

1^η Άσκηση

Η διάσπαση του $N_2O_5(g)$ περιγράφεται από τον ακόλουθο μηχανισμό:

| | | |
|---|--|-----|
| $N_2O_5 \rightleftharpoons NO_2 + NO_3$ | με σταθερές ταχύτητας k_1 και k_{-1} | (1) |
| $NO_2 + NO_3 \rightarrow NO_2 + O_2 + NO$ | με σταθερά ταχύτητας k_2 | (2) |
| $NO + N_2O_5 \rightarrow 3NO_2$ | με σταθερά ταχύτητας k_3 | (3) |

(α) Με εφαρμογή της προσέγγισης της σταθερής κατάστασης για τα NO_3 και NO να βρεθεί η εξίσωση της ταχύτητας διάσπασης του N_2O_5 .

(β) Να βρεθεί η εξίσωση της ταχύτητας διάσπασης του N_2O_5 αν η πρώτη αντίδραση δεν αποτελεί αντίδραση ισορροπίας.

Απάντηση

α) Η εξίσωση της ταχύτητας διάσπασης του N_2O_5 είναι:

$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = -k_1[N_2O_5] + k_{-1}[NO_2][NO_3] - k_3[NO][N_2O_5]$$

Δεδομένου ότι η αντίδραση (1) είναι αμφίδρομη, έχουμε:

$$\frac{[NO_2][NO_3]}{[N_2O_5]} = K = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (1)$$

Με εφαρμογή της προσέγγισης της σταθερής κατάστασης για τα NO_3 και NO αντίστοιχα, και τη σχέση (1) καταλήγουμε στις ακόλουθες εξισώσεις:

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = k_1[N_2O_5] - k_{-1}[NO_2][NO_3] - k_2[NO_2][NO_3] \approx 0 \Leftrightarrow$$

$$[NO_2][NO_3] = \frac{k_1[N_2O_5]}{(k_{-1} + k_2)} = K[N_2O_5] \quad (2)$$

$$\frac{d[NO]}{dt} = k_2[NO_2][NO_3] - k_3[NO][N_2O_5] \approx 0 \Leftrightarrow$$

$$[NO] = \frac{k_2[NO_2][NO_3]}{k_3[N_2O_5]} = \frac{k_2}{k_3} K \quad (3)$$

Με τη βοήθεια της σχέσεων (2) και (3), η εξίσωση της ταχύτητας διάσπασης του N_2O_5 γίνεται:

$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = -k_1[N_2O_5] + k_{-1}[NO_2][NO_3] - k_3[NO][N_2O_5] \Leftrightarrow$$

$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = -k_1[N_2O_5] + k_{-1}K[N_2O_5] - k_3 \frac{k_2}{k_3} K[N_2O_5] \Leftrightarrow$$

$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = (-k_1 + k_{-1}K - k_2K)[N_2O_5] \Leftrightarrow$$

$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = (-k_1 + (k_{-1} - k_2)K)[N_2O_5]$$

β) Αν η πρώτη αντίδραση δεν αποτελεί αντίδραση ισορροπίας, η εξίσωση της ταχύτητας διάσπασης του N_2O_5 είναι:

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = -k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - k_3[\text{NO}][\text{N}_2\text{O}_5]$$

Με εφαρμογή της προσέγγισης της σταθερής κατάστασης για τα NO_3 και NO αντίστοιχα, καταλήγουμε στις ακόλουθες εξισώσεις:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{NO}_3]}{dt} &= k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3] \approx 0 \Leftrightarrow \\ [\text{NO}_2][\text{NO}_3] &= \frac{k_1[\text{N}_2\text{O}_5]}{k_2} \end{aligned} \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_3[\text{NO}][\text{N}_2\text{O}_5] \approx 0 \Leftrightarrow$$

$$[\text{NO}] = \frac{k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3]}{k_3[\text{N}_2\text{O}_5]} \Leftrightarrow [\text{λόγω της (1)}]$$

$$[\text{NO}] = \frac{k_2 k_1 [\text{N}_2\text{O}_5]}{k_3 k_2 [\text{N}_2\text{O}_5]} = \frac{k_1}{k_3} \quad (2)$$

Με τη βοήθεια των σχέσεων (1) και (2), η εξίσωση της ταχύτητας διάσπασης του N_2O_5 γίνεται:

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = -k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - k_3 \frac{k_1}{k_3} [\text{N}_2\text{O}_5] \Leftrightarrow$$

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = -2k_1[\text{N}_2\text{O}_5]$$

2^η Άσκηση

Για την αντίδραση $2A + B \rightarrow 2\Gamma$ προτείνονται οι παρακάτω μηχανισμοί:

| | | |
|--|--|--------------|
| $2A + B \rightarrow 2\Gamma$ | με σταθερά ταχύτητας, k | Μηχανισμός 1 |
| $2A \rightleftharpoons A_2$ $A_2 + B \rightarrow 2\Gamma$ | με σταθερά ισορροπίας, $K = k_1/k_{-1}$ με σταθερά ταχύτητας, k | Μηχανισμός 2 |
| $2A \rightleftharpoons A_2$ $A_2 + B \rightarrow 2\Gamma$ | με σταθερά ισορροπίας, $K = k_2/k_{-2}$ με σταθερά ταχύτητας, k | Μηχανισμός 3 |

Ποιος από τους τρεις αυτούς μηχανισμούς προβλέπει αντίδραση τρίτης τάξεως;

Υπόδειξη: Χρησιμοποιείστε όπου είναι αναγκαίο τη μέθοδο της σταθερής κατάστασης.

