ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΑΝΟΙΚΤΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ

Μπουμπουλίνας 57-59, 262 22 ΠΑΤΡΑ

Επώνυμο: ΝΕΖΗΣ										
Όνομα: ΑΝΑΣΤΑΣΙΟΣ						**Προσωπικός Αριθμός**		81717		
Ημερομηνία: 2/5/2014										
Βαθμολογία θεμάτων										
1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**Γενικός Βαθμός**

ΟΔΗΓΙΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΚΠΟΝΗΣΗ, ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑΚΙΝΗΣΗ

ΤΗΣ 5ης ΓΡΑΠΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

1. Για να εκτελέσετε σωστά την εργασία αυτή, θα πρέπει να έχετε εμπεδώσει την ύλη των Ενοτήτων «Θεωρητική Περιγραφή της Αντίδρασης σε Μοριακό Επίπεδο», «Πειραματικές Μελέτες τις Χημικής Μεταβολής» και «Χημική Μεταβολή και Θερμοδυναμική» του Κεφ. 3 της Θ. Ε. ΚΦΕ 52.
2. Μη γράφετε περισσότερα από αυτά που ζητούνται στο θέμα, αφού τα επιπλέον, αν μεν είναι σωστά δεν λαμβάνονται υπ' όψιν, αν όμως είναι λάθος, επηρεάζουν αρνητικά τη βαθμολογία του θέματος.
3. Όποια δεδομένα χρειάζεστε για τη λύση των ασκήσεων (φυσικές σταθερές, συντελεστές μετατροπής, κ.λπ.), μπορείτε να τα πάρετε από τα βιβλία σας.
4. Στα αριθμητικά προβλήματα, δώστε προσοχή στα *σημαντικά ψηφία*, στον *εκθετικό συμβολισμό*, στο *στρογγύλεμα των αριθμητικών αποτελεσμάτων* και στη *συνέπεια ως προς τις διαστάσεις* τους. Εξετάζετε πάντοτε, αν οι διάφορες μονάδες απαιτούν μετατροπή στο σύστημα SI. Ελέγχετε πάντοτε στο τέλος, το πόσο *λογικό* είναι το αποτέλεσμα στο οποίο καταλήξατε.
5. Την εργασία σας θα την στείλετε ηλεκτρονικά στην ηλεκτρονική εφαρμογή του ΕΑΠ, στην καθορισμένη ημερομηνία, σύμφωνα με το «**Χρονοδιάγραμμα Μελέτης & Γραπτών Εργασιών**» (ημερομηνία αποστολής: **Παρασκευή, 02 Μαΐου 2014).** Η **βαθμολογία όλων των θεμάτων** της εργασίας σας, θα σας αποσταλεί μέσω της ηλεκτρονικής εφαρμογής του ΕΑΠ, στις **16 Μαΐου 2014**. Την ίδια ημερομηνία θα αναρτηθούν στο portal, οι λύσεις των θεμάτων της 5ης γραπτής εργασίας. Την ίδια ημερομηνία θα αναρτηθούν στο portal, οι λύσεις των θεμάτων της γραπτής εργασίας.
6. **Το παρόν έντυπο, το συμπληρώνετε και το αφήνετε συνδεδεμένο με τα υπόλοιπα φύλλα των θεμάτων**. **Να επισυνάπτετε και το Έντυπο Υποβολής-Αξιολόγησης ΓΕ που σας αποστέλλετε.**
7. Όσοι έχετε αντιρρήσεις για τη βαθμολογία σας και απορίες σχετικά με τις απαντήσεις των θεμάτων, μπορείτε να τις συζητήσετε τηλεφωνικά ή στην επόμενη συνάντησή σας με τον καθηγητή σας.

Καλή επιτυχία!

ΑΣΚΗΣΗ 1

(α)

•θεωρώντας ότι η πρώτη αντίδραση είναι αντίδραση ισορροπίας έχουμε:

$$K = \frac{[NO_2][NO_3]}{[N_2O_5]} \Rightarrow [NO_3] = \frac{K[N_2O_5]}{[NO_2]} \quad (1)$$

•προσέγγιση σταθερής κατάστασης για το NO:

$$0 = \frac{d[NO]}{dt} = +k_2[NO_2][NO_3] - k_3[NO][N_2O_5] \Rightarrow k_3[NO][N_2O_5] = k_2[NO_2][NO_3] \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [NO] = \frac{k_2[NO_2][NO_3]}{k_3[N_2O_5]} \quad (2)$$

•εξίσωση ταχύτητας διάσπασης του N_2O_5 :

$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = -k_1[N_2O_5] + k_{-1}[NO_2][NO_3] - k_3[NO][N_2O_5] \xrightarrow{(1),(2)}$$

$$\xrightarrow{(1),(2)} -k_1[N_2O_5] + k_{-1}[NO_2]\frac{K[N_2O_5]}{[NO_2]} - k_3\frac{k_2[NO_2][NO_3]}{k_3[N_2O_5]}[N_2O_5] =$$

$$= -k_1[N_2O_5] + k_{-1}K[N_2O_5] - k_2[NO_2][NO_3] \xrightarrow{(1)} -k_1[N_2O_5] + k_{-1}K[N_2O_5] - k_2[NO_2]\frac{K[N_2O_5]}{[NO_2]} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{d[N_2O_5]}{dt} = (-k_1 + k_{-1}K - k_2K)[N_2O_5]}$$

