THERMODYNAMICS

ΦΡΟΝΤΙΣΤΗΡΙΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ Ι

ΠΑΤΡΑ 11/12/2022

ΑΣΚΗΣΗ 1

Οι σταθερές της εξίσωσης Van der Waals για 1 mol Kr είναι: a=$2.3 * 10^6 \frac{atm*cm^6}{mol^2}$, b=40 $\frac{cm^3}{mol}$. Δίνεται επίσης η θερμοχωρητικότητα $c_v = 3\frac{cal}{mol*K}$. Να υπολογιστούν οι ακόλουθες θερμοδυναμικές ποσότητες για την ισόθερμη και αντιστρεπτή εκτόνωση 1mol αερίου Kr από 1L σε 2L στους 300K: W, Q, ΔU, ΔS.

$1\ atm * L = 101.325$ J

Καταστατική εξίσωση για αέριο Van der Waals για 1 mol: $\left(\mathrm{P}+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT \Longrightarrow \boxed{\mathrm{P}=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2}\,(1)}$

$$W=-\int P_{\varepsilon\xi}dV=-\int PdV=-\int\left(\frac{nRT}{V-nb}-\frac{an^2}{V^2}\right)dV \Longrightarrow$$

$$W=-\int_{V_1}^{V_2}\frac{nRT}{V-nb}dV+\int_{V_1}^{V_2}\frac{an^2}{V^2}dV=-nRT\ln\left(\frac{V_2-nb}{V_1-nb}\right)-an^2\left(\frac{1}{V_2}-\frac{1}{V_1}\right)\Longrightarrow$$

$$W=-1mol*0.082\frac{atm*L}{mol*K}*1000\frac{cm^3}{L}*300K*\ln\left(\frac{2000cm^3-1mol*40\frac{cm^3}{mol}}{1000cm^3-1mol*40\frac{cm^3}{mol}}\right)$$

$$-(1mol)^2*2.3*10^6\frac{atm*cm^6}{mol^2}*\left(\frac{1}{2000}-\frac{1}{1000}\right)\frac{1}{cm^3}\Longrightarrow$$

$$W=-17558.7atm*cm^3+1150atm*cm^3\Longrightarrow\boxed{W=-16408.7*10^{-3}atm*L=-1662.6\,J}$$

ΑΣΚΗΣΗ 1

$$U = U(T,V) \Longrightarrow \begin{cases} dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -P + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \end{cases} \Longrightarrow \boxed{dU = \left[-P + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right] dV\,(1)}$$

Παραγωγίζοντας την $\boxed{\mathrm{P} = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2}\ (2)}$ προκύπτει: $\boxed{\left(\frac{\partial \mathrm{P}}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V-nb}}$ (3)

Από τις (1), (2), (3) προκύπτει:

$$dU = \left[-\frac{nRT}{V-nb} + \frac{an^2}{V^2} + \frac{nRT}{V-nb}\right] dV \Longrightarrow \int dU = \int_{V_1}^{V_2} \frac{an^2}{V^2} dV \Longrightarrow$$

$$\Delta U = -\alpha n^2 \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right) \Longrightarrow \Delta U = 1150 * 10^{-3}\mathrm{atm} * \mathrm{L} \Longrightarrow \boxed{\Delta U = 116.5\,J}$$

ΑΣΚΗΣΗ 1

Από τον πρώτο νόμο της Θερμοδυναμικής προκύπτει:

$$\Delta U = Q + W \Longrightarrow Q = \Delta U - \mathrm{W} \Longrightarrow Q = 116.5\,J - (-1662.6\,J) \Longrightarrow$$

$$\boxed{Q = 1779.1\,J}$$

Αντιστρεπτή διεργασία:

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q}{T} = \frac{1779.1\,J}{300K} \Longrightarrow \boxed{\Delta S = 5.93\,\frac{J}{K}}$$

