3 = \frac{C_{V1}T_2 + C_{V2}T_1}{C_{V1} + C_{V2}} = \frac{0.08148 \text{ J K}^{-1} \times 1142 \text{ K} + 10.22 \text{ J K}^{-1} \times 293 \text{ K}}{0.08148 \text{ J K}^{-1} + 10.22 \text{ J K}^{-1}} = 299.7 \text{ K}$$

Άσκηση 8. Το σώμα Α έχει θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση 10 J K^{-1} και το σώμα Β αντίστοιχα $C_P(B) = C_0 + C_1 (T - T_0)$, όπου $C_0 = 8 \text{ J K}^{-1}$, $C_1 = 0.002 \text{ J K}^{-2}$, $T_0 = 300 \text{ K}$. Τα δύο σώματα έχουν αρχικές θερμοκρασίες 20°C και 40°C . Ποια είναι η τελική θερμοκρασία αν αποκατασταθεί θερμική ισορροπία μεταξύ τους;

Λύση:

Το σύνθετο σύστημα είναι θερμικά μονωμένο από το περιβάλλον και υπόκειται σε ισοβαρή διεργασία, άρα έχουμε διατήρηση της ολικής ενθαλπίας. $\Delta H = \Delta H_A + \Delta H_B = 0$

Από την γενική σχέση $dH = C_P dT$ έχουμε για το κάθε σώμα:

$$\Delta U_A = \int_{T_A}^{T_3} C_{PA} dT = C_{PA}(T_3 - T_A)$$

$$\Delta U_B = \int_{T_B}^{T_3} C_{PB} dT = \int_{T_B}^{T_3} [C_0 + C_1(T - T_0)] dT = \int_{T_B}^{T_3} (C_0 - C_1 T_0) dT + \int_{T_B}^{T_3} C_1 T dT =$$

$$\Delta U_B = (C_0 - C_1 T_0)(T_3 - T_B) + \frac{C_1}{2}(T_3^2 - T_B^2)$$

$$C_{PA}(T_3 - T_A) + (C_0 - C_1 T_0)(T_3 - T_B) + \frac{C_1}{2}(T_3^2 - T_B^2) = 0$$

$$\frac{C_1}{2} T_3^2 + (C_{PA} + C_0 - C_1 T_0) T_3 - \left[C_{PA} T_A + (C_0 - C_1 T_0) T_B + \frac{C_1}{2} T_B^2 \right] = 0$$

$$\frac{C_1}{2} = 0.001 \text{ J K}^{-2},$$

$$C_{PA} + C_0 - C_1 T_0 = 10 \text{ J K}^{-1} + 8 \text{ J K}^{-1} - 0.002 \text{ J K}^{-2} \times 300 \text{ K} = 17.4 \text{ J K}^{-1},$$

$$C_{PA} T_A + (C_0 - C_1 T_0) T_B + \frac{C_1}{2} T_B^2 =$$

$$= 10 \text{ J K}^{-1} \times 293 \text{ K} + (8 \text{ J K}^{-1} - 0.002 \text{ J K}^{-2} \times 300 \text{ K}) \times 313 \text{ K} + 0.001 \text{ J K}^{-2} \times (313 \text{ K})^2 = 2930 + 7.4 \times 313 + 97.97 = 5344 \text{ J}$$

$$T_3 = \frac{-17.4 + \sqrt{17.4^2 + 4 \times 0.001 \times 5344}}{0.002} = 301.9 \text{ K} = 28.9^\circ \text{C}$$

Άσκηση 9. Μια θερμική μηχανή τύπου Carnot τίθεται σε λειτουργία ώστε να μεταφέρει θερμότητα από μια δεξαμενή θερμότητας θερμοκρασίας 5°C σε δεξαμενή θερμότητας 21°C . Ποιο είναι το μέγιστο ποσό θερμότητας που μπορεί να αφαιρέσει η μηχανή από την πρώτη δεξαμενή αν της προσφέρουμε έργο ίσο με 1000 J ; Αν αντιστρέψουμε την λειτουργία της μηχανής ποιο είναι το ελάχιστο ποσό θερμότητας που πρέπει να πάρει η μηχανή από την δεξαμενή των 21°C ώστε να προσφέρει έργο 1000 J ;

Λύση:

Η θεωρητική απόδοση (η μέγιστη υπό αντιστρεπτές συνθήκες λειτουργίας) για μεταφορά θερμότητας από ψυχρό σώμα είναι

$$\eta = \left| \frac{q_2}{w} \right| = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \Rightarrow q_2 = w\eta = w \frac{T_2}{T_1 - T_2} = 1000 \text{ J} \times \frac{278}{294 - 278} = 1000 \text{ J} \times 17.4 = 17375 \text{ J}$$

Η απόδοση για μετατροπή θερμότητας σε έργο είναι

$$\eta = \left| \frac{w}{q_1} \right| = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \Rightarrow q_1 = \frac{w}{\eta} = w \frac{T_1}{T_1 - T_2} = 1000 \text{ J} \times \frac{294}{294 - 278} = 1000 \text{ J} \times 18.4 = 18375 \text{ J}$$

Άσκηση 10. Να υπολογίσετε την μεταβολή της εντροπίας 3 mol αργού τα οποία θερμαίνονται υπό σταθερό όγκο από 27°C σε 542°C .

Λύση:

Εκφράζουμε την εντροπία συναρτήσει των μεταβλητών θερμοκρασίας και όγκου

$$S = S(T, V) \Rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV.$$

Εφόσον ο όγκος παραμένει σταθερός, $dV = 0$.

$$\text{Από την σχέση } C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \Rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT = \frac{C_V}{T} dT$$

Το αργό ως μονοατομικό αέριο έχει γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο ίση με $\frac{3}{2}R$.

$$\Delta S = \int_1^2 dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT = n1.5R \ln \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow$$

$$\Delta S = 1.5 \times 3 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1} \times \ln \frac{815 \text{ K}}{300 \text{ K}} = 37.4 \text{ J K}^{-1}$$

Αν η θερμοκρασία παραμένει σταθερή, $dT = 0$.

Η παράγωγος $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ μπορεί να υπολογισθεί με την βοήθεια μιας σχέσεως Maxwell. Πρέπει να προέρχεται από μια θεμελιώδη εξίσωση που έχει ανεξάρτητες μεταβλητές V και T . Άρα χρειαζόμαστε την θεμελιώδη εξίσωση της ενέργειας Helmholtz: $dF = -SdT - PdV$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{nRT}{V}\right)_V = \frac{nR}{V}$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \frac{nR}{V} dV \Rightarrow \Delta S = \int_1^2 dS = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nR}{V} dV = nR \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Άσκηση 11. Να αποδείξετε ότι η εσωτερική ενέργεια ενός ιδανικού αερίου είναι μόνο συνάρτηση της θερμοκρασίας λαμβάνοντας υπόψιν μόνο την καταστατική εξίσωση ιδανικών αερίων.

Λύση:

Πρέπει να αποδείξουμε ότι είτε $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$, είτε $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0$.

