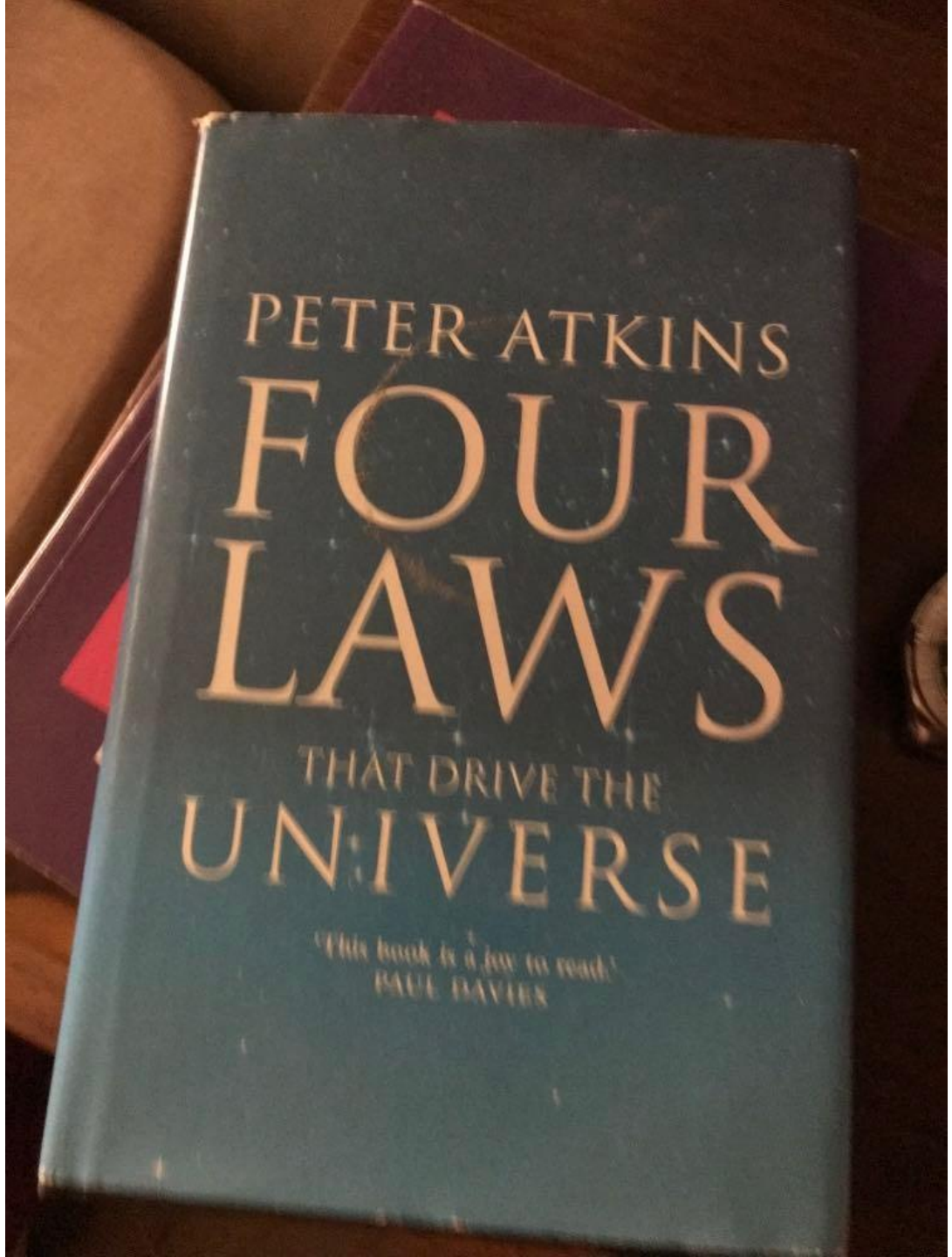
Επικαιροποίηση: 30.09.2026

ΧΗΜΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

ΟΡΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ

ΜΕΡΟΣ Α

1η Διάλεξη: Δευτέρα 28.09, 11.15 – 12.00
2η Διάλεξη: Τετάρτη 30.09, 11.15 – 13.00


PETER ATKINS
FOUR
LAWS
THAT DRIVE THE
UNIVERSE
'This book is a joy to read'
PAUL DAVIES

Βασικά χαρακτηριστικά της Θερμοδυναμικής

Η Θερμοδυναμική εξετάζει τις **μακροσκοπικές συνέπειες** στην κατάσταση του υπό μελέτη συστήματος , αυτές δηλαδή που είναι **παρατηρήσιμες και μετρήσιμες**.

Βασικά χαρακτηριστικά της Θερμοδυναμικής

Η Θερμοδυναμική εξετάζει τις **μακροσκοπικές συνέπειες** στην κατάσταση του υπό μελέτη συστήματος , αυτές δηλαδή που είναι **παρατηρήσιμες και μετρήσιμες**.

Το **κλειδί** στην απλότητα των μακροσκοπικών παρατηρήσεων είναι η **βραδύτητα** με την οποία διεξάγονται αυτές, σε σύγκριση με την ταχύτητα των κινήσεων των ατόμων

Βασικά χαρακτηριστικά της Θερμοδυναμικής

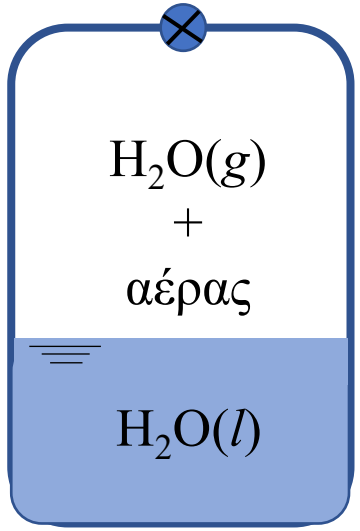
Η Θερμοδυναμική εξετάζει τις **μακροσκοπικές συνέπειες** στην κατάσταση του υπό μελέτη συστήματος , αυτές δηλαδή που είναι **παρατηρήσιμες και μετρήσιμες**.

