

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΑΕΡΙΑ
ΛΥΜΕΝΑ ΘΕΜΑΤΑ

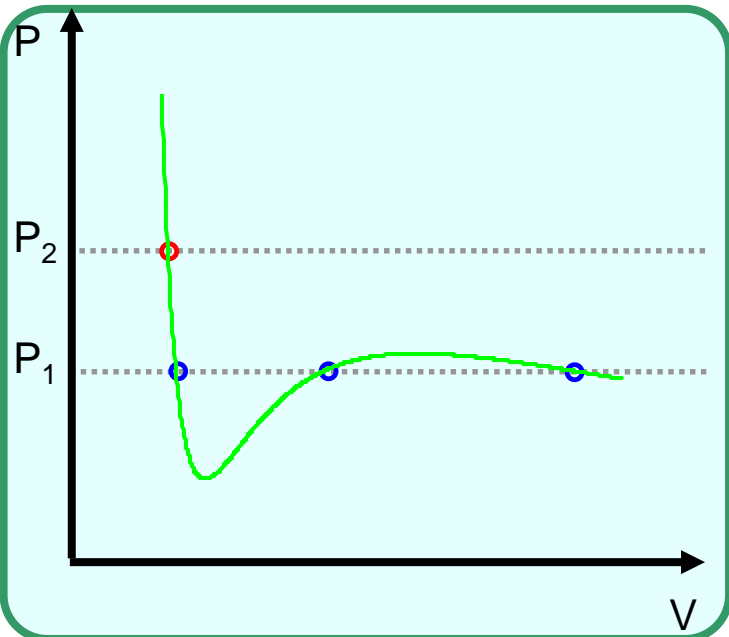
Θέμα 1

Επιλέγοντας το κατάλληλο διάγραμμα φάσεων για ένα πραγματικό αέριο που υπακούει στην εξίσωση Van der Waals (**α**) υποδείξτε τις περιοχές των μετασταθών καταστάσεων (**β**) εξηγήστε τις ιδιότητές τους και συγκρίνετε με τις αντίστοιχες καμπύλες του Andrews στο ίδιο διάγραμμα.

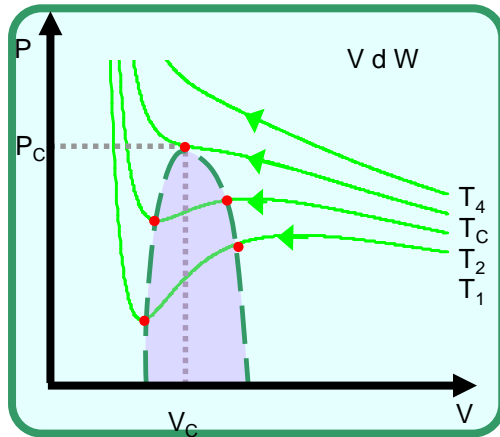
Η εξίσωση Van der Waals είναι (για 1mole):

$$\left(P + \frac{\alpha}{V^2} \right) (V - b) = RT$$

και μπορεί να γραφεί στη μορφή πολυώνυμου τρίτου βαθμού ως προς τον όγκο V , συγκεκριμένα

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{P} \right) V^2 + \frac{\alpha}{P} V - \frac{\alpha b}{P} = 0$$


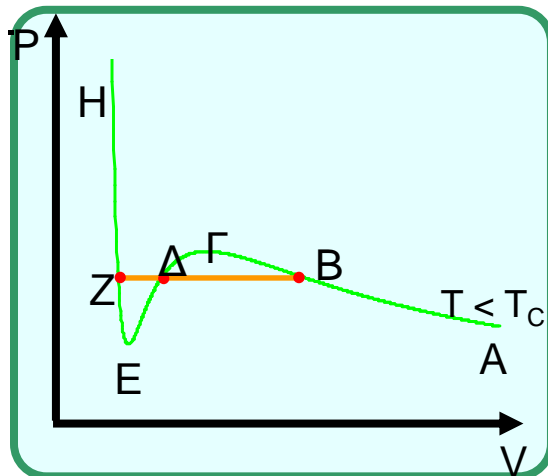
Για δεδομένη θερμοκρασία T , ο όγκος V για τις διάφορες τιμές της πίεσης μπορεί να έχει **μία** ή **τρεις πραγματικές** ρίζες. Δηλαδή, οι ισόθερμες Van der Waals θα τέμνουν την ευθεία $P = \text{const}$ σε **ένα** ή **τρία** σημεία.



Όταν $T > T_c$ π.χ. T_4 οι VdW έχουν μόνο 1 σημείο τομής με τις ευθείες $P = \text{const}$ και το αέριο είναι μη υγροποιούμενο.

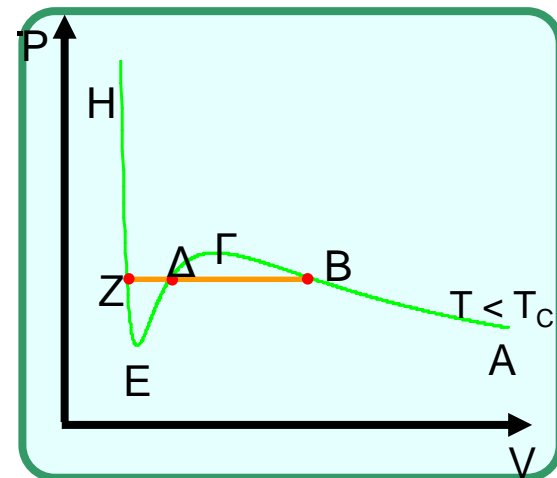
Όταν $T = T_c$ η ισόθερμη αυτή χωρίζει τις ισόθερμες που τέμνουν σε κάποια περιοχή τις ευθείες $P = \text{const}$ σε 3 σημεία από αυτές που τις τέμνουν μόνο σε ένα σημείο.

