Φυσικοχημεία Ι Άνοιξη 2026

Λύσεις ασκήσεων ημερολογίου

Άσκηση 1. Να λυθεί η εξίσωση $(2x+5)x=3$

Λύση:

$$(2x+5)x = 3 \Rightarrow 2x^2 + 5x - 3 = 0 \Rightarrow$$

$$x_{1,2} = \frac{-5 \pm \sqrt{5^2 - 4 \times 2 \times (-3)}}{2 \times 2} = \frac{-5 \pm \sqrt{25+24}}{4} = \frac{-5 \pm 1}{4} = -1, -\frac{3}{2}$$

Άσκηση 2. Να υπολογιστούν οι παραστάσεις $2+3^{6/2}-121^{1/2}$, 1/2-1/4, $e^{\ln(23.5)}$

Λύση:

$$2 + 3^{\frac{6}{2}} - 121^{\frac{1}{2}} = 2 + 3^3 - \sqrt{121} = 2 + 27 - 11 = 18$$

$$\frac{1}{2} - \frac{1}{4} = \frac{2}{4} - \frac{1}{4} = \frac{1}{4}$$

$$e^{ln(23.5)} = 23.5$$

Άσκηση 3. Να υπολογίσετε τις παραγώγους των συναρτήσεων $f(x) = 23x^3-5x^{-5}$, $f(x) = e^{3x+2}+\ln(13x)$ και να υπολογίσετε τις τιμές $f'(2)$.

Λύση:

$$f(x) = 23x^3 - 5x^{-5} \Rightarrow f'(x) = \frac{df}{dx} = 23 \times 3x^2 - 5(-5)x^{-6} = 69x^2 + 25x^{-6}$$

$$\Rightarrow f'(2) = 69 \times 2^2 + 25 \times 2^{-6} = 276 + \frac{25}{64} = 276.390625$$

$$f(x) = e^{3x+2} + \ln(13x) \Rightarrow f'(x) = 3e^{3x+2} + \frac{1}{x}$$

$$f'(2) = 3e^{3\times2+2} + \frac{1}{2} = 3e^8 + 0.5 = 8943.374$$

Άσκηση 4. Να υπολογίσετε τα ολοκληρώματα στο διάστημα [3,5] των συναρτήσεων $f(x) = 2x+x^2$, $f(x) = 1/(2x) - 1/(2x+3)$

Λύση:

$\int_3^5 (2x + x^2)dx = 2\int_3^5 xdx + \int_3^5 x^2dx = 2\left[\frac{x^2}{2}\right]_3^5 + \left[\frac{x^3}{3}\right]_3^5 = 5^2 - 3^2 + \frac{1}{3}(5^3 - 3^3) =$
$25 - 9 + \frac{125}{3} - 9 = 7 + 41.333 = 48.3333$

$\int_3^5 \left(\frac{1}{2x} - \frac{1}{2x+3}\right) dx = \frac{1}{2}[\ln x]_3^5 - \frac{1}{2}\left[\ln\left(x - \frac{3}{2}\right)\right]_3^5 = \frac{1}{2}\ln\frac{5}{3} - \frac{1}{2}\ln\frac{3.5}{1.5} = \frac{1}{2}\ln\frac{5}{3} - \frac{1}{2}\ln\frac{7}{3} =$
$\frac{1}{2}\ln\frac{5}{7} = -0.1682$

<u>Άσκηση 5</u>. Σε ένα αέριο ασκείται εξωτερική πίεση η οποία μεταβάλλεται με τον όγκο του αερίου ως εξής: $P = P_1 - a\ (V\text{-}V_1)$. Να υπολογίσετε το έργο που προσφέρεται στο αέριο όταν ο όγκος αλλάζει από V_1 σε V_2.

