

Θερμοδυναμική Σεπτέμβριος 2021

1. (i) Εξάγετε την εξίσωση Gibbs-Duhem για ένα μείγμα τριών συστατικών A, B και Γ. Εξηγήστε τη φυσική της σημασία και εάν τα μερικά γραμμομοριακά μεγέθη μπορούν να λάβουν οποιοδήποτε πρόσημο. (ii) Εξάγετε τους βαθμούς ελευθερίας για ένα στερεό που εξαχνώνεται, νερό σε υγρή φάση σε ισορροπία με τους ατμούς του και αέριο άζωτο, και το κρίσιμο σημείο ενός υγρού μείγματος A/B. (iii) Μία ποσότητα 1 g μίας ουσίας A προκάλεσε ανύψωση του σημείου ζέσεως 50 g διαλύτη κατά 0.5 K. Προσδιορίσετε το μοριακό βάρος της A. Δίδεται η ζεσεοσκοπική σταθερά του διαλύτη $K_b = 5 \text{ K kg mol}^{-1}$. Υπολογίστε την ωσμωτική πίεση του διαλύματος εάν η πυκνότητα του διαλύτη είναι 1 g/cm^3 στους 25°C .

2. (i) Εξηγήστε με σαφήνεια γιατί μετά το μπάνιο στη θάλασσα, όταν βγαίνουμε έξω συνήθως κρυώνουμε. Παίζουν ρόλο οι εξωτερικές συνθήκες (άνεμος, ξηρασία περιβάλλοντος) ή όχι και γιατί? (ii) Η τάση ατμών μονοσυστατικού στερεού δίδεται από τη σχέση $\ln P = 25 - 3750/T$. Η τάση ατμών του υγρού του δίδεται από $\ln P = 20 - 3000/T$. Υπολογίστε τη θερμοκρασία στο τριπλό σημείο. Χρησιμοποιώντας την εξίσωση Clapeyron, δείξτε ότι η λανθάνουσα ενθαλπία εξάτμισης στο τριπλό σημείο είναι περίπου $3000R$ ($R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). (iii) Εάν το κανονικό άθροισμα καταστάσεων για μία συλλογή N σωματιδίων αερίου όγκου V είναι $Q(U, V, N)$ όπου U η εσωτερική ενέργεια, δείξτε ότι $1/T = k_B [\partial \ln Q / \partial U]_{V, N}$ και $P/T = k_B [\partial \ln Q / \partial V]_{U, N}$. Στη συνέχεια, εάν $Q \propto U^{3N}$, δείξτε ότι $c_V = 3Nk_B$.

$$\Delta i) \mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{P, T, n_j \neq i} \quad G = n_A \left. \frac{\partial G}{\partial n_A} \right|_{P, T, n_B, n_C} + n_B \left. \frac{\partial G}{\partial n_B} \right|_{P, T, n_A, n_C} + n_C \left. \frac{\partial G}{\partial n_C} \right|_{P, T, n_A, n_B}$$

$$= n_A \mu_A + n_B \mu_B + n_C \mu_C$$

$$\Rightarrow dG = n_A d\mu_A + \mu_A dn_A + n_B d\mu_B + \mu_B dn_B + n_C d\mu_C + \mu_C dn_C$$

$$\text{Αλλά, } dG = \left. \frac{\partial G}{\partial n_A} \right|_{P, T, n_B, n_C} dn_A + \dots = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_C dn_C$$

Αλληλεξαρτώμενες αλλαγές - οποιοδήποτε πρόσημο για μερικά γραμμομοριακά μεγέθη

1ii) $F = C - P + 2$ εξαχνωση $F=1$, νερό (ατμό- N_2) $F=2$, κελί αέρα $F=0$
 1iii) $\Delta T = K_b m_B \Rightarrow m_B = \frac{0.5 \text{ mol}}{5 \text{ kg}} = \frac{20g}{1 \text{ g/mol kg}} \Rightarrow M = 200 \text{ g/mol}$ $\pi = \left(\frac{n_B}{V} \right) R T \sim \frac{248 \text{ kPa}}{0.1 \text{ kg} \cdot 10^3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 8.3 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \cdot 278 \text{ K}}$
 2i) εξάτμιση κρύσταλλο θερμότητα από υγρό οσών επιφάνεια δέρματος
 Άνεμος \Rightarrow βοηθάει εξάτμιση (συναγωγή); \Rightarrow από περιβάλλον \Rightarrow μεγαλύτερη διαφορά συγκέντρωσης νερού/αερίων \Rightarrow αύξηση εξάτμισης

$$2ii) 25 - \frac{3750}{T_c} = 20 - \frac{3000}{T_c} \Rightarrow T_c = 1500 \text{ K}$$

$$\ln P = 20 - \frac{3000}{T} \Rightarrow \frac{dP}{dT} = 3000 \frac{P}{T^2} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} \approx \frac{\Delta H}{T V_{gas}} \Rightarrow \Delta H = 3000R$$

$$2iii) dU = TdS - PdV = TdS \quad (V = \sigma n \lambda^3, N = \sigma n \lambda^3) \Rightarrow \frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{N, V} = k_B \left. \frac{\partial \ln Q}{\partial U} \right|_{N, V}$$

$$\Downarrow U = \sigma n \lambda^3 \Rightarrow \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} = k_B \frac{\partial \ln Q}{\partial U} \Big|_{N, V}$$

$$S = k_B U^{3N k_B} \Rightarrow dS = 3N k_B \frac{dU}{U} \Rightarrow U = 3N k_B T \Big|_{N, V} \Rightarrow \frac{1}{T} \Big|_{N, V} = 3N k_B$$