

Φυσικοχημεία Ι – Ασκήσεις λυμένες – Άνοιξη 2024

Άσκηση 1. Να κάνετε τις πράξεις: α) $3 \text{ kg} \times 10 \text{ m s}^{-2} \times 0.5 \text{ m}$, β) $1.2 \text{ g cm}^{-3} \times 10 \text{ m s}^{-2} \times 20 \text{ cm}$, γ) $10^{-3}/10^{4+6}$, δ) $3 \text{ m} + 4 \text{ Pa}$, ε) $1/273 - 1/274$

$$\alpha) 3 \text{ kg} \times 10 \text{ m s}^{-2} \times 0.5 \text{ m} = 15 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} = 15 \text{ J}$$

$$\beta) 1.2 \text{ g cm}^{-3} \times 10 \text{ m s}^{-2} \times 20 \text{ cm} = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ kg} (10^{-2} \text{ m})^{-3} \times 10 \text{ m s}^{-2} \times 20 \cdot 10^{-2} \text{ m} = 24 \times 10^{-3+6+1-2} = 2400$$

$$\gamma) 10^{-3}/10^{4+6} = 10^{-3-4+6} = 10^{-1} = 0.1$$

δ) $3 \text{ m} + 4 \text{ Pa}$ δεν μπορεί να γίνει η πρόσθεση

$$\epsilon) 1/273 - 1/274 = \frac{1}{273} - \frac{1}{274} = \frac{274-273}{273 \times 274} = \frac{1}{74802} = 1.337 \times 10^{-5}$$

Άσκηση 2. Να υπολογίσετε την πρώτη παράγωγο ως προς x των ακόλουθων συναρτήσεων: α) $4x^2 - 5ax^4$, β) $(2x+4)(3x^2-1)$, γ) $e^{-4x} + 25/x$.

$$\alpha) f(x) = 4x^2 - 5ax^4 \Rightarrow f'(x) = 4 \cdot 2x - 5a \cdot 4x^3 = 8x - 20ax^3$$

$$\beta) f(x) = (2x + 4)(3x^2 - 1) \Rightarrow$$

$$f'(x) = 2(3x^2 - 1) + (2x + 4)6x = 6x^2 - 2 + 12x^2 + 24x = 18x^2 + 24x - 2$$

$$\gamma) f(x) = e^{-4x} + \frac{25}{x} \Rightarrow f'(x) = e^{-4x}(-4) - \frac{25}{x^2} = -4e^{-4x} - \frac{25}{x^2}$$

Άσκηση 3. Μια μπαταρία αυτοκινήτου φορτίζεται με τάση 14 V και ένταση ρεύματος 5 A επί 2 ώρες. Ποια είναι η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας της μπαταρίας, αν θεωρήσουμε ότι έχει αδιαβατικά τοιχώματα;

$$\text{Στην μπαταρία προσφέρεται ηλεκτρικό έργο } W_{\eta\lambda} = VIt = 14 \text{ V} \times 5 \text{ A} \times 2 \times 3600 \text{ s} = 504000 \text{ J}$$

Η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας της μπαταρίας υπολογίζεται από τον πρώτο νόμο της Θερμοδυναμικής: $\Delta U = W + q = 504000 \text{ J} + 0 \text{ J} = 5.04 \times 10^5 \text{ J}$

Άσκηση 4. Να υπολογίσετε το έργο που προσλαμβάνει αέριο ήλιο 5 mol αρχικού όγκου 0.2 m^3 και θερμοκρασίας 300 K κατά την αντιστρεπτή ισόθερμη συμπίεση μέχρι όγκο 0.02 m^3 .

Το έργο υπολογίζεται από ολοκλήρωση της σχέσεως $dW = -P_{\text{εξωτερική}} dV$. Εφόσον η διεργασία είναι αντιστρεπτή εξισώνουμε την εξωτερική πίεση με την πίεση του αερίου η οποία υπολογίζεται από την καταστατική εξίσωση ιδανικών αερίων $P = \frac{nRT}{V}$. Έτσι έχουμε:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} dW = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT(\ln V_2 - \ln V_1) = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Άσκηση 5. Να υπολογίσετε την μεταβολή του όγκου 1 dm³ σιδήρου κατά την θέρμανσή του από 280 K σε 310 K. Δίνεται ο συντελεστή διαστολής 11.8×10⁻⁶ K⁻¹.