Τέλος όταν $T < T_c$ π.χ. T_1 αυτές τέμνουν σε κάποια περιοχή τις ευθείες $P = \text{const}$ σε 3 σημεία, σε αυτή την περίπτωση το αέριο μπορεί να υγροποιηθεί (κορεσμένο)



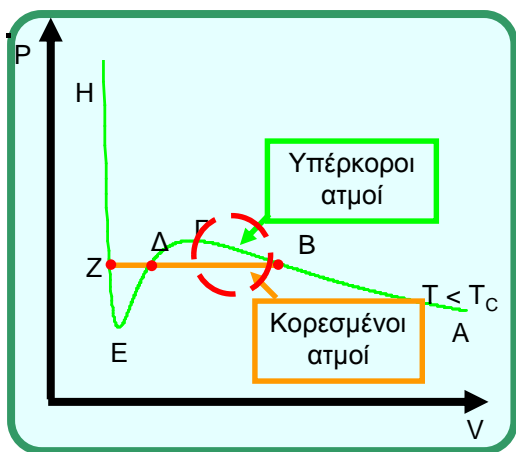
Στην τρίτη περίπτωση οι ισόθερμες είναι σε συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα μόνο στις περιοχές AB (αέριο) και ZE (υγρό). Αλλά διαφέρουν στην περιοχή όπου συνυπάρχουν οι δύο φάσεις BΓΔΕΖ, πειραματικά η καμπύλη είναι ευθεία γραμμή (Andrews).

Επειδή στην περιοχή ΕΔΓ η κλίση της καμπύλης είναι θετική, αυτό σημαίνει, ότι με την αύξηση του όγκου του συστήματος αυξάνει και η πίεση. Κατά συνέπεια στην περιοχή ΕΔΓ το σύστημα ΔEN μπορεί να βρεθεί σε κατάσταση ευσταθούς ισορροπίας, για τον λόγο αυτό φέρνουμε την ευθεία ΒΔΖ με την προϋπόθεση όμως ότι τα εμβαδά που ορίζουν οι καμπύλες ΖΕΔ και ΔΓΒ να είναι ίσα.



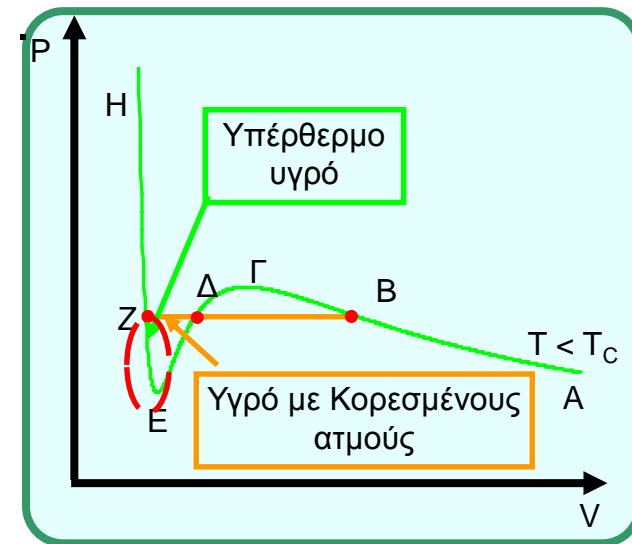
Αντίθετα, όμως η περιοχή ΒΓ και ΕΖ περιγράφονται από ευσταθείς καταστάσεις διότι η κλίση είναι αρνητική που σημαίνει ότι για δεδομένες συνθήκες μπορούν να επιτευχθούν και ονομάζονται **μετασταθείς καταστάσεις**.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0$$



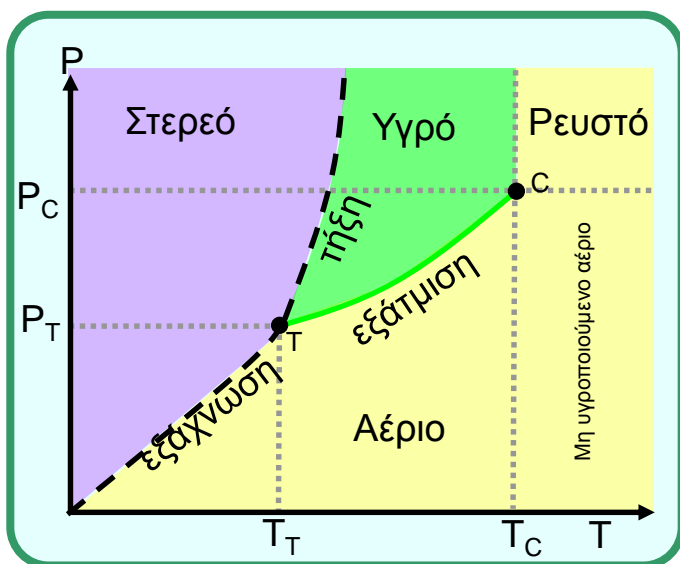
Για να επιτευχθεί μία κατάσταση στην περιοχή ΒΓ όπου η ουσία θα βρίσκεται στην αέρια κατάσταση δίχως να έχει υγροποιηθεί θα πρέπει να είναι απόλυτα καθαρή (π.χ. υδρατμοί). Αυτή πρέπει να ψυχθεί και να φτάσει σε συνθήκες που περιμένουμε υγροποίηση αλλά αυτή δεν παρατηρείται. Αν συνεχίσουμε να ψύχουμε ακόμα το αέριο αυτό θα συνεχίσει να είναι στην αέρια κατάσταση. Η πίεση όμως των ατμών σε αυτήν την κατάσταση θα είναι μεγαλύτερη από την πίεση των κορεσμένων ατμών με την ίδια θερμοκρασία και για αυτό το λόγο ονομάζονται **υπέρκοροι ατμοί**.

Και η περιοχή ZE της εξίσωσης VdW μπορεί να επιτευχθεί πειραματικά αφού η κλίση της είναι και εδώ αρνητική. Για να επιτευχθεί μία τέτοια κατάσταση όπου δεν θα υπάρχουν κορεσμένοι ατμοί πρέπει να πάρουμε ένα υγρό απόλυτα καθαρό χωρίς φυσαλίδες και προσμίξεις. Το υγρό πρέπει να θερμανθεί μέχρι να φτάσει σε συνθήκες όπου περιμένουμε να παρουσιάζονται κορεσμένοι ατμοί αλλά αυτοί να μην παρατηρούνται. Το υγρό σε αυτή την κατάσταση ονομάζεται **υπέρθερμο υγρό**.