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

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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = T \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{nRT}{V}\right)_V - P = T \frac{nR}{V} - P = 0$$

Παρομοίως αποδεικνύεται η $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0$, όπως και $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0$ ή $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0$

π.χ. για την τελευταία χρειαζόμαστε τις σχέσεις:

$$S = S(T, V) \Rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV, P = P(T, V) \Rightarrow dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV$$

Με αντικατάσταση στην θεμελιώδη εξίσωση της ενθαλπίας $dH = TdS + VdP$

$$\begin{aligned} \text{έχουμε: } dH &= T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \right] + V \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV \right] = \\ &= \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + V \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right] dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T + V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \right] dV. \text{ Από σύγκριση με την} \end{aligned}$$

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

Η πρώτη από τις δύο παραγώγους αντικαθίσταται με σχέση Maxwell από την $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$. Έτσι:

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

Άσκηση 12. Ο αδιαβατικός συντελεστής συμπίεστότητας διαφέρει από τον ισόθερμο κατά το ότι διατηρείται σταθερή η εντροπία αντί της θερμοκρασίας. Να αποδείξετε ότι ο λόγος του ισόθερμου προς τον αδιαβατικό συντελεστή συμπίεστότητας ισούται με γ (τον λόγο των θερμοχωρητικότητων).

Λύση:

$$k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \text{ και } k_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S.$$

$$\frac{k_T}{k_S} = \frac{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S} = \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V}{\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S} = \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial S} \right)_V}{\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial S} \right)_S} = \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V}{\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_S} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V} = \frac{T \left(\frac{\partial T}{\partial T} \right)_P}{T \left(\frac{\partial T}{\partial T} \right)_V} = \frac{C_P}{C_V} = \gamma$$

Άσκηση 13. Κομμάτι χαλκού θερμοκρασίας -20°C και θερμοχωρητικότητας 200 J K^{-1} έρχεται σε θερμική επαφή με 5 mol νερού θερμοκρασίας 10°C . Ποια είναι η τελική κατάσταση του συστήματος και ποιες είναι οι ολικές μεταβολές ενθαλπίας και εντροπίας; Δίνονται για το νερό οι γραμμομοριακές θερμοχωρητικότητες υπό σταθερή πίεση $75 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ για το υγρό και $38 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ για τον πάγο και η γραμμομοριακή ενθαλπία τήξεως 6010 J mol^{-1} .

Λύση:

Εφόσον το σύνθετο σύστημα είναι θερμικά απομονωμένο από το περιβάλλον και η πίεση παραμένει σταθερή, θα έχουμε

$$\Delta H_{\text{ολ}} = \Delta H_A + \Delta H_B = 0$$

Η τελική θερμοκρασία T_3 θα είναι μεταξύ -20°C και 10°C . Για όλο αυτό το διάστημα θερμοκρασιών δεν αναμένονται αλλαγές φάσεως για τον χαλκό, οπότε ισχύει ότι

$$\Delta H_A = \int_{T_A}^{T_3} C_{PA} dT = C_{PA}(T_3 - T_A)$$

Εξετάζουμε περιπτώσεις: α) Αν η τελική θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη από 0 °C, όλο το νερό θα είναι υγρό και πρέπει να προσδιοριστεί η τελική θερμοκρασία. β) Αν η τελική θερμοκρασία είναι 0 °C, τότε ένα μέρος του νερού μπορεί να είναι στερεό και πρέπει να προσδιοριστεί η ποσότητα του νερού που στερεοποιείται. γ) Αν η τελική θερμοκρασία είναι μικρότερη από 0 °C, όλο το νερό θα είναι στερεό και πρέπει να προσδιοριστεί η τελική θερμοκρασία. Για να καταλήξουμε ποια είναι η σωστή τελική θερμοκρασία, μπορούμε να την υπολογίσουμε από την διατήρηση της ενθαλπίας σε κάθε μια περίπτωση, όπου μόνο μόνο μια από αυτές θα κατέληγε σε αποδεκτό αποτέλεσμα.

Η θερμοχωρητικότητα του νερού στην υγρή φάση είναι

$$C_{PBl} = n c_{PBl} = 5 \text{ mol} \times 75 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 375 \text{ J K}^{-1}, \text{ ενώ στην στερεή φάση είναι}$$

$$C_{PBs} = n c_{PBs} = 5 \text{ mol} \times 38 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 190 \text{ J K}^{-1}.$$

$$\alpha) \Delta H_B = \int_{T_B}^{T_3} C_{PBl} dT = C_{PBl}(T_3 - T_B) \Rightarrow C_{PA}(T_3 - T_A) + C_{PBl}(T_3 - T_B) = 0 \Rightarrow$$

$$T_3 = \frac{C_{PA}T_A + C_{PBl}T_B}{C_{PA} + C_{PBl}} \Rightarrow T_3 = \frac{200 \text{ J K}^{-1} \times (-20 + 273) \text{ K} + 375 \text{ J K}^{-1} \times (10 + 273) \text{ K}}{200 \text{ J K}^{-1} + 375 \text{ J K}^{-1}} = -4 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Το αποτέλεσμα δεν είναι συμβατό με την υπόθεση ότι η τελική θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη από 0 °C. Άρα δεν είναι σωστή η τελική κατάσταση.

β) Αν $T_3 = T_f$, θα στερεοποιηθούν n' νερού με μεταβολή ενθαλπίας

$$\Delta H_{l \rightarrow s} = n'(-\Delta h_f) = -n'\Delta h_f$$

$$\Delta H_B = \int_{T_B}^{T_3} C_{PBl} dT + \Delta H_{l \rightarrow s} = C_{PBl}(T_3 - T_B) - n'\Delta h_f \Rightarrow$$

$$C_{PA}(T_3 - T_A) + C_{PBl}(T_3 - T_B) - n'\Delta h_f = 0 \Rightarrow n' = \frac{C_{PA}(T_3 - T_A) + C_{PBl}(T_3 - T_B)}{\Delta h_f} \Rightarrow$$

$$n' = \frac{200 \text{ J K}^{-1} \times (0 - (-20)) \text{ K} + 375 \text{ J K}^{-1} \times (0 - 10 + 273) \text{ K}}{6010 \text{ J mol}^{-1}} = \frac{250}{6010} \text{ mol} = 0.0426 \text{ mol}$$

Αποτέλεσμα είναι συμβατό με τα δεδομένα. Θα ήταν μη αποδεκτό αν το n' έβγαине αρνητικό ή μεγαλύτερο από 5 mol.