(β)

•προσέγγιση σταθερής κατάστασης για το NO_3 :

$$0 = \frac{d[NO_3]}{dt} = +k_1[N_2O_5] - k_{-1}[NO_2][NO_3] - k_2[NO_2][NO_3] \Rightarrow$$

$$\Rightarrow k_1[N_2O_5] = k_{-1}[NO_2][NO_3] + k_2[NO_2][NO_3] \Rightarrow k_1[N_2O_5] = (k_{-1} + k_2)[NO_2][NO_3] \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [NO_3] = \frac{k_1[N_2O_5]}{(k_{-1} + k_2)[NO_2]} \quad (1)$$

•προσέγγιση σταθερής κατάστασης για το NO :

$$0 = \frac{d[NO]}{dt} = +k_2[NO_2][NO_3] - k_3[NO][N_2O_5] \Rightarrow k_3[NO][N_2O_5] = k_2[NO_2][NO_3] \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [NO] = \frac{k_2[NO_2][NO_3]}{k_3[N_2O_5]} \quad (2)$$

•εξίσωση ταχύτητας διάσπασης του N_2O_5 :

$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = -k_1[N_2O_5] + k_{-1}[NO_2][NO_3] - k_3[NO][N_2O_5] \xrightarrow{(1),(2)}$$

$$\xrightarrow{(1),(2)} -k_1[N_2O_5] + k_{-1}[NO_2]\frac{k_1[N_2O_5]}{(k_{-1} + k_2)[NO_2]} - k_3\frac{k_2[NO_2][NO_3]}{k_3[N_2O_5]}[N_2O_5] =$$

$$= -k_1[N_2O_5] + \frac{k_1k_{-1}}{k_{-1} + k_2}[N_2O_5] - k_2[NO_2][NO_3] \xrightarrow{(1)} -k_1[N_2O_5] + \frac{k_1k_{-1}}{k_{-1} + k_2}[N_2O_5] - k_2[NO_2]\frac{k_1[N_2O_5]}{(k_{-1} + k_2)[NO_2]} =$$

$$= -k_1[N_2O_5] + \frac{k_1k_{-1}}{k_{-1} + k_2}[N_2O_5] - \frac{k_1k_2}{k_{-1} + k_2}[N_2O_5] = \left(-k_1 + \frac{k_1k_{-1}}{k_{-1} + k_2} - \frac{k_1k_2}{k_{-1} + k_2}\right)[N_2O_5] =$$

$$= \frac{-k_1k_{-1} - k_1k_2 + k_1k_{-1} - k_1k_2}{k_{-1} + k_2}[N_2O_5] \Rightarrow \boxed{\frac{d[N_2O_5]}{dt} = -\frac{2k_1k_2}{k_{-1} + k_2}[N_2O_5]}$$

ΑΣΚΗΣΗ 2

❖***Μηχανισμός 1:*** ***A+A+B→Γ+Γ*** ***.....*** $\dfrac{d[\Gamma]}{dt}=k[\mathrm{A}][\mathrm{A}][\mathrm{B}]+k[\mathrm{A}][\mathrm{A}][\mathrm{B}]=2k[\mathrm{A}]^2[\mathrm{B}]$

Αντίδραση 2ης τάξεως ως προς Α	Συνολικά: αντίδραση **3ης** τάξεως
Αντίδραση 1ης τάξεως ως προς Β	

❖***Μηχανισμός 2:*** ***A+A ⇆A₂*** ***......*** $K=\dfrac{[\mathrm{A}_2]}{[\mathrm{A}][\mathrm{A}]}=\dfrac{[\mathrm{A}_2]}{[\mathrm{A}]^2}\Rightarrow[\mathrm{A}_2]=K[\mathrm{A}]^2 \quad (1)$

A_2+B →Γ+Γ ***......*** $\dfrac{d[\Gamma]}{dt}=k[\mathrm{A}_2][\mathrm{B}]+k[\mathrm{A}_2][\mathrm{B}]=2k[\mathrm{A}_2][\mathrm{B}] \quad (2)$

(1)/(2): $\dfrac{d[\Gamma]}{dt}=2kK[\mathrm{A}]^2[\mathrm{B}]\xrightarrow{K=\frac{k_1}{k_{-1}}}2k\dfrac{k_1}{k_{-1}}[\mathrm{A}]^2[\mathrm{B}]$

Αντίδραση 2ης τάξεως ως προς Α	Συνολικά: αντίδραση **3ης** τάξεως
Αντίδραση 1ης τάξεως ως προς Β	

❖***Μηχανισμός 3:*** ***A_2+B →Γ+Γ*** ***......*** $\dfrac{d[\Gamma]}{dt}=k[\mathrm{A}_2][\mathrm{B}]+k[\mathrm{A}_2][\mathrm{B}]=2k[\mathrm{A}_2][\mathrm{B}] \quad (1)$