Το **κλειδί** στην απλότητα των μακροσκοπικών παρατηρήσεων είναι η **βραδύτητα** με την οποία διεξάγονται αυτές, σε σύγκριση με την ταχύτητα των κινήσεων των ατόμων

Η συντριπτική πλειοψηφία των πολυπληθών αλλαγών που μπορεί να προκαλούνται σε ατομικές συντεταγμένες **δεν** αντιστοιχούν σε μακροσκοπικά παρατηρήσιμες μεταβολές

Παράδειγμα: Φιάλη νερού

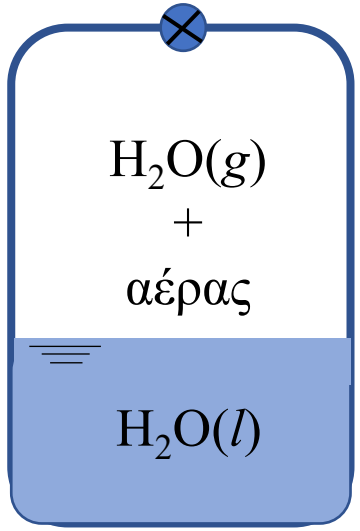
Φιάλη νερού



Παράδειγμα: Φιάλη νερού

- Περιέχει μια υγρή φάση, πάνω από την οποία υπάρχουν αέρια

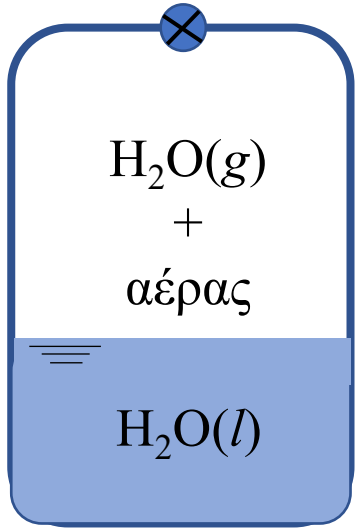
Φιάλη νερού



Παράδειγμα: Φιάλη νερού

- Περιέχει μια υγρή φάση, πάνω από την οποία υπάρχουν αέρια
- Η υγρή φάση αποτελείται από πχ 200 cm^3 H_2O
- Πάνω από την επιφάνεια του νερού, υπάρχουν υδρατμοί, $H_2O(g)$, [οι οποίοι είναι –όπως θα δούμε- σε ***ισορροπία*** με το υγρό $H_2O(l)$] καθώς και αέρα [$N_2(g)$, $O_2(g)$]

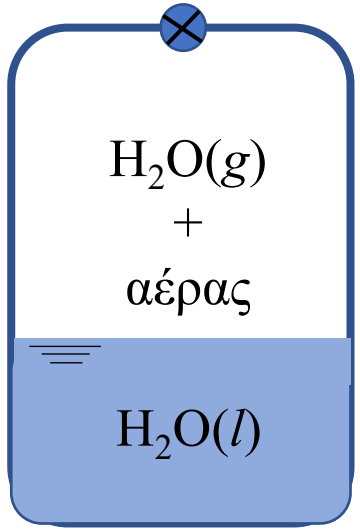
Φιάλη νερού



Παράδειγμα: Φιάλη νερού

- Περιέχει μια υγρή φάση, πάνω από την οποία υπάρχουν αέρια
- Η υγρή φάση αποτελείται από πχ 200 cm^3 H_2O
- Πάνω από την επιφάνεια του νερού, υπάρχουν υδρατμοί, $H_2O(g)$, (οι οποίοι είναι –όπως θα δούμε- σε ***ισορροπία*** με το υγρό $H_2O(l)$ και αέρα [$N_2(g)$, $O_2(g)$]
- Ο όγκος της φιάλης (συστήματος) είναι πχ 500 cm^3
- Η θερμοκρασία του είναι, πχ 25°
- Η πίεση μέσα στη φιάλη είναι 1 atm (ίση με την εξωτερική)

Φιάλη νερού

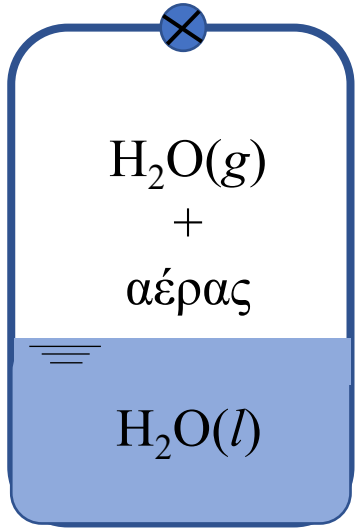


Παράδειγμα: Φιάλη νερού

- Περιέχει μια υγρή φάση, πάνω από την οποία υπάρχουν αέρια
- Η υγρή φάση αποτελείται από πχ 200 cm^3 H_2O
- Πάνω από την επιφάνεια του νερού, υπάρχουν υδρατμοί, $H_2O(g)$, (οι οποίοι είναι –όπως θα δούμε- σε ***ισορροπία*** με το υγρό $H_2O(l)$ και αέρας [$N_2(g)$, $O_2(g)$]
- Ο όγκος της φιάλης (συστήματος) είναι 500 cm^3
- Η θερμοκρασία του είναι, πχ, 25°
- Η πίεση μέσα στη φιάλη είναι 1 atm (ίση με την εξωτερική)

Μακροσκοπικές παρατηρήσεις

Φιάλη νερού

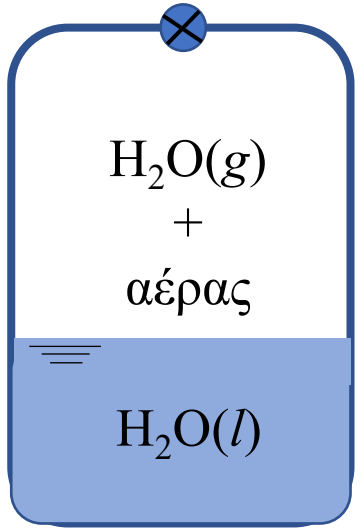


Παράδειγμα: Φιάλη νερού

- Περιέχει μια υγρή φάση, πάνω από την οποία υπάρχουν αέρια
- Η υγρή φάση αποτελείται από πχ 200 cm^3 H_2O
- Πάνω από την επιφάνεια του νερού, υπάρχουν υδρατμοί, $H_2O(g)$, (οι οποίοι είναι –όπως θα δούμε- σε ***ισορροπία*** με το υγρό $H_2O(l)$ και αέρας [$N_2(g)$, $O_2(g)$]
- Ο όγκος της φιάλης (συστήματος) είναι 500 cm^3
- Η θερμοκρασία του είναι, πχ, 25°
- Η πίεση μέσα στη φιάλη είναι 1 atm (ίση με την εξωτερική)

Μακροσκοπικές παρατηρήσεις

Φιάλη νερού



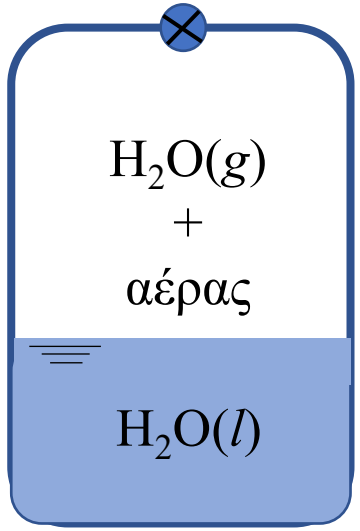
Πλήθος σωματιδίων στην υγρή φάση:

Παράδειγμα: Φιάλη νερού

- Περιέχει μια υγρή φάση, πάνω από την οποία υπάρχουν αέρια
- Η υγρή φάση αποτελείται από πχ 200 cm^3 H_2O
- Πάνω από την επιφάνεια του νερού, υπάρχουν υδρατμοί, $H_2O(g)$, (οι οποίοι είναι –όπως θα δούμε- σε ***ισορροπία*** με το υγρό $H_2O(l)$ και αέρας
- Ο όγκος της φιάλης (συστήματος) είναι 500 cm^3
- Η θερμοκρασία του είναι, πχ, 25°
- Η πίεση μέσα στη φιάλη είναι 1 atm (ίση με την εξωτερική)

Μακροσκοπικές παρατηρήσεις

Φιάλη νερού



Πλήθος σωματιδίων στην υγρή φάση:

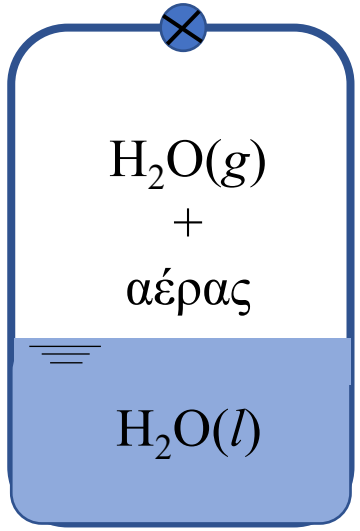
~ 10^{25}

Παράδειγμα: Φιάλη νερού

- Περιέχει μια υγρή φάση, πάνω από την οποία υπάρχουν αέρια
- Η υγρή φάση αποτελείται από πχ 200 cm^3 H_2O
- Πάνω από την επιφάνεια του νερού, υπάρχουν υδρατμοί, $H_2O(g)$, (οι οποίοι είναι –όπως θα δούμε- σε ***ισορροπία*** με το υγρό $H_2O(l)$ και αέρας
- Ο όγκος της φιάλης (συστήματος) είναι 500 cm^3
- Η θερμοκρασία του είναι, πχ, 25°
- Η πίεση μέσα στη φιάλη είναι 1 atm (ίση με την εξωτερική)

Μακροσκοπικές παρατηρήσεις

Φιάλη νερού



Πλήθος σωματιδίων στην υγρή φάση:

~ 10^{25}

Μικροσκοπικές παρατηρήσεις

Δεν μας ενδιαφέρουν οι συντεταγμένες των μορίων, οι ταχύτητες των μορίων ή εάν κάποιο συγκεκριμένο μόριο νερού βρίσκεται στην αέρια ή στην υγρή φάση ή μεταβαίνει μεταξύ των δύο φάσεων

Η Θερμοδυναμική :

Βασίζεται σε παρατηρήσεις και απλά πειράματα.

Η Θερμοδυναμική Θεωρία εδράζεται σε Νόμους (που βασίζονται σε παρατηρήσεις)
και η ανάπτυξή της χαρακτηρίζεται από λογική δομή και υποβοηθείται από τα Μαθηματικά

Η Θερμοδυναμική :

Βασίζεται σε παρατηρήσεις και απλά πειράματα.

Η Θερμοδυναμική Θεωρία εδράζεται σε Νόμους (που βασίζονται σε παρατηρήσεις)
και η ανάπτυξή της χαρακτηρίζεται από λογική δομή και υποβοηθείται από τα Μαθηματικά

Είναι ανεξάρτητη από παραδοχές της φύσης των θεμελιωδών σωματιδίων από τα οποία αποτελείται η ύλη

Αναπτύχθηκε πριν από τη Θεωρία της Σχετικότητας και την Κβαντομηχανική

ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΜΕΛΕΤΗΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Αντικείμενο της Θερμοδυναμικής ανάλυσης είναι να καταδείξει εάν μια εξεταζόμενη διεργασία είναι εφικτή (και εάν ναι, σε ποια έκταση) στις εξεταζόμενες συνθήκες.

ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΜΕΛΕΤΗΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Αντικείμενο της Θερμοδυναμικής ανάλυσης είναι να καταδείξει εάν μια εξεταζόμενη διεργασία είναι εφικτή (και εάν ναι, σε ποια έκταση) στις εξεταζόμενες συνθήκες.

Πχ: α) η τήξη ή η εξαέρωση μιας ουσίας
β) η εκτέλεση μιας χημικής αντίδρασης
γ) η σύλληψη μιας σκέψης στο βιολογικό περιβάλλον ενός εγκεφάλου

ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΜΕΛΕΤΗΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Αντικείμενο της Θερμοδυναμικής ανάλυσης είναι να καταδείξει εάν μια εξεταζόμενη διεργασία είναι εφικτή (και εάν ναι, σε ποια έκταση) στις εξεταζόμενες συνθήκες.

Πχ: α) η τήξη ή η εξαέρωση μιας ουσίας
β) η εκτέλεση μιας χημικής αντίδρασης
γ) η σύλληψη μιας σκέψης στο βιολογικό περιβάλλον ενός εγκεφάλου

Στην περίπτωση που η θερμοδυναμική ανάλυση δείξει ότι μια διεργασία είναι θερμοδυναμικά εφικτή, δεν μπορεί να απαντήσει στο ερώτημα «πόσο γρήγορα θα πραγματοποιηθεί η διεργασία»!!

ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΜΕΛΕΤΗΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Αντικείμενο της Θερμοδυναμικής ανάλυσης είναι να καταδείξει εάν μια εξεταζόμενη διεργασία είναι εφικτή (και εάν ναι, σε ποια έκταση) στις εξεταζόμενες συνθήκες.

Πχ: α) η τήξη ή η εξαέρωση μιας ουσίας
β) η εκτέλεση μιας χημικής αντίδρασης
γ) η σύλληψη μιας σκέψης στο βιολογικό περιβάλλον ενός εγκεφάλου

Στην περίπτωση που η θερμοδυναμική ανάλυση δείξει ότι μια διεργασία είναι θερμοδυναμικά εφικτή, δεν μπορεί να απαντήσει στο ερώτημα «πόσο γρήγορα θα πραγματοποιηθεί η διεργασία»!!

Πχ, στους 25°C και 1 atm: $H_2(g) + {}^1/_2O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$

Εφικτή! ✓

Ωστόσο, δεν διεξάγεται με παρατηρήσιμη ταχύτητα

Συνεπώς, στην περίπτωση που μια διεργασία σε κάποιες εξεταζόμενες συνθήκες είναι **εφικτή** με βάση τη θερμοδυναμική ανάλυση, η ανάλυση αυτή δεν μπορεί να δείξει πόσο γρήγορα θα γίνει ή εάν τελικά αυτή θα είναι πραγματοποιήσιμη σε πεπερασμένο από πρακτική άποψη χρόνο

Η μελέτη της ταχύτητας των (**θερμοδυναμικά εφικτών**) δράσεων είναι αντικείμενο μελέτης της **ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ.**

Πχ., η ταχύτητα των χημικών αντιδράσεων μπορεί να ρυθμιστεί με έναν **καταλύτη.** Ωστόσο, ένας καταλύτης μπορεί να κινητοποιήσει (ως προς την ταχύτητα**) αποκλειστικά και μόνο δράσεις που είναι θερμοδυναμικά εφικτές**

Οι Νόμοι της ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Νόμος	Εισαγόμενη παράμετρος	Σημασία
0	Θερμοκρασία, T	Θερμική ισορροπία

Οι Νόμοι της ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Νόμος	Εισαγόμενη παράμετρος	Σημασία
0	Θερμοκρασία, T	Θερμική ισορροπία
1	Εσωτερική Ενέργεια, U	Αρχή διατήρησης της ενέργειας

Οι Νόμοι της ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Νόμος	Εισαγόμενη παράμετρος	Σημασία
0	Θερμοκρασία, T	Θερμική ισορροπία
1	Εσωτερική Ενέργεια, U	Αρχή διατήρησης της ενέργειας
2	Εντροπία, S	Κριτήριο αυθορμήτων μεταβολών
3		Όριο εντροπίας για $T \rightarrow 0$

Ορισμοί και βασικές έννοιες

Σύστημα: *αυθαίρετο* αλλά *ορισμένο* τμήμα του Σύμπαντος.
Αντικείμενο μελέτης της Θερμοδυναμικής

Ορισμοί και βασικές έννοιες

Σύστημα: *αυθαίρετο* αλλά *ορισμένο* τμήμα του Σύμπαντος.
Αντικείμενο μελέτης της Θερμοδυναμικής

Περιβάλλον: Έχοντας ορίσει το Σύστημα, με τον όρο «περιβάλλον» θα χαρακτηρίσουμε το «υπόλοιπο σύμπαν»

Σύμπαν: Σύστημα + Περιβάλλον

Ορισμοί και βασικές έννοιες

Σύστημα: *αυθαίρετο* αλλά *ορισμένο* τμήμα του Σύμπαντος.
Αντικείμενο μελέτης της Θερμοδυναμικής

Περιβάλλον: Έχοντας ορίσει το Σύστημα, με τον όρο «περιβάλλον» θα χαρακτηρίσουμε το «υπόλοιπο σύμπαν»

Σύμπαν: Σύστημα + Περιβάλλον

Τοιχώματα: Τα σύνορα (υπό μορφή επιφάνειας) που καθορίζουν τα *όρια* του Συστήματος. Περίβλημα του Συστήματος

Περιβάλλον → Η έννοια της **Δεξαμενής Θερμότητας**

Στην πράξη, **πολύ σπάνια θεωρούμε απεριόριστα τα όρια της έκτασης του περιβάλλοντος**.
Αντίθετα, επιλέγεται ως «περιβάλλον», ένας χώρος με επαρκώς μεγάλη θερμοχωρητικότητα (να πληροί της προϋποθέσεις μιας «**Δεξαμενής Θερμότητας**»)

Περιβάλλον → Η έννοια της **Δεξαμενής Θερμότητας**

Στην πράξη, **πολύ σπάνια θεωρούμε απεριόριστα τα όρια της έκτασης του περιβάλλοντος**.
Αντίθετα, επιλέγεται ως «περιβάλλον», ένας χώρος με επαρκώς μεγάλη θερμοχωρητικότητα (να πληροί της προϋποθέσεις μιας «**Δεξαμενής Θερμότητας**»)

Πρόσδοση ή αφαίρεση θερμότητας
δεν προκαλεί αλλαγή στη θερμοκρασία*
της Δεξαμενής Θερμότητας

***θερμοκρασία: «έκταση κατά την οποία κάτι είναι ζεστό»**

Περιβάλλον → Η έννοια της **Δεξαμενής Θερμότητας**

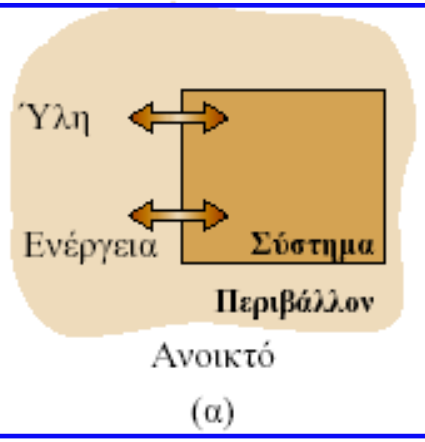
Στην πράξη, **πολύ σπάνια θεωρούμε απεριόριστα τα όρια της έκτασης του περιβάλλοντος**.
Αντίθετα, επιλέγεται ως «περιβάλλον», ένας χώρος με επαρκώς μεγάλη θερμοχωρητικότητα (να πληροί της προϋποθέσεις μιας «**Δεξαμενής Θερμότητας**»)

Πρόσδοση ή αφαίρεση θερμότητας
δεν προκαλεί αλλαγή στη θερμοκρασία*
της Δεξαμενής Θερμότητας

π.χ. εάν πετάξετε ένα αναμμένο κάρβουνο μέσα στη θάλασσα δεν θα προκαλέσετε αλλαγή στη θερμοκρασία της

***θερμοκρασία: «έκταση κατά την οποία κάτι είναι ζεστό»**

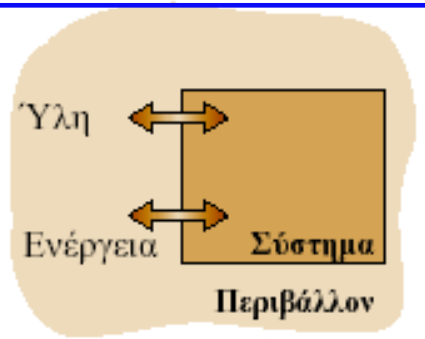
Είδη Συστημάτων



Ανοικτό Σύστημα

- Ελεύθερη ανταλλαγή ύλης και ενέργειας με το περιβάλλον

Είδη Συστημάτων

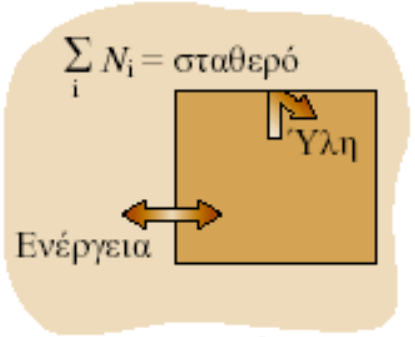


Ανοικτό

(α)

Ανοικτό Σύστημα

- Ελεύθερη ανταλλαγή ύλης και ενέργειας με το περιβάλλον



Κλειστό

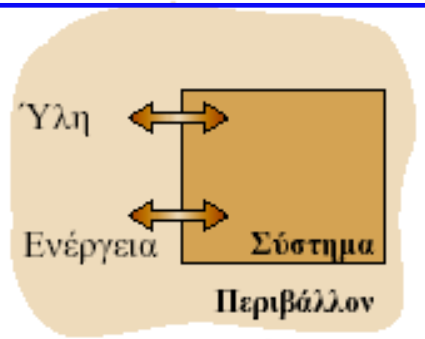
(β)

Κλειστό Σύστημα

- Ελεύθερη ανταλλαγή ενέργειας με το περιβάλλον
- Η ύλη (συστατικά) δεν μπορούν να εισαχθούν στο Σύστημα ή να εξαχθούν από αυτό

$$\sum_i n_i = \sigma\tau\alpha\theta. \qquad n_i\text{:αριθμός moles ουσίας } i$$

Είδη Συστημάτων

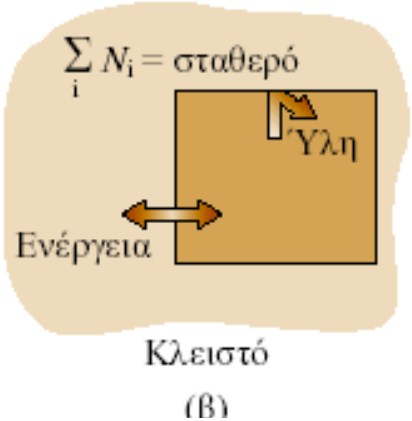


Ανοικτό

(α)

Ανοικτό Σύστημα

- Ελεύθερη ανταλλαγή ύλης και ενέργειας με το περιβάλλον



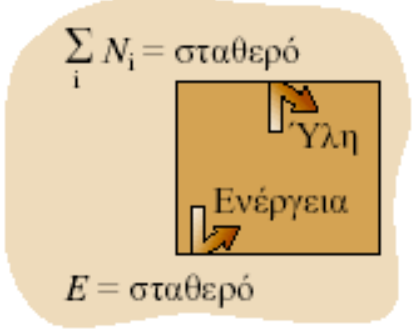
Κλειστό

(β)

Κλειστό Σύστημα

- Ελεύθερη ανταλλαγή ενέργειας με το περιβάλλον
- Η ύλη (συστατικά) δεν μπορούν να εισαχθούν στο Σύστημα ή να εξαχθούν από αυτό

$$\sum_i n_i = \sigma\tau\alpha\theta. \qquad n_i\text{:αριθμός moles ουσίας } i$$



Απομονωμένο

(γ)

Απομονωμένο Σύστημα

απομονωμένο

- Καμμία αλληλεπίδραση με το περιβάλλον

$$\sum_i n_i = \sigma\tau\alpha\theta. \qquad n_i\text{:αριθμός moles ουσίας } i$$

$$E = \sigma\tau\alpha\theta.$$

Θερμοδυναμικές μεταβλητές

Η θερμοδυναμική ασχολείται με τις μακροσκοπικές παραμέτρους του υπό μελέτη συστήματος.
Αυτές ταξινομούνται σε 2 κατηγορίες

Θερμοδυναμικές μεταβλητές

Η θερμοδυναμική ασχολείται με τις μακροσκοπικές παραμέτρους του υπό μελέτη συστήματος. Αυτές ταξινομούνται σε 2 κατηγορίες

- **Εκτατικές (extensive) Ιδιότητες, E_i**
  είναι παράμετροι που χαρακτηρίζουν το σύστημα και που η τιμή τους **εξαρτάται από το μέγεθος** του συστήματος.
  Π.χ. Όγκος (V) , μάζα (m), αριθμός των γραμμομορίων των συστατικών ουσιών (n_i) , κλπ

$$E = \sum_{i=1}^{\kappa} E_i$$

- E: Ολική ιδιότητα συστήματος
- E_i: Τιμή της ιδιότητας στο i τμήμα του συστήματος

Θερμοδυναμικές μεταβλητές

Η θερμοδυναμική ασχολείται με τις μακροσκοπικές παραμέτρους του υπό μελέτη συστήματος.
Αυτές ταξινομούνται σε 2 κατηγορίες

- **Εκτατικές (extensive) Ιδιότητες, E_i**
  είναι παράμετροι που χαρακτηρίζουν το σύστημα και που η τιμή τους **εξαρτάται από το μέγεθος** του συστήματος.
  Π.χ. Όγκος (V) , μάζα (m), αριθμός των γραμμομορίων των συστατικών ουσιών (n_i) , κλπ

$$E = \sum_{i=1}^{\kappa} E_i$$

E: Ολική ιδιότητα συστήματος

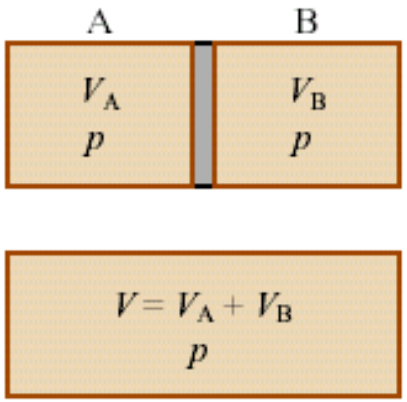
E_i: Τιμή της ιδιότητας στο i τμήμα του συστήματος

- **Εντατικές (intensive) Ιδιότητες, I_i**
  είναι παράμετροι που χαρακτηρίζουν το σύστημα και που η τιμή τους **είναι ανεξάρτητη από το μέγεθος** του συστήματος.
  Οι τιμές τους καθορίζονται σε κάθε σημείο του συστήματος.
  Π.χ. Πίεση (p) , πυκνότητα (ρ), επιφανειακή τάση (γ), κλπ

Θερμοδυναμικές μεταβλητές

Οι εκτατικές ιδιότητες έχουν προσθετικό χαρακτήρα, σε αντίθεση με τις εντατικές ιδιότητες

Παράδειγμα:



Το σύστημα είναι αρχικά χωρισμένο σε δύο τμήματα Α και Β, όγκων V_A και V_B μέσω ενός εσωτερικού τοιχώματος. Η πίεση, p, έχει την ίδια τιμή στα δύο τμήματα.

Μετά την αφαίρεση του τοιχώματος →
ο όγκος του όλου συστήματος που είναι **εκτατική ιδιότητα** είναι $V = V_A + V_B$

Αντίθετα, η συνολική πίεση που είναι **εντατική ιδιότητα** παραμένει p.

ΕΚΤΑΤΙΚΕΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ/ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ – ΟΜΟΓΕΝΕΙΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙΣ 1ΟΥ ΒΑΘΜΟΥ

είναι Ομογενείς συναρτήσεις 1ου βαθμού

Εάν η συνάρτηση $f(x, y, z)$ είναι ομογενής βαθμού n → $f(\lambda x, \lambda y, \lambda z) = \lambda^n f(x, y, z)$

Η πρώτη παράγωγος της $f(x, y, z)$ είναι ομογενής βαθμού $n - 1$

$f(x,y)$: ομογενής βαθμού n

$$f(\lambda x,\lambda y)=\lambda^n f(x,y) \Rightarrow f(x,y)=\frac{1}{\lambda^n}\cdot f(\lambda x,\lambda y)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial f(x,y)}{\partial x}=\frac{1}{\lambda^n}\cdot\frac{\partial f(\lambda x,\lambda y)}{\partial x} \Rightarrow \frac{\partial f(x,y)}{\partial x}=\frac{1}{\lambda^{n-1}}\cdot\frac{\partial f(\lambda x,\lambda y)}{\partial(\lambda x)}$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\partial f(\lambda x,\lambda y)}{\partial(\lambda x)}=\lambda^{n-1}\cdot\frac{\partial f(x,y)}{\partial x}}$$

ΕΚΤΑΤΙΚΕΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ/ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ – ΟΜΟΓΕΝΕΙΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙΣ 1ΟΥ ΒΑΘΜΟΥ

Ομογενείς συναρτήσεις 1ου βαθμού

Εάν η συνάρτηση $f(x,y,z)$ είναι ομογενής βαθμού n ⟹ $f(\lambda x,\lambda y,\lambda z)=\lambda^n f(x,y,z)$

Η πρώτη παράγωγος της $f(x,y,z)$ είναι ομογενής βαθμού $n-1$

Απόδειξη: $f(\lambda x,\lambda y)=\lambda^n f(x,y) \Rightarrow f(x,y)=\frac{1}{\lambda^n} f(\lambda x,\lambda y)$

ΕΚΤΑΤΙΚΕΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ/ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ – ΟΜΟΓΕΝΕΙΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙΣ 1ΟΥ ΒΑΘΜΟΥ

Ομογενείς συναρτήσεις 1ου βαθμού

Εάν η συνάρτηση $f(x,y,z)$ είναι ομογενής βαθμού n $\Rightarrow$ $f(\lambda x,\lambda y,\lambda z)=\lambda^n f(x,y,z)$

Η πρώτη παράγωγος της $f(x,y,z)$ είναι ομογενής βαθμού $n-1$

Απόδειξη: $f(\lambda x,\lambda y)=\lambda^n f(x,y) \Rightarrow f(x,y)=\frac{1}{\lambda^n} f(\lambda x,\lambda y)$

$$\frac{\partial f(x,y)}{\partial x}=\frac{1}{\lambda^n}\frac{\partial f(\lambda x,\lambda y)}{\partial x} \Rightarrow \frac{\partial f(x,y)}{\partial x}=\frac{1}{\lambda^{n-1}}\frac{\partial f(\lambda x,\lambda y)}{\partial(\lambda x)} \Rightarrow \frac{\partial f(\lambda x,\lambda y)}{\partial(\lambda x)}=\lambda^{n-1}\frac{\partial f(x,y)}{\partial x}$$

Εάν: $f(x, y, z)$ είναι μια εκτατική θερμοδυναμική παράμετρος, θα είναι ομογενής βαθμού n = 1

$$f(3x, 3y, 3z) = 3^1 f(x, y, z) = 3f(x, y, z)$$

Εάν: $f(x,y,z)$ είναι μια εκτατική θερμοδυναμική παράμετρος, θα είναι ομογενής βαθμού n = 1

$$f(3x,3y,3z) = 3^1 f(x,y,z) = 3f(x,y,z)$$

Οι πρώτες παράγωγοι των εκτατικών παραμέτρων είναι : ομογενείς συναρτήσεις βαθμού: 1 – 1 = 0

- Ομογενής βαθμού n = 0 $f'(\lambda x,\lambda y,\lambda z) = \lambda^0 f'(x,y,z) = f'(x,y,z)$

Δεν εξαρτάται από το μέγεθος του Συστήματος

Άρα , η πρώτη παράγωγος κάποιας εκτατικής παραμέτρου είναι εντατική παράμετρος

Κατάσταση του συστήματος

Το σύνολο των εκτατικών και εντατικών παραμέτρων/ιδιοτήτων του συστήματος καθορίζουν την ***κατάσταση του συστήματος***

Κατάσταση του συστήματος

Το σύνολο των εκτατικών και εντατικών παραμέτρων/ιδιοτήτων του συστήματος καθορίζουν την ***κατάσταση του συστήματος***

Κατάσταση ισορροπίας

Παραδοχή: Για κάθε απομονωμένο σύστημα με καθορισμένες εκτατικές ιδιότητες/παραμέτρους υπάρχει ένας πεπερασμένος χρόνος μετά την παρέλευση του οποίου **όλες** οι ιδιότητες του συστήματος αποκτούν μια σταθερή τιμή.
Η κατάσταση του συστήματος τότε ορίζεται ως ***κατάσταση ισορροπίας***.

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΙΔΙΟΤΗΤΑ(*)

Παρατηρήσιμη παράμετρος του Συστήματος,
εκτατική ιδιότητα, μονότιμη συνάρτηση
των εκτατικών ιδιοτήτων

Για συγκεκριμένα σετ τιμών των εκτατικών παραμέτρων παίρνει *μία και μόνο μία τιμή* που είναι ανεξάρτητη της προϊστορίας του συστήματος

(*) όπως θα δούμε οι σημαντικότερες από τις ιδιότητες αυτές είναι η *εσωτερική ενέργεια (U)*, η *εντροπία (S)*, η *ενθαλπία (H)* και η *ελεύθερη ενέργεια Gibbs (G)*

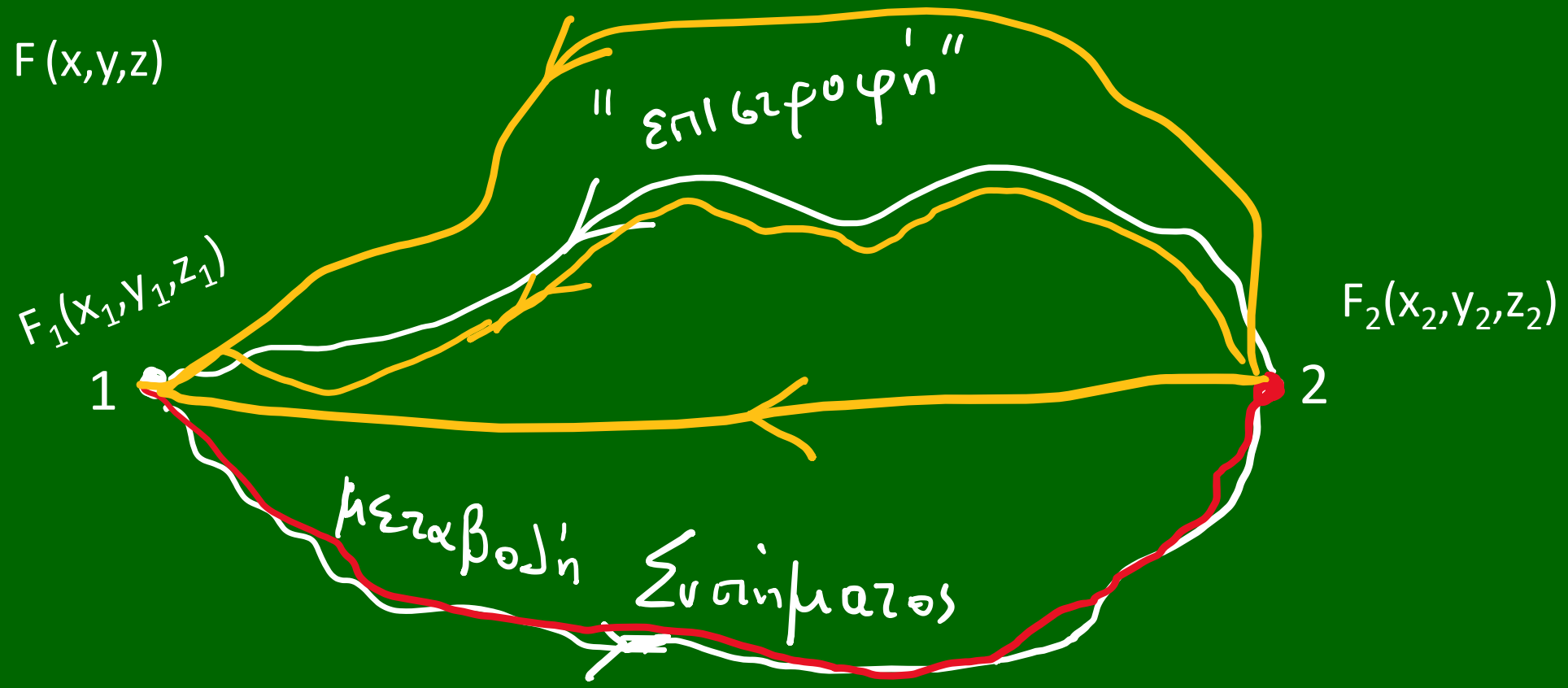
ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΙΔΙΟΤΗΤΑ

Παρατηρήσιμη παράμετρος του Συστήματος, εκτατική ιδιότητα, μονότιμη συνάρτηση των εκτατικών ιδιοτήτων

Για συγκεκριμένα σετ τιμών των εκτατικών παραμέτρων παίρνει *μία και μόνο μία τιμή* που είναι ανεξάρτητη της προϊστορίας του συστήματος

Εάν πχ η $F(x, y, z, k)$ προσδιορίζεται πλήρως από τις μεταβλητές x, y, z και k,
τότε για ένα συγκεκριμένο σετ ιδιοτιμών x_1, y_1, z_1, k_1, η συνάρτηση παίρνει (έστω) μια **τιμή F_1**

Ως συνέπεια μεταβολών που υφίσταται το Σύστημα, οι x, y, z, k υφίστανται μεταβολές και παίρνουν διάφορες τρέχουσες τιμές. Σύμφωνα με την ανωτέρω αρχή, εάν οι x, y, z, k επανέλθουν στο σετ ιδιοτιμών x_1, y_1, z_1, k_1, η συνάρτηση θα επανέλθει στην **τιμή F_1**



Όταν οι μεταβλητές x,y,z επανέλθουν στις ιδιοτιμές x_1, y_1, z_1, η συνάρτηση επιστρέφει στην τιμή F_1

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΙΔΙΟΤΗΤΑ

Μια Κορυφαίας Σημασίας Εφαρμογή:

Έστω μια θερμοδυναμική ιδιότητα: $X = f(E_i)$, $X = f(E_1, E_2, ..)$

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΙΔΙΟΤΗΤΑ

Μια Κορυφαίας Σημασίας Εφαρμογή:

Έστω μια θερμοδυναμική ιδιότητα: $X = f(E_i)$, $X = f(E_1, E_2, ..)$

Σύμφωνα με τα παραπάνω, η μεταβολή της, Δ*X*, όταν το Σύστημα μεταβαίνει από μια αρχική κατάσταση Α σε μία τελική κατάσταση Β, εξαρτάται μόνο από την ταυτότητα της **αρχικής** και της **τελικής κατάστασης.**
Επομένως, από μαθηματική άποψη, οι θερμοδυναμικές συναρτήσεις είναι **συναρτήσεις καταστάσεως.**
Τα διαφορικά των συναρτήσεων αυτών λέγονται **τέλεια** (perfect) ή **πλήρη** (complete)
και έτσι **το ολοκλήρωμα:**

$$\int_A^B \mathrm{d}X = X_B - X_A \Rightarrow \Delta X = X_B - X_A$$

δεν εξαρτάται από τη διαδρομή $A \rightarrow B$
αλλά από τις τιμές της X στις καταστάσεις *A* και *B*

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΙΔΙΟΤΗΤΑ

Τέλειο/πλήρες διαφορικό

Είδαμε ότι το διαφορικό μιας θερμοδυναμικής συνάρτησης:

$X = f(E_1, E_2, ..)$, dX, είναι **τέλειο** ή **πλήρες**

Αναπτύσσεται σε συνεισφορές που προσδιορίζονται από τις μερικές παραγώγους της X ως προς τις E_i

$$dX = \sum_{i=1}^{k} \left(\frac{\partial X}{\partial E_i}\right)_{k \neq i} dE_i$$

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΙΔΙΟΤΗΤΑ

Τέλειο/πλήρες διαφορικό

Είδαμε ότι το διαφορικό μιας θερμοδυναμικής συνάρτησης:

$X = f(E_1, E_2, ..)$, dX, είναι τέλειο ή πλήρες

Αναπτύσσεται σε συνεισφορές που προσδιορίζονται από τις μερικές παραγώγους της X ως προς τις E_i

$$dX = \sum_{i=1}^{k} \left(\frac{\partial X}{\partial E_i}\right)_{k \neq i} dE_i$$

Πχ : $X = X(E_1, E_2, E_3)$

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial E_1}\right)_{E_2,E_3} dE_1 + \left(\frac{\partial X}{\partial E_2}\right)_{E_1,E_3} dE_2 + \left(\frac{\partial X}{\partial E_3}\right)_{E_1,E_2} dE_3$$

Τέλειο/πλήρες διαφορικό

Είδαμε ότι το διαφορικό μιας θερμοδυναμικής συνάρτησης:

$X = f(E_1, E_2, ..)$, dX, είναι τέλειο ή πλήρες

Αναπτύσσεται σε συνεισφορές που προσδιορίζονται από τις μερικές παραγώγους της X ως προς τις E_i

$$dX = \sum_{i=1}^{k} \left(\frac{\partial X}{\partial E_i}\right)_{k \neq i} dE_i$$

Πχ : $X = X(E_1, E_2, E_3)$

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial E_1}\right)_{E_2,E_3} dE_1 + \left(\frac{\partial X}{\partial E_2}\right)_{E_1,E_3} dE_2 + \left(\frac{\partial X}{\partial E_3}\right)_{E_1,E_2} dE_3$$

Συνεισφορά της διαταραχής της καθεμιάς μεταβλητής, E_i, στην ολική διαταραχή της τιμής της X, dX

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΙΔΙΟΤΗΤΑ

Ομογενής συνάρτηση 1ου βαθμού

Κάθε ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΙΔΙΟΤΗΤΑ, ως εκτατική παράμετρος, είναι ομογενής συνάρτηση 1ου βαθμού

Πχ , έστω η θερμοδυναμική συνάρτηση: $X = X(E_1, E_2, E_3)$

$$X(\lambda E_1, \lambda E_2, \lambda E_3) = \lambda X$$

Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν παραπάνω:
Οι πρώτες παράγωγοι των θερμοδυναμικών συναρτήσεων είναι εντατικές παράμετροι