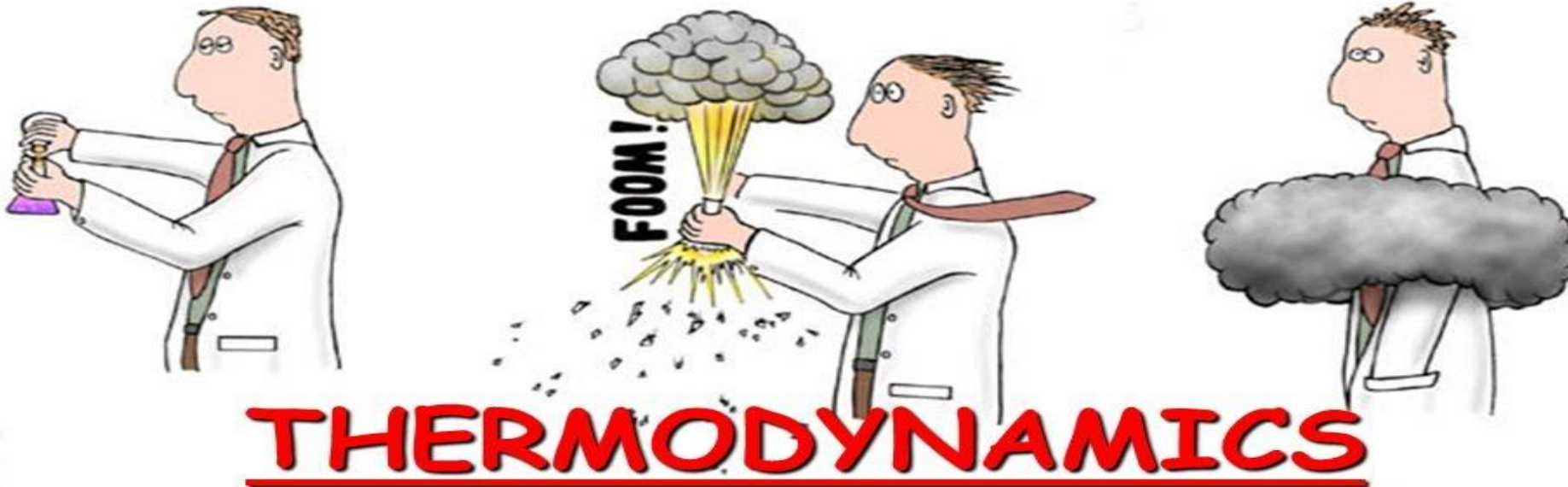


ΦΡΟΝΤΙΣΤΗΡΙΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ Ι



ΠΑΤΡΑ 21/12/2023

ΑΣΚΗΣΗ 1

A) 1 mol ιδανικού αερίου υφίσταται την εκτόνωση Joule-Thompson από 100 atm σε 77 atm. Η αρχική θερμοκρασία είναι 300K. Να υπολογιστούν οι θερμοδυναμικές ποσότητες ΔH , ΔV , ΔT , ΔU , ΔS , ΔG , ΔA , q και w για τη διεργασία αυτή και ο συντελεστής Joule-Thompson μ_{J-T} .

B) Εάν το αέριο είναι πραγματικό με καταστατική εξίσωση $P(v - b) = RT$, ($b = 0.10 \text{ L mol}^{-1}$) και θερμοχωρητικότητα $c_V = 3 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ να υπολογιστούν ο συντελεστής μ_{J-T} και οι ποσότητες ΔH , ΔV , ΔT , ΔU , q , w όταν το αέριο υφίσταται τη διεργασία J-T με αρχική θερμοκρασία 300 K.

ΑΣΚΗΣΗ 1

Η διεργασία **Joule – Thomson** είναι μια αδιαβατική εκτόνωση υπό σταθερή ενθαλπία:

$$\begin{cases} q = 0 \\ \Delta H = 0 \end{cases}$$

A)

$$\mu_{J-T} = -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T$$

Ιδανικό αέριο: $H = H(T) \Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = 0$

$$\mu_{J-T} = 0$$

Εξ ορισμού:

$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = 0 \Rightarrow \Delta T = 0$$

Ιδανικό αέριο: $\Delta U = n c_v \Delta T = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$

ΑΣΚΗΣΗ 1

A)

Από τον 1^ο νόμο της Θερμοδυναμικής ισχύει: $\Delta U = \overset{0}{Q} + W \Rightarrow W = 0$

