

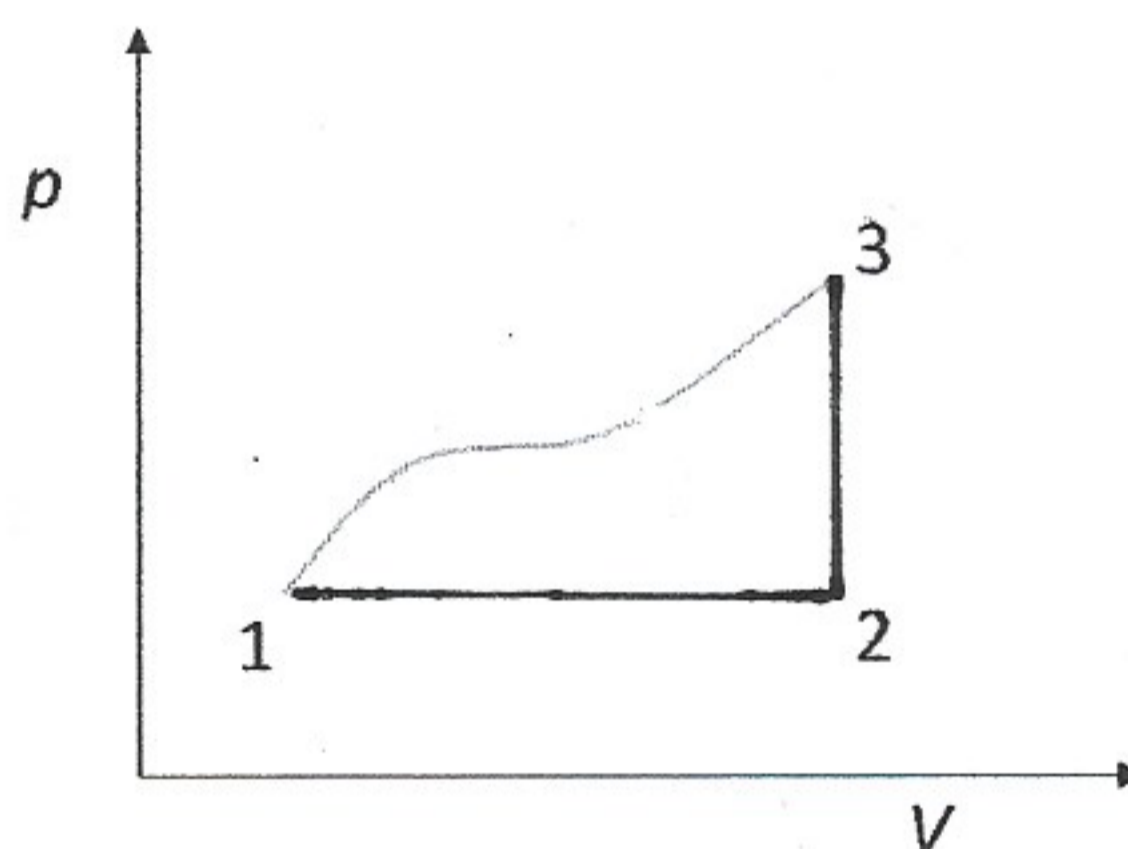
1^η ΓΡΑΠΤΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΣΤΗ "ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ"

ΘΕΜΑ 1 (Κεφ. 1)

Στο διάγραμμα p ως προς V του παρακάτω Σχήματος 1 δείχνονται κάποιες μεταβολές σε ένα κλειστό Σύστημα. Είναι γνωστό ότι κατά τη μεταβολή $1 \rightarrow 3$ δίνουμε στο Σύστημα θερμότητα $q_{1 \rightarrow 3} = 180 \text{ J}$, ενώ στην ίδια μεταβολή το Σύστημα παράγει έργο 48 J . Να υπολογίσετε:

- α) τη μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας $\Delta U_{1 \rightarrow 3}$
β) Εάν είναι γνωστό ότι $\Delta U_{1 \rightarrow 2} = 70 \text{ J}$, να βρεθούν τα $w_{2 \rightarrow 3}$ και $q_{2 \rightarrow 3}$

Σχήμα 1



Λύση

α) Για την μεταβολή $1 \rightarrow 3$: $w_{1 \rightarrow 3} = -48 \text{ J}$
 $\Delta U_{1 \rightarrow 3} = q_{1 \rightarrow 3} + w_{1 \rightarrow 3} = 180 \text{ J} - 48 \text{ J} = 132 \text{ J}$

