## Επίλυση αποδεικτικών σχέσεων της Θερμοδυναμικής

Συνοπτικά αναφέρονται διάφοροι τρόποι προσέγγισης της επίλυσης σχέσεων της Θερμοδυναμικής . Θα πρέπει να τονισθεί ότι οι αναφερόμενες λύσεις δεν είναι ούτε οι μοναδικές ούτε πάντα οι συντομότερες, αποτελούν όμως έναν γνώμονα προσέγγισης των λύσεων και υποδεικνύουν μηχανισμούς λύσης. Είναι προφανές ότι η πλήρης γνώση των μέσων επίλυσης εξασφαλίζει την καλύτερη και ασφαλέστερη επιλογή «του δρόμου» που πρέπει να ακολουθηθεί.

**Υπολογισμός μερικών παραγώγων θερμοδυναμικών ιδιοτήτων από τις θεμελιώδεις διαφορικές εξισώσεις με εφαρμογή του κριτηρίου Euler.**

Αν το κλειστό ολοκλήρωμα του διαφορικού συναρτήσεως z=f(x,y) είναι μηδέν, το διαφορικό dz :

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy = Mdx + Ndy$$

είναι τέλειο διαφορικό (όπου σε συντομογραφία M, N, είναι οι μερικές παράγωγοι $(\partial z/\partial x)_y$ $(\partial z/\partial y)_x$ αντίστοιχα) και ισχύει η σχέση:

$$\left(\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\right)_x = \left(\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\right)_y \quad \text{δηλ.} \quad \left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$$

η οποία ονομάζεται **κριτήριο Euler.**

Εφόσον η σύνθεση του συστήματος διατηρείται σταθερά, (δηλ. $dn_i=0$), η εφαρμογή του κριτηρίου Euler στις θεμελιώδεις διαφορικές εξισώσεις δίνει αντίστοιχα τις ακόλουθες σχέσεις (**σχέσεις Maxwell**)

| *Θεμελιώδεις διαφορικές εξισώσεις* | *Σχέσεις Maxwell* |
|---|---|
| i) $dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i$ | $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$ |
| ii) $dH = TdS + VdP + \sum \mu_i dn_i$ | $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$ |
| iii) $dF = -SdT - PdV + \sum \mu_i dn_i$ | $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ |
| iv) $dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i$ | $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ |

Εφόσον η σύνθεση του συστήματος μεταβάλλεται αλλά κάποια άλλη θερμοδυναμική του ιδιότητα παραμένει σταθερή, μπορούν να ληφθούν, (με εφαρμογή του κριτηρίου Euler επίσης) και άλλες σχέσεις Maxwell, που περιλαμβάνουν και την μεταβολή του αριθμού των moles όπως π.χ. από την iv) έχομε:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j\neq n_i} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n_j,n_i} \qquad -\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j\neq n_i} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,n_j,n_i}$$

Παρατηρούμε ότι :

- Η μερική παράγωγος μιάς ιδιότητας ως προς άλλη ιδιότητα ($\partial$S/$\partial$V) ισούται προς την μερική παράγωγο της συζυγούς μεταβλητής της δεύτερης ως προς την συζυγή μεταβλητή της πρώτης ($\partial$P/$\partial$T), δηλ.:

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

- Η σταθερή ιδιότητα και στα δύο μέλη της σχέσεως είναι συζυγείς μεταβλητές των ιδιοτήτων που παραγωγίζονται π.χ.

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

δηλ. η T είναι η συζυγής της S και η V η συζυγής της P.

Υπενθυμίζεται ότι οι συζυγείς μεταβλητές είναι το ζεύγος των μεταβλητών που το γινόμενο της εντατικής επί το διαφορικό της εκτατικής μεταβλητής παρέχει έργο, π.χ. PdV (μηχανικό), γdA (έργο επιφάνειας), TdS (θερμικό), μdn (χημικό).

- Στα κλειστά **υδροστατικά συστήματα και μόνον** οι εξισώσεις Maxwell που περιλαμβάνουν την μερική παράγωγο εκτατικής ιδιότητας ως προς εντατική ή αντιστρόφως, έχουν αρνητικό πρόσημο, π.χ.,

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

S,V$\Rightarrow$εκτατική ιδιότητα
P,T$\Rightarrow$εντατική ιδιότητα

**Υπολογισμός των μερικών παραγώγων των θερμοδυναμικών δυναμικών ως προς τις μεταβλητές P,V,T.**

Θερμοδυναμικά δυναμικά χαρακτηρίζονται οι ιδιότητες U, H, F, G και G. Οι μεταβολές τους ως προς P, V, T υπολογίζονται από τις αντίστοιχες θεμελιώδεις διαφορικές εξισώσεις με παραγώγιση και/ή την χρήση των εξισώσεων Maxwell (ή/και άλλων μαθηματικών μετασχηματισμών).

Στα παραδείγματα που ακολουθούν χρησιμοποιούνται ευρύτατα οι σχέσεις:

$$a = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad , \ \kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{\mathrm{T}} \quad , \ \kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{\mathrm{S}} \quad , \ \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{a}{\kappa_T}$$

$$\mathrm{C_P} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \quad , \quad \mathrm{C_V} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

**Παράδειγμα.** Να υπολογισθούν οι μερικές παράγωγοι:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T, \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T, \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T, \left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_T, \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$$

**Λύση**

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

(κατ' ευθείαν υπολογισμός από τις εξισώσεις Maxwell)

ii) dU = TdS – PdV

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -aTV + k_T PV$$

iii) dH = TdS + VdP

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

iv) dF = – SdT – PdV

$$\left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_T = -P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = k_T PV$$

v) dG = – SdT + VdP

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

**Υπενθυμίζονται επίσης βασικοί μαθηματικοί μετασχηματισμοί που οδηγούν στην εύρεση σχέσεων για τον υπολογισμό διαφόρων μεταβολών ή την απόδειξη διαφόρων θερμοδυναμικών σχέσεων.**

1) Χρήση της κυκλικής εναλλαγής μεταβλητών της συνάρτησης z=f(x,y), σύμφωνα με την μαθηματική σχέση:

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

**Παράδειγμα.** Ν' αποδειχθεί η σχέση:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_U = \frac{C_V}{T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P}$$

**Λύση**

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_U \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -1$$

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

Από την εξίσωση:

$$dU = TdS - PdV \quad \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

$$\Rightarrow \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_U = \frac{C_V}{T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P}$$

2) Στην περίπτωση που ισχύουν οι συναρτήσεις z=f(x,y) και x=f΄(y,ω), γίνεται συχνά χρήση της μαθηματικής σχέσης:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial z}{\partial \omega}\right)_y \left(\frac{\partial \omega}{\partial x}\right)_y$$

**Παράδειγμα.** Να υπολογισθούν οι παράγωγοι:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V, \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V \text{ και ο λόγος } \kappa_s / \kappa_T$$

**Λύση**

$$\text{i)}\ \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \frac{C_V}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \frac{C_V \kappa_T}{T\alpha}$$

$$\text{ii)}\ \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = C_V\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \frac{C_V \kappa_T}{a}$$

$$\text{iii)}\ \kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \text{ και } \kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

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

$$\Rightarrow \quad \frac{\kappa_S}{\kappa_T} = -\frac{\left(\frac{C_V}{T}\right)\left(\frac{\kappa_T}{a}\right)}{\left(\frac{C_P}{T}\right)\left(\frac{1}{aV}\right)\left(-\kappa_T V\right)} = \frac{C_V}{C_P}$$

3) Εφόσον ισχύουν οι συναρτήσεις z=f(x,y) και x=f'(y,w) συχνά γίνεται χρήση της μαθηματικής σχέσης:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_w + \left(\frac{\partial z}{\partial w}\right)\left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)_y$$

**Παράδειγμα 1.**
Να δειχθεί ότι:

$$C_P - C_V = \frac{TVa^2}{\kappa_T}$$

**Λύση:**

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

Ως γνωστόν,

$$C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \quad \text{κ} \quad C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

Συνεπώς:

$$\frac{C_P}{T} = \frac{C_V}{T} + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Από τις εξισώσεις Maxwell έχομε:

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

$$\Rightarrow \quad \frac{C_P}{T} = \frac{C_V}{T} + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \Rightarrow \quad C_P - C_V = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$\Rightarrow \quad C_P - C_V = T\,\frac{\alpha}{\kappa_T}\alpha V \quad \Rightarrow \quad C_P - C_V = T\,\frac{\alpha^2 V}{\kappa_T}$$

**Παράδειγμα 2.**
Να δειχθεί ότι:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = C_V + \left[\mathrm{T}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = C_P + \mathrm{P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

**Λύση:**

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \mathrm{C}_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Όμως:

$$dU = TdS - PdV \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - \mathrm{P} = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \mathrm{P}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \mathrm{C}_V + \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \mathrm{P}\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \mathrm{C}_V + \frac{a^2 TV}{\kappa_T} - \alpha PV$$

4) Σε περίπτωση υπάρξεως δευτέρας παραγώγου δεν έχει σημασία η σειρά παραγωγίσεως.

**Παράδειγμα.**
Να δειχθεί ότι:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$$

**Λύση.**

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial V}\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right]\right]_T = T\,\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right]_V = T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right]_V = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$$

5) Ας μην ξεχνάμε και τις σχέσεις ορισμού θερμοδυναμικών μεγεθών σε συνδυασμό με απλή μαθηματική επεξεργασία.

$$G = H - TS \quad \text{ή} \quad \mathrm{F = U - TS} \quad \text{ή} \quad \mathrm{H = U + PV}$$

**Παράδειγμα.**
Να δειχθεί ότι:

$$\text{i)} \quad \left(\frac{\partial (G/T)}{\partial (1/T)}\right)_P = H \ \text{και ii)} \quad \left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T}\right)_P = -\frac{\mathrm{H}}{\mathrm{T}^2}$$

**Λύση.**
Αναλύεται μαθηματικά η παράγωγος της ποσότητας G/T, δηλ.

$$d\frac{G}{T}=\frac{1}{T}dG+Gd\frac{1}{T}$$

και ακολούθως λαμβάνεται η μερική της παράγωγος στην μία περίπτωση (i) ως προς 1/T και στην άλλη (ii) ως προς T.

i)

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)}\right)_P=\frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial(1/T)}\right)_P+G$$

$$\text{Όμως :}\quad d\left(\frac{1}{T}\right)=-\frac{dT}{T^2}$$

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)}\right)_P=-\mathrm{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P+G$$

Από την

$$dG=-SdT+VdP\qquad\Rightarrow\qquad\left(\frac{\partial \mathrm{G}}{\partial \mathrm{T}}\right)_P=-S$$

και από τον ορισμό της G: G=H-TS :

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)}\right)_P=G+TS=H$$

ii) Ομοίως αποδεικνύεται η δεύτερη σχέση:

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_P=\frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P+G\left(\frac{\partial(1/T)}{\partial T}\right)_P=-\frac{S}{T}-\frac{G}{T^2}=-\frac{1}{T^2}(G+TS)=-\frac{H}{T^2}$$

Αναλόγως προς την προηγούμενη περίπτωση, αποδεικνύονται οι σχέσεις:

$$\text{i)}\left(\frac{\partial(F/T)}{\partial(1/T)}\right)_P=U\ \text{ και ii)}\left(\frac{\partial(F/T)}{\partial(T)}\right)_P=-\frac{\mathrm{U}}{\mathrm{T}^2}$$

6) Υπολογισμός μερικής παραγώγου με σταθερό μέγεθος ένα θερμοδυναμικό δυναμικό όπως U, H, S, F, G.

**Παράδειγμα.**
Ν΄αποδειχθεί η σχέση:

$$\left(\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial \mathrm{V}}\right)_U=\frac{1}{C_V}\left[P-T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right]$$

**Λύση.**
Το α΄ μέλος της αποδεικτέας εξισώσεως υποδεικνύει την έκφραση της εσωτερικής ενέργειας ως συνάρτησης τωνT, V, δηλ. U=U(T,V). Συνεπώς:

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

Όταν U= σταθ., δηλ. dU=0, έχομε:

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

και υπό την προϋπόθεση αυτή ( δηλ. ότι dU=0), γράφεται :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{\left(\partial U/\partial V\right)_T}{\left(\partial U/\partial T\right)_V} = -\frac{\left(\partial U/\partial V\right)_T}{C_V}$$

Από την

$$dU = TdS - PdV \qquad \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \text{ - P} = \; T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \text{ - P}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{1}{C_V}\left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \text{ - P}\right] = \frac{1}{C_V}\left[\mathrm{P} - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right]$$

Η σχέση αυτή αποδεικνύεται επίσης από την χρήση της μαθηματικής σχέσης της κυκλικής εναλλαγής των μεταβλητών, δηλ.:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U \left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_T \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = -1$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V} = -\frac{1}{C_V}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

Ο λόγος $(\partial U/\partial V)_T$ υπολογίζεται, όπως προηγουμένως. Η λύση αυτή αναφέρεται στην αντίστοιχη περίπτωση (1) της σελ.3.

**Ασκήσεις επί των αποδεικτικών σχέσεων**

1) Ν' αποδειχθούν οι ακόλουθες σχέσεις και να γραφεί η μορφή τους στην περίπτωση ιδανικού αερίου:

i) $\mathrm{TdS} = \mathrm{C_V} dT + T\dfrac{a}{\kappa_T} dV$

ii) $\mathrm{TdS} = \mathrm{C_P} dT - aTVdP$

iii) $\mathrm{TdS} = \mathrm{C_V}\dfrac{\kappa_T}{a} dP + \dfrac{C_P}{aV} dV$

2) Ν' αποδειχθούν οι ακόλουθες σχέσεις:

$i)\ \left(\dfrac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \dfrac{1}{C_P}\left[T\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right]$

$ii)\ \left(\dfrac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\dfrac{1}{C_V}\left[T\left(\dfrac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right]$

$iii)\ \left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_S = -\dfrac{\kappa_T C_V}{aT}$

$iv)\ \left(\dfrac{\partial P}{\partial T}\right)_S = \dfrac{C_P}{aTV}$

3) Ν 'αποδειχθούν οι ακόλουθες σχέσεις:

$i)\ \left(\dfrac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\dfrac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$

$ii)\ \left(\dfrac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T\left(\dfrac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P$

iii) $\mathrm{C_P} - C_V = \dfrac{TVa^2}{\kappa_T}$

iv) $\dfrac{\kappa_S}{\kappa_T} = \dfrac{C_V}{\mathrm{C_P}}$

4) Να ευρεθούν οι τιμές των μερικών παραγώγων:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P, \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T, \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T, \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V, \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P, \left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_T, \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V, \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_P, \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T$$

5) Ν' αποδειχθεί ότι

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{H,} < 0 \quad \text{και} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,} > 0$$

6) Ν' αποδειχθεί ότι:

$i)\ \left(\dfrac{\partial (G/T)}{\partial (1/T)}\right)_P = H \quad \& \quad \left(\dfrac{\partial (G/T)}{\partial T}\right)_P = -\dfrac{H}{T^2}$

$$ii)\ \left(\frac{\partial F/T}{\partial 1/T}\right)_V = U \quad \& \quad \left(\frac{\partial F/T}{\partial T}\right)_V = -\frac{U}{T^2}$$

7) Ν' αποδειχθούν οι ακόλουθες σχέσεις:

$i)$ $\mathrm{dU} = (\mathrm{C_P} - aPV)dT + V(\kappa_\mathrm{T} P - aT)dP$

$ii)$ $\mathrm{dH} = \mathrm{C_P} dT + V(1 - aT)dP$

iii) $\mathrm{dF} = -(aPV + S)dT + \kappa_T PVdP$

8) Ν' αποδειχθούν οι ακόλουθες σχέσεις:

$$i)\ \frac{\left(\partial V/\partial T\right)_S}{\left(\partial V/\partial T\right)_P} = \frac{1}{1-\gamma}$$

$$ii)\left(\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial \mathrm{V}}\right)_U - \left(\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial \mathrm{V}}\right)_S = \frac{P}{C_V}$$

$$iii)\left(\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial \mathrm{P}}\right)_S - \left(\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial \mathrm{P}}\right)_H = \frac{V}{C_P}$$

9) Ν' αποδειχθούν οι ακόλουθες σχέσεις και να ευρεθούν οι τιμές τους στην περίπτωση ιδανικού αερίου:

$$\mathrm{i)}\ \left(\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial T}\right)_P = C_P - aPV$$

$$ii)\ \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = \kappa_T PV - aTV$$

$$iii)\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{\kappa_\mathrm{T}} T - P$$

$$iv)\ \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V = C_V \frac{\kappa_\mathrm{T}}{\alpha}$$

$$v)\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P = \frac{C_P}{aV} - P$$

$$vi)\ \left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_T = -\frac{1}{\kappa_\mathrm{T}}$$

$$vii)\ \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V = \frac{C_V \kappa_T}{aT}$$

$$viii)\ \left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_T = \kappa_\mathrm{T} PT$$

$$ix)\ \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{\kappa_\mathrm{T}}(aT - 1)$$

10) Να αποδειχθούν οι επόμενες σχέσεις:

1. $\mathrm{C_P} = \mathrm{C_V} + \left[\left(\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial \mathrm{V}}\right)_\mathrm{T} + \mathrm{P}\right]\left(\frac{\partial \mathrm{V}}{\partial \mathrm{T}}\right)_\mathrm{P}$
2. $\mathrm{C_P} - \mathrm{C_V} = \left[\mathrm{V} - \left(\frac{\partial \mathrm{H}}{\partial \mathrm{P}}\right)_\mathrm{T}\right]\left(\frac{\partial \mathrm{P}}{\partial \mathrm{T}}\right)_\mathrm{V}$
3. $\mathrm{C_P} - \mathrm{C_V} = \mathrm{T}\left(\frac{\partial \mathrm{P}}{\partial \mathrm{T}}\right)_\mathrm{V}\left(\frac{\partial \mathrm{V}}{\partial \mathrm{T}}\right)_\mathrm{P}$
4. $\left(\frac{\partial \mathrm{H}}{\partial \mathrm{P}}\right)_\mathrm{T} = -\mathrm{C_P}\mu_{\mathrm{JT}}$
5. $\left(\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial \mathrm{V}}\right)_\mathrm{U} = \frac{1}{\mathrm{C_V}}\left[\mathrm{P} - \mathrm{T}\left(\frac{\partial \mathrm{P}}{\partial \mathrm{T}}\right)_\mathrm{V}\right]$
6. $\gamma = \frac{\mathrm{k_T}}{\mathrm{k_S}}$
7. $\mathrm{k_T} = \mathrm{k_S} - \frac{1}{\mathrm{V}}\left(\frac{\partial \mathrm{V}}{\partial \mathrm{S}}\right)_\mathrm{P}\left(\frac{\partial \mathrm{S}}{\partial \mathrm{P}}\right)_\mathrm{T}$
8. $\left(\frac{\partial \mathrm{S}}{\partial \mathrm{P}}\right)_\mathrm{V} = \frac{\mathrm{C_V}\kappa_\mathrm{T}}{\alpha\mathrm{T}}$
9. $\left(\frac{\partial \mathrm{G}}{\partial \mathrm{T}}\right)_\mathrm{S} = \mathrm{V}\frac{\mathrm{C_P}}{\mathrm{T}}\left(\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial \mathrm{V}}\right)_\mathrm{P} - \mathrm{S}$
10. $\left(\frac{\partial \mathrm{G}}{\partial \mathrm{V}}\right)_\mathrm{T} = \mathrm{V}\left(\frac{\partial \mathrm{P}}{\partial \mathrm{V}}\right)_\mathrm{T}$

11. $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\alpha}{k_T}$

12. $\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{C_V}\left[P - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right]$

13. $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{1}{C_V}\left(\frac{\alpha T}{k_T} - P\right)$

14. $\left(\frac{\partial \frac{A}{T}}{\partial T}\right)_V = -\frac{U}{T^2}.$

15. $c_P = -T\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_P$

16. $S = \frac{C_P}{T\alpha} - \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_S$

17. $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P\right] dT$

18. $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$

19. $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

20. $\left(\frac{\partial \frac{A}{T}}{\partial T}\right)_V = -\frac{U}{T^2}, \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V + T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$

11) Για ιδανικό αέριο να υπολογίσετε τις παραγώγους $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$ και $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$ και να αποδείξετε ότι ισχύουν οι σχέσεις:

i) $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0$

ii) $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0$

iii) $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0$

iv) $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = C_P - nR$

v) $\Delta S_P = \Delta S_V + nR\, ln \frac{T_2}{T_1}$

vi) $C_P - C_V = nR$

vii) $\frac{T_2}{T_1}\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} e^{-\frac{\Delta S}{C_V}} = 1$