



**Εξέταση στη Θερμοδυναμική
ΣΕΜΦΕ-ΗΛΕΚ. ΜΗΧΑΝΙΚΟΙ**

Αθήνα 28 Φεβρουαρίου 2006

Διδάσκων : Ε. Λιαροκάπης

Διάρκεια : 2½ ώρες **Τα θέματα θεωρούνται βαθμολογικά ισοδύναμα.**
Δεν επιτρέπονται σημειώσεις, βιβλία και κινητά τηλέφωνα.

Θέμα 1º : Η καταστατική εξίσωση ενός πραγματικού αερίου ακολουθεί τον νόμο $pV = AT^3$, όπου A είναι κάποια σταθερά. Η εσωτερική ~~πίεση~~ ^{εγέρχεται} δίνεται από την σχέση $U(V, T) = BT^n \ln(V/V_o) + f(T)$, όπου B , n , είναι κάποιες κατάλληλα επιλεγμένες ποσότητες και V_o είναι μιά σταθερά. Η συνάρτηση $f(T)$ εξαρτάται μόνο από την θερμοκρασία. Υπολογίστε το n και τον λόγο B/A .

Θέμα 2º : Αποδείξτε τις εξής δύο σχέσεις:

A) $C_p = -\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T / \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$.

B) $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V(1 - \beta T)$.

Θέμα 3º : Ένα ιδανικό αέριο 2,5 mol, με $c_V=3R/2$, υφίσταται από την αρχική κατάσταση με θερμοκρασία $T= 450$ K και πίεση $p=1$ bar την εξής αντιστρεπτή κυκλική μεταβολή: πρώτα μια αδιαβατική μεταβολή μέχρι να διπλασιαστεί ο όγκος, μετά μια ισόχωρη θέρμανση μέχρι η θερμοκρασία να γίνει 450 K και τέλος μια ισόθερμη συμπίεση μέχρι η πίεση να γίνει 1 bar. Υπολογίστε τα μεγέθη Q , W , ΔU , ΔH , ΔS , $\Delta S_{\text{περιβάλλοντος}}$ για κάθε μεταβολή και για τον συνολικό κύκλο. Η θερμοκρασία του περιβάλλοντος είναι 300 K.

Θέμα 4º : 1000 γραμμάρια υγρού υδραργύρου πυκνότητας $13,534 \text{ g}/\text{εκ}^3$ υφίστανται έναν αντιστρεπτό μετασχηματισμό από την αρχική κατάσταση $p_i=1$ bar και $T_i=300$ K στην τελική $p_f=300$ bar με $T_f=600$ K. Ο συντελεστής θερμικής διαστολής είναι $\beta=18,1\times10^{-4} \text{ K}^{-1}$, το $c_p=27.98 \text{ J/mol.K}$ και $\kappa_T=3.91\times10^{-6}$ bar, που τα θεωρούμε ως σταθερά στην περιοχή μεταβολών του προβλήματος. (α) Συγκρίνετε τις τιμές των c_p και c_v για το υλικό αυτό. (β) Βρήτε την μεταβολή του όγκου με την πίεση σε μια ισόθερμη μεταβολή. (γ) Υπολογίστε την μεταβολή της ενθαλπίας ΔH κατά τον μετασχηματισμό. (δ) Συγκρίνετε τις σχετικές συνεισφορές στο ΔH από την μεταβολή της πίεσης και την μεταβολή της θερμοκρασίας. Δίνεται ότι $1\text{mol Hg} = 200.59 \text{ g}$.

ΤΥΠΟΛΟΓΙΟ

$k_B = 1,38 \times 10^{-23}$ J/K, $N_{av} = 6,023 \times 10^{23}$ /mole, $R = N_{av}k_B = 8,314$ J/mole.K,
 $1\text{cal} = 4,1868$ J, $1\text{atm} = 1,013 \times 10^5$ Pa, $1\text{bar} = 10^5$ Pa.

1ον θερμοδυναμικό αξίωμα: $\delta Q = dU + p dV$

$$\text{Ειδική θερμότητα: } C = \delta Q/dT, \quad C_p - C_V = -T \frac{(\partial V/\partial T)_p^2}{(\partial V/\partial p)_T} = -T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = (TV\beta^2/\kappa_T)$$

[$C_p - C_V = R$ για ιδανικό αέριο]

$$\text{Συμπιεστότητα (ισόθερμη): } k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

$$\text{Συντελεστής θερμικής διαστολής: } \beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Καταστατική εξίσωση ιδανικών αερίων: $pV = nRT$

Για αδιαβατική μεταβολή: $pV^\gamma = const$, όπου $\gamma = C_p/C_V$

Ελεύθερη ενέργεια: $F = U - TS$

Ενέργεια Gibbs: $G = U + pV - TS$

Ενθαλπία: $H = U + pV$

$$\text{Van der Waals εξίσωση: } \left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = nRT$$

$$\text{Εξίσωση Clausius-Clapeyron: } \frac{dp}{dT} = \frac{L}{(V_1 - V_2)\tau}$$

$$\Sigmaχέσεις Maxwell: \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V, \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p, \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$\text{Άλλες σχέσεις: } \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_f = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_f \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_f, \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_f \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_f \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_f = 1, \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = 1 / \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z,$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1$$

Εντροπία: $S = k_B \ln \Omega(E)$

$$\text{Στατιστικός παράγοντας Boltzmann: } \rho = C \exp \left(-\frac{E}{k_B T} \right)$$

Συνάρτηση επιμερισμού: $Z = \sum_i \exp(-\beta E_i)$, $Z = \frac{1}{h^{3N}} \iiint \dots \int \exp(-\beta E) d^{3N}q d^{3N}p$, όπου

$$\beta = 1/k_B T$$