Λύση:

$dw = -P\ dV \Rightarrow w = \int_1^2 dw = -\int_{V_1}^{V_2} PdV = -\int_{V_1}^{V_2}[P_1 - a(V - V_1)]dV =$

$= -\int_{V_1}^{V_2}[P_1 - aV + aV_1]dV = -\left[(P_1 + aV_1)(V_2 - V_1) - \frac{a}{2}(V_2^2 - V_1^2)\right]$

<u>Άσκηση 6</u>. Η γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα του αργού είναι 1.5 R. 3 mol Ar έχουν πίεση 100 kPa και θερμοκρασία 300 K και έρχονται σε θερμική ισορροπία με δεξαμενή θερμότητας θερμοκρασίας 340 K υπό σταθερό όγκο. Πόσο μεταβλήθηκε η εσωτερική ενέργεια του αερίου (το οποίο θεωρείται ιδανικό); Ποια είναι η τελική πίεση και ποιος ο τελικός όγκος του αερίου;

Λύση:

Στα ιδανικά αέρια η εσωτερική ενέργεια εξαρτάται μόνο από την θερμοκρασία και

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V \Rightarrow dU = C_V \mathrm{d}T \Rightarrow \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V \mathrm{d}T = C_V(T_2 - T_1) \Rightarrow$$

$$\Delta U = nc_V(T_2 - T_1) = 3\ \mathrm{mol} \times 1.5 \times 8.314\ \mathrm{J\ K^{-1}mol^{-1}} \times (340\ \mathrm{K} - 300\ \mathrm{K}) = 1496.5\ \mathrm{J}$$

Ο όγκος δεν θα μεταβληθεί σύμφωνα με την εκφώνηση. Η αρχική του τιμή προκύπτει από την καταστατική εξίσωση ιδανικών αερίων:

$$PV = nRT \Rightarrow V_2 = V_1 = \frac{nRT_1}{P_1} = \frac{3\ \mathrm{mol} \times 8.314\ \mathrm{J\ K^{-1}mol^{-1}} \times 300\ \mathrm{K}}{10^5\ \mathrm{Pa}} = 0.0748\ \mathrm{m^3}$$

Η πίεση θα μεταβληθεί ανάλογα με την θερμοκρασία:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \Rightarrow P_2 = T_2\frac{P_1}{T_1} \Rightarrow P_2 = \frac{340\ \mathrm{K}}{300\ \mathrm{K}} \times 100\ \mathrm{kPa} = 133\ \mathrm{kPa}$$

Άσκηση 7. Χρησιμοποιούμε μια αντλία (τρόμπα) ποδηλάτου η οποία έχει κυλινδρικό σχήμα, εσωτερική διάμετρο 2 cm, μήκος διαδρομής 30 cm, ενώ κατά την μέγιστη συμπίεση σταματάει 1 cm μακριά από το σταθερό άκρο του κυλίνδρου (λόγω του σχήματος του εμβόλου). α) Αν η αρχική θερμοκρασία του αέρα είναι 20 °C και αγνοήσουμε την μάζα (και θερμοχωρητικότητα) του σώματος της αντλίας, τι θερμοκρασία έχει ο αέρας μέσα στην τρόμπα κατά την μέγιστη συμπίεση; β) Αν λάβουμε υπόψη μας ότι η αντλία είναι κατασκευασμένη από αργίλιο πάχους 1 mm και ειδικής θερμοχωρητικότητας 0.904 J g^{-1} K^{-1}, τι θερμοκρασία θα έχει ο αέρας και το τμήμα του κυλίνδρου που περιβάλλει τον συμπιεσμένο όγκο;

Λύση:

α) Κατά την αδιαβατική συμπίεση ισχύει η σχέση Poisson

$$TV^{\gamma-1} = K \Rightarrow T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \Rightarrow T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$$

Ο όγκος του κυλίνδρου δίνεται από την σχέση $V = \pi r^2 h$, άρα $V_1 = \pi r^2 h_1 = 3.14 \times 1\ \mathrm{cm}^2 \times 30\ \mathrm{cm} = 94.25\ \mathrm{cm}^3$ και $V_1 = \pi r^2 h_1 = 3.14 \times 1\ \mathrm{cm}^2 \times 1\ \mathrm{cm} = 3.14\ \mathrm{cm}^3$. Ο αέρας αποτελείται κυρίως από N_2 και O_2, δηλαδή διατομικά ιδανικά αέρια με $c_V = 2.5\ R$, $c_P = c_V + R = 3.5\ R$, άρα $\gamma = \frac{c_P}{c_V} = \frac{3.5R}{2.5R} = 1.4$.

