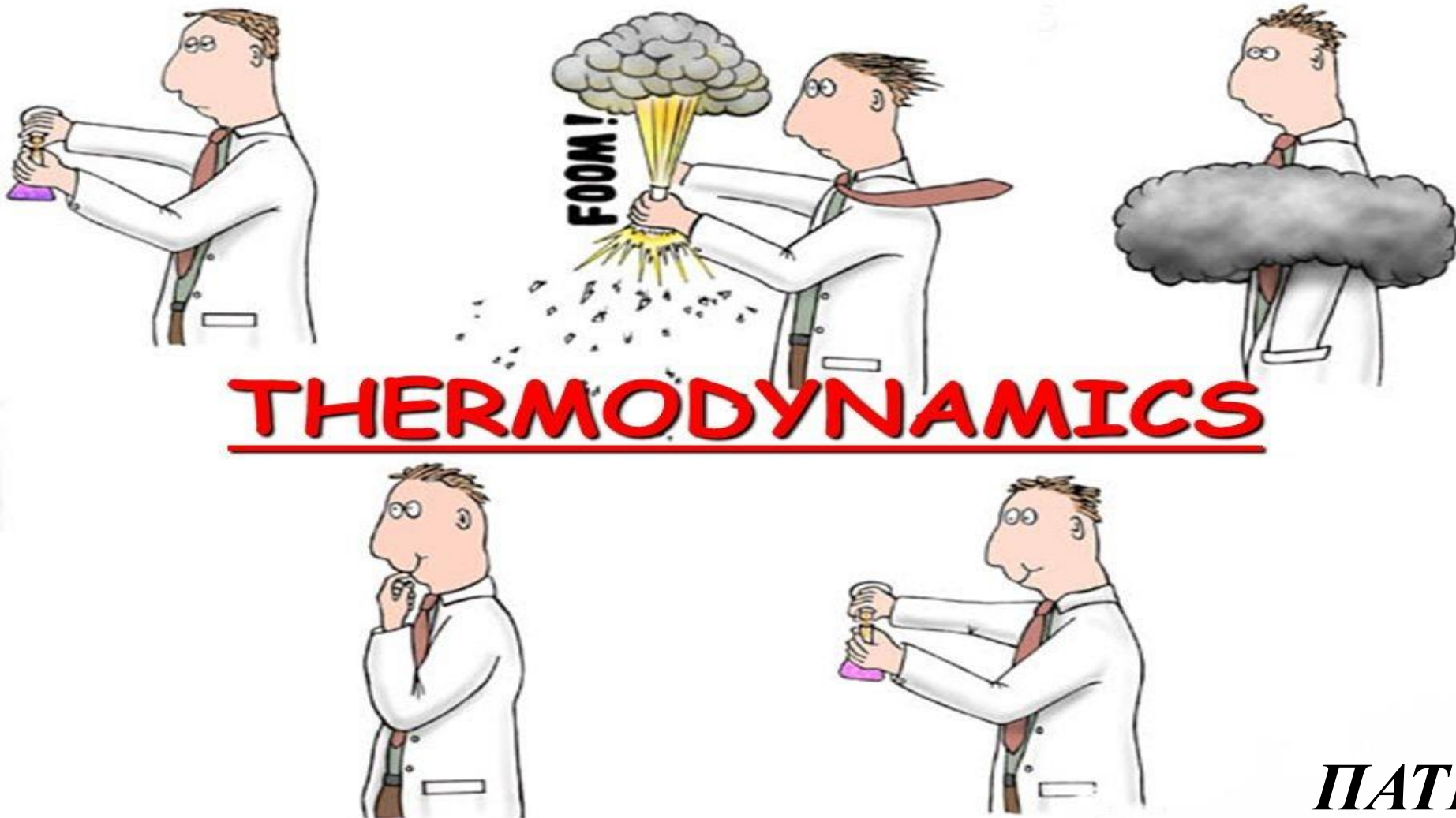


ΦΡΟΝΤΙΣΤΗΡΙΟ 5 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ Ι



ΠΑΤΡΑ 09/12/2025

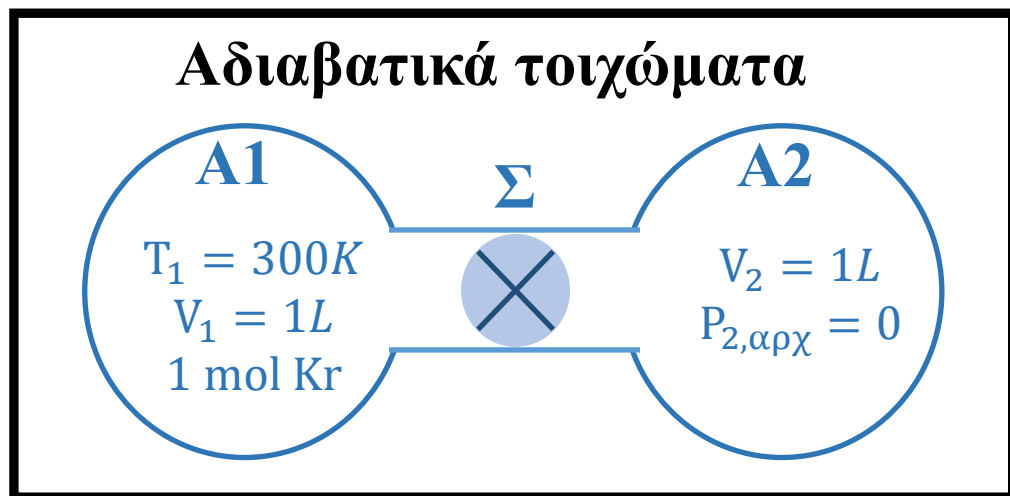
ΑΣΚΗΣΗ 1

Δύο δοχεία A1 και A2 με αδιαβατικά τοιχώματα συνδέονται με στρόφιγγα Σ. Στο δοχείο A1 υπάρχει 1 mol αερίου Kr σε θερμοκρασία $T_1 = 300K$ και όγκο $V_1 = 1L$. Το δοχείο A2 με όγκο $V_2 = 1L$ είναι αρχικά κενό. Ανοίγουμε τη στρόφιγγα και το αέριο κατανέμεται στις 2 φιάλες.

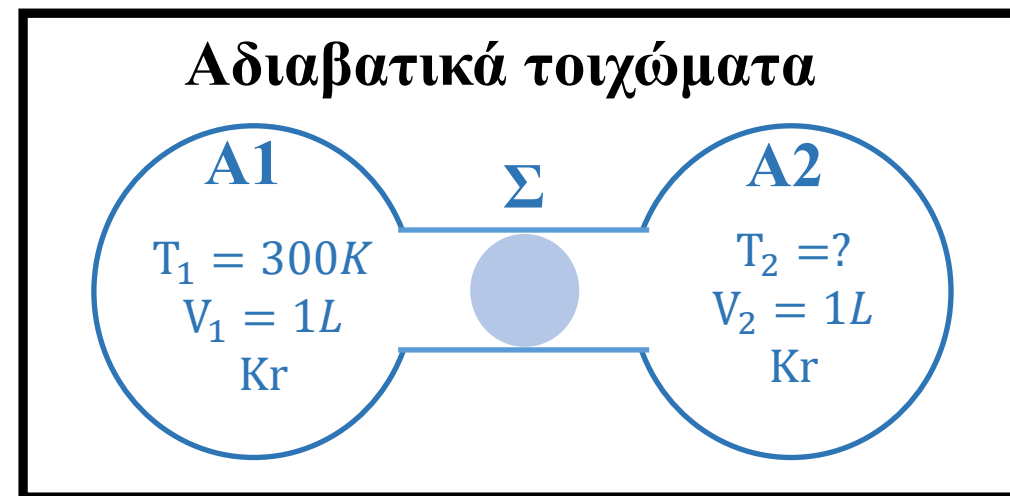
Υποθέτοντας ότι το αέριο Kr υπακούει στην εξίσωση Van der Waals, με $a = 2.3 \cdot 10^6 \frac{\text{atm} \cdot \text{cm}^6}{\text{mol}^2}$, $b = 40 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$ και $c_v = 3 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot K}$ υπολογίστε:

A) Τη μεταβολή της θερμοκρασίας μεταξύ των δύο δοχείων (ΔT)

B) Τη μεταβολή της εντροπίας ΔS



Πριν



Μετά

ΑΣΚΗΣΗ 1

A) Το αέριο υπακούει στην καταστατική εξίσωση Van der Waals :

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2} \quad (1)$$

Από τον πρώτο νόμο της Θερμοδυναμικής προκύπτει:

$$\Delta U = \cancel{Q} + \cancel{W} \Rightarrow \Delta U = 0 \quad (2)$$

Αδιαβατική διεργασία Εκτόνωση στο κενό

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

Παραγωγίζοντας την (1) προκύπτει :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V - nb} \quad (4)$$

Από τις (3), (4) προκύπτει:

$$dU = nc_v dT + \left[-\frac{nRT}{V - nb} + \frac{an^2}{V^2} + \frac{nRT}{V - nb}\right]dV \Rightarrow 0 = nc_v dT + \frac{an^2}{V^2} dV \Rightarrow$$

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

$$\Rightarrow \Delta T = -383.3 * 0.0242\text{K} \Rightarrow \Delta T = -9.28\text{K} \Rightarrow T_2 = 290.72\text{K}$$

$$1 \text{ atm} * L = 24.2 \text{ cal}$$

ΑΣΚΗΣΗ 1

B)