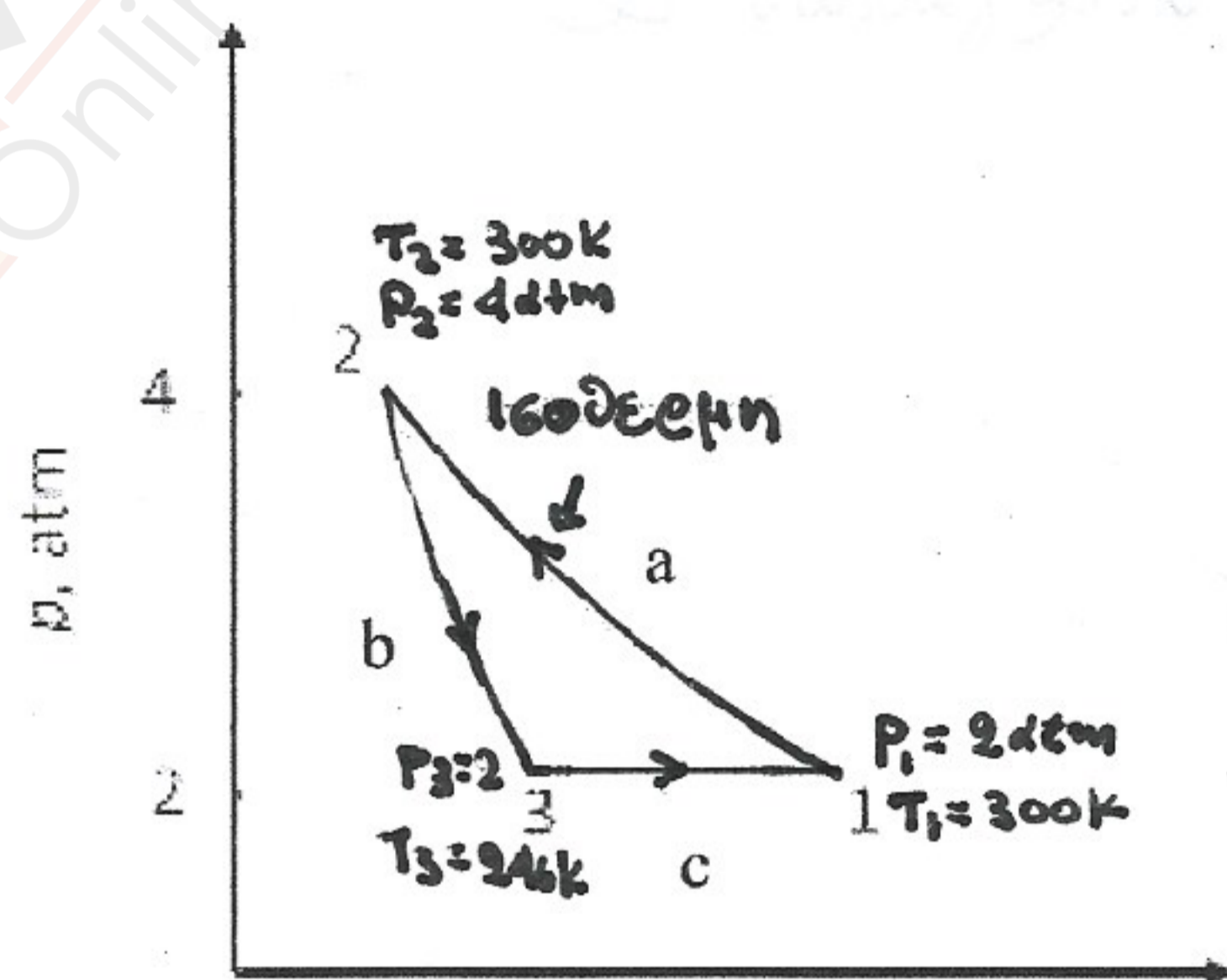
β) $\Delta U_{1 \rightarrow 3} = \Delta U_{1 \rightarrow 2} + \Delta U_{2 \rightarrow 3} \Rightarrow \Delta U_{2 \rightarrow 3} = \Delta U_{1 \rightarrow 3} - \Delta U_{1 \rightarrow 2} = 132 \text{ J} - 70 \text{ J} = 52 \text{ J}$

Για τη μεταβολή $2 \rightarrow 3$ $V = \text{σταθ}$ $\Rightarrow w_{2 \rightarrow 3} = 0$

Αρα $q_{2 \rightarrow 3} = \Delta U_{2 \rightarrow 3} = 52 \text{ J}$

ΘΕΜΑ 2 (Κεφ. 2, 3)

Ένα mol ενός ιδανικού αερίου υπόκειται σε μια κυκλική διεργασία τριών αντιστρεπτών βημάτων σύμφωνα με το Σχήμα 2: (a: 1→2) ισόθερμη συμπίεση, από αρχική πίεση $p_1 = 2$ atm και αρχική θερμοκρασία $T_1 = 300$ K, μέχρι να διπλασιαστεί η πίεσή του ($p_2 = 4$ atm).



