

Enrico Fermi, Thermodynamics, 1937

I. Θερμοδυναμικά συστήματα

1. Ένα σώμα διαστέλλεται από αρχικό όγκο 3.12 L σε τελικό όγκο 4.01 L υπό πίεση 2.34 atm. Να υπολογισθεί το έργο που παράγεται.

$$\text{Λύση: } W = -P \Delta V = -2.34 \text{ atm} \times 101325 \text{ Pa atm}^{-1} \times (4.01 - 3.12) \times 10^{-3} \text{ m}^3 = -211 \text{ J}$$

2. Να υπολογίσετε την πίεση 30 g υδρογόνου μέσα σε δοχείο με όγκο 1 m³ σε θερμοκρασία 18°C.

$$\text{Λύση: } PV = nRT = \frac{m}{M} RT \Rightarrow P = \frac{m}{M} \frac{RT}{V} \Rightarrow$$

$$P = \frac{30 \text{ g}}{2 \text{ g mol}^{-1}} \times 8.31447 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} \times \frac{291.15 \text{ K}}{1 \text{ m}^3} = 36.3 \text{ kPa} = 0.358 \text{ atm}$$

3. Να υπολογίσετε την πυκνότητα και τον ειδικό όγκο (όγκο ανά μάζα) του αζώτου σε θερμοκρασία 0°C.

$$\text{Λύση: } PV = nRT = \frac{m}{M} RT \Rightarrow \rho = \frac{m}{V} = \frac{PM}{RT} \Rightarrow (\text{υποθέτοντας ότι } P = 1 \text{ atm})$$

$$\rho = \frac{101325 \text{ Pa} \times 28.01348 \text{ g mol}^{-1}}{8.31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 273.15 \text{ K}} = 1250 \frac{\text{g}}{\text{m}^3}$$

$$v = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho} = \frac{1 \text{ m}^3}{1250 \text{ g}} = 0.800 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$

4. Να υπολογισθεί το έργο που παράγεται από 10 g O₂ το οποίο εκτονώνεται ισόθερμα σε 20°C από 1 σε 0.3 atm.

Λύση: Το έργο που δέχεται το σώμα είναι:

$$W = -\int_{P_1}^{P_2} P dV = -\int_{P_1}^{P_2} P \left(-\frac{m}{M} \frac{RT}{P^2} dP \right) = \frac{mRT}{M} \int_{P_1}^{P_2} \frac{1}{P} dP = \frac{mRT}{M} (\ln P_2 - \ln P_1) = \frac{mRT}{M} \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\text{διότι } V = \frac{m}{M} \frac{RT}{P} \Rightarrow dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP = -\frac{m}{M} \frac{RT}{P^2} dP$$

$$\text{Άρα: } W = \frac{10 \text{ g} \times 8.31447 \text{ J K mol}^{-1} \times 293.15 \text{ K}}{31.9988 \text{ g mol}^{-1}} \ln \frac{0.3 \text{ atm}}{1 \text{ atm}} = -917 \text{ J}$$

II. Ο πρώτος νόμος της Θερμοδυναμικής

1. Να υπολογίσετε την μεταβολή της ενέργειας συστήματος το οποίο παράγει έργο $3.4 \times 10^3 \text{ J}$ και απορροφά θερμότητα 134 J.

$$\text{Λύση: } \Delta U = q + W = 134 \text{ J} - 3.4 \times 10^3 \text{ J} = -3266 \text{ J}$$

2. Πόση θερμότητα απορροφάται από 3 mol ιδανικού αερίου το οποίο διαστέλλεται ισόθερμα από αρχική πίεση 5 atm σε τελική πίεση 3 atm σε θερμοκρασία 0°C;

$$\text{Λύση: Για ιδανικό αέριο με σταθερή θερμοκρασία } \Delta U = 0. \Delta U = q + W \Rightarrow W = -q$$

$$W = -\int_{P_1}^{P_2} PdV = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} \Rightarrow q = -nRT \ln \frac{P_2}{P_1} \Rightarrow$$