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

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

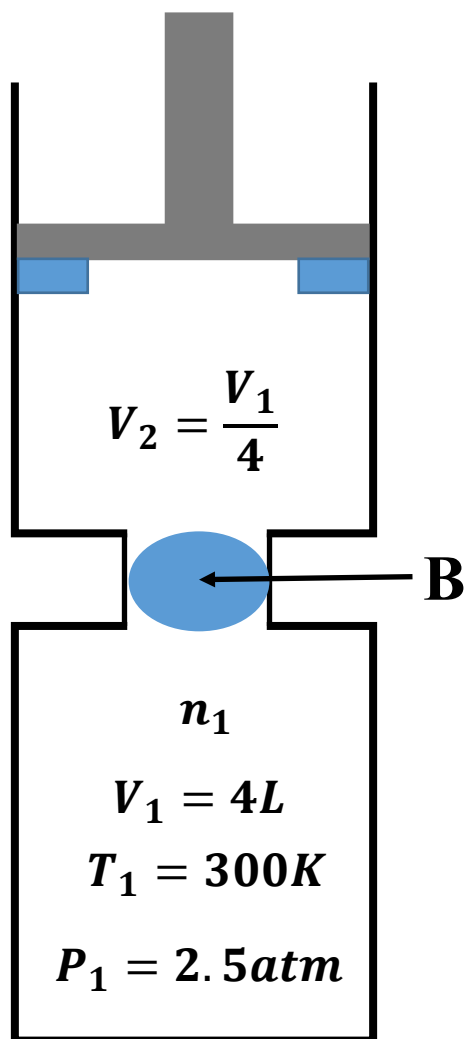
$$\begin{aligned} 1 \text{ atm} * L &= 24.2 \text{ cal} \\ 1 \text{ atm} * L &= 101.325 \text{ J} \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} dS &= \frac{nc_v}{T} dT + \frac{nR}{V - nb} dV \Rightarrow \Delta S = nc_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} dT + \int_{V_1}^{V_2} \frac{nR}{V - nb} dV = nc_v \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \left(\frac{V_2 - nb}{V_1 - nb} \right) = \\ &1 \text{ mol} * 3 \frac{\text{cal}}{\text{mol} * K} * \ln \left(\frac{290.72 K}{300 K} \right) + 1 \text{ mol} * 0.082 \frac{\text{atm} * L}{\text{mol} * K} * \ln \left(\frac{2000 \text{ cm}^3 - 1 \text{ mol} * 40 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}}{1000 \text{ cm}^3 - 1 \text{ mol} * 40 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}} \right) \Rightarrow \end{aligned}$$

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

ΑΣΚΗΣΗ 2



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 ΔU και ΔS
- Γ) Το έργο που γίνεται από το έμβολο (από το περιβάλλον στο σύστημα)
- Δ) Την ελάχιστη πίεση p_1 που πρέπει να έχει το He για να παράγει έργο.

ΑΣΚΗΣΗ 2

Ο λόγος των γραμμομοριακών θερμοχωρητικοτήτων γ 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: $\Delta U_{1 \rightarrow 2} = \overset{0}{\cancel{Q}} + \overset{0}{\cancel{W}} \Rightarrow \Delta U_{1 \rightarrow 2} = 0$

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

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:

$$P_2 V_2' = n R T_2$$

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

$$P_2 = \frac{0.406 \text{ mol} * 0.082 \frac{\text{atm} * \text{L}}{\text{mol} * \text{K}} 300 \text{ K}}{5L} \Rightarrow P_2 = 2 \text{ atm}$$

ΑΣΚΗΣΗ 2

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

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

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

$$n c_v (T_3 - T_1) = -P_{\varepsilon\xi} (V_3 - V_2') \Rightarrow n c_v (T_3 - T_1) = -P_{\varepsilon\xi} \left(\frac{n R T_3}{P_3} - \frac{n R T_1}{P_2} \right) \Rightarrow \frac{R}{\gamma - 1} (T_3 - T_1) = -\frac{P_{\varepsilon\xi} R T_3}{P_3} + \frac{P_{\varepsilon\xi} R T_1}{P_2} \Rightarrow$$

$T_2 = T_1$ $P_{\varepsilon\xi} = P_3$

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

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

ΑΣΚΗΣΗ 2

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

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

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

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

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

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

Γ) $W = ?$;

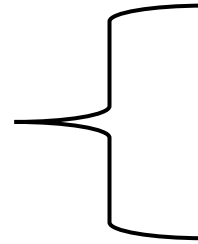
0, μονωμένο σύστημα

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

ΑΣΚΗΣΗ 2

Δ) $P_{\min} =$;

Για να μην ανέβει το έμβολο θα πρέπει:



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

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

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

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

$$P'_1 V'_1 = n' R T'_1 \Rightarrow P'_1 = \frac{0.203mol * 0.082 \frac{atm * L}{mol * K} * 300K}{4L} \Rightarrow P'_{1,οριακη} = 1.25atm$$

Ελάχιστη Πίεση ώστε το έμβολο να κινηθεί και να παράγει έργο

ΑΣΚΗΣΗ 3

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 3

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

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

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

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

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

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

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