A+A ⇆A_2 ***......*** με προσέγγιση σταθερής κατάστασης για το A_2:

$$0=\frac{d[\mathrm{A}_2]}{dt}=-k_2[\mathrm{A}][\mathrm{A}]+k_{-2}[\mathrm{A}_2]-k[\mathrm{A}_2][\mathrm{B}]\Rightarrow k[\mathrm{A}_2][\mathrm{B}]-k_{-2}[\mathrm{A}_2]=-k_2[\mathrm{A}]^2\Rightarrow$$

$$\Rightarrow[\mathrm{A}_2](k[\mathrm{B}]-k_{-2})=-k_2[\mathrm{A}]^2\Rightarrow[\mathrm{A}_2]=-\frac{k_2[\mathrm{A}]^2}{k[\mathrm{B}]-k_{-2}}\Rightarrow[\mathrm{A}_2]=\frac{k_2[\mathrm{A}]^2}{k_{-2}-k[\mathrm{B}]} \quad (2)$$

(1)/(2): $\dfrac{d[\Gamma]}{dt}=2k\dfrac{k_2[\mathrm{A}]^2}{k_{-2}-k[\mathrm{B}]}[\mathrm{B}]=\dfrac{2kk_2[\mathrm{A}]^2[\mathrm{B}]}{k_{-2}-k[\mathrm{B}]}$

➯Σύμφωνα και με τα παραπάνω, από τη σχέση που βγάλαμε προκύπτει αντίδραση **3ης** τάξης ως προς τον αριθμητή (2ης από το Α και 1ης από το Β).

➯*Όμως ο παρανομαστής μπερδεύει τα πράγματα... Δεν γνωρίζω!*

ΑΣΚΗΣΗ 3

•Άθροισμα καταστάσεων H (με βαθμούς ελευθερίας μόνο μεταφορικής κίνησης):

$$q_H^{\mu\varepsilon\tau.}=\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2}=\left(\frac{2\cdot 3.14\cdot 1\cdot 1.66\cdot 10^{-27}\cdot 1.38\cdot 10^{-23}\cdot 500}{(6.63\cdot 10^{-34})^2}\right)^{3/2}=2.093\cdot 10^{30}\ m^{-3}$$

•Άθροισμα καταστάσεων HBr (με βαθμούς ελευθερίας μόνο μεταφορικής & περιστροφικής κίνησης):

$$q_{HBr}^{\mu\varepsilon\tau.}=\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2}=\left(\frac{2\cdot 3.14\cdot 80.9\cdot 1.66\cdot 10^{-27}\cdot 1.38\cdot 10^{-23}\cdot 500}{(6.63\cdot 10^{-34})^2}\right)^{3/2}=1.523\cdot 10^{33}\ m^{-3}$$

$$q_{HBr}^{\pi\varepsilon\rho.}=\frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma h^2}=\frac{8\pi^2\mu r^2 k_B T}{\sigma h^2}=\frac{8\pi^2\dfrac{m_H m_{Br}}{m_H+m_{Br}}r^2 k_B T}{\sigma h^2}\xrightarrow{HBr:\ \varepsilon\tau\varepsilon\rho o\pi\upsilon\rho\eta\nu\iota\kappa\acute{o}\rightarrow\ \sigma=1}$$

$$q_{HBr}^{\pi\varepsilon\rho.}=\frac{8\cdot 3.14^2\ \dfrac{1\cdot 79.9}{1+79.9}\cdot 1.66\cdot 10^{-27}\cdot(0.142\cdot 10^{-9})^2\cdot 1.38\cdot 10^{-23}\cdot 500}{1\cdot(6.63\cdot 10^{-34})^2}=40.91$$

➤άρα: $q_{HBr}=q_{HBr}^{\mu\varepsilon\tau.}\cdot q_{HBr}^{\pi\varepsilon\rho.}=1.523\cdot 10^{33}\cdot 40.91=62.306\cdot 10^{33}\ m^{-3}$

•το άθροισμα των καταστάσεων του ενεργοποιημένου συμπλόκου HHBr είναι:

$$q_{HHBr}=q^{\mu\varepsilon\tau.}\cdot q^{\pi\varepsilon\rho.}\cdot q^{\delta o\nu.}=1.58\cdot 10^{33}\cdot 214.3\cdot 1.864=6.311\cdot 10^{35}\ m^{-3}$$

•Τελικά η σταθερά ταχύτητας θα είναι:

$$k=\frac{k_B T}{h}e^{-\Delta E_0^*/k_B T}\frac{q_{HHBr}}{q_H\cdot q_{HBr}}N_A=\frac{1.38\cdot 10^{-23}\cdot 500}{6.63\cdot 10^{-34}}e^{-8.3\cdot 10^{-21}/1.38\cdot 10^{-23}\cdot 500}\frac{6.311\cdot 10^{35}}{2.093\cdot 10^{30}\cdot 62.306\cdot 10^{33}}6.023\cdot 10^{23}=$$