Ο ορισμός του συντελεστή διαστολής είναι $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \alpha V$

Αν θεωρήσουμε ότι ο όγκος είναι συνάρτηση των μεταβλητών T και P , δηλ. $V = V(T, P)$, τότε $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP = \alpha V dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$. Εφόσον δεν προσδιορίζεται κάτι για την πίεση είναι λογικό να υποθέσουμε ότι παραμένει σταθερή, $dP = 0$.

Συνεπώς $dV = \alpha V dT \Rightarrow \frac{dV}{V} = \alpha dT$. Αν ολοκληρώσουμε την τελευταία σχέση βρίσκουμε:

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \int_{T_1}^{T_2} \alpha dT \Rightarrow \ln V_2 - \ln V_1 = \alpha(T_2 - T_1) \Rightarrow \frac{e^{\ln V_2}}{e^{\ln V_1}} = e^{\alpha(T_2 - T_1)} \Rightarrow V_2 = V_1 e^{\alpha(T_2 - T_1)}$$

Κάνουμε αντικατάσταση των τιμών και έχουμε:

$$V_2 = 1 \text{ dm}^3 \times e^{11.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} (310 \text{ K} - 280 \text{ K})} = 1 \text{ dm}^3 \times e^{11.8 \times 10^{-6} \times 30} = 1 \text{ dm}^3 \times e^{0.000354} = 1.000354 \text{ dm}^3$$

Άσκηση 6. Σε ένα ποτήρι θερμοκρασίας 25 °C που έχει θερμοχωρητικότητα 100 J K⁻¹ προσθέτουμε νερό θερμοκρασίας 10 °C που έχει θερμοχωρητικότητα 400 J K⁻¹. Να προσδιορίσετε την θερμοκρασία του σύνθετου συστήματος μετά την αποκατάσταση της θερμικής ισορροπίας. Η διεργασία γίνεται υπό ατμοσφαιρική πίεση.

Το σύνθετο σύστημα που αποτελείται από τα δύο απλά συστήματα, το ποτήρι (π) και το νερό (ν), είναι θερμικά μονωμένο από το περιβάλλον, υπό σταθερή πίεση. Άρα η ολική ενθαλπία του παραμένει σταθερή, αν και η ενθαλπία του κάθε σώματος θα μεταβληθεί.

Εκφράζουμε την ενθαλπία του κάθε σώματος ως συνάρτηση θερμοκρασίας και πίεσεως, $H = H(T, P)$, οπότε $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP$. Υπό σταθερή πίεση $dP = 0$, άρα $dH = C_P dT$. Η θερμοκρασία του κάθε σώματος θα μεταβληθεί και μετά την αποκατάσταση της θερμικής ισορροπίας θα έχει ίδια τιμή T_3 και για τα δύο. οπότε $\Delta H_\pi = \int_{T_1}^{T_3} dH_\pi = \int_{T_1}^{T_3} C_{P\pi} dT = C_{P\pi}(T_3 - T_1)$ και αντίστοιχα $\Delta H_\nu = \int_{T_2}^{T_3} dH_\nu = \int_{T_2}^{T_3} C_{P\nu} dT = C_{P\nu}(T_3 - T_2)$. Άθροισμα των δύο μεταβολών είναι μηδέν, δηλ. $0 = \Delta H = \Delta H_\pi + \Delta H_\nu = C_{P\pi}(T_3 - T_1) + C_{P\nu}(T_3 - T_2) \Rightarrow$

$$T_3 = \frac{C_{P\pi}T_1 + C_{P\nu}T_2}{C_{P\pi} + C_{P\nu}} \Rightarrow T_3 = \frac{100 \text{ J K}^{-1} \times (25 + 273) \text{ K} + 400 \text{ J K}^{-1} \times (10 + 273) \text{ K}}{100 \text{ J K}^{-1} + 400 \text{ J K}^{-1}} = 286 \text{ K, δηλ. } 13 \text{ }^\circ\text{C.}$$

Άσκηση 7. 3 mol αζώτου θερμοκρασίας 400 K και πίεσεως 3 bar υφίσταται τις ακόλουθες διαδοχικές διεργασίες. α) Ισόθερμη συμπίεση μέχρι 5 bar. β) αντιστρεπτή αδιαβατική εκτόνωση μέχρι πίεση 1 bar. γ) ισόχωρη θέρμανση μέχρι θερμοκρασία 400 K. Να υπολογίσετε την ολική μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας του αερίου.

