

[1] Να αποδειχθούν οι παρακάτω εξισώσεις:

$$U = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -T^2 \left[ \frac{\partial (F/T)}{\partial T} \right]_V$$

$$C_V = -T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V$$

$$H = G - T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -T^2 \left[ \frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right]_P$$

$$C_P = -T \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P$$

[2] Μπορούμε να ορίσουμε ένα άλλο σετ χαρακτηριστικών συναρτήσεων καθαρής ουσίας με μετασχηματισμό Legendre της εντροπίας  $S(U,V)$  αντί της εσωτερικής ενέργειας  $U(V,S)$ . Τα θερμοδυναμικά δυναμικά που προκύπτουν είναι αρκετά χρήσιμα στη στατιστική μηχανική.

(α) Να δείξετε ότι μετασχηματισμός Legendre της  $S(U,V)$  που δίνει το θερμοδυναμικό δυναμικό  $J(1/T, V)$ , γνωστή και σαν συνάρτηση Massieu, δίνεται από

$$J = -\frac{U}{T} + S = -\frac{F}{T}$$

και

$$dJ = \frac{U}{T^2} dT + \frac{P}{T} dV$$

(β) Να δείξετε ότι μετασχηματισμός Legendre της  $J(1/T,V)$  που δίνει το θερμοδυναμικό δυναμικό  $Y(1/T, P/T)$ , γνωστή και σαν συνάρτηση Planck, δίνεται από

$$Y = -\frac{H}{T} + S = -\frac{G}{T}$$

και

$$dY = \frac{H}{T^2} dT - \frac{V}{T} dP$$

[3] Αποδείξτε την τρίτη TdS εξίσωση:

$$TdS = C_V \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP + C_P \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV$$

[4] Η πίεση σε 500g χαλκού αυξάνεται αντιστρεπτά και ισόθερμα από 1 σε 500 atm στους 25°C. Δίνονται,  $\rho=8.9 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ,  $\beta=49.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\kappa_T=6.2 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$  και ειδική θερμότητα  $c_P=385 \text{ J/kg K}$ .

(α) Ποιο το ποσό θερμότητας που μεταφέρθηκε κατά τη συμπίεση

(β) Ποιο το έργο που εκτελέστηκε κατά τη διάρκεια της συμπίεσης

(γ) Να υπολογιστεί η μεταβολή στην εσωτερική ενέργεια

(δ) Να υπολογιστεί η μεταβολή της θερμοκρασίας αν ο χαλκός είχε υποστεί μια αντιστρεπτή αδιαβατική συμπίεση.

[5] (a) Ένα mol αερίου εκτονώνεται αντιστρεπτά και ισόθερμα από αρχικό όγκο 1 l σε τελικό όγκο 22.4 l. Υπολογίστε το ποσό θερμότητας που έχει μεταφερθεί αν (i) το αέριο είναι ιδανικό ( $Pv=RT$ ), (ii) ημι-ιδανικό [ $P(v-b)=RT$ ] και (iii) τύπου van der Waals [ $(P+a/v^2)(v-b)=RT$ ]. Θα μπορούσε το πείραμα αυτό να χρησιμοποιηθεί για το διαχωρισμό ιδανικών και πραγματικών αερίων;

Δίνονται:  $T=20^{\circ}\text{C}$ ,  $a=0.2 \text{ Nm}^4/\text{mol}^2$ ,  $b=2 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ ,  $R=8.314 \text{ J/Kmol}$

(b) 15 cm<sup>3</sup> υδραργύρου που βρίσκονται στους 20 °C συμπιέζονται αντιστρεπτά και ισόθερμα από 1 σε 1000 atm. Να υπολογισθούν: (i) το ποσό θερμότητας, (ii) το έργο που εκτελέστηκε στο σύστημα και (iii) η μεταβολή στην εσωτερική ενέργεια του συστήματος.

Δίνονται: ο συντελεστής θερμικής διαστολής ( $1.8 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ) και ο συντελεστής ισόθερμης συμπιεστότητας ( $4 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ ) του υδραργύρου ( $1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ).