Σχήμα 2

(b: 2→3) αντιστρεπτή και αδιαβατική εκτόνωση μέχρι την αρχική πίεση των 2 atm ($p_3 = 2$ atm) και

(c: 3→1) αντιστρεπτή επαναφορά στην αρχική κατάσταση με διεργασία σταθερής πίεσης.

Να υπολογιστούν τα q , w , ΔU και ΔS για κάθε βήμα ξεχωριστά καθώς και για τον κύκλο. Δίνεται η

θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση: $c_p = \frac{7}{2}R = 29.10 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Να καταχωρίσετε τα αποτελέσματά σας στον παρακάτω Πίνακα.

	q	w	ΔU	ΔS
(a) 1→2	-1729 J	1729 J	0	-5,76 J
(b) 2→3	0	-1122,39 J	-1122,39 J	0
(c) 3→1	1571,35 J	-448,96 J	1122,39 J	5,76 J
Κύκλος	-157,65 J	157,65 J	0	0

Λύση

1) Διεργασία 1→2 (Ισοθερμη αντιστρεπτη) $\Rightarrow \Delta U = n c_v \Delta T \xrightarrow{\Delta T=0} \Delta U = 0$

$$Q = nRT \ln \frac{p_{\text{ext}}}{p_{\text{int}}} = 1 \times 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 300 \text{ K} \cdot \ln \frac{2}{4} = -1729 \text{ J}$$

$$Q = -W \Rightarrow W = 1729 \text{ J}$$

$$\Delta S = -nR \ln \frac{p_{\text{ext}}}{p_{\text{int}}} = -1 \times 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot \ln \frac{2}{4} = -5,76 \text{ J}$$

2) Διεργασία 2→3 (Αδιαβατικη αντιστρεπτη) $\Rightarrow Q = 0$, $\Delta S = 0$

Για Αδιαβατικες αντιστρεπτες ισχυει

$$\frac{T_3}{T_2} = \left(\frac{p_3}{p_2}\right)^{\left(\frac{\gamma-1}{\gamma}\right)} = \left(\frac{p_3}{p_2}\right)^{\frac{2}{5}} = \left(\frac{2}{4}\right)^{\frac{2}{5}} \Rightarrow$$

$$\frac{T_{\text{ext}}}{T_{\text{int}}} = \left(\frac{p_{\text{ext}}}{p_{\text{int}}}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

$$\text{οπου } \gamma = \frac{c_p}{c_v}$$

$$c_p = \frac{7}{2}R$$

$$c_p - c_v = R \Rightarrow c_v = \frac{5}{2}R$$

$$\left. \begin{array}{l} \gamma = \frac{7}{5} \\ c_p = \frac{7}{2}R \\ c_p - c_v = R \Rightarrow c_v = \frac{5}{2}R \end{array} \right\} \gamma = \frac{7}{5} \Rightarrow$$

$$\frac{T_3}{300} = \left(\frac{2}{4}\right)^{\frac{2}{5}} = 0,82 \Rightarrow T_3 = 246 \text{ K} \quad \text{Ομως } \Delta U = W = n c_v (T_3 - T_2) = 1 \times \frac{5}{2} \times 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times (-54 \text{ K}) \Rightarrow$$

$$\Delta U = W = -1122,39 \text{ J}$$

3) Διαρχλεια 3 → 1 (160 βλεπς ανιςρεπτι)

$$\Delta U = n C_V \Delta T = 1 \times \frac{5}{2} \times 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1} (300 \text{ K} - 246 \text{ K}) = 1122,39 \text{ J}$$

$$Q = n C_P \Delta T = 1 \times \frac{7}{2} \times 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1} (300 \text{ K} - 246 \text{ K}) = 1571,38 \text{ J}$$

$$\Delta U = Q + W \Rightarrow W = \Delta U - Q = -448,96 \text{ J}$$

Επειδι 6ε ενλ κωκλο ανιςρεπτιςου διερχλειςου εο

$$\Delta S_{01} = 0 \Rightarrow \Delta S_{3 \rightarrow 1} = 5,76 \text{ J}$$



ΘΕΜΑ 3 (Κεφ. 2, 3)

Ένα ιδανικό αέριο απορροφά 9410 J θερμότητας κατά την ισόθερμη ($T = 25^\circ\text{C}$) και αντιστρεπτή του εκτόνωση από αρχικό όγκο 1.5 m^3 σε τελικό όγκο 10 m^3 . Πόσα moles αερίου υπόκεινται στη συγκεκριμένη μεταβολή;

Λύση:

Για ισόθερμη αντιστρεπτή μεταβολή ισχύει

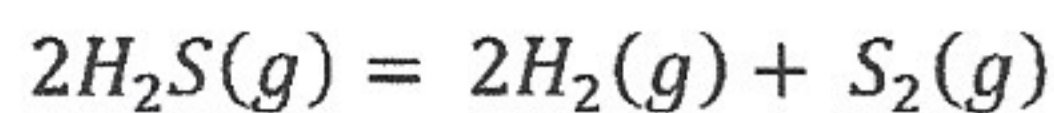
$$Q = nRT \ln\left(\frac{V_{\text{τελ}}}{V_{\text{αρχ}}}\right) \Rightarrow$$

$$9410 \text{ J} = n \cdot 8,314 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \ln\left(\frac{10}{1,5}\right) \cdot 298 \text{ K} \Rightarrow$$

$$n = 2 \text{ mol}$$

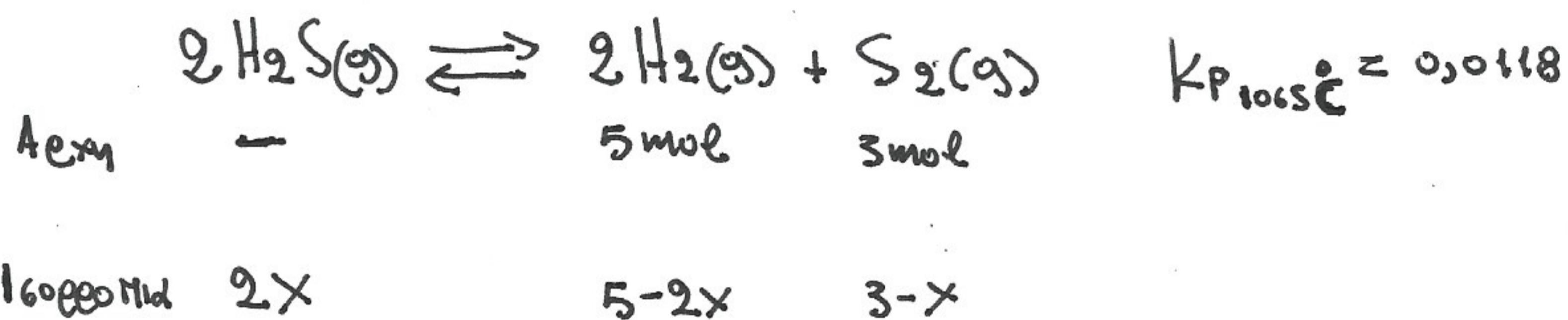
ΘΕΜΑ 4 (Κεφ. 4)

Στη θερμοκρασία των 1065°C, η σταθερά χημικής ισορροπίας για την αντίδραση:



ισούται με $K_p = 0.0118$. Εάν αναμειχθούν 5 moles $\text{H}_2(g)$ με 3 moles $\text{S}_2(g)$ στους 1065°C, σε ποια τιμή της συνολικής πίεσης θα έχουμε 1 mole $\text{S}_2(g)$ μετά την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας;

Λύση



Για να υπερχει στην ισορροπία 1 mole $\text{S}_2 \Rightarrow x = 2$

Αρα στην ισορροπία υπερχουν 1 mole $\text{H}_2\text{S}(g)$, 1 mole $\text{H}_2(g)$, 1 mole $\text{S}_2(g) \Rightarrow \text{mol} = 6$

$$K_p = \frac{P_{\text{S}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{H}_2\text{S}}^2} \quad \text{ομως } P_{\text{S}_2} = P_{01} \cdot \frac{1}{6}, \quad P_{\text{H}_2} = P_{01} \cdot \frac{1}{6}, \quad P_{\text{H}_2\text{S}} = P_{01} \cdot \frac{1}{6} \Rightarrow$$

$$K_p = \frac{(P_{01} \cdot \frac{1}{6}) (P_{01} \cdot \frac{1}{6})^2}{(P_{01} \cdot \frac{1}{6})^2} = \frac{\frac{1}{6} P_{01} \cdot (\frac{1}{6})^2}{(\frac{1}{6})^2} = \frac{\frac{1}{6} \cdot \frac{1}{36} \cdot P_{01}}{16/36} \Rightarrow$$

$$K_p = 0,0104 P_{01} \Rightarrow 0,0118 = 0,0104 \cdot P_{01} \Rightarrow \underline{P_{01} = 1,135 \text{ atm}}$$

ΘΕΜΑ 5 (Κεφ. 4)

Πειραματικές μετρήσεις έδωσαν τα ακόλουθα αποτελέσματα για τη σταθερά χημικής ισορροπίας, K_p , για την αντίδραση: $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$

$$\text{Για } T = 500^\circ\text{C} : K_p = 1.58 \times 10^{-5}$$

$$\text{Για } T = 600^\circ\text{C} : K_p = 2.29 \times 10^{-6}$$

Να υπολογιστεί η ενθαλπία, ΔH° . Είναι εξώθερμη ή ενδόθερμη η αντίδραση;