Απάντηση

Η ταχύτητα σχηματισμού του προϊόντος Γ , για το μηχανισμό 1, δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{d[\Gamma]}{dt} = 2k[A]^2[B] \quad (1)$$

Δηλαδή, ο μηχανισμός 1 προβλέπει αντίδραση δευτέρας τάξεως ως προς το συστατικό A, πρώτης τάξεως ως προς το συστατικό B και συνολικά τρίτης τάξεως.

Η ταχύτητα σχηματισμού του προϊόντος Γ , για το μηχανισμό 2, δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{d[\Gamma]}{dt} = 2k[A_2][B] \quad (2)$$

Αν λάβουμε υπόψη ότι η σταθερά χημικής ισορροπίας $K (=k_1/k_{-1})$ για το πρώτο στάδιο του μηχανισμού 2 δίνεται από τη σχέση:

$$K = \frac{[A_2]}{[A]^2} \quad (3)$$

τότε: $[A_2] = K[A]^2 \quad (4)$

Με αντικατάσταση της Εξ. (4) στην Εξ. (2) λαμβάνουμε:

$$\frac{d[\Gamma]}{dt} = 2kK[A]^2[B] \quad (5)$$

Δηλαδή, ο μηχανισμός 2 προβλέπει αντίδραση δευτέρας τάξεως ως προς το συστατικό A, πρώτης τάξεως ως προς το συστατικό B και συνολικά τρίτης τάξεως.

Η ταχύτητα σχηματισμού του προϊόντος Γ , για το μηχανισμό 3, δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{d[\Gamma]}{dt} = 2k[A_2][B] \quad (6)$$

Εφαρμογή της μεθόδου της σταθερής κατάστασης για το ενδιάμεσο A_2 του μηχανισμού 3, δίνει:

$$\frac{d[A_2]}{dt} = k_2[A]^2 - k_{-2}[A_2] - k[A_2][B] = 0 \quad (7)$$

Λύνουμε την Εξ. (7) ως προς $[A_2]$ και την τελευταία αντικαθιστούμε στην Εξ. (6) οπότε λαμβάνουμε:

$$\frac{d[\Gamma]}{dt} = \frac{2k_2K[A]^2[B]}{k_{-2} + k[B]} \quad (8)$$

Όταν $k_{-2} \gg k[B]$, ο **τρίτος μηχανισμός** προβλέπει επίσης αντίδραση τρίτης τάξεως.

3^η Άσκηση

Υπολογίστε με βάση τη θεωρία του ενεργοποιημένου συμπλόκου τη σταθερά ταχύτητας στους 500 K για την αντίδραση $\text{H} + \text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}$. Εκφράστε τη σταθερά ταχύτητας σε μονάδες $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Δίνονται: i) Η αντίδραση γίνεται στην αέρια φάση, ii) Θεωρείστε ότι τα άθροισμα καταστάσεων ηλεκτρονικής κίνησης και δονητικής κίνησης για το HBr είναι ίσα με τη μονάδα. iii) Η μηδενικής στάθμης εσωτερική ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης, $\Delta E_0 = 8,3 \times 10^{-21} \text{ J}$. iv) Οι διαμοριακές αποστάσεις των H-H και H-Br είναι 0,15 nm και 0,142 nm, αντίστοιχα. v) Θεωρείστε ότι για το ενεργοποιημένο σύμπλοκο το άθροισμα καταστάσεων μεταφορικής κίνησης είναι ίσο με $1,58 \cdot 10^{33} \text{ m}^{-3}$, το άθροισμα καταστάσεων περιστροφής ίσο με 214,3 και το άθροισμα καταστάσεων δόνησης ίσο με 1,864.

