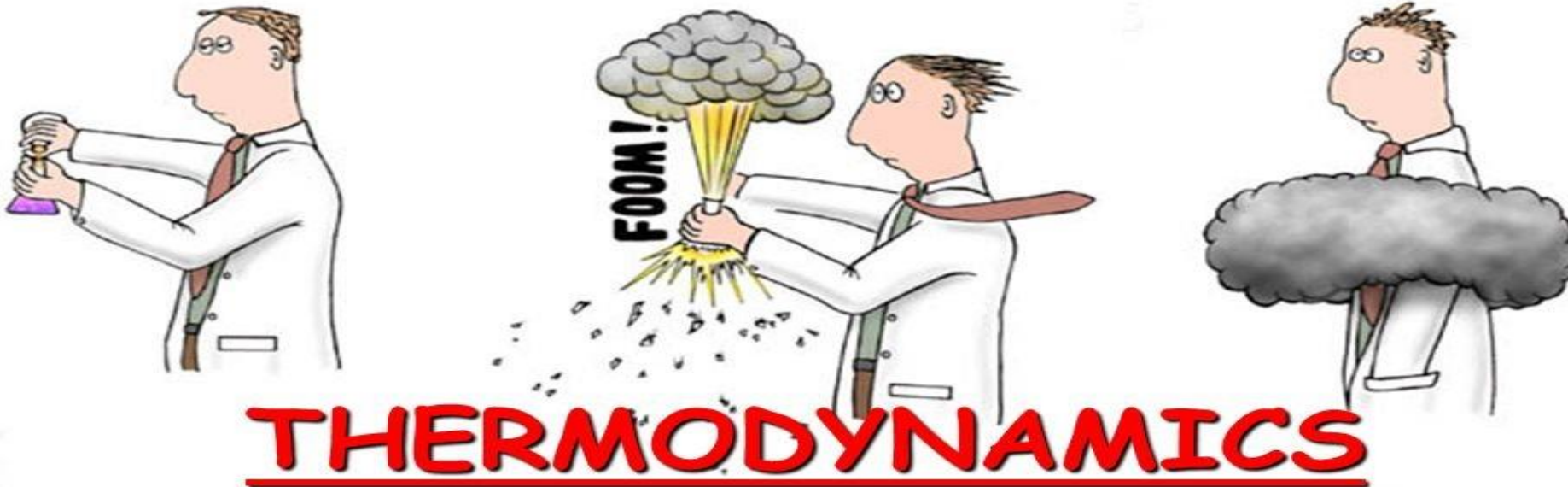
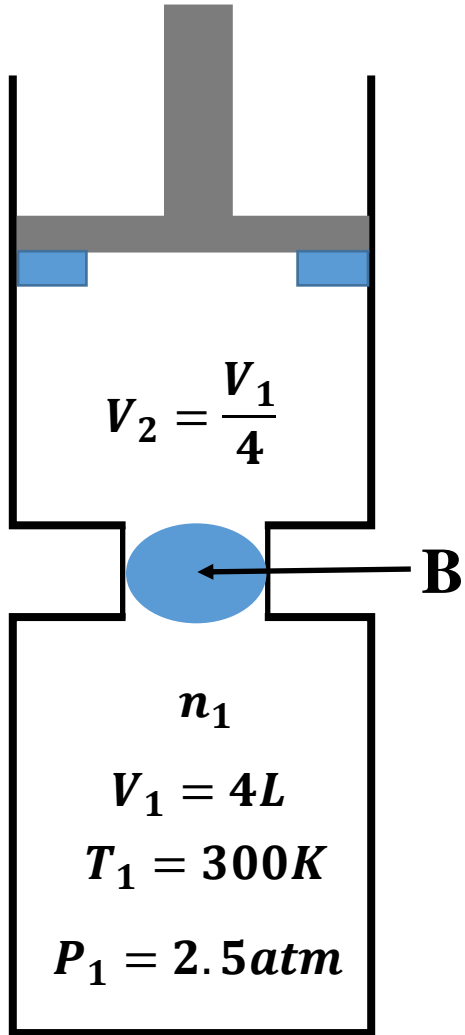