Επομένως, $T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} = T_1 \left(\frac{\pi r^2 h_1}{\pi r^2 h_2}\right)^{\gamma-1} = T_1 \left(\frac{h_1}{h_2}\right)^{\gamma-1} = 293\ \mathrm{K} \times \left(\frac{30\ \mathrm{cm}}{1\ \mathrm{cm}}\right)^{1.4-1} =$

$$= 293\ \mathrm{K} \times \left(\frac{30\ \mathrm{cm}}{1\ \mathrm{cm}}\right)^{1.4-1} = 293\ \mathrm{K} \times 3.898\ \mathrm{K} = 1142\ \mathrm{K}$$

β) Η συμμετοχή της μάζας της αντλίας στην θερμική αλληλεπίδραση θα μετριάσει την αύξηση της θερμοκρασίας. Εξετάζουμε την θέρμανση τμήματος του κυλίνδρου ως ανταλλαγή θερμότητας μεταξύ αυτού και του θερμού αερίου ως μια ισόχωρη αδιαβατική (ισενεργειακή) διεργασία.

Για κάθε ένα από τα δύο σώματα έχουμε $U = U(T, V) \Rightarrow \mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V$

$$\mathrm{d}U = C_V \mathrm{d}T \Rightarrow \Delta U = C_V (T_3 - T)$$

Η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο του αέρα είναι $C_{V1} = n c_{V1} = 2.5 nR$,

όπου $n_1 = \frac{P_1 V_1}{R T_1}$, άρα $C_{V1} = 2.5 \frac{P_1 V_1}{T_1} = 2.5 \times \frac{101325\ \mathrm{Pa} \times 94.25\ \mathrm{cm}^3}{293\ \mathrm{K}} = 0.08148\ \mathrm{J\ K}^{-1}$

Για το αργίλιο $C_{V2} = m_2 c_{V2}$, όπου $m_2 = \rho_2 V_{Al}$, $V_{Al} = A_{Al} d$ και $A_{Al} = 2\pi r^2 + 2\pi r h$, με πυκνότητα αργιλίου 9 g cm^{-3}, r = 1 cm, d = 1 mm, h = 1 cm.

Άρα, $A_{Al} = 2\pi(1\text{ cm})^2 + 2\pi \times 1\text{ cm} \times 1\text{ cm} = 4\pi\text{ cm}^2$,
$V_{Al} = 4\pi\text{ cm}^2 \times 0.1\text{ cm} = 0.4\pi\text{ cm}^3$, $m_2 = \rho_2 V_{Al} = 9\text{ g cm}^{-3} \times 0.4\pi\text{ cm}^3 = 3.6\pi\text{ g}$,
$C_{V2} = 3.6\pi\text{ g} \times 0.904\text{ J K}^{-1}\text{g}^{-1} = 10.22\text{ J K}^{-1}$.

$$0 = \Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = C_{V1}(T_3 - T_2) + C_{V2}(T_3 - T_1) \Rightarrow$$

$$T_3 = \frac{C_{V1}T_2 + C_{V2}T_1}{C_{V1} + C_{V2}} = \frac{0.08148\text{ J K}^{-1} \times 1142\text{ K} + 10.22\text{ J K}^{-1} \times 293\text{ K}}{0.08148\text{ J K}^{-1} + 10.22\text{ J K}^{-1}} = 299.7\text{ K}$$

Άσκηση 8. Το σώμα Α έχει θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση 10 J K^{-1} και το σώμα Β αντίστοιχα $C_P(\text{B}) = C_0 + C_1 (T - T_0)$, όπου $C_0 = 8$ J K^{-1}, $C_1 = 0.002$ J K^{-2}, $T_0 = 300$ K. Τα δύο σώματα έχουν αρχικές θερμοκρασίες 20 °C και 40 °C. Ποια είναι η τελική θερμοκρασία αν αποκατασταθεί θερμική ισορροπία μεταξύ τους;

Λύση:

Το σύνθετο σύστημα είναι θερμικά μονωμένο από το περιβάλλον και υπόκειται σε ισοβαρή διεργασία, άρα έχουμε διατήρηση της ολικής ενθαλπίας. $\Delta H = \Delta H_\text{A} + \Delta H_\text{B} = 0$

Από την γενική σχέση $\text{d}H = C_P\text{d}T$ έχουμε για το κάθε σώμα:

$$\Delta U_\text{A} = \int_{T_\text{A}}^{T_3} C_{P\text{A}}\text{d}T = C_{P\text{A}}(T_3 - T_\text{A})$$

$$\Delta U_\text{B} = \int_{T_\text{B}}^{T_3} C_{P\text{B}}\text{d}T = \int_{T_\text{B}}^{T_3}[C_0 + C_1(T - T_0)]\text{d}T = \int_{T_\text{B}}^{T_3}(C_0 - C_1T_0)\text{d}T + \int_{T_\text{B}}^{T_3} C_1T\text{d}T =$$

$$\Delta U_\text{B} = (C_0 - C_1T_0)(T_3 - T_\text{B}) + \frac{C_1}{2}(T_3^2 - T_B^2)$$

$$C_{P\text{A}}(T_3 - T_\text{A}) + (C_0 - C_1T_0)(T_3 - T_\text{B}) + \frac{C_1}{2}(T_3^2 - T_B^2) = 0$$

$$\frac{C_1}{2}T_3^2 + (C_{P\text{A}} + C_0 - C_1T_0)T_3 - \left[C_{P\text{A}}T_\text{A} + (C_0 - C_1T_0)T_\text{B} + \frac{C_1}{2}T_B^2\right] = 0$$

$\frac{C_1}{2} = 0.001\text{ J K}^{-2}$,

$C_{P\text{A}} + C_0 - C_1T_0 = 10\text{ J K}^{-1} + 8\text{ J K}^{-1} - 0.002\text{ J K}^{-2} \times 300\text{ K} = 17.4\text{ J K}^{-1}$,

$C_{P\text{A}}T_\text{A} + (C_0 - C_1T_0)T_\text{B} + \frac{C_1}{2}T_B^2 =$

$= 10\text{ J K}^{-1} \times 293\text{ K} + (8\text{ J K}^{-1} - 0.002\text{ J K}^{-2} \times 300\text{ K}) \times 313\text{ K} + 0.001\text{ J K}^{-2} \times (313\text{ K})^2 = 2930 + 7.4 \times 313 + 97.97 = 5344\text{ J}$

$$T_3 = \frac{-17.4 + \sqrt{17.4^2 + 4 \times 0.001 \times 5344}}{0.002} = 301.9\text{ K} = 28.9\text{ ℃}$$

<u>Άσκηση 9</u>. Μια θερμική μηχανή τύπου Carnot τίθεται σε λειτουργία ώστε να μεταφέρει θερμότητα από μια δεξαμενή θερμότητας θερμοκρασίας 5 °C σε δεξαμενή θερμότητας 21 °C. Ποιο είναι το μέγιστο ποσό θερμότητας που μπορεί να αφαιρέσει η μηχανή από την πρώτη δεξαμενή αν της προσφέρουμε έργο ίσο με 1000 J; Αν αντιστρέψουμε την λειτουργία της μηχανής ποιο είναι το ελάχιστο ποσό θερμότητας που πρέπει να πάρει η μηχανή από την δεξαμενή των 21 °C ώστε να προσφέρει έργο 1000 J;

Λύση:

Η θεωρητική απόδοση (η μέγιστη υπό αντιστρεπτές συνθήκες λειτουργίας) για μεταφορά θερμότητας από ψυχρό σώμα είναι

$$\eta = \left|\frac{q_2}{w}\right| = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \Rightarrow q_2 = w\eta = w\frac{T_2}{T_1 - T_2} = 1000\text{ J} \times \frac{278}{294-278} = 1000\text{ J} \times 17.4 = 17375\text{ J}$$

Η απόδοση για μετατροπή θερμότητας σε έργο είναι

$$\eta = \left|\frac{w}{q_1}\right| = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \Rightarrow q_1 = \frac{w}{\eta} = w\frac{T_1}{T_1 - T_2} = 1000\text{ J} \times \frac{294}{294-278} = 1000\text{ J} \times 18.4 = 18375\text{ J}$$

<u>Άσκηση 10</u>. Να υπολογίσετε την μεταβολή της εντροπίας 3 mol αργού τα οποία θερμαίνονται υπό σταθερό όγκο από 27 °C σε 542 °C.

Λύση:

Εκφράζουμε την εντροπία συναρτήσει των μεταβλητών θερμοκρασίας και όγκου

$$S = S(T, V) \Rightarrow \mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V.$$

Εφόσον ο όγκος παραμένει σταθερός, dV = 0.

Από την σχέση $C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Rightarrow \mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T = \frac{C_V}{T}\mathrm{d}T$

Το αργό ως μονοατομικό αέριο έχει γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο ίση με $\frac{3}{2}R$.

$$\Delta S = \int_1^2 \mathrm{d}S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T}\mathrm{d}T = n1.5Rln\frac{T_2}{T_1} \Rightarrow$$

$$\Delta S = 1.5 \times 3\text{ mol} \times 8.314\text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1} \times \ln\frac{815\text{ K}}{300\text{ K}} = 37.4\text{ J K}^{-1}$$

Αν η θερμοκρασία παραμένει σταθερή, dT = 0.

Η παράγωγος $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ μπορεί να υπολογισθεί με την βοήθεια μιας σχέσεως Maxwell. Πρέπει να προέρχεται από μια θεμελιώδη εξίσωση που έχει ανεξάρτητες μεταβλητές V και T. Άρα χρειαζόμαστε την θεμελιώδη εξίσωση της ενέργειας Helmholtz: $\mathrm{d}F = -SdT - P\mathrm{d}V$ $\Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{nRT}{V}\right)_V = \frac{nR}{V}$

$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V = \frac{nR}{V}\mathrm{d}V \Rightarrow \Delta S = \int_1^2 \mathrm{d}S = \int_{V_1}^{V_2}\frac{nR}{V}\mathrm{d}V = nRln\frac{V_2}{V_1}$.

Άσκηση 11. Να αποδείξετε ότι η εσωτερική ενέργεια ενός ιδανικού αερίου είναι μόνο συνάρτηση της θερμοκρασίας λαμβάνοντας υπόψιν μόνο την καταστατική εξίσωση ιδανικών αερίων.

Λύση:

Πρέπει να αποδείξουμε ότι είτε $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$, είτε $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0$.

Η θεμελιώδης εξίσωση για την εσωτερική ενέργεια είναι $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V$.

Εκφράζουμε την εντροπία συναρτήσει θερμοκρασίας και όγκου.

$S = S(T,V) \Rightarrow \mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V$ και αντικαθιστούμε στην θεμελιώδη:

$$\mathrm{d}U = T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V\right] - P\mathrm{d}V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P\right]\mathrm{d}V$$

Συγκρίνοντας με την

$U = U(T,V) \Rightarrow \mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V$ προκύπτει ότι

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = T\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{nRT}{V}\right)_V - P = T\frac{nR}{V} - P = 0$$

Παρομοίως αποδεικνύεται η $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0$, όπως και $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0$ ή $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0$

π.χ. για την τελευταία χρειαζόμαστε τις σχέσεις:

$S = S(T,V) \Rightarrow \mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V$, $P = P(T,V) \Rightarrow \mathrm{d}P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V$

Με αντικατάσταση στην θεμελιώδη εξίσωση της ενθαλπίας $\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}P$

έχουμε: $\mathrm{d}H = T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V\right] + V\left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V\right] =$

$= \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right]\mathrm{d}T + \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\right]\mathrm{d}V$. Από σύγκριση με την

$H = H(T,V) \Rightarrow \mathrm{d}H = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V$ προκύπτει ότι $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$.