Απάντηση

Η σταθερά ταχύτητας δίνεται από τη σχέση:

$$k = \frac{\kappa_b T}{h} e^{-\Delta E_0^* / \kappa_b T} \frac{q_{\text{HHBr}}}{q_{\text{H}} q_{\text{HBr}}} N_A$$

Θεωρούμε ότι οι ηλεκτρονικοί παράγοντες και ο παράγοντας δόνησης στο μόριο του HBr είναι ίσοι με τη μονάδα. Το **άθροισμα καταστάσεων για το άτομο του H** είναι:

$$q_{\text{H}} = q_{\text{μετ.}} = \left(\frac{2\pi m \kappa_b T}{h^2} \right)^{3/2} = 2,127 \cdot 10^{30} \text{ m}^{-3}$$

Το **άθροισμα καταστάσεων για το μόριο του HBr**, που περιέχει β.ε. μεταφορικής και περιστροφικής κίνησης είναι:

$$q_{\text{HBr}} = q_{\text{μετ.}} q_{\text{περ.}} = \left(\frac{2\pi m \kappa_b T}{h^2} \right)^{3/2} \times \frac{8\pi^2 I \kappa_b T}{\sigma h^2}$$

όπου $\sigma=1$ για ετεροπυρηνικά και $\sigma=2$ για ομοιοπυρηνικά διατομικά μόρια

$$\text{Όμως: } q_{\text{μετ.}} = \left(\frac{2\pi m \kappa_b T}{h^2} \right)^{3/2} = 1,501 \cdot 10^{33} \text{ m}^{-3} \text{ και}$$

$$q_{\text{περ.}} = \frac{8\pi^2 I \kappa_b T}{\sigma h^2} = \frac{8\pi^2 \mu r^2 \kappa_b T}{\sigma h^2} \Leftrightarrow$$

$$q_{\text{περ.}} = \frac{8 \times 3,14^2 \left(\frac{1 \cdot 80,9163}{1 + 80,9163} \times 1,6610^{-27} \text{ kg} \right) (0,149 \cdot 10^{-9} \text{ m})^2 (1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1})(500 \text{ K})}{(1)(6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ Js})^2} \Leftrightarrow$$

$$q_{\text{περ.}} = 41,05$$

$$\text{Συνεπώς: } q_{\text{HBr}} = q_{\text{μετ.}} q_{\text{περ.}} = 1,501 \cdot 10^{33} \text{ m}^{-3} \times 41,05 = 6,161 \cdot 10^{34} \text{ m}^{-3}$$

Από τα δεδομένα της άσκησης υπολογίζεται το **άθροισμα καταστάσεων του Ε.Σ. (HHBr)**, το οποίο περιέχει β.ε. μεταφορικής κίνησης, περιστροφικής κίνησης και ένα β.ε. δονητικής κίνησης.

$$q_{\text{HHBr}} = q_{\text{μετ.}} q_{\text{περ.}} q_{\text{δον.}} = (1,58 \cdot 10^{33} \text{ m}^{-3})(214,3)(1,864) = 6,22 \cdot 10^{35} \text{ m}^{-3}$$

Συνεπώς:

$$k = \frac{\kappa_b T}{h} e^{-\Delta E_0^* / \kappa_b T} \frac{q_{\text{HHBr}}}{q_{\text{H}} q_{\text{HBr}}} N_A = \frac{(1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1})(500 \text{ K})}{(6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ Js})} \exp\left(\frac{-8,3 \cdot 10^{-21} \text{ J}}{(1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1})(500 \text{ K})} \right) \times \frac{6,22 \cdot 10^{35} \text{ m}^{-3}}{(2,127 \cdot 10^{30} \text{ m}^{-3})(6,161 \cdot 10^{34} \text{ m}^{-3})} \cdot (6,0221023 \text{ mol}^{-1}) = 8,95 \cdot 10^6 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} = 8,95 \cdot 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

4^η Άσκηση

Οι αντιδράσεις της υδροπεροξυ-ρίζας (HO_2) με υδρογονάνθρακες είναι σημαντικές σε διεργασίες καύσης. Μετρήσεις της σταθεράς ταχύτητας σε διάφορες θερμοκρασίες για τη στοιχειώδη αντίδραση $\text{HO}_2(\text{g}) + c\text{-C}_5\text{H}_{10}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{g}) + c\text{-C}_5\text{H}_9(\text{g})$ (όπου $c\text{-C}_5\text{H}_{10}(\text{g})$ είναι το κυκλοπεντάνιο) αναγράφονται στον επόμενο πίνακα.

| | | | | |
|---|------|------|------|------|
| $T(\text{K})$ | 673 | 713 | 753 | 783 |
| $10^4 k(\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1})$ | 2,95 | 5,55 | 12,3 | 18,4 |

α) Υπολογίστε τον προεκθετικό παράγοντα και την ενέργεια ενεργοποίησης.