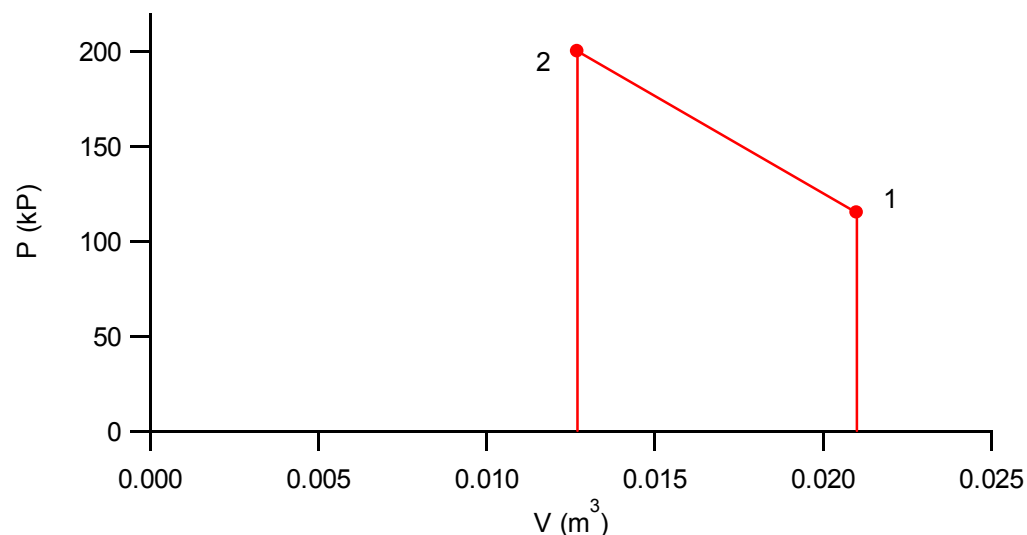
$$q = -3 \text{ mol} \times 8.31447 \text{ J K mol}^{-1} \times 273.15 \text{ K} \times \ln \frac{3}{5} = 3480 \text{ J}$$

3. 1 mol διατομικού ιδανικού αερίου μεταβαίνει από αρχική θερμοκρασία 291 K και όγκο 21000 cm³ σε τελική θερμοκρασία 305 K και όγκο 12700 cm³. Η διεργασία παριστάνεται σε διάγραμμα (V, P) με ευθεία γραμμή. Να υπολογισθούν το έργο και η θερμότητα που λαβαίνει το σύστημα.

Λύση: Προσδιορίζουμε πρώτα τις πιέσεις P₁ και P₂ από την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων για να κατασκευάσουμε το διάγραμμα. $P = \frac{nRT}{V}$

$$\text{Άρα: } P_1 = \frac{1 \text{ mol} \times 8.31447 \text{ J K mol}^{-1} \times 291 \text{ K}}{0.021 \text{ m}^3} = 115 \text{ kPa και}$$

$$P_2 = \frac{1 \text{ mol} \times 8.31447 \text{ J K mol}^{-1} \times 305 \text{ K}}{0.0127 \text{ m}^3} = 200 \text{ kPa}$$



Το έργο μπορεί να υπολογιστεί γραφικά από το διάγραμμα, αλλά η θερμότητα θα προκύψει από την μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας με τη βοήθεια του πρώτου νόμου, $\Delta U = Q + W$.

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} PdV = -\frac{P_1 + P_2}{2} (V_2 - V_1) \Rightarrow W = -\frac{115 + 200}{2} \text{ kPa} \times (0.0127 - 0.021) \text{ m}^3 = 1307 \text{ J}$$

Γενικά ισχύει για οποιοδήποτε κλειστό σύστημα ενός συστατικού σε μια φάση:

$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$. Η πρώτη παράγωγος είναι η θερμοχωρητικότητα (υπό σταθερό όγκο) C_V, ενώ η δεύτερη παράγωγος είναι 0 διότι το αέριο είναι ιδανικό.

Αν δεχτούμε ότι η C_V δεν εξαρτάται από την θερμοκρασία, τότε $\Delta U = C_V \Delta T = n c_v \Delta T$.

Για μονοατομικό αέριο ισχύει $c_v = 3/2 R$, συνεπώς

$$\Delta U = 1 \text{ mol} \times 1.5 \times 8.31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (305 - 291) \text{ K} = 175 \text{ J}$$

Τελικά: $q = \Delta U - W \Rightarrow q = 175 \text{ J} - 1307 \text{ J} = -1132 \text{ J}$

4. Ένα διατομικό ιδανικό αέριο εκτονώνεται αδιαβατικά σε όγκο 1.35 φορές μεγαλύτερο του αρχικού. Η αρχική θερμοκρασία είναι 18°C . Να προσδιορισθεί η τελική θερμοκρασία.

Λύση: Χρησιμοποιούμε τη σχέση Poisson: $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \Rightarrow T_2 = T_1 \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1}$

Για διατομικό ιδανικό αέριο $c_V = 5/2 R$ και $c_P = c_V + R = 7/2 R$, συνεπώς $\gamma = 7/5 = 1.4$

Τελικά: $T_2 = (18 + 273.15) \text{ K} \times 1.35^{1.4-1} = 328 \text{ K} \hat{=} 55^\circ\text{C}$

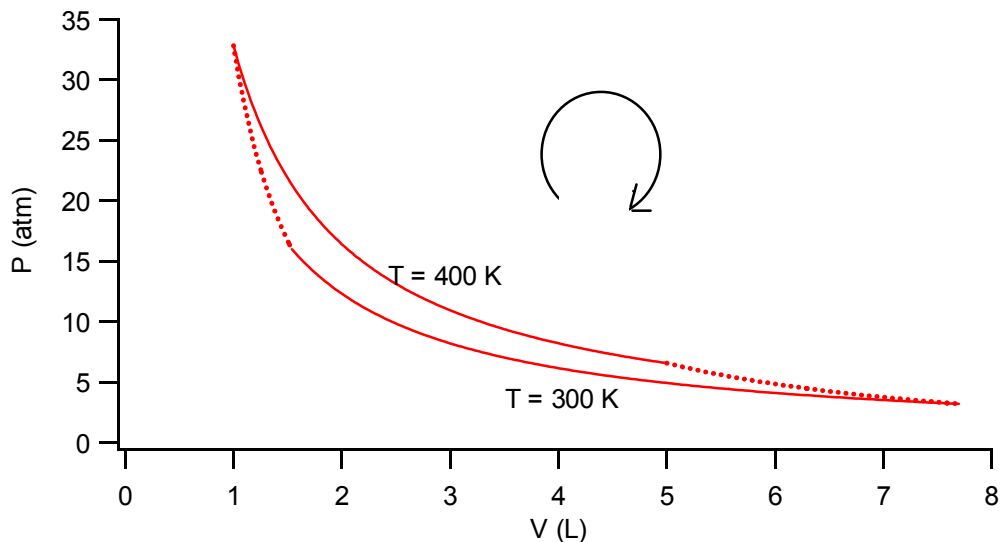
III. Ο δεύτερος νόμος της Θερμοδυναμικής

1. 1 mol μονοατομικού (ιδανικού) αερίου υποβάλλεται σε κύκλο Carnot μεταξύ των θερμοκρασιών των 400 K και των 300 K. Στην ανώτερη ισόθερμη διεργασία ο αρχικός όγκος είναι 1 L και ο τελικός όγκος 5 L. Να υπολογισθούν το έργο και που παράγεται σε ένα κύκλο και τα ποσά της θερμότητας που μεταφέρονται στις δύο δεξαμενές θερμότητας.

Λύση: Χρησιμοποιούμε τη σχέση Poisson $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \Rightarrow V_2 = V_1 \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$ για να υπολογίσουμε τις τιμές του όγκου που αντιστοιχούν στην κατώτερη ισόθερμη.

