

Φυσικοχημεία Ι (Άνοιξη 2025)

Άσκηση 1. Να γίνουν οι πράξεις: $4^4 \cdot 2^6$, $\ln(e^5)$, $1/226 - 1/225$, $2^4 + 2^5$

$$4^4 2^6 = 4 \times 4 \times 4 \times 4 \times 2 \times 2 \times 2 \times 2 \times 2 \times 2 = 256 \times 64 = 16384 \text{ ή}$$

$$4^4 2^6 = (2^2)^4 \times 2^6 = 2^{2 \cdot 4 + 6} = 2^{14} = 16484$$

$$\frac{1}{226} - \frac{1}{225} = 0.0044248 - 0.0044444 = -0.0000197 \text{ ή}$$

$$\frac{1}{226} - \frac{1}{225} = \frac{225 - 226}{225 \times 226} = \frac{-1}{50850} = -0.0000197$$

$$2^2 + 2^5 = 4 + 32 = 36 \text{ ή } 2^2 + 2^5 = 2^2(1 + 2^3) = 4 \times 9 = 36$$

Άσκηση 2. Να υπολογισθούν οι παράγωγοι: $4x^{2.5} - (3x^2 + 5)^{-3}$, $1/\ln(4x^2 + 7)$

$$\frac{d}{dx} [4x^{2.5} - (3x^2 + 5)^{-3}] = \frac{d}{dx} 4x^{2.5} - \frac{d}{dx} (3x^2 + 5)^{-3} =$$

$$= 4 \times 2.5x^{2.5-1} - (-3)(3x^2 + 5)^{-3-1} \frac{d}{dx} (3x^2 + 5) =$$

$$= 10x^{1.5} + 3(3x^2 + 5)^{-4} 3 \times 2x = 10x^{3/2} + \frac{18x}{(3x^2 + 5)^4}$$

$$\frac{d}{dx} \left[\frac{1}{\ln(4x^2 + 7)} \right] = - \left[\frac{1}{\ln(4x^2 + 7)} \right]^2 \frac{d}{dx} \ln(4x^2 + 7) = - \left[\frac{1}{\ln(4x^2 + 7)} \right]^2 \frac{1}{4x^2 + 7} \frac{d}{dx} (4x^2 + 7) =$$

$$= - \left[\frac{1}{\ln(4x^2 + 7)} \right]^2 \frac{1}{4x^2 + 7} 8x = \frac{-8x}{(4x^2 + 7)[\ln(4x^2 + 7)]^2}$$

Άσκηση 3. Σε ισοθερμικό δοχείο τοποθετείται μια ποσότητα υγρού και ένα κουρδισμένο ρολόι που λειτουργεί. Σε μια ώρα το ρολόι έχει ξεκουρδιστεί. Ποια είναι η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας του συνολικού συστήματος;

Το σύνθετο σύστημα που αποτελείται από το υγρό και το ρολόι είναι θερμικά μονωμένο από το περιβάλλον (έχει αδιαβατικά τοιχώματα). Συνεπώς δεν ανταλλάσσει θερμότητα με το περιβάλλον. Επιπλέον δεν αναφέρεται ανταλλαγή έργου μεταξύ του συστήματος και το περιβάλλοντος. Δηλ. έχουμε $q = 0$ και $w = 0$, οπότε από τον πρώτο νόμο της θερμοδυναμικής προκύπτει:

$$\Delta U = q + w = 0$$

Με άλλα λόγια, η εσωτερική ενέργεια του συστήματος παρέμεινε σταθερή, διότι

$$\Delta U = U_2 - U_1.$$

Δεν διαφωνεί κανείς ότι η δυναμική ενέργεια του κουρδισμένου ελατηρίου του ρολογιού δεν είναι πλέον διαθέσιμη, αλλά αυτή δεν χάθηκε, ούτε δόθηκε στο περιβάλλον, Παραμένει μέσα στο σύστημα και προκάλεσε (μικρή) αύξηση της θερμοκρασία του συστήματος, δηλ. του υγρού και του ρολογιού.

Άσκηση 4. Σε ένα λίτρο νερού θερμοκρασίας $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ τοποθετείται ηλεκτρική αντίσταση ισχύος 500 W που λειτουργεί για 1 min . Μετά το νερό μεταφέρεται σε ψυγείο θερμοκρασίας $5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Να δώσετε τα πρόσημα των ποσοτήτων ΔU , q , W για την συνολική διεργασία του νερού.

Το σύστημα που μας ενδιαφέρει είναι η ποσότητα του νερού. Αυτό υποβάλλεται σε δύο διαδοχικές διεργασίες, ξεκινώντας από την κατάσταση 1, φτάνοντας πρώτα στην κατάσταση 2 και μετά στην κατάσταση 3. Κατά την πρώτη διεργασία το σύστημα δέχεται ηλεκτρικό έργο (συγκεκριμένα $W_{1\rightarrow 2} = Pt = 500\text{ W} \times 60\text{ s} = 3000\text{ J} = 3\text{ kJ}$), ενώ δεν υπάρχει αναφορά για προσφορά θερμότητας. Άρα κατά την πρώτη διεργασία έχουμε $q_{1\rightarrow 2} = 0$, $w_{1\rightarrow 2} > 0$ και $\Delta U_{1\rightarrow 2} = q_{1\rightarrow 2} + w_{1\rightarrow 2} > 0$. Προφανώς θα παρατηρηθεί αύξηση της θερμοκρασίας του νερού.

Κατά την δεύτερη διεργασία, το νερό θα ψυχθεί, άρα $q_{2\rightarrow 3} < 0$, $w_{2\rightarrow 3} = 0$ και $\Delta U_{2\rightarrow 3} < 0$. Φαινομενικά δεν μπορούμε να ξέρουμε το πρόσημο της μεταβολής της εσωτερικής ενέργειας της συνολικής διεργασίας $\Delta U_{1\rightarrow 3} = \Delta U_{1\rightarrow 2} + \Delta U_{2\rightarrow 3}$, διότι προσθέτουμε 2 ετερόσημους αριθμούς των οποίων δεν γνωρίζουμε τις απόλυτες τιμές. Αντιθέτως, γνωρίζουμε ότι

$$q_{1\rightarrow 2\rightarrow 3} = q_{1\rightarrow 2} + q_{2\rightarrow 3} = 0 + q_{2\rightarrow 3} < 0 \text{ και } w_{1\rightarrow 2\rightarrow 3} = w_{1\rightarrow 2} + w_{2\rightarrow 3} = w_{1\rightarrow 2} + 0 > 0.$$

Μπορούμε όμως να προσδιορίσουμε το πρόσημο του $\Delta U_{1\rightarrow 3}$ εξετάζοντας μια υποθετική διεργασία που φέρνει το σύστημα από την αρχική κατάσταση 1 στην τελική κατάσταση 3 απ' ευθείας. Μια τέτοια διεργασία θα ήταν η τοποθέτηση του νερού των $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ στο ψυγείο των $5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Κατά την διεργασία αυτή προκαλείται ψύξη του νερού, άρα έχουμε $q_{1\rightarrow 3} < 0$, $w_{1\rightarrow 3} = 0$ και $\Delta U_{1\rightarrow 3} < 0$.

Άρα η συνολική απάντηση είναι ότι το πρόσημο των ΔU και q είναι αρνητικό και του w είναι θετικό. Η εσωτερική ενέργεια είναι τέλειο διαφορικό ή καταστατικό μέγεθος και οι μεταβολές της εξαρτώνται μόνο από την αρχική και την τελική κατάσταση του συστήματος. Αντιθέτως, το έργο και η θερμότητα εξαρτώνται από την διαδρομή που ακολούθησε το σύστημα και πρέπει να υπολογισθούν σε κάθε στάδιο της διεργασίας και μετά να αθροισθούν.