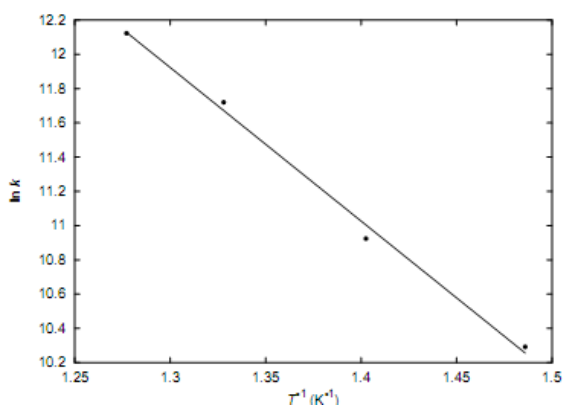
β) Υπολογίστε την εντροπία ενεργοποίησης της αντίδρασης στους 298 K και πίεση 100000 Pa. Τι συμπέρασμα προκύπτει από την τιμή της εντροπίας ενεργοποίησης της αντίδρασης σχετικά με τη δομή της μεταβατικής κατάστασης;

Απάντηση

Πρέπει να κάνουμε γραμμική προσαρμογή του $\ln k$ έναντι T^{-1} , οπότε κατασκευάζουμε πρώτα τον ακόλουθο πίνακα.

| | | | | |
|------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| $10^3 T^{-1}(\text{K}^{-1})$ | 1,4859 | 1,4025 | 1,3280 | 1,2771 |
| $\ln k$ | 10,292 | 10,924 | 11,720 | 12,123 |

Από τη γραφική παράσταση $\ln k$ έναντι T^{-1} βρίσκουμε ότι:



$$\text{Κλίση} = -8965 \text{ K} \Leftrightarrow$$

$$E_a = -R \cdot \text{Κλίση} = -8,314 \text{ JK}^{-1} \text{mol}^{-1} \cdot (-8965 \text{ K}) \Leftrightarrow$$

$$E_a = 74,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Τεταγμένη} = 23,577 \Leftrightarrow$$

$$A = e^{\text{τεταγμένη}} = e^{23,577} = 1,74 \cdot 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

β) Πρόκειται για μια αντίδραση αφυδρογόνωσης. Είναι πολύ πιθανό ότι η μεταβατική κατάσταση είναι: $\text{HO}_2 \cdots \cdots \text{H} \cdots \cdots c\text{-C}_5\text{H}_9$.

Στην περίπτωση αυτή $\Delta n^\ddagger = 1 - 2 = -1$. Δεδομένου ότι η αντίδραση είναι στην αέρια φάση πρέπει πρώτα να μετατρέψουμε τον προεκθετικό παράγοντα σε $\text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$.

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{RT} = \frac{100000 \text{ Pa}}{(8,314 \text{ JK}^{-1} \text{mol}^{-1}) \cdot (298 \text{ K})} = 40,36 \frac{\text{Pa}}{\text{Jmol}^{-1}} = 40,36 \frac{\text{Nm}^{-2}}{\text{Nmmol}^{-1}} = 40,36 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

$$\text{Συνεπώς: } A^\ddagger = 1,74 \cdot 10^{10} (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}) \times 40,36 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \Leftrightarrow$$

$$A^\ddagger = 1,74 \cdot 10^{10} (10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}) \times 40,36 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} = 7,0226 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$$

Συνεπώς:

$$\Delta S^\ddagger = R \left[\ln \left(\frac{hA^\ddagger}{\kappa_b T} \right) - 1 \right] = (8,314 \text{ JK}^{-1} \text{mol}^{-1}) \left[\ln \left(\frac{(6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js})(7,0226 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1})}{(1,381 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1})(298 \text{ K})} \right) - 1 \right] = -83,9 \text{ JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

Η αρνητική τιμή της υπολογισθείσας εντροπίας ενεργοποίησης υποδεικνύει ότι το ενεργοποιημένο σύμπλοκο έχει πολύ μικρότερη εντροπία και συνεπώς λιγότερους B.E. σε σχέση με τα αντιδρώντα.

5^η Άσκηση

1,00 mol C_2H_6 βρίσκεται αρχικά σε θερμοκρασία 25 °C και σε πίεση 1,00 atm, και κατόπιν θερμαίνεται στους 1200 °C υπό σταθερή πίεση. Θεωρώντας ιδανική συμπεριφορά, α) να υπολογίσετε τις τιμές των w , q , ΔU και ΔH . β) Να υπολογίσετε τις τιμές των παραπάνω παραμέτρων για την ίδια διεργασία υπό σταθερό όγκο. Η γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα του C_2H_6 δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\frac{\bar{C}_p}{R} = 0,06436 + (2,137 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1})T - (8,263 \times 10^{-6} \text{ K}^{-2})T^2 + (1,024 \times 10^{-9} \text{ K}^{-3})T^3$$