Λύση

$$K_{p_{500^\circ\text{C}}} = K_{p_{573\text{K}}} = 1,58 \times 10^{-5}$$

$$K_{p_{600^\circ\text{C}}} = K_{p_{873\text{K}}} = 2,29 \times 10^{-6}$$

$$\ln \frac{K_{p_{873\text{K}}}}{K_{p_{573\text{K}}}} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{573} - \frac{1}{873} \right) \Rightarrow$$

$$\ln \frac{2,29 \times 10^{-6}}{1,58 \times 10^{-5}} = \frac{\Delta H^\circ}{8,314} \left(\frac{1}{573} - \frac{1}{873} \right) \Rightarrow$$

$$\Delta H^\circ = -107,2 \text{ kJ/mol}$$

Η τιμή της ενθαλπίας είναι αρνητική δηλ η αντίδραση είναι εξώθερμη.

ΘΕΜΑ 6 (Κεφ. 4)

Θεωρείστε τη χημική ισορροπία : $\text{PCl}_5(\text{g}) = \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ (1)

A) Δίνεται ότι στους 443 K και ολική πίεση $p_{\text{ολ}} = 0.82 \text{ atm}$, ο βαθμός διάσπασης του αντιδρώντος είναι $\alpha = 0.196$. Να υπολογίσετε την σταθερά χημικής ισορροπίας, K_p , στους 443 K

T (K)	$p_{\text{ολ}}$ (atm)	α	K_p
443	0.82	0.196	

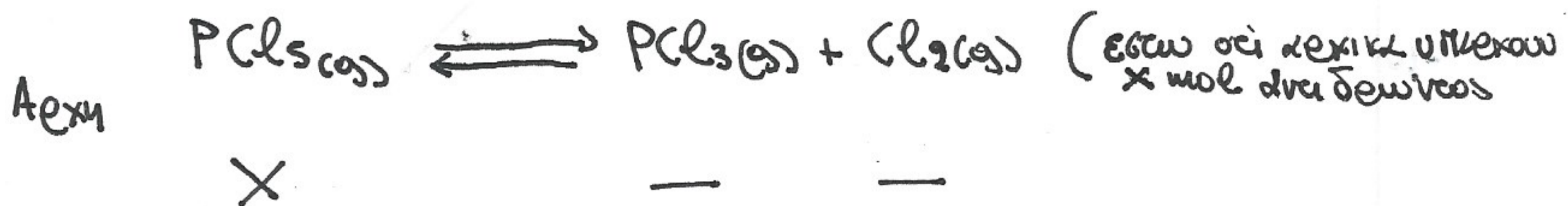
B) Για την αντίδραση (1) δίνονται οι παρακάτω τιμές της σταθεράς χημικής ισορροπίας, K_p , σε διάφορες θερμοκρασίες, όπως φαίνεται στον παρακάτω Πίνακα.

T (K)	K_p
485	0.2441
534	1.996
574	9.332
623	41.98

Να κατασκευάσετε το διάγραμμα van't Hoff (δηλ. $\ln K_p$ vs $1/T$) και να σχηματίσετε την προβλεπόμενη ευθεία, δεχόμενοι ότι η ενθαλπία της αντίδρασης είναι ανεξάρτητη από την T . Με γρήση του διαγράμματος να υπολογίσετε την ενθαλπία της αντίδρασης.