Για μονοατομικό ιδανικό αέριο $c_V = 3/2 R$, $c_P = 5/2 R$, άρα $\gamma = 5/3$. Συνεπώς, ο όγκος στην κατώτερη ισόθερμη κυμαίνεται μεταξύ 1.54 L και 7.70 L.

Κατασκευάζουμε το επόμενο διάγραμμα για να καθοδηγεί την σκέψη.



Δοθέντος ότι είναι κλειστός ο κύκλος Carnot, οι θερμότητες που ανταλλάσσονται στις ισόθερμες διεργασίες είναι ανάλογες των θερμοκρασιών, ενώ το αλγεβρικό τους άθροισμα ισούται με το παραγόμενο έργο καθότι είναι κλειστός κύκλος και ισχύει ο πρώτος νόμος.

Δηλ.: $\frac{q_1}{q_2} = \frac{T_1}{T_2}$ και $W = q_1 - q_2 = q_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right)$

Σε μια ισόθερμη μεταβολή ιδανικού αερίου δεν μεταβάλλεται η εσωτερική του ενέργεια. Αν η μεταβολή γίνει αντιστρεπτά, μπορούμε να υπολογίσουμε το έργο και από αυτό την θερμότητα που απορροφάται. Τελικά, $q = nRT \ln \frac{V_B}{V_A}$.

Εδώ, $q_1 = 1 \text{ mol} \times 8.31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 400 \text{ K} \times \ln \frac{5 \text{ L}}{1 \text{ L}} = 5.35 \text{ kJ}$, άρα, $q_2 = 4.01 \text{ kJ}$ και $W = 1.34 \text{ kJ}$.

2. Ποιά είναι η μέγιστη απόδοση θερμικής μηχανής η οποία λειτουργεί μεταξύ των θερμοκρασιών 400°C και 18°C ;

$$\text{Λύση: } \eta = \frac{W}{q_2} = \frac{q_2 - q_1}{q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \Rightarrow \eta = \frac{400 - 18}{400 + 273} = 0.568$$

3. Βρείτε το ελάχιστο έργο που απαιτείται για την μεταφορά 1 J θερμότητας από σώμα θερμοκρασίας -18°C , όταν η θερμοκρασία του περιβάλλοντος είναι 38°C .

$$\text{Λύση: } \frac{q_1}{q_2} = \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow q_2 = q_1 \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow q_2 = 1 \text{ J} \times \frac{38 + 273}{-18 + 273} = 1.22 \text{ J}$$

$$W = q_2 - q_1 = 1.22 \text{ J} - 1 \text{ J} = 0.22 \text{ J}$$

IV. Εντροπία

1. Ποιά είναι η μεταβολή της εντροπίας 1000 g νερού κατά την μεταβολή της θερμοκρασίας από το σημείο πήξεως στο σημείο ζέσεως; (υποθέστε σταθερή ειδική θερμότητα $= 4.2 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

$$\text{Λύση: } dS = \frac{dq}{T} = \frac{C_p dT}{T} \Rightarrow \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} = mc_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = mc_p (\ln T_2 - \ln T_1) \Rightarrow$$

$$\Delta S = mc_p \ln \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \Delta S = 1000 \text{ g} \times 4.2 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} \times \ln \frac{373 \text{ K}}{273 \text{ K}} = 1310 \text{ J K}^{-1}$$

2. Ένα σώμα υπακούει στην καταστατική εξίσωση $PV^{1.2} = 10^9 T^{1.1}$. Η μέτρηση της θερμοχωρητικότητας μέσα σε δοχείο σταθερού όγκου 100 L δείχνει ότι είναι ίση 0.42 J K^{-1} . Βρείτε εκφράσεις της ενέργειας και της εντροπίας συναρτήσει των T και V .

$$\text{Λύση: } dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

$$\text{Έχουμε από τη θεμελιώδη σχέση } dU = TdS - PdV \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P$$

$$\text{Από τη θεμελιώδη σχέση } dF = -SdT - PdV \text{ προκύπτει η σχέση Maxwell } \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

Υπολογίζουμε την τελευταία παράγωγο χρησιμοποιώντας την καταστατική εξίσωση του σώματος: $P = 10^9 T^{1.1} V^{-1.2} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = 1.1 \times 10^9 T^{0.1} V^{-1.2}$. Αντικαθιστούμε όλες τις σχέσεις στο διαφορικό της εσωτερικής ενέργειας:

$$dU = C_V dT + (T1.1 \times 10^9 T^{0.1} V^{-1.2} - 10^9 T^{1.1} V^{-1.2}) dV \Rightarrow$$

$$dU = C_V dT + 10^8 T^{1.1} V^{-1.2} dV$$

$$\text{Παρομοίως: } dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \Rightarrow$$

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + 1.1 \times 10^9 T^{0.1} V^{-1.2} dV$$

3. Το σημείο ζέσεως της αιθανόλης είναι 78.3°C και η ενθαλπία εξατμίσεως 3580 J g^{-1} . Να υπολογισθεί η παράγωγος dP / dT στο σημείο ζέσεως.

Λύση: Σύμφωνα με την Clausius – Clapeyron:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta hP}{RT^2} \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{3580 \text{ J g}^{-1} \times 46 \text{ g mol}^{-1} \times 101325 \text{ Pa}}{8.31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 351.45^2 \text{ K}^2} = 16.3 \text{ kPa K}^{-1} = \frac{1 \text{ atm}}{6.24 \text{ K}}$$

Ερμηνεύσαμε το σημείο ζέσεως ως κανονικό, οπότε εννοείται πίεση 1 atm .

V. Θερμοδυναμικά δυναμικά

1. Να εξετάσετε την ισορροπία μεταξύ ενός κορεσμένου διαλύματος και του αδιάλυτου στερεού με τη βοήθεια του κανόνα των φάσεων.

Λύση: Σύμφωνα με τον κανόνα των φάσεων: $f = c + 2 - p$. Εδώ έχουμε μία φάση με 2 συστατικά και άλλη μία με ένα συστατικό, δηλ. $c = 2$ και $p = 2$, άρα υπάρχουν 2 βαθμοί ελευθερίας οι οποίοι είναι η θερμοκρασία και η πίεση.

2. Πόσους βαθμούς ελευθερίας έχει ένα σύστημα το οποίο αποτελείται ορισμένη ποσότητα νερού και αέρα; (Αγνοήστε τα ευγενή αέρια και το διοξείδιο του άνθρακα του αέρα.)

Λύση: Τα συστατικά τα οποία θα λάβουμε υπόψη μας είναι H_2O , N_2 , O_2 , δηλ. $c = 3$. Αν θεωρήσουμε μόνο αέρια φάση, υπάρχουν $f = c + 2 - p = 3 + 2 - 1 = 4$ βαθμοί ελευθερίας, δηλ. 2 γραμμομοριακά κλάσματα, πίεση και θερμοκρασία. Αν θεωρήσουμε ότι υπάρχει υγρή φάση σε ισορροπία, $f = 3 + 2 - 2 = 3$, οπότε το γραμμομοριακό κλάσμα του νερού στην αέρια φάση δεν είναι ανεξάρτητη μεταβλητή.

3. Η ηλεκτρεγερτική δύναμη αντιστρεπτού ηλεκτροχημικού στοιχείου, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, είναι σε V: $0.924 + 0.0015 t + 0.0000061 t^2$, όπου t η θερμοκρασία σε $^\circ\text{C}$. Βρείτε την θερμότητα που απορροφάται από το στοιχείο όταν διέρχεται φορτίο 1 C ισόθερμα σε θερμοκρασία 18°C .