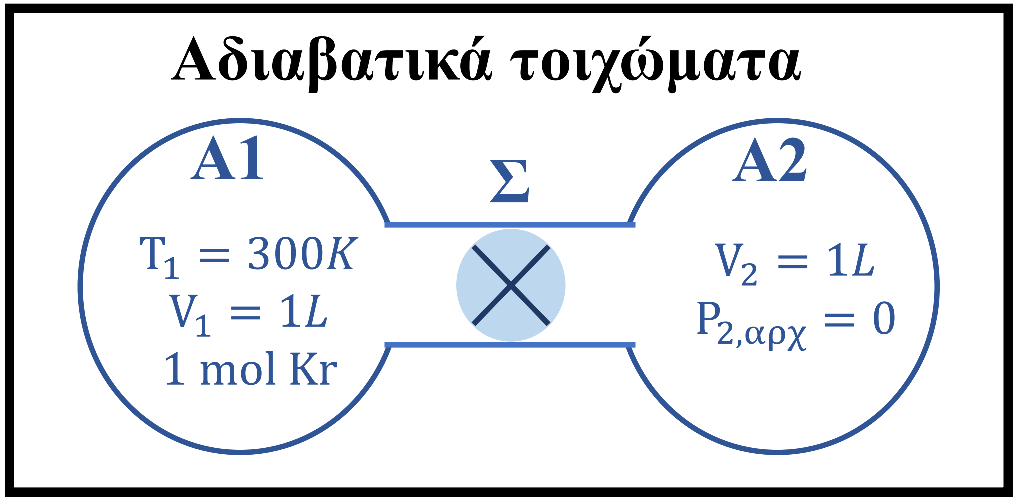
ΑΣΚΗΣΗ 2

Δύο δοχεία Α1 και Α2 με αδιαβατικά τοιχώματα συνδέονται με στρόφιγγα Σ. Στο δοχείο Α1 υπάρχει ένα mol αερίου Kr σε θερμοκρασία $T_1 = 300K$ και όγκο $V_1 = 1L$. Το δοχείο Α2 με όγκο $V_2 = 1L$ είναι αρχικά κενό. Ανοίγουμε τη στρόφιγγα και το αέριο κατανέμεται στις 2 φιάλες.

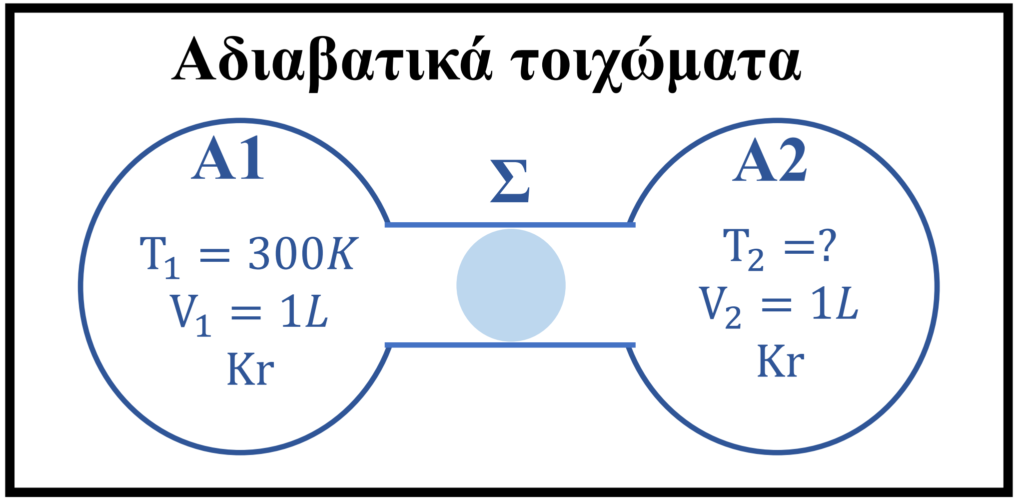
Υποθέτοντας ότι το αέριο Kr υπακούει στην εξίσωση Van der Waals, με a=$2.3 * 10^6 \frac{atm*cm^6}{mol^2}$, b=40 $\frac{cm^3}{mol}$ και $c_v = 3 \frac{cal}{mol*K}$ υπολογίστε:

Α) Τη μεταβολή της θερμοκρασίας μεταξύ των δύο δοχείων (ΔΤ)

Β) Τη μεταβολή της εντροπίας ΔS



Πριν



Μετά

ΑΣΚΗΣΗ 2

A) Το αέριο υπακούει στην καταστατική εξίσωση Van der Waals : $\left(\mathrm{P}+\frac{an^2}{V^2}\right)(V-nb)=nRT \Longrightarrow \boxed{\mathrm{P}=\frac{nRT}{V-nb}-\frac{an^2}{V^2}}$ (1)

Από τον πρώτο νόμο της Θερμοδυναμικής προκύπτει: $\Delta U=\cancel{Q}+\cancel{W} \Longrightarrow \boxed{\Delta U=0}$ (2)

Αδιαβατική διεργασία Εκτόνωση στο κενό

Εσωτερική ενέργεια: $U=U(T,V) \Longrightarrow dU=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \Longrightarrow dU=nc_v\,dT+\left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V-P\right]dV$(3)

Παραγωγίζοντας την (1) προκύπτει : $\left(\frac{\partial \mathrm{P}}{\partial T}\right)_V=\frac{nR}{V-nb}$ (4)

Από τις (3), (4) προκύπτει: $dU=nc_v\,dT+\left[-\frac{nRT}{V-nb}+\frac{an^2}{V^2}+\frac{nRT}{V-nb}\right]dV \Longrightarrow 0=nc_v\,dT+\frac{an^2}{V^2}dV \Longrightarrow$

$$nc_v\int_{T_1}^{T_2}dT=-\int_{V_1}^{V_2}\frac{an^2}{V^2}dV \Longrightarrow \Delta\mathrm{T}=-\frac{an^2}{nc_v}\left(\frac{1}{V_1}-\frac{1}{V_2}\right)=\frac{-(1mol)^2 * 2.3 * 10^6\,\frac{atm*cm^6}{mol^2}}{1mol*3\,\frac{cal}{mol*K}} * \left(\frac{1}{10^3cm^3}-\frac{1}{2*10^3cm^3}\right)$$

$$\Longrightarrow \Delta\mathrm{T}=-383.3*0.0242\mathrm{K} \Longrightarrow \Delta\mathrm{T}=-9.28\mathrm{K} \Longrightarrow \boxed{T_2=290.72K}$$

$1\ atm*L=24.2\ cal$

ΑΣΚΗΣΗ 2

B) $$S = S(T,V) \Longrightarrow \quad dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{nc_v}{T}}$$

$$1\ atm * L = 24.2\ cal$$
$$1\ atm * L = 101.325\ J$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \overset{(4)}{=} \frac{nR}{V - nb}}$$

$$dS = \frac{nc_v}{T}\ dT + \frac{nR}{V-nb} dV \Longrightarrow \Delta S = nc_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} dT + \int_{V_1}^{V_2} \frac{nR}{V-nb} dV = nc_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR\ln\left(\frac{V_2 - nb}{V_1 - nb}\right) =$$

$$1mol * 3\frac{cal}{mol * K} * \ln\left(\frac{290.72K}{300K}\right) + 1mol * 0.082\frac{atm * L}{mol * K} * \ln\left(\frac{2000cm^3 - 1mol * 40\frac{cm^3}{mol}}{1000cm^3 - 1mol * 40\frac{cm^3}{mol}}\right) \Longrightarrow$$

$$\Delta S = -0.0943\frac{cal}{K} + 0.0585\frac{atm*L}{K} \Longrightarrow \boxed{\Delta S = 0.0546\frac{atm*L}{K} = 5.53\frac{J}{K}}$$