$\Delta U = 0$
↓
 $W = 0$

Καταστατική εξίσωση:

$$\left. \begin{array}{l} P_1 V_1 = nRT_1 \\ P_2 V_2 = nRT_2 \end{array} \right\} \begin{array}{l} n = 1 \text{ mol} \\ T_1 = T_2 = 300 \text{ K} \\ (\Delta T = 0) \end{array} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} V_1 = \frac{RT}{P_1} \\ V_2 = \frac{RT}{P_2} \end{array} \right.$$

$$\Delta V = RT \left(\frac{1}{P_2} - \frac{1}{P_1} \right) = 0.082 \frac{\text{atm} * \text{L}}{\text{K}} * 300 \text{ K} * \left(\frac{1}{77} - \frac{1}{100} \right) \frac{1}{\text{atm}} \Rightarrow \Delta V = 0.073 \text{ L}$$

$$1 \text{ atm} * \text{L} = 24.2 \text{ cal}$$

0 αφού $T_1 = T_2$

Ιδανικό αέριο: $\Delta S = n c_p \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - nR \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \Rightarrow \Delta S = -1 \text{ mol} * 0.082 \frac{\text{atm} * \text{L}}{\text{mol} * \text{K}} * \ln \left(\frac{77}{100} \right) * 24.2 \frac{\text{cal}}{\text{atm} * \text{L}} \Rightarrow \Delta S = 0.52 \frac{\text{cal}}{\text{K}}$

$$G = H - TS \Rightarrow \Delta G = \overset{0}{\Delta H} - T \Delta S - \overset{0}{S \Delta T} \Rightarrow \Delta G = -T \Delta S$$

$$A = U - TS \Rightarrow \Delta A = \overset{0}{\Delta U} - T \Delta S - \overset{0}{S \Delta T} \Rightarrow \Delta A = -T \Delta S$$

$$\Delta G = \Delta A = -T \Delta S = -300 \text{ K} * 0.52 \frac{\text{cal}}{\text{K}} \Rightarrow \Delta G = -156 \text{ cal}$$

ΑΣΚΗΣΗ 1

B)

Καταστατική εξίσωση πραγματικού αερίου: $P(v - b) = RT \Rightarrow$
$$\begin{cases} P = \frac{RT}{v - b} \\ v = \frac{RT}{P} + b \quad (1) \end{cases}$$

Η διεργασία $J - T$ είναι μια αδιαβατική εκτόνωση υπό σταθερή ενθαλπία:

$$q = 0$$

$$\Delta H = 0$$

$$\mu_{J-T} = -\frac{1}{c_p} \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T$$
$$\left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P + v$$
$$\mu_{J-T} = -\frac{1}{c_p} \left[-T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P + v \right] \quad (2)$$

$$(1): v = \frac{RT}{P} + b \Rightarrow \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P} \quad (3)$$

$$(1), (2), (3) \Rightarrow \mu_{J-T} = -\frac{1}{c_p} \left[-\frac{RT}{P} + \frac{RT}{P} + b \right] \Rightarrow \mu_{J-T} = -\frac{b}{c_p} \quad (4)$$

ΑΣΚΗΣΗ 1

B) $c_p = R + c_V = 0.082 \frac{\text{atm} * \text{L}}{\text{mol} * \text{K}} * 24.2 \frac{\text{cal}}{\text{atm} * \text{L}} + 3 \frac{\text{cal}}{\text{mol} * \text{K}} = 5 \frac{\text{cal}}{\text{mol} * \text{K}} \Rightarrow c_p = 0.2 \frac{\text{atm} * \text{L}}{\text{mol} * \text{K}}$

(1), (2), (3) $\Rightarrow \mu_{J-T} = -\frac{0.1 \text{L mol}^{-1}}{0.2 \frac{\text{atm} * \text{L}}{\text{mol} * \text{K}}} \Rightarrow \mu_{J-T} = -0.5 \frac{\text{K}}{\text{atm}}$ $\Delta T = \mu_{J-T} * \Delta P = -0.5 \frac{\text{K}}{\text{atm}} * (77 - 100) \text{atm} = 11.5 \text{K}$

$U = U(T, V) \Rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$ (4) $dU = C_V dT \Rightarrow \Delta U = n c_V \Delta T = 34.5 \text{ cal}$

$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = T \frac{R}{v-b} - \frac{RT}{v-b} = 0$ (5)