Θέμα 2

Σχεδιάστε το διάγραμμα φάσεων $P - T$ για ένα πραγματικό αέριο, αναφέροντας και εξηγώντας τα στοιχεία που το χαρακτηρίζουν. Στη συνέχεια σχεδιάστε και το διάγραμμα της δυναμικής ενέργειας με την απόσταση και συσχετίστε τις περιοχές του με το προηγούμενο διάγραμμα $P - T$. Σχολιάστε.

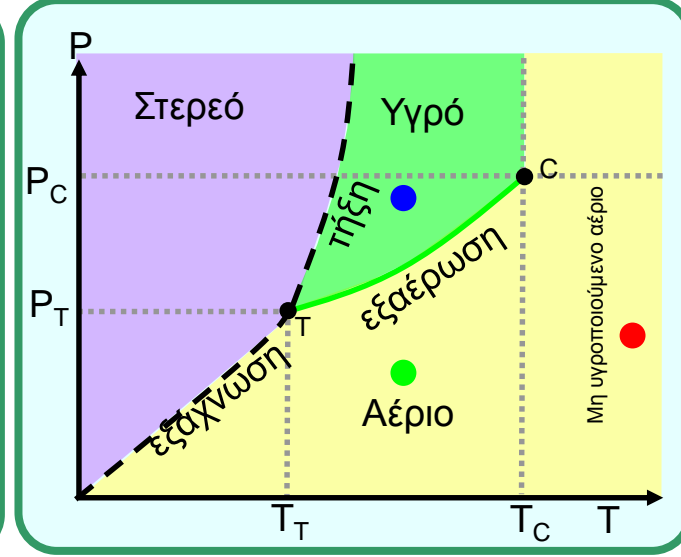
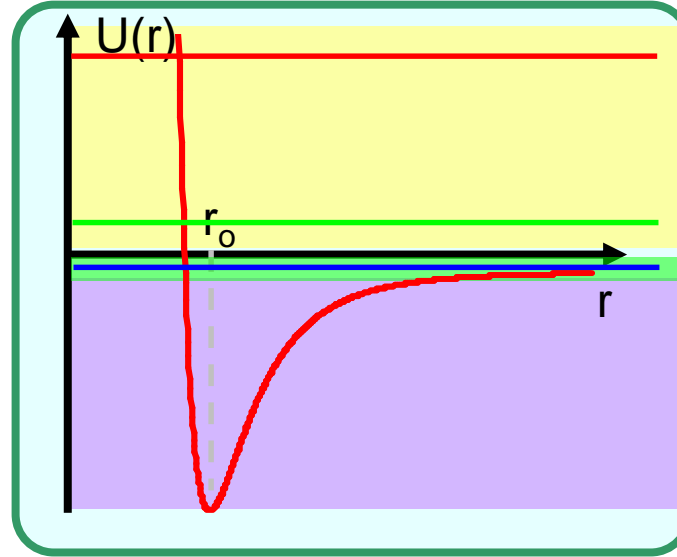


Ένα τυπικό διάγραμμα φάσης $P - T$ μίας ουσίας έχει την μορφή του σχήματος. Όπου έχουμε σχεδιάσει τις καμπύλες, εξάχνωσης, τήξης και εξάτμιση.

Το σημείο T είναι το τριπλό σημείο όπου συνυπάρχουν όλες οι φάσεις μαζί. Ενώ στο σημείο C η υγρή και η αέρια φάση, και στις δύο περιπτώσεις δεν μπορούμε να ξεχωρίσουμε ποια είναι η κατάσταση του υλικού.

Επίσης φαίνονται και οι περιοχές των φάσεων, στην καμπύλη εξαέρωσης T_C συνυπάρχουν η αέρια (κορεσμένοι ατμοί) και η υγρή φάση.

$$E_{ολ} = E_K + U$$



Η θερμοκρασία σχετίζεται άμεσα με την κινητική ενέργεια των μορίων, ενώ η πίεση θα καθορίζει τελικά το πόσο «κοντά» βρίσκονται τα μόρια ή όχι.

Σε πολύ μεγάλες θερμοκρασίες $T > T_C$ η κινητική ενέργεια των μορίων είναι μεγάλη άρα και $E_{ολ} > 0$, ενώ οι μέσες αποστάσεις των μορίων θα είναι και αυτές μεγάλες, αυτό σημαίνει ότι το αέριο είναι μη υγροποιούμενο (ακόρεστο).

Με την ελάττωση της θερμοκρασίας $T < T_C$ η κινητική ενέργεια των μορίων ελαττώνεται, πλησιάζοντας έτσι η ολική ενέργεια περισσότερο το μηδέν. Καθοριστικό ρόλο πλέον θα παίξει η πίεση που εφαρμόζεται στο υλικό. Αν οι αποστάσεις των μορίων είναι σχετικά μεγάλες (δηλαδή χαμηλή πίεση) τότε το υλικό παραμένει αέριο (υπερνικούν οι απωστικές δυνάμεις).

Με την αύξηση της πίεσης όμως έχει ως αποτέλεσμα οι μέσες αποστάσεις των μορίων να ελαττώνονται, οι ελκτικές δυνάμεις υπερिशύουν ενώ η ολική ενέργεια γίνεται αρνητική και κοντά στο μηδέν, το υλικό θα βρίσκεται στην υγρή φάση.

Θέμα 3

Ποια είναι η σημασία των σταθερών a και b της καταστατικής εξίσωσης Van der Waals των πραγματικών αερίων; Πως υπολογίζονται αυτές με ένα απλό πείραμα;

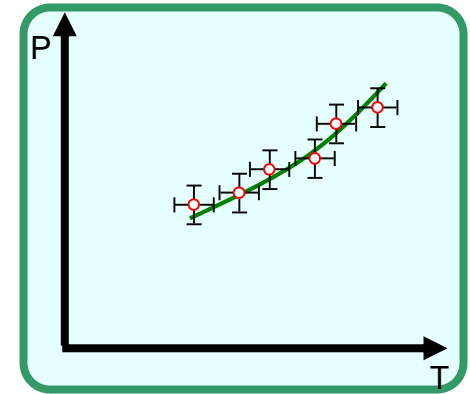
Η σταθερά a εξαρτάται από το χαρακτήρα των ελκτικών δυνάμεων ανάμεσα στα μόρια. Αυτές συνεισφέρουν μία πρόσθετη ενεργό πίεση κοντά στα τοιχώματα του δοχείου.