**(Ιούνιος 2004)**

[6] Ένα αέριο έχει καταστατική εξίσωση,  $P(v-b) = RT$ , όπου b είναι μια σταθερά και το  $c_v$  είναι σταθερό. Να δείξετε ότι:

(α) Η εσωτερική ενέργεια u είναι συνάρτηση μόνο της θερμοκρασίας T.

(β) Ο λόγος  $\gamma$ , είναι σταθερός.

(γ) Για μια αδιαβατική μεταβολή ισχύει:  $P(v-b)^\gamma = \text{σταθερά}$  (**Σεπτ. 2001**)

[7] Ένα αέριο υπακούει στην καταστατική εξίσωση  $P(v-b)=RT$ . Να υπολογιστεί η μεταβολή στη θερμοκρασία του κατά τη διάρκεια:

(α) μιας ελεύθερης εκτόνωσης και

(β) μιας ελεγχόμενης εκτόνωσης (Joule-Thomson). (**Σεπτέμβριος 2002**)

[8] Το ερώτημα κατά πόσον η θερμοκρασία ενός αερίου κατά τη διάρκεια μιας ελεύθερης εκτόνωσης μεταβάλλεται, και αν ναι, ποιο είναι το πρόσημο της μεταβολής, έχει απασχολήσει τους επιστήμονες από το 1843 (Joule). Για τρία διαφορετικά αέρια που περιγράφονται από τις καταστατικές εξισώσεις:

(i)  $Pv = RT$ , (ii)  $P(v-b) = RT$  και (iii)  $\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT$

εξετάστε αν θα υπάρξει μεταβολή της θερμοκρασίας και βρείτε το μέγεθος της μεταβολής. Δίνονται:  $v_{\text{αρχικός}}$ ,  $v_{\text{τελικός}}$ , οι σταθερές a και b, και το  $c_v$ . (**Ιούνιος 2002**).

[9] (α) Να αποδειχθεί η εξίσωση:

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

(β) Να δειχθεί ότι το  $C_P$  ενός ιδανικού αερίου είναι συνάρτηση μόνο του T.

(γ) Για ένα αέριο με καταστατική εξίσωση  $Pv = RT + BP$  όπου B είναι συνάρτηση μόνο της θερμοκρασίας, να δειχθεί ότι:

$$c_P = -T \frac{d^2 B}{dT^2} P + (c_P)_0$$

όπου  $(c_P)_0$  είναι η τιμή σε πολύ χαμηλές πιέσεις.

[10] Το θείο όταν θερμανθεί αλλάζει φάσεις: από το ρομβικό κρυσταλλικό πλέγμα στο μονοκλινές και σε πιο ψηλές θερμοκρασίες στο υγρό (τήγμα). Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της γραμμομοριακής θερμοχωρητικότητας για τις διαφορετικές φάσεις δίνεται στον παρακάτω πίνακα:

Φάση	Θερμοχωρητικότητα (J/Kmol)	Περιοχή θερμοκρασιών (K)
Ρομβικό	$c_p=15+26.2 \times 10^{-3}T$	$298 < T < 368.6$
Μονοκλινές	$c_p=14.9+29.2 \times 10^{-3}T$	$368.6 < T < \text{Σημείο Τήξης } (T_m)$
Υγρό (τήγμα)	$c_p=22.7+21 \times 10^{-3}T$	$T_m < T < \text{Σημείο Βρασμού}$

Επίσης δίνονται:

Η θερμοκρασία μετάβασης από το ρομβικό στο μονοκλινές =  $95.6^\circ\text{C}$ .

Το σημείο Τήξης  $T_m$  (μονοκλινές-υγρό) =  $119^\circ\text{C}$ .

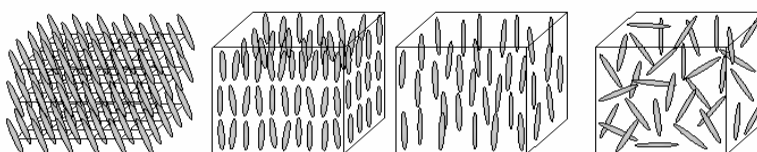
Η ενθαλπία της μετάβασης από το ρομβικό στο μονοκλινές =  $0.361 \text{ kJ/mol}$  ( $\Delta H_p = \Delta Q$ )

Η ενθαλπία τήξης (μονοκλινές-υγρό) =  $1.26 \text{ kJ/mol}$ .

