Φυσικοχημεία Ι (Άνοιξη 2025)

<u>Άσκηση 1</u>. Να γίνουν οι πράξεις: 4^4*2^6, ln(e^5),1/226 - 1/225, 2^4 + 2^5

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

<u>Άσκηση 3</u>. 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 °C τοποθετείται ηλεκτρική αντίσταση ισχύος 500 W που λειτουργεί για 1 min. Μετά το νερό μεταφέρεται σε ψυγείο θερμοκρασίας 5 °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 $W_{1\to 2} = Pt = 500\ \mathrm{W} \times 60\ \mathrm{s} = 3000\ \mathrm{J} = 3\ \mathrm{kJ}$), ενώ δεν υπάρχει αναφορά για προσφορά θερμότητας. Άρα κατά την πρώτη διεργασία έχουμε $q_{1\to 2} = 0$, $w_{1\to 2} > 0$ και $\Delta U_{1\to 2} = q_{1\to 2} + w_{1\to 2} > 0$. Προφανώς θα παρατηρηθεί αύξηση της θερμοκρασίας του νερού.

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

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

Μπορούμε όμως να προσδιορίσουμε το πρόσημο του $\Delta U_{1\to 3}$ 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 °C στο ψυγείο των 5 °C. Κατά την διεργασία αυτή προκαλείται ψύξη του νερού, άρα έχουμε $q_{1\to 3} < 0$, $w_{1\to 3} = 0$ και $\Delta U_{1\to 3} < 0$.

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 μεταβολής 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 $\Delta U = w = -\int_1^2 P\mathrm{d}V$ Η μεταβολή του όγκου είναι γνωστή και η συνολική μεταβολή της πιέσεως, αλλά όχι η τιμή της πιέσεως 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 πιέσεως και όγκου ως $P = P_1 - a(V - V_1)$ και να προσδιορίσουμε την τιμή του συντελεστή a από τις αρχικές και τελικές τιμές πιέσεως και όγκου, δηλ. $P_2 = P_1 - a(V_2 - V_1) \Rightarrow \alpha = \frac{P_2 - P_1}{V_1 - V_2}$. Οπότε,

$$\Delta U = w = -\int_1^2 P\mathrm{d}V = -\int_1^2 [P_1 - a(V - V_1)]\mathrm{d}V = -\int_1^2 \left[P_1 - \frac{P_2 - P_1}{V_1 - V_2}(V - V_1)\right]\mathrm{d}V$$

$$= \int_1^2 \frac{P_2 - P_1}{V_1 - V_2} V\mathrm{d}V - \int_1^2 \left[P_1 + \frac{P_2 - P_1}{V_1 - V_2}V_1\right]\mathrm{d}V =$$

$$= \frac{P_2 - P_1}{V_1 - V_2}\frac{1}{2}(V_2^2 - V_1^2) - \left[P_1 + \frac{P_2 - P_1}{V_1 - V_2}V_1\right](V_2 - V_1) =$$

$$= -\frac{1}{2}(P_2 - P_1)(V_1 + V_2) - P_1(V_2 - V_1) + (P_2 - P_1)V_1 =$$

$$= -\frac{1}{2}P_2V_1 - \frac{1}{2}P_2V_2 + \frac{1}{2}P_1V_1 + \frac{1}{2}P_1V_2 - P_1V_2 + P_1V_1 + P_2V_1 - P_1V_1 =$$

$$= \frac{1}{2}P_2V_1 - \frac{1}{2}P_2V_2 + \frac{1}{2}P_1V_1 - \frac{1}{2}P_1V_2 = \frac{1}{2}(P_2 + P_1)(V_1 - V_2) \Rightarrow$$

$$\Delta U = \frac{1}{2}(100\text{ bar} + 1\text{ bar}) \times (2\text{ L} - 1.99\text{ L}) = \frac{101 \times 0.01}{2}\text{ bar L} =$$

$$0.505 \times 10^5\text{ Pa} \times 10^{-3}\text{ m}^3 = 50.5\text{ J}$$

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

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

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial r}\right)_h dr + \left(\frac{\partial A}{\partial h}\right)_r dh = (2\pi h + 4\pi r)dr + 2\pi r dh = 2\pi(h + 2r)dr + 2\pi r dh$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)_h dr + \left(\frac{\partial V}{\partial h}\right)_r dh = 2\pi r dr + \pi r^2 dh$$

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 θερμοχωρητικότητά του σε 20 °C και 80 °C;

Εφαρμόζουμε τον ορισμό της θερμοχωρητικότητας για τις δύο περιπτώσεις.

