

**Θερμοδυναμική-πρόσθετη (19/6/2014) (Αριστα 140)**

**I (30).** Ένα mol ιδανικού διατομικού αερίου από την αρχική κατάσταση  $(P,T) \rightarrow (P/3,T)$  με αντιστρεπτή ισόθερμη εκτόνωση. Από εκεί  $\rightarrow (P/3,T_1)$  με **ισοβαρή συμπίεση** και τελικά  $\rightarrow$  στην αρχική κατάσταση  $(P,T)$  με **αντιστρεπτή αδιαβατική συμπίεση**. Σχεδιάζοντας τον κύκλο  $(P,V)$  υπολογίστε: α)  $\Delta U$ , β)  $\Delta S$  για τις τρεις μεταβολές σαν συνάρτηση της  $T$  και γ) την απόδοση  $\epsilon$  του κύκλου αυτού.

**α)**  $\Delta U(1-2)=0$ .  $\Delta U(2-3)=c_v(T_1-T)$ ,  $c_v=7R/2$ ,  $T_1$  δεν είναι γνωστή αλλά υπολογίζεται μέσω της  $dU=w$  για την (3-1):  $c_v dT = -PdV = -(RT/V)dV$   $c_v \ln(T/T_1) = -R \ln(V_1/V_3) = -R \ln[(T/T_1)(P/3P)]$

και με λίγες πράξεις  $T/T_1 = 3^{R/c_p} = 3^{2/9} = 1.28$  Επομένως  $\Delta U(3-1) = c_v(T-T_1) = 0.76RT = -\Delta U(2/3)$

**β)**  $\Delta S(1-2) = R \ln(V_1/V) = R \ln[P/(P/3)] = R \ln 3$ ,  $\Delta S(2-3) = -R \ln 3$

**γ)**  $\epsilon = -w/q_{1 \rightarrow 2} = 1 + q_{2 \rightarrow 3} / q_{1 \rightarrow 2} = 1 + c_p(T_1-T) / RT \ln 3 = 1 + (9/2)(T_1/T-1) / \ln 3 = 1 + (9/2)(1/1.28-1) / \ln 3 = 0.10$

**II(40).** Αν έχετε νερό σε  $T=268K$  και  $P^*=1\text{Atm}$  ακολουθείστε τις διαφορετικές διαδικασίες: **(Α)** Στερεοποίηση ισοβαρώς και **(Β)** Υγροποίηση ισόθερμα (σε  $T$ ) με αύξηση της πίεσης. Ως γνωστό υγρή ( $l$ ) και στερεή ( $s$ ) φάση του νερού είναι σε ισορροπία σε  $(P^*, T^*=273K)$ . **Στην (Α):** α) δείξτε ότι  $\Pi_1(P^*, T) > \mu_s(P^*, T)$  ( $\Delta H_{\text{τηξ}} = 6020\text{J/mol}$ ).

$\partial(\delta\mu_{s-l}/T) / \partial T = -\Delta H_{\text{τηξ}} / T^2$  με ολοκλήρωση από  $T$  σε  $T^* \rightarrow -\delta\mu_{s-l}/T = \Delta H_{\text{τηξ}}(1/T^* - 1/T) < 0$  και  $\delta\mu_{s-l}(P^*, T) > 0$

**β)** Αν όλο το υγρό νερό γίνει πάχος πόση ήταν η ποσότητα του υπέρψυχου νερού ( $c_p = 75.2\text{J/mol K}$ ).

Απομονωμένο σύστημα:  $q = q(l \rightarrow s) + q(T \rightarrow T^*) = 0$ ,  $q(T \rightarrow T^*) = n c_p (T^* - T)$  και  $q(l \rightarrow s) = -\Delta H_{\text{τηξ}}$  και  $n = 16\text{mol}$  νερού.

**Στην (Β):** γ) υπολογίστε την  $P$  ( $\rho_l = 1\text{g/cm}^3$ ,  $\rho_s = 0.92\text{g/cm}^3$ ).

$dP/dT = \Delta H_{\text{τηξ}} / (T \Delta V_{s-l})$  με ολοκλήρωση από  $P^*, T^*$  σε  $P, T \rightarrow \Delta P = (\Delta H_{\text{τηξ}} / \Delta V_{s-l}) \ln(T/T^*)$  όπου  $\Delta V_{s-l} = -1.57\text{cm}^3/\text{mol}$   $\Delta P = 7.1 \times 10^7 \text{Pa} = 710\text{bar}$ .

**δ)** Για **(Α)** και **(Β)** υπολογίστε τις  $\Delta S$  (θερμικός συντελεστής διαστολής του νερού,  $\alpha_T = 2 \times 10^{-4}/K$ ).