Άσκηση 5. Ένα στερεό σώμα όγκου 2 L συμπιέζεται αδιαβατικά από πίεση 1 bar μέχρι πίεση 100 bar οπότε ο όγκος του είναι 1.99 L . Πόση είναι η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας του σώματος;

Σύμφωνα με τον πρώτο νόμο της θερμοδυναμικής $\Delta U = q + w$. Η διεργασία είναι αδιαβατική συμπίεση, άρα $q = 0$. Επομένως $\Delta U = w = -\int_1^2 P dV$ Η μεταβολή του όγκου είναι γνωστή και η συνολική μεταβολή της πίεσεως, αλλά όχι η τιμή της πίεσεως για κάθε τιμή του όγκου. Όμως [όπως μαθαίνουμε σε μεταγενέστερα μαθήματα] η συμπίεση στερεών προκαλεί μικρή μείωση του όγκου με γραμμικό τρόπο. Άρα μπορούμε να εκφράσουμε την σχέση μεταξύ πίεσεως και όγκου ως $P = P_1 - a(V - V_1)$ και να προσδιορίσουμε την τιμή του συντελεστή a από τις αρχικές και τελικές τιμές πίεσεως και όγκου, δηλ. $P_2 = P_1 - a(V_2 - V_1) \Rightarrow a = \frac{P_2 - P_1}{V_1 - V_2}$. Οπότε,

$$\begin{aligned}\Delta U = w &= -\int_1^2 P dV = -\int_1^2 [P_1 - a(V - V_1)] dV = -\int_1^2 \left[P_1 - \frac{P_2 - P_1}{V_1 - V_2} (V - V_1) \right] dV \\ &= \int_1^2 \frac{P_2 - P_1}{V_1 - V_2} V dV - \int_1^2 \left[P_1 + \frac{P_2 - P_1}{V_1 - V_2} V_1 \right] dV = \\ &= \frac{P_2 - P_1}{V_1 - V_2} \frac{1}{2} (V_2^2 - V_1^2) - \left[P_1 + \frac{P_2 - P_1}{V_1 - V_2} V_1 \right] (V_2 - V_1) = \\ &= -\frac{1}{2} (P_2 - P_1) (V_1 + V_2) - P_1 (V_2 - V_1) + (P_2 - P_1) V_1 = \\ &= -\frac{1}{2} P_2 V_1 - \frac{1}{2} P_2 V_2 + \frac{1}{2} P_1 V_1 + \frac{1}{2} P_1 V_2 - P_1 V_2 + P_1 V_1 + P_2 V_1 - P_1 V_1 = \\ &= \frac{1}{2} P_2 V_1 - \frac{1}{2} P_2 V_2 + \frac{1}{2} P_1 V_1 - \frac{1}{2} P_1 V_2 = \frac{1}{2} (P_2 + P_1) (V_1 - V_2) \Rightarrow \\ \Delta U &= \frac{1}{2} (100 \text{ bar} + 1 \text{ bar}) \times (2 \text{ L} - 1.99 \text{ L}) = \frac{101 \times 0.01}{2} \text{ bar L} = \\ &0.505 \times 10^5 \text{ Pa} \times 10^{-3} \text{ m}^3 = 50.5 \text{ J}\end{aligned}$$

Η τελευταία έκφραση με σύμβολα δείχνει ότι η γραμμική σχέση μεταξύ πίεσεως και όγκου οδήγησε σε χρήση της μέσης τιμής της πίεσεως επί την μεταβολή του όγκου για τον υπολογισμό του έργου.

Άσκηση 6. Δίνονται τύποι για την επιφάνεια και τον όγκο ενός κυλίνδρου $A = A(r, h) = 2\pi r h + 2\pi r^2$ και $V = V(r, h) = \pi r^2 h$. Να γράψετε την έκφραση των dA και dV .

$$\begin{aligned}dA &= \left(\frac{\partial A}{\partial r} \right)_h dr + \left(\frac{\partial A}{\partial h} \right)_r dh = (2\pi h + 4\pi r) dr + 2\pi r dh = 2\pi(h + 2r) dr + 2\pi r dh \\ dV &= \left(\frac{\partial V}{\partial r} \right)_h dr + \left(\frac{\partial V}{\partial h} \right)_r dh = 2\pi r dr + \pi r^2 dh\end{aligned}$$

Άσκηση 7. Ένα σώμα απορροφά υπό σταθερό όγκο 100 J και η θερμοκρασία του αλλάζει από 20 σε 25 °C. Όταν το ίδιο σώμα απορροφήσει ισόχωρα 100 J σε θερμοκρασία 80 °C, η θερμοκρασία του φτάνει 84.5 °C. Τι τιμή έχει η θερμοχωρητικότητα του σε 20 °C και 80 °C;

Εφαρμόζουμε τον ορισμό της θερμοχωρητικότητας για τις δύο περιπτώσεις.

$$C_V = \left(\frac{dq}{dT} \right)_V \approx \frac{q}{\Delta T}$$

$$\text{Έχουμε: α) } C_V = \frac{100 \text{ J}}{(273+25) \text{ K} - (273+20) \text{ K}} = \frac{100}{5} \text{ J K}^{-1} = 20 \text{ J K}^{-1}$$

$$\beta) C_V = \frac{100 \text{ J}}{(273+84.5) \text{ K} - (273+80) \text{ K}} = \frac{100}{4.5} \text{ J K}^{-1} = 22 \text{ J K}^{-1}$$

Άσκηση 8. Η θερμοχωρητικότητα του νερού υπό σταθερή πίεση σε 15 °C είναι 1 cal g⁻¹ K⁻¹. (1 cal = 4.184 J). Πόση είναι η γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση;

$$c_P = \frac{C_P}{n} = \frac{C_P}{\frac{m}{M}} = \frac{C_P}{m} M = c'_P M = 4.184 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1} \times 18.015 \text{ g mol}^{-1} = 75.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Άσκηση 9. Ένα δωμάτιο έχει όγκο 30 m³ και περιέχει αέρα σε θερμοκρασία 30 °C και πίεση 1 atm. Επί πόση ώρα πρέπει να λειτουργεί ένας ανεμιστήρας των 100 W ώστε η θερμοκρασία του αέρα να γίνει 31 °C; Θεωρήστε ότι η πίεση παραμένει σταθερή.

Η συνήθης εντύπωση είναι ότι ένας ανεμιστήρας ψύχει ένα χώρο. Αυτό για να συμβεί απαιτεί απομάκρυνση ενέργειας (θερμότητας) από τον χώρο. Ένα μηχάνημα κλιματισμού το επιτυγχάνει με διασπορά θερμότητας εκτός του χώρου. Ένας ανεμιστήρας είναι μια συσκευή που μετατρέπει ηλεκτρική ενέργεια σε μηχανική, όταν δημιουργεί ρεύμα αέρα μέσα στον χώρο. Λόγω συγκρούσεων των μορίων του αέρα μεταξύ τους το ρεύμα του αέρα δεν διατηρείται και αντί για κατευθυνόμενη κίνηση έχουμε τυχαία κίνηση μορίων που συνιστά την θερμική κίνηση των μορίων. Όσο ταχύτερα κινούνται, τόσο μεγαλύτερη η θερμοκρασία του αέρα. Άρα το δωμάτιο είναι ένα κλειστό σύστημα στο οποίο προσφέρεται ηλεκτρικό έργο από το περιβάλλον. Έτσι αυξάνεται η εσωτερική του ενέργεια (πρώτος νόμος θερμοδυναμικής) και αυτό οδηγεί σε αύξηση της θερμοκρασίας. Ο αέρας αποτελείται κυρίως από 2 σχεδόν ιδανικά διατομικά αέρια, N₂ και O₂. Έτσι γνωρίζουμε την γραμμομοριακή του θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο ή πίεση που είναι αντίστοιχα 5/2 R ή 7/2 R. Από τον πρώτο νόμο της θερμοδυναμικής έχουμε τις μεταβολές της εσωτερικής ενέργειας σταθερή πίεση:

$$\Delta U = q + w = 0 - P\Delta V + P_{\eta\lambda}t \text{ και της ενθαλπίας}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + P\Delta V = -P\Delta V + P_{\eta\lambda}t + P\Delta V = P_{\eta\lambda}t$$

$$\text{Σε ένα ιδανικό αέριο } H = H(T) \text{ και } dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP = C_P dT = nC_P dT \Rightarrow$$

$$\Delta H = \int_1^2 dH = \int_1^2 nC_P dT = nC_P(T_2 - T_1) = n \frac{7}{2} R(T_2 - T_1)$$

Από την καταστατική εξίσωση ιδανικών αερίων έχουμε $PV = nRT \Rightarrow n = \frac{PV}{RT}$ και με αντικατάσταση παίρνουμε:

$$\frac{PV}{RT_1} \frac{7}{2} R(T_2 - T_1) = P_{\eta\lambda} t \Rightarrow t = \frac{7PV}{2T_1 P_{\eta\lambda}} (T_2 - T_1) \Rightarrow$$

$$t = \frac{7 \times 1 \text{ atm} \times 30 \text{ m}^3}{2 \times (30 + 273) \text{ K} \times 100 \text{ W}} ((31 + 273) - (30 + 273)) \text{ K} =$$

$$t = \frac{7 \times 101325 \text{ Pa} \times 30 \text{ m}^3}{2 \times 303 \text{ K} \times 100 \text{ W}} 1 \text{ K} = 351 \text{ s}$$

Επομένως, σε 6 λεπτά θα έχει ανέβει η θερμοκρασία του αέρα του δωματίου περισσότερο από 1 βαθμό Κελσίου. Παρόλα αυτά ένας άνθρωπος μπορεί να νοιώσει ανακούφιση λόγω της επίσπευσης της εξάτμισης του ιδρώτα από το δέρμα του. Αν δεν συμβαίνει εξάτμιση, η κίνηση του ανεμιστήρα απλώς θερμαίνει τον χώρο και γι' αυτό δεν έχει νόημα η λειτουργία του όταν δεν υπάρχουν άνθρωποι στον χώρο.