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

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

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

Άσκηση 8. Η θερμοχωρητικότητα του νερού υπό σταθερή πίεση σε 15 °C είναι1 cal $\mathrm{g^{-1}\ K^{-1}}$. (1 cal = 4.184 J). Πόση είναι η γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση;

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

Άσκηση 9. Ένα δωμάτιο έχει όγκο 30 $\mathrm{m^3}$ 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, N_2 και O_2. 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:

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

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

Σε ένα ιδανικό αέριο $H = H(T)$ και $\mathrm{d}H = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P = C_P \mathrm{d}T = nc_P \mathrm{d}T \Rightarrow$

$$\Delta H = \int_1^2 \mathrm{d}H = \int_1^2 n\mathrm{c}_P \mathrm{d}T = n\mathrm{c}_P(T_2 - T_1) = n\frac{7}{2}R(T_2 - T_1)$$

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

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

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

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

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 εξατμίσεως 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 J K^{-1} mol^{-1} και θερμοκρασία 15 °C και ένα φύλλο χαλκού μάζας 20 g, ειδικής θερμότητας 0.385 J K^{-1} 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

$$\Delta H = \int_{\text{αρχική}}^{\text{τελική}} \mathrm{d}H = \int_{\text{αρχική}}^{\text{τελική}} \mathrm{C}_P \mathrm{d}T$$

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

Νερό: $T_2 = 288$ K, $C_{P,2} = \mathrm{n}_2\, c_{P,2}$

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

Κοινή τελική θερμοκρασία: T_τ

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

$$\int_{T_1}^{T_\tau} \mathrm{C}_{P,1}\mathrm{d}T + \int_{T_2}^{T_\tau} \mathrm{C}_{P,2}\mathrm{d}T + \int_{T_3}^{T_\tau} \mathrm{C}_{P,3}\mathrm{d}T = 0 \Rightarrow$$

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

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

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

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

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 J K^{-1} mol^{-1}, B = 1.85 J K^{-1} mol^{-1}, C = -9.65 J K^{-1} mol^{-1}, T_0 = 1000 K. Να υπολογίσετε την μεταβολή της ενθαλπίας 3 mol N_2 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:

$$H = H(T,P) \Rightarrow \mathrm{d}H = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P = C_P \mathrm{d}T = n c_P \mathrm{d}T \Rightarrow$$

$$\Delta H = \int_1^2 \mathrm{d}H = \int_1^2 n c_P \mathrm{d}T = n \int_1^2 \left[A + B\frac{T}{T_0} + C\left(\frac{T}{T_0}\right)^2\right] \mathrm{d}T \Rightarrow$$

$$\Delta H = n\left[A\int_{T_1}^{T_2} \mathrm{d}T + \frac{B}{T_0}\int_{T_1}^{T_2} T\mathrm{d}T + \frac{C}{T_0^2}\int_{T_1}^{T_2} T^2 \mathrm{d}T\right] =$$

$$= n\left[A(T_2 - T_1) + \frac{B}{2T_0}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{C}{3T_0^2}(T_2^3 - T_1^3)\right] =$$

$$= 3\ \mathrm{mol} \times \left[29.0\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}} \times (333 - 323)\ \mathrm{K} + \frac{1.85\ \ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}}{2 \times 1000\ \mathrm{K}} \times (333^2 - 323^2)\ \mathrm{K}^2 + \frac{-9.65\ \ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}}{3 \times 1000^2\ \mathrm{K}^2} \times (333^3 - 323^3)\ \mathrm{K}^3 \right] =$$

$$= 3 \times \left[29.0 \times 10 + \frac{1.85}{2 \times 1000} \times 10 \times 656 - \frac{9.65}{3 \times 10^6} \times (333^3 - 323^3) \right]\ \mathrm{J} =$$

$$= 3 \times [290 + 1.85 \times 3.28 - 9.65 \times 1.076]\ \mathrm{J} = 857\ \mathrm{J}$$

7/3/2025