# ΦΡΟΝΤΙΣΤΗΡΙΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ Ι



ΠΑΤΡΑ 14/12/2023

## ΑΣΚΗΣΗ 1



Ένα δοχείο όγκου  $V_1 = 4L$  και θερμοκρασίας  $T_1 = 300K$  περιέχει He υπό πίεση  $p_1 = 2.5 atm$ . Το δοχείο συγκοινωνεί μέσω στρόφιγγας B, αμελητέου όγκου, με άλλο δοχείο στο οποίο κινείται αβαρές έμβολο. Το έμβολο δε μπορεί να κατέβει χαμηλότερα από το σημείο που φαίνεται στο σχήμα, όπου  $V_2 = V_1/4$ . Αρχικά το επάνω δοχείο είναι κενό και η στρόφιγγα κλειστή. Ανοίγουμε απότομα τη στρόφιγγα, το αέριο από το κάτω δοχείο καταλαμβάνει και το χώρο με όγκο  $V_2$  και στη συνέχεια κινεί το έμβολο προς τα πάνω μέχρι να επέλθει η ισορροπία και  $p_{τελ} = p_{atm} = 1 atm$ . Θα έχουμε τότε όγκο  $V_3$ , θερμοκρασία  $T_3$  και πίεση  $p_3 = p_{atm} = 1 atm$ . Δεχόμαστε ότι το He είναι **ιδανικό αέριο** με  $\gamma = \frac{c_p}{c_v} = 1.666$  και ότι το όλο σύστημα είναι **πολύ καλά μονωμένο**. Υπολογίστε:

- A) Την τελική θερμοκρασία  $T_3$
- B) Τα  $\Delta U$  και  $\Delta S$
- Γ) Το έργο που γίνεται από το έμβολο
- Δ) Την ελάχιστη πίεση  $p_1$  που πρέπει να έχει το He για να παράγει έργο.

## ΑΣΚΗΣΗ 1

Ο λόγος των γραμμομοριακών θερμοχωρητικοτήτων  $\gamma$  είναι:

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v}$$

$$\Rightarrow c_p = \gamma * c_v$$

Στην περίπτωση των ιδανικών αερίων ισχύει:

$$c_p - c_v = R$$

$$\Rightarrow \gamma * c_v - c_v = R$$

$$c_v = \frac{R}{\gamma - 1}$$

$$c_p = R + \frac{R}{\gamma - 1}$$

A)

Διαδρομή 1  $\rightarrow$  2 : Αδιαβατική Εκτόνωση στο κενό

Από τον πρώτο νόμο της Θερμοδυναμικής:  $\Delta U_{1 \rightarrow 2} = \overset{0}{Q} + \overset{0}{W} \Rightarrow \Delta U_{1 \rightarrow 2} = 0$

$$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = 0 \Rightarrow n c_v \Delta T = 0 \Rightarrow \Delta T = 0 \Rightarrow T_1 = T_2 = 300K$$

Καταστατική εξίσωση ιδανικού αερίου:  $P_1 V_1 = n R T_1 \Rightarrow n = \frac{P_1 V_1}{R T_1} = \frac{2.5 \text{ atm} * 101325 \frac{\text{Pa}}{\text{atm}} * 4 * 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} * \text{K}} * 300 \text{ K}} \Rightarrow n = 0.406 \text{ mol}$

Στην τελική κατάσταση:

$$P_2 V_2' = n R T_2$$

$$V_2' = V_1 + V_2 = V_1 + \frac{1}{4} V_1 = 5L$$

$$P_2 = \frac{0.406 \text{ mol} * 0.082 \frac{\text{atm} * \text{L}}{\text{mol} * \text{K}}}{5L} \Rightarrow P_2 = 2 \text{ atm}$$