γ) Εξετάζουμε και την τελευταία περίπτωση μόνο για να δούμε το μη αποδεκτό αποτέλεσμα στην τελική θερμοκρασία. Ο υπολογισμός της μεταβολής της ενθαλπίας του νερού θα έχει τρεις όρους: ψύξη του υγρού μέχρι το σημείο πήξεως, πήξη όλης της μάζας του υγρού και ψύξη του στερεού μέχρι την τελική θερμοκρασία.

$$\Delta H_B = \int_{T_B}^{T_f} C_{PBl} dT + \Delta H_{l \rightarrow s} = C_{PBl}(T_f - T_B) - n\Delta h_f + C_{PBs}(T_3 - T_f) \Rightarrow$$

$$C_{PA}(T_3 - T_A) + C_{PBl}(T_f - T_B) - n\Delta h_f + C_{PBs}(T_3 - T_f) = 0 \Rightarrow$$

$$T_3 = \frac{C_{PA}T_A - C_{PBl}(T_f - T_B) - n\Delta h_f + C_{PBs}T_f}{C_{PA} + C_{PBs}} \Rightarrow$$

$$T_3 = \frac{200 \text{ J K}^{-1} \times (-20 + 273) \text{ K} + 375 \text{ J K}^{-1} \times (0 - 10) \text{ K} - 5 \text{ mol} \times 6010 \text{ J mol}^{-1} + 190 \text{ J K}^{-1} \times (0 + 273) \text{ K}}{200 \text{ J K}^{-1} + 190 \text{ J K}^{-1}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow T_3 = \frac{250 \text{ J} - 30050 \text{ J}}{390 \text{ J K}^{-1}} = -76 \text{ }^\circ\text{C} \text{ είναι λανθασμένο αποτέλεσμα διότι είναι εκτός του διαστήματος } -20 \text{ }^\circ\text{C} \text{ και } 0 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Εναλλακτικά, υπολογίζουμε τις μεταβολές της ενθαλπίας για κάθε ένα από τα σώματα αν φτάσουν στην θερμοκρασία 0 °C. Τα μεγέθη είναι 4000 J για τον χαλκό και -3570 J για το νερό. Άρα η θέρμανση του χαλκού απαιτεί περισσότερη ενθαλπία από όση παρέχει η ψύξη του υγρού και απαιτείται περισσότερη θερμότητα η οποία θα προέλθει από την μερική πήξη του υγρού, χωρίς να αλλάξει η θερμοκρασία.

Η τελική απάντηση στο ερώτημα «ποια είναι η τελική κατάσταση του συστήματος» είναι «Η τελική θερμοκρασία του συστήματος είναι 0 °C και 0.0426 mol νερού έχουν μετατραπεί σε στερεό».

Η ολική μεταβολή της ενθαλπίας είναι 0 διότι το σύστημα είναι αδιαβατικά απομονωμένο από το περιβάλλον και η πίεση διατηρείται σταθερή.

Η μεταβολή της εντροπίας υπολογίζεται για το κάθε σώμα και κάθε τμήμα της διεργασίας και τα αποτελέσματα αυτά προστίθενται για δώσουν την ολική μεταβολή.

Εκφράζουμε την εντροπία συναρτήσει θερμοκρασίας και πιέσεως.

$$S = S(T, P) \Rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP. \text{ Εφόσον η πίεση παραμένει σταθερή, } dP = 0.$$

Επιπλέον, ισχύει $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}$. Άρα για τα στάδια όπου μεταβάλλεται η θερμοκρασία έχουμε:

$$dS = \frac{C_P}{T} dT \Rightarrow \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT = C_P(\ln T_2 - \ln T_1) = C_P \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Για το στάδιο της πήξεως $\Delta S_{l \rightarrow s} = \frac{\Delta H_{l \rightarrow s}}{T_f} = \frac{-n'\Delta h_f}{T_f}$ και συνολικά:

$$\Delta S = C_{PA} \ln \frac{T_f}{T_A} + C_{PBl} \ln \frac{T_f}{T_B} - \frac{n'\Delta h_f}{T_f} \Rightarrow$$

$$\Delta S = 200 \text{ J K}^{-1} \times \ln \frac{273 \text{ K}}{253 \text{ K}} + 375 \text{ J K}^{-1} \times \ln \frac{273 \text{ K}}{283 \text{ K}} - \frac{0.0426 \text{ mol} \times 6010 \text{ J mol}^{-1}}{273 \text{ K}} \Rightarrow$$

$$\Delta S = 15.216 \text{ J K}^{-1} - 13.491 \text{ J K}^{-1} - 1.560 \text{ J K}^{-1} = 1.725 \text{ J K}^{-1}$$

15, 19/3/2026

Άσκηση 14. Αποδείξτε ότι σε ένα σύστημα ο ρυθμός μεταβολής του όγκου με τον αριθμό των γραμμομορίων όταν η πίεση και η θερμοκρασία είναι σταθερή ισούνται με τον ρυθμό μεταβολής του χημικού δυναμικού με την πίεση όταν η θερμοκρασία και ο αριθμός των γραμμομορίων παραμένουν σταθερά.

Λύση:

Η αποδεικτέα σχέση είναι $\left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{P,T} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{T,n}$. Παρατηρούμε ότι πέρα από την θερμοκρασία που είναι σταθερή και στις δύο παραγώγους, η μεταβλητή ως προς την οποία γίνεται η παραγωγή στο αριστερό μέρος (n) είναι συζυγής της μεταβλητής που παραγωγίζεται δεξιά (μ) και το ανάποδο. Άρα πρόκειται για μια σχέση Maxwell η οποία προκύπτει από εφαρμογή του κριτηρίου Euler στην θεμελιώδη εξίσωση για την ενέργεια Gibbs: $dG = -SdT + PdV + \mu dn$.

Άσκηση 15. Ο άργυρος έχει πυκνότητα 10.5 g cm^{-3} , χημικό δυναμικό 0, γραμμομοριακή εντροπία $42.55 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, και γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση $25.35 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ σε θερμοκρασία 25°C και πίεση 1 atm . Τι τιμή έχει το χημικό δυναμικό του αργύρου σε θερμοκρασία 30°C και πίεση 2 atm ;

Λύση:

Η εξάρτηση του χημικού δυναμικού από την πίεση και την θερμοκρασία δίνεται από την σχέση $d\mu = -sdT + vdP \Rightarrow \Delta\mu = \mu(T_2, P_2) - \mu(T_1, P_1) = \int_{T_1, P_1}^{T_3, P_2} d\mu =$

$$= \int_{T_1, P_1}^{T_3, P_2} (-sdT + vdP) = - \int_{T_1, P_1}^{T_3, P_1} sdT + \int_{T_2, P_1}^{T_3, P_2} vdP$$

Ο όγκος του υγρού δεν αλλάζει με μικρή μεταβολή της πίεσεως και ο γραμμομοριακός όγκος υπολογίζεται από την πυκνότητας: $v = \frac{M}{\rho}$. Αντίθετα, η γραμμομοριακή εντροπία

$$\text{εξαρτάται από την θερμοκρασία: } ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T dP = \frac{c_P}{T} dT \Rightarrow s(T) - s(T_1) = \int_{T_1, P_1}^{T_3, P_2} ds = \int_{T_1, P_1}^{T_3, P_2} \frac{c_P}{T} dT = c_P \ln \frac{T}{T_1} \Rightarrow s(T) = s(T_1) + c_P \ln \frac{T}{T_1}.$$