Λύση: Αν το σύστημα ήταν αδιαβατικό, φυσικά $q = 0$ και $\Delta U = V Q$. Εδώ:

$$\Delta U = VQ - TQ \frac{dV}{dT}$$

Άρα από τον πρώτο νόμο της Θερμοδυναμικής ο δεύτερος όρος είναι η θερμότητα που ανταλλάσσει το σύστημα με το περιβάλλον. Συνεπώς, η θερμότητα την οποία απορροφά το σύστημα είναι:

$$q = -QT \frac{dV}{dT} = -QT \frac{d}{dT} (a + bT + cT^2) = -QT(b + 2cT) \Rightarrow$$

$$q = -1 \text{ C } 291 \text{ K} \times (0.0015 + 2 \times 0.0000061 \times 18) = -0.50 \text{ J}$$

VI. Αντιδράσεις αερίων

1. Για αντίδραση της μορφής $2A \rightarrow A_2$ η σταθερά ισορροπίας $K(T)$ του νόμου δράσεως των μαζών σε θερμοκρασία 18°C είναι 5900. Η ολική πίεση του μίγματος είναι 1 atm. Να προσδιοριστεί το ποσοστό των μορίων σε διάσταση.

Λύση: Από τον νόμο του Dalton έχουμε $P_{A_2} + P_A = P = 1 \text{ atm}$.

Από την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων:

$$[A_2] = \frac{P_{A_2}}{RT} \quad \text{και} \quad [A] = \frac{P_A}{RT}$$

$$\text{Η σταθερά ισορροπίας είναι } K(T) = \frac{[A_2]}{[A]^2} = \frac{P_{A_2}}{P_A^2} RT = \frac{P - P_A}{P_A^2} RT \Rightarrow$$

$$P_A = \frac{RT}{2K(T)} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4PK(T)}{RT}} \right) \Rightarrow$$

$$P_A = \frac{8.31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 291 \text{ K}}{2 \times 5900 \text{ mol}^{-1} \text{ L}} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4 \times 101325 \text{ Pa} \times 5900 \text{ mol}^{-1} \text{ L}}{8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 291 \text{ K}}} \right) \Rightarrow$$

$$P_A = 6244 \text{ Pa} \Rightarrow P_{A_2} = 101325 \text{ Pa} - 6244 \text{ Pa} = 95081 \text{ Pa}$$

Για να υπολογίσουμε το ζητούμενο ποσοστό των μορίων σε διάσταση παρατηρούμε ότι ο αριθμός αδιάστατων μορίων είναι ανάλογος της P_{A_2} , ενώ ο αντίστοιχος για μόρια σε διάσταση είναι ανάλογος της $\frac{P_A}{2}$. Άρα το ζητούμενο ποσοστό είναι:

$$x = \frac{\frac{P_A}{2}}{P_{A_2} + \frac{P_A}{2}} \Rightarrow x = \frac{\frac{6244}{2}}{95081 + \frac{6244}{2}} = 0.032 = 3.2\%$$

2. Αν γνωρίζουμε ότι η ενθαλπία της αντίδρασης του προβλήματος 1 είναι -210 kJ mol^{-1} , βρείτε τον βαθμό διασπάσεως σε 19°C και 1 atm.

Λύση: Η άσκηση είναι ίδια με την προηγούμενη, αλλά πρώτα πρέπει να υπολογιστεί η σταθερά ισορροπίας στους 19°C με τη βοήθεια μιας σχέσεως Gibbs-Helmholz:

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right) \right]_{P,n} = -\frac{\Delta H}{T^2}.$$

$$\text{Ισχύει επίσης } \Delta G^0 = -RT \ln K(T) \Rightarrow \ln K(T) = -\frac{\Delta G^0}{RT} \Rightarrow \frac{d \ln K(T)}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \Rightarrow$$

$$d \ln K(T) = \frac{\Delta H^0}{R} \frac{dT}{T^2} \Rightarrow \ln \frac{K(T_2)}{K(T_1)} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Rightarrow K(T_2) = K(T_1) \exp \left(\frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right)$$

$$K(19^\circ\text{C}) = 5900 \text{ mol}^{-1} \text{ L} \times \exp \left(\frac{-2.1 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}}{8.31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left(\frac{1}{291 \text{ K}} - \frac{1}{292 \text{ K}} \right) \right) = 4383 \text{ mol}^{-1} \text{ L}$$

$$P_A = \frac{8.31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 292 \text{ K}}{2 \times 4383 \text{ mol}^{-1} \text{ L}} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4 \times 101325 \text{ Pa} \times 4383 \text{ mol}^{-1} \text{ L}}{8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 292 \text{ K}}} \right) \Rightarrow$$

$$P_A = 7220 \text{ Pa} \Rightarrow P_{A_2} = 101325 \text{ Pa} - 7220 \text{ Pa} = 94105 \text{ Pa} \text{ και}$$

$$x = \frac{\frac{P_A}{2}}{P_{A_2} + \frac{P_A}{2}} \Rightarrow x = \frac{\frac{7220}{2}}{94105 + \frac{7220}{2}} = 0.037 = 3.7\%$$