Η πρώτη από τις δύο παραγώγους αντικαθίσταται με σχέση Maxwell από την $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$. Έτσι:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial \frac{nRT}{V}}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial \frac{nRT}{V}}{\partial V}\right)_T = \frac{nRT}{V} - \frac{nRT}{V} = 0$$

Άσκηση 12. Ο αδιαβατικός συντελεστής συμπιεστότητας διαφέρει από τον ισόθερμο κατά το ότι διατηρείται σταθερή η εντροπία αντί της θερμοκρασίας. Να αποδείξετε ότι ο λόγος του ισόθερμου προς τον αδιαβατικό συντελεστή συμπιεστότητας ισούται με γ (τον λόγο των θερμοχωρητικοτήτων).

Λύση:

$k_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ και $k_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S$.

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

Άσκηση 13. Κομμάτι χαλκού θερμοκρασίας -20 °C και θερμοχωρητικότητας 200 J K^{-1} έρχεται σε θερμική επαφή με 5 mol νερού θερμοκρασίας 10 °C. Ποια είναι η τελική κατάσταση του συστήματος και ποιες είναι οι ολικές μεταβολές ενθαλπίας και εντροπίας; Δίνονται για το νερό οι γραμμομοριακές θερμοχωρητικότητες υπό σταθερή πίεση 75 J K^{-1} mol^{-1} για το υγρό και 38 J K^{-1} mol^{-1} για τον πάγο και η γραμμομοριακή ενθαλπία τήξεως 6010 J mol^{-1}.

Λύση:

Εφόσον το σύνθετο σύστημα είναι θερμικά απομονωμένο από το περιβάλλον και η πίεση παραμένει σταθερή, θα έχουμε

$$\Delta H_{\text{ολ}} = \Delta H_{\text{A}} + \Delta H_{\text{B}} = 0$$

Η τελική θερμοκρασία T_3 θα είναι μεταξύ -20 °C και 10 °C. Για όλο αυτό το διάστημα θερμοκρασιών δεν αναμένονται αλλαγές φάσεως για τον χαλκό, οπότε ισχύει ότι

$$\Delta H_{\mathrm{A}} = \int_{T_{\mathrm{A}}}^{T_3} C_{P\mathrm{A}} \mathrm{d}T = C_{P\mathrm{A}}(T_3 - T_{\mathrm{A}})$$

Εξετάζουμε περιπτώσεις: α) Αν η τελική θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη από 0 °C, όλο το νερό θα είναι υγρό και πρέπει να προσδιοριστεί η τελική θερμοκρασία. β) Αν η τελική θερμοκρασία είναι 0 °C, τότε ένα μέρος του νερού μπορεί να είναι στερεό και πρέπει να προσδιοριστεί η ποσότητα του νερού που στερεοποιείται. γ) Αν η τελική θερμοκρασία είναι μικρότερη από 0 °C, όλο το νερό θα είναι στερεό και πρέπει να προσδιοριστεί η τελική θερμοκρασία. Για να καταλήξουμε ποια είναι η σωστή τελική θερμοκρασία, μπορούμε να την υπολογίσουμε από την διατήρηση της ενθαλπίας σε κάθε μια περίπτωση, όπου μόνο μόνο μια από αυτές θα κατέληγε σε αποδεκτό αποτέλεσμα.

Η θερμοχωρητικότητα του νερού στην υγρή φάση είναι

$C_{P\mathrm{B}l} = nc_{P\mathrm{B}l} = 5\ \mathrm{mol} \times 75\ \mathrm{J\ K^{-1} mol^{-1}} = 375\ \mathrm{J\ K^{-1}}$, ενώ στην στερεή φάση είναι

$C_{P\mathrm{B}s} = nc_{P\mathrm{B}s} = 5\ \mathrm{mol} \times 38\ \mathrm{J\ K^{-1} mol^{-1}} = 190\ \mathrm{J\ K^{-1}}$.