Άσκηση 10: Σε δοχείο θερμοχωρητικότητας (υπό σταθερή πίεση για όλα τα δεδομένα της άσκησης) 10 J K^{-1} και θερμοκρασίας 20°C τοποθετείται ποσότητα νερού με γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα $75 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ και θερμοκρασία 15°C και ένα φύλλο χαλκού μάζας 20 g , ειδικής θερμότητας $0.385 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ και θερμοκρασίας 45°C . Ποια είναι η ποσότητα του νερού αν η τελική θερμοκρασία του συστήματος μετά την αποκατάσταση της θερμικής ισορροπίας είναι 21°C ;

Υπό σταθερή πίεση τα ανταλλασσόμενα ποσά θερμότητας είναι μεταβολές ενθαλπίας. Όταν έρχονται σε διαθερμική επαφή τα 3 σώματα χωρίς να ανταλλάσσουν θερμότητα με το περιβάλλον, η ολική ενθαλπία του σύνθετου συστήματος των τριών σωμάτων παραμένει σταθερή. Η μεταβολή της ενθαλπίας του κάθε σώματος δίνεται από την σχέση

$$\Delta H = \int_{\text{αρχική}}^{\text{τελική}} dH = \int_{\text{αρχική}}^{\text{τελική}} C_p dT$$

Δοχείο: $T_1 = 293 \text{ K}$, $C_{p,1} = 10 \text{ J K}^{-1}$

Νερό: $T_2 = 288 \text{ K}$, $C_{p,2} = n_2 c_{p,2}$

Χαλκός: $T_3 = 318 \text{ K}$, $C_{p,3} = m_3 c'_{p,3} = 20 \text{ g} \times 0.385 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1} = 7.7 \text{ J K}^{-1}$

Κοινή τελική θερμοκρασία: T_τ

$$\Delta H_{\text{ολική}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 0 \Rightarrow$$

$$\int_{T_1}^{T_\tau} C_{p,1} dT + \int_{T_2}^{T_\tau} C_{p,2} dT + \int_{T_3}^{T_\tau} C_{p,3} dT = 0 \Rightarrow$$

$$C_{p,1}(T_\tau - T_1) + n_2 c_{p,2}(T_\tau - T_2) + m_3 c'_{p,3}(T_\tau - T_3) = 0 \Rightarrow$$

$$n_2 = - \frac{C_{p,1}(T_\tau - T_1) + m_3 c'_{p,3}(T_\tau - T_3)}{c_{p,2}(T_\tau - T_2)} \Rightarrow$$

$$n_2 = - \frac{10 \text{ J K}^{-1} \times (21 - 20) \text{ K} + 7.7 \text{ J K}^{-1} \times (21 - 45) \text{ K}}{75 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (15 - 21) \text{ K}} \Rightarrow$$

$$n_2 = - \frac{10 + 7.7 \times (-24)}{75 \times (-6)} \text{ mol} = 0.388 \text{ mol}$$

Άσκηση 11: Η γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση του αζώτου για θερμοκρασίες μεταξύ 200 K και 400 K δίνεται από τη σχέση $c_p(T) = A + B T/T_0 + C (T/T_0)^2$, όπου $A = 29.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $B = 1.85 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $C = -9.65 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $T_0 = 1000 \text{ K}$. Να

υπολογίσετε την μεταβολή της ενθαλπίας 3 mol N₂ όταν η θερμοκρασία μεταβάλλεται από 50 °C σε 60 °C.

Υπονοείται ότι στην διεργασία η πίεση παραμένει σταθερή. Ξεκινώντας από μια γενική έκφραση εξαρτήσεως της ενθαλπίας από την θερμοκρασία και την πίεση:

$$\begin{aligned}
 H &= H(T, P) \Rightarrow dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP = C_P dT = n c_P dT \Rightarrow \\
 \Delta H &= \int_1^2 dH = \int_1^2 n c_P dT = n \int_1^2 \left[A + B \frac{T}{T_0} + C \left(\frac{T}{T_0}\right)^2 \right] dT \Rightarrow \\
 \Delta H &= n \left[A \int_{T_1}^{T_2} dT + \frac{B}{T_0} \int_{T_1}^{T_2} T dT + \frac{C}{T_0^2} \int_{T_1}^{T_2} T^2 dT \right] = \\
 &= n \left[A(T_2 - T_1) + \frac{B}{2T_0} (T_2^2 - T_1^2) + \frac{C}{3T_0^2} (T_2^3 - T_1^3) \right] = \\
 &= 3 \text{ mol} \times \left[29.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (333 - 323) \text{ K} + \frac{1.85 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{2 \times 1000 \text{ K}} \right. \\
 &\quad \left. \times (333^2 - 323^2) \text{ K}^2 + \frac{-9.65 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{3 \times 1000^2 \text{ K}^2} \times (333^3 - 323^3) \text{ K}^3 \right] = \\
 &= 3 \times \left[29.0 \times 10 + \frac{1.85}{2 \times 1000} \times 10 \times 656 - \frac{9.65}{3 \times 10^6} \times (333^3 - 323^3) \right] \text{ J} = \\
 &= 3 \times [290 + 1.85 \times 3.28 - 9.65 \times 1.076] \text{ J} = 857 \text{ J}
 \end{aligned}$$

7/3/2025

Άσκηση 12. Δίνεται η θεμελιώδης εξίσωση ενός θερμοδυναμικού συστήματος $U = AnS^{3/2}V^{-3/2}$, όπου A κατάλληλη σταθερά. Να γράψετε την έκφραση για το διαφορικό της εσωτερικής ενέργειας συναρτήσει των μεταβλητών S και V . Να βρείτε την τιμή της πίεσεως, της θερμοκρασίας και του αδιαβατικού συντελεστή συμπίεστικότητας αυτού του συστήματος [$\kappa_S = -1/V (\partial V/\partial P)_S$]. Να επαληθεύσετε ότι ισχύει το κριτήριο Euler για την συνάρτηση U .

$$\begin{aligned}
 dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \text{ όπου } \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \frac{3}{2} AnS^{\frac{1}{2}}V^{-\frac{3}{2}} \text{ και } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -\frac{3}{2} AnS^{\frac{3}{2}}V^{-\frac{5}{2}} \text{ οπότε} \\
 \text{με αντικατάσταση παίρνουμε } dU &= \frac{3}{2} AnS^{\frac{1}{2}}V^{-\frac{3}{2}} dS - \frac{3}{2} AnS^{\frac{3}{2}}V^{-\frac{5}{2}} dV.
 \end{aligned}$$

Από σύγκριση της γενικής μορφής της θεμελιώδους εξίσωσης $dU = TdS - PdV$ με την συγκεκριμένη περίπτωση αυτού του συστήματος βρίσκουμε ότι $T = \frac{3}{2} AnS^{\frac{1}{2}}V^{-\frac{3}{2}}$ και $P = \frac{3}{2} AnS^{\frac{3}{2}}V^{-\frac{5}{2}}$. $\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = -\frac{1}{V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S} = -\frac{1}{-\frac{3}{2} AnS^{\frac{3}{2}}V^{-\frac{7}{2}}} = \frac{4}{15} A^{-1} n^{-1} S^{-\frac{3}{2}} V^{\frac{5}{2}}$.

Η εφαρμογή του κριτηρίου Euler στην θεμελιώδη εξίσωση της εσωτερικής ενέργειας δίνει

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \Leftrightarrow \left(\frac{\partial \frac{3}{2}AnS^{\frac{3}{2}}V^{-\frac{5}{2}}}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial \frac{3}{2}AnS^{\frac{1}{2}}V^{-\frac{3}{2}}}{\partial V}\right)_S \Leftrightarrow$$

$\frac{3}{2}An\frac{3}{2}S^{\frac{1}{2}}V^{-\frac{5}{2}} = -\frac{3}{2}AnS^{\frac{1}{2}}\left(-\frac{3}{2}\right)V^{-\frac{5}{2}}$. Η τελευταία ισότητα ισχύει, άρα επαληθεύεται το κριτήριο Euler.

Άσκηση 13. Η καταστατική εξίσωση van der Waals για ρευστά έχει την μορφή $(P+an^2/V^2)(V-nb)=nRT$, όπου a, b είναι παράμετροι οι οποίες εξαρτώνται από την φύση του ρευστού. Να βρείτε αν η εσωτερική ενέργεια εξαρτάται μόνο από την θερμοκρασία ή και από τον όγκο.

Ξεκινούμε από την γενική σχέση για την εσωτερική ενέργεια $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$ και θέλουμε να εξακριβώσουμε αν $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ ισούται με 0 ή όχι. Από την θεμελιώδη εξίσωση $dU = TdS - PdV$ βρίσκουμε ότι $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P\left(\frac{\partial V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P$.

Χρησιμοποιούμε την κατάλληλη σχέση Maxwell για τον υπολογισμό της παραγώγου. Η θεμελιώδης εξίσωση της ενέργειας Helmholtz $dF = -SdT - PdV$ μας δίνει με το κριτήριο Euler την σχέση $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$. Η τελευταία παράγωγος υπολογίζεται από την καταστατική εξίσωση. $\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V-nb}$.