**(Α):**  $\Delta S = \Delta S(T \rightarrow T^*) + \Delta S(l \rightarrow s, T^*) = n[c_p \ln(T^*/T) - \Delta H_{\text{τηξ}}/T^*] = -325\text{J/K}$

**(Β):**  $\Delta S = \Delta S(P^* \rightarrow P) + \Delta S(l \rightarrow s, T^*) = n[(\partial S/\partial P)dP - \Delta H_{\text{τηξ}}/T^*] = n[(\partial V/\partial T)dP - \Delta H_{\text{τηξ}}/T^*] = n[V \alpha_T \Delta P - \Delta H_{\text{τηξ}}/T^*] = -348\text{J/K}$

**III (30).** Σε  $293K$  και  $P^* = 760\text{Torr}$ ,  $\Delta G^\circ = 9\text{kJ/mol}$  για την  $\text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(g)$ . α) Υπολογίστε την τάση ατμών  $P$  του νερού σε  $293K$  και την  $\Delta H_{\text{εξάτμ}}$  αν θεωρηθεί ότι είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας και σημειωθεί ότι το νερό βράζει στους  $373K$  σε  $P^*$ .

Ισορ.  $\text{H}_2\text{O}(l) = \text{H}_2\text{O}(v)$  σε  $T^*, P^*$ . Από συνθ. ισορ.:  $\mu(v) - \mu(l) = RT \ln(P/P^*) = \Delta G^\circ \rightarrow P = P^* \exp(-\Delta G^\circ/RT) = 18.9\text{Torr}$ .

**β)** Αν τώρα διαλύσεται μια μη-πηκτική ουσία σε συγκέντρωση  $2\text{g/cm}^3$  η τάση ατμών του νερού γίνεται  $18.3\text{Torr}$ . Υπολογίστε το μοριακό βάρος της ουσίας.

$P = xP(x=1) \rightarrow x_2 = 1 - x = 0.556/18.9 = 0.0295 \sim n_2 = 2/M_w \rightarrow M_w = 68\text{g/mol}$

**γ)** Ποιά θα ήταν η ανύψωση του σημείου βρασμού του διαλύματος αυτού. ( $R = 8.31\text{J/Kmol}$ ).

$\Delta T = x_2 RT^2 / \Delta H_{\text{εξάτμ}}$  όπου  $\Delta H_{\text{εξάτμ}}$  υπολογίζεται από την  $dP/dT = \Delta H_{\text{εξάτμ}} / (T \Delta V_{l-v})$  η  $\ln(P^*/P) = -(\Delta H_{\text{εξάτμ}}/R)(1/373 - 1/293) \rightarrow \Delta H_{\text{εξάτμ}} = 41.9\text{kJ/mol}$ . Τελικά  $\Delta T = 0.81\text{K}$

**V (40).** Το ιδανικό διάλυμα A/B σύστασης  $x_B$  βράζει σε  $T_2 = 363K$ . α) Πόσο είναι το μοριακό κλάσμα  $x_B$  (στο διάλυμα) και  $\psi_B$  (στους ατμούς); β) Σχεδιάστε τις 4 καταστάσεις στο διάγραμμα φάσης  $(T, x_B, \psi_B)$ .

Δεδομένα: Τα κανονικά σημεία ζέσης  $T^\circ(P^*)$  είναι  $353K$  για το A και  $382K$  για το B ενώ σε  $T_1 = 343K$  η τάση ατμών των είναι  $P(x_A=1) = 0.72\text{Atm}$  και  $P(x_B=1) = 0.27\text{Atm}$

$x_A P_A(T_2) + x_B P_B(T_2) = P^*$  (εξ. 1) με  $x_A + x_B = 1$ . Έχουμε για  $i=A, B$ :

$\ln[P_i(T_2)/P_i(T_1)] = -(\Delta H_i/R)[1/T_2 - 1/T_1^\circ]$  και  $\ln[P_i(T_1)/P_i(T_1^\circ)] = -(\Delta H_i/R)[1/T_1 - 1/T_1^\circ]$  από όπου με διαίρεση  $\ln[P_i(T_2)/P_i(T_1^\circ)] / \ln[P_i(T_1)/P_i(T_1^\circ)] = [1/T_2 - 1/T_1^\circ] / [1/T_1 - 1/T_1^\circ]$  υπολογίζονται  $P_A(T_2) = 1.36\text{Atm}$ ,  $P_B(T_2) = 0.547$  και από την εξ. 1,  $\chi_B = 0.443$ . Από την  $x_B P_i^\circ = \psi_B P^*$  προκύπτει  $\psi_B = 0.24$ .