VII. Θερμοδυναμική αραιών διαλυμάτων

1. Να υπολογίσετε την οσμωτική πίεση και την μεταβολή των σημείων ζέσεως και πήξεως διαλύματος το οποίο περιέχει 30 g NaCl ανά λίτρο νερού.

Λύση: Η συγκέντρωση των διαλυμένων σωματιδίων στο νερό είναι

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{M} \frac{1}{V} = \frac{30 \text{ g}}{(23.00 + 35.45) \text{ g mol}^{-1}} \times \frac{2}{1 \text{ L}} = 1.027 \text{ mol L}^{-1}$$

$$P = \frac{n}{V} RT = \frac{1.027 \text{ mol}}{10^{-3} \text{ m}^3} \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K} = 2.54 \times 10^6 \text{ Pa} = 25.4 \text{ bar} = 25.1 \text{ atm}$$

Υποθέσαμε $T = 298 \text{ K}$.

Η μείωση του σημείου τήξεως είναι $\Delta T = K_f C = 1.84 \text{ K L/mol} \times 1.027 \text{ mol/L} = 1.900 \text{ K}$, ενώ η αύξηση του σημείου ζέσεως είναι $\Delta T = K_e C = 0.512 \text{ K L/mol} \times 1.027 \text{ mol/L} = 0.526 \text{ K}$.

2. Ένα διάλυμα σακχαρόζης ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) σε νερό και ένα διάλυμα NaCl σε νερό έχουν τον ίδιο όγκο και την ίδια οσμωτική πίεση. Να προσδιορίσετε τον λόγο μαζών σακχαρόζης και χλωριούχου νατρίου.

$$\text{Λύση: } P_1 = \frac{m_1}{M_1} RT, P_2 = 2 \frac{m_2}{M_2} RT \text{ και } P_1 = P_2 \Rightarrow$$

$$\frac{m_1}{M_1} RT = 2 \frac{m_2}{M_2} RT \Rightarrow \frac{m_1}{m_2} = 2 \frac{M_1}{M_2} = 2 \frac{6 \times 12.0107 + 12 \times 1.00794 + 6 \times 15.9994}{22.98977 + 35.4527} = 6.17$$

3. Να εξετάσετε την ισορροπία ενός διαλύματος και των ατμών του διαλύτη με τη βοήθεια του κανόνα των φάσεων.

Λύση: Έχουμε 2 συστατικά και 2 φάσεις. Σύμφωνα με τον κανόνα των φάσεων: $f = c + 2 - p = 2 + 2 - 2 = 2$. Οι δύο μεταβλητές μπορεί να είναι η θερμοκρασία και η συγκέντρωση του διαλύματος.

4. Η συγκέντρωση κορεσμένου διαλύματος (συγκεκριμένα ο λόγος γραμμορίων διαλυμένης ουσίας προς γραμμομόρια διαλύτη) είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας. Να εκφράσετε την λογαριθμική παράγωγο αυτής της συνάρτησης ως προς την θερμοκρασία και την ενθαλπία διαλύσεως. (Υποθέστε ότι οι νόμοι των αραιών διαλυμάτων ισχύουν και σε κορεσμένο διάλυμα. Η σχέση μπορεί να εξαχθεί εφαρμόζοντας μέθοδο ανάλογη με αυτή της εξαγωγής της εξισώσεως Clapeyron.)