Λύση

A

Αντιδρώνου: $0,196x$

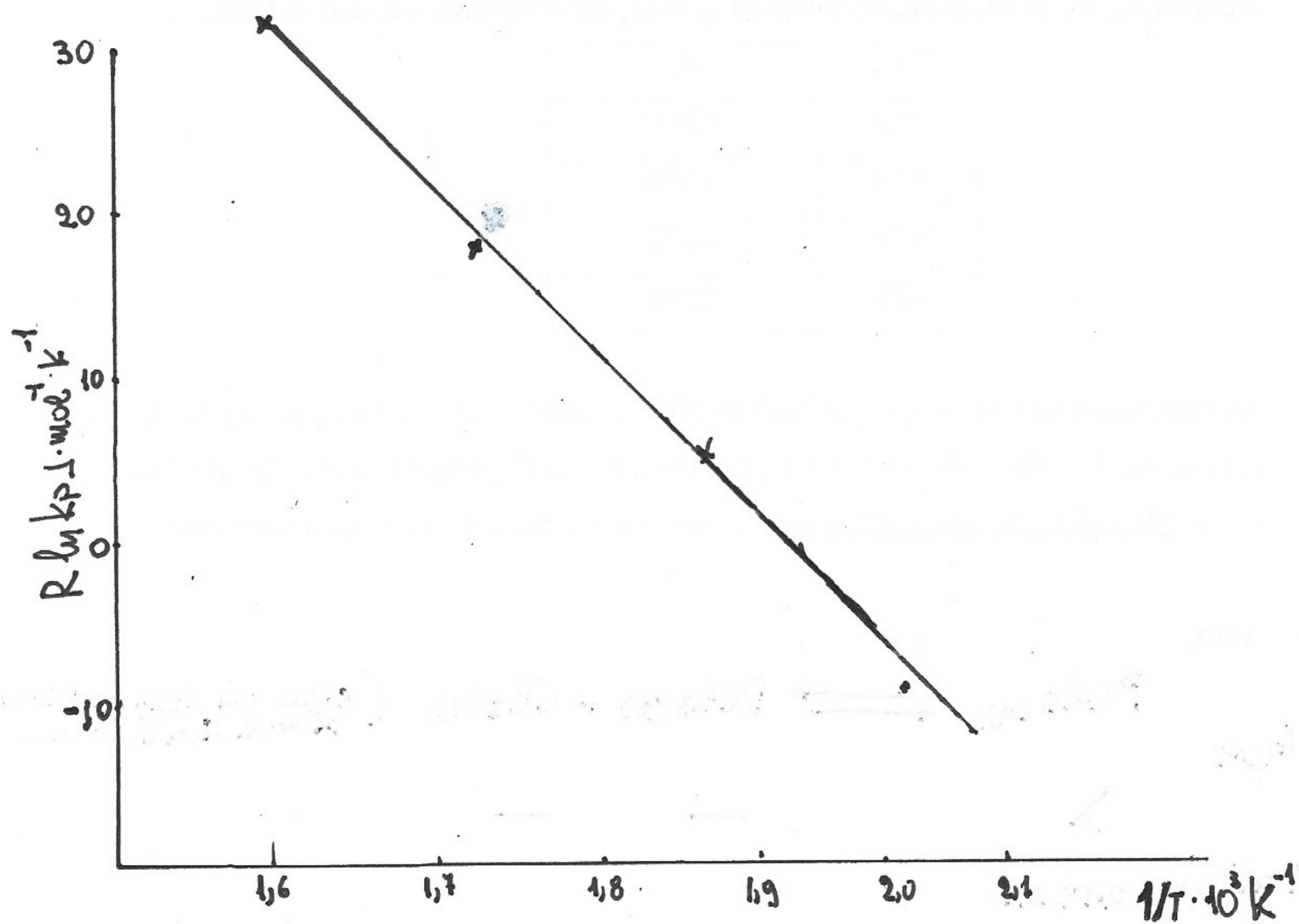
Εστω ισορροπία $x = 0,196x$ $0,196x$ $0,196x \Rightarrow \eta_{\text{ολ}} = 1,196x$

$$K_y = \frac{y_{\text{PCl}_3} \cdot y_{\text{Cl}_2}}{y_{\text{PCl}_5}} = \frac{\frac{0,196x}{1,196x} \cdot \frac{0,196x}{1,196x}}{\frac{(1-0,196)x}{1,196x}} \Rightarrow K_y = 0,04$$

Ομως $K_y = P^{-\sum \nu_i} K_p \Rightarrow K_p = P^{\sum \nu_i} K_y \xrightarrow{P=p_{\text{ολ}}=0,82} K_p = 0,82 \times 0,04 = 0,0328$

B) Κατανομάς τους υπολογισμούς

T (K)	K _p	ln K _p	10 ³ × 1/T K ⁻¹
485	0,2441	-1,410	2,062
534	1,996	0,691	1,873
574	9,332	2,233	1,742
623	41,98	3,737	1,605