Το αέριο άζωτο είναι ιδανικό αέριο. Άρα η εσωτερική του ενέργεια είναι μόνο συνάρτηση της θερμοκρασίας. Εφόσον η τελική κατάσταση του συστήματος έχει την ίδια θερμοκρασία με την αρχική κατάσταση, θα έχει και την ίδια τιμή εσωτερικής ενέργειας.

Άσκηση 8. Να υπολογίσετε την απόδοση θερμικής μηχανής που λειτουργεί με κύκλο Carnot μεταξύ των θερμοκρασιών 200 °C και 50 °C.

$$\eta = \frac{-W}{q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{(200 + 273) - (50 + 273)}{200 + 273} = 0.317$$

Άσκηση 9. Να υπολογίσετε την πίεση ενός συστήματος το οποίο έχει ως θεμελιώδη εξίσωση την $U = n S / V$.

Από την γενική έκφραση της θεμελιώδους εξίσωσης της εσωτερικής ενέργειας $dU = TdS - PdV$ συμπεραίνουμε ότι $P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = \frac{nS}{V^2}$.

Άσκηση 10. Η εξίσωση $V = \pi r^2 h/3$ παρέχει τον όγκο ενός κώνου με ακτίνα βάσεως r και ύψος h . Να υπολογίσετε τις μερικές παραγώγους του V ως προς r και h , του r ως προς V και h και του h ως προς V και r και να επαληθεύσετε την σχέση μερικών παραγώγων με κυκλική εναλλαγή τριών μεταβλητών.

Η σχέση αλλαγής μεταβλητών είναι $\left(\frac{\partial h}{\partial r}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)_h}{\left(\frac{\partial V}{\partial h}\right)_r}$ ή

Η συνάρτηση είναι $V = \pi r^2 h \Leftrightarrow h = \frac{V}{\pi r^2} \Leftrightarrow r = \left(\frac{V}{\pi h}\right)^{\frac{1}{2}}$ και οι παράγωγοι που θα την επαληθεύσουν έχουν τις εξής εκφράσεις:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial r}\right)_V = -\frac{2V}{\pi r^3}, \left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)_h = 2\pi r h, \left(\frac{\partial V}{\partial h}\right)_r = \pi r^2 \text{ οι οποίες επαληθεύουν την}$$

$$-\frac{2V}{\pi r^3} = -\frac{2\pi r h}{\pi r^2} \text{ ή } -\frac{2\pi r^2 h}{\pi r^3} = -\frac{2\pi r h}{\pi r^2} \text{ που ισχύει.}$$

Άσκηση 11. Δίνεται η θεμελιώδης εξίσωση ενός θερμοδυναμικού συστήματος ενός συστατικού $U = A (S - n s_0)^4 / (n V^2)$, όπου A κατάλληλη σταθερά και s_0 η πρότυπη γραμμομοριακή εντροπία. Να υπολογίσετε την πίεση, την θερμοκρασία και την θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο του συστήματος.

$$U = A \frac{(S - n s_0)^4}{n V^2}$$

Από την θεμελιώδη εξίσωση της εσωτερικής ενέργειας σε διαφορική μορφή $dU = TdS - PdV$ και την σύγκρισή της με την γενική σχέση $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$ γνωρίζουμε ότι

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \text{ και } P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S. \text{ Συνεπώς } T = 4A \frac{(S - n s_0)^3}{n V^2} \text{ και } P = 2A \frac{(S - n s_0)^4}{n V^3}.$$

Για την θερμοχωρητικότητα γνωρίζουμε την σχέση $C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$. Όμως $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V}$ όπου

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = 12A \frac{(S - ns_0)^2}{nV^2}$$

$$\text{Άρα } C_V = \frac{T}{\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V} = \frac{4A \frac{(S - ns_0)^3}{nV^2}}{12A \frac{(S - ns_0)^2}{nV^2}} = \frac{S - ns_0}{3}$$

Άσκηση 12. Να αποδείξετε την σχέση $C_P - C_V = VT\alpha^2/k_T$.