Η σταθερά b παριστάνει χονδρικά τον όγκο ένα mole αερίου που καταλαμβάνει, δηλαδή ο «διαθέσιμος» όγκος για την κίνηση των μορίων θα είναι $V - b$, (V ο όγκος του δοχείου).

$$b = 4N_A \left[\frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2} \right)^3 \right]$$

Πειραματικός προσδιορισμός

Τοποθετούμε ένα mole αέριο σε δοχείο όγκου V , όπου μεταβάλλουμε την θερμοκρασία μετρώντας την πίεση (οι πιέσεις πρέπει να είναι πολύ υψηλές ώστε το b να είναι συγκρίσιμο με τον όγκο V). Έτσι μπορεί να σχεδιαστεί το διάγραμμα $P - T$ από τα πειραματικά δεδομένα.



Από την εξίσωση Van der Waals έχουμε:

$$(1) \quad \left(P + \frac{\alpha}{V^2} \right) (V - b) = RT \Rightarrow P = \frac{RT}{V - b} - \frac{\alpha}{V^2} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{V - b}$$

Η κλίση όμως θα προσδιοριστεί από την γραφική παράσταση και συνεπώς:

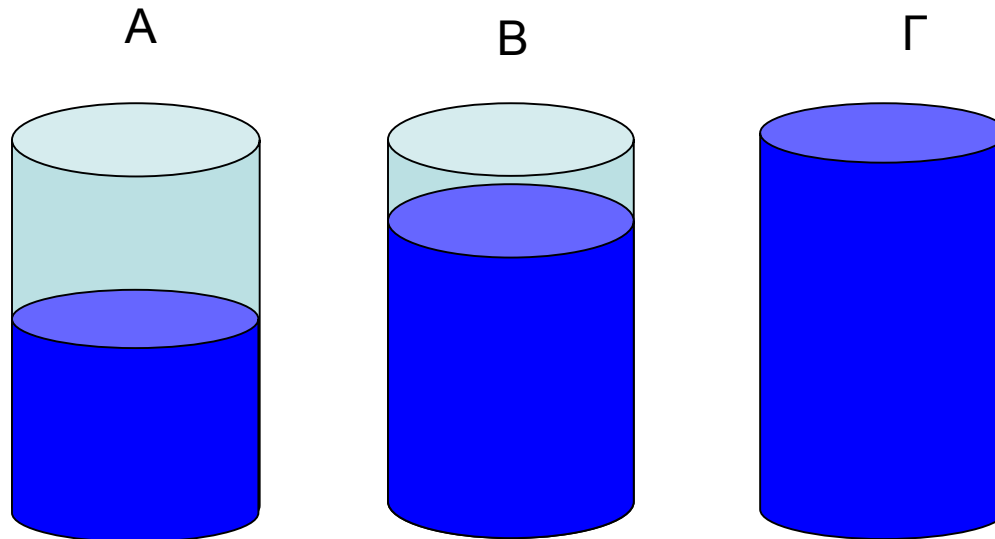
$$b = V - \frac{R}{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v}$$

ενώ λόγω της (1) θα έχουμε αντικαθιστώντας την τιμή b θα έχουμε:

$$\alpha = V^2 \left(T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right)$$

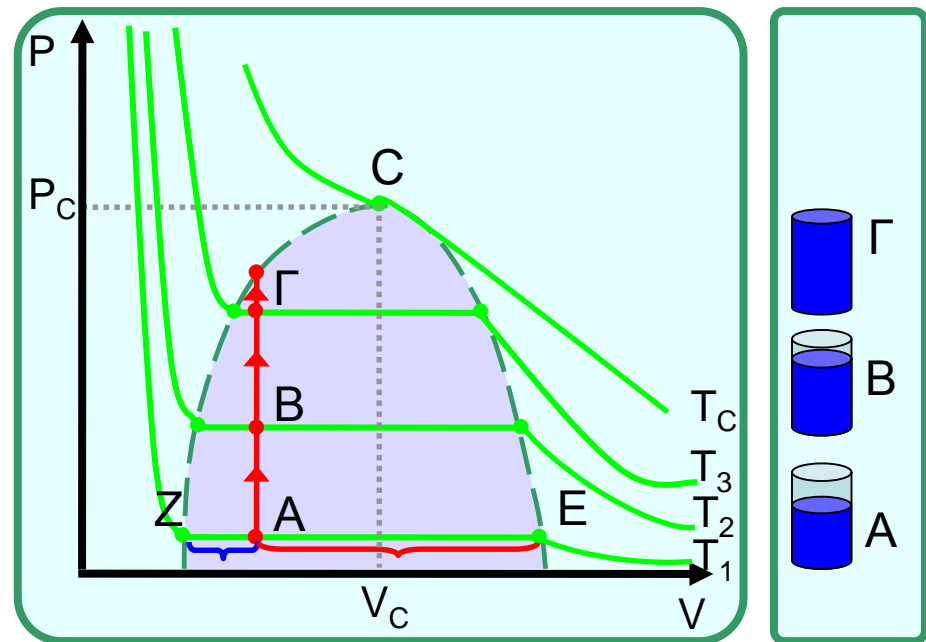
Θέμα 4

Δίνονται τρεις ίσοι, υάλινοι διαφανείς κύλινδροι που περιέχουν ίδια ποσότητα από μια πραγματική ουσία. Στο κάθε κύλινδρο το μπλε τμήμα αναφέρεται στην υγρή και το διαφανές στην αέρια κατάσταση της ουσίας. Αυξανόμενης της θερμοκρασίας παρατηρούμε την αρχική κατάσταση Α να εξελίσσεται στη Β και στη συνέχεια στη Γ. Χρησιμοποιώντας το διάγραμμα P,V εξηγήστε πλήρως τι υπάρχει σε κάθε κατάσταση και γιατί έχουμε αυτές τις διαφορετικές εξελίξεις. Πως θα ήταν δυνατόν να είχαμε κατάσταση ενός κυλίνδρου μόνο σε αέρια φάση;



Η ουσία εφόσον είναι υγροποιημένη θα έχει μικρότερη θερμοκρασία από την κρίσιμη $T < T_C$.

