

1. Να κατατάξετε τα ακόλουθα φυσικά μεγέθη στην ομάδα των εκτατικών ή των εντατικών μεγεθών: Χημικό δυναμικό, εσωτερική ενέργεια, γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως, τάση ατμών υγρού, μάζα, συντελεστής διαστολής, κανονικό σημείο τήξεως, γραμμομοριακό κλάσμα υγρής φάσεως, θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση, εντροπία, αριθμός γραμμομορίων.

Λύση:

Εκτατικές: εσωτερική ενέργεια, θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση, μάζα, εντροπία, αριθμός γραμμομορίων

Εντατικές: Χημικό δυναμικό, γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως, τάση ατμών υγρού, συντελεστής διαστολής, κανονικό σημείο τήξεως, γραμμομοριακό κλάσμα υγρής φάσεως

2. Ιδανικό αέριο έχει όγκο V_1 , πίεση P_1 , θερμοκρασία T_1 , θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο C_V και υποβάλλεται σε ισοβαρή αντιστρεπτή διεργασία μέχρι όγκο V_2 . Να υπολογίσετε το έργο και την θερμότητα που δέχεται το αέριο.

Λύση:

Από τον ορισμό του έργου για ισοβαρή αντιστρεπτή διεργασία: $dW = -PdV \Rightarrow W = -\int_{V_1}^{V_2} P_1 dV = -P_1(V_2 - V_1)$

$$P_1 V_1 = nRT_1 \Rightarrow n = \frac{P_1 V_1}{RT_1} \text{ και } P_1 V_2 = nRT_2 \Rightarrow T_2 = \frac{P_1 V_2}{nR} = \frac{V_2}{V_1} T_1$$

$$\text{Σε ένα ιδανικό αέριο } dU = C_V dT \Rightarrow \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V (T_2 - T_1)$$

Από τον πρώτο νόμο της Θερμοδυναμικής έχουμε:

$$\Delta U = q + W \Rightarrow q = \Delta U - W = C_V (T_2 - T_1) + P_1 (V_2 - V_1) = C_V \left(\frac{V_2}{V_1} T_1 - T_1 \right) + P_1 (V_2 - V_1) = \left(\frac{C_V T_1}{V_1} + P_1 \right) (V_2 - V_1)$$

3. Πόσο έργο (π.χ. μηχανικό ή ηλεκτρικό) μπορούμε να πάρουμε από την επαφή δύο σωμάτων Α και Β με θερμοκρασίες T_A και T_B ($T_A > T_B$) και θερμοχωρητικότητες υπό σταθερή πίεση C_A και C_B , αν η ισορροπία μεταξύ τους αποκατασταθεί α) με την χρήση θερμικής μηχανής, β) χωρίς την χρήση θερμικής μηχανής;

Λύση:

Το έργο που θα αποκομίσουμε από το σύνθετο σύστημα θα προκύψει από τον πρώτο νόμο. $\Delta U = q + W$

Το σύνθετο σύστημα είναι θερμικά απομονωμένο από το περιβάλλον, οπότε δεν ανταλλάσσει θερμότητα με το περιβάλλον. Εφόσον δεν εξασφαλίζεται η σταθερότητα όγκου, αλλά πίεσεως, όπως στις συνηθισμένες επαφές σωμάτων, ανταλλάσσεται έργο μεταβολής όγκου με το περιβάλλον (που δεν αξιοποιείται), αλλά μας ενδιαφέρουν άλλες μορφές έργου (ηλεκτρικό, μηχανικό π.χ. ελατηρίου, βαρύτητας).

$$\Delta U = 0 - \int_{V_1}^{V_2} PdV + W' = -P(V_2 - V_1) + W' \Rightarrow W' = U_2 + PV_2 - U_1 - PV_1 = H_2 - H_1 = \Delta H$$

Για το κάθε σώμα έχουμε μεταβολή ενθαλπίας:

$$dH_i = \left(\frac{\partial H_i}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H_i}{\partial P} \right)_T dP = C_{P_i} dT \Rightarrow \Delta H_i = C_{P_i} (T_3 - T_i)$$

$$\text{Άρα: } W' = \Delta H = \Delta H_A + \Delta H_B = C_A (T_3 - T_A) + C_B (T_3 - T_B)$$

Τώρα πρέπει να βρούμε την τελική θερμοκρασία του συστήματος.