VIII. Η σταθερά εντροπίας

1. Υπολογίστε τον βαθμό διαστάσεως ατμών νατρίου σε θερμοκρασία 4000 K και πίεση 10 torr. (Να λάβετε υπόψιν όχι μόνο την πίεση των ατόμων νατρίου, αλλά και την συμμετοχή των ιόντων και των ηλεκτρονίων.)

Λύση: Ο ζητούμενος βαθμός διαστάσεως ορίζεται από τη σχέση $x = \frac{[Na^+]}{[Na] + [Na^+]}$ Σύμφωνα με την θεωρία του κεφαλαίου VIII για τον ιοντισμό του νατρίου ο βαθμός διαστάσεως προκύπτει από τη σχέση 209:

$$n \frac{x^2}{1-x} = 3.9 \times 10^{-9} T^{\frac{3}{2}} 10^{-\frac{26000}{T}} = 3.9 \times 10^{-9} 4000^{\frac{3}{2}} 10^{-\frac{26000}{4000}} = 3.12 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-3} \quad (1), \text{ όπου}$$

$$n = \frac{N}{V} \text{ η ολική συγκέντρωση του Na.}$$

Κάθε συστατικό της αέριας φάσεως έχει μερική πίεση $P_i = \frac{N_i}{V} RT = n_i RT$ και η ολική πίεση δίνεται από το άθροισμα των μερικών πιέσεων.

Για τα ουδέτερα άτομα $n_i = n(1-x)$, για τα ιόντα Na^+ $n_i = n x$ και το ίδιο για την συγκέντρωση των ηλεκτρονίων. Συνεπώς $P = nRT(1-x+x+x) = nRT(1+x)$ που δίνει

$$n(1+x) = \frac{P}{RT} = \frac{1 \text{ cmHg}}{8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 4000 \text{ K}} \times \frac{101325 \text{ Pa}}{76 \text{ cmHg}} = 0.0401 \text{ mol m}^{-3}. \quad (2)$$

Από τις σχέσεις (1) και (2) απαλείφουμε το n και προκύπτει

$$x = \sqrt{\frac{3.12 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-3}}{0.0401 \text{ mol m}^{-3}}} = 0.088$$

2. Βρείτε τη σχέση μεταξύ της θερμοκρασίας Debye Θ και της θερμοκρασίας στην οποία η ατομική θερμοχωρητικότητα ενός στερεού στοιχείου είναι ίση με $3R/2$. (Εφαρμόστε γραφική ή αριθμητική μέθοδο.)

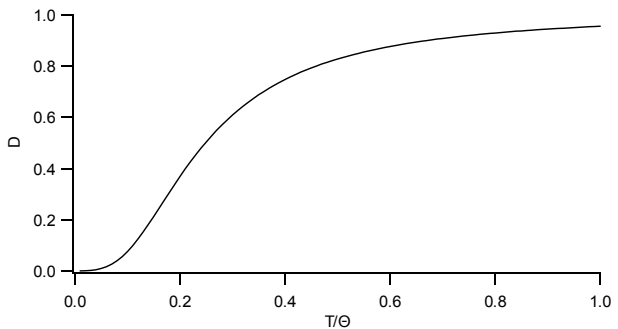
Λύση: Η θερμοχωρητικότητα δίνεται από τη σχέση (195):

$$C(T) = 3RD\left(\frac{T}{\Theta}\right), \text{ άρα θέλουμε } D\left(\frac{T}{\Theta}\right) = \frac{1}{2}.$$

Η συνάρτηση D δίνεται από την σχέση (196):

$$D(\xi) = 12\xi^3 \int_0^{\xi} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - \frac{3}{e^{1/\xi} - 1}$$

Δίνοντας δοκιμαστικές τιμές στο ξ , προκύπτουν τιμές της συναρτήσεως D , όπου η ολοκλήρωση μπορεί να γίνει εύκολα με αριθμητική μέθοδο. Η τιμή $\xi = 0.2485$ δίνει $D = 0.5$. Συνεπώς η ζητούμενη συνάρτηση είναι $T = 0.2485 \Theta$.



31/1/2006 – 10/12/2008