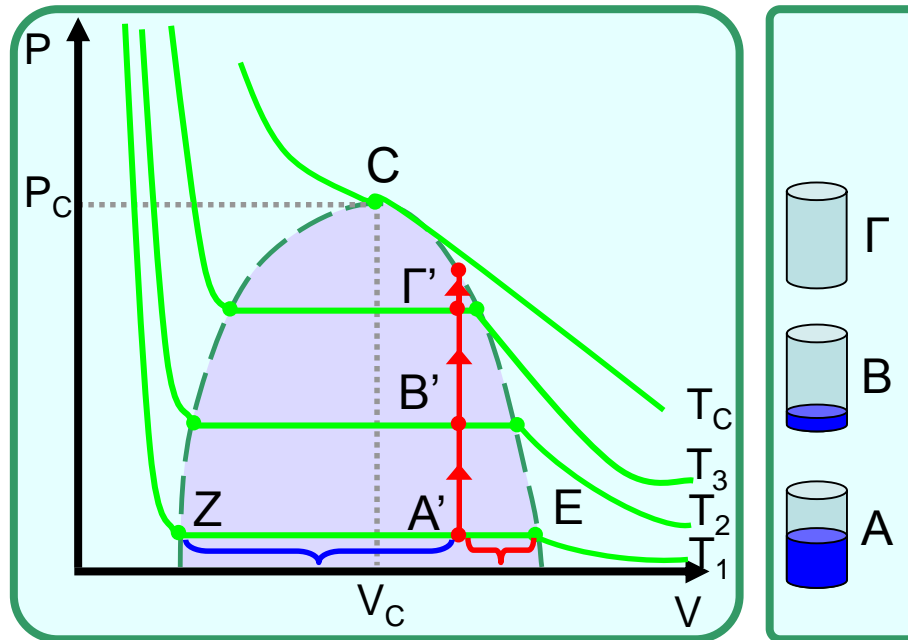
Η πορεία της ισόχωρης θέρμανσης εξαρτάται από την μάζα του υλικού και τον όγκο που καταλαμβάνει.



Όταν η μάζα του υλικού είναι $M > \rho_C V_C$ και έχει θερμοκρασία T_1 τότε θα βρίσκεται στην κατάσταση A. Όπου κινούμαστε από το σημείο A έως το σημείο Γ. Ο όγκος του **υγρού** είναι ανάλογος κάθε φορά με το πλάτος **AE** ενώ του **αερίου** με το **ZA**. Με την αύξηση της θερμοκρασίας π.χ. μετάβαση από το σημείο A στο σημείο B, ελαττώνεται ο όγκος του αερίου και αυξάνει ο όγκος του υγρού. Στο σημείο Γ όλο τον όγκο του δοχείου τον καταλαμβάνει η υγρή φάση.

Πως θα ήταν δυνατόν να είχαμε κατάσταση ενός κυλίνδρου μόνο σε αέρια φάση;

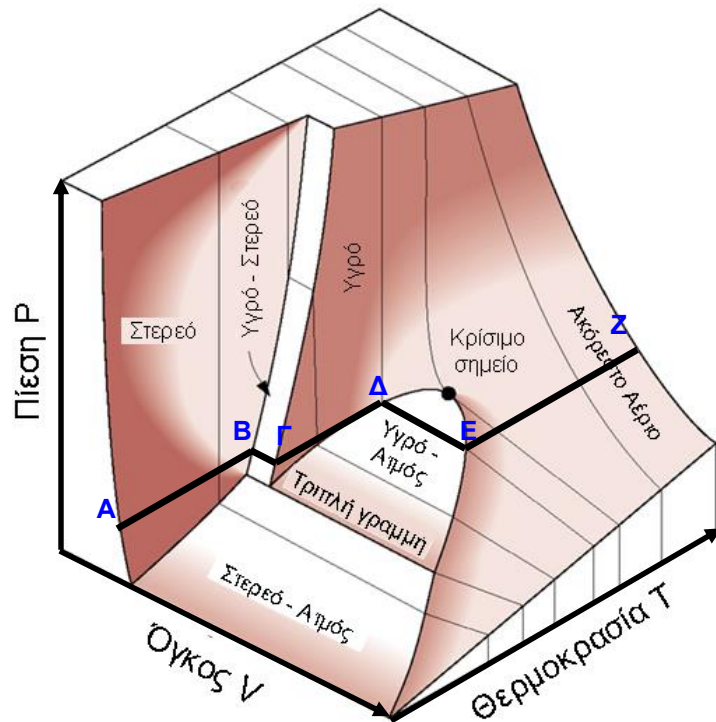
Για να συμβεί το αντίστροφο δηλαδή το υλικό να βρίσκεται μόνο στην αέρια φάση θα έπρεπε $M < \rho_C V_C$.



Ή αν μπορούσαμε να αυξήσουμε τον όγκο του δοχείο υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση θα προσφέραμε θερμότητα (λανθάνουσα) για την αλλαγή φάσης.

Θέμα 5

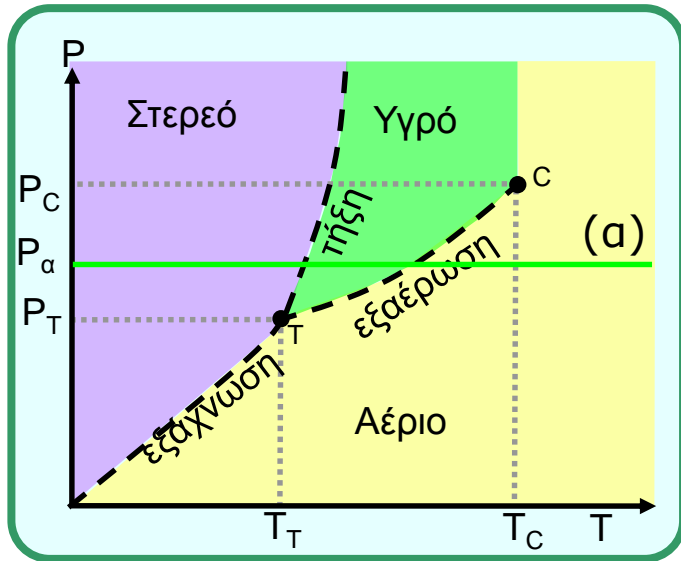
Σε μια ισοβαρή διαδικασία μετάβασης μιας ουσίας από υγρή σε αέρια φάση να σχεδιάσετε και να αιτιολογήσετε τα διαγράμματα i) $P=P(T)$, ii) $V=V(T)$, iii) $S=S(T)$.



