Το άζωτο αποθηκεύεται ως υγρό σε θερμικά μονωμένα δοχεία υπό πίεση. Η πίεση ρυθμίζεται με βαλβίδα διαφυγής σε τιμή 1 atm επιπλέον της ατμοσφαιρικής πιέσεως.
α) Να εκτιμηθεί η θερμοκρασία T_1 στην οποία βρίσκεται το υγρό άζωτο μέσα στο δοχείο. Δίνονται το κανονικό σημείο ζέσεως του αζώτου T_b = 77.35 K, η ενθαλπία εξατμίσεώς του $\Delta h_{vap} = 5.57$ kJ mol^{-1}.
β) Μια ποσότητα υγρού αζώτου θερμοκρασίας T_1 τοποθετείται σε θερμικά μονωμένο δοχείο το οποίο είναι εφοδιασμένο με μικρό άνοιγμα για να επιτρέπει την διαφυγή αερίου και την εξίσωση πιέσεων. Τι ποσοστό της ποσότητας του υγρού θα παραμείνει σε υγρή μορφή μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας; Δίνονται επιπλέον οι θερμοχωρητικότητες υπό σταθερή πίεση του υγρού και του αερίου, c_l = 57.20 J K^{-1} mol^{-1} και c_g = 37.57 J K^{-1} mol^{-1}, αντίστοιχα.
γ) Μια ποσότητα υγρού αζώτου θερμοκρασίας T_1 τοποθετείται σε θερμικά μονωμένο δοχείο το οποίο είναι εφοδιασμένο με κινητό αδιαβατικό διάφραγμα ώστε να επιτρέπει την εξίσωση πιέσεων. Τι ποσοστό της ποσότητας του υγρού θα παραμείνει σε υγρή μορφή μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας;
δ) Να υπολογιστεί το έργο που παράγεται κατά την διεργασία που περιγράφεται στο β). Να συγκριθεί με το έργο αν η διεργασία γινόταν αντιστρεπτά.

<u>Λύση</u>:
α) Χρησιμοποιούμε την εξίσωση Clausius – Clapeyron για να υπολογίσουμε το σημείο ζέσεως του αζώτου υπό πίεση 2 atm.

$$\frac{d\ln P}{dT} = \frac{\Delta h}{RT^2} \Rightarrow d\frac{1}{T} = -\frac{R}{\Delta h} d\ln P \Rightarrow \int_{T_b}^{T_1} d\frac{1}{T} = \int_{P_0}^{P_1} -\frac{R}{\Delta h} d\ln P \Rightarrow$$

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_b} = -\frac{R}{\Delta h}\ln\frac{P_1}{P_0} \Rightarrow$$

$$T_1 = \left(\frac{1}{T_b} - \frac{R}{\Delta h}\ln\frac{P_1}{P_0}\right)^{-1} = \left(\frac{1}{77.35\,\mathrm{K}} - \frac{8.3145\,\mathrm{J\,K^{-1}mol^{-1}}}{5570\,\mathrm{J\,mol^{-1}}}\ln\frac{2\,\mathrm{atm}}{1\,\mathrm{atm}}\right)^{-1} = 84.08\,\mathrm{K}$$

β) Εφόσον η εξωτερική πίεση που ασκείται στην ποσότητα του υγρού που μεταφέρθηκε είναι 1 atm, δηλ. μικρότερη από την πίεση των 2 atm με την οποία ήταν σε ισορροπία το υγρό, ένα μέρος του υγρού θα εξατμισθεί (θα βράσει). Για να συμβεί αυτό απαιτείται θερμότητα η οποία θα προέλθει από το υγρό, με αποτέλεσμα αυτό να ψυχθεί. Για να εξατμισθεί ποσότητα dn υγρού απαιτείται θερμότητα $dH_1 = -\Delta h\, dn$. Για να αλλάξει θερμοκρασία το υγρό απαιτείται θερμότητα $dH_2 = C_P\, dT = n\, c_l\, dT$. Δεδομένου ότι το δοχείο είναι αδιαβατικό,

$$dH = dH_1 + dH_2 = 0 \Rightarrow -\Delta h dn + nc_l dT = 0 \Rightarrow \frac{dn}{n} = \frac{c_l}{\Delta h}dT \Rightarrow d\ln n = \frac{c_l}{\Delta h}dT \Rightarrow$$

$$\int_{n_0}^{n_l} d\ln n = \int_{T_1}^{T_b}\frac{c_l}{\Delta h}dT \Rightarrow \ln\frac{n_l}{n_0} = \frac{c_l}{\Delta h}(T_b - T_1) \Rightarrow \frac{n_l}{n_0} = \exp\left(\frac{c_l}{\Delta h}(T_b - T_1)\right) \Rightarrow$$

$$\frac{n_l}{n_0} = \exp\left(\frac{57.20\,\mathrm{J\,K\,mol^{-1}}}{5570\,\mathrm{J\,mol^{-1}}}(77.35\,\mathrm{K} - 84.08\mathrm{K})\right) = \exp(-0.0691) = 0.9332 = 93.3\%$$

Περί συμβόλων: n είναι ο αριθμός των γραμμομορίων του υγρού σε κάθε σημείο της διεργασίας, n_0 είναι η αρχική ποσότητα του υγρού, n_l η τελική ποσότητα του υγρού.

γ) Η διεργασία είναι πανομοιότυπη με την προηγούμενη, με μόνη διαφορά ότι το εξατμιζόμενο υγρό δεν διαφεύγει, άρα πρέπει και αυτό να ψυχθεί μέχρι την θερμοκρασία T_b. Δηλ. $dH = dH_1 + dH_2 + dH_3$, όπου $dH_3 = C_P\, dT = n_g\, c_g\, dT = (n_0 – n)\, c_l\, dT$

$$dH = dH_1 + dH_2 + dH_3 = 0 \Rightarrow -\Delta h dn + nc_l dT + (n_0 - n)c_g dT = 0 \Rightarrow$$

$$-\varDelta h dn + nc_l dT + (n_0 - n)c_g dT = 0 \Rightarrow \frac{dn}{(c_l - c_g)n + n_0 c_g} = \frac{1}{\varDelta h} dT \Rightarrow$$

$$\frac{d\left[(c_l - c_g)n\right]}{(c_l - c_g)n + n_0 c_g} = \frac{c_l - c_g}{\varDelta h} dT \Rightarrow \frac{d\left[(c_l - c_g)n + n_0 c_g\right]}{(c_l - c_g)n + n_0 c_g} = \frac{c_l - c_g}{\varDelta h} dT \Rightarrow$$

$$d \ln\left[(c_l - c_g)n + n_0 c_g\right] = \frac{c_l - c_g}{\varDelta h} dT \Rightarrow \int_{n_0}^{n_l} d \ln\left[(c_l - c_g)n + n_0 c_g\right] = \int_{T_1}^{T_b} \frac{c_l - c_g}{\varDelta h} dT \Rightarrow$$

$$\ln\left[\frac{(c_l - c_g)n_l + n_0 c_g}{(c_l - c_g)n_0 + n_0 c_g}\right] = \frac{c_l - c_g}{\varDelta h}(T_b - T_1) \Rightarrow$$

$$\ln\left[\frac{(c_l - c_g)n_l + n_0 c_g}{n_0 c_l}\right] = \frac{c_l - c_g}{\varDelta h}(T_b - T_1) \Rightarrow$$

$$(c_l - c_g)n_l + n_0 c_g = n_0 c_l \exp\left(\frac{c_l - c_g}{\varDelta h}(T_b - T_1)\right) \Rightarrow$$

$$(c_l - c_g)n_l = n_0\left(c_l \exp\left(\frac{c_l - c_g}{\varDelta h}(T_b - T_1)\right) - c_g\right) \Rightarrow$$

$$\frac{n_l}{n_0} = \frac{c_l \exp\left(\frac{c_l - c_g}{\varDelta h}(T_b - T_1)\right) - c_g}{c_l - c_g} \Rightarrow$$

$$\frac{n_l}{n_0} = \frac{57.20\ \mathrm{J\,K^{-1}mol^{-1}} \exp\left(\frac{57.20 - 37.57}{5570\ \mathrm{J\,mol^{-1}}}\ \mathrm{J\,K^{-1}mol^{-1}}(77.35 - 84.08)\mathrm{K}\right) - 37.57\ \mathrm{J\,K^{-1}mol^{-1}}}{57.20\ \mathrm{J\,K^{-1}mol^{-1}} - 37.57\ \mathrm{J\,K^{-1}mol^{-1}}} \Rightarrow$$

$$\frac{n_l}{n_g} = 0.9317 = 93.2\%$$

Εναλλακτική λύση:

β) Αν από n_0 υγρού μείνουν n_l, θα απαιτηθεί θερμότητα $\Delta H_1 = (n_0 - n_l)\,\Delta h$ για την εξάτμιση. Το υγρό θα ψυχθεί από T_1 σε T_b. Για την ψύξη του υγρού η έκφραση $\Delta H_2 = n_0\, c_l\, \Delta T$ δηλώνει ότι όλο το υγρό θα ψυχθεί, ενώ ξέρουμε ότι ένα μέρος θα εξατμισθεί πριν γίνει η θερμοκρασία T_b. Η έκφραση $\Delta H_2 = n_l\, c_l\, \Delta T$ υποθέτει ότι απαιτείται ψύξη μόνο για το υγρό που θα παραμείνει, ενώ ένα μέρος της ποσότητας που θα εξατμισθεί πρέπει να ψύχθεί πρώτα. Η μέση τιμή των δύο εκφράσεων είναι η πιο σωστή. Συνεπώς:

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = (n_0 - n_l)\Delta h + \frac{1}{2}(n_0 + n_l)c_l \Delta T = 0 \Rightarrow \frac{n_l}{n_0} = \frac{\Delta h + \frac{1}{2}c_l \Delta T}{\Delta h - \frac{1}{2}c_l \Delta T} \Rightarrow$$

$$\frac{n_l}{n_0} = \frac{5570\ \mathrm{J\,mol^{-1}} - \frac{1}{2}57.20\ \mathrm{J\,K^{-1}mol^{-1}}\,6.73\ \mathrm{K}}{5570\ \mathrm{J\,mol^{-1}} + \frac{1}{2}57.20\ \mathrm{J\,K^{-1}mol^{-1}}\,6.73\ \mathrm{K}} = 0.9332 = 93.3\%$$

γ) Η αντίστοιχη έκφραση όταν ψύχεται και το σχηματιζόμενο αέριο είναι

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = (n_0 - n_l)\Delta h + \frac{1}{2}(n_0 + n_l)c_l \Delta T + \frac{1}{2}(n_0 - n_l)c_g \Delta T = 0 \Rightarrow$$

$$\frac{n_l}{n_0}=\frac{\Delta h+\frac{1}{2}\left(c_l+c_g\right)\Delta T}{\Delta h-\frac{1}{2}\left(c_l-c_g\right)\Delta T}\Rightarrow$$

$$\frac{n_l}{n_0}=\frac{5570\ \mathrm{J\ mol^{-1}}-\frac{1}{2}\times\left(57.20+37.57\right)\mathrm{J\ K^{-1}mol^{-1}}\times 6.73\ \mathrm{K}}{5570\ \mathrm{J\ mol^{-1}}+\frac{1}{2}\times\left(57.20-37.57\right)\mathrm{J\ K^{-1}mol^{-1}}\times 6.73\ \mathrm{K}}\Rightarrow\frac{n_l}{n_0}=0.9317=93.2\%$$

δ) Το έργο δίνεται από τη σχέση $W=\int_1^2 dW=\int_1^2 -PdV$.