Εξετάζουμε τις μεταβολές τις εντροπίας. Για κάθε σώμα θα έχουμε

$$dS_i = \left(\frac{\partial S_i}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S_i}{\partial P} \right)_T dP = \frac{C_{P_i}}{T} dT \Rightarrow \Delta S_i = C_{P_i} (\ln T_3 - \ln T_i) = C_{P_i} \ln \frac{T_3}{T_i}$$

α) Όταν χρησιμοποιούμε θερμική μηχανή, μπορούμε να κάνουμε την διεργασία με αντιστρεπτό τρόπο, οπότε η ολική μεταβολή της εντροπίας είναι μηδέν.

$$\text{Άρα: } \Delta S = 0 \Rightarrow \Delta S_A + \Delta S_B = C_A (\ln T - \ln T_A) + C_B (\ln T - \ln T_B) = 0 \Rightarrow \ln T = \frac{C_A \ln T_A + C_B \ln T_B}{C_A + C_B} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow T = e^{\frac{C_A \ln T_A + C_B \ln T_B}{C_A + C_B}} = e^{\frac{C_A \ln T_A}{C_A + C_B}} e^{\frac{C_B \ln T_B}{C_A + C_B}} = T_A^{\frac{C_A}{C_A + C_B}} T_B^{\frac{C_B}{C_A + C_B}} \text{ οπότε}$$

$$W' = C_A \left(T_A^{\frac{C_A}{C_A + C_B}} T_B^{\frac{C_B}{C_A + C_B}} - T_A \right) + C_B \left(T_A^{\frac{C_A}{C_A + C_B}} T_B^{\frac{C_B}{C_A + C_B}} - T_B \right)$$

β) Χωρίς την μεσολάβηση θερμικής μηχανής δεν προκύπτει ωφέλιμο έργο, οπότε από την θερμική απομόνωση του συστήματος παίρνουμε

$$\Delta H = 0 \Rightarrow C_A(T_3 - T_A) + C_B(T_3 - T_B) = 0 \Rightarrow T_3 = \frac{C_A T_A + C_B T_B}{C_A + C_B}$$

Μπορεί να αποδειχθεί αλγεβρικά ότι η τελική θερμοκρασία στην πρώτη περίπτωση (που παράγεται έργο) είναι χαμηλότερη από ό,τι στην δεύτερη.

4. 2 mol πάγου νερού θερμοκρασίας -5°C υπό ατμοσφαιρική πίεση τοποθετούνται σε ποτήρι με 180 cm^3 αραιή πορτοκαλάδα θερμοκρασίας 25°C . Να υπολογίσετε την μεταβολή της εντροπίας της πορτοκαλάδας. Δίνονται: γραμμομοριακές θερμοχωρητικότητες υπό σταθερή πίεση: του νερού στερεού $38\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ και υγρού $78\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$, γραμμομοριακή ενθαλπία τήξεως: 6010 J mol^{-1} .

Λύση:

Κατά την διεργασία αποκατάστασης θερμικής ισορροπίας στο σύνθετο σύστημα διατηρείται η ενθαλπία χωρίς να παράγεται έργο. Έτσι θα προσδιοριστεί η τελική θερμοκρασία ώστε να υπολογίσουμε την μεταβολή της εντροπίας του δεύτερου σώματος.

Το σώμα Α (πάγος) αρχίζει από θερμοκρασία -5°C , μπορεί να φτάσει στο σημείο τήξεως (0°C), να λιώσει όλος ο πάγος, να ανέβει κι άλλο η θερμοκρασία μέχρι μια τιμή μικρότερη από την αρχική θερμοκρασία του σώματος Β (25°C). Το σώμα Β μπορεί να ψυχθεί μέχρι το σημείο τήξεως, να πήξει ένα μέρος ή όλο το υγρό ή να ψυχθεί ακόμη περισσότερο. Τα 180 cm^3 του σώματος Β αντιστοιχούν σε 180 g (λόγω της πυκνότητας του νερού) τα οποία είναι $10\text{ mol H}_2\text{O}$. Άρα το σώμα Β έχει πολύ μεγαλύτερη θερμοχωρητικότητα και πιο πιθανή τελική θερμοκρασία είναι μεταξύ 0 και 25°C .

$$\Delta H = \Delta H_A + \Delta H_B = 0$$

$$\Delta H_A = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \text{ και } \Delta H_B = \int_{T_B}^{T_3} dH = \int_{T_B}^{T_3} C_P dT = \int_{T_B}^{T_3} n_B c_l dT = n_B c_l (T_3 - T_B)$$

$$\Delta H_1 = \int_{T_B}^{T_f} dH = \int_{T_A}^{T_f} C_P dT = \int_{T_A}^{T_f} n_A c_s dT = n_A c_s (T_f - T_A)$$

$$\Delta H_3 = \int_{T_f}^{T_3} dH = \int_{T_f}^{T_3} C_P dT = \int_{T_f}^{T_3} n_A c_l dT = n_A c_l (T_3 - T_f)$$

$$\Delta H_2 = n_A \Delta h_f$$

Κάνοντας αντικατάσταση έχουμε

$$0 = n_A c_s (T_f - T_A) + n_A \Delta h_f + n_A c_l (T_3 - T_f) + n_B c_l (T_3 - T_B) \Rightarrow$$

$$-(n_A + n_B) c_l T_3 = n_A c_s (T_f - T_A) + n_A \Delta h_f - (n_A T_f + n_B T_B) c_l \Rightarrow T_3 = \frac{(n_A T_f + n_B T_B) c_l - n_A c_s (T_f - T_A) - n_A \Delta h_f}{(n_A + n_B) c_l} \Rightarrow$$

$$T_3 = \frac{(2\text{ mol} \times 273\text{ K} + 10\text{ mol} \times 298\text{ K}) \times 78\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1} - 2\text{ mol} \times 38\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1} \times 5\text{ K} - 2\text{ mol} \times 6010\text{ J mol}^{-1}}{(2 + 10)\text{ mol} \times 78\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}} =$$

$$T_3 = \frac{375028 + 380 - 12020}{936}\text{ K} = 280.6\text{ K} > T_f. \text{ Άρα η υπόθεση για την τελική θερμοκρασία είναι σωστή.}$$

Η μεταβολή της εντροπίας του σώματος Β είναι:

$$\Delta S_B = \int_{T_B}^{T_3} dS = \int_{T_B}^{T_3} \frac{C_P}{T} dT = \int_{T_B}^{T_3} \frac{n_B c_l}{T} dT = n_B c_l (\ln T_3 - \ln T_B) = n_B c_l \ln \frac{T_3}{T_B} \Rightarrow$$

$$\Delta S_B = 10\text{ mol} \times 78\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1} \times \ln \frac{280.6}{298} = -46.9\text{ J K}^{-1}$$

5. Η τάση ατμών του νερού σε θερμοκρασία 120 °C είναι 200 kPa. Να υπολογίσετε την γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως του H₂O.

Λύση:

Χρησιμοποιούμε την εξίσωση Clausius-Clapeyron. Όλοι γνωρίζουν ότι το κανονικό σημείο ζέσεως του νερού είναι 100 °C. Δηλ. σε 373.15 K η τάση ατμών του νερού είναι 1 atm = 101.325 kPa.

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

$$\Delta h_{vap} = -8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times \frac{\ln \frac{200 \text{ kPa}}{101 \text{ kPa}}}{\frac{1}{393.15 \text{ K}} - \frac{1}{373.15 \text{ K}}} = -8.31446 \text{ J mol}^{-1} \times \frac{\ln 1.98}{0.002544 - 0.002680} =$$

$$\Delta h_{vap} = -8.31446 \text{ J mol}^{-1} \times \frac{0.6832}{-0.00013633} = 41.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

6. Το φυσικό αέριο αποτελείται από 95% v/v μεθάνιο και 5% αιθάνιο. Τι πίεση πρέπει να αντέχουν τα ψυχόμενα δεξαμενόπλοια μεταφοράς υγροποιημένου φυσικού αερίου, αν αποθηκεύουν το περιεχόμενό τους σε θερμοκρασία -158 °C; Δίνονται οι τάσεις ατμών σε 115 K για το CH₄ 133 kPa και το CH₃CH₃ 0.1 kPa.

Λύση:

Χρησιμοποιούμε τον νόμο του Raoult διότι το μεθάνιο και το αιθάνιο είναι πολύ συγγενείς ενώσεις και σχηματίζουν ιδανικά υγρά μίγματα. Για κάθε συστατικό του μίγματος η τάση ατμών είναι $P_i = P_i^* x_i$.