Το τρισδιάστατο διάγραμμα φάσης μία τυπικής ουσίας έχει τη μορφή του σχήματος, η γραμμή ΑΒΓΔΕΖ είναι μια τη θέρμανση της ουσίας υπό σταθερή πίεση (ισοβαρής διαδικασία). Κατά μήκος της γραμμής ΒΓ υπάρχει το φαινόμενο της τήξης (η προβολή όμως στο διάγραμμα $P - T$ θα είναι ένα σημείο). Και κατά μήκος της γραμμής ΔΕ γίνεται η εξαέρωση, (η προβολή της γραμμής στο διάγραμμα $P - T$ θα είναι ένα σημείο).

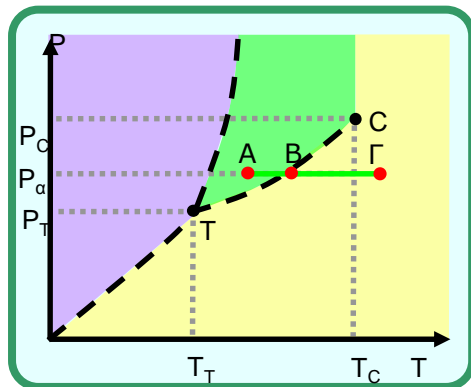
Εφόσον η ουσία μας βρίσκεται αρχικά στην υγρή κατάσταση τότε αυτή θα περιγράφεται με ένα σημείο πάνω στην ευθεία ΓΔ.

$$P = P(T)$$



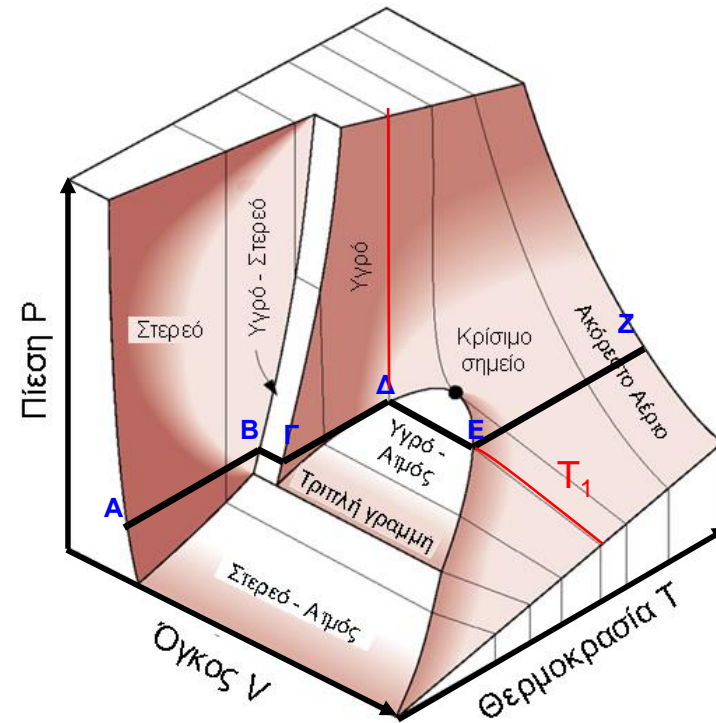
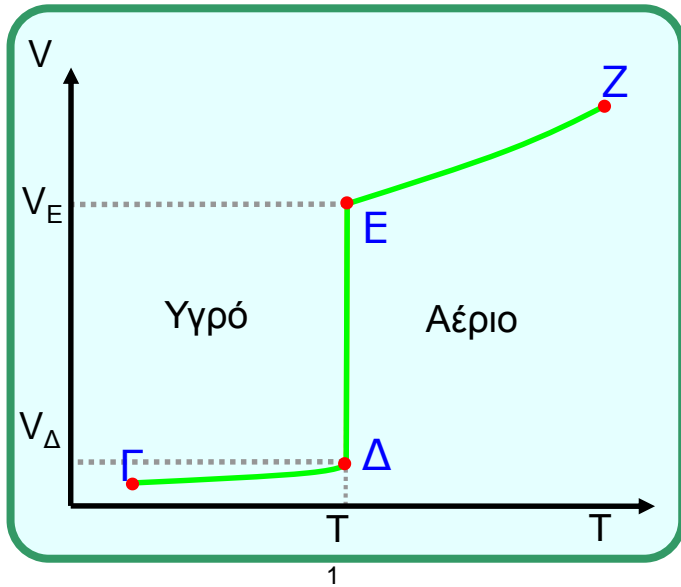
Εάν θερμάνουμε μια ουσία διατηρώντας την πίεση σταθερή P_α , αυτή περνά από μια σειρά καταστάσεων όπως δείχνει η οριζόντια γραμμή. Αυτή η γραμμή τέμνει τις καμπύλες τήξης και εξαέρωσης στις αντίστοιχες θερμοκρασίες τήξης και βρασμού για αυτή την τιμή πίεσης.

Αν αρχικά η ουσία ήταν υγρή τότε η αρχική της κατάσταση θα βρίσκεται στην περιοχή της υγρού όπου ορίζουν η καμπύλες τήξης και εξαέρωσης, και έχουμε μόνο μία μετάβαση από την υγρή στην αέρια φάση.



Στην κατάσταση B συνυπάρχουν η αέρια και η υγρή φάση σε ισορροπία, όπου μετά από αυτό το σημείο ο όγκος της ουσίας αυξάνει διότι βρισκόμαστε πλέον στην αέρια φάση, αλλά αυτό δεν μπορεί να παρατηρηθεί από αυτό το διάγραμμα.

$$V = V(T)$$



Ο όγκος ενός υγρού (ΓΔ) αυξάνει αργά με τη θερμοκρασία. Κατά τη διάρκεια της εξαέρωσης (ΔΕ) σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση ο όγκος αυξάνει υπερβολικά ($T < T_C$). Στη συνέχεια (ΕΖ) ο ατμός εκτονώνεται γρήγορα με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας. Άρα τα γενικά χαρακτηριστικά του διαγράμματος $V - T$ φαίνονται στο σχήμα.