Άρα $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\frac{nR}{V-nb} - \left(\frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2}\right) = \frac{an^2}{V^2} \neq 0$. Συνεπώς σε ένα αέριο που περιγράφεται από την καταστατική εξίσωση van der Waals η εσωτερική ενέργεια εξαρτάται από την θερμοκρασία και τον όγκο.

Άσκηση 14. Να υπολογίσετε τον συντελεστή διαστολής, τον ισόθερμο συντελεστή συμπίεστικότητας και τον αδιαβατικό συντελεστή συμπίεστικότητας για ένα ιδανικό αέριο.

Οι τρεις συντελεστές ορίζονται από τις σχέσεις $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$, $\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$, $\kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S$

Από την καταστατική εξίσωση ιδανικών αερίων έχουμε $V = \frac{nRT}{P}$ απ' όπου προκύπτουν οι παράγωγοι $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P}$ και $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{nRT}{P^2}$. Η τρίτη ζητούμενη παράγωγος απαιτεί χρήση τύπου αλλαγής μεταβλητών $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$. Η τελευταία παράγωγος θα βρεθεί με κυκλική εναλλαγή τριών μεταβλητών $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}$. Η παράγωγος του αριθμητή μπορεί να βρεθεί από την σχέση Maxwell που προκύπτει από την θεμελιώδη

εξίσωση της ενέργειας Gibbs. $-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$. Η παράγωγος του παρονομαστή δίνεται από την $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}$. Προχωρούμε σε αντικαταστάσεις:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left[-\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P} \right] = \\ &= \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\frac{C_P}{T}} = -\frac{nRT}{P^2} + \left(\frac{nR}{P}\right)^2 \frac{T}{C_P} = \frac{nRT}{P^2} \left(\frac{nR}{C_P} - 1\right) = \frac{nRT}{P^2} \frac{nR - C_P}{C_P} =\end{aligned}$$

Λαμβάνοντας υπόψιν μια ιδιότητα των θερμοχωρητικοτήτων των ιδανικών αερίων έχουμε $C_P - C_V = nR$, οπότε

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{nRT}{P^2} \frac{-C_V}{C_P} = -\frac{nRT}{P^2} \gamma. \text{ Άρα } \kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = -\frac{P}{nRT} \left(-\frac{nRT}{P^2} \gamma\right) = \frac{1}{\gamma P}.$$

$$\text{Επίσης, } \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{\frac{nRT}{P}} \frac{nR}{P} = \frac{1}{T} \text{ και } \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{\frac{nRT}{P}} \frac{-nRT}{P^2} = \frac{1}{P}$$

Εναλλακτικά, ο υπολογισμός του αδιαβατικού συντελεστή συμπίεστικότητας μπορεί να γίνει με την βοήθεια μιας από τις σχέσεις Poisson.

$$\begin{aligned}PV^\gamma &= K \Rightarrow V = K^{\frac{1}{\gamma}} P^{-\frac{1}{\gamma}} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = -\frac{1}{\gamma} K^{\frac{1}{\gamma}} P^{-\frac{1}{\gamma}-1} \\ \kappa_S &= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = -\frac{1}{K^{\frac{1}{\gamma}} P^{-\frac{1}{\gamma}}} \left(-\frac{1}{\gamma} K^{\frac{1}{\gamma}} P^{-\frac{1}{\gamma}-1}\right) = \frac{1}{\gamma P}\end{aligned}$$

Άσκηση 15. Να αποδείξετε την σχέση $C_P/C_V = \kappa_T/\kappa_S$.

Με τη βοήθεια της προηγούμενης άσκησης έχουμε $\frac{\kappa_T}{\kappa_S} = \frac{\frac{1}{P}}{\frac{1}{\gamma P}} = \gamma = \frac{C_P}{C_V}$.

Εναλλακτικά χρησιμοποιούμε την σχέση μεταξύ εντροπίας και θερμοχωρητικότητας, την κυκλική εναλλαγή 3 μεταβλητών και τον κανόνα της αλυσίδας.

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

Άσκηση 16. Ο συντελεστής διαστολής του σιδήρου είναι $3.5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ σε θερμοκρασία 25°C . Πόσο θα αυξηθεί το μήκος μια σιδηροτροχιάς μήκους 100 m όταν η θερμοκρασία αυξηθεί κατά 20 K ;

Μια και ο συντελεστής διαστολής $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ είναι θερμικός, με αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται αύξηση του όγκου του σώματος $\frac{dV}{V} = \alpha dT$. Εδώ όμως μας ενδιαφέρει η αύξηση του μήκους και όχι του όγκου.

$$\text{Αν } V = Lwh \Rightarrow dV = \left(\frac{\partial V}{\partial L} \right)_{wh} dL + \left(\frac{\partial V}{\partial w} \right)_{Lh} dw + \left(\frac{\partial V}{\partial h} \right)_{Lw} dh = whdL + Lhdw + Lwdh$$

$$\Rightarrow \frac{dV}{V} = \frac{dL}{L} + \frac{dw}{w} + \frac{dh}{h}. \text{ Εφόσον το υλικό είναι ισότροπο οι συντελεστές γραμμικής διαστολής προς όλες τις διαστάσεις είναι ίδιοι, δηλ. } \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{w} \left(\frac{\partial w}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{h} \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P = \beta$$

$$\Rightarrow \frac{dL}{L} = \frac{dw}{w} = \frac{dh}{h} = \beta dT \Rightarrow \frac{dV}{V} = 3\beta dT \Rightarrow \alpha dT = 3\beta dT \Rightarrow$$

$$\beta = \frac{\alpha}{3} = \frac{3.5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}}{3} = 1.17 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$$

$$\frac{dL}{L} = \beta dT \Rightarrow \int_{L_1}^{L_2} \frac{dL}{L} = \int_{T_1}^{T_2} \beta dT \Rightarrow \ln L_2 - \ln L_1 = \beta(T_2 - T_1) \Rightarrow \ln \frac{L_2}{L_1} = \beta(T_2 - T_1) \Rightarrow$$

$$\frac{L_2}{L_1} = e^{\beta(T_2 - T_1)} \Rightarrow L_2 = L_1 e^{\beta(T_2 - T_1)} \Rightarrow$$

$$\Delta L = L_2 - L_1 = L_1 e^{\beta(T_2 - T_1)} - L_1 = L_1 (e^{\beta(T_2 - T_1)} - 1) \Rightarrow$$

$$\Delta L = 100 \text{ m} \times (e^{1.17 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1} \times 20 \text{ K}} - 1) = 0.023 \text{ m}$$

Λόγω του μικρού μεγέθους του συντελεστή διαστολής και κατ' επέκταση του εκθέτη η έκφραση για την μεταβολή του μήκους μπορεί να γραφτεί $\Delta L = L_1 \beta (T_2 - T_1) \Rightarrow$

$$\Delta L = 100 \text{ m} \times 1.17 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1} \times 20 \text{ K} = 0.023 \text{ m}$$

Άσκηση 17. Ο συντελεστής διαστολής του υδραργύρου είναι $1.8 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Ένα θερμόμετρο περιέχει 0.1 cm^3 υδραργύρου (πυκνότητα 13.53 g cm^{-3}). Τι διατομή (mm^2) πρέπει να έχει ο σωλήνας στον οποίο απλώνεται ο υδράργυρος ώστε η στήλη να επιμηκύνεται κατά 1 cm για κάθε 1 K ;

Ξεκινούμε από τον ορισμό του συντελεστή διαστολής για να υπολογίσουμε την αύξηση του όγκου για μεταβολή θερμοκρασίας 1 K . $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \Rightarrow \frac{dV}{V} = \alpha dT \Rightarrow \ln \frac{V_2}{V_1} =$

$$\alpha(T_2 - T_1) \Rightarrow \Delta V = V_2 - V_1 = V_1 e^{\alpha(T_2 - T_1)} - V_1 = V_1 (e^{\alpha \Delta T} - 1) \approx V_1 \alpha \Delta T$$

Ο πρόσθετος όγκος κατανέμεται σε σωλήνα με όγκο ίσο με μήκος επί διατομή

$$\Delta V = A \Delta L \Rightarrow A = \frac{\Delta V}{\Delta L} = \frac{V_1 \alpha \Delta T}{\Delta L} \Rightarrow$$

$$A = \frac{0.1 \text{ cm}^3 \times 1.8 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1} \times 1 \text{ K}}{1 \text{ cm}} = 1.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 = 1.8 \times 10^{-3} \text{ mm}^2$$

Άσκηση 18. Ένα σώμα έχει γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση ίση με $10 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ και γραμμομοριακή εντροπία ίση με $50 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ σε θερμοκρασία 20

°C. Πόση είναι η μεταβολή του χημικού δυναμικού του σώματος όταν η θερμοκρασία μεταβάλλεται από 20 °C σε 30 °C υπό σταθερή πίεση 0.7 bar;