Συνεπώς

$$\Delta\mu = \int_{T_1, P_1}^{T_3, P_2} d\mu = - \int_{T_1, P_1}^{T_3, P_1} s dT + \int_{T_2, P_1}^{T_3, P_2} v dP = - \int_{T_1, P_1}^{T_3, P_1} \left[s(T_1) + c_P \ln \frac{T}{T_1} \right] dT + v(P_2 - P_1)$$

$$\int_{T_1}^{T_3} c_P \ln \frac{T}{T_1} dT = \int_{T_1}^{T_3} c_P \ln T dT - \int_{T_1}^{T_3} c_P \ln T_1 dT = c_P [T \ln T]_{T_1}^{T_3} - c_P \int_{T_1}^{T_3} T d \ln T - c_P \ln T_1 (T_3 - T_1) = c_P (T_3 \ln T_3 - T_1 \ln T_1) - c_P (T_3 - T_1) - c_P \ln T_1 (T_3 - T_1) = c_P (T_3 \ln T_3 - T_3 \ln T_1 - T_1 \ln T_1 + T_1) - c_P (T_3 - T_1) = c_P (T_3 \ln T_3 - T_3 \ln T_1 - T_1 \ln T_1 + T_1 - T_3 + T_1) = c_P (T_3 \ln T_3 - T_3 \ln T_1 - T_1 \ln T_1 + 2T_1 - T_3)$$

$$\mu(T_2, P_2) = \mu(T_1, P_1) + \int_{T_1, P_1}^{T_3, P_2} d\mu = \mu(T_1, P_1) - s(T_1)(T_2 - T_1) - c_P [(T_2 \ln T_2 - T_2 \ln T_1) - (T_2 - T_1)] + \frac{M}{\rho} (P_2 - P_1) \Rightarrow$$

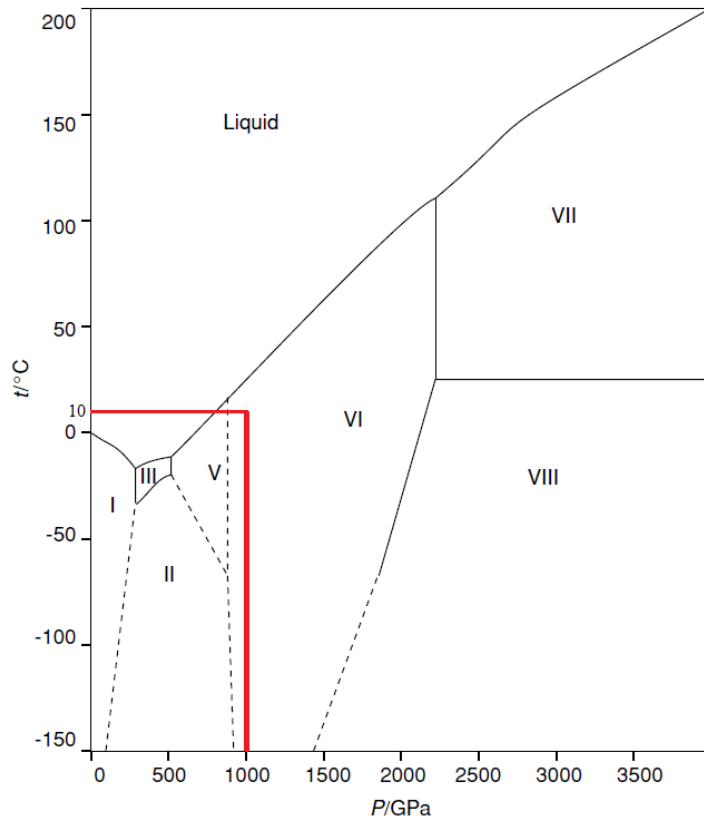
$$\begin{aligned} \mu(T_2, P_2) &= 0 - 42.55 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (30 + 273 - 25 - 273) \text{ K} - 25.35 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &\quad \times \left(303.15 \text{ K} \times \ln \frac{303.15 \text{ K}}{298.15 \text{ K}} - 5 \text{ K} \right) + \frac{107.868 \text{ g mol}^{-1}}{10.5 \text{ g cm}^{-3}} \times (2 - 1) \text{ atm} \\ &= [-42.55 \times 5 - 25.35 \times (303.15 \times 0.0166 - 5)] \text{ J mol}^{-1} + 10.27 \text{ cm}^3 \\ &\quad \times 101325 \text{ Pa mol}^{-1} = (-212.75 - 0.042 + 1.04) \text{ J mol}^{-1} \\ &= -211.7 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned}$$

Άσκηση 16. Βρείτε το διάγραμμα φάσεων του νερού (π.χ. [CRC Handbook of Chemistry and Physics](#), 12-202). Σε ποια φάση βρίσκεται το νερό σε πίεση 10^7 atm και θερμοκρασία 10°C ;

Λύση:

$$\begin{aligned} P &= 10^7 \text{ atm} = 10^7 \times 1.01 \times 10^5 \text{ Pa} \\ &= 1.01 \times 10^{12} \text{ Pa} = 1.01 \text{ TPa} = \\ &= 1013 \text{ GPa} \end{aligned}$$

Άρα το ζητούμενο σημείο βρίσκεται στην στερεή φάση VI.



Άσκηση 17. Η τάση ατμών του κανονικού επτανίου στο διάστημα θερμοκρασιών 299.07 K - 372.43 K δίνεται από τη σχέση $\log(P/P_0) = A - B/(T+C)$, όπου $A = 4.02832$, $B = 1268.636$ K, $C = -56.199$ K, $P_0 = 1$ bar. Να υπολογίσετε την τάση ατμών και την ενθαλπία εξατμίσεως σε θερμοκρασία 70 °C και το κανονικό σημείο ζέσεως του επτανίου. Να συγκρίνετε τα αποτελέσματα με τις τιμές που δίνονται στην βάση δεδομένων του [NIST](#).

Λύση:

$$\log \frac{P}{P_0} = A - \frac{B}{T+C} \Rightarrow P = P_0 10^{A - \frac{B}{T+C}} = 1 \text{ bar} \times 10^{4.02832 - \frac{1268.636 \text{ K}}{(70+273.15-56.199) \text{ K}}} = 0.405 \text{ bar}.$$

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

$$T = \frac{B}{A - \log \frac{P}{P_0}} - C = \frac{1268.636 \text{ K}}{4.02832 - \log \frac{1.01325 \text{ bar}}{1 \text{ bar}}} - (-56.199 \text{ K}) = 371.6 \text{ K} = 98.4 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Από την εξίσωση Clausius – Clapeyron έχουμε $\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta h_{\text{vap}}}{RT^2} \Rightarrow \Delta h_{\text{vap}} = RT^2 \frac{d \ln P}{dT}$

$$\log P = A - \frac{B}{T+C} + \log P_0 \Rightarrow \ln P = \ln 10 \left(A - \frac{B}{T+C} + \log P_0 \right) \Rightarrow$$

$$\frac{d \ln P}{dT} = \ln 10 B \left(\frac{1}{T+C} \right)^2 \Rightarrow \Delta h_{\text{vap}} = RB \ln 10 \left(\frac{T}{T+C} \right)^2 \Rightarrow$$

$$\begin{aligned} \Delta h_{\text{vap}} &= 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 1268.636 \text{ K} \times \ln 10 \times \left(\frac{(70 + 273.15) \text{ K}}{(70 + 273.15 - 56.199) \text{ K}} \right)^2 = \\ &= 24286.70 \text{ J mol}^{-1} \times 1.1958^2 = 34.7 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Στην ιστοσελίδα του NIST οι τιμές που δίνονται είναι 371.5 K και 36 ± 3 kJ/mol. Συνεπώς, η εξίσωση Antoine για το επτάνιο έχει πολύ καλές τιμές παραμέτρων για την τάση ατμών, και εντός ορίων για την ενθαλπία εξατμίσεως.