# ΑΣΚΗΣΗ 1

Απομονωμένο σύστημα

Από τον πρώτο νόμο της Θερμοδυναμικής:  $\Delta U_{1 \rightarrow 3} = \cancel{Q} + W \Rightarrow \Delta U_{1 \rightarrow 3} = \cancel{W_{1 \rightarrow 2}} + W_{2 \rightarrow 3} = W_{2 \rightarrow 3}$

$$\Delta U_{1 \rightarrow 3} = nc_v \Delta T = nc_v (T_3 - T_1)$$

$$W = - \int P_{\varepsilon\xi} dV = -P_{\varepsilon\xi} \int_{T_2 = T_1} dV = -P_{\varepsilon\xi} (V_3 - V_2')$$

$$nc_v (T_3 - T_1) = -P_{\varepsilon\xi} (V_3 - V_2') \Rightarrow nc_v (T_3 - T_1) = -P_{\varepsilon\xi} \left( \frac{nRT_3}{P_3} - \frac{nRT_1}{P_2} \right) \Rightarrow \frac{R}{\gamma - 1} (T_3 - T_1) = -\frac{P_{\varepsilon\xi} RT_3}{P_3} + \frac{P_{\varepsilon\xi} RT_1}{P_2} \Rightarrow$$

$P_{\varepsilon\xi} = P_3$   
↓

$$\frac{T_3 - T_1}{\gamma - 1} + T_3 = \frac{P_{\varepsilon\xi} T_1}{P_2} \Rightarrow \frac{T_3 - T_1 + \gamma T_3 - T_3}{\gamma - 1} = \frac{P_{\varepsilon\xi} T_1}{P_2} \Rightarrow \frac{\gamma T_3}{\gamma - 1} = \frac{T_1}{\gamma - 1} + \frac{P_{\varepsilon\xi} T_1}{P_2} \Rightarrow \frac{1.666 T_3}{0.666} = \frac{300K}{0.666} + \frac{1 atm * 300K}{2 atm} \Rightarrow$$

$$2.5 T_3 = 450K + 150K \Rightarrow T_3 = 240K$$

## ΑΣΚΗΣΗ 1

B)  $\Delta U = ?$ ; και  $\Delta S = ?$ ;

$$\Delta U_{\text{ολικό}} = \overset{0}{\cancel{\Delta U_{1 \rightarrow 2}}} + \Delta U_{2 \rightarrow 3} = n c_v \Delta T_{2 \rightarrow 3} \Rightarrow \Delta U_{\text{ολικό}} = 0.406 \text{ mol} * 12.48 \frac{\text{J}}{\text{mol} * \text{K}} * (-60 \text{ K}) \Rightarrow \Delta U_{\text{ολικό}} = -304.0 \text{ J}$$

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = n c_p \ln \left( \frac{T_2^0}{T_1} \right) - n R \ln \left( \frac{P_2}{P_1} \right) \Rightarrow \Delta S_{1 \rightarrow 2} = -0.406 \text{ mol} * 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} * \text{K}} * \ln \left( \frac{2}{2.5} \right) \Rightarrow \Delta S_{1 \rightarrow 2} = 0.75 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$$\Delta S_{2 \rightarrow 3} = n c_p \ln \left( \frac{T_3}{T_2} \right) - n R \ln \left( \frac{P_3}{P_2} \right) \Rightarrow \Delta S_{2 \rightarrow 3} = 0.406 \text{ mol} * 20.79 \frac{\text{J}}{\text{mol} * \text{K}} * \ln \left( \frac{240}{300} \right) - 0.406 \text{ mol} * 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} * \text{K}} * \ln \left( \frac{1}{2} \right)$$

$$\Rightarrow \Delta S_{2 \rightarrow 3} = -1.883 \frac{\text{J}}{\text{K}} + 2.340 \frac{\text{J}}{\text{K}} \Rightarrow \Delta S_{2 \rightarrow 3} = 0.456 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$$\Delta S_{\text{ολικό}} = \Delta S_{1 \rightarrow 2} + \Delta S_{2 \rightarrow 3} = 0.75 \frac{\text{J}}{\text{K}} + 0.456 \frac{\text{J}}{\text{K}} \Rightarrow \Delta S_{\text{ολικό}} = 1.206 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Γ)  $W = ?$ ;

