Jeremy Dunning-Davies

Concise Thermodynamics

Principles and Applications in Physical Science and Engineering

2nd Edition
Horwood Publishing, Chichester, U.K. 2008
ISBN: 978-1-904275-31-2

Σειρά ασκήσεων Α

Εξοικείωση με τις μερικές παραγώγους είναι κρίσιμη σε πολλούς θερμοδυναμικούς χειρισμούς. Γι' αυτό, το πρώτο σύνολο παραδειγμάτων αποσκοπεί να βοηθήσει στην επανάληψη των τεχνικών μερικής παραγωγίσεως οι οποίες είναι τόσο σημαντικές στο αντικείμενο αυτό. Η εξαγωγή των κύριων βασικών αποτελεσμάτων παρατίθεται στο παράρτημα.

(1) Αν $u = x^2 + 2x - 1$ και $x = t^2 - 1$, βρείτε du/dt με
(α) αντικατάσταση του τ με το x.
(β) χρησιμοποιώντας τον κανόνα διαδοχικής παραγωγίσεως

(2) Αν $u(x,y) = (x + 1)^2 - 3xy^2 + 4y$, βρείτε
(α) $u(2, -1)$, (β) $u(1/x, x/y)$.

(3) Βρείτε όλες τις μερικές παραγώγους των
(α) $u(x,y) = \tan(x/y)$
(β) $f(r,\theta) = r^2\sin^2\theta + r^3$
(γ) $u(r,s,t) = r^3 + s^2t + (t - 1)(r - 3)$
(δ) $f(p,q) = \exp(p^2\log q)$

(4) Η σχέση μεταξύ πιέσεως p, θερμοκρασίας t και όγκου V ορισμένης ποσότητας αερίου υδρογόνου μπορεί να εκφρασθεί σε περιορισμένο διάστημα από την έκφραση

$$p(V-B) = At$$

όπου B είναι ανεξάρτητο της p, αλλά είναι συνάρτηση της t, A είναι μια σταθερά.
Βρείτε τις $(\partial V/\partial t)_p$ και $(\partial V/\partial p)_t$ και εκφράστε το dV ως συνάρτηση των t και p.

(5) Αν $z = f(x,y)$, αποδείξτε την σημαντική σχέση

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

Το αποτέλεσμα αυτό πρέπει να είναι γνωστό. Θα φανεί χρήσιμο σε πάμπολλες περιπτώσεις. [Εδώ το σύμβολο εκτός της παρενθέσεως δηλώνει την μεταβλητή η οποία διατηρείται σταθερή κατά την παραγώγιση. Το παράδοξο αυτό στοιχείο συμβολισμού είναι ειδικό στην Φυσική και ειδικότερα την Θερμοδυναμική. Έχει το προσόν ότι καθιστά σαφές ποια μεταβλητή διατηρείται σταθερή.]

(6) Μια μεταβολή

$$dZ = L(x,y)dx + M(x,y)dy$$

είναι τέλειο διαφορικό αν υπάρχει συνάρτηση Z(x,y) τέτοια ώστε

$$L(x,y) = (\partial Z/\partial x)_y \text{ και } M(x,y) = (\partial Z/\partial y)_x.$$

Αναγκαία και ικανή συνθήκη για να είναι το dZ τέλειο είναι

$$(\partial L/\partial y)_\chi = (\partial M/\partial x)_y$$

Ο όγκος ενός σώματος δίνεται από την $V = ar^bh^{3-b}$, όπου α και b είναι σταθερές. Βρείτε τις $(\partial V/\partial h)_r$ και $(\partial V/\partial r)_h$. Δώστε μια έκφραση για το dV σε σχέση με το dr και το dh, και επαληθεύστε ότι το dV είναι τέλειο.

(7) Επαληθεύστε ότι $\dfrac{\partial^2 f}{\partial x\partial y} = \dfrac{\partial^2 f}{\partial y\partial x}$ για

(α) $f(x,y) = \sin^2(x + y) + x^2\cos y$
(β) $f(x,y,z)=x^3y^2z$

(8) Αν οι μεταβλητές x, y και η, ξ συνδέονται μέσω των

$$x = x(\eta,\xi) \text{ και } y = y(\eta,\xi)$$

η Ιακωβιανή ορίζεται ως

$$\frac{\partial(x,y)}{\partial(\eta,\xi)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial x}{\partial \eta}\right)_\xi & \left(\frac{\partial y}{\partial \eta}\right)_\xi \\ \left(\frac{\partial x}{\partial \xi}\right)_\eta & \left(\frac{\partial y}{\partial \xi}\right)_\eta \end{vmatrix}.$$

Κατά συνέπεια

$$\frac{\partial(x,y)}{\partial(x,y)} = -\frac{\partial(y,x)}{\partial(x,y)} = 1$$

και, αν u είναι επίσης συνάρτηση των x και y,

$$\frac{\partial(u,y)}{\partial(x,y)} = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y.$$

Σημειώστε επίσης ότι

$$\frac{\partial(u,y)}{\partial(x,y)} = \frac{\partial(u,y)}{\partial(x,z)}\frac{\partial(x,z)}{\partial(x,y)}.$$

Χρησιμοποιώντας τα προηγούμενα, δείξτε ότι, αν το E είναι συνάρτηση των t, N και μ, και το ίδιο το N εξαρτάται από τα t και μ,

$$\left(\frac{\partial E}{\partial t}\right)_\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial t}\right)_N + \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_t \left(\frac{\partial N}{\partial t}\right)_\mu.$$

Τα βασικά αποτελέσματα των ασκήσεων (6) και (8) να σημειωθούν για μελλοντική χρήση. Και τα δύο θα φανούν εξαιρετικά χρήσιμα.

(9) Δείξτε ότι, αν $z = f(x^n y)$ όπου $n \neq 0$, τότε

$$x\frac{\partial z}{\partial x} = ny\frac{\partial z}{\partial y}.$$

<u>Σειρά ασκήσεων Β</u>

(1) Η καταστατική εξίσωση van der Waals είναι

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = At$$

όπου a, b και A σταθερές. Αυτή η εξίσωση αποτελεί την απόπειρα του J. D. van der Waals να κάνει προσεγγιστικές διορθώσεις στην καταστατική εξίσωση ιδανικών αερίων για την παράληψη της συνέπειας του όγκου των ίδιων των μορίων και των ελκτικών δυνάμεων μεταξύ τους. Ο όρος b περιλαμβάνεται για να ληφθεί υπόψιν το γεγονός ότι ο διαθέσιμος όγκος στον οποίο μπορούν να κινηθούν τα σωματίδια είναι ο ολικός όγκος μείον τον όγκο που καταλαμβάνουν τα ίδια τα σωματίδια. Ο όρος a/V^2 υπάρχει για να ληφθεί υπόψιν η συνέπεια των διατομικών αλληλεπιδράσεων όπως και μεταξύ των σωματιδίων και των τοιχωμάτων του δοχείου που τα περιέχει.
Σε διάγραμμα p-V τα στάσιμα σημεία κείνται πάνω σε μια καμπύλη. Βρείτε την εξίσωση αυτής και δείξτε ότι το μέγιστο δίνεται από τις

$$V_{cr} = 3b,\ p_{cr} = a/27b^2,\ t_{cr} = 8a/27Ab.$$

Επιπλέον δείξτε ότι η εξίσωση van der Waals μπορεί να γραφεί ως

$$(\pi + 3/\varphi^2)(3\varphi - 1) = 8\tau$$

όπου $\varphi = V/V_{cr}$, $\pi = p/p_{cr}$, $\tau = t/t_{cr}$

(2) Στη γενική περίπτωση, η καταστατική εξίσωση γράφεται μερικές φορές

$$pV = A + Bp + Cp^2 + \ldots$$

όπου οι A, B, C, … είναι συναρτήσεις του t και λέγονται **πρώτος**, **δεύτερος**, **τρίτος**, ... **συντελεστής virial**.

Αν τα *a, b* της καταστατικής εξισώσεως van der Waals είναι μικρά, δείξτε ότι ένα αέριο το οποίο ακολουθεί αυτή την εξίσωση έχει προσεγγιστικά δεύτερο συντελεστή virial

$$B = b - a/At.$$

(3) Η θερμοκρασία Boyle, t_B, που ορίζεται από την $\left[\frac{\partial}{\partial p}(pV)\right]_{p=0} = 0$, είναι τέτοια ώστε κοντά της ένα γενικό αέριο (με C, D μικρά) προσεγγίζει τον νόμο του Boyle pV = A(t). Δείξτε ότι για ένα αέριο van der Waals

$$t_B/t_{cr} = 3.375$$

Στις επόμενες ασκήσεις χρειάζεται μόνο ο Πρώτος Νόμος της Θερμοδυναμικής.

(4) Θεωρήστε την σχέση

$$d(\log V) = \alpha_p dt - \kappa_t dp$$

(α) πώς πρέπει να ορισθούν τα α_p και κ_t ώστε να ισχύει η σχέση;

(β) δώστε με λόγια φυσική ερμηνεία στα α_p και κ_t.

(γ) αποδείξτε ότι $\left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial p}\right)_t = -\left(\frac{\partial \kappa_t}{\partial t}\right)_p$

(5) Θεωρώντας το d'Q ως συνάρτηση των t, V ή των t, p ή των V, p προκύπτει

$$\begin{aligned} d'Q &= C_V dt + l_V dV \\ &= C_p dt + l_p dp \\ &= m_V dV + m_p dp \end{aligned}$$

όπου $C_V = \left(\frac{\partial' Q}{\partial t}\right)_V$, $C_p = \left(\frac{\partial' Q}{\partial t}\right)_p$ είναι οι θερμοχωρητικότητες υπό σταθερό όγκο και πίεση αντίστοιχα, $l_V = \left(\frac{\partial' Q}{\partial V}\right)_t$, $l_p = \left(\frac{\partial' Q}{\partial p}\right)_t$ είναι οι λανθάνουσες θερμότητες αυξήσεως του όγκου και της πιέσεως αντίστοιχα και $m_V = \left(\frac{\partial' Q}{\partial V}\right)_p$, $m_p = \left(\frac{\partial' Q}{\partial p}\right)_V$.

Χρησιμοποιώντας τις παραπάνω σχέσεις, δείξτε ότι

(α) $m_V = \frac{l_V C_p}{C_p - C_V}$, $m_p = -\frac{l_p C_V}{C_p - C_V}$,

(β) $\frac{m_V}{l_V} + \frac{m_p}{l_p} = 1$.

[Η έννοια της λανθάνουσας θερμότητας θα αναπτυχθεί στο κεφάλαιο 10.]

(6) Ο λόγος Grüneisen Γ ορίζεται από την

$$\Gamma = \frac{\alpha_p V}{\kappa_t C_V}.$$

Δείξτε ότι

$$\Gamma = \frac{V}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_V = \frac{V}{(\partial U/\partial p)_V} = \frac{V}{m_p}.$$

Επιπλέον, βρείτε την πιο γενική καταστατική εξίσωση ενός ρευστού του οποίου ο λόγος Grüneisen είναι ανεξάρτητος της πιέσεως.

(7) Για ένα ρευστό που υπακούει στον νόμο του Boyle, pV = t, και υποβάλλεται σε ψευδοστατική αδιαβατική διεργασία υπό σταθερό γ (=C_p/C_V), δείξτε ότι

$$tV^{\gamma-1} = \text{σταθερό} \quad \text{και} \quad t^{\gamma}p^{1-\gamma} = \text{σταθερό}.$$

(8) Η ενθαλπία, H, δίνεται από την

$$H = U + pV$$

Δείξτε ότι

(α) $dH = C_p\, dt + (l_p + V)dp$, όπου $C_p = (\partial H/\partial t)_p$.

(β) $\left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_t = \left(\dfrac{\partial p}{\partial V}\right)_t \left[\left(\dfrac{\partial H}{\partial p}\right)_t - V\right] - p$

(γ) $\left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_t = -\left(\dfrac{\partial p}{\partial V}\right)_t \left[\mu C_p + V\right] - p$

όπου $\mu = (\partial t / \partial p)_H$ είναι ο **συντελεστής Joule Thomson**.

(9) Δείξτε ότι, αν pV = At, με A σταθερά, τότε

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t = \frac{p\mu C_p}{V}$$

[Ας σημειωθεί ότι για συνηθισμένο αέριο σε χαμηλή πίεση, pV = At είναι καλή προσέγγιση και το μ μπορεί να μετρηθεί. Έτσι, αν μ = 0 σε χαμηλές πιέσεις, $(\partial U/\partial V)_t$ = 0, απ' όπου μπορεί να προκύψει ο νόμος του Joule.]

(10) Για ένα κλασσικό αέριο, για το οποίο ισχύουν pV = At και ο νόμος του Joule, δείξτε ότι

$$d'Q = \frac{(n-1)C_V - A}{n-1}dt = \left[A - (n-1)C_V\right]\frac{1}{V}dV$$

αν η μεταβολή γίνεται με pV^n = σταθερό.

[Επισημαίνεται ότι διεργασίες για τις οποίες pV^n = σταθερό ονομάζονται πολυτροπικές.]

<u>Σειρά ασκήσεων Γ</u>

Στις επόμενες ασκήσεις απαιτείται ο Δεύτερος Νόμος. Οι διεργασίες μπορεί να υποτεθεί ότι είναι ψευδοστατικές και για τέτοιες μεταβολές

$$d'Q = TdS$$

(1) Ορίζονται οι ακόλουθες θερμοδυναμικές συναρτήσεις:
Ελεύθερη ενέργεια Helmholtz F = U –TS
Ενθαλπία H = U + pV
Ελεύθερη ενέργεια Gibbs G = U – pV– TS.
Δείξτε ότι

$$dH = TdS + Vdp$$

και λάβετε παρόμοια αποτελέσματα για dF και dG.

(2) Λαμβάνοντας υπόψιν τα τέλεια διαφορικά dF, dH, dG και dU, να αποδείξετε τις λεγόμενες σχέσεις Maxwell:

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

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

(3) Για ένα παραμαγνητικό σύστημα, το οποίο διατηρείται υπό σταθερό όγκο και πίεση, ο όρος (-pdV) ενός ρευστού αντικαθίσταται από τον όρο έργου BdM, όπου B το

μαγνητικό πεδίο και M η μαγνήτιση η οποία υποτίθεται παράλληλη του H. Να εξαχθούν σχέσεις ανάλογες των σχέσεων Maxwell και να δείξετε ότι η θερμοχωρητικότητες ικανοποιούν τις

$$C_B = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_B ,\; C_M = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_M$$

$$C_B - C_M = -T\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_M = T\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B^2 \left(\frac{\partial B}{\partial M}\right)_T .$$

(4) Για ένα ρευστό, αποδείξτε ότι

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

Μετά να αποδείξετε ότι ο νόμος του Joule επιβάλλει την ύπαρξη μιας συναρτήσεως όγκου μόνο τέτοια που

$$pg(V) = T.$$

Αν ο νόμος του Joule ισχύει όπως και η καταστατική εξίσωση

$$pV = f(T),$$

βρείτε την μορφή των συναρτήσεων f και g.

(5) Ένα ρευστό που ικανοποιεί την εξίσωση $pv = gU$, όπου g μια σταθερά, λέγεται ιδανικό κβαντικό αέριο. Δείξτε ότι για ένα τέτοιο σύστημα ο λόγος Grüneisen $\Gamma = g$ και συνεπώς είναι σταθερός.
Αποδείξτε επίσης ότι ένα ιδανικό κλασσικό αέριο με σταθερή C_p είναι ιδανικό κβαντικό αέριο με $g = \gamma - 1$ και $C_V = R/g$, εφόσον η εσωτερική του ενέργεια μηδενίζεται στο απόλυτο μηδέν.

(6) (α) Δείξτε ότι για ένα αέριο van der Waals όπως αναφέρεται στην άσκηση B1, η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο, C_V, είναι ανεξάρτητη του όγκου.
(β) Δείξτε ότι το ιδανικό κβαντικό αέριο έχει εσωτερική ενέργεια η οποία ακολουθεί την σχέση

$$U = T\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V - \frac{V}{g}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T .$$

Επαληθεύστε ότι η $U = V^{-g} f(TV^{g})$ ικανοποιεί την σχέση.

(7) Δείξτε ότι

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{TV\alpha_p^2}{\kappa_T},$$

όπου τα διάφορα σύμβολα έχουν την συνήθη έννοια.
Λαμβάνοντας υπόψιν την

$$TdS = dU + pdV,$$

δείξτε ότι

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p .$$

Μετά δείξτε ότι η εσωτερική ενέργεια, U, ενός κλασσικού ιδανικού αερίου, για το οποίο $pV = AT$, είναι ανεξάρτητη του όγκου. Αν επιπλέον η θερμοχωρητικότητα C_V είναι σταθερή, δείξτε ότι

$$U(T) - U(0) = C_V T.$$

Ένα σύστημα στο οποίο ισχύουν οι παραπάνω υποθέσεις περιορίζεται σε ορθό απομονωμένο κύλινδρο με το βάρος ένος μονωμένου εμβόλου χωρίς τριβές. Βρίσκεται σε ισορροπία σε πίεση p_1, όγκο V_1 και απόλυτη θερμοκρασία T_1. Τοποθετώντας προσεκτικά ένα βάρος στο έμβολο επιτυγχάνεται νέα κατάσταση ισορροπίας με πίεση

p_2, όγκο V_2 και θεροκρασία T_2. Δείξτε ότι η αύξηση της εσωτερικής ενέργειας του αερίου είναι $p_2(V_1 - V_2)$ και συμπεράνετε ότι

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{C_V + \lambda A}{C_V + A},$$

όπου $\lambda = p_2/p_1$.

<u>Σειρά ασκήσεων Δ</u>

(1) Το ρεστό μιας θερμικής μηχανής είναι ένα ιδανικό αέριο με σταθερές θερμοχωρητικότητες. Λειτουργεί ψευδοστατικά σε κυκλική διεργασία ως εξής:
(α) ισόθερμη εκτόνωση σε θερμοκρασία T_1 από όγκο V_1 σε όγκο V_2
(β) ψύξη υπό σταθερό όγκο από θερμοκρασία T_1 σε θερμοκρασία T_2
(γ) ισόθερμη συμπίεση σε θερμοκρασία T_2 από όγκο V_2 σε όγκο V_1
(δ) θέρμανση υπό σταθερό όγκο από θερμοκρασία T_2 σε θερμοκρασία T_1.
Να γράψετε εκφράσεις για το ποσό της θερμότητας, Q_1, που προσφέρεται στο αέριο κατά τα βήματα (α) και (δ) και το ποσό, Q_2, που απορρίπτεται στα βήματα (β) και (γ).
Τι παριστάνει φυσικώς η διαφορά $(Q_1 - Q_2)$ και γιατί είναι λογικό να ορίσουμε την απόδοση της μηχανής ως $\eta = (Q_1 - Q_2) / Q_1$;
Για αυτό τον κύκλο δείξτε ότι $\eta < (T_1 - T_2) / T_1$.

(2) Ένα κλασσικό ιδανικό αέριο με σταθερές θερμοχωρητικότητες χρησιμοποιείται σε ψευδοστατικό κύκλο Carnot σύμφωνα με το σχήμα: Α → Β → Γ → Δ → Α, όπου οι ΑΒ και ΓΔ είναι ισόθερμες σε θερμοκρασίες T_1 και T_2 με $T_1 > T_2$ και ΒΓ και ΔΑ αδιαβατικές. Δείξτε ότι
(α) το έργο στις ισόθερμες είναι

$$AT_1\log(V_B/V_A) - AT_2\log(V_\Gamma/V_\Delta),$$

(β) $V_B/V_A = V_\Gamma/V_\Delta$,
(γ) το έργο στις αδιαβατικές αντισταθμίζεται έτσι ώστε το ολικό έργο σε ένα κύκλο να δίνεται από την

$$W = A\,(T_1 - T_2)\,\log(V_B/V_A).$$

(δ) Βρείτε την απόδοση όπως ορίζεται στην άσκηση 1.

(3) Μία μηχανή Carnot χρησιμοποιεί 2000 J θερμότητας από δεξαμενή 500 K, παράγει έργο και αποδίδει θερμότητα σε άλλη δεξαμενή θερμοκρασίας 350 K. Πόσο έργο παράγει, πόση θερμότητα απορρίπτεται και ποια η απόδοση της μηχανής;

(4) Ένα δείγμα διατομικού αερίου με $C_V = 4.16$ J/K υποβάλλεται σε κύκλο Carnot μεταξύ δεξαμενών με θερμοκρασίες 500 K και 300 K. Ο αρχικός όγκος είναι $V = 8.31\text{x}10^{-4}$ m^3 και κατά τη διάρκεια της ισόθερμης εκτονώσεως στην υψηλότερη θερμοκρασία ο όγκος διπλασιάζεται. Δείξτε ότι
(α) το έργο στην ισόθερμη της υψηλής θερμοκρασίας είναι 576 J,
(β) το έργο στην άλλη ισόθερμη είναι -346 J,
(γ) το έργο στις δύο αδιαβατικές αντισταθμίζεται
Επίσης δείξτε ότι η απόδοση αυτού του συγκεκριμένου κύκλου είναι 40%.
(Μπορούμε να υποθέσουμε ότι το αέριο ακολουθεί τη καταστατική εξίσωση $pV = AT$, όπου $A = 1.6628$ J/K.)

(5) Δύο υγρά Α και Β σταθερών όγκων και θερμοχωρητικοτήτων C_1 και C_2 βρίσκονται αρχικά σε θερμοκρασίες T_1 και T_2, με $T_1 > T_2$, αντίστοιχα. Τα ρευστά είναι αδιαβατικά μονωμένα το ένα από το άλλο. Μια μηχανή Carnot που λειτουργεί ψευδοστατικά χρησιμοποιεί το Α ως πηγή θερμότητας και το Β για απόρριψη θερμότητας και λειτουργεί μεταξύ των δύο ρευστών μέχρι να αποκτήσουν μια κοινή θερμοκρασία T_0.
Να βρείτε μια έκφραση για την T_0 και το έργο της μηχανής Carnot.
Αν η κοινή θερμοκρασία επιτευχθεί με θερμική επαφή των Α και Β, ποια θα είναι η τελική θερμοκρασία και ποια η μεταβολή της εντροπίας;