

**Θερμοδυναμική (11/2/2014) (Άριστα 100 με 4 θεματα)**

**I(15). Σημειώστε με x τι ισχύει**

- x Σε κυκλική μεταβολή:  $\Delta S=0$ ,  $q=-w$ . □ Για αδιαβατική αντιστρ. μεταβολή υγρού  $c_v dT = -pdV$
- x Η διαλυτότης στερεού εξαρτάται απο την  $\Delta H$  (τηξ.) □ Στην όσμωση έχουμε  $\mu_i(T,P) = \mu_i(P,T,x_i)$  ( $i$ =διαλύτης)
- Η συνθήκη ισορ. χημ. αντίδρασης είναι  $\sum \nu_i \mu_i = 0$  □ Για το  $H_2$  η  $C_v$  λόγω περιστροφής σε  $T \rightarrow 0$  είναι  $R$
- Για μια αυθόρμητη ισόθερμη μεταβολή,  $\Delta H = T \Delta S$ . □  $(dP/dT)_{εξαιτμ} > (dP/dT)_{εξισθ}$
- Η σταθερά του Henry  $K = P^0$  (ταση ατμών) □ Είναι η  $PV = (RT)^2$  πιθανή κατ.εξίσωση

**II.(30) Απαντήστε σύντομα και πειστικά.**

1. Δείξτε ότι :  $\Delta V_{mix} = 0$  για ιδανικά μείγματα

$$\Delta G / \Delta P = \sum \Delta [(\partial \mu_i / \partial P) - (\partial \mu_i^0 / \partial P)] = RT \Delta [\sum (\partial x_i \ln x_i) / \Delta P] = 0$$

2. Για υγρό μείγμα ( $P_2 = 2P^0$  σε  $T$ ) υπολογίστε την ταση ατμών  $P$  και  $y_1$  όταν  $x_1 = 0.5$ .

$$P = x_1 P_1^0 + (1-x_1) P_2^0 = P_1^0 [x_1 + 2(1-x_1)] = (3/2) P_1^0, \quad y_1 = P_{10} x_1 / P = 1/3$$

3. Για ένα σύστημα με  $\epsilon_1 = 0$ ,  $\epsilon_2 = \epsilon$ , υπολογίστε την συναρτηση επιμερισμού  $q$  και την  $\langle \epsilon \rangle$  για χαμ. και υψηλές  $T$

$$q = \sum e^{-\beta \epsilon_i} = 1 + e^{-\beta \epsilon}, \quad \langle \epsilon \rangle = -\partial (\ln q) / \partial \beta = -(1/q) \partial q / \partial \beta = \epsilon / q$$

**III(25).** Ένα υλικό υπόκειται στις μεταβολές των καταστάσεων: **1** ( $P_1, V_1$ )  $\rightarrow$  **2** ( $P_2 > P_1, V_1$ )  $\rightarrow$  **3** ( $P_2, V_2 > V_1$ )  $\rightarrow$  **4** ( $P_1, V_2$ )  $\rightarrow$  **1** ( $P_1, V_1$ ) μέσω  $q$  και  $w$ : Για **1**->**2**->**3**  $q=80\text{kJ}$ ,  $w=-30\text{kJ}$ . Για **1**->**4**->**3**  $w=-10\text{kJ}$ . Για **1**->**3**  $w=20\text{kJ}$ .

Υπολογίστε α)  $q$  για την **1**->**3** και την απόδοση  $\epsilon$  στον **1**->**2**->**3**->**1**. β)  $q$  για την **1**->**4**->**3** και την  $\epsilon$  στον **1**->**3**->**4**->**1**. γ) Υπολογίστε την  $\Delta S$  (**1**->**3**), σαν συνάρτηση των  $T_3/T_1$  και  $V_2/V_1$  ( $c_v$ , και οι συντελεστές  $\alpha$  και  $\beta$  θεωρούνται γνωστά).

α)  $q$  για την **1**->**3**:  $q = \Delta U_{1-3} - W_{1-3} = q_{123} + W_{123} - W_{1-3} = (80 - 30 - 20) \text{kJ} = 30 \text{kJ}$ .

$$\epsilon (1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 1) = -w/q = -[-W_{123} + W_{31}] / q_{123} = -(-30 - 20) / 80 = 5/8 = 0.625 (62.5\%)$$

β)  $q$  για την **1**->**4**->**3**:  $q_{143} = \Delta U_{13} - W_{13} = 50 - (-10) = 60 \text{kJ}$ .

$$\epsilon (1 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1) = -w/q \quad \text{Ομως } w = (W_{13} + W_{34} + W_{41}) = 20 + 0 + W_{41} > 0 \quad (W_{41} > 0 \text{ διοτι } \Delta V = V_1 - V_2 < 0) \text{ αρα δεν παραγεται } w.$$

γ) Υπολογίστε την  $\Delta S$  (**1**->**3**):  $dS_{13} = (\partial S / \partial T) dT + (\partial S / \partial V) dV = (c_v / T) dT + (\partial P / \partial T) dV$