Η εξίσωση Gibbs-Duhem για σύστημα ενός συστατικού είναι $d\mu = -sdT + vdP$. Η διεργασία στην οποία υποβάλλεται το σώμα είναι ισοβαρής, οπότε $dP = 0$. Κατά την αλλαγή της θερμοκρασίας μεταβάλλεται η γραμμομοριακή εντροπία. Για να βρούμε πώς γράφουμε γενική σχέση εξάρτησης της εντροπίας από θερμοκρασία και πίεση:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP = \frac{C_P}{T} dT \Rightarrow ds = \frac{dS}{n} = \frac{C_P}{nT} dT = \frac{c_P}{T} dT \Rightarrow$$

$$\Delta s = s(T) - s(T_1) = \int_{T_1}^T ds = \int_{T_1}^T \frac{c_P}{T} dT = c_P \ln \frac{T}{T_1} \Rightarrow s(T) = s(T_1) + c_P \ln \frac{T}{T_1}$$

$$\Delta \mu = \mu_2 - \mu_1 = \int_{T_1}^{T_2} d\mu = - \int_{T_1}^{T_2} s dT = - \int_{T_1}^{T_2} \left(s(T_1) + c_P \ln \frac{T}{T_1} \right) dT =$$

Ορίζουμε $\frac{T}{T_1} = x \Rightarrow T = T_1 x \Rightarrow dT = T_1 dx$, οπότε

$$\Delta \mu = - \int_1^{x_2} (s(T_1) + c_P \ln x) T_1 dx = - \int_1^{x_2} s(T_1) T_1 dx - \int_1^{x_2} c_P T_1 \ln x dx =$$

$$= -s(T_1) T_1 (x_2 - 1) - c_P T_1 \left([x \ln x]_1^{x_2} + \int_1^{x_2} x d \ln x \right) =$$

$$= -s(T_1) T_1 (x_2 - 1) - c_P T_1 \left(x_2 \ln x_2 + \int_1^{x_2} x \frac{dx}{x} \right) =$$

$$= -s(T_1) T_1 (x_2 - 1) - c_P T_1 (x_2 \ln x_2 + x_2 - 1) =$$

$$= -s(T_1) T_1 \left(\frac{T_2}{T_1} - 1 \right) - c_P T_1 \left(\frac{T_2}{T_1} \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{T_2}{T_1} - 1 \right) =$$

$$= -s(T_1) (T_2 - T_1) - c_P \left(T_2 \ln \frac{T_2}{T_1} + T_2 - T_1 \right) =$$

$$= -[s(T_1) + c_P] (T_2 - T_1) - c_P T_2 \ln \frac{T_2}{T_1} =$$

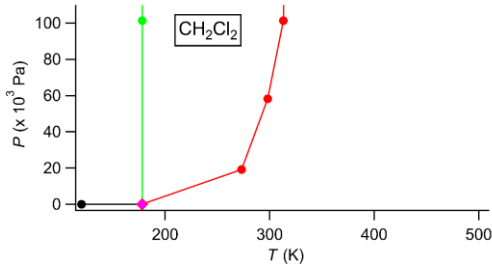
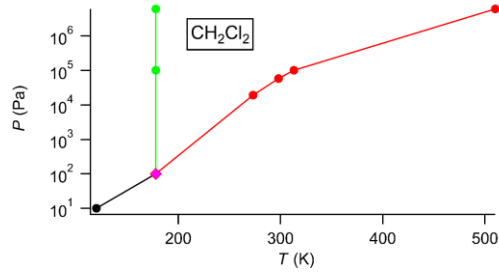
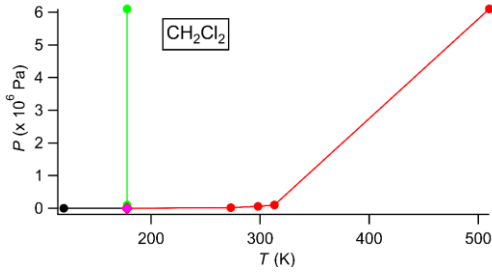
$$= -[50 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} + 10 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] \times (303.15 \text{ K} - 293.15 \text{ K}) - 10 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\times 303.15 \text{ K} \times \ln \frac{303.15 \text{ K}}{293.15 \text{ K}} =$$

$$= -60 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 20 \text{ K} - 10 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 303.15 \text{ K} \times 0.0335 =$$

$$= -1200 \text{ J mol}^{-1} - 101.7 \text{ J mol}^{-1} = -1301.7 \text{ J mol}^{-1}$$

Άσκηση 19. Δεδομένα από το Basic Laboratory and Industrial Chemicals-A CRC Quick Reference Handbook για το διχλωρομεθάνιο: Σημείο τήξεως -95.14 °C, κανονικό σημείο ζέσεως 40 °C, κρίσιμη θερμοκρασία 237 °C, κρίσιμη πίεση 6.10 MPa, γραμμομοριακή ενθαλπία τήξεως (στους -95 °C) 6.00 kJ mol⁻¹, γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως (στους 25 °C) 28.82 kJ mol⁻¹, (στους 40 °C) 28.06 kJ mol⁻¹, τάση ατμών (στους 0 °C) 19.2 kPa, (στους 25 °C) 58.2 kPa, γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση του υγρού 101.2 J mol⁻¹ K⁻¹ και του αερίου 51.0 J mol⁻¹ K⁻¹. Να σχεδιάσετε διάγραμμα φάσεων του CH₂Cl₂ χρησιμοποιώντας τα διαθέσιμα δεδομένα. Να ελέγξετε πόσο συμφωνεί η τιμή της γραμμομοριακής ενθαλπίας εξατμίσεως στους 25 °C με το αποτέλεσμα που δίνει η χρήση της εξίσωσης Clausius-Clapeyron. Να εκτιμήσετε την γραμμομοριακή ενθαλπία εξαχνώσεως στους -95 °C.



$$\frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} = -\frac{\Delta h_{\text{vap}}}{R} \Rightarrow \Delta h_{\text{vap}} = -R \frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} \approx -R \frac{\Delta \ln P}{\Delta \frac{1}{T}} = -R \frac{\ln P_2 - \ln P_1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = -R \frac{\ln \frac{P_2}{P_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \Rightarrow$$

$$\Delta h_{\text{vap}} = -8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times \frac{\ln \frac{19.2 \text{ kPa}}{58.2 \text{ kPa}}}{\frac{1}{278.15 \text{ K}} - \frac{1}{298.15 \text{ K}}} =$$

$$= -8.314 \text{ J mol}^{-1} \times \frac{\ln 0.320}{0.003661 - 0.003354} = -8.314 \text{ J mol}^{-1} \times \frac{-1.1090}{0.000307} = 30.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Το αποτέλεσμα δεν συμπίπτει ακριβώς με την τιμή της βιβλιογραφίας, αλλά είναι πολύ κοντά. Επιπλέον, βασίστηκε σε δεδομένα για πιο χαμηλές θερμοκρασίες όπου αυξάνεται η ενθαλπία εξατμίσεως. Αν είχαμε χρησιμοποιήσει τις τιμές τάσεως ατμών για τους 25 και τους 40 °C, το αποτέλεσμα θα ήταν 28.7 kJ mol⁻¹, ενώ αν συνδυάζαμε τις πληροφορίες από τους 0 και τους 40 °C, η τιμή της γραμμομοριακής ενθαλπίας εξατμίσεως θα υπολογιζόταν σε 29.6 kJ mol⁻¹. Όσο πλησιέστερα στις ζητούμενες συνθήκες είναι τα δεδομένα που χρησιμοποιούμε, τόσο ορθότερο το αποτέλεσμα.

$$\Delta h_{\text{subl}}(T_f) = h_g(T_f) - h_s(T_f) = h_g(T_f) - h_l(T_f) + h_l(T_f) - h_s(T_f) \Rightarrow$$

$$\Delta h_{\text{subl}}(T_f) = \Delta h_{\text{vap}}(T_f) + \Delta h_f(T_f)$$

Ενώ η ενθαλπία τήξεως είναι γνωστή, η ενθαλπία εξατμίσεως στο σημείο τήξεως δεν είναι.

$$\Delta h_{\text{vap}}(T_f) = h_g(T_f) - h_l(T_f)$$

Για κάθε φάση ισχύουν οι ακόλουθες σχέσεις για ισοβαρείς διεργασίες

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP = C_P dT \Rightarrow dh = \frac{dH}{n} = \frac{C_P}{n} dT = c_P dT \Rightarrow$$

$$\Delta h = h(T_f) - h(T_1) = \int_{T_1}^{T_f} dh = \int_{T_1}^{T_f} c_P dT = c_P (T_f - T_1) \Rightarrow$$

$$h(T_f) = h(T_1) + c_P (T_f - T_1)$$

Για την αέρια φάση $h_g(T_f) = h_g(T_1) + c_{P,g}(T_f - T_1)$

και για την υγρή $h_l(T_f) = h_l(T_1) + c_{P,l}(T_f - T_1)$, οπότε

$$\Delta h_{\text{vap}}(T_f) = h_g(T_f) - h_l(T_f) = h_g(T_1) + c_{P,g}(T_f - T_1) - h_l(T_1) - c_{P,l}(T_f - T_1) \Rightarrow$$

