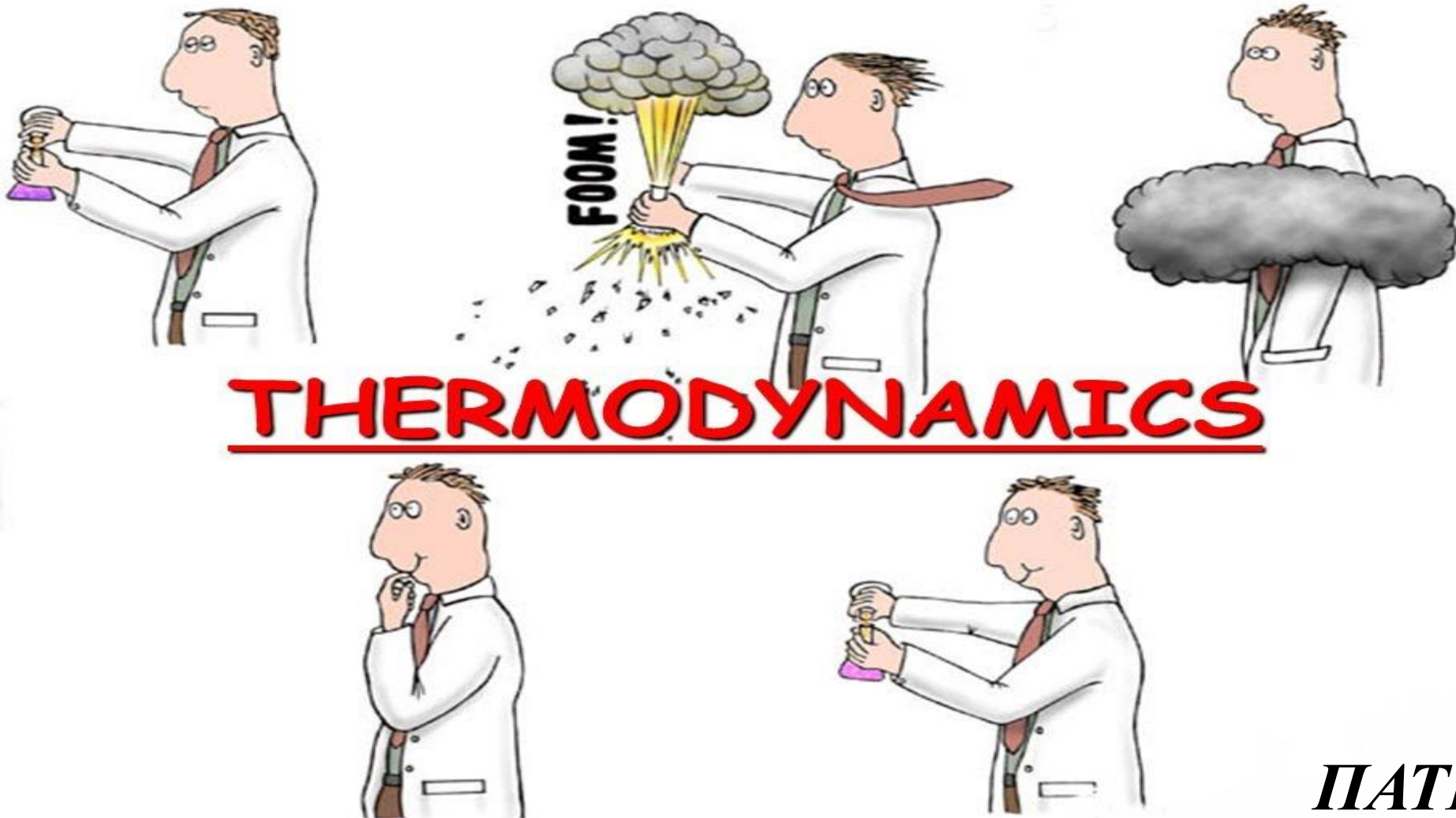


ΦΡΟΝΤΙΣΤΗΡΙΟ 5 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ Ι



ΠΑΤΡΑ 17/12/2025

ΑΣΚΗΣΗ 1

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 1

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

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

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

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

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

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

ΑΣΚΗΣΗ 1

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:

$$C_V = c_V$$

$$C_p = c_p$$

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

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

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:

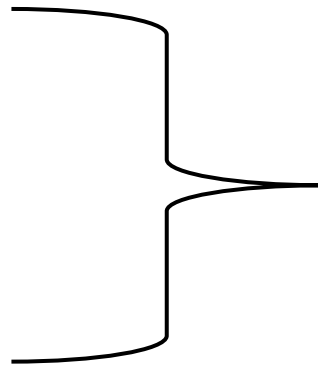
$$c_P - c_V = T * \frac{R}{v-b} * \frac{R}{P} = T * \frac{R}{v-b} * R * \frac{v-b}{RT} \Rightarrow c_P - c_V = R$$

ΑΣΚΗΣΗ 1

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 2

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 $\mu_{\text{J-T}}$.

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

ΑΣΚΗΣΗ 2

A)

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

Ο συντελεστής Joule-Thomson ορίζεται ως:

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

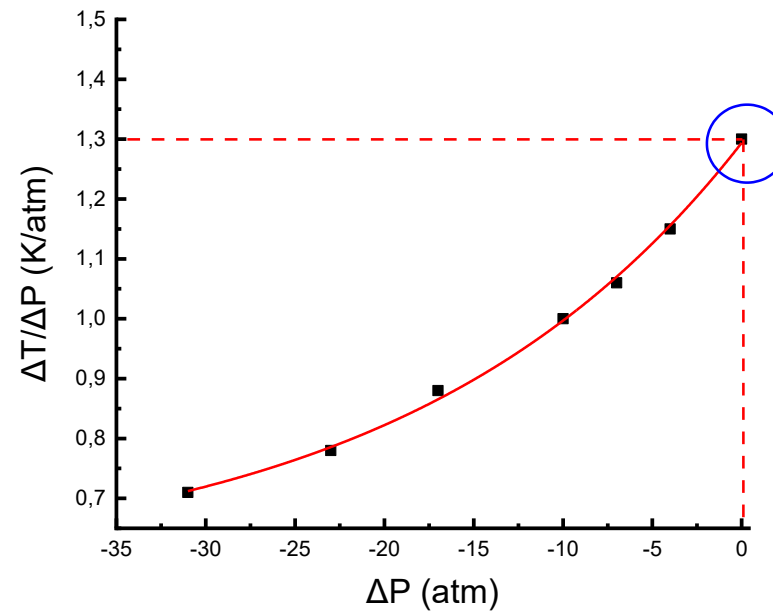
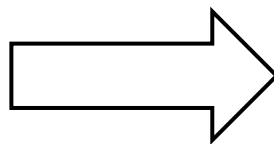
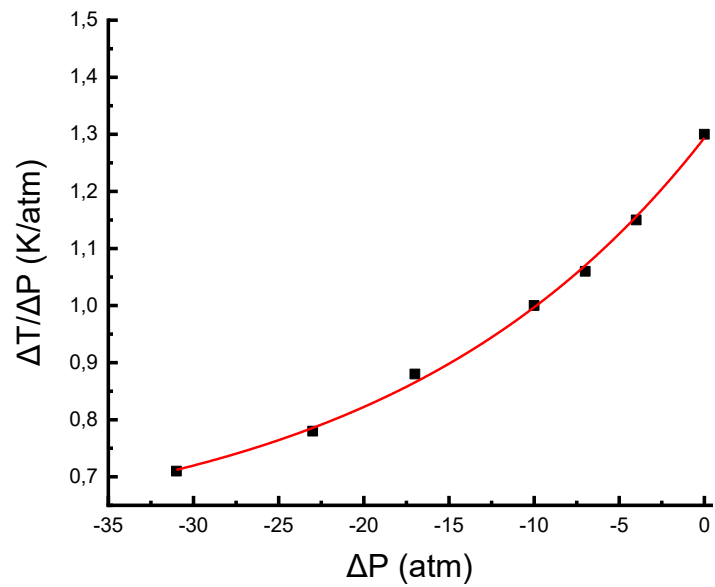
Προκειμένου να υπάρχει ψύξη ($\Delta T < 0$), αφού $\Delta P < 0$ θα πρέπει:

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

$$\Delta P = P_{\tau\epsilon\lambda} - P_0 = 1 - P_0$$

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

ΑΣΚΗΣΗ 2



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

ΑΣΚΗΣΗ 2

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 μ_{J-T} :

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

ΑΣΚΗΣΗ 3

A) 1 mol ιδανικού αερίου υφίσταται την εκτόνωση Joule-Thompson από 100 atm σε 77 atm. Η αρχική θερμοκρασία είναι 300K. Να υπολογιστούν οι θερμοδυναμικές ποσότητες ΔH , ΔV , ΔT , ΔU , ΔS , ΔG , ΔA , q και w για τη διεργασία αυτή και ο συντελεστής Joule-Thompson μ_{J-T} .

B) Εάν το αέριο είναι πραγματικό με καταστατική εξίσωση $P(v - b) = RT$, ($b = 0.10 \text{ L mol}^{-1}$) και θερμοχωρητικότητα $c_V = 3 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ να υπολογιστούν ο συντελεστής μ_{J-T} και οι ποσότητες ΔH , ΔV , ΔT , ΔU , q , w όταν το αέριο υφίσταται τη διεργασία J-T με αρχική θερμοκρασία 300 K.

ΑΣΚΗΣΗ 3

Η διεργασία ***Joule – Thomson*** είναι μια αδιαβατική εκτόνωση υπό σταθερή ενθαλπία:

$$q = 0$$

$$\Delta H = 0$$

A)

$$\mu_{J-T} = -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T$$

Ιδανικό αέριο: $H = H(T) \Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = 0$

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

Εξ ορισμού:

$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = 0 \Rightarrow \Delta T = 0$$

Ιδανικό αέριο: $\Delta U = n c_v \Delta T = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$

ΑΣΚΗΣΗ 3

A)

Από τον 1^ο νόμο της Θερμοδυναμικής ισχύει: $\Delta U = \overset{0}{\cancel{Q}} + W \Rightarrow W = 0$

$\Delta U = 0$
↓

Καταστατική εξίσωση:

$$\left. \begin{array}{l} P_1 V_1 = nRT_1 \\ P_2 V_2 = nRT_2 \end{array} \right\} \begin{array}{l} n = 1 \text{ mol} \\ T_1 = T_2 = 300 \text{ K} \\ (\Delta T = 0) \end{array} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} V_1 = \frac{RT}{P_1} \\ V_2 = \frac{RT}{P_2} \end{array} \right.$$

$$\Delta V = RT \left(\frac{1}{P_2} - \frac{1}{P_1} \right) = 0.082 \frac{\text{atm} * \text{L}}{\text{K}} * 300 \text{ K} * \left(\frac{1}{77} - \frac{1}{100} \right) \frac{1}{\text{atm}} \Rightarrow \Delta V = 0.073 \text{ L}$$

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

0 αφού $T_1 = T_2$

Ιδανικό αέριο: $\Delta S = nC_p \ln \left(\frac{T_2}{\cancel{T_1}} \right) - nR \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \Rightarrow \Delta S = -1 \text{ mol} * 0.082 \frac{\text{atm} * \text{L}}{\text{mol} * \text{K}} * \ln \left(\frac{77}{100} \right) * 24.2 \frac{\text{cal}}{\text{atm} * \text{L}} \Rightarrow \Delta S = 0.52 \frac{\text{cal}}{\text{K}}$

$$\left. \begin{array}{l} G = H - TS \Rightarrow \Delta G = \overset{0}{\cancel{\Delta H}} - T\Delta S - \overset{0}{\cancel{S\Delta T}} \Rightarrow \Delta G = -T\Delta S \\ A = U - TS \Rightarrow \Delta A = \overset{0}{\cancel{\Delta U}} - T\Delta S - \overset{0}{\cancel{S\Delta T}} \Rightarrow \Delta A = -T\Delta S \end{array} \right\} \Delta G = \Delta A = -T\Delta S = -300 \text{ K} * 0.52 \frac{\text{cal}}{\text{K}} \Rightarrow \Delta G = \Delta A = -156 \text{ cal}$$

