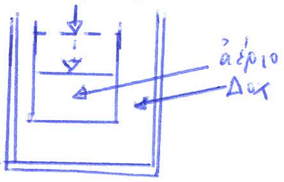
Θερμοδυναμική 10/9/11

I (25):



α) αντιστρεπτά $dS_{αερ.} = \frac{dq}{T} = -\frac{dw}{T}$ (du=0, ιδαν. αερ.)

$dw = -p\,dV \Rightarrow w = -RT\ln\frac{V_2}{V_1} = +RT\ln 2 \Rightarrow \underline{\Delta S_{αερ} = -R\ln 2 < 0}$

$\underline{\Delta S_{Δοχ} = \frac{q_{Δοχ}}{T} = -\frac{q}{T} = \frac{w}{T} = R\ln 2}$ $\Delta S_{ολικο} = 0$ (σύμφωνα με τον $2^{ον}$ νόμο με αντιστρεπτές μεταβολές και $q_{Δοχ} + q = 0$)

β) μη-αντιστρεπτά $\underline{\Delta S_{αερ} = -R\ln 2 < 0}$ (S : state funtion)

$\Delta S_{Δοχ} = \frac{q_{Δοχ}}{T} = -\frac{q}{T} = \frac{w}{T}$, $w = -\int_{V_1}^{V_2} P_{ext}\,dV$, $P_{ext} = \frac{RT}{V_2}$ (επεί σταμάτησε το έμβολο) $\Rightarrow w = -\frac{RT}{V_2}(V_2 - V_1) = RT(1 - V_1/V_2) > 0$

$\underline{\Delta S_{Δοχ} = R\left(\frac{V_1}{V_2} - 1\right) = R > 0}$ $\Rightarrow \Delta S_{ολικό} = R - R\ln 2 = 0.31R > 0$

(σύμφωνα με τον $2^{ον}$ νόμο με μη-αντιστρεπτές μεταβολές)

II (20) a) $\Delta S_1 = c_p \ln\frac{T_2}{T_1} = \underline{23.4\ J/K\,mol}$ b) $H_2O(T_1,s) \rightleftarrows H_2O(l,T_1) \rightarrow H_2O(T_2,l) \rightleftarrows H_2O(T_2,g)$

$\Delta S_2 = S_l - S_s = \frac{\Delta H_{τηξ}}{T_1}$, $\Delta S_3 = S_g - S_l = \frac{\Delta H_{εξατ}}{T_2} \Rightarrow \Delta S = \Delta S_2 + \Delta S_1 + \Delta S_3$

$\underline{\Delta S = 155{,}3\ J/K\,mol}$

III a) $3O_2 \rightleftarrows 2O_3$ $\sum \nu_i \mu_i d\xi = 0$, $\mu_i = \mu_i^* + RT\ln\frac{P_i}{P^*}$ (αέριο) $\Rightarrow \sum_{i=1}^{2}\mu_i^*\nu_i \equiv \Delta G^o_{αντ}$

$\Delta G^o_{αντ} = -RT\sum\ln\left(\frac{P_i}{P^*}\right)^{\nu_i} = -\ln\prod_{i=1}^{2}\left(\frac{P_i}{P^*}\right)^{\nu_i} \equiv -\ln K_{αντ}$ ή $K_{αντ} = \frac{P_{O_3}^2}{P_{O_2}^3}P^*$

Σε 298 K $K_{αντ} = \exp\left[-\frac{\Delta G^o_{αντ}}{RT}\right]$. Για τον υπολογισμό σε 550 K απαιτείται η $\left(\frac{\partial \ln K_{αντ}}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G^o_{αντ}}{T}\right)_P = \frac{\Delta H^o_{αντ}}{RT^2}$ (1) ⇒ ολοκλήρωση της (1) ⇒

$\ln K_{αντ}(T_2) = \ln K_{αντ}(T_1) - \frac{\Delta H^o_{αντ}}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$ όπου $T_1 = 298K$, $T_2 = 550K$

$\Delta G^o_{αντ} = \Delta H^o_{αντ} - T\Delta S^o_{αντ}$, όμως η $\Delta S^o_{αντ}$ δεν δίδεται στην άσκηση:

$\ln K_{αντ}(T_2) = -\frac{\Delta G^o_{αντ}}{RT_1} - \frac{\Delta H^o_{αντ}}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$ (με λίγες πράξεις) ⇒

$\ln K_{αντ}(T_2) = -\frac{\Delta H^o_{αντ}}{RT_2} + \frac{\Delta S^o_{αντ}}{R}$ ∵ $\frac{\Delta S^o_{αντ}}{R}$ είναι μικρό και αρνητικό*

$K_{αντ}(T_2) \lesssim 8.10^{-28}$ (* λόγω μείωση της μεταφορικής συμμετοχής, $\Delta\nu = -1$)

1. Από την (1) προκύπτει ότι αυξάνει η απόδοση σε O_3 με αύξηση της T
2. $\left.\frac{\partial \ln K}{\partial P}\right)_T = -\frac{\partial}{\partial P}\left.\frac{\Delta G}{RT}\right)_T = -\Delta V_{αντ} = -\frac{RT}{P}\Delta\nu = \frac{RT}{P} \Rightarrow \frac{\partial \ln K}{\partial P} > 0$ αύξηση O_3 με την P

IV (30) : α) $\left.\frac{dP}{dT}\right|_{ισορ} = \frac{\Delta H_{s\to l}}{T\Delta V_{s\to l}} \Rightarrow dP = \frac{\Delta H}{\Delta V}\frac{dT}{T} \Rightarrow P_2 = P_1 + \frac{\Delta H}{\Delta V}\ln\frac{T_2}{T_1}$ (1)

$\Delta V = V_l - V_s = \frac{M}{\rho_s} - \frac{M}{\rho_l} = 7.1\ cm^3/mol$. Από την (1) $\Rightarrow$ $\underline{\Delta H = 18.3\ kJ/mol}$

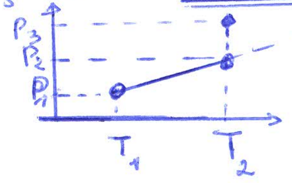
$\underline{\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = 43\ J/K\,mol}$

β) $\frac{\partial G}{\partial P} = V \Rightarrow \frac{\partial \Delta G}{\partial P} = \Delta V \Rightarrow \Delta G(P_3) - \Delta G(P_2) = \Delta V(P_3 - P_2)$ (2)

όπου $P_2 = 120$ Atm, $P_3 = 200$ Atm και $\Delta G(P_2) = 0$ (ισορροπία $s \rightleftarrows l$)

Από την (2) $\Rightarrow \Delta G(P_3) = G_l(P_3) - G_s(P_3) = 59\ J/mol \Rightarrow G_l(P_3) > G_s(P_3)$

και η φάση είναι η στερεή.



Διάγραμμα φάσης

V (20) α) $P = P_A + P_B$, $P_A = \psi_A P$ και $\mu_i(l, x_i) = \mu_i(g, P_i) \Rightarrow$

$\mu_i^o + RT\ln x_i + RT\ln\gamma_i = \mu_i^* + RT\ln\frac{P_i}{P^*} \Rightarrow P_i = P_i^o \gamma_i x_i = \psi_i P$

$\Rightarrow \gamma_i = \frac{\psi_i P}{x_i P_i} \Rightarrow \gamma_A = 2$, $\gamma_B = 1.38$ (ισχυρά μη ιδανικό)

Ενεργότητες: $a_A = x_A\gamma_A = 0.57$ και $a_B = x_B\gamma_B = 0.985$!

β) Gibbs-Duhem έχω: $\left.\sum n_i d\mu_i\right|_{T,P} = 0$ (1) $\mu_i = \mu_{ideal} + \mu_{non-ideal}$

$\mu_{ideal} = \mu_i^o + RT\ln x_i$ $\mu_{non-ideal} = RT\ln\gamma_i$. μ_{ideal} ικανοποιεί την (1) (εύκολα αποδεικνύεται) και έτσι: γ_A, γ_B ικανοποιούν την $n_A\, d\ln\gamma_A + n_B\, d\ln\gamma_B = 0$ ή $\underline{x_A\frac{\partial\ln\gamma_A}{\partial x_B} + x_B\frac{\partial\ln\gamma_B}{\partial x_B} = 0}$