$\Delta h_{\text{vap}}(T_f) = \Delta h_{\text{vap}}(T_1) + (c_{p,g} - c_{p,l})(T_f - T_1)$ και συνολικά

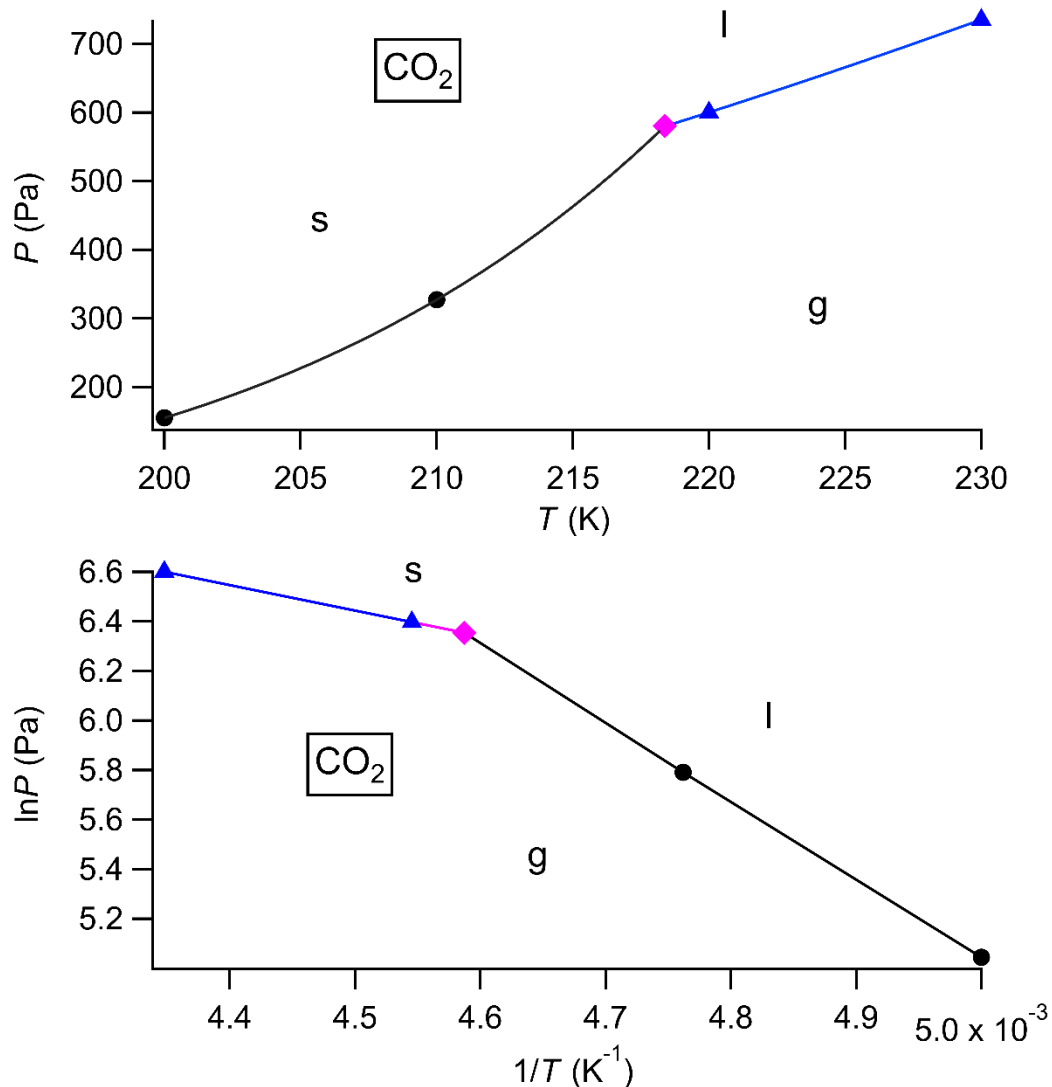
$$\Delta h_{\text{subl}}(T_f) = \Delta h_{\text{vap}}(T_1) + (c_{p,g} - c_{p,l})(T_f - T_1) + \Delta h_f(T_f) \Rightarrow$$

$$\Delta h_{\text{subl}}(T_f) = 28.82 \text{ kJ mol}^{-1} + (51 - 101.2) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\times ((273 - 95.14) - (273 + 25)) \text{ K} + 6.00 \text{ kJ mol}^{-1} \Rightarrow$$

$$\Delta h_{\text{subl}}(T_f) = 28.82 \text{ kJ mol}^{-1} + 50.2 \times 120.14 \text{ J mol}^{-1} + 6.00 \text{ kJ mol}^{-1} = 41 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Άσκηση 20. Η τάση ατμών του στερεού διοξειδίου του άνθρακα είναι 155.11 kPa σε 200 K και 327.17 kPa σε 210 K, ενώ του υγρού είναι 600 kPa σε 220 K και 735 kPa σε 225 K. Να σχεδιάσετε την περιοχή του διαγράμματος φάσεων με τα διαθέσιμα δεδομένα. Ποιες είναι οι συντεταγμένες του τριπλού σημείου στερεού-υγρού-αερίου και τι τιμή έχει η γραμμομοριακή ενθαλπία τήξεως του CO₂;



Βάσει της εξίσωσης Clausius-Clapeyron οι καμπύλες τάσεως ατμών περιγράφονται (σε στενή περιοχή τιμών θερμοκρασιών) από μια σχέση της μορφής

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta h}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow$$

$$\Delta h_{\text{vap}} = -R \frac{\ln \frac{P_2}{P_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = -8.3144 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times \frac{\ln \frac{735 \text{ kPa}}{600 \text{ kPa}}}{\frac{1}{230 \text{ K}} - \frac{1}{220 \text{ K}}} = 8538 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{\text{subl}} = -R \frac{\ln \frac{P_2}{P_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = -8.3144 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times \frac{\ln \frac{327.17 \text{ kPa}}{155.11 \text{ kPa}}}{\frac{1}{210 \text{ K}} - \frac{1}{200 \text{ K}}} = 26063 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{\text{subl}}(T_3) = \Delta h_{\text{vap}}(T_3) + \Delta h_f(T_3) \Rightarrow \Delta h_f(T_3) = \Delta h_{\text{subl}}(T_3) - \Delta h_{\text{vap}}(T_3) \Rightarrow \Delta h_f(T_3) = (26063 - 8538) \text{ J mol}^{-1} = 17.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Στο διάγραμμα φαίνεται ο γραφικός εντοπισμός του τριπλού σημείου ισορροπίας σταρεή, υγρής και αέριας φάσεως του CO₂. Οι συντεταγμένες του είναι περίπου $T_3 = 218 \text{ K}$ και $P_3 = 580 \text{ kPa}$. Ο αντίστοιχος αριθμητικός υπολογισμός προϋποθέτει τον προσδιορισμό των εξισώσεων των καμπυλών τάσεως ατμών υγρού και στερεού συναρτήσει θερμοκρασίας και την εύρεση της τομής τους.

Η τάση ατμών του υγρού (δηλ. η πίεση του αερίου σε ισορροπία με υγρό) περιγράφεται από την εξίσωση $\ln \frac{P_1}{P_3} = -\frac{\Delta h_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3} \right)$, όπου το σημείο T_1, P_1 είναι ένα από τα δύο γνωστά σημεία της καμπύλης (π.χ. $230 \text{ K}, 735 \text{ kPa}$) και του στερεού παρομοίως από την $\ln \frac{P_s}{P_3} = -\frac{\Delta h_{\text{subl}}}{R} \left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_3} \right)$ η οποία περνά π.χ. από το σημείο $210 \text{ K}, 327 \text{ kPa}$. Αφαιρούμε τις

δύο εξισώσεις κατά μέλη και έχουμε $\ln \frac{P_s}{P_3} - \ln \frac{P_1}{P_3} = -\frac{\Delta h_{\text{subl}}}{R} \left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_3} \right) + \frac{\Delta h_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3} \right) \Rightarrow$

$$R \ln \frac{P_s}{P_1} = \frac{1}{T_3} (\Delta h_{\text{subl}} - \Delta h_{\text{vap}}) - \frac{\Delta h_{\text{subl}}}{T_s} + \frac{\Delta h_{\text{vap}}}{T_1} \Rightarrow$$

$$\frac{1}{T_3} (\Delta h_{\text{subl}} - \Delta h_{\text{vap}}) = \frac{\Delta h_{\text{subl}}}{T_s} - \frac{\Delta h_{\text{vap}}}{T_1} - R \ln \frac{P_s}{P_1} \Rightarrow$$

$$T_3 = \frac{\Delta h_{\text{subl}} - \Delta h_{\text{vap}}}{\frac{\Delta h_{\text{subl}}}{T_s} - \frac{\Delta h_{\text{vap}}}{T_1} - R \ln \frac{P_s}{P_1}} \Rightarrow$$

$$T_3 = \frac{26063 \text{ J mol}^{-1} - 8538 \text{ J mol}^{-1}}{\frac{26063 \text{ J mol}^{-1}}{210 \text{ K}} - \frac{8538 \text{ J mol}^{-1}}{230 \text{ K}} + 8.3144 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times \ln \frac{327 \text{ kPa}}{735 \text{ kPa}}} =$$

$$T_3 = \frac{(26063 - 8538)}{124.1 - 37.1 + 8.3144 \times (-0.810)} \text{ K} = \frac{17525}{80.25} \text{ K} = 218.37 \text{ K}$$