Απάντηση

α) Για μια ισοβαρή μεταβολή $q_p = \Delta H$ και $dH = \bar{C}_p dT$

Συνεπώς:

$$\Delta H = \int \bar{C}_p dT = R \left[0,06436T + 2,137 \cdot 10^{-2} \frac{T^2}{2} - 8,263 \cdot 10^{-6} \frac{T^3}{3} + 1,024 \cdot 10^{-9} \frac{T^4}{4} \right]_{298\text{K}}^{1473\text{K}} \Leftrightarrow$$

$$\Delta H = 8,314 \cdot (75,6 + 22234,7 - 8730,0 + 1203,2) \Leftrightarrow$$

$$\Delta H = 628,5 + 184859,3 - 72581,2 + 10003,4 = 122910 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \Leftrightarrow$$

$$\Delta H = 122,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Θεωρώντας ιδανική συμπεριφορά έχουμε:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V = \Delta U + R\Delta T \Leftrightarrow$$

$$\Delta U = 122,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (8,3145 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1})(1473 \text{ K} - 298 \text{ K}) \Leftrightarrow$$

$$\Delta U = 113,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Το έργο υπολογίζεται εφαρμόζοντας τον 1^ο θερμοδυναμικό νόμο:

$$w = \Delta U - q = 113,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 122,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \Leftrightarrow w = -9,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

β) Για μια ισόχωρη μεταβολή $w = 0$ και $\Delta U = q$.

Η τιμή της ΔH είναι η ίδια με εκείνη την προηγούμενης περίπτωση, συνεπώς:

$$\Delta H = 122,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ομοίως, θεωρώντας ιδανική συμπεριφορά έχουμε:

$$\Delta H = \Delta U + V\Delta P = \Delta U + R\Delta T \Leftrightarrow$$

$$\Delta U = 122,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (8,3145 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1})(1473 \text{ K} - 298 \text{ K}) \Leftrightarrow$$

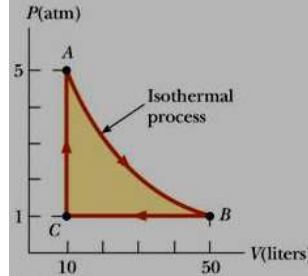
$$\Delta U = 113,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Συνεπώς: $q = \Delta U = 113,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Παρατηρούμε ότι η τιμή της ΔU είναι και στις δύο περιπτώσεις η ίδια, κάτι αναμενόμενο αφού η εσωτερική ενέργεια για ένα ιδανικό αέριο εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία.

6^η Άσκηση

Ένα mol δείγματος ιδανικού μονοατομικού αερίου ακολουθεί τον κύκλο που φαίνεται στο σχήμα. Με δεδομένο ότι η διεργασία A→B είναι ισόθερμη αντιστρεπτή εκτόνωση, να υπολογίσετε σε όλο τον κύκλο: α) Το καθαρό έργο που παράγεται από το αέριο. β) Την θερμική ενέργεια που προστίθεται στο αέριο. γ) Την θερμική ενέργεια που χάνεται από το αέριο.



Απάντηση

α) Το καθαρό έργο που παράγεται από το αέριο είναι: $w = -(w_{A \rightarrow B} + w_{B \rightarrow C} + w_{C \rightarrow A})$

- Για την ισόθερμη διεργασία: A→B έχουμε:

$$w_{A \rightarrow B} = -P_A V_A \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) = -5 \times (1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}) \times (10 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3) \times \ln\left(\frac{50}{10}\right) = -8152 \text{ J}$$

- $w_{B \rightarrow C} = -P_B (V_A - V_B) = -(1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}) \times [(10 - 50) \cdot 10^{-3} \text{ m}^3] = 4052 \text{ J}$

- Για την διεργασία υπό σταθερό όγκο C→A έχουμε: $w_{C \rightarrow A} = 0$

Συνεπώς: $w = -(-8152 + 4052 + 0) = 4100 \text{ J}$

β, γ) Πρέπει να βρούμε την τιμή της θερμότητας σε κάθε μια από τις διαδρομές (AB), (BC) και (CA). Μια θετική τιμή q σημαίνει προσθήκη θερμότητας στο σύστημα, ενώ αρνητική τιμή q φανερώνει απώλεια θερμικής ενέργειας από το σύστημα.

- Για την ισόθερμη διεργασία: A→B έχουμε:
 $\Delta U = 0 = q_{A \rightarrow B} + w_{A \rightarrow B} \Leftrightarrow q_{A \rightarrow B} = -w_{A \rightarrow B} = 8152 \text{ J} > 0$

- Για την ισοβαρή διεργασία B→C έχουμε: $q_{B \rightarrow C} = nC_p \Delta T = nC_p (T_C - T_B)$ όπου:

$$T_B = \frac{P_B V_B}{nR} = \frac{5 \times (1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}) \times (10 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3)}{1 \times (8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})} = 609,2 \text{ K} \text{ και}$$

$$T_C = \frac{P_C V_C}{nR} = \frac{1 \times (1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}) \times (10 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3)}{1 \times (8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})} = 121,8 \text{ K} \text{ και}$$

$$C_p = C_v + R = \frac{3}{2} R + R = \frac{5}{2} R = \frac{5}{2} \times (8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = 20,785 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (\text{μονοατομικό αέριο}) \Sigma$$