ΑΣΚΗΣΗ 3

B)

Καταστατική εξίσωση πραγματικού αερίου: $P(v - b) = RT \Rightarrow \begin{cases} P = \frac{RT}{v - b} \\ v = \frac{RT}{P} + b \quad (1) \end{cases}$

Η διεργασία $\mathbf{J} - \mathbf{T}$ είναι μια αδιαβατική εκτόνωση υπό σταθερή ενθαλπία: $\begin{cases} q = 0 \\ \Delta H = 0 \end{cases}$

$$\left. \begin{aligned} \mu_{\mathbf{J}-\mathbf{T}} &= -\frac{1}{c_p} \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T \\ \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T &= -T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P + v \end{aligned} \right\} \mu_{\mathbf{J}-\mathbf{T}} = -\frac{1}{c_p} \left[-T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P + v \right] \quad (2)$$

$$(1): v = \frac{RT}{P} + b \Rightarrow \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P} \quad (3)$$

$$(1), (2), (3) \Rightarrow \mu_{\mathbf{J}-\mathbf{T}} = -\frac{1}{c_p} \left[-\frac{RT}{P} + \frac{RT}{P} + b \right] \Rightarrow \mu_{\mathbf{J}-\mathbf{T}} = -\frac{b}{c_p} \quad (4)$$

ΑΣΚΗΣΗ 3

$$\text{B)} \quad c_p = R + c_V = 0.082 \frac{\text{atm} * \text{L}}{\text{mol} * \text{K}} * 24.2 \frac{\text{cal}}{\text{atm} * \text{L}} + 3 \frac{\text{cal}}{\text{mol} * \text{K}} = 5 \frac{\text{cal}}{\text{mol} * \text{K}} \Rightarrow c_p = 0.2 \frac{\text{atm} * \text{L}}{\text{mol} * \text{K}}$$

$$(1), (2), (3) \Rightarrow \mu_{\text{J-T}} = -\frac{0.1 \text{L mol}^{-1}}{0.2 \frac{\text{atm} * \text{L}}{\text{mol} * \text{K}}} \Rightarrow \mu_{\text{J-T}} = -0.5 \frac{\text{K}}{\text{atm}}$$

$$\Delta T = \mu_{\text{J-T}} * \Delta P = -0.5 \frac{\text{K}}{\text{atm}} * (77 - 100) \text{atm} = 11.5 \text{K}$$

$$\left. \begin{aligned} U = U(T, V) \Rightarrow dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (4) \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T &= T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P = T \frac{R}{v-b} - \frac{RT}{v-b} = 0 \quad (5) \end{aligned} \right\} dU = C_V dT \Rightarrow \Delta U = n c_V \Delta T = 34.5 \text{ cal}$$

$$\text{Από τον 1}^\circ \text{ νόμο της Θερμοδυναμικής ισχύει: } \Delta U = \overset{0}{\cancel{Q}} + W \Rightarrow W = 34.5 \text{ cal}$$

$$\left. \begin{aligned} \text{Από την καταστατική εξίσωση:} \\ v_2 &= \frac{RT_2}{P_2} + b \\ v_1 &= \frac{RT_1}{P_1} + b \end{aligned} \right\} \Delta V = 0.085 \text{L} \quad \text{για 1 mol αερίου}$$

Παράρτημα

$$\left. \begin{aligned} H = U + PV &\Rightarrow dH = dU + PdV + VdP \\ dU &= TdS - PdV \end{aligned} \right\} dH = TdS - PdV + PdV + VdP \Rightarrow dH = TdS + VdP$$

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



$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T + V \left(\frac{\partial P}{\partial P} \right)_T \Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + V$$