Η κλίση του διαγράμματος είναι ίση με $-\Delta H$

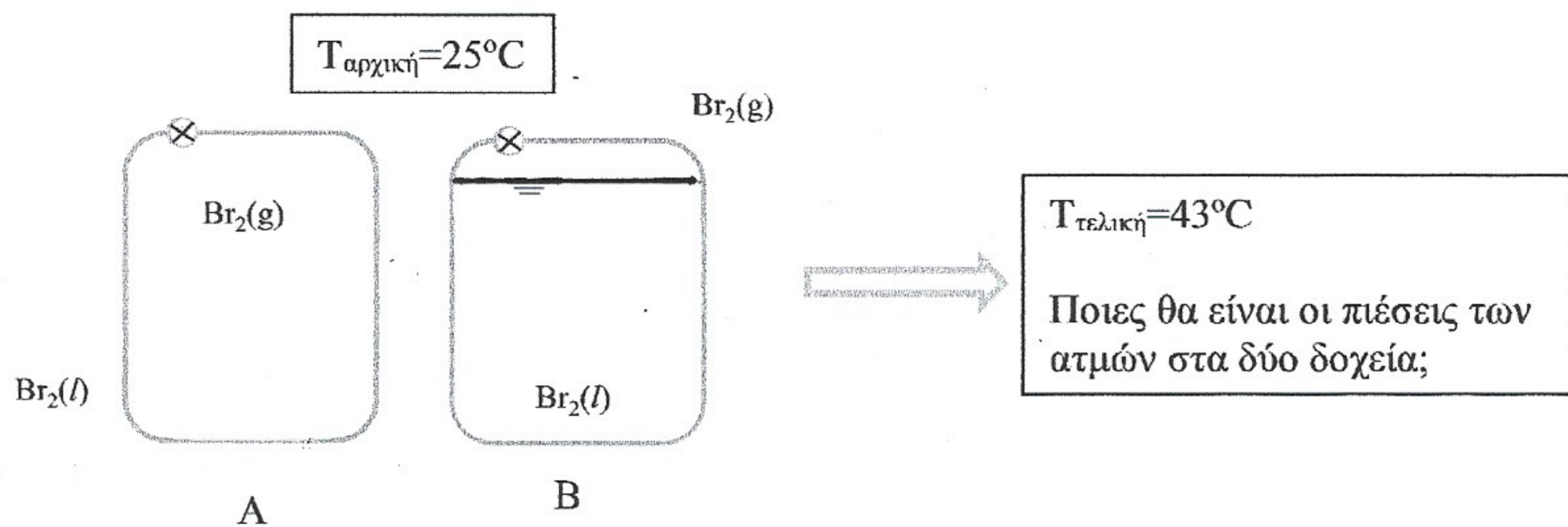
Η κλίση προκύπτει $\approx -93000 \text{ J mol}^{-1} \Rightarrow \Delta H = 93 \text{ kJ mol}^{-1}$

ΘΕΜΑ 7 (Κεφ. 5)

Στο παρακάτω Σχήμα 3 φαίνονται δύο κλειστά δοχεία όγκου $V = 1 \text{ dm}^3$ έκαστο, αμφότερα σε θερμοκρασία δωματίου (25°C) που περιέχουν υγρό βρώμιο, $\text{Br}_2(l)$ σε ισορροπία με ατμούς βρωμίου, $\text{Br}_2(g)$. Στο δοχείο Α περιέχονται $0.31 \text{ g Br}_2(l)$ ενώ το δοχείο Β είναι σχεδόν γεμάτο με υγρό βρώμιο. Τα δοχεία έρχονται στους 43°C . Η αρχική πίεση των ατμών στα δύο δοχεία (πριν αυτά έρθουν στους 43°C) είναι 0.290 atm . Ποια θα είναι η πίεση των ατμών του βρωμίου σε κάθε ένα από τα δύο δοχεία στους 43°C ;

Δεδομένα: i) Θερμοκρασία βρασμού του υγρού βρωμίου: $T_b = 332 \text{ K}$, ii) Ενθαλπία εξαέρωσης: $\Delta H_{\text{εξαερ}} = 29.96 \text{ kJ mol}^{-1}$, iii) Μοριακό βάρος Br_2 : 159.81

Υπόδειξη: Να εξετάσετε εάν θα εξατμιστεί όλη η ποσότητα υγρού βρωμίου στο δοχείο Α όταν αυτό έρθει στους 43°C



Σχήμα 3

Λύση:

Η πίεση ατμών στο δοχείο Β στους 316 K (P_{316}^B) θα είναι ίση με την τάση ατμών στους 43°C (316 K)

Από την Clausius Clapeyron $\Rightarrow \frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{εξ}}}{RT^2} \Rightarrow \ln\left(\frac{P_{316}^B}{P_1}\right) = -\frac{\Delta H_{\text{εξ}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$

($P_1 = 1 \text{ atm}$, $T_1 = 332 \text{ K}$) = σημείο βρασμού Br_2 σε ατμ. $\Rightarrow \ln\left(\frac{P_{316}^B}{1}\right) = -\frac{29960 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \left(\frac{1}{316 \text{ K}} - \frac{1}{332 \text{ K}}\right) \Rightarrow P_{316}^B = 0.58 \text{ atm}$

Στο δοχείο Α πρέπει να εξετάσουμε αν στους 316 K θα έχουν εξαερωθεί οι 0.31 g Br_2

Η πίεση που θα ασκούν οι ατμοί 0.31 g Br_2 είναι

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{0.31 \text{ g}}{159.81 \text{ g mol}^{-1}} \times (0.082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \times 316 \text{ K} = 0.052 \text{ atm} \Rightarrow P_{\text{ολ}} = 0.052 + 0.290 = 0.342 \text{ atm}$$

Η πίεση αυτή είναι χαμηλότερη από την τάση ατμών στους 316 K (0.58 atm) \Rightarrow στο δοχείο Α το Br_2 θα εξατμιστεί ολόκληρο και η $P_{316}^A = 0.342 \text{ atm}$

ΘΕΜΑ 8 (Κεφ. 5)

Σε εντελώς κενό δοχείο όγκου 1 L εισάγεται σταγόνα νερού όγκου 0.05 cm^3 πυκνότητας 0.997 g/cm^3 σε θερμοκρασία 27°C . Η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή.