υνεπώς: $q_{B \rightarrow C} = (1 \text{ mol}) \times (20,785 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (121,8 - 609,2 \text{ K}) \approx -1,01 \cdot 10^4 \text{ J} < 0$

- Για την διεργασία υπό σταθερό όγκο C→A έχουμε:
 $q_{C \rightarrow A} = nC_v \Delta T = nC_v (T_A - T_C) = nC_v (T_B - T_C)$ (καθόσον για την ισόθερμη διεργασία: A→B είναι $T_B = T_A$)

Συνεπώς: $q_{C \rightarrow A} = (1 \text{ mol}) \times \frac{3}{2} \times (8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (609,2 - 121,8 \text{ K}) = 6078 \text{ J} > 0$

β) Θερμική ενέργεια προστίθεται στο αέριο στα τμήματα A→B και C→A:
 $q_{A \rightarrow B} = 8152 \text{ J} > 0$ και $q_{C \rightarrow A} = 6078 \text{ J} > 0$. Άρα: $q_{\text{ολ}} = 8152 + 6078 = 14230 \text{ J}$

γ) Θερμική ενέργεια αφαιρείται από το σύστημα στο τμήμα B→C του κύκλου. Συνεπώς:
 $q_{\text{ολ}} = q_{B \rightarrow C} = -1,01 \cdot 10^4 \text{ J} < 0$

7^η Άσκηση

Ένας κάθετος κύλινδρος με βαρύ έμβολο περιέχει αέρα στους 300 K. Η αρχική πίεση είναι 200 kPa και ο αρχικός όγκος είναι 0,350 m³. Η γραμμομοριακή μάζα του αέρα είναι 28,9 g/mol και $C_v = 5R/2$.

α) Βρείτε την ειδική θερμότητα του αέρα υπό σταθερό όγκο σε J/kgK.

β) Υπολογίστε τη μάζα του αέρα στον κύλινδρο.

γ) Υποθέστε ότι το έμβολο διατηρείται ακίνητο και βρείτε την ενέργεια που πρέπει να προσφερθεί ώστε η θερμοκρασία του αέρα να γίνει 700 K.

δ) Θεωρείστε πάλι τις συνθήκες της αρχικής κατάστασης και ότι το βαρύ έμβολο κινείται ελεύθερα και βρείτε την ενέργεια που πρέπει να προσφερθεί ώστε, υπό σταθερή πίεση, η θερμοκρασία να ανέλθει στους 700 K.

Απάντηση

α) Η ειδική θερμότητα του αέρα δίνεται από τη σχέση:

$$c_v = \frac{5}{2}R = \frac{5}{2} \times 8,314 \text{ J/mol.K} = 20,785 \text{ J/mol.K} = \frac{20,785 \text{ J/mol.K}}{0,0289 \text{ kg/mol}} = 719,2 \text{ J/Kg.K}$$

β) Η μάζα του αέρα στον κύλινδρο δίνεται από τη σχέση: $m=nMB$, όπου ο αριθμός των mol (n) βρίσκεται από την καταστατική εξίσωση.

$$m = M \frac{PV}{RT} = 0,0289 \text{ kg/mol} \frac{200 \times 10^3 \text{ Pa} \times 0,35 \text{ m}^3}{8,314 \text{ J/mol.K} \times 300} = 0,811 \text{ kg}$$

γ) Η ενέργεια που πρέπει να προσφερθεί ώστε η θερμοκρασία του αέρα να γίνει 700 K δίνεται από τη σχέση:

$$q = mC_v \Delta T = 0,811 \times 719,2 \times (700 - 300) = 233,3 \text{ kJ}$$

δ) Για να βρούμε την ενέργεια που πρέπει να προσφερθεί ώστε, υπό σταθερή πίεση, η θερμοκρασία να ανέλθει στους 700 K, δεν μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την C_v , διότι ο όγκος δεν είναι σταθερός, αλλά την C_p :

$$c_p = c_v + R = \frac{5}{2}R + R = \frac{7}{2}R = \frac{7}{2} \cdot \frac{5}{2} \left(\frac{5}{2}R \right) = \frac{7}{5}C_v = \frac{7}{5} \times 719,2 = 1006,9 \text{ J/Kg.K}$$

Συνεπώς:

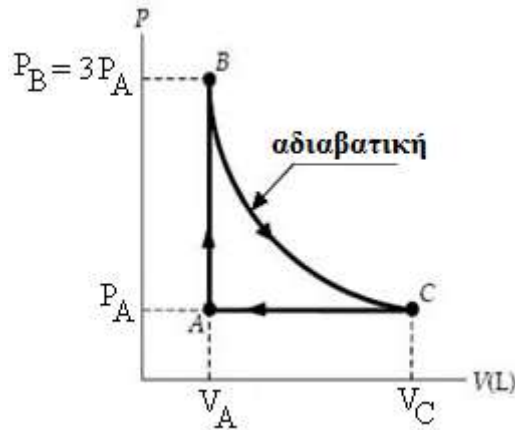
$$q = mC_p \Delta T = 0,811 \times 1006,9 \times (700 - 300) = 326,6 \text{ kJ}$$