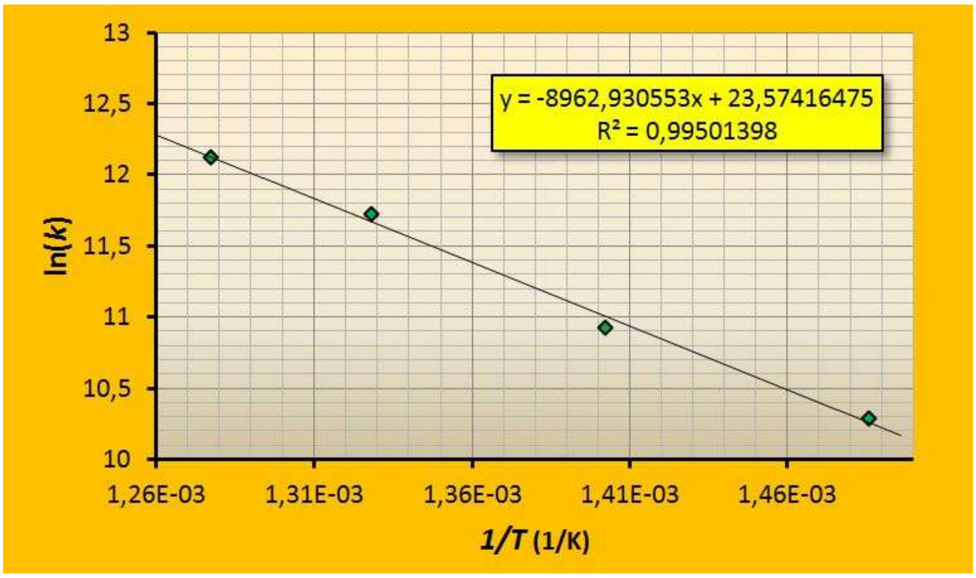
$$=1.0407\cdot 10^{13}\cdot e^{-83/69}\cdot 2.9148\cdot 10^{-6}=9.11\cdot 10^{6}\ m^3/mol\cdot s\xrightarrow{1m^3=10^3 L}\overline{\underline{k=9.11\cdot 10^{9}\ L/mol\cdot s\ \acute{\eta}\ M^{-1}s^{-1}}}$$

ΑΣΚΗΣΗ 4

(α)

Σύμφωνα με την εξίσωση $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R}\frac{1}{T}$ βρίσκουμε το $\ln k$ και το $\frac{1}{T}$ από τα δεδομένα της άσκησης και κάνουμε τη γραφική παράσταση $\ln k = f(1/T)$ η οποία περιμένουμε να βγει ευθεία (με αρνητική κλίση), της μορφής $y = \alpha x + \beta$ με $\alpha = -\frac{E_a}{R}$ (κλίση) και $\beta = \ln A$ (σημείο τομής με τον κατακόρυφο άξονα):

$T\ (K)$	$10^{-4}k\ (L/mol\cdot s)$	$k\ (L/mol\cdot s)$	$1/T\ (K^{-1})$	$\ln k$
673	2.95	$2.95\cdot 10^{4}$	$1.4859\cdot 10^{-3}$	10.2921
713	5.55	$5.55\cdot 10^{4}$	$1.4025\cdot 10^{-3}$	10.9241
753	12.3	$12.3\cdot 10^{4}$	$1.3280\cdot 10^{-3}$	11.7199
783	18.4	$18.4\cdot 10^{4}$	$1.2771\cdot 10^{-3}$	12.1227



✍Από την εξίσωση που μας δίνει το EXCEL έχουμε:

$$\left.\begin{array}{l} y = 23.5741 - 8962.9305x \\ \ln k = \ln A - \frac{E_a}{R}\frac{1}{T} \end{array}\right\} \begin{array}{l} \Rightarrow \ln A = 23.5741 \Rightarrow A = e^{23.5741} = 1.73\cdot 10^{10}\ L/mol\cdot s\ \acute{\eta}\ M^{-1}s^{-1}\ \therefore \\ \Rightarrow \frac{E_a}{R} = 8962.9305 \Rightarrow E_a = 8.314\cdot 8962.9305 = 74.517.804\ J/mol\ \therefore \end{array}$$

(β)

Μετατροπή του προεκθετικού παράγοντα: $pV = nRT \Rightarrow \frac{n}{V} = \frac{p}{RT} = \frac{10^5}{8.314\cdot 298} = 40.36\ mol/m^3 \quad (S.I.)$

αφού: $A = 1.73\cdot 10^{10}\ L/mol\cdot s = 1.73\cdot 10^{10}\cdot 10^{-3}\ m^3/mol\cdot s$

έχουμε: $A^{\neq} = 1.73\cdot 10^{10}\cdot 10^{-3}\cdot 40.36 = 6.9826\cdot 10^{8}\ s^{-1}$

άρα: $\Delta S^{\neq} = R\left[\ln\left(\frac{hA^{\neq}}{k_B T}\right) - 1\right] = 8.314\left[\ln\left(\frac{6.63\cdot 10^{-34}\cdot 6.9826\cdot 10^{8}}{1.38\cdot 10^{-23}\cdot 298}\right) - 1\right] \Rightarrow\ \Delta S^{\neq} = -83.904\ J/mol\cdot K\ \therefore$

❖*το αρνητικό πρόσημο σημαίνει ελάττωση της εντροπίας, άρα απώλεια βαθμών ελευθερίας του συστήματος.*