α) $\Delta H_{\mathrm{B}} = \int_{T_{\mathrm{B}}}^{T_3} C_{P\mathrm{B}l} \mathrm{d}T = C_{P\mathrm{B}l}(T_3 - T_{\mathrm{B}}) \Rightarrow C_{P\mathrm{A}}(T_3 - T_{\mathrm{A}}) + C_{P\mathrm{B}l}(T_3 - T_{\mathrm{B}}) = 0 \Rightarrow$

$T_3 = \frac{C_{P\mathrm{A}} T_{\mathrm{A}} + C_{P\mathrm{B}l} T_{\mathrm{B}}}{C_{P\mathrm{A}} + C_{P\mathrm{B}l}} \Rightarrow T_3 = \frac{200\ \mathrm{J\ K^{-1}} \times (-20+273)\mathrm{K} + 375\ \mathrm{J\ K^{-1}} \times (10+273)\mathrm{K}}{200\ \mathrm{J\ K^{-1}} + 375\ \mathrm{J\ K^{-1}}} = -4\ °\mathrm{C}$

Το αποτέλεσμα δεν είναι συμβατό με την υπόθεση ότι η τελική θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη από 0 °C. Άρα δεν είναι σωστή η τελική κατάσταση.

β) Αν $T_3 = T_{\mathrm{f}}$, θα στερεοποιηθούν n' νερού με μεταβολή ενθαλπίας

$$\Delta H_{l \to s} = n'\left(-\Delta h_f\right) = -n' \Delta h_f$$

$$\Delta H_{\mathrm{B}} = \int_{T_{\mathrm{B}}}^{T_3} C_{P\mathrm{B}l} \mathrm{d}T + \Delta H_{l \to s} = C_{P\mathrm{B}l}(T_3 - T_{\mathrm{B}}) - n' \Delta h_f \Rightarrow$$

$$C_{P\mathrm{A}}(T_3 - T_{\mathrm{A}}) + C_{P\mathrm{B}l}(T_3 - T_{\mathrm{B}}) - n' \Delta h_f = 0 \Rightarrow n' = \frac{C_{P\mathrm{A}}(T_3 - T_{\mathrm{A}}) + C_{P\mathrm{B}l}(T_3 - T_{\mathrm{B}})}{\Delta h_f} \Rightarrow$$

$n' = \frac{200\ \mathrm{J\ K^{-1}} \times (0-(-20))\mathrm{K} + 375\ \mathrm{J\ K^{-1}} \times (0-10+273)\mathrm{K}}{6010\ \mathrm{J\ mol^{-1}}} = \frac{250}{6010}\ \mathrm{mol} = 0.0426\ \mathrm{mol}$

Αποτέλεσμα είναι συμβατό με τα δεδομένα. Θα ήταν μη αποδεκτό αν το n' έβγαινε αρνητικό ή μεγαλύτερο από 5 mol.

γ) Εξετάζουμε και την τελευταία περίπτωση μόνο για να δούμε το μη αποδεκτό αποτέλεσμα στην τελική θερμοκρασία. Ο υπολογισμός της μεταβολής της ενθαλπίας του νερού θα έχει τρεις όρους: ψύξη του υγρού μέχρι το σημείο πήξεως, πήξη όλης της μάζας του υγρού και ψύξη του στερεού μέχρι την τελική θερμοκρασία.

$$\Delta H_{\mathrm{B}} = \int_{T_{\mathrm{B}}}^{T_{\mathrm{f}}} C_{P\mathrm{B}l}\mathrm{d}T + \Delta H_{l\rightarrow s} = C_{P\mathrm{B}l}(T_{\mathrm{f}} - T_{\mathrm{B}}) - n\Delta h_f + C_{P\mathrm{B}s}(T_3 - T_{\mathrm{f}}) \Rightarrow$$

$$C_{P\mathrm{A}}(T_3 - T_{\mathrm{A}}) + C_{P\mathrm{B}l}(T_{\mathrm{f}} - T_{\mathrm{B}}) - n\Delta h_f + C_{P\mathrm{B}s}(T_3 - T_{\mathrm{f}}) = 0 \Rightarrow$$

$$T_3 = \frac{C_{P\mathrm{A}}T_{\mathrm{A}} - C_{P\mathrm{B}l}(T_{\mathrm{f}} - T_{\mathrm{B}}) - n\Delta h_f + C_{P\mathrm{B}s}T_{\mathrm{f}}}{C_{P\mathrm{A}} + C_{P\mathrm{B}s}} \Rightarrow$$

$$T_3 = \frac{200\ \mathrm{J\ K^{-1}}\times(-20+273)\mathrm{K} + 375\ \mathrm{J\ K^{-1}}\times(0-10)\mathrm{K} - 5\ mol\times 6010\ \mathrm{J\ mol^{-1}} + 190\ \mathrm{J\ K^{-1}}\times(0+273)\mathrm{K}}{200\ \mathrm{J\ K^{-1}} + 190\ \mathrm{J\ K^{-1}}} \Rightarrow$$