Άσκηση 18. Η τάση ατμών της στερεής αμμωνίας δίνεται από τη σχέση $\ln (P_s / P_0) = A_s - B_s/T$, όπου $P_0 = 1$ torr, $A_s = 23.03$, $B_s = 3754$ K, ενώ η τάση ατμών της υγρής αμμωνίας από τη σχέση $\ln (P_l / P_0) = A_l - B_l/T$, όπου $A_l = 19.49$, $B_l = 3063$ K. Να βρεθούν οι ενθαλπίες εξατμίσεως, εξαχνώσεως και τήξεως, το κανονικό σημείο ζέσεως και το τριπλό σημείο.

Λύση:

Από την εξίσωση Clausius – Clapeyron έχουμε $\frac{d \ln P_l}{d \frac{1}{T}} = -\frac{\Delta h_{\text{vap}}}{R} \Rightarrow \Delta h_{\text{vap}} = -R \frac{d \ln P_l}{d \frac{1}{T}}$

Εφόσον ισχύει

$$\ln \frac{P_1}{P_0} = A_1 - \frac{B_1}{T} \Rightarrow \Delta h_{\text{vap}} = RB_1 = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 3063 \text{ K} = 25.47 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{Παρομοίως, } \Delta h_{\text{subl}} = RB_s = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 3754 \text{ K} = 31.21 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{Τέλος, } \Delta h_f = \Delta h_{\text{subl}} - \Delta h_{\text{vap}} = 31.21 \text{ kJ mol}^{-1} - 25.47 \text{ kJ mol}^{-1} = 5.74 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln \frac{P_1}{P_0} = A_1 - \frac{B_1}{T} \Rightarrow \frac{B_1}{T} = A_1 - \ln \frac{P_1}{P_0} \Rightarrow T = \frac{B_1}{A_1 - \ln \frac{P_1}{P_0}}$$

$$\Rightarrow T_b = \frac{3063 \text{ K}}{19.49 - \ln \frac{760 \text{ torr}}{1 \text{ torr}}} = 238 \text{ K}$$

Το τριπλό σημείο είναι το σημείο τομή των καμπυλών των τάσεων ατμών και βρίσκεται από την κοινή λύση των τάσεων ατμών υγρής και στερεής φάσεως.

$$P_s = P_l \Rightarrow A_s - \frac{B_s}{T} = A_l - \frac{B_l}{T} \Rightarrow A_s - A_l = \frac{B_s - B_l}{T} \Rightarrow T_3 = \frac{B_s - B_l}{A_s - A_l} \Rightarrow$$

$$T_3 = \frac{3754 \text{ K} - 3063 \text{ K}}{23.03 - 19.49} = \frac{691 \text{ K}}{3.54} = 195.2 \text{ K}$$

$$P_3 = P_s(T_3) = P_0 e^{A_s - \frac{B_s}{T_3}} = 1 \text{ bar} \times e^{23.03 - \frac{3754 \text{ K}}{195.2 \text{ K}}} = 44.6 \text{ bar}$$

Άσκηση 19. Μια ποσότητα ουσίας βρίσκεται στις συντεταγμένες του τριπλού σημείου στερεού, υγρού αερίου. Ποια από τις φάσεις έχει μεγαλύτερο αριθμό γραμμομορίων; Αν αυξηθεί η θερμοκρασία κατά 1 K, τι θα συμβεί;

Λύση:

Ένα διάγραμμα φάσεων μας δίνει πληροφορίες για τις τιμές των εντατικών μεταβλητών, πίεση, θερμοκρασία, πυκνότητα, κ.ά. Οι ποσότητες των φάσεων δεν προσδιορίζονται. Ακόμη και όταν ένα σύστημα βρίσκεται πάνω σε μια καμπύλη ισορροπίας, όπου ικανοποιούνται οι προϋποθέσεις για συνύπαρξη δύο φάσεων, δεν είναι αναγκαίο να υπάρχουν και οι δύο φάσεις, δηλ. η μία μπορεί να έχει μηδενική ποσότητα. Άρα στο τριπλό σημείο μπορούν να συνυπάρξουν ποσότητες και των τριών φάσεων, αλλά μία ή και δύο από αυτές μπορεί να μην είναι παρούσες.

Όταν αυξηθεί η θερμοκρασία του συστήματος το οποίο βρισκόταν στο τριπλό σημείο, οι τιμές πίεσης και θερμοκρασίας δεν βρίσκονται πάνω σε μια καμπύλη ισορροπίας και μόνο μία φάση είναι ευσταθής, η αέρια.

Άσκηση 20. Σε θερμοκρασία 45 °C η τάση ατμών του τολουολίου ($C_6H_5CH_3$) είναι 10 kPa. Σε μίγμα με βενζόλιο η μερική πίεση του τολουολίου είναι 8 kPa. Ποια είναι η σύσταση του υγρού μίγματος, αν το μίγμα είναι ιδανικό;

Λύση:

Τα δύο συστατικά του υγρού μίγματος ακολουθούν τον νόμο του Raoult, δηλ.

$$P_1 = P_1^* x_1 \Rightarrow x_1 = \frac{P_1}{P_1^*} = \frac{8 \text{ kPa}}{10 \text{ kPa}} = 0.8 \text{ δηλ. η υγρή φάση αποτελείται και 80\% από τολουόλιο και 20\% βενζόλιο.}$$

Άσκηση 21. Μίγμα δύο υγρών βρίσκεται σε ισορροπία με την αέρια φάση σε θερμοκρασία 50 °C. Η πίεση στην αέρια φάση είναι 100 kPa και η μερική πίεση του συστατικού 1 είναι 40 kPa. Ποια είναι η σύσταση κάθε φάσεως, αν η τάση ατμών του καθαρού συστατικού 2 είναι 200 kPa; Αν στο σύστημα υπάρχουν 10 mol από κάθε συστατικό συνολικά, πόσα είναι τα γραμμομόρια του συστατικού 1 στην υγρή φάση;

Λύση:

Ας υποθέσουμε ότι το μίγμα των υγρών 1 και 2 ακολουθεί ιδανική συμπεριφορά, δηλ. ότι ισχύει ο νόμος του Raoult για κάθε συστατικό i : $P_i = P_i^* x_i$. Τα δεδομένα είναι $P = 100$ kPa, $P_1 = 45$ kPa, $P_2^* = 200$ kPa, $n_1 = n_2 = 10$ mol. Ζητούνται τα x_1 (ή x_2) και y_1 (ή y_2) και n_{11} .