8^η Άσκηση

Ένα δείγμα 4,00 L ενός διατομικού ιδανικού αερίου με λόγο ειδικών θερμοτήτων $\gamma = C_p/C_v = 1,40$, είναι περιορισμένο σε κύλινδρο και ακολουθεί μεταβολές σε ένα κλειστό κύκλο. Το αέριο αρχικά είναι σε πίεση $P_A = 1,00 \text{ atm}$ και θερμοκρασία $T_A = 300 \text{ K}$. Πρώτα, η πίεση του αερίου τριπλασιάζεται υπό σταθερό όγκο, κατόπιν εκτονώνεται αδιαβατικά στην αρχική του πίεση και τελικά το αέριο συμπιέζεται ισοβαρώς στον αρχικό του όγκο. α) Κατασκευάστε το διάγραμμα $P \rightarrow V$ του κύκλου. β) Προσδιορίστε τον όγκο του αερίου στο τέλος της αδιαβατικής εκτόνωσης. γ) Βρείτε τη θερμοκρασία του αερίου στην αρχή της αδιαβατικής εκτόνωσης. δ) Βρείτε τη θερμοκρασία στο τέλος του κύκλου. ε) Υπολογίστε το ποσό θερμότητας που προσφέρεται στο σύστημα του ιδανικού αερίου σε κάθε βήμα, καθώς και στο συνολικό κύκλο.

Απάντηση

α) Το διάγραμμα P-V είναι το ακόλουθο:



β) Για την αδιαβατική εκτόνωση ισχύει ότι: $P_B V_B^\gamma = P_C V_C^\gamma \Leftrightarrow V_C = \left(\frac{P_B V_B^\gamma}{P_C} \right)^{\frac{1}{\gamma}}$, όπου:

$$V_B = V_A = 4 \text{ L και } \gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{\frac{7}{2}R}{\frac{5}{2}R} = \frac{7}{5} = 1,4, \text{ αφού πρόκειται για διατομικό αέριο.}$$

$$\text{Συνεπώς: } V_C = \left(\frac{3 \times 1 \times 4^{1,4}}{1} \right)^{\frac{1}{1,4}} = 8,77 \text{ L}$$

γ) Η αρχή της αδιαβατικής εκτόνωσης είναι το σημείο B. Εφαρμόζοντας την καταστατική εξίσωση στα σημεία B και A και διαιρώντας κατά μέλη, βρίσκουμε το λόγο T_B/T_A και τελικά την θερμοκρασία T_A :

$$\frac{nRT_B}{nRT_A} = \frac{P_B V_B}{P_A V_A} \Leftrightarrow \frac{T_B}{T_A} = \frac{3P_A}{P_A} = 3 \Leftrightarrow T_B = 3T_A = 900 \text{ K, δεδομένου ότι } V_B = V_A.$$

δ) Στο τέλος του κύκλου, βρισκόμαστε πάλι στο σημείο A, σε $T_A = 300 \text{ K}$.

ε) Γνωρίζουμε ότι στον κύκλο η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας είναι:

$$\Delta U_{\text{κυκλ.}} = q_{\text{κυκλ.}} + w_{\text{κυκλ.}} = 0.$$

$$\text{Συνεπώς: } w_{\text{κυκλ.}} = -q_{\text{κυκλ.}} = -(q_{AB} + q_{BC} + q_{CA})$$

$$- q_{AB} = nC_V \Delta T = n \frac{5}{2} R (T_B - T_A) = \frac{5}{2} nR \times (3T_A - T_A) = 5nRT_A \text{ διατομικό αέριο}$$

$$- q_{BC} = 0 \text{ αφού πρόκειται για αδιαβατική διεργασία}$$

$$- q_{CA} = nC_P \Delta T = n \frac{7}{2} R (T_A - T_C) = \frac{7}{2} nR (T_A - T_C)$$

Εφαρμόζοντας την καταστατική εξίσωση στα σημεία C και A και διαιρώντας κατά μέλη, βρίσκουμε το λόγο T_C/T_A και τελικά την θερμοκρασία T_C :

$$\frac{nRT_C}{nRT_A} = \frac{P_C V_C}{P_A V_A} \Leftrightarrow \frac{T_C}{T_A} = \frac{8,77}{4} \Leftrightarrow T_C = 2,19T_A$$

$$\text{Συνεπώς: } q_{CA} = (7/2)nR(T_A - 2,19T_A) = -4,17nRT_A$$

$$\text{Επομένως: } q_{\text{κυκλ.}} = (q_{AB} + q_{BC} + q_{CA}) = (5nRT_A - 4,17nRT_A) = 0,83nRT_A = 0,83P_A V_A \text{ (από την καταστατική εξίσωση)} = 0,83 \times 1,013 \times 10^5 \times 4 \times 10^{-3} \text{ m}^3 = 336 \text{ J}$$

9^η Άσκηση

1000 mol ιδανικού αερίου με $c_v = 20,88 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ και $c_p = 29,20 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ βρίσκονται σε αρχική πίεση $p_1 = 101,3 \text{ kPa}$ και θερμοκρασία $T_1 = 290 \text{ K}$.