$\Rightarrow T_3 = \frac{250\ \mathrm{J} - 30050\ \mathrm{J}}{390\ \mathrm{J\ K^{-1}}} = -76\ ^{\circ}\mathrm{C}$ είναι λανθασμένο αποτέλεσμα διότι είναι εκτός του διαστήματος -20 °C και 0 °C.

Εναλλακτικά, υπολογίζουμε τις μεταβολές της ενθαλπίας για κάθε ένα από τα σώματα αν φτάσουν στην θερμοκρασία 0 °C. Τα μεγέθη είναι 4000 J για τον χαλκό και -3570 J για το νερό. Άρα η θέρμανση του χαλκού απαιτεί περισσότερη ενθαλπία από όση παρέχει η ψύξη του υγρού και απαιτείται περισσότερη θερμότητα η οποία θα προέλθει από την μερική πήξη του υγρού, χωρίς να αλλάξει η θερμοκρασία.

Η τελική απάντηση στο ερώτημα «ποια είναι η τελική κατάσταση του συστήματος» είναι «Η τελική θερμοκρασία του συστήματος είναι 0 °C και 0.0426 mol νερού έχουν μετατραπεί σε στερεό».

Η ολική μεταβολή της ενθαλπίας είναι 0 διότι το σύστημα είναι αδιαβατικά απομονωμένο από το περιβάλλον και η πίεση διατηρείται σταθερή.

Η μεταβολή της εντροπίας υπολογίζεται για το κάθε σώμα και κάθε τμήμα της διεργασίας και τα αποτελέσματα αυτά προστίθενται για δώσουν την ολική μεταβολή.

Εκφράζουμε την εντροπία συναρτήσει θερμοκρασίας και πιέσεως.

$S = S(T,P) \Rightarrow \mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P$. Εφόσον η πίεση παραμένει σταθερή, dP = 0.

Επιπλέον, ισχύει $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}$. Άρα για τα στάδια όπου μεταβάλλεται η θερμοκρασία έχουμε:

$$\mathrm{d}S = \frac{C_P}{T}\mathrm{d}T \Rightarrow \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \mathrm{d}S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T}\mathrm{d}T = C_P(\ln T_2 - \ln T_1) = C_P \ln\frac{T_2}{T_1}$$

Για το στάδιο της πήξεως $\Delta S_{l\rightarrow s} = \frac{\Delta H_{l\rightarrow s}}{T_{\mathrm{f}}} = \frac{-n\prime\Delta h_f}{T_{\mathrm{f}}}$ και συνολικά:

$$\Delta S = C_{P\mathrm{A}}\ln\frac{T_{\mathrm{f}}}{T_{\mathrm{A}}} + C_{P\mathrm{B}l}\ln\frac{T_{\mathrm{f}}}{T_B} - \frac{n'\Delta h_f}{T_{\mathrm{f}}} \Rightarrow$$

$$\Delta S = 200\ \mathrm{J\ K^{-1}} \times \ln\frac{273\ \mathrm{K}}{253\ \mathrm{K}} + 375\ \mathrm{J\ K^{-1}} \times \ln\frac{273\ \mathrm{K}}{283\ \mathrm{K}} - \frac{0.0426\ \mathrm{mol} \times 6010\ \mathrm{J\ mol^{-1}}}{273\ \mathrm{K}} \Rightarrow$$

$$\Delta S = 15.216\ \mathrm{J\ K^{-1}} - 13.491\ \mathrm{J\ K^{-1}} - 1.560\ \mathrm{J\ K^{-1}} = 1.725\ \ \mathrm{J\ K^{-1}}$$

15, 19/3/2026