$$P = P_1 + P_2 \Rightarrow P_2 = P - P_1 = 100 \text{ kPa} - 45 \text{ kPa} = 55 \text{ kPa}$$

$$P_2 = P_2^* x_2 \Rightarrow x_2 = \frac{P_2}{P_2^*} = \frac{55 \text{ kPa}}{200 \text{ kPa}} = 0.275 \text{ και } y_2 = \frac{P_2}{P} = \frac{55 \text{ kPa}}{100 \text{ kPa}} = 0.55$$

Χρησιμοποιούμε τον κανόνα του μοχλού για να υπολογίσουμε τους αριθμούς των γραμμομορίων σε κάθε φάση, $n_1(z_2 - x_2) = n_g(y_2 - z_2)$, όπου $z_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} =$

$$\frac{5 \text{ mol}}{5 \text{ mol} + 5 \text{ mol}} = 0.5, \text{ ενώ } n_l + n_g = n_1 + n_2 = n = 10 \text{ mol} \Rightarrow n_l = n - n_g. \text{ Οπότε:}$$

$$(n - n_g)(z_2 - x_2) = n_g(y_2 - z_2) \Rightarrow n_g = n \frac{z_2 - x_2}{y_2 - z_2 + z_2 - x_2} = n \frac{z_2 - x_2}{y_2 - x_2} \Rightarrow$$

$$n_g = 10 \text{ mol} \times \frac{0.5 - 0.275}{0.55 - 0.275} = 8.18 \text{ mol,} \quad \text{άρα} \quad n_l = n - n_g = 10 \text{ mol} - 8.18 \text{ mol} = 1.82 \text{ mol και } x_1 = \frac{n_{11}}{n_l} \Rightarrow n_{11} = n_l x_1 = 1.82 \text{ mol} \times 0.275 = 0.5 \text{ mol}$$

Άσκηση 22: Σε θερμοκρασία 50 °C οι τάσεις ατμών των καθαρών ουσιών 1 και 2 είναι 50 kPa και 100 kPa αντίστοιχα. Μίγμα των ουσιών αυτών έχει σύσταση $x_1 = 0.95$ και τάση ατμών 51 kPa. Να υπολογίσετε την τιμή της σταθεράς Henry για το συστατικό 2.

Λύση:

Το μίγμα έχει μικρή περιεκτικότητα στο συστατικό 2. Για το συστατικό 1 ισχύει ο νόμος του Raoult, ενώ για το συστατικό 2 ο νόμος του Henry, δηλ.

$P_1 = P_1^* x_1$ και $P_2 = K_2 x_2$. Η ολική πίεση στην αέρια φάση είναι

$$P = P_1 + P_2 = P_1^* x_1 + K_2 x_2 \Rightarrow K_2 = \frac{P - P_1^* x_1}{x_2} = \frac{P - P_1^* x_1}{1 - x_1} \Rightarrow$$

$$K_2 = \frac{51 \text{ kPa} - 50 \text{ kPa} \times 0.95}{1 - 0.95} = \frac{51 \text{ kPa} - 47.5 \text{ kPa}}{0.05} = \frac{3.5 \text{ kPa}}{0.05} = 70 \text{ kPa}$$

Η τιμή της σταθεράς Henry είναι μικρότερη από την τάση ατμών της καθαρής ουσίας 2, άρα το μίγμα των 1 και 2 εμφανίζει αρνητικές αποκλίσεις από τον νόμο του Raoult.

Άσκηση 23. Οι ουσίες Α και Β αναμιγνύονται σε όλες τις αναλογίες στην υγρή φάση. Υπό πίεση 1 atm και θερμοκρασία 75 °C παρατηρείται ισορροπία φάσεων με $x_A = 0.3$ και $y_A = 0.4$, ενώ σε θερμοκρασία 80 °C στην ισορροπία έχουμε $x_A' = 0.7$ και $y_A' = 0.6$. Να κατασκευάσετε ποιοτικό διάγραμμα φάσεων και να χαρακτηρίσετε το σύστημα μιγμάτων των ουσιών Α και Β.

Λύση:

Στα διαγράμματα φάσεων υγρών και αέριων μιγμάτων υπό σταθερή πίεση η καμπύλη που παριστάνει τα σημεία ζέσεως συναρτήσει της συστάσεως της υγρής φάσεως είναι πάντοτε κάτω από την καμπύλη των σημείων ζέσεως συναρτήσει της συστάσεως της αέριας φάσεως. Οι καμπύλες αυτές συναντώνται στα άκρα όπου έχουμε καθαρές ουσίες. Αν το μίγμα συμπεριφέρεται ιδανικά, οι καμπύλες είναι μονότονες (αύξουσες ή φθίνουσες). Σε κάθε θερμοκρασία, η τιμή του γραμμομοριακού κλάσματος της υγρής φάσεως (x_1) είναι πάντα μεγαλύτερη από αυτήν της αέριας φάσεως (y_1), δηλ. $x_1 > y_1$, αν οι καμπύλες είναι αύξουσες, και το αντίθετο $x_1 < y_1$, αν είναι φθίνουσες.

Σε περίπτωση σημαντικών αποκλίσεων από την ιδανική συμπεριφορά εμφανίζεται αζεοτροπικό σημείο όπου συναντώνται οι δύο καμπύλες σε ένα ακρότατο (μέγιστο ή ελάχιστο). Από το αζεοτροπικό σημείο μέχρι τα άκρα του διαγράμματος όπου παριστάνονται οι καθαρές ουσίες οι καμπύλες είναι μονότονες, αλλά με διαφορετική μονοτονία προς κάθε κατεύθυνση. Οπότε εκατέρωθεν του αζεοτροπικού οι ανισότητες των γραμμομοριακών κλασμάτων έχουν διαφορετική φορά.

Από τις πληροφορίες που δίνονται για το συγκεκριμένο σύστημα παρατηρούμε ότι $x_A < y_A$, ενώ $x_A' > y_A'$. Σύμφωνα με τα παραπάνω, πρέπει να σχηματίζεται αζεοτροπικό μίγμα με σύσταση μεταξύ 0.4 και 0.6. Από την φορά των ανισοτήτων συμπεραίνουμε ότι στις χαμηλές τιμές γραμμομοριακού κλάσματος οι καμπύλες σημείων ζέσεως είναι φθίνουσες και σε μεγάλες τιμές είναι αύξουσες. Συνεπώς, σχηματίζεται αζεοτροπικό ελάχιστο.

Άσκηση 24. Ποιο είναι το σημείο πήξεως διαλύματος βενζολίου που περιέχει 1 g C₁₀H₈ (ναφθαλινίου) σε 100 g μίγματος, Για το βενζόλιο δίνονται το κανονικό σημείο τήξεως 5.49 °C και η γραμμομοριακή ενθαλπία τήξεως 9.87 kJ/mol.