ΑΣΚΗΣΗ 5

$\theta_1 = 25\ ^\circ C \rightarrow T_1 = 298\ K$

$\theta_2 = 1200\ ^\circ C \rightarrow T_2 = 1473\ K$

$\frac{C_P}{R} = \alpha + \beta \cdot T - \gamma \cdot T^2 + \delta \cdot T^3$

$\alpha = 0.06436$

$\beta = 2.137 \cdot 10^{-2}\ K^{-1}$

$\gamma = 8.263 \cdot 10^{-6}\ K^{-2}$

$\delta = 1.024 \cdot 10^{-9}\ K^{-3}$

(α) ***p= σταθ.***

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_P dT = \int_{298}^{1473} 1 \cdot R(\alpha + \beta \cdot T - \gamma \cdot T^2 + \delta \cdot T^3)dT =$$

$$= R\left[\alpha \int_{298}^{1473} dT + \beta \int_{298}^{1473} T\ dT - \gamma \int_{298}^{1473} T^2 dT + \delta \int_{298}^{1473} T^3 dT\right] =$$

$$= R\left[\alpha T\Big|_{298}^{1473} + \beta \frac{T^2}{2}\Big|_{298}^{1473} - \gamma \frac{T^3}{3}\Big|_{298}^{1473} + \delta \frac{T^4}{4}\Big|_{298}^{1473}\right] =$$

$$= 8.314[0.06436(1473-298) + 2.137 \cdot 10^{-2} \frac{1}{2}(1473^2 - 298^2) -$$

$$-8.263 \cdot 10^{-6} \frac{1}{3}(1473^3 - 298^3) + 1.024 \cdot 10^{-9} \frac{1}{4}(1473^4 - 298^4)] =$$

$$= 8.314[75.6230 + 22234.6836 - 8729.9895 + 1203.1585] =$$

$$= 122909.8163\ J \Rightarrow\ \Delta H = 122.91\ kJ\ \therefore$$

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \Rightarrow \Delta U = \Delta H - p\Delta V \Rightarrow \Delta U = \Delta H - nR\Delta T = 122.91 \cdot 10^3 - 1 \cdot 8.314 \cdot (1473-298) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow\ \Delta U = 113141.05\ J = 113.14\ kJ\ \therefore$$

$$q = q_p = \int_{T_1}^{T_2} nC_P dT = \Delta H = 122.91\ kJ$$

$$\Delta U = q + w \Rightarrow w = \Delta U - q = 113.14 - 122.91 \Rightarrow\ w = -9.77\ kJ\ \therefore$$

(β) ***V= σταθ.***

$w = 0\ \therefore$

$\Delta H = 122.91\ kJ\ \therefore\quad (*)$

$\Delta H = \Delta U + \Delta p \cdot V \Rightarrow \Delta U = \Delta H - \Delta p \cdot V = \Delta H - nR\Delta T \Rightarrow \Delta U = 113.14\ kJ\ \therefore\quad (**)$

$\Delta U = q + w \xrightarrow{w=0} q = \Delta U = 113.14\ kJ\ \therefore$

(*) εξαρτάται μόνο από τις T_1 και T_2 και όχι το είδος της μεταβολής.

(**) όπως και πριν, αφού ούτε η ΔU εξαρτάται από το είδος της μεταβολής, παρά μόνο από τα άκρα της θερμοκρασίας.

ΑΣΚΗΣΗ 6

•<u>AB</u>: εκτόνωση ($w<0$), ισόθερμη ($\Delta U=0$) …άρα: $\Delta U=q+w \Rightarrow q=-w \Rightarrow q_{AB}>0$

•<u>BC</u>: συμπίεση ($w>0$), ψύξη ($\Delta U<0$) …άρα: $\Delta U=q+w \Rightarrow q=\Delta U-w \Rightarrow q_{BC}<0$

•<u>CA</u>: ισόχωρη ($w=0$), θέρμανση ($\Delta U>0$) …άρα: $\Delta U=q+w \Rightarrow \Delta U=q \Rightarrow q_{CA}>0$

Για τη θερμική ενέργεια (θερμότητα) που προστίθενται στο αέριο (q_{HOT}) θα έχουμε το άθροισμα όλων των θετικών θερμοτήτων και επομένως: $\boxed{q_{HOT}=q_{AB}+q_{CA}}$ (1)

Για τη θερμότητα που χάνεται από το αέριο (q_{COLD}) θα έχουμε το άθροισμα όλων των αρνητικών θερμοτήτων, δηλαδή: $\boxed{q_{COLD}=q_{BC}}$ (2)

Σύμφωνα με το διάγραμμα της εκφώνησης έχουμε τον επόμενο πίνακα:

	$p\ (1.013\cdot 10^5\ Pa)$	$V\ (10^{-3}\ m^3)$
A	5	10
B	1	50
C	1	10

•<u>AB</u>: $w_{AB}=-nRT_A\ln\frac{V_B}{V_A}=-p_AV_A\ln\frac{V_B}{V_A}=-5\cdot 1.013\cdot 10^5\cdot 10\cdot 10^{-3}\cdot \ln 5=-8151.8\ J$

$\Delta U_{AB}=0$ (ισόθερμη)

