<u>Άσκηση</u>:
Βρείτε μια γενική σχέση για την διαφορά των θερμοχωρητικοτήτων υπό σταθερή πίεση και υπό σταθερό όγκο οποιουδήποτε συστήματος συναρτήσει του όγκου, της θερμοκρασίας και των συντελεστών συμπιεστότητας και διαστολής.
<u>Λύση</u>:

Από τις σχέσεις $C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ και $C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$ προκύπτει ότι:

$$C_P - C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right]$$

Από την σχέση αλλαγής 4 μεταβλητών $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ έχουμε

$$C_P - C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -T\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{TV\kappa_T}{\alpha^2},$$

όπου κάναμε χρήση μιας σχέσεως Maxwell $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ που προκύπτει από την θεμελιώδη εξίσωση της ενέργειας Helmholtz, μια εναλλαγή 3 μεταβλητών $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}$ και των ορισμών των συντελεστών διαστολής και συμπιεστότητας $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ και $\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$.

<u>Άσκηση</u>:
Να αποδείξετε ότι σε οποιοδήποτε σύστημα ο λόγος γ των θερμοχωρητικοτήτων υπό σταθερή πίεση και υπό σταθερό όγκο ισούται με τον λόγο του ισόθερμου και του αδιαβατικού συντελεστή συμπιεστότητας.
<u>Λύση</u>:

Πρώτα ας γράψουμε το αποδεικτέο με σύμβολα: $\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S}$

Από τις σχέσεις $C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ και $C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$ το αριστερό μέλος της αποδεικτέας σχέσεως γίνεται

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = \frac{-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S}{-\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}\frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S} = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S} = \frac{-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}{-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S}$$

όπου χρησιμοποιήσαμε 2 φορές κυκλική εναλλαγή 3 μεταβλητών, 2 φορές τον κανόνα της αλυσίδας και τους ορισμούς των συντελεστών συμπιεστότητας $\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ και $\kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S$.

12/3/2020