Από τον 1^ο νόμο της Θερμοδυναμικής ισχύει: $\Delta U = \overset{0}{Q} + W \Rightarrow W = 34.5 \text{ cal}$

Από την καταστατική εξίσωση:

$v_2 = \frac{RT_2}{P_2} + b$

$v_1 = \frac{RT_1}{P_1} + b$

$\Delta V = 0.085 \text{ L}$ για 1 mol αερίου

Παράρτημα

$$H = U + PV \Rightarrow dH = dU + PdV + VdP$$

$$dU = TdS - PdV$$

$$dH = TdS - PdV + PdV + VdP \Rightarrow dH = TdS + VdP$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$



$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V\left(\frac{\partial P}{\partial P}\right)_T \Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V$$

ΑΣΚΗΣΗ 2

Η θερμότητα εξάτμισης του νερού είναι $560 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1}$. Υπολογίστε την τάση ατμών του νερού στους 40°C .

ΑΣΚΗΣΗ 2

Η θερμότητα εξάτμισης του νερού είναι $560 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1}$. Υπολογίστε την τάση ατμών του νερού στους 40°C .

Εξίσωση Clausius-Clapeyron:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T\Delta v} \quad (1)$$

L : Λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης ή ενθαλπία εξαερώσεως

Όταν η μία από τις δύο φάσεις είναι αέρια, δηλαδή έχουμε υγρό-αέριο ή στερεό-αέριο έχουμε:

$$\Delta v \approx v_g \quad (2)$$

Έστω ότι το αέριο είναι ιδανικό:

$$v_g = \frac{RT}{p} \quad (3)$$

$$(1), (2), (3) \Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{Lp}{RT^2} \Rightarrow \frac{dp}{p} = \frac{L}{RT^2} dT \Rightarrow$$

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{L}{RT^2}$$

$$\left. \begin{array}{l} L = 560 \frac{\text{cal}}{\text{g}} \\ M_{r_{\text{H}_2\text{O}}} = 18 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \end{array} \right\}$$

$$L = 560 \frac{\text{cal}}{\text{g}} * 18 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 10080 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

ΑΣΚΗΣΗ 2

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{L}{RT^2} \Rightarrow \int_{p_1}^{p_2} d \ln p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{L}{RT^2} dT \Rightarrow$$

$$\ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) = -\frac{L}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = -\frac{10080 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}}{0.082 \frac{\text{atm} * \text{L}}{\text{mol} * \text{K}} * 24.2 \frac{\text{cal}}{\text{atm} * \text{L}}} \left(\frac{1}{313\text{K}} - \frac{1}{373\text{K}} \right) \Rightarrow P_2 = 0.074 \text{atm}$$

(για $T_1=373\text{K}$ έχω $p_1=1\text{atm}$)

ΑΣΚΗΣΗ 3

Από τα δεδομένα του παρακάτω πίνακα που αφορούν το freon-11, υπολογίστε τη λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης του στους 32.78 °C.

Υπόδειξη: Θέστε $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta p}{\Delta T}$ και θεωρείστε ότι για το μικρό θερμοκρασιακό διάστημα η τάση ατμών είναι γραμμική ως προς T.

| T, °C | Τάση ατμών 10 ³ ·p, Pa | v(g), m ³ kg ⁻¹ | v(l), m ³ kg ⁻¹ |
|-------|--------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 32.22 | 135048 | 0.1304 | 0.0007 |
| 32.78 | 137551 | 0.1282 | 0.0007 |
| 33.33 | 140089 | 0.1260 | 0.0007 |

ΑΣΚΗΣΗ 3

Για μετασχηματισμό $(l) \rightarrow (g)$ η εξίσωση Clausius-Clapeyron είναι:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T\Delta v} \Rightarrow L = (T\Delta v) \frac{dp}{dT} \quad (1)$$

Από τον πίνακα για $T = 32.78^\circ\text{C}$ (305.78K) προκύπτει: $\Delta v = v_g - v_l = (0.1282 - 0.0007) \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \Rightarrow \Delta v = 0.1275 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$ (2)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{(140089 - 135048) 10^{-3} \text{Pa}}{(33.33 - 32.22)\text{K}} \Rightarrow \frac{dp}{dT} = 4.541 \frac{\text{Pa}}{\text{K}} \quad (3)$$

$$L = 305.78\text{K} * 0.1275 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} * 4.541 \frac{\text{Pa}}{\text{K}} \Rightarrow L = 177.040 \frac{\text{J}}{\text{kg}}$$