$\Delta U_{AB}=q_{AB}+w_{AB} \Rightarrow 0=q_{AB}+w_{AB} \Rightarrow q_{AB}=-w_{AB} \Rightarrow \boxed{q_{AB}=+8151.8\ J}$

•<u>BC</u>: $w_{BC}=-p\Delta V=-p_B(V_C-V_B)=-1\cdot 1.013\cdot 10^5\cdot (10\cdot 10^{-3}-50\cdot 10^{-3})=4052\ J$

$q_{BC}=nC_p\Delta T=n\frac{5}{2}R\Delta T=\frac{5}{2}p\Delta V=\frac{5}{2}(-w_{BC})=\frac{5}{2}(-4052) \Rightarrow \boxed{q_{BC}=-10130\ J}$

•<u>BC</u>: $w_{CA}=0$ (ισόχωρη)

$q_{CA}=nC_V\Delta T=n\frac{3}{2}R\Delta T=\frac{3}{2}\Delta p\cdot V=\frac{3}{2}(p_A-p_C)\cdot V_A=$

$=\frac{3}{2}(5\cdot 1.013\cdot 10^5-1\cdot 1.013\cdot 10^5)\cdot 10\cdot 10^{-3} \Rightarrow \boxed{q_{CA}=+6078\ J}$

(α) $w_{ολ.}=w_{AB}+w_{BC}+w_{CA}=-8151.8+4052+0 \Rightarrow \boxed{w_{ολ.}=-4099.8\ J}$

(β) $q_{HOT}=q_{AB}+q_{CA}=8151.8+6078 \Rightarrow \boxed{q_{HOT}=14229.8\ J}$ $\therefore$

(γ) $q_{COLD}=q_{BC} \Rightarrow \boxed{q_{COLD}=-10130\ J}$ $\therefore$

<u>CHECK</u>: θα πρέπει $\Delta U_{ολικό}=0$ (κυκλική μεταβολή):

$$\Delta U_{ολικό}=q_{ολικό}+w_{ολικό}=q_{HOT}+q_{COLD}+w_{ολικό}=14229.8-10.130-4099.8=0\ !!!$$

ΑΣΚΗΣΗ 7

$p_0 = 200\ kPa = 2\cdot 10^5\ Pa$ & $M = 28.9\ g/mol = 28.9\cdot 10^{-3}\ kg/mol$

(α)

$$C_V = \frac{5}{2}R = \frac{5}{2}8.314 = 20.785\ J/mol\cdot K$$

$m = nM = 1\ mol\cdot 28.9\cdot 10^{-3}\ kg/mol = 28.9\cdot 10^{-3}\ kg$ άρα η μάζα ενός mol είναι $28.9\cdot 10^{-3}\ kg$.

Επομένως: $C_V = 20.785\dfrac{J}{mol\cdot K} = 20.785\dfrac{J}{28.9\cdot 10^{-3}\ kg\cdot K} \Rightarrow C_V = 719.204\ J/kg\cdot K\ \therefore$

(β)

$$p_0V_0 = nRT_0 \Rightarrow p_0V_0 = \frac{m}{M}RT_0 \Rightarrow m = \frac{p_0V_0}{RT_0} = \frac{2\cdot 10^5\cdot 0.350\cdot 28.9\cdot 10^{-3}}{8.314\cdot 300} \Rightarrow m = 0.811\ kg\ \therefore$$

(γ)

$$q_V = nC_V\Delta T = \frac{m}{M}\frac{5}{2}R(T-T_0) = \frac{0.811}{28.9\cdot 10^{-3}}\frac{5}{2}8.314(700-300) \Rightarrow q_V = 233309.8\ J\ \ ή\ \ 233.31\ kJ\ \therefore$$

(δ)

$$q_p = nC_p\Delta T = n(C_V+R)\Delta T = \frac{m}{M}(\frac{5}{2}R+R)(T-T_0) = \frac{m}{M}\frac{7}{2}R(T-T_0) \xrightarrow{q_V=\frac{m}{M}\frac{5}{2}R(T-T_0)} q_p = \frac{7}{5}q_V \Rightarrow$$

$$\Rightarrow q_p = \frac{7}{5}233.31 \Rightarrow q_p = 326.634\ kJ\ \therefore$$

ΑΣΚΗΣΗ 8

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = 1.4 \Rightarrow C_p = 1.4C_V$$

$$C_p = C_V + R \Rightarrow 1.4C_V = C_V + R \Rightarrow 0.4C_V = R \Rightarrow C_V = \frac{R}{0.4} \Rightarrow C_V = \frac{5}{2}R$$

$$C_p = C_V + R = \frac{5}{2}R + R \Rightarrow C_p = \frac{7}{2}R$$

$p_B = 3p_A = 3\cdot 1.00 = 3.00\ atm$

$V_B = V_A = 4.00\ L$

$p_\Gamma = p_A = 1.00\ atm$

$$p_AV_A = nRT_A \Rightarrow n = \frac{p_AV_A}{RT_A} = \frac{1.00\cdot 1.013\cdot 10^5\cdot 4.00\cdot 10^{-3}}{8.314\cdot 300} \Rightarrow n = 0.1624\ mol$$

$$p_BV_B = nRT_B \Rightarrow T_B = \frac{p_BV_B}{nR} = \frac{3.00\cdot 1.013\cdot 10^5\cdot 4.00\cdot 10^{-3}}{0.1624\cdot 8.314} \Rightarrow T_B = 900\ K$$