Η ολική πίεση στην αέρια φάση είναι το άθροισμα των μερικών πιέσεων και η κατ' όγκο περιεκτικότητα είναι γραμμομοριακό κλάσμα.

$$P = P_1 + P_2 = P_1^* x_1 + P_2^* x_2 = 133 \text{ kPa} \times 0.95 + 0.1 \text{ kPa} \times 0.04 = 126.4 \text{ kPa}$$

Αν θεωρούσαμε ότι οι αναλογίες των συστατικών αφορούν την αέρια φάση, το αποτέλεσμα θα διέφερε ουσιωδώς. Η ολική πίεση δίνεται από την σχέση

$$P = \frac{P_1^* P_2^*}{P_1^* + (P_2^* - P_1^*) y_1} = \frac{133 \text{ kPa} \times 0.1 \text{ kPa}}{133 \text{ kPa} + (0.1 - 133) \text{ kPa} \times 0.95} = 1.97 \text{ kPa}, \text{ δηλ. 2 τάξεις μεγέθους μικρότερη.}$$

Η σωστή απάντηση είναι η πρώτη διότι σε αντίθετη περίπτωση δεν θα χρειαζόταν να λειτουργούν τα δεξαμενόπλοια σε τόσο χαμηλή θερμοκρασία. Κατά την μεταφορά το μεγαλύτερο μέρος του φυσικού «αερίου» είναι σε υγρή μορφή, άρα η σύσταση που δόθηκε μπορεί να εκληφθεί ως μέση σύσταση. Συνεπώς, από τον κανόνα του μοχλού η σύσταση του υγρού θα είναι πρακτικώς ίδια με την μέση σύσταση. Όταν εξατμιστεί όλο το υγρό, είτε στους -158 °C, είτε σε υψηλότερη θερμοκρασία, δεν θα υπάρχει ισορροπία υγρής και αέριας φάσεως, οπότε η σύσταση του αερίου θα είναι η μέση σύσταση.

7. Ποια είναι η ελάχιστη πίεση που πρέπει να ασκηθεί από κατάλληλη αντλία ώστε σκέτο νερό θερμοκρασίας 300 K να περάσει μέσα από ημιπερατή μεμβράνη από δοχείο που περιέχει διάλυμα 0.05 mol/L NaCl προς δοχείο που περιέχει διάλυμα 0.001 mol/L αλανίνης.

Λύση:

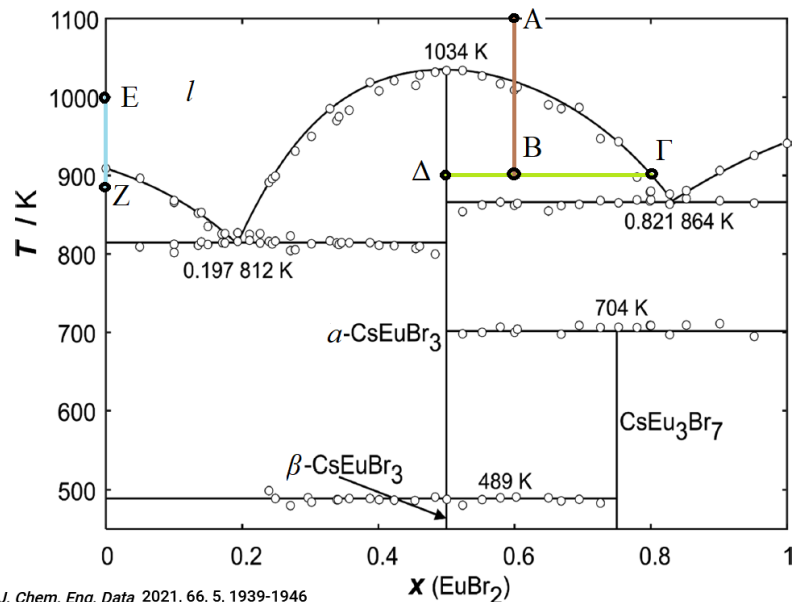
Η αντλία πρέπει να ασκήσει πίεση μεγαλύτερη από την διαφορά οσμωτικής πίεσεως μεταξύ των δύο διαλυμάτων για να υπάρξει μετακίνηση νερού από το διάλυμα μεγαλύτερης συγκεντρώσεως διαλυμένων συστατικών προς το μικρότερης συγκεντρώσεως.

$$\Pi = CRT \Rightarrow \Delta P = \Delta \Pi = (C_2 - C_1)RT = \frac{2 \times 0.05 \text{ mol} - 0.001 \text{ mol}}{10^{-3} \text{ m}^3} \cdot 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 300 \text{ K} = 247 \text{ kPa}$$

Ο συντελεστής 2 χρησιμοποιείται διότι η συγκέντρωση των συνολικών ιόντων είναι διπλάσια από την ονομαστική συγκέντρωση του άλατος.