α) Το αέριο θερμαίνεται υπό σταθερό όγκο στους 375 K. Να υπολογιστούν οι ποσότητες ΔU , ΔH , ΔS , q και w .

β) Το αέριο θερμαίνεται αντιστρεπτά υπό σταθερή πίεση στους 375 K. Να υπολογιστούν οι ποσότητες ΔU , ΔH , ΔS , q και w .

Απάντηση

$$\alpha) \Delta U = nc_v \Delta T = 1000 \times 20,88 \times (375 - 290) = 1774,8 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = \Delta(U + pV) = \Delta U + nR\Delta T = 2481,5 \text{ kJ}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = \frac{c_v}{T} \Rightarrow \Delta S = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} = 5,37 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \text{ και για } 1000 \text{ mol}$$

$$\Delta S = 5,37 \text{ kJ K}^{-1}$$

$$w = -\int p dV = 0 \text{ (σταθερός όγκος)}$$

$$q + w = \Delta U, \text{ άρα } q = \Delta U$$

$$\beta) \Delta U = nc_v \Delta T = 1000 \times 20,88 \times (375 - 290) = 1774,8 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = \Delta(U + pV) = \Delta U + nR\Delta T = 2481,5 \text{ kJ}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T} \Rightarrow \Delta S = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 7,51 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \text{ και για } 1000 \text{ mol}$$

$$\Delta S = 7,51 \text{ kJ K}^{-1}$$

$$w = -\int p dV = -p\Delta V = -nR\Delta T = -706,7 \text{ kJ}$$

$$q_p = \Delta H = 2481,5 \text{ kJ}$$

10^η Άσκηση

Για ένα mole ιδανικού αερίου με σταθερό $c_v = 3 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ να υπολογίσετε τις θερμοδυναμικές ποσότητες για τις εξής αντιστρεπτές διεργασίες: α) Ισόθερμη εκτόνωση από 1 L σε 10 L στους 300 K ($w, q, \Delta U, \Delta H, \Delta S$). β) Αδιαβατική εκτόνωση από 1 L σε 8 L αρχίζοντας από τους 300 K ($w, q, \Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta T$).

Απάντηση

Έχουμε ένα γραμμομόριο ιδανικού αερίου για το οποίο: $pV = RT$ και $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$

α) Έχουμε ισόθερμη και αντιστρεπτή δράση. $T_1 = 300 \text{ K}$, $V_1 = 1 \text{ L}$, $V_2 = 10 \text{ L}$, $p_{εξ} = p$

$$w = -\int p_{εξ} dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = -RT \ln \frac{V_2}{V_1} = -1381 \text{ cal/mol}$$

$U = U(V, T) \Rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$. Αλλά έχουμε ισόθερμη δράση ($dT=0$) και

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0. \text{ Άρα, } dU = 0 \text{ και συνεπώς } \Delta U = 0.$$

$$\Delta U = q + w \Rightarrow q = -w \Rightarrow q = 1381 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + \Delta(RT) = 0 + 0 = 0$$

$$\Delta S = \frac{q}{T} \text{ (ισόθερμη και αντιστρεπτή)} \Rightarrow \Delta S = \frac{1381}{300} = 4,6 \text{ cal/mol}$$

β) Η δράση τώρα είναι αδιαβατική και αντιστρεπτή, $q=0$, $T_1 = 300 \text{ K}$, $V_1 = 1 \text{ L}$, $V_2 = 8 \text{ L}$, $p_{εξ} = p$

Για αδιαβατική και αντιστρεπτή διεργασία: $\Delta S = 0$

Ο πρώτος νόμος σε διαφορική μορφή για αδιαβατική διεργασία: $dU = \delta w \Rightarrow$

$$c_v dT = -p_{εξ} dV = -pdV \Rightarrow$$

$$c_v dT = -\frac{RT}{V} dV \Rightarrow c_v \ln \frac{T_2}{T_1} = -R \ln \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow T_2 = 76 \text{ K} \Rightarrow \Delta T = -224 \text{ K}$$

$$\Delta U = c_v \Delta T \Rightarrow \Delta U = w = -675 \text{ cal mol}^{-1}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + \Delta(RT) \Rightarrow \Delta H = -1125 \text{ cal mol}^{-1}$$