α) Πόση μάζα νερού θα διατηρηθεί σε υγρή κατάσταση;

β) Υπολογίστε την ενθαλπία εξαέρωσης του νερού

Δεδομένα: i) Τάση κορεσμένων ατμών του νερού στους 27°C : 3541 Pa . ii) Τάση κορεσμένων ατμών του νερού στους 40°C : 7206 Pa

Λύση

$$\alpha) \quad d = \frac{m}{V} \Rightarrow m = dV = 0,997 \times 0,05 \approx \underline{0,05 \text{ g H}_2\text{O}} \Rightarrow \frac{0,05}{18} = 2,77 \times 10^{-3} \text{ mol H}_2\text{O}$$

Η εξαέρωση θα σταματήσει όταν η πίεση των ατμών γίνει ίση με την τάση κορεσμένων ατμών $P = P_{\text{κορ. ατμών}} = 3541 \text{ Pa} = 0,035 \text{ atm}$

$$P = \frac{nRT}{V} \Rightarrow \frac{n \times 0,082 \times 300}{1} = 0,035 \Rightarrow n = 0,00142 \text{ mol} = 0,026 \text{ g}$$

Η μάζα του νερού που θα διατηρηθεί σε υγρή κατάσταση είναι

$$\boxed{m = 0,05 - 0,026 = 0,024 \text{ g}}$$

β) Από την Clausius Clapeyron \Rightarrow

$$\ln\left(\frac{P_{\text{sat}}}{P_{\text{atm}}}\right) = \frac{\Delta H_{\text{ev}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{atm}}} - \frac{1}{T_{\text{sat}}}\right) \Rightarrow$$

$$\ln\left(\frac{7206 \text{ Pa}}{3541 \text{ Pa}}\right) = \frac{\Delta H_{\text{ev}}}{8,314 \text{ mol} \cdot \text{K}^{-1}} \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{313}\right) \Rightarrow$$

$$\boxed{\Delta H_{\text{ev}} = 59 \text{ kJ/mol}}$$

ΘΕΜΑ 9 (Κεφ. 7)

Δύο υγρές ουσίες, Α και Β, αναμειγνύονται στους 50°C σχηματίζοντας ιδανικά διαλύματα σε όλο το εύρος των συστάσεών τους. Οι τάσεις ατμών των καθαρών υγρών στους 50°C είναι $p_A^* = 200 \text{ mmHg}$ και $p_B^* = 300 \text{ mmHg}$, αντίστοιχα.

Υπολογίστε τις μερικές πιέσεις των δύο συστατικών, τη συνολική πίεση των ατμών και τη σύσταση της αέριας φάσης (δηλ. το γραμμομοριακό κλάσμα του Α στην αέρια φάση, y_A) για τα διαλύματα με σύσταση $x_A = 0.20, 0.40, 0.50, 0.60$ και 0.80 .

Συμπληρώστε τα αποτελέσματά σας στον παρακάτω Πίνακα και κατασκευάστε τη γραφική παράσταση των μερικών πιέσεων των συστατικών Α και Β και της ολικής πίεσης ως προς τη σύσταση του υγρού μείγματος, x_A (πχ Σχήμα 7.2(α)).

x_A	p_A	x_B	p_B	$p_{ολ}$	y_A
0	0	1	0,395 ατμ	0,3950 ατμ	0
0.20	0,0526 ατμ	0,8	0,316 ατμ	0,3686 ατμ	0,19
0.40	0,1052 ατμ	0,6	0,237 ατμ	0,3422 ατμ	0,30
0.50	0,1315 ατμ	0,5	0,198 ατμ	0,3295 ατμ	0,40
0.60	0,1578 ατμ	0,4	0,158 ατμ	0,3078 ατμ	0,51
0.80	0,2104 ατμ	0,2	0,079 ατμ	0,2894 ατμ	0,73
1	0,2630 ατμ	0	0	0,2630 ατμ	0

Λύση

$$P_A^* = 200 \text{ mmHg} = 0,263 \text{ ατμ} \quad , \quad P_B^* = 300 \text{ mmHg} = 0,395 \text{ ατμ}$$

Για την συμπλήρωσή του πίνακα χρησιμοποιώμεν οι σχέσεις

$$P_A = P_A^* x_A$$

$$x_B = 1 - x_A \quad , \quad P_B = P_B^* x_B$$

$$P_{ολ} = P_A + P_B \quad , \quad y_A = \frac{P_A}{P_{ολ}}$$