8. Δίνεται το διάγραμμα φάσεων μιγμάτων CsBr και EuBr₂ στην υγρή και σε διάφορες στερεές φάσεις υπό πίεση 1 atm. [Τα κυκλάκια είναι πειραματικές μετρήσεις για την κατασκευή του διαγράμματος.]
 α) Υγρό μίγμα που αποτελείται από 3 mol EuBr₂ και 2 mol CsBr ψύχεται από 1100 K μέχρι 900 K. Σε τι κατάσταση βρίσκεται το σύστημα τότε (φάσεις, ποσότητες); Να σχεδιάσετε προσεγγιστικό διάγραμμα ψύξεως για την διαδικασία αυτή.

β) 4 mol CsBr ψύχονται από 1000 K σε 880 K. Να υπολογίσετε τις ποσότητες στην υγρή και την στερεή φάση στο τέλος της διεργασίας.



J. Chem. Eng. Data 2021, 66, 5, 1939-1946

Λύση:

α) Το γραμμομοριακό κλάσμα του βρωμιούχου ευρωπαϊού είναι:

$$x(\text{EuBr}_2) = \frac{n(\text{EuBr}_2)}{n(\text{EuBr}_2) + n(\text{CsBr})} = \frac{3 \text{ mol}}{3 \text{ mol} + 2 \text{ mol}} = 0.6$$

Το υγρό αυτό αρχίζει να πήζει κοντά στους 1000 K και το στερεό που σχηματίζεται (καθιζάνει) είναι η ένωση CsEuBr₃. Όσο μειώνεται η θερμοκρασία, εξακολουθεί να αποβάλλεται το ίδιο στερεό, ενώ το υγρό εμπλουτίζεται σε EuBr₂. Όταν φτάσει σε 900 °C, η μέση σύσταση βρίσκεται στο 0.6 και το σύστημα παριστάνεται από το σημείο B. Οι ποσότητες υγρού και στερεού δίνονται από τον κανόνα του μοχλού $n_l(x_l - z) = n_s(z - x_s)$, όπου οι τρεις συστάσεις έχουν τις τιμές 0.8 (από το διάγραμμα), 0.6 (από την εκφώνηση) και 0.5 (από την χημική ένωση). Άρα $n_l(0.8 - 0.6) = n_s(0.6 - 0.5) \Rightarrow 2n_l = n_s$. Εφόσον

$$n_l + n_s = n = 5 \text{ mol} \Rightarrow n_s = \frac{10}{3} \text{ mol}, n_l = \frac{5}{3} \text{ mol} . \text{ Τελικά, θα υπάρχουν } 3.33 \text{ mol στερεό CsEuBr}_3 \text{ και } 1.67 \text{ mol}$$

υγρού μίγματος με σύσταση $x(\text{EuBr}_2) = 0.8$.

β) Το σημείο τήξεως του CsBr είναι σε θερμοκρασία 910 K περίπου. Εφόσον η τελική θερμοκρασία είναι μικρότερη από το σημείο τήξεως, όλη η ποσότητα του βρωμιούχου καισίου θα είναι στερεή.

Χρήσιμες σχέσεις:

$$R = 8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} = 760 \text{ torr}, 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}, 1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2}, 1 \text{ J} = 1 \text{ N m}, 1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3, g = 9.8 \text{ m s}^{-2}.$$

Οδηγίες: Να φαίνονται αναλυτικά οι πράξεις και οι τιμές όλων των μεγεθών να γράφονται με τις μονάδες τους σε όλα τα στάδια των πράξεων.

$$\text{Υπενθύμιση: } \frac{1}{a} - \frac{1}{b} \neq \frac{1}{a-b}, \frac{1}{a} = \frac{1}{b} + \frac{1}{c} \Rightarrow a = b + c$$

29/6/2021