Με βάση τα παραπάνω δεδομένα υπολογίστε τη μεταβολή της εντροπίας όταν το θείο θερμανθεί από τους 27 στους  $137^\circ\text{C}$ . **(Σεπτέμβριος 2003)**

[11]

Από αριστερά:  
 (κρύσταλλος, σμηκτική, νηματική και ισότροπη φάση υγρού κρυστάλλου)



Οι υγροί κρύσταλλοι αποτελούνται από μικρά ανισότροπα μόρια που έχουν την ικανότητα προσανατολισμού. Ανάλογα με την προσανατολιστική τους τάξη και την τάξη από απλή μετατόπιση δημιουργούν φάσεις γνωστές σαν: σμηκτική (τάξη από μετατόπιση και από προσανατολισμό), νηματική (τάξη από μετατόπιση) ή ισότροπη (απουσία τάξης). Επιπλέον, σε χαμηλές θερμοκρασίες τα μόρια κρυσταλλώνονται όπως στο σχήμα. Για ένα θερμοτροπικό υγρό κρύσταλλο με την αλληλουχία των φάσεων του σχήματος:

(α) να γίνει η γραφική παράσταση της συνάρτησης Gibbs συναρτήσει της θερμοκρασίας και της πίεσης καθώς και της πρώτης παραγώγου της συνάρτησης Gibbs ως προς  $T$  και  $P$ .

(β) Με χρήση της πρώτης παραγώγου της συνάρτησης Gibbs ως προς  $T$  και  $P$ , αποδείξτε την εξίσωση Clausius-Clapeyron.

(γ) Δείξτε ότι μία ουσία με αρνητική κλίση της καμπύλης τήξης (π.χ. νερό), συρρικνώνεται κατά την τήξη. **(Ιούνιος 2002)**

[12] Ο συντελεστής Joule-Thomson  $\mu$ , είναι ένα μέτρο της μεταβολής της θερμοκρασίας στη διάρκεια μιας ελεγχόμενης εκτόνωσης. Παρόμοιο μέτρο της μεταβολής της θερμοκρασίας με μία ισεντροπική αλλαγή της πίεσης είναι ο

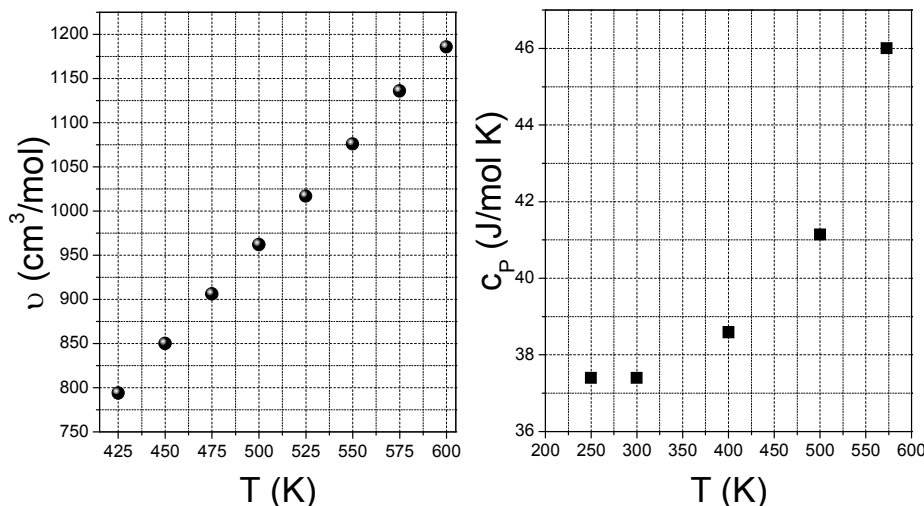
$$\text{συντελεστής } \mu_S, \mu_S = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_S.$$

Να δειχθεί ότι:

$$\mu_S - \mu = \frac{V}{C_P}.$$

[13] Τα παρακάτω διαγράμματα δίνουν την εξάρτηση του γραμμομοριακού όγκου και της γραμμομοριακής θερμοχωρητικότητας της αμμωνίας ( $\text{NH}_3$ ) από τη θερμοκρασία. Τα αέριο αυτό εισέρχεται σε ένα πείραμα ελεγχόμενης εκτόνωσης Joule-Thomson.

- (α) Να διερευνηθεί η δυνατότητα ψύξης της αμμωνίας σε  $T=575$  και  $T=500$  K.  
 (β) Κατά τη διάρκεια ενός κύκλου ελεγχόμενης εκτόνωσης η πίεση μεταβάλλεται κατά 100 atm. Να υπολογισθεί η απόδοση του κύκλου (δηλαδή η αντίστοιχη μεταβολή της θερμοκρασίας) σε  $T=575$  και  $T=500$  K.  
 (1atm= $1.013 \times 10^5$ Pa) (Ιούνιος 2004)



[14] Δείξτε ότι στο πείραμα ελεγχόμενης εκτόνωσης Joule-Thomson:

(α)  $H_i = H_f$  ενώ  $S_f > S_i$

(β) 
$$\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{1}{c_p} \left[ T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P - v \right]$$

(γ) για van der Waals αέριο με καταστατική εξίσωση:

$$v = \frac{RT}{P} + R \left( b - \frac{a}{T} \right)$$

(α και b σταθερές) να υπολογισθεί ο συντελεστής Joule-Thomson και από την γραφική παράσταση σα συνάρτηση της θερμοκρασίας να βρεθεί η θερμοκρασία αναστροφής και να διερευνηθούν οι συνθήκες για θέρμανση και ψύξη (Ιούνιος 2001).

[15] Ένα αέριο υπακούει στην καταστατική εξίσωση

$$v = \frac{RT}{P} + aT^2$$

και η γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση δίνεται από την σχέση  $c_p = A + BT + CT$ , όπου  $a, A, B, C$  σταθερές (ανεξάρτητες της θερμοκρασίας και πίεσης) και  $a > 0$ .

(α) Είναι δυνατή η θέρμανση του παραπάνω αερίου σε ένα πείραμα ελεγχόμενης εκτόνωσης Joule-Thomson;

(β) Να υπολογιστεί η γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο συναρτήσει των  $a, R, P$  και  $T$  (μόνο). Για ποιες τιμές του συντελεστή  $a$  ισχύει ότι  $c_p - c_v = R$ ; **(Σεπτέμβριος 2003)**

[16] (α) Δείξτε ότι ένα αέριο για το οποίο  $(\partial v / \partial T)_P = v/T$  δεν μπορεί να ψυχθεί σε μια συσκευή ελεγχόμενης εκτόνωσης Joule-Thomson.

(β) Η καμπύλη αναστροφής του  $^4\text{He}$  δίνεται από τη σχέση:

$$P = -21 + 5.44T - 0.132T^2$$

( $T$  σε K και  $P$  σε atm). Είναι δυνατή η ψύξη αερίου που βρίσκεται στους 39 K με χρήση  $^4\text{He}$ ; Ποια τα όρια της θερμοκρασίας για να είναι δυνατή η ψύξη;

(γ) Ποια η μέγιστη πίεση και η αντίστοιχη θερμοκρασία του σημείου της καμπύλης αναστροφής; **(Σεπτέμβριος 2001)**

[17] (α) το αέριο με καταστατική εξίσωση  $P(v-b) = RT$  διαφέρει από ένα ιδανικό αέριο (με καταστατική εξίσωση  $Pv = RT$ ) ως προς τις διαστάσεις των μορίων του που δεν είναι αμελητέες. Υποδείξτε (με πλήρη ανάλυση) το κατάλληλο πείραμα με το οποίο μπορούμε να διακρίνουμε αν ένα αέριο είναι ιδανικό ή σχεδόν ιδανικό ( $P(v-b) = RT$ ) καθώς και πειράματα που δεν είναι δυνατόν να διακρίνουν το είδος του αερίου.

(β) Με τη χρήση ενός αναπτύγματος Virial ( $Pv = RT + B'P + C'P^2$ , με τους συντελεστές Virial να είναι συναρτήσεις της θερμοκρασίας μόνο), αποδείξτε ότι για πραγματικά αέρια ο συντελεστής Joule-Thomson μπορεί να είναι θετικός, μηδέν ή αρνητικός. Από τι εξαρτάται το πρόσημο του συντελεστή και ποια η συνθήκη αναστροφής; **(Ιούνιος 2003)**

[18] (α) Αποδείξτε την εξίσωση Clausius-Clapeyron με χρήση ενός απειροελάχιστου κύκλου Carnot.

(β) Υπολογίστε την ενθαλπία εξάτμισης του νερού (σε J/g) από τα παρακάτω δεδομένα:

θερμοκρασία:  $100^\circ\text{C}$ ,  $dP/dT = 0.0362 \text{ atm/K}$ ,

πυκνότητα νερού:  $0.962 \text{ g/cm}^3$  και πυκνότητα υδρατμών:  $5.973 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$   
( $1 \text{ atm} = 1.01 \times 10^5 \text{ N/m}^2 = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ ). **(Ιούνιος 2003)**

[19] (α) Με χρήση ενός απειροελάχιστου κύκλου Carnot ενός απλού υγρού να

αποδείξετε την τρίτη εξίσωση Maxwell:  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$

(β) Ο μόλυβδος τήκεται σε ατμοσφαιρική πίεση στους 600 K ενώ η πυκνότητά του ελαττώνεται από 11.01 σε  $10.65 \text{ g/cm}^3$  και η ενθαλπία τήξης είναι  $24.5 \text{ J/g}$ . Να υπολογίσετε το σημείο τήξης σε πίεση  $1.013 \times 10^7 \text{ Pa}$ . ( $1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ )

**(Ιούνιος 2001).**

[20] Να αποδειχθεί η εξίσωση των Clausius-Clapeyron από την εξίσωση Maxwell:

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

[21] Αποδείξτε ότι κατά τη διάρκεια μιας μετάβασης πρώτης τάξης:

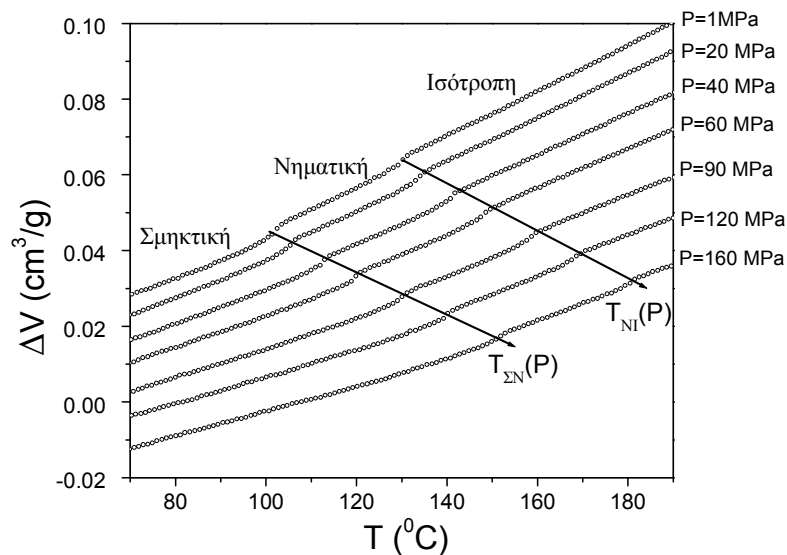
(α) η εντροπία ολόκληρου του συστήματος είναι γραμμική συνάρτηση του όγκου

(β) η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας δίνεται από τη σχέση:

$$\Delta U = \Delta H \left( 1 - \frac{d \ln T}{d \ln P} \right)$$

**(Ιούνιος 2004)**

[22]



Ένας θερμοτροπικός υγρός κρύσταλλος εμφανίζει 3 φάσεις (σμηκτική, νηματική, ισότροπη) και ο ειδικός όγκος παρουσιάζει την εξάρτηση από την  $T$  και  $P$  του σχήματος.

(α) Να γίνει η γραφική παράσταση της εντροπίας συναρτήσει της θερμοκρασίας (για ατμοσφαιρική πίεση).

(β) Αν η μεταβολή της ενθαλπίας είναι 3 και 2 J/g κατά τις μεταβάσεις Σμηκτική-Νηματική και Νηματική-Ισότροπη, αντίστοιχα, να ελεγχθεί αν κατά τις μεταπτώσεις ισχύει η εξίσωση Clausius-Clapeyron.

(γ) Να κατασκευαστεί το διάγραμμα φάσεων της ουσίας

**(Σεπτέμβριος 2002)**

[23] (α) Αποδείξτε ότι στα διαγράμματα φάσεων μιας καθαρής ουσίας η γραμμή ισορροπίας υγρού-ατμού έχει πάντα θετική κλίση.

(β) Η τάση ατμών του διοξειδίου του θείου στην υγρά και τη στερεά κατάσταση δίνονται αντίστοιχα από τις εξισώσεις

$$\log P = 12,716 - 1871/T \text{ και } \log P = 10,443 - 1426/T \quad (\eta P \text{ σε atm})$$

Υπολογίστε τη θερμοκρασία και την πίεση του τριπλού σημείου του διοξειδίου του θείου.

**(Ιούνιος 2005)**

[24] Η λανθάνουσα θερμότητα τήξης της μορφής του πάγου I, είναι  $3.34 \times 10^5$  J/Kg στους  $0^\circ\text{C}$  και σε ατμοσφαιρική πίεση. Αν η μεταβολή του ειδικού όγκου κατά την τήξη είναι  $-9.05 \times 10^{-5}$  m<sup>3</sup>/Kg, να υπολογιστεί η μεταβολή του σημείου τήξης εξ αιτίας της μεταβολής της πίεσης.

[25] Όταν οι δυο φάσεις μιας καθαρής ουσίας συνυπάρχουν σε ισορροπία ισχύει:

$$\frac{C_V}{k_S} = TV \left( \frac{dP}{dT} \right)^2$$

όπου  $dP/dT$  είναι η κλίση της γραμμής συνύπαρξης των δυο φάσεων. Να αποδειχθεί η παραπάνω έκφραση. Δίνεται ότι η μεταβολή είναι πρώτης τάξης και ότι σε μεταβολές πρώτης τάξης η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο όπως και η αδιαβατική συμπίεστικότητα δεν απειρίζονται..

**(Σεπτέμβριος 2005)**

[26] Ένα ισότροπο και ομοιογενές μαγνητικό υλικό όγκου  $V$  μαγνητικής επιδεκτικότητας;  $\chi$  ( $M = \chi H$ , όπου  $M$  και  $H$  είναι η μαγνήτιση και η μαγνητική ένταση, αντίστοιχα) τίθεται σε ομοιογενές μαγνητικό πεδίο  $H$ . Το υλικό ακολουθεί τον νόμο του Curie,  $\chi = C/T$ , όπου  $C$  είναι μια σταθερά.

(α) Να εκλεγούν οι κατάλληλες θερμοδυναμικές συντεταγμένες και να βρεθεί το έργο για την αύξηση της μαγνήτισης (μαγνητικό έργο)

(β) Να βρεθεί το έργο που γίνεται κατά τη διάρκεια μιας αντιστρεπτής ισόθερμης μεταβολής της κατάστασης του υλικού

(γ) Υπολογίστε την εντροπία  $S(H, T)$  συναρτήσει της  $S(0, T)$  και στη συνέχεια το  $(\partial T / \partial H)_S$ . Που μπορεί να χρησιμεύσει το παραπάνω αποτέλεσμα; **(Σεπτέμβριος 2001)**

[27] Ένα ισότροπο διηλεκτρικό υλικό εισάγεται στους οπλισμούς ενός πυκνωτή. Η ολική πόλωση του υλικού ακολουθεί την καταστατική εξίσωση  $P = \chi E V$ , όπου  $V$  είναι ο όγκος,  $E$  είναι η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου και το  $\chi$  εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία.

(α) Να εκλεγούν οι κατάλληλες θερμοδυναμικές συντεταγμένες και να βρεθεί το έργο για την αύξηση της ολικής πόλωσης (ηλεκτρικό έργο)

(β) Να βρεθεί το έργο κατά τη διάρκεια μιας ημιστατικής ισόθερμης μεταβολής της κατάστασης του υλικού. **(Σεπτέμβριος 2002)**