Λύση:

Η σχέση κρυοσκοπίας προβλέπει την μείωση του σημείου πήξεως ενός αραιού μίγματος.

$$\Delta T_f = T_f^0 - T_f = K_f \frac{n_2}{m_1} \Rightarrow T_f = T_f^0 - K_f \frac{n_2}{m_1}$$

$$\text{όπου } n_2 = \frac{m_2}{M_2} = \frac{1 \text{ g}}{(12.01 \times 10 + 1.008 \times 8) \text{ g mol}^{-1}} = \frac{1}{128.16} \text{ mol} = 0.00780 \text{ mol},$$

$$K_f = \frac{RT_{1f}^2 M_1}{\Delta h_{1f}}, \quad T_{1f} = (5.49 + 273.15) \text{ K} = 278.64 \text{ K}, \quad M_1 = (12.01 \times 6 + 1.008 \times 6) \text{ g mol}^{-1} = 78.11 \text{ g mol}^{-1}. \text{ Με αντικατάσταση των τιμών έχουμε}$$

$$K_f = \frac{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 278.64^2 \text{ K}^2 \times 78.11 \text{ g mol}^{-1}}{9870 \text{ J mol}^{-1}} = 5.11 \text{ K kg mol}^{-1} \text{ και}$$

$$T_f = 5.49 \text{ }^\circ\text{C} - 5.11 \text{ K kg mol}^{-1} \times \frac{0.00780 \text{ mol}}{99 \text{ g}} = 5.49 \text{ }^\circ\text{C} - 0.402 \text{ K} = 5.09 \text{ }^\circ\text{C}$$

Άσκηση 25. Να υπολογίσετε την ωσμωτική πίεση του φυσιολογικού ορού (0,9% μάζα/όγκο NaCl/H₂O) που χορηγείται στους ασθενείς.

Λύση:

Η ωσμωτική πίεση υπολογίζεται από τη σχέση $\Pi = RT \frac{n_2}{V}$.

$$\frac{n_2}{V} = \frac{m_2}{M_2 V} = \frac{\varepsilon_2}{M_2} = \frac{0.9 \text{ g} \times 2}{100 \text{ mL} \times 58.5 \text{ g mol}^{-1}} = 0.308 \text{ mol L}^{-1} = 308 \text{ mol m}^{-3}$$

Ο συντελεστής 2 χρησιμοποιήθηκε διότι κάθε μόριο NaCl δίνει δύο σωματίδια (ιόντα) στο διάλυμα.

$$\Pi = RT \frac{n_2}{V} = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 310 \text{ K} \times 308 \text{ mol m}^{-3} = 7.93 \times 10^5 \text{ Pa} = 7.93 \text{ bar}$$

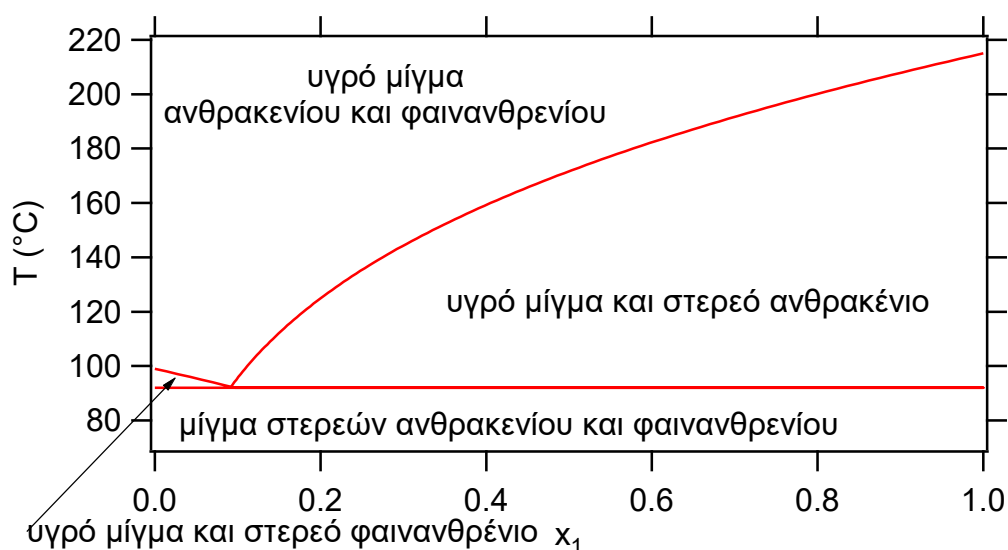
Χρησιμοποιήθηκε η θερμοκρασία του ανθρώπινου σώματος για την εκτίμηση της ωσμωτικής πίεσεως αίματος, μια και ο φυσιολογικός ορός είναι ισότονο διάλυμα (έχει ίδια ωσμωτική πίεση) με το αίμα.

Άσκηση 26. Το κανονικό σημείο τήξεως του ανθρακενίου (C₁₄H₁₀) είναι 215.76 °C και η γραμμομοριακή του ενθαλπία τήξεως είναι 29.4 kJ mol⁻¹. Οι αντίστοιχες τιμές για το φαινανθρένιο (C₁₄H₁₀) είναι 99.24 °C και 16.46 kJ mol⁻¹. Να σχεδιάσετε το διάγραμμα

σημείων πήξεως για μίγματα των δύο ουσιών και να εκτιμήσετε τις συντεταγμένες του ευτηκτικού σημείου.

Λύση:

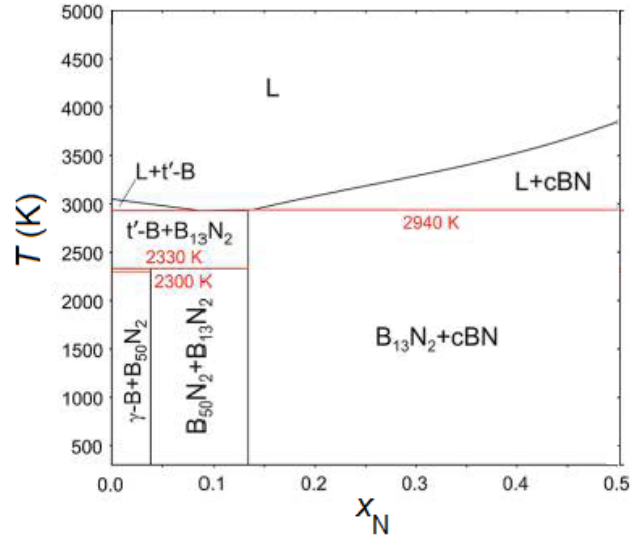
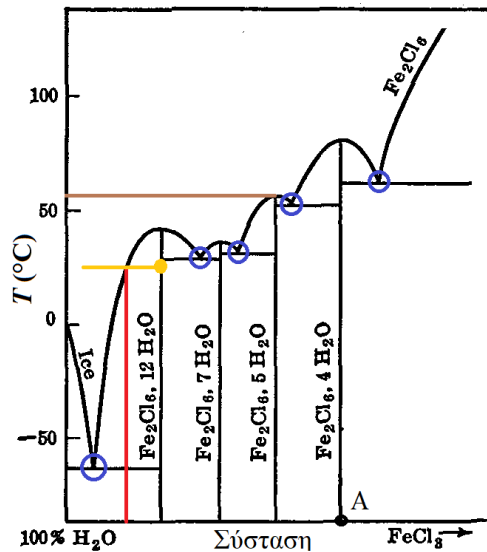
Σε υγρό μίγμα όπου αποβάλλεται (πήζει) κάθε συστατικό ως καθαρή στερεή φάση (όπως σε μίγματα ανθρακενίου και φαινανθρενίου), το σημείο τήξεως του αποβαλλόμενου συστατικού δίνεται από τη σχέση $\frac{\Delta h_{fi}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{fi}} \right) = -\ln x_i$, όπου T_{fi} είναι το σημείο τήξεως της καθαρής ουσίας i η οποία έχει γραμμομοριακό κλάσμα x_i στην υγρή φάση και γραμμομοριακή ενθαλπία τήξεως Δh_{fi} . Με αυτή την εξίσωση κάθε ουσία σχεδιάστηκε το ακόλουθο διάγραμμα.