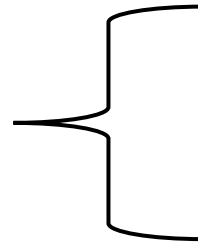
Απομονωμένο σύστημα

$$\Delta U_{\text{ολικό}} = \overset{0}{\cancel{Q_{\text{ολικό}}}} + W_{\text{ολικό}} = \Delta U_{1 \rightarrow 2} + \Delta U_{2 \rightarrow 3} \Rightarrow W_{\text{ολικό}} = -304.0 \text{ J}$$

## ΑΣΚΗΣΗ 1

Δ)  $P_{\min} = ?$

Για να μην ανέβει το έμβολο θα πρέπει:



$$V'_{\tau\epsilon\lambda} = 5L$$

$$T'_{\tau\epsilon\lambda} = 300K$$

$$P'_{\tau\epsilon\lambda} = 1atm$$

$$n' = \frac{P'_{\tau\epsilon\lambda} V'_{\tau\epsilon\lambda}}{RT'_{\tau\epsilon\lambda}} \Rightarrow n' = \frac{1atm * 5L}{0.082 \frac{atm * L}{mol * K} * 300K} \Rightarrow n' = 0.203mol$$

$$P'_1 V'_1 = n' RT'_1 \Rightarrow P'_1 = \frac{0.203mol * 0.082 \frac{atm * L}{mol * K} * 300K}{4L} \Rightarrow P'_{1,οριακη} = 1.25atm$$

Ελάχιστη Πίεση ώστε το έμβολο να κινηθεί και να παράγει έργο

## ΑΣΚΗΣΗ 2

Να αποδειχθεί η ακόλουθη θερμοδυναμική σχέση:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_S = C_V \left(\frac{\partial \ln T}{\partial \ln P}\right)_V$$

Δίνονται:

Σχέσεις Maxwell

Maxwell's relations (common)

$$\begin{aligned} + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= - \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V &= & \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \\ + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S &= + \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P &= & \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P} \\ + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V &= & - \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \\ - \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T &= + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P &= & \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \end{aligned}$$

Total differentials :      Για  $z = z(x, y)$

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$$

Fundamental Equation for closed System:

$$dU = TdS - pdV$$

## ΑΣΚΗΣΗ 2

Να αποδειχθεί η ακόλουθη θερμοδυναμική σχέση:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_S = C_V \left(\frac{\partial \ln T}{\partial \ln P}\right)_V$$

Θα ξεκινήσουμε από το 2<sup>ο</sup> μέλος:

$$I = C_V \left(\frac{\partial \ln T}{\partial \ln P}\right)_V = C_V \left(\frac{\frac{dT}{T}}{\frac{dP}{P}}\right)_V = C_V \frac{P}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$$

Εξ ορισμού:  $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

$$I = \frac{P}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \frac{P}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V \quad (1)$$

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \quad (1)$$

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

$$I = - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V = - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

$$I = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \Rightarrow$$

$$I = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_S \quad (2)$$



### ΑΣΚΗΣΗ 3

Η καταστατική εξίσωση ενός αερίου είναι  $P(v - b) = RT$ , ( $b$  και  $R$  σταθερές). Αρχικά δείξτε ότι για μια ισόθερμη μεταβολή του όγκου η εσωτερική ενέργεια του αερίου παραμένει σταθερή. Στη συνέχεια υπολογίστε τους συντελεστές:

A)  $\delta = c_p - c_v$

B)  $\varepsilon = \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T$

### ΑΣΚΗΣΗ 3

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \overset{\text{ισόθερμη}}{dT} + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \Rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

$$1^{\text{η}} \text{ΘΚΕ} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -P + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

$$2^{\text{η}} \text{σχέση Maxwell} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

$$\text{Από την ΚΕ του αερίου} \quad P = \frac{RT}{v-b} \quad \text{άρα} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{v-b}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{v-b} + T \frac{R}{v-b} = 0$$

$$\text{Τελικά,} \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = 0 \quad \text{και} \quad \Delta U = 0, U = \text{σταθερό}$$

### ΑΣΚΗΣΗ 3

A)

$$c_P = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_P \Rightarrow \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_P = \frac{c_P}{T}$$

$$c_V = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_V \Rightarrow \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_V = \frac{c_V}{T}$$

← Για ένα mole:

$$C_V = c_V$$

$$C_p = c_p$$

$$\text{2}^{\text{η}} \text{ σχέση Maxwell: } \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v$$

$$\left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_V + \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \Rightarrow \frac{c_P}{T} = \frac{c_V}{T} + \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \quad (1)$$

Καταστατική εξίσωση:

$$P = \frac{RT}{v-b} \Rightarrow \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v-b} \quad (2)$$

$$v = \frac{RT}{P} + b \Rightarrow \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P} \quad (3)$$

Από τις (1), (2), (3) προκύπτει:

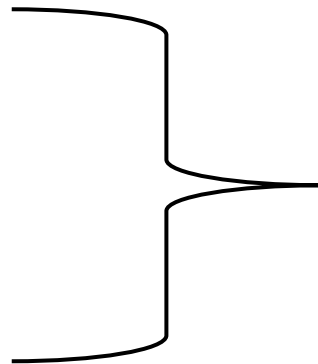
$$c_P - c_V = T * \frac{R}{v-b} * \frac{R}{P} = T * \frac{R}{v-b} * R * \frac{v-b}{RT} \Rightarrow c_P - c_V = R$$

ΑΣΚΗΣΗ 3

B)

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P}$$



$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = v - T \frac{R}{P} \Rightarrow \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = b$$

## ΑΣΚΗΣΗ 4

Πειραματικές μετρήσεις σε ψυκτικό αέριο δείχνουν ότι η **αδιαβατική εκτόνωση J-T** από αρχική πίεση  $P_0$  και αρχική θερμοκρασία  $T_0 = 273\text{K}$ , σε τελική πίεση  $P_{\text{τελ}} = 1\text{atm}$  οδηγεί στις ακόλουθες πτώσεις της θερμοκρασίας:

$p_0$ (atm)	32	24	18	11	8	5
$-\Delta T$ (K)	22	18	15	10	7.4	4.6

A) Ζητείται να υπολογιστεί ο συντελεστής  $\mu_{J-T}$ .

B) Η χρήση ενός άλλου ψυκτικού αερίου (Freon) δείχνει ότι η αδιαβατική εκτόνωση J-T οδηγεί σε πώση θερμοκρασίας  $\sim 1.2\text{ K/atm}$ . Ποιος είναι ο συντελεστής  $\mu_{J-T}$  σε αυτή την περίπτωση?

Τι διαφορά πιέσεων πρέπει να έχουμε για να ελαττώσουμε τη θερμοκρασία με Freon κατά 5K? Ποιο από τα δύο αέρια είναι πιο αποδοτικό στην ψύξη?

A) Ο συντελεστής Joule-Thomson ορίζεται ως:

$$\mu_{J-T} \equiv \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$$

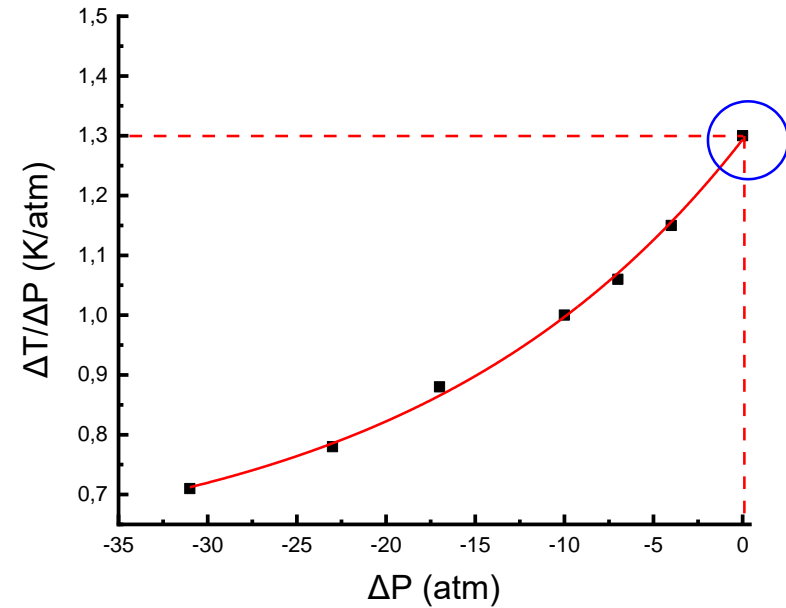
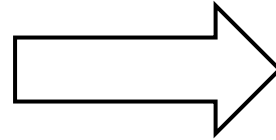
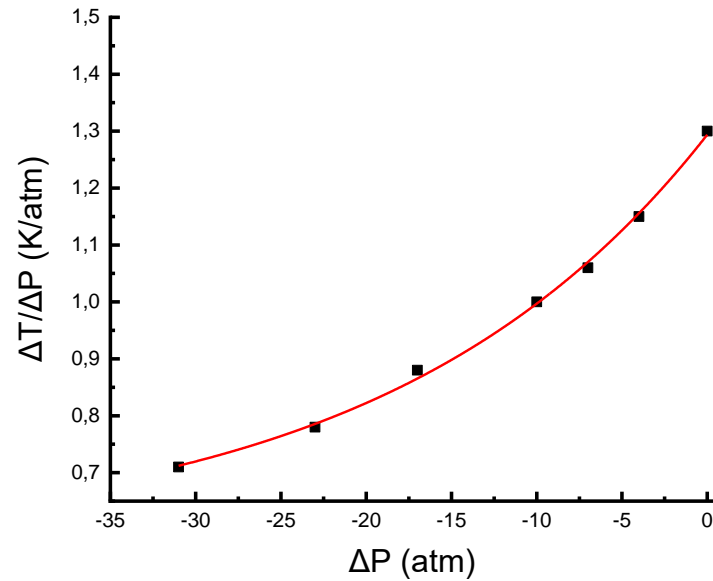
Προκειμένου να υπάρχει ψύξη ( $\Delta T < 0$ ), αφού  $\Delta P < 0$  θα πρέπει:

$$\mu_{J-T} > 0$$

$$\Delta P = P_{\text{τελ}} - P_0 = 1 - P_0$$

$\Delta P$ (atm)	-31	-23	-17	-10	-7	-4
$\Delta T$ (K)	-22	-18	-15	-10	-7.4	-4.6
$\frac{\Delta T}{\Delta P}$ ( $\frac{\text{K}}{\text{atm}}$ )	0.71	0.78	0.88	1	1.06	1.15

## ΑΣΚΗΣΗ 4



$$\mu_{J-T} = \lim_{\Delta P \rightarrow 0} \frac{\Delta T}{\Delta P} = 1.3 \frac{\text{K}}{\text{atm}}$$

B)

$$\mu_{J-T}^{freon} = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = 1.2 \frac{\text{K}}{\text{atm}}$$

$$\Delta P = \frac{\Delta T}{\mu_{J-T}^{freon}} = \frac{5\text{K}}{1.2 \frac{\text{K}}{\text{atm}}} = 4.17 \text{atm}$$

Πιο αποδοτικό είναι το αέριο με το μεγαλύτερο συντελεστή Joule-Thomson  $\mu_{J-T}$ :

$$\mu_{J-T} > \mu_{J-T}^{freon}$$