

Άσκηση:

Τα σώματα 1 και 2 τοποθετούνται σε αδιαβατικό δοχείο σταθερής πίεσεως και αποκαθίσταται θερμική ισορροπία μεταξύ τους. Το σώμα 1 είναι 2 mol νερού (H_2O) αρχικής θερμοκρασίας -20°C με σημείο τήξεως 0.00°C , γραμμομοριακή ενθαλπία τήξεως 6.01 kJ mol^{-1} , γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση στην υγρή κατάσταση $75\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ και στην στερεή κατάσταση $37\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$. Το σώμα 2 είναι 2 mol βενζολίου (C_6H_6) αρχικής θερμοκρασίας 20°C και οι υπόλοιπες ιδιότητές του έχουν τις ακόλουθες τιμές αντίστοιχα: 5.53°C , 9.95 kJ mol^{-1} , $136\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ και $118\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$. α) Να προσδιορίσετε την τελική κατάσταση του συστήματος (δηλ. την τελική θερμοκρασία του και τις ποσότητες κάθε ουσίας σε κάθε φάση), β) να υπολογίσετε την μεταβολή της εντροπίας του κάθε σώματος και του σύνθετου συστήματος.

Λύση:

α) Το ερώτημα α) έχει απαντηθεί ήδη και γνωρίζουμε ότι η τελική κατάσταση του συστήματος προσδιορίζεται από την θερμοκρασία των 5.53°C και την φάση στην οποία βρίσκονται τα 2 σώματα, όπου το νερό είναι όλο υγρό, ενώ ένα μέρος του βενζολίου έχει στερεοποιηθεί. Συγκεκριμένα, ποσότητα $n_2' = 1.04\text{ mol}$ έχει πήξει.

β) Για τον υπολογισμό των μεταβολών της εντροπίας πρέπει να εκφράσουμε την εντροπία ως συνάρτηση των ανεξάρτητων μεταβλητών και μετά να υπολογίσουμε τις μεταβολές για κάθε στάδιο της διεργασίας, όπως στο πρώτο μέρος της ασκήσεως.

$$S = S(T, P) \Rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$$

Ο δεύτερος όρος εκπίπτει διότι δεν έχουμε μεταβολή της πίεσεως, ενώ για τον πρώτο όρο και για στάδια στα οποία παρατηρείται μεταβολή θερμοκρασίας χρησιμοποιούμε την γενική σχέση που συνδέει εντροπία και θερμοχωρητικότητα:

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \Rightarrow dS = \frac{C_P}{T} dT = n \frac{c_P}{T} dT \Rightarrow \Delta S = \int_A^B dS = n \int_{T_A}^{T_B} \frac{c_P}{T} dT = nc_P (\ln T_B - \ln T_A) = nc_P \ln \frac{T_B}{T_A}$$

όπου στο τέλος υποθέσαμε ότι η (γραμμομοριακή) θερμοχωρητικότητα δεν μεταβάλλεται στο διάστημα θερμοκρασιών που εξετάζουμε και γι' αυτό βγήκε από το ολοκλήρωμα.

Για στάδια όπου υπάρχει ανταλλαγή θερμότητας χωρίς μεταβολή θερμοκρασίας, πράγμα που συμβαίνει κατά τις αλλαγές φάσεως, καταφεύγουμε στον ορισμό της εντροπίας:

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T} = \frac{dH}{T} \Rightarrow \Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{n\Delta h}{T}$$

Αν το Δh είναι θετικό, αναφέρεται σε τήξη (ή εξάτμιση), οπότε με αρνητική τιμή στον αριθμό των γραμμομορίων μπορούμε να δηλώσουμε πήξη (ή συμπύκνωση) τόσων γραμμομορίων.

Είχαμε δει ότι πρέπει να εξετάσουμε τις μεταβολές του νερού σε 3 στάδια και του βενζολίου σε 2. Για το νερό, θέρμανση από -20°C ως 0°C , τήξη όλου του σώματος, θέρμανση από 0°C ως την τελική θερμοκρασία, ενώ για το βενζόλιο, ψύξη από 20°C μέχρι 5.53°C και πήξη μέρους του σώματος σε αυτή την θερμοκρασία. Οι αντίστοιχοι υπολογισμοί της εντροπίας είναι:

$$\Delta S_1 = \Delta S(T_1 \rightarrow T_{f1}) + \Delta S(s \rightarrow l) + \Delta S(T_{f1} \rightarrow T) \Rightarrow$$

$$\Delta S_1 = n_1 c_{s1} \int_{T_1}^{T_{f1}} \frac{dT}{T} + \frac{n_1 \Delta h_{f1}}{T_{f1}} + n_1 c_{l1} \int_{T_{f1}}^{T_{f2}} \frac{dT}{T} = n_1 c_{s1} \ln \frac{T_{f1}}{T_1} + \frac{n_1 \Delta h_{f1}}{T_{f1}} + n_1 c_{l1} \ln \frac{T_{f2}}{T_{f1}} \Rightarrow$$

$$\Delta S_1 = 2\text{ mol} \times 37\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1} \ln \frac{(273.15+0)\text{K}}{(273.15-20)\text{K}} + \frac{2\text{ mol} \times 6010\text{ J mol}^{-1}}{273.15\text{ K}} + 2\text{ mol} \times 75\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1} \ln \frac{(273.15+5.53)\text{K}}{(273.15+0)\text{K}}$$

$$\Rightarrow \Delta S_1 = 5.63\text{ J K}^{-1} + 44.01\text{ J K}^{-1} + 6.01\text{ J K}^{-1} = 55.64\text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = \Delta S(T_2 \rightarrow T_{f2}) + \Delta S(n_2', l \rightarrow s) \Rightarrow$$

$$\Delta S_2 = n_2 c_{l2} \int_{T_2}^{T_{f2}} \frac{dT}{T} + \frac{-n_2' \Delta h_{f2}}{T_{f2}} = n_2 c_{l2} \ln \frac{T_{f2}}{T_2} - \frac{n_2' \Delta h_{f2}}{T_{f2}} \Rightarrow$$

$$\Delta S_2 = 2 \text{ mol} \times 136 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \ln \frac{(273.15 + 5.53) \text{ K}}{(273.15 + 20) \text{ K}} - \frac{1.04 \text{ mol} \times 9950 \text{ J mol}^{-1}}{(273.15 + 5.53) \text{ K}} \Rightarrow$$

$$\Delta S_2 = -13.77 \text{ J K}^{-1} - 37.13 \text{ J K}^{-1} = -50.90 \text{ J K}^{-1}$$

$$\text{Τελικά: } \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 55.64 \text{ J K}^{-1} - 50.90 \text{ J K}^{-1} = 4.74 \text{ J K}^{-1}$$

Βλέπουμε ότι το νερό που θερμάνθηκε υπέστη αύξηση της εντροπίας του, το αντίθετο έγινε με το βενζόλιο, αλλά η ολική μεταβολή της εντροπίας είναι θετική. Αυτό είναι αναμενόμενο καθότι η διεργασία είναι μη αντιστρεπτή. Αν η θερμοκρασιακή εξισορρόπηση είχε επέλθει με την βοήθεια θερμικής μηχανής, θα είχε εξαχθεί έργο, ενώ η τελική θερμοκρασία θα ήταν μικρότερη ή τουλάχιστον θα είχε πήξει μεγαλύτερη ποσότητα βενζολίου.

16/3/2020