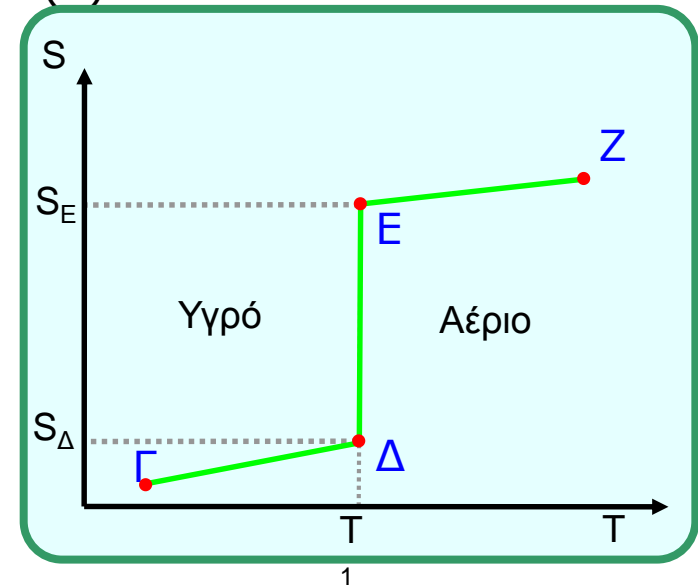
$$S = S(T)$$

Η εντροπία για μία αντιστρεπτή μεταβολή ορίζεται από τη σχέση: $dS = \frac{\delta Q}{T}$

Η γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση μίας ουσίας (σε οποιαδήποτε φάση) θα είναι

$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P$$

Από τις δύο σχέσεις προκύπτει: $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{C_P}{T}$



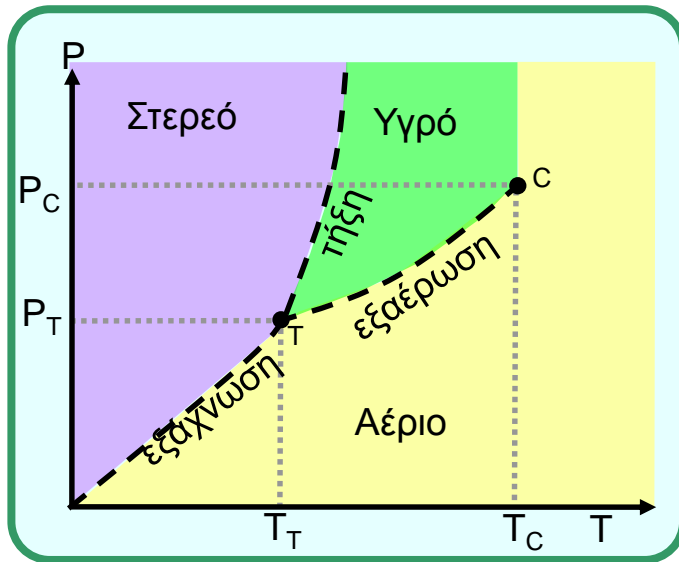
Ένα διάγραμμα $S - T$ θα έχει γενικά την μορφή του σχήματος.

Άρα θα γνωρίζουμε την κλίση της εντροπίας ως προς την θερμοκρασία στο διάγραμμα $S(T)$. Η θερμοχωρητικότητα C_p είναι πάντα θετική και για το υγρό αλλά και για το αέριο. Άρα, η γραφική παράσταση της S συναρτήσει της T θα έχει δύο περιοχές. Επειδή η θερμοχωρητικότητα του αερίου εν γένει είναι μικρότερη από ότι ενός υγρού η κλίση της γραμμής του αερίου (EZ) θα είναι μικρότερη από αυτή του υγρού ($\Gamma\Delta$). Εφόσον το C_p κανονικά αυξάνει με τη θερμοκρασία, το C_p/T μπορεί είτε να αυξάνει είτε να μικραίνει και για αυτό το λόγο δεν έχουμε σχεδιάσει με καμπυλότητα τις γραμμές. Κατά τη διάρκεια της εξαέρωσης (ΔE) η εντροπία αυξάνει κατά ποσό ίσο με τη λανθάνουσα θερμότητα διαιρεμένη με τη θερμοκρασία $\Delta S = L/T_1$.

Θέμα 6

Η εξίσωση Clausius - Clapeyron έχει τη μορφή:
$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{(V_1 - V_2)T}$$

Τι συμβολίζουν τα διάφορα μεγέθη; Εξηγείστε πολύ σύντομα τη φυσική σημασία της εξίσωσης.



Η εξίσωση Clausius - Clapeyron είναι μια ποσοτική σχέση ανάμεσα στα μακροσκοπικά χαρακτηριστικά των κορεσμένων ατμών και με αυτήν μπορούμε να περιγράψουμε τη μετάβαση ανάμεσα σε δύο καταστάσεις της ύλης όπως υγρό και αέριο. Στο διάγραμμα $P - T$, στην καμπύλη που χωρίζει τις δύο φάσεις (π.χ. εξαχνωσης) συνυπάρχουν και οι 2 φάσεις μαζί σε ισορροπία. Η εξίσωση Clausius - Clapeyron δίνει την κλίση αυτής της καμπύλης.

$$\frac{dP}{dT} \quad \text{Κλίση της καμπύλης } P - T$$

L η λανθάνουσα θερμότητα π.χ. εξαέρωσης που χρειάζεται η ουσία υπό σταθερή θερμοκρασία T να αλλάξει φάση.

V_1 Ο όγκος της ουσίας στην τελική φάση π.χ. αέρια

V_2 Ο όγκος της ουσίας στην αρχική φάση π.χ. υγρή

Θέμα 7

Να υπολογιστεί η εσωτερική ενέργεια 1 mole αερίου Van der Waals με γνωστά τα a , b και C_V .