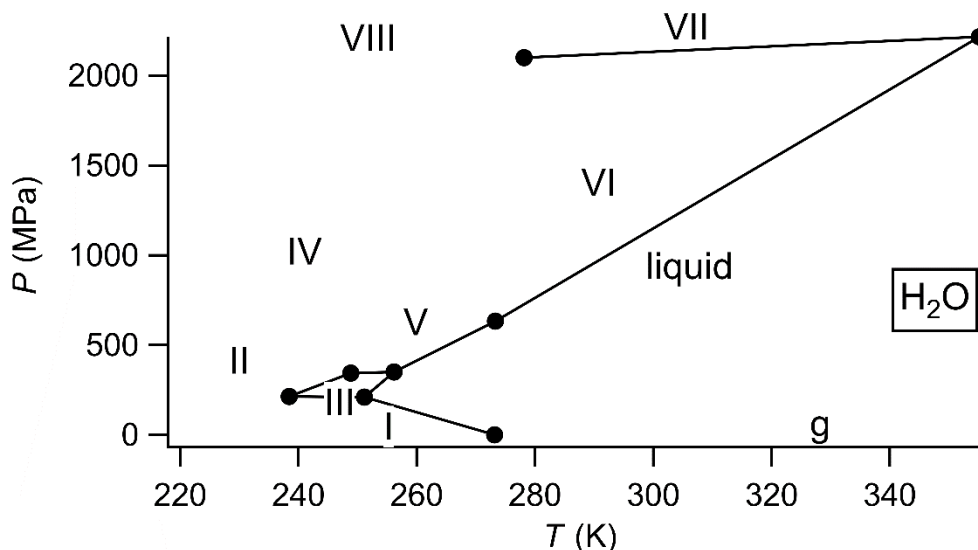
Αντικαθιστούμε την τιμή αυτή σε μια από τις εξισώσεις τάσεως ατμών και υπολογίζουμε την πίεση στο τριπλό σημείο:

$$\ln \frac{P_1}{P_3} = -\frac{\Delta h_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3} \right) \Rightarrow P_3 = P_1 e^{\frac{\Delta h_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3} \right)} \Rightarrow$$

$$P_3 = 735 \text{ kPa} \times e^{\frac{8538 \text{ J mol}^{-1}}{8.3144 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left(\frac{1}{230 \text{ K}} - \frac{1}{218.37 \text{ K}} \right)} = 580 \text{ kPa}$$

Άσκηση 21. Να σχεδιάσετε μέρος του διαγράμματος φάσεων του νερού με βάση τις εξής συντεταγμένες τριπλών σημείων (τα λατινικά αριθμητικά δηλώνουν στερεές φάσεις): I-liq-g 273.16 K 611.73 Pa , I-III-liq $-21.99 \text{ }^\circ\text{C}$ 209.9 MPa , III-V-liq $-16.99 \text{ }^\circ\text{C}$ 350.1 MPa ,

V-VI-liq 0.16 °C 632.4 MPa, VI-VII-liq 82 °C 2216 MPa, I-II-III -34.7 °C 213 MPa, II-III-V -24.3 °C 344 MPa, VI-VII-VIII 5 °C 2100 MPa.



Άσκηση 22. Νερό (2 mol, -10 °C) και βενζόλιο (άγνωστη ποσότητα, 15 °C) έρχονται σε θερμική επαφή. Μετά την αποκατάσταση της θερμικής ισορροπίας υπάρχει 1 mol υγρού και 1 mol στερεού νερού. Πόση ήταν η ποσότητα το βενζολίου; Ποια είναι η μεταβολή της εντροπίας του νερού και ποια του βενζολίου; Δίνονται: κανονικά σημεία τήξεως: H₂O 0.00 °C, C₆H₆ 5.5 °C, γραμμομοριακή ενθαλπία τήξεως: H₂O 6.01 kJ mol⁻¹, C₆H₆ 10.5 kJ mol⁻¹, γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση στερεού H₂O 38 J K⁻¹ mol⁻¹, C₆H₆ 118.4 J K⁻¹ mol⁻¹, υγρού: H₂O 75 J K⁻¹ mol⁻¹, C₆H₆ 132 J K⁻¹ mol⁻¹.

Με συνθήκες σταθερής πίεσως (1 atm) και χωρίς ανταλλαγή θερμότητας με το περιβάλλον, για το σύνθετο σύστημα έχουμε σταθερή ολική ενθαλπία. Αρχικά υπάρχει νερό σε στερεή μορφή στους -10 °C και υγρό βενζόλιο στους 15 °C. Τελικά συνυπάρχει υγρό και στερεό νερό, άρα η τελική θερμοκρασία είναι 0 °C. Συνεπώς το βενζόλιο είναι όλο σε στερεή κατάσταση.

Για να πραγματοποιήσουμε τους απαιτούμενους υπολογισμούς θα θεωρήσουμε ότι εκτελούνται αρκετές διαδοχικές διεργασίες. Το νερό πρώτα θερμαίνεται σε στερεή κατάσταση από τους -10 °C (T_1) μέχρι τους 0 °C (T_2) (στάδιο 1) και μετά η μισή ποσότητα τήκεται (στάδιο 2). Το υγρό βενζόλιο πρώτα ψύχεται από τους 15 °C (T_3) μέχρι τους 5.5 °C (T_4) (στάδιο 3), μετά πηζει σε αυτή τη θερμοκρασία (στάδιο 4), μετά ψύχεται το στερεό από τους 5.5 °C (T_3) μέχρι τους 0 °C (T_2) (στάδιο 5). Θα υπολογίσουμε την μεταβολή της ενθαλπίας σε κάθε στάδιο για να βρούμε με πόσο βενζόλιο ικανοποιούνται οι συνθήκες. Μετά θα υπολογίσουμε την μεταβολή της εντροπίας σε κάθε στάδιο με παρόμοιο τρόπο για να υπολογίσουμε τις ολικές μεταβολές για κάθε σώμα.

$$\Delta H_{\text{ολικό}} = 0 \Rightarrow \Delta H_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta H_{\text{C}_6\text{H}_6} = 0$$

$$\Delta H_{\text{H}_2\text{O}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 \text{ και } \Delta H_{\text{C}_6\text{H}_6} = \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5$$

$$\begin{aligned}
\Delta H_1 &= \int_{T_1}^{T_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} n_{\text{H}_2\text{O}} c_P(\text{H}_2\text{O}, s) dT = n_{\text{H}_2\text{O}} c_P(\text{H}_2\text{O}, s)(T_2 - T_1) \\
\Delta H_2 &= \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{2} \Delta h_{\text{H}_2\text{O}} \\
\Delta H_3 &= \int_{T_3}^{T_4} dH = \int_{T_3}^{T_4} n_{\text{C}_6\text{H}_6} c_P(\text{C}_6\text{H}_6, l) dT = n_{\text{C}_6\text{H}_6} c_P(\text{C}_6\text{H}_6, l)(T_4 - T_3) \\
\Delta H_4 &= -n_{\text{C}_6\text{H}_6} \Delta h_{\text{C}_6\text{H}_6} \\
\Delta H_5 &= \int_{T_4}^{T_5} dH = \int_{T_4}^{T_5} n_{\text{C}_6\text{H}_6} c_P(\text{C}_6\text{H}_6, s) dT = n_{\text{C}_6\text{H}_6} c_P(\text{C}_6\text{H}_6, s)(T_5 - T_4) \\
\Delta H_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta H_{\text{C}_6\text{H}_6} &= 0 \Rightarrow \\
n_{\text{H}_2\text{O}} c_P(\text{H}_2\text{O}, s)(T_2 - T_1) + \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{2} \Delta h_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{C}_6\text{H}_6} c_P(\text{C}_6\text{H}_6, l)(T_4 - T_3) - n_{\text{C}_6\text{H}_6} \Delta h_{\text{C}_6\text{H}_6} \\
+ n_{\text{C}_6\text{H}_6} c_P(\text{C}_6\text{H}_6, s)(T_5 - T_4) &= 0 \Rightarrow \\
n_{\text{C}_6\text{H}_6} &= -\frac{n_{\text{H}_2\text{O}} \left[c_P(\text{H}_2\text{O}, s)(T_2 - T_1) + \frac{\Delta h_{\text{H}_2\text{O}}}{2} \right]}{c_P(\text{C}_6\text{H}_6, l)(T_4 - T_3) - \Delta h_{\text{C}_6\text{H}_6} + c_P(\text{C}_6\text{H}_6, s)(T_5 - T_4)} = \\
&= -\frac{2 \text{ mol} \times \left[38 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (273 \text{ K} - 263 \text{ K}) + \frac{6.01 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{2} \right]}{132 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (278.5 \text{ K} - 288 \text{ K}) - 10.5 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} + 118.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (273 \text{ K} - 278.5 \text{ K})} = \\
&= -\frac{2 \text{ mol} \times [380 + 3005] \text{ J mol}^{-1}}{-132 \text{ J mol}^{-1} \times 9.5 - 10500 \text{ J mol}^{-1} - 118.4 \text{ J mol}^{-1} \times 5.5} = \frac{2 \text{ mol} \times 3385}{132 \times 9.5 + 10500 + 651.2} = \\
&= \frac{6770 \text{ mol}}{1254 + 10500 + 651.2} = \frac{6770 \text{ mol}}{12495.2} = 0.546 \text{ mol C}_6\text{H}_6
\end{aligned}$$

