

Για τον Fe σε θερμοκρασία 25°C δίνονται οι τιμές $M_r = 55.85 \text{ g mol}^{-1}$, $\rho = 7.87 \text{ g cm}^{-3}$, $\alpha = 11.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ και $\kappa_T = 0 \text{ Pa}^{-1}$. Να υπολογισθούν ΔU , ΔH , ΔF , ΔG και ΔS για ισόθερμη συμπίεση από 1 atm σε 10 atm ενός γραμμομορίου σιδήρου.

Λύση:

Υπενθυμίζουμε τους ορισμούς των α και κ_T .

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \text{και} \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

Οι ανεξάρτητες μεταβλητές του προβλήματος είναι P και T και συναρτήσει αυτών γράφουμε τις ποσότητες που θα υπολογίσουμε.

$$\alpha) \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dP. \quad \text{Η διεργασία είναι ισόθερμη, άρα } dT = 0.$$

Από τη θεμελιώδη σχέση για την εσωτερική ενέργεια έχουμε:

$$dU = TdS - PdV \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T - P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$$

Από τη θεμελιώδη σχέση $dG = -SdT + VdP$ προκύπτει η σχέση Maxwell:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad \text{ενώ από το } \kappa_T = 0 \text{ Pa}^{-1} \text{ έχουμε ότι } \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = 0.$$

$$\text{Συνεπώς, } dU = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP = -TV\alpha dP \Rightarrow \Delta U = -TV\alpha \Delta P.$$

$$V = n \frac{M}{\rho} = 1 \text{ mol} \frac{55.85 \text{ g}}{\text{mol}} \frac{\text{cm}^3}{7.87 \text{ g}} = 7.097 \text{ cm}^3$$

Άρα,

$$\Delta U = -298.15 \text{ K} \times 7.097 \text{ cm}^3 \times 11.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} (10 \text{ atm} - 1 \text{ atm}) = -0.224 \text{ cm}^3 \text{ atm} = -0.224 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \times 101325 \text{ Pa} = -0.0227 \text{ J}.$$

β) Η θεμελιώδης σχέση $dG = -SdT + VdP$ για ισόθερμη συμπίεση και όγκο ανεξάρτητο της πίεσεως (διότι $\kappa_T = 0$) δίνει $\Delta G = V \Delta P = 7.097 \text{ cm}^3 (10-1) \text{ atm} = 6.472 \text{ J}$.

γ) Η θεμελιώδης σχέση $dF = -SdT - PdV$ δίνει $\Delta F = 0$ διότι $dT = 0$ (ισόθερμη) και $dV = 0$ ($\kappa_T = 0$, ασυμπίεστο υλικό).

δ) Η θεμελιώδης σχέση $dH = TdS + VdP$ μετασχηματίζεται σε $dH = -TV\alpha dP + VdP$, άρα $\Delta H = \Delta U + \Delta G = -0.0227 \text{ J} + 6.472 \text{ J} = 6.449 \text{ J}$

$$\epsilon) \quad \Delta S = \int_{P_1}^{P_2} dS. \quad \text{Υπό } T \text{ σταθερή, } dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP = -\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP = -\alpha V dP.$$

Άρα, $\Delta S = -\alpha V \Delta P = -11.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \times 7.097 \text{ cm}^3 \times (10-1) \text{ atm} = -0.000754 \text{ cm}^3 \text{ atm}$,
δηλ. $\Delta S = -7.64 \times 10^{-5} \text{ J K}^{-1}$.

4/7/2005