Για 1 mole ιδανικού αερίου η εσωτερική του ενέργεια εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία και είναι:

$$U = C_V T$$

Στο πραγματικό αέριο που ικανοποιεί την εξίσωση Van der Waals επειδή τα μόρια αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, η δυναμική ενέργεια θα έχει έναν επιπρόσθετο όρο.

Από την εξίσωση Van der Waals έχουμε:

$$\left(P + \frac{\alpha}{V^2} \right) (V - b) = RT \Rightarrow P = \frac{RT}{V - b} - \frac{\alpha}{V^2}$$

Η επιπρόσθετη ενέργεια θα είναι:
$$U' = \int P' dV = - \int \frac{\alpha}{V^2} dV = - \frac{\alpha}{V} + c$$

Όταν $V \rightarrow \infty$, πρέπει $U \rightarrow 0$, άρα $c = 0$. Άρα, η εσωτερική ενέργεια ενός πραγματικού αερίου θα είναι:

$$U(T, V) = C_V T - \frac{\alpha}{V}$$

Θέμα 8

Να υπολογιστεί η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας 1 mole αερίου Van der Waals με γνωστά τα a , b και C_v , αν η μεταβολή της θερμοκρασία ήταν από T_1 σε T_2 και η μεταβολή του όγκου από V_1 σε V_2 .

Η εσωτερική ενέργεια ενός πραγματικού αερίου (αερίου Van der Waals) είναι:

$$U(T, V) = C_v T - \frac{\alpha}{V}$$

Επειδή η θερμοχωρητικότητα είναι σταθερή η στοιχειώδης μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας θα είναι:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = C_v dT + \alpha \frac{dV}{V^2}$$

Η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας είναι:

$$\Delta U = C_v \int_{T_1}^{T_2} dT + \alpha \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^2} = C_v (T_2 - T_1) - \alpha \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$$

Θέμα 9

Ποια είναι η γενική έκφραση της θερμοχωρητικότητας.

Αν η εσωτερική ενέργεια εξαρτάται από τις ανεξάρτητες μεταβλητές V και T δηλαδή $U = U(V, T)$ το ολικό διαφορικό της θα είναι :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad (1)$$

Άρα η θερμοχωρητικότητα θα είναι

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \stackrel{\delta Q = dU + PdV}{=} \stackrel{(2)}{=} \frac{dU + PdV}{dT} = \frac{dU}{dT} + P \frac{dV}{dT} =$$

$$\stackrel{(1)}{=} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \frac{dV}{dT} + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \frac{dT}{dT} + P \frac{dV}{dT} =$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \frac{dV}{dT}$$

Θέμα 10

Να δείξετε ότι ισχύει: $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$

Αν $S = S(T, V)$ τότε θα ισχύει: $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT$ (1)

Αν $U = U(T, V)$ τότε θα ισχύει: $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$ (2)

Από τον πρώτο θερμοδυναμικό Νόμο έχουμε:

$$\delta Q = dU + \delta W \Rightarrow TdS = dU + PdV \stackrel{(2)}{\Rightarrow} TdS = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + PdV \Rightarrow$$

$$dS = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right] dV + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

Λόγο της (1) θα έχουμε:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right] \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

Το διαφορικό της εντροπίας είναι ολικό άρα θα ισχύει:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} \Rightarrow \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \frac{\partial S}{\partial T} \Rightarrow$$

$$(3) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right]$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \right) = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right) \Rightarrow$$

$$(4) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$-\frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] + \frac{1}{T} \left[\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right] = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} \Rightarrow$$

$$-\frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = 0 \Rightarrow$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P$$

Θέμα 11

Χρησιμοποιώντας την προηγούμενη βρήκατε να βρεθεί η θερμοχωρητικότητα C_p ενός mole αερίου Van der Waals.

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \frac{dV}{dT} \Rightarrow C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{dV}{dT} \right)_P$$

$$\text{αφού } \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \quad \text{θα έχουμε} \quad C_p = C_v + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$\text{Η εξίσωση Van der Waals είναι: } \left(P + \frac{\alpha}{V^2} \right) (V - b) = RT$$

$$\text{άρα } \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V - b} \quad \text{και} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{\frac{RT}{V - b} - \frac{2\alpha(V - b)}{V^3}}$$

Και τελικά μετά από απλές πράξεις καταλήγουμε:

$$C_p = C_v + \frac{R}{1 - \frac{2\alpha \left(1 - \frac{b}{V} \right)^2}{VRT}}$$

Θέμα 12

Να βρεθεί ο νόμος της αδιαβατικής μεταβολής ενός mole αερίου Van der Waals.
Δεδομένα P, V, a, b και C_V

Η εσωτερική ενέργεια ενός mole αερίου Van der Waals είναι: $U(T, V) = C_V T - \frac{\alpha}{V}$

Επειδή η θερμοχωρητικότητα C_V είναι σταθερή η στοιχειώδης μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας θα είναι:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = C_V dT + \alpha \frac{dV}{V^2}$$

Από τον πρώτο θερμοδυναμικό Νόμο έχουμε:

$$\delta Q = dU + \delta W \Rightarrow TdS = dU + PdV \stackrel{(2)}{\Rightarrow} 0 = dU + PdV \Rightarrow C_V dT + \alpha \frac{dV}{V^2} + PdV = 0 \Rightarrow$$

$$C_V dT + \left(P + \frac{\alpha}{V^2} \right) dV = 0 \quad \left(P + \frac{\alpha}{V^2} \right)_{(V-b)=RT} \Rightarrow C_V dT + \frac{RT}{V-b} dV = 0 \Rightarrow \frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_V} \frac{dV}{V-b}$$

$$\text{Ολοκληρώνοντας αόριστα έχουμε: } \ln T = -\frac{R}{C_V} \ln(V-b) + \text{const}$$

$$\ln T = -\frac{R}{C_V} \ln(V - b) + \text{const} \Rightarrow$$

$$\ln T + \frac{R}{C_V} \ln(V - b) = \text{const} \Rightarrow$$

$$\ln T + \ln(V - b)^{\frac{R}{C_V}} = \text{const} \Rightarrow$$

$$\ln T(V - b)^{\frac{R}{C_V}} = \text{const} \Rightarrow T(V - b)^{\frac{R}{C_V}} = \text{const}$$

Νόμος αδιαβατικής μεταβολής για
αέριο Van der Waals