Για τους υπολογισμούς μεταβολής της εντροπίας θα εργασθούμε αντίστοιχα με την ενθαλπία. $\Delta S_{\text{H}_2\text{O}} = \Delta S_1 + \Delta S_2$ και $\Delta S_{\text{C}_6\text{H}_6} = \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta S_5$

$$\begin{aligned}
\Delta S_1 &= \int_{T_1}^{T_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n_{\text{H}_2\text{O}} c_P(\text{H}_2\text{O}, s)}{T} dT = n_{\text{H}_2\text{O}} c_P(\text{H}_2\text{O}, s) \ln \frac{T_2}{T_1} \\
\Delta S_2 &= \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{2} \frac{\Delta h_{\text{H}_2\text{O}}}{T_2} \\
\Delta S_3 &= \int_{T_3}^{T_4} dS = \int_{T_3}^{T_4} \frac{n_{\text{C}_6\text{H}_6} c_P(\text{C}_6\text{H}_6, l)}{T} dT = n_{\text{C}_6\text{H}_6} c_P(\text{C}_6\text{H}_6, l) \ln \frac{T_4}{T_3} \\
\Delta S_4 &= -\frac{n_{\text{C}_6\text{H}_6} \Delta h_{\text{C}_6\text{H}_6}}{T_4} \\
\Delta S_5 &= \int_{T_4}^{T_5} dS = \int_{T_4}^{T_5} \frac{n_{\text{C}_6\text{H}_6} c_P(\text{C}_6\text{H}_6, s)}{T} dT = n_{\text{C}_6\text{H}_6} c_P(\text{C}_6\text{H}_6, s) \ln \frac{T_5}{T_4}
\end{aligned}$$

Οι αριθμητικές τιμές τους είναι

$$\begin{aligned}
\Delta S_{\text{H}_2\text{O}} &= 2 \text{ mol} \times 38 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \ln \frac{273 \text{ K}}{263 \text{ K}} + \frac{1 \text{ mol} \times 6010 \text{ J mol}^{-1}}{273 \text{ K}} = 24.85 \text{ J K}^{-1} \\
\Delta S_{\text{C}_6\text{H}_6} &= 0.546 \text{ mol} \times \left[132 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times \ln \frac{278.5 \text{ K}}{288 \text{ K}} - \frac{10.5 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{278.5 \text{ K}} + \right. \\
&\quad \left. 118.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times \ln \frac{273 \text{ K}}{278.5 \text{ K}} \right] = -19.46 \text{ J K}^{-1}
\end{aligned}$$

Άσκηση 23. Νερό (2 mol, -10 °C) τοποθετείται σε επαφή με ηλεκτρική αντίσταση ισχύος 10 W. Να σχεδιάσετε την καμπύλη θερμάνσεως μέχρι 20 °C. Πόσος χρόνος απαιτείται για την διεργασία;

Η παρεχόμενη ηλεκτρική ενέργεια αυξάνει την εσωτερική ενέργεια και την ενθαλπία του νερού προκαλώντας αύξηση της θερμοκρασίας ή τήξη του πάγου (χωρίς αύξηση της θερμοκρασίας). Για το διάστημα θερμοκρασιών -10 °C ως 0 °C ισχύει η σχέση

$$P_{\eta\lambda} = \frac{dH}{dt} = nc_{P,s} \frac{dT}{dt} \Rightarrow dT = \frac{P_{\eta\lambda}}{nc_{P,s}} \Rightarrow \int_{T_1}^T dT = \int_0^t \frac{P_{\eta\lambda}}{nc_{P,s}} \Rightarrow T - T_0 = \frac{P_{\eta\lambda}}{nc_{P,s}} t \Rightarrow$$

$$T = T_0 + \frac{P_{\eta\lambda}}{nc_{P,s}} t$$

Αν ο χρόνος που απαιτείται για να φτάσει η θερμοκρασία του νερού στο σημείο τήξεως T_f είναι t_1 , τότε

$$t_1 = \frac{nc_{P,s}}{P_{\eta\lambda}} (T_f - T_1)$$

Για την τήξη του πάγου απαιτείται μεταβολή της ενθαλπίας

$$\Delta H = n\Delta h_f = P_{\eta\lambda} (t_2 - t_1) \Rightarrow t_2 = t_1 + \frac{n\Delta h_f}{P_{\eta\lambda}}$$

Η τρίτη φάση της θερμάνσεως είναι όμοια με την πρώτη, απλώς τώρα το νερό είναι υγρό, δηλ. έχει διαφορετική θερμοχωρητικότητα.

$$P_{\eta\lambda} = \frac{dH}{dt} = nc_{P,l} \frac{dT}{dt} \Rightarrow dT = \frac{P_{\eta\lambda}}{nc_{P,l}} \Rightarrow \int_{T_f}^T dT = \int_{t_2}^t \frac{P_{\eta\lambda}}{nc_{P,l}} \Rightarrow T - T_f = \frac{P_{\eta\lambda}}{nc_{P,l}} (t - t_2) \Rightarrow$$

$$T = T_f + \frac{P_{\eta\lambda}}{nc_{P,l}} (t - t_2)$$

Ο χρόνος t_3 που απαιτείται για να φτάσει η θερμοκρασία του νερού στην τελική τιμή είναι

$$t_3 = t_2 + \frac{nc_{P,l}}{P_{\eta\lambda}} (T_2 - T_f)$$

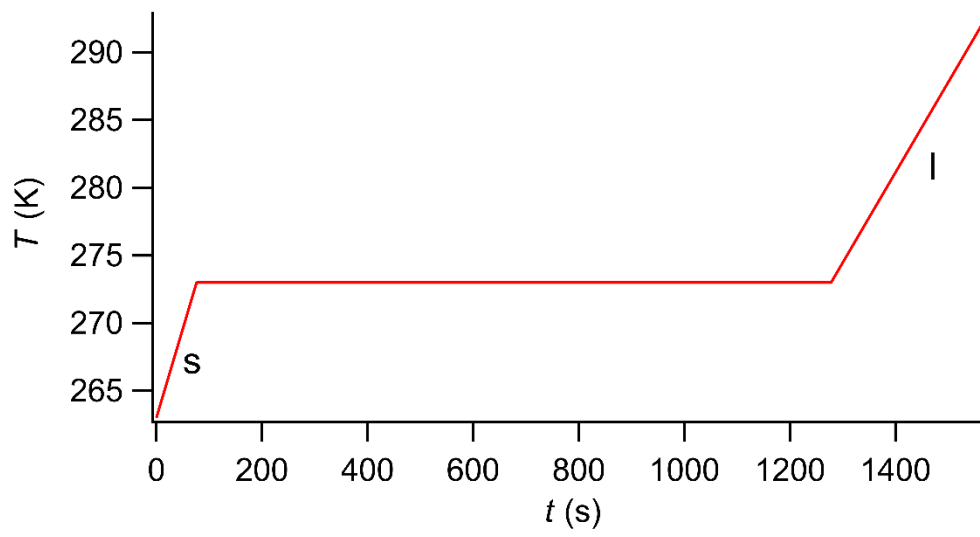
Υπολογίζουμε τις αριθμητικές τιμές των χρόνων με αντικατάσταση των τιμών των παραμέτρων.

$$t_1 = \frac{nc_{P,s}}{P_{\eta\lambda}} (T_f - T_1) = \frac{2 \text{ mol} \times 38 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{10 \text{ W}} \times (273 \text{ K} - 263 \text{ K}) = 76 \text{ s}$$

$$t_2 = t_1 + \frac{n\Delta h_f}{P_{\eta\lambda}} = 76 \text{ s} + \frac{2 \text{ mol} \times 6.01 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{10 \text{ W}} = 1278 \text{ s}$$

$$t_3 = t_2 + \frac{nc_{P,l}}{P_{\eta\lambda}} (T_2 - T_f) = 1278 \text{ s} + \frac{2 \text{ mol} \times 75 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{10 \text{ W}} \times (293 \text{ K} - 273 \text{ K})$$

$$= 1578 \text{ s}$$



26/4/2025