Όπως προκύπτει πειραματικά, το μίγμα αυτών των δύο ισομερών ενώσεων δεν αποχωρίζεται σε καθαρά στερεά και η παραπάνω εικόνα δεν είναι σωστή. Πιο ακριβείς πληροφορίες παρέχονται στο άρθρο James W. Rice, Jinxia Fu, Emma Sandström, Jenna C. Ditto, Eric M. Suuberg, **Thermodynamic study of (anthracene + phenanthrene) solid state mixtures**, *J. Chem. Thermodynamics* **90**, 79-86 (2015) [DOI: [10.1016/j.jct.2015.06.021](https://doi.org/10.1016/j.jct.2015.06.021)] [PDF]

Άσκηση 27. Να μελετήσετε το διάγραμμα φάσεων των συστατικών FeCl_3 και H_2O (εξέταση 20/9/2024) και των συστατικών B και N (εξέταση 20/6/2018, πλήρες διάγραμμα στην αρχική δημοσίευση [J. Phys. Chem. C **122**, 8505 \(2018\)](https://doi.org/10.1016/j.jct.2015.06.021))

Λύση:



Στο αριστερό διάγραμμα επισημαίνονται 5 ευτηκτικά σημεία, παρατηρούνται 4 στερεά με διαφορετικές ποσότητες κρυσταλλικού νερού πέρα από το άνυδρο στερεό.

Στο δεξιό διάγραμμα σημειώνονται περιοχές συνυπάρξεως δύο φάσεων (2 στερεές ή μία στερεή και η υγρή).

Άσκηση 28. Η τάση ατμών του νερού για $344 \text{ K} < T < 373 \text{ K}$ δίνεται από την σχέση $\log (P_1/P_0) = A_1 - B_1/(T+C_1)$, ενώ της οκτανόλης, η οποία δεν διαλύεται στο νερό, για $328 \text{ K} < T < 387 \text{ K}$ από την σχέση $\log (P_2/P_0) = A_2 - B_2/(T+C_2)$, όπου $P_0 = 1 \text{ bar}$, $A_1 = 5.08354$, $B_1 = 1663.125 \text{ K}$, $C_1 = -45.622 \text{ K}$, $A_2 = 4.80915$, $B_2 = 1753.525 \text{ K}$, $C_2 = -99.0 \text{ K}$. Σε ποια πίεση βράζει μίγμα που αποτελείται από $10 \text{ g H}_2\text{O}$ και $20 \text{ g C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$, αν η θερμοκρασία είναι 99°C ; Ποιο είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του νερού στην αέρια φάση;

Λύση:

Εφόσον οι δύο ουσίες δεν αναμιγνύονται καθόλου στην υγρή φάση, κάθε υγρό έχει τάση ατμών ως καθαρή ουσία και αφού η ολική πίεση στην αέρια φάση είναι ίση με το άθροισμα των μερικών πιέσεων είναι και ίση με το άθροισμα των τάσεων ατμών των καθαρών ουσιών. $P = P_1 + P_2 = P_1^* + P_2^*$.

Οι τάσεις ατμών των καθαρών ουσιών δίνονται από τις αντίστοιχες σχέσεις, Έτσι:

$$\log \frac{P_1^*}{P_0} = A_1 - \frac{B_1}{T+C_1} \Rightarrow P_1^* = P_0 10^{A_1 - \frac{B_1}{T+C_1}} \Rightarrow$$

$$P_1^* = 1 \text{ bar} \times 10^{5.08354 - \frac{1663.125 \text{ K}}{(99+273.15-45.622) \text{ K}}} = 0.9776 \text{ bar}$$

$$P_2^* = 1 \text{ bar} \times 10^{4.80915 - \frac{1753.525 \text{ K}}{(99+273.15-99.0) \text{ K}}} = 0.0245 \text{ bar}$$

Οπότε: $P = 0.9776 \text{ bar} + 0.0245 \text{ bar} = 1.002 \text{ bar}$

$$\text{και } y_1 = \frac{P_1}{P} = \frac{0.9776 \text{ bar}}{1.002 \text{ bar}} = 0.976$$

Άσκηση 29. Σε θερμοκρασία 20°C αναμειγνύουμε 1 mol Ar , 21 mol O_2 και 78 mol N_2 . Η αρχική πίεση κάθε αερίου ήταν 1 atm και η πίεση του μίγματος το ίδιο. Να υπολογίσετε την μεταβολή της ενθαλπίας και της εντροπίας του σύνθετου συστήματος.

Λύση:

$$\Delta G = nRT \sum_{i=1}^c x_i \ln x_i =$$

$$= 100 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K} \times (0.01 \times \ln 0.01 + 0.21 \times \ln 0.21 + 0.78 \times \ln 0.78) \text{ mol} = 247 \text{ kJ} \times (-0.568) = -141 \text{ kJ}$$

$$\Delta S = -nR \sum_{i=1}^c x_i \ln x_i = 472 \text{ J K}^{-1}$$

Άσκηση 30. Να υπολογίσετε την σχετική μεταβολή της τάσεως ατμών του νερού σε θερμοκρασία 25°C , όπου η επιφανειακή τάση είναι 0.072 N/m , από επίπεδη επιφάνεια σε σταγόνες ακτίνας $0.5 \mu\text{m}$.

Λύση:

Η τάση ατμών καμπύλης επιφάνειας υγρού P σε σχέση με την τάση ατμών επίπεδης επιφάνειας P^* δίνεται από τη σχέση

$$\ln \frac{P}{P^*} = \frac{2\gamma v}{rRT} \Rightarrow \frac{P}{P^*} = e^{\frac{2\gamma v}{rRT}} = \exp\left(\frac{2 \times 0.072 \text{ N m}^{-1} \times 18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}}{0.5 \times 10^{-6} \text{ m} \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K}}\right) = \exp(0.0021) = 1.002.$$

Αν η ακτίνα των σταγόνων ήταν 10 φορές μικρότερη ($r = 50 \text{ nm}$), τότε ο λόγος των πιέσεων θα ήταν 1.02. Οι μεγάλες διαφορές στις τάσεις ατμών παρατηρούνται σε ακόμη μικρότερες διαστάσεις, π.χ. με $r = 5 \text{ nm}$, ο λόγος των πιέσεων γίνεται 1.23.

31/5/2025