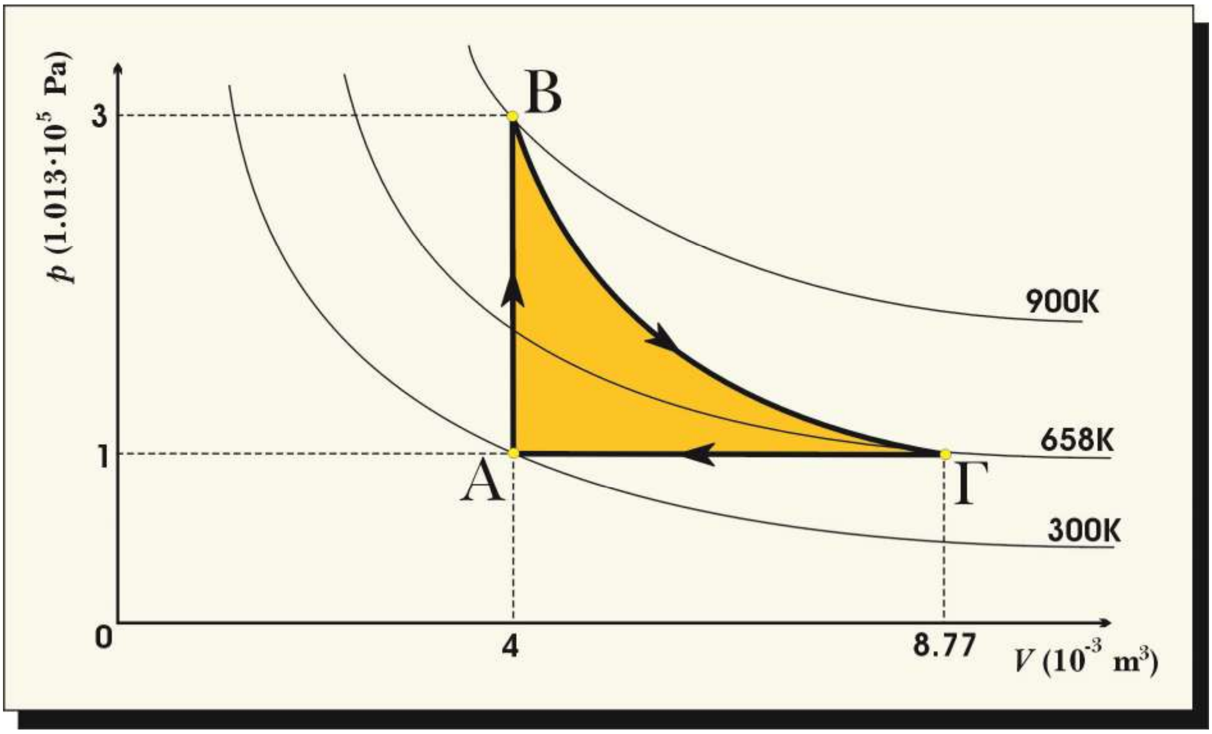
$$p_BV_B^\gamma = p_\Gamma V_\Gamma^\gamma \Rightarrow V_\Gamma^\gamma = \frac{p_BV_B^\gamma}{p_\Gamma} \Rightarrow V_\Gamma = \left(\frac{p_B}{p_\Gamma}\right)^{\frac{1}{\gamma}}V_B = 3^{1/1.4}\cdot 4.00\cdot 10^{-3} \Rightarrow V_\Gamma = 8.77\cdot 10^{-3}\ m^3$$

$$p_\Gamma V_\Gamma = nRT_\Gamma \Rightarrow T_\Gamma = \frac{p_\Gamma V_\Gamma}{nR} = \frac{1.00\cdot 1.013\cdot 10^5\cdot 8.77\cdot 10^{-3}}{0.1624\cdot 8.314} \Rightarrow T_\Gamma = 658\ K$$

	$p\ (1.013 \cdot 10^5\ Pa)$	$V\ (10^{-3}\ m^3)$	$T\ (K)$
Α	1.00	4.00	300
Β	3.00	4.00	900
Γ	1.00	8.77	658

Σύμφωνα με τον παραπάνω πίνακα έχουμε:

(α)



(β) $V_\Gamma = 8.77 \cdot 10^{-3}\ m^3$

(γ) $T_\mathrm{B} = 900\ K$

(δ) $T_{\tau\varepsilon\lambda.} = T_{\alpha\rho\chi.} = T_\mathrm{A} = 300\ K$ (κυκλική μεταβολή)

(ε) <u>ΑΒ</u>: $q_\mathrm{AB} = q_V = nC_V \Delta T = n\frac{5}{2}R(T_\mathrm{B} - T_\Gamma) = 0.1624 \cdot \frac{5}{2} \cdot 8.314 \cdot (900 - 300) = 2025.29\ J\ \therefore$

<u>ΒΓ</u>: $q_{\mathrm{B}\Gamma} = 0$ (αδιαβατική)

<u>ΓΑ</u>: $q_{\Gamma\mathrm{A}} = q_p = nC_p \Delta T = n\frac{7}{2}R(T_\mathrm{B} - T_\Gamma) = 0.1624 \cdot \frac{7}{2} \cdot 8.314 \cdot (300 - 658) = -1691.79\ J$

$q_{HOT} = q_\mathrm{AB} = 2025.29\ J\ \therefore$

$q_{COLD} = q_{\Gamma\mathrm{A}} = -1691.79\ J$

$q_{\mathrm{O\Lambda IKO}} = q_{HOT} + q_{COLD} = 2025.29 - 1691.79 = 333.5\ J\ \therefore$

ΑΣΚΗΣΗ 9

(α) *V*=σταθ.