οπου  $(\partial P / \partial T) = -(\partial V / \partial T) (\partial P / \partial V) = \alpha / \beta$  και  $\Delta S_{13} = c_v \ln(T_3 / T_1) + [\alpha / \beta] [V_1 (1 - V_2 / V_1)]$

**IV(30).** Κάποιος με βάρος  $1000\text{N}$  θέλει να κάνει πατινάζ με επιφάνεια επαφής  $10^{-5}\text{m}^2$  σε πάγο  $273\text{K}$ . α) Ποιά είναι η ελάχιστη  $T$  που μπορεί να εξασκήσει το hobby του? β) Θα μπορούσε να υπολογίσει την  $\Delta G$  πάγου και νερού στην θερμοκρασία  $T$  και  $1\text{Atm} = 10^5\text{N/m}^2$ ? ( $\Delta H_{τηξ} = 500\text{J/mol}$ , και πυκνότητες  $1\text{g/ml}$  (νερού) και  $0.98\text{g/ml}$  (πάγου).

α)  $dP/dT = \Delta H_{s-l} / \Delta V_{s-l}$ ,  $P - P^* = [\Delta H_{s-l} / \Delta V_{s-l}] \ln(T / T^*)$  οπου  $P^* = 1\text{Atm}$ ,  $T^* = 273\text{K}$ ,  $P = F/A = 1000\text{Atm}$ ,

$$\Delta V = 18(1 - 0.98) = -0.37 \text{ml/mol}. \quad \text{Με αντικατάσταση προκύπτει}$$

$$\ln(T / T^*) = 999x(-0.37) \text{Atmcm}^3 / (500 \times 9.875 \text{J/atmcm}^3) = -0.075 \quad \text{και } T / T^* = .928, \quad T = 253\text{K}$$

β)  $\Delta G_{ls} = G_s(T, P^*) - G_l(T, P^*)$  πρέπει να είναι αρνητική λόγω σταθερότητας της στερεάς φάσης.

$$\partial (\Delta G_{ls} / T) / \partial T = -\Delta H_{ls} / T^2 \rightarrow, \quad \Delta G_{ls} / T - \Delta G_{ls} / T^* = \Delta H_{ls} (1/T - 1/T^*), \quad \Delta G_{ls} / T = 0 \text{ (ισορροπία σε } P^*, T^*),$$

$$\Delta G_{ls} / T = \Delta H_{ls} (1/T - 1/T^*) \quad \text{και } \Delta G_{ls} = \Delta H_{ls} (1 - T/T^*) = -37 \text{J/mol} < 0 \text{ διότι } \Delta H_{ls} = -\Delta H_{sl} = -500 \text{J/mol}$$

**V(25).** Για το βενζόλιο το κανονικό σημείο τήξης  $T_m^0 (P^* = 1\text{atm}) = 279\text{K}$  και  $\Delta H_{τηξ} = 10\text{kJ/mol}$ . Θεωρείστε ιδανικό υγρό διάλυμα κεκορεσμένο σε βενζόλιο. α) Αν το γραμμοριακό κλάσμα του είναι  $x = 0.91$  ποιά είναι η θερμοκρασία  $T$  του διαλύματος? β) Αν αυξηθεί η πίεση απο  $P^*$  σε  $P = 1000\text{atm}$  ποιά θα είναι το  $x$ ? (η πυκνότης του υγρού βενζολίου είναι  $0.87\text{g/ml}$  και του στερεού του  $0.89\text{g/ml}$  ανεξαρτήτως  $P$  και  $T$ ).

α)  $R \ln x_1 = -\Delta H_{sl} (1/T - 1/T_m^0)$ ,  $1/T = 1/T_m^0 - (R/\Delta H_{sl}) \ln x_1$  και  $T = 273\text{K}$

β) Ισορροπία liquid-solid σε  $(P^*, T)$   $\mu_s(T, P^*) = \mu_l(T, P^*) + RT \ln x(T, P^*)$  (1) και

$$(P, T) \quad \mu_s(T, P) = \mu_l(T, P) + RT \ln x(T, P) \quad (2) \text{ οπου λόγω } \partial \mu / \partial P = V \rightarrow$$

$$\mu_s(T, P) - \mu_s(T, P^*) = V_s(P - P^*) \quad \text{και } \mu_l(T, P) - \mu_l(T, P^*) = V_l \Delta P, P = \mu_l(T, P^*) + V_l(P - P^*).$$

Κατόπιν αφαίρεσης (2)-(1) προκύπτει  $\ln [x(T, P) / x(T, P^*)] = [\Delta V_{s-l} / RT] \Delta P$  οπου με  $\Delta V_{s-l} = 78 (1/0.89 -$

$$1/0.87) \text{ml/mol} = -2,01 \text{ml/mol}, T = 273\text{K}, \Delta P = 999\text{Atm}, \ln [x(T, P) / x(T, P^*)] = -8.74 \quad \text{και } x(T, P) = 1.510^{-4}!$$