

Θερμοδυναμική-πρόσθετη (19/9/2014) (Αριστα 110)

I. (20). Δηλώστε με x αν ισχύει η κάθε μία από τις προτάσεις:

- x** $(dP/dT)_{εξοχλ} > (dP/dT)_{εξοατμ}$ **x** Η συνθήκη ισορ. χημ. αντίδρασης είναι $\sum \nu_i \mu_i = 0$
 Αυθόρμητες μεταβολές για $\Delta G_{T,V,N} < 0$ **x** $p = -(\partial U / \partial V)_S$
 Στην όσμωση έχουμε $\mu_1^o(T,P) = \mu_1(P,T,x_1)$ (1=διαλυτ.) **x** Η σταθερά του Henry k εξαρτάται από τον διαλύτη
 Η $\Delta H_{mix} = 0$ πάντα Ο 2^{ος} Νόμος απαγορεύει την μεταβολή **q** → -
w.
 $\Delta G_{mix}(P,T)$ αυξάνει πάντα με την P υπο σταθερή T . Η K_{eq} χημ. αντίδρ. αυξάνει πάντα με την T

II (30). 10g Cu σε 273K υπόκεινται σε ισόθερμη αντιστρεπτή συμπίεση από 1 σε 1000Atm. α) Υπολογίστε το έργο και την ΔU . ($\rho = 9000 \text{kg/m}^3, \beta = 10^{-11} \text{Pa}^{-1}, 1 \text{Atm} = 10^5 \text{Pa}$). β) Αν η συμπίεση είναι αντιστρεπτή αδιαβατική ποιά είναι η αύξηση της T (Θεωρείστε ότι $V \approx$ σταθερός)
 (Ατομ.βάρους = 63.5g/mol, $c_p = 25 \text{J/(Kmol)}$ και $\alpha = 2 \times 10^{-5} / \text{K}$)

α) $dw = -PdV = -P(\alpha VdT - \beta VdP) = \beta VPdP \rightarrow w = \beta VP^2/2$ όπου $V = m/\rho = 1.1 \times 10^{-6} \text{m}^3$, **w = 0.55J.**

$\partial U / \partial V|_T = \alpha T / \beta - P \rightarrow dU = (\alpha T / \beta) dV - PdV = -\alpha TVdP + dw \rightarrow \Delta U = (-0.64 + 55) \text{J} = \mathbf{-0.09J}$

β) $dU = dw \rightarrow c_v dT + [\partial U / \partial V|_T] dV = -PdV = -P[\alpha VdT - \beta VdP] \rightarrow [c_v + \alpha^2 V / \beta] dT = \alpha TVdP \rightarrow c_p dT = \alpha TVdP$
 $c_p dT / T = \alpha VdP \rightarrow \ln(T/273) = (\alpha V / c_p) \Delta P \approx 0 \rightarrow \mathbf{T \approx 273K}$

III (30). Για το CO₂ το τριπλό σημείο είναι 217K σε 5Atm, το σημείο εξάχνωσης 195K σε 1atm και το κρίσιμο σημείο 304K σε 75Atm. Υπολογίστε α) την πίεση για την υγροποίηση του CO₂ σε 298K. β) Σε ποια T στην πίεση αυτή θα συνυπάρχει υγρό και στερεό CO₂ και ποια είναι η τιμή του ΔV_{s-1} . γ) ΔV_{s-1} Σχεδιάστε το διάγραμμα φάσης του CO₂. ($\Delta H_{εξοατμ} = 10 \text{kJ/mol}$, $dP/dT|_{εξοχλ} = 8.8 \text{Atm/K}$).

α) $\ln(P/5) = -(\Delta H_{εξοατμ} / R) (1/298 - 1/217) \rightarrow \mathbf{P = 22.6Atm}$ **β)** Από την κλίση $dP/dT|_{εξοχλ}$ προκύπτει $\Delta T = \Delta P / 8.8 = 2 \text{K}$ και **T = 219K**. Για τον υπολογισμό του ΔV_{s-1} : $dP/dT|_{εξοχλ} = (\Delta H_{τηξ} / \Delta V_{s-1})$, όπου $\Delta H_{εξοχλ} = \Delta H_{εξοατμ} + \Delta H_{τηξ}$ και $\ln(5/1) = -(\Delta H_{εξοχλ} / R) (1/217 - 1/195) \rightarrow \Delta H_{εξοχλ} = 25.7 \text{kJ/mol}$ και $\Delta H_{τηξ} = 15.7 \text{kJ/mol}$. Από την κλίση $dP/dT|_{εξοχλ}$ προκύπτει $\Delta V_{s-1} = \mathbf{1.9 \text{cm}^3/\text{g}}$

IV (30). Εξάνιο (A) και επτάνιο (B) σχηματίζουν ιδανικό διαλύμα. α) Σε ποιά σύσταση παρατηρείται βρασμός σε 70°C και 1Atm και ποια είναι η σύσταση του ατμού. β) Σε ποιά θερμοκρασία παρατηρείται βρασμός του ίδιου διαλύματος σε 0.5Atm. γ) Αν το διάλυμα αραιωθεί κατά 10% με την προσθήκη μη/πτητικής ουσίας απουσία αλληλεπιδράσεων σε ποιά θερμοκρασία παρατηρείται βρασμός σε 1Atm.

Δεδομένα: Κανονικά σημεία ζέσεως $T_A^o = 64.2^\circ\text{C}$, $T_B^o = 103^\circ\text{C}$ και $\Delta H_{εξοατμ} = 30 \text{kJ/mol}$ για A και B.

α) Σε $T_1 = 70^\circ\text{C}$, $P^* = P_B^o + x_A(P_A^o - P_B^o)$ όπου για $t = A, B$ ισχύει: $P_i^o(T_1) = P_i^o(T_i) \exp[-\Delta H_{εξοατμ} / R (1/T_1 - 1/T_i^o)]$
 (($\Delta H_{εξοατμ}$ είναι ίδια και για A και B) $\rightarrow P_A^o = 1.19 \text{Atm}$ και $P_B^o = 0.4$ **$x_A = 0.76$** και $\psi_A = x_A P_A^o / P^* = 0.9$.

β) $P_i^o(T_2) = P_i^o(T_1) \exp[-\Delta H_{εξοατμ} / R (1/T_2 - 1/T_1)]$ και $P^*/2 = P^* \exp[-\Delta H_{εξοατμ} / R (1/T_2 - 1/T_1)] \rightarrow \mathbf{T_2 = 321.94K \eta 48.8^\circ\text{C}}$.

γ) $x_A = 0.675$, $x_B = 0.225$, $x_C = 0.1 \rightarrow P_A^o = 0.80 \text{Atm}$, $P_B^o = 0.09 \text{Atm}$ $P_i^o(T_3) = P_i^o(T_1) \exp[-\Delta H_{εξοατμ} / R (1/T_3 - 1/T_1)]$
 και $P^* = 0.89 P^* \exp[-\Delta H_{εξοατμ} / R (1/T_3 - 1/T_1)] \rightarrow \mathbf{T_3 = 347K \eta 73.8^\circ\text{C}}$.