Ξεκινούμε με την σχέση μεταξύ θερμοχωρητικοτήτων και ρυθμών μεταβολής της εντροπίας με την θερμοκρασία: $C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$ και $C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$. Έτσι έχουμε: $C_P - C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P - T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$.

Χρησιμοποιούμε τώρα την αλλαγή των 4 μεταβλητών $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

Χρειαζόμαστε μια σχέση Maxwell για να απαλείψουμε την παράγωγο της εντροπίας που θα μας την δώσει η διαφορική μορφή της θεμελιώδους εξίσωσης της ενέργειας Helmholtz:

$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$. Χρησιμοποιούμε επίσης την κυκλική εναλλαγή των τριών μεταβλητών και τους

ορισμούς των συντελεστών διαστολής και συμπίεστότητας: $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}$, $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

$\Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \alpha V$ και $k_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -k_T V$. Προχωρούμε σε αντικαταστάσεις:

$$C_P - C_V = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right] = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P =$$

$$= - \frac{T(\alpha V)^2}{-k_T V} = \frac{VT\alpha^2}{k_T}$$

Άσκηση 13. Αν ένα σύστημα ακολουθεί την καταστατική εξίσωση $PV = nRT$, να αποδείξετε ότι η μερική παράγωγος της ενθαλπίας ως προς όγκο με σταθερή θερμοκρασία είναι μηδέν, δηλ. ότι η ενθαλπία δεν εξαρτάται από τον όγκο, αλλά μόνο από την θερμοκρασία.

Αν θεωρήσουμε ότι ενθαλπία είναι συνάρτηση θερμοκρασίας και όγκου, το διαφορικό της γράφεται $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_T dV$. Η θεμελιώδης εξίσωση για την ενθαλπία είναι

$dH = TdS + VdP$. Χρειάζεται να την εκφράσουμε στις μεταβλητές T και V . Για αυτό τον λόγο εκφράζουμε τα διαφορικά dS και dP συναρτήσει των T και V .

$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$ και $dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV$ και τα αντικαθιστούμε:

$$dH = TdS + VdP = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \right] + V \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV \right] =$$

$= \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + V \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right] dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T + V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \right] dV$. Συγκρίνοντας με την πρώτη σχέση καταλήγουμε ότι $\left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T + V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$. Στην ίδια σχέση μπορούμε να καταλήξουμε πιο συνοπτικά, αλλά λιγότερο αυστηρά «διαιρώντας» την θεμελιώδη εξίσωση με dV υπό σταθερή θερμοκρασία. Εφαρμόζοντας την διαδικασία μόνο στα διαφορικά, δηλ. τα dS και dP , προκύπτει η προηγούμενη σχέση.

Η παράγωγος $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$ μπορεί να υπολογισθεί από την καταστατική εξίσωση, αλλά όχι η $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$. Για την δεύτερη πρέπει να βρούμε μια σχέση Maxwell και συγκεκριμένα αυτή που προκύπτει από την εφαρμογή του κριτηρίου Euler στην θεμελιώδη εξίσωση της ενέργειας Helmholtz:

$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$. Έτσι έχουμε: $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\frac{nRT}{V^2}$ και $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V}$ και με αντικατάσταση:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_T = T \frac{nR}{V} + V \left(-\frac{nRT}{V^2} \right) = 0$$

Άσκηση 14. Να βρεθεί το χημικό δυναμικό συστήματος το οποίο περιγράφεται από την θεμελιώδη εξίσωση: $U = A (S - n s_0)^4 / (n V^2)$, όπου A κατάλληλη σταθερά και s_0 η πρότυπη γραμμομοριακή εντροπία.

Η θεμελιώδης εξίσωση για την εσωτερική ενέργεια ανοιχτού συστήματος ενός συστατικού σε διαφορική μορφή είναι $dU = TdS - PdV + \mu dn$, οπότε

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S,V} = \frac{4A(S - ns_0)^3 (-s_0)nV^2 - A(S - ns_0)^4 V^2}{(nV^2)^2} = -\frac{A(S - ns_0)^3 (S + 3ns_0)}{n^2 V^2}$$