Η εξωτερική πίεση παραμένει σταθερή και ίση με την ατμοσφαιρική. Άρα $W=-P\int_1^2 dV=-P\left(V_2-V_1\right)=-PV_g$. Η μείωση του όγκου του υγρού είναι ασήμαντη συγκρινόμενη με τον όγκο του αερίου ο οποίος σχηματίζεται. Δεχόμενοι ιδανική συμπεριφορά του N_2, αντικαθιστούμε $V_g=n_g\frac{RT_b}{P}=\left(n_0-n_l\right)\frac{RT_b}{P}$ και έχουμε

$$W=-P\left(n_0-n_l\right)\frac{RT_b}{P}=-\left(n_0-n_l\right)RT_b\Rightarrow W=-n_0\left(1-\exp\left(\frac{c_l}{\Delta h}\left(T_b-T_1\right)\right)\right)RT_b.$$

Αν η διεργασία γινόταν με αντιστρεπτό τρόπο, η πίεση P θα μεταβαλλόταν σταδιακά. Θα εκφράσουμε τις ποσότητες οι οποίες εμφανίζονται στο ολοκλήρωμα του έργου συναρτήσει μιας μεταβλητής. Η πιο πρόσφορη μεταβλητή είναι η θερμοκρασία. Η πίεση και θερμοκρασία συνδέονται μέσω της εξισώσεως Clausius – Clapeyron:

$$\frac{d\ln P}{d\frac{1}{T}}=-\frac{\Delta h}{R}\Rightarrow d\ln P=-\frac{\Delta h}{R}d\frac{1}{T}\Rightarrow\int_{P_0}^{P}d\ln P=\int_{T_b}^{T}-\frac{\Delta h}{R}d\frac{1}{T}\Rightarrow$$

$$\ln P-\ln P_0=-\frac{\Delta h}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0}\right)\Rightarrow P=P_0e^{-\frac{\Delta h}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0}\right)}.$$

$$\frac{n}{n_0}=\exp\left(\frac{c_l}{\Delta h}\left(T-T_1\right)\right)\Rightarrow n_g=n_0-n=n_0\left(1-e^{\frac{c_l}{\Delta h}\left(T-T_1\right)}\right)$$

$$V_g=n_g\frac{RT}{P}=n_0\left(1-e^{\frac{c_l}{\Delta h}\left(T-T_1\right)}\right)\frac{RT}{P_0e^{-\frac{\Delta h}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0}\right)}}$$

$$dV=\frac{dV}{dT}dT$$

$$\frac{dV}{dT}=\frac{d}{dT}\left(n_g\frac{RT}{P}\right)=\frac{R}{P^2}\left[\frac{dn_g}{dT}TP+n_gP-n_gT\frac{dP}{dT}\right]$$

$$\frac{dn_g}{dT}=\frac{d}{dT}n_0\left(1-e^{\frac{c_l}{\Delta h}\left(T-T_1\right)}\right)=-n_0\frac{c_l}{\Delta h}e^{\frac{c_l}{\Delta h}\left(T-T_1\right)}$$

$$\frac{dP}{dT}=\frac{d}{dT}P_0e^{-\frac{\Delta h}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0}\right)}=P_0\frac{\Delta h}{RT^2}e^{-\frac{\Delta h}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0}\right)}=\frac{\Delta h}{RT^2}P$$

$$dW=-P\frac{dV}{dT}dT=-P\frac{R}{P^2}\left[\frac{dn_g}{dT}TP+n_gP-n_gT\frac{dP}{dT}\right]dT\Rightarrow$$

$$dW=-\frac{R}{P}\left[-n_0\frac{c_l}{\Delta h}e^{\frac{c_l}{\Delta h}\left(T-T_1\right)}TP+n_0\left(1-e^{\frac{c_l}{\Delta h}\left(T-T_1\right)}\right)P-n_gTP\frac{\Delta h}{RT^2}\right]dT\Rightarrow$$

$$dW = n_0 R\left[\frac{c_l}{\Delta h}e^{\frac{c_l}{\Delta h}(T-T_1)}T - 1 + e^{\frac{c_l}{\Delta h}(T-T_1)} + \left(1 - e^{\frac{c_l}{\Delta h}(T-T_1)}\right)\frac{\Delta h}{RT}\right]dT \Rightarrow$$

$$\frac{W}{n_0 R} = \int_{T_1}^{T_b}\left[\frac{c_l}{\Delta h}e^{\frac{c_l}{\Delta h}(T-T_1)}T - 1 + e^{\frac{c_l}{\Delta h}(T-T_1)} + \left(1 - e^{\frac{c_l}{\Delta h}(T-T_1)}\right)\frac{\Delta h}{RT}\right]dT \Rightarrow$$

