Επικαιροποίηση: 01.10.2026

ΧΗΜΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

ΟΡΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ

ΜΕΡΟΣ Β

2η Διάλεξη: Τετάρτη 30.09, 11.15 – 13.00
3η Διάλεξη: Πέμπτη 01.10, 11.15 – 13.00

Έστω $X(E_1, E_2, E_3)$ μια θερμοδυναμική ιδιότητα

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

$$X = X(E, V, n_1, n_2, \ldots, n_k)$$

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial E}\right)_{V,n_i} \cdot dE + \left(\frac{\partial X}{\partial V}\right)_{E,n_i} dV + \sum_{i=1}^{k} \left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{E,V,n_{j\neq i}} dn_i$$

Ο ΜΗΔΕΝΙΚΟΣ ΝΟΜΟΣ της ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ.
Η ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ

Είδη Τοιχωμάτων

Α) Διαθερμικά
Β) Αδιαβατικά

Δεν επιτρέπουν ανταλλαγή ύλης

Ο ΜΗΔΕΝΙΚΟΣ ΝΟΜΟΣ της ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ. Η ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ

Είδη Τοιχωμάτων

Α) Διαθερμικά
Β) Αδιαβατικά

Δεν επιτρέπουν ανταλλαγή ύλης

- **Διαθερμικά τοιχώματα**:

όταν δύο Συστήματα έρχονται σε επαφή μέσω **διαθερμικού** τοιχώματος επιτρέπονται αλλαγές στις καταστάσεις τους με απορρόφηση ή έκλυση εκείνης της μορφής ενέργειας που θα ονομάσουμε **θερμότητα**.

- **Αδιαβατικά τοιχώματα** :

Τα αδιαβατικά τοιχώματα δεν επιτρέπουν εