Άσκηση:

Δίνεται η θεμελιώδης εξίσωση ενός συστήματος $H=\frac{AS^2}{n}\ln\frac{P}{P_0}$, όπου A, P_0 κατάλληλες σταθερές. Να υπολογίσετε τον όγκο, της θερμοκρασία, της θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση, τον αδιαβατικό και τον ισόθερμο συντελεστή συμπιεστότητας, την εσωτερική ενέργεια. Επίσης, να βρεθεί μια σχέση που να συνδέει όγκο, πίεση και θερμοκρασία, χωρίς να περιλαμβάνει εντροπία ή ενθαλπία.

Λύση:

Η θεμελιώδης διαφορική εξίσωση της ενθαλπίας έχει την μορφή $dH=TdS+VdP$ από την οποία φαίνεται ότι οι φυσικές μεταβλητές της ενθαλπίας είναι η εντροπία και η πίεση. Η δοσμένη σχέση έχει ακριβώς αυτές τις μεταβλητές. Από σύγκριση με μια γενική σχέση του διαφορικού της ενθαλπίας $dH=\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS+\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP$ διαπιστώνουμε ότι $T=\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P$, $V=\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S$.

Εκτελούμε τις πράξεις της παραγωγίσεως και έχουμε:

$$T=\frac{2AS}{n}\ln\frac{P}{P_0},\ V=\frac{AS^2}{nP}$$

$$C_P=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P=\frac{T}{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P}=\frac{\frac{2AS}{n}\ln\frac{P}{P_0}}{\frac{2A}{n}\ln\frac{P}{P_0}}=S$$

$$k_S=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S=-\frac{1}{\frac{AS^2}{nP}}-\frac{AS^2}{nP^2}=\frac{1}{P}$$

$$k_T=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T=-\frac{1}{V}\left[\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S+\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T\right]$$

$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T=-\frac{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S}{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P}$, $\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P=\frac{2AS}{nP}=\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$ με αντικατάσταση έχουμε:

$$k_T==-\frac{1}{V}\left[\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S-\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P^2}{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P}\right]=k_S+\frac{1}{V}\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P^2}{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P}=\frac{1}{P}+\frac{1}{\frac{AS^2}{nP}}\frac{\left(\frac{2AS}{nP}\right)^2}{\frac{2A}{n}\ln\frac{P}{P_0}}=\frac{1}{P}\left[1+\frac{2}{\ln\frac{P}{P_0}}\right]$$

$$H=U+PV\Rightarrow U=H-PV=\frac{AS^2}{n}\ln\frac{P}{P_0}-P\frac{AS^2}{nP}=\frac{AS^2}{n}\left(\ln\frac{P}{P_0}-1\right)$$

Η $T=\frac{2AS}{n}\ln\frac{P}{P_0}\Rightarrow S=\frac{nT}{2A\ln\frac{P}{P_0}}$ με αντικατάσταση στην $V=\frac{AS^2}{nP}$ δίνει

$$V=\frac{A}{nP}\left(\frac{nT}{2A\ln\frac{P}{P_0}}\right)^2\Rightarrow PV\ln\frac{P}{P_0}=\frac{nT^2}{4A}$$ η οποία είναι η σχέση μεταξύ P, T και V.

17/3/2020