$$\frac{W}{n_0 R} = \frac{c_l}{\Delta h}\int_{T_1}^{T_b} e^{\frac{c_l}{\Delta h}(T-T_1)}TdT - \int_{T_1}^{T_b} dT + \int_{T_1}^{T_b} e^{\frac{c_l}{\Delta h}(T-T_1)}dT + \frac{\Delta h}{R}\int_{T_1}^{T_b}\frac{dT}{T} - \frac{\Delta h}{R}\int_{T_1}^{T_b} e^{\frac{c_l}{\Delta h}(T-T_1)}\frac{dT}{T} \Rightarrow$$

$$\frac{c_l}{\Delta h}\int_{T_1}^{T_b} e^{\frac{c_l}{\Delta h}(T-T_1)}TdT = \int_{T_1}^{T_b} e^{\frac{c_l}{\Delta h}(T-T_1)}Td\left(\frac{c_l}{\Delta h}T\right) = \int_{T_1}^{T_b} e^{\frac{c_l}{\Delta h}(T-T_1)}Td\left(\frac{c_l}{\Delta h}(T-T_1)\right) = \int_{T_1}^{T_b} Td\left(e^{\frac{c_l}{\Delta h}(T-T_1)}\right) =$$

$$\left[Te^{\frac{c_l}{\Delta h}(T-T_1)}\right]_{T_1}^{T_b} - \int_{T_1}^{T_b} e^{\frac{c_l}{\Delta h}(T-T_1)}dT = T_b e^{\frac{c_l}{\Delta h}(T_b-T_1)} - T_1 - \frac{\Delta h}{c_l}\int_{T_1}^{T_b} de^{\frac{c_l}{\Delta h}(T-T_1)} = T_b e^{\frac{c_l}{\Delta h}(T_b-T_1)} - T_1 - \frac{\Delta h}{c_l}\left(e^{\frac{c_l}{\Delta h}(T_b-T_1)} - 1\right)$$

$$\int_{T_1}^{T_b} dT = T_b - T_1$$

$$\int_{T_1}^{T_b} e^{\frac{c_l}{\Delta h}(T-T_1)}dT = \frac{\Delta h}{c_l}\left(e^{\frac{c_l}{\Delta h}(T_b-T_1)} - 1\right)$$

$$\frac{\Delta h}{R}\int_{T_1}^{T_b}\frac{dT}{T} = \frac{\Delta h}{R}\int_{T_1}^{T_b} d\ln T = \frac{\Delta h}{R}\left(\ln T_b - \ln T_1\right) = \frac{\Delta h}{R}\ln\frac{T_b}{T_1}$$

$$\int_{T_1}^{T_b} e^{\frac{c_l}{\Delta h}(T-T_1)}\frac{dT}{T} = \int_{T_1}^{T_b}\left(1 + \frac{c_l}{\Delta h}(T-T_1) + \frac{1}{2!}\left(\frac{c_l}{\Delta h}(T-T_1)\right)^2 + \frac{1}{3!}\left(\frac{c_l}{\Delta h}(T-T_1)\right)^3 + \ldots\right)\frac{dT}{T} =$$

$$\int_{T_1}^{T_b}\left(1 - \frac{c_l T_1}{\Delta h} + \frac{1}{2!}\left(\frac{c_l T_1}{\Delta h}\right)^2 - \frac{1}{3!}\left(\frac{c_l T_1}{\Delta h}\right)^3 + \ldots\right)\frac{dT}{T} + \int_{T_1}^{T_b}\left(\frac{c_l}{\Delta h} - \frac{2}{2!}\left(\frac{c_l}{\Delta h}\right)^2 + \frac{3}{3!}\left(\frac{c_l}{\Delta h}\right)^3 - \ldots\right)dT +$$

$$\int_{T_1}^{T_b}\left(\frac{1}{2!}\left(\frac{c_l}{\Delta h}\right)^2 - \frac{3}{3!}\left(\frac{c_l}{\Delta h}\right)^3 T_1 + \frac{6}{4!}\left(\frac{c_l}{\Delta h}\right)^4 T_1^2 - \ldots\right)TdT + \int_{T_1}^{T_b}\left(\frac{1}{3!}\left(\frac{c_l}{\Delta h}\right)^3 - \frac{4}{4!}\left(\frac{c_l}{\Delta h}\right)^4 T_1 + \frac{10}{5!}\left(\frac{c_l}{\Delta h}\right)^5 T_1^2 - \ldots\right)T^2 dT +$$

$$= \left(1 - \frac{c_l T_1}{\Delta h} + \frac{1}{2!}\left(\frac{c_l T_1}{\Delta h}\right)^2 - \frac{1}{3!}\left(\frac{c_l T_1}{\Delta h}\right)^3 + \ldots\right)\ln\frac{T_b}{T_1} + \left(\frac{c_l}{\Delta h} - \frac{2}{2!}\left(\frac{c_l}{\Delta h}\right)^2 + \frac{3}{3!}\left(\frac{c_l}{\Delta h}\right)^3 - \ldots\right)(T_b - T_1) +$$

$$+ \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2!}\left(\frac{c_l}{\Delta h}\right)^2 - \frac{3}{3!}\left(\frac{c_l}{\Delta h}\right)^3 T_1 + \frac{6}{4!}\left(\frac{c_l}{\Delta h}\right)^4 T_1^2 - \ldots\right)\left(T_b^2 - T_1^2\right) +$$

Αντικαθιστούμε όλα τα ολοκληρώματα και βρίσκουμε

$$\frac{W}{n_0 R} = T_b e^{\frac{c_l}{\Delta h}(T_b-T_1)} - T_1 - \frac{\Delta h}{c_l}\left(e^{\frac{c_l}{\Delta h}(T_b-T_1)} - 1\right) - (T_b - T_1) + \frac{\Delta h}{c_l}\left(e^{\frac{c_l}{\Delta h}(T_b-T_1)} - 1\right) + \frac{\Delta h}{R}\ln\frac{T_b}{T_1} -$$

$$-\frac{\Delta h}{R}\left[\left(1 - \frac{c_l T_1}{\Delta h} + \frac{1}{2!}\left(\frac{c_l T_1}{\Delta h}\right)^2 - \ldots\right)\ln\frac{T_b}{T_1} + \left(\frac{c_l}{\Delta h} - \frac{2}{2!}\left(\frac{c_l}{\Delta h}\right)^2 + \ldots\right)(T_b - T_1) + \ldots\right]$$

$$= T_b\left(e^{\frac{c_l}{\Delta h}(T_b-T_1)} - 1\right) + \frac{\Delta h}{R}\ln\frac{T_b}{T_1} - \frac{\Delta h}{R}\left(\left(1 - \frac{c_l T_1}{\Delta h} + \frac{1}{2!}\left(\frac{c_l T_1}{\Delta h}\right)^2 - \ldots\right)\ln\frac{T_b}{T_1} + \left(\frac{c_l}{\Delta h} - \frac{2}{2!}\left(\frac{c_l}{\Delta h}\right)^2 + \ldots\right)(T_b - T_1) + \ldots\right)$$

Η έκφραση με την οποία θα συγκριθεί αυτή είναι:

$\frac{W}{n_0 R} = \left(\exp\left(\frac{c_l}{\Delta h}\left(T_b - T_1\right)\right) - 1 \right) T_b$ η οποία συμπίπτει με τον πρώτο όρο του έργου σε αντιστρεπτή διεργασία. Ο επόμενος πιο σημαντικός όρος είναι

$-\frac{\Delta h}{R}\left(-\frac{c_l T_1}{\Delta h}\right)\ln\frac{T_b}{T_1}$ ο οποίος είναι επίσης αρνητικός. Συνεπώς, στην αντιστρεπτή διεργασία το έργο που δέχεται το σύστημα είναι πιο αρνητικό απ' ό,τι στη μη αντιστρεπτή διεργασία, δηλαδή κατά την αντιστρεπτή διεργασία προσφέρει πιο πολύ έργο στο περιβάλλον.

6/6/2006