$w = 0 \quad \therefore$

$q = nC_V \Delta T = 1000 \cdot 20.88 \cdot (375 - 290) = 1774800 \ \ J = 1774.8 \ \ kJ \quad \therefore$

$\Delta H = nC_p \Delta T = 1000 \cdot 29.20 \cdot (375 - 290) = 2482000 \ \ J = 2482 \ \ kJ \quad \therefore$

$\Delta U = q + w = 1774.8 + 0 = 1774.8 \ \ kJ \quad \therefore$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} \Rightarrow dS = C_V \frac{dT}{T} \Rightarrow \int_{S_1}^{S_2} dS = C_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} \Rightarrow S_2 - S_1 = C_V \ln\frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \Delta S_{1mol} = 20.88 \ln\frac{375}{290} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta S_{1mol} = 5.367 \ \ J/mol \cdot K \xrightarrow{n=1000 \ \ mol} \Delta S = 1000 \cdot 5.367 \ \ J/K = 5367 \ \ J/K = 5.367 \ \ kJ/K \quad \therefore$$

(β) *p*=σταθ.

$\Delta H = nC_p \Delta T = 1000 \cdot 29.20 \cdot (375 - 290) = 2482000 \ \ J = 2482 \ \ kJ \quad \therefore$

$q_p = nC_p \Delta T = \Delta H = 2482 \ \ kJ \quad \therefore$

$w = -p\Delta V = -nR\Delta T = -1000 \cdot 8.314 \cdot (375 - 290) = -706690 \ \ J = -706.69 \ \ kJ \quad \therefore$

$\Delta U = q + w = 2482 - 706.69 = 1775.31 \ \ kJ \quad \therefore$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T} \Rightarrow dS = C_p \frac{dT}{T} \Rightarrow \int_{S_1}^{S_2} dS = C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} \Rightarrow S_2 - S_1 = C_p \ln\frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \Delta S_{1mol} = 29.20 \ln\frac{375}{290} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta S_{1mol} = 7.5057 \ \ J/mol \cdot K \xrightarrow{n=1000 \ \ mol} \Delta S = 1000 \cdot 7.5057 \ \ J/K = 7505.7 \ \ J/K = 7.5057 \ \ kJ/K \quad \therefore$$

ΑΣΚΗΣΗ 10

(α)

$$w=-nRT\ln\frac{V_2}{V_1}=-1\cdot 8.314\cdot 300\cdot\ln\frac{10}{1}=-5743.11\ \ J\ \ \therefore$$

$\Delta U=0\ \ \therefore$ (ισόθερμη)

$\Delta H=0\ \ \therefore$ (ισόθερμη)

$$\Delta U=q+w\Rightarrow 0=q+w\Rightarrow q=-w=+5743.11\ \ J\ \ \therefore$$

$$\Delta S=\frac{q}{T}=\frac{5743.11}{300}=19.144\ \ J\ \ \therefore$$

(β)

$$C_V=3\ \ cal/mol\cdot K\xrightarrow{\times 4.18}12.54\ \ J/mol\cdot K$$

$$C_p=C_V+R=12.54+8.314=20.854\ \ J/mol\cdot K$$

$$\gamma=\frac{C_p}{C_V}=\frac{20.854}{12.54}\Rightarrow\overline{\underline{\gamma=1.663}}$$

$q=0\ \ \therefore$ & $\Delta S=0\ \ \therefore$ (αδιαβατική)

$$p_1V_1^{\gamma}=p_2V_2^{\gamma}\Rightarrow\frac{nRT_1}{V_1}V_1^{\gamma}=\frac{nRT_2}{V_2}V_2^{\gamma}\Rightarrow T_1V_1^{\gamma-1}=T_2V_2^{\gamma-1}\Rightarrow T_2=T_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}=300\left(\frac{1}{8}\right)^{1.663-1}=75.57\ \ K$$

$$\Delta T=T_2-T_1=75.57-300=-224.43\ \ K\ \ \therefore$$

$$\Delta U=nC_V\Delta T=1\cdot 12.54\cdot(-224.43)=-2814.35\ \ J\ \ \therefore$$

$$\Delta U=q+w\xrightarrow{q=0}\Delta U=w\Rightarrow w=-2814.35\ \ J\ \ \therefore$$

$$\Delta H=\Delta U+\Delta(pV)=\Delta U+nR\Delta T=-2814.35+1\cdot 8.314\cdot(-224.43)=-4680.26\ \ J\ \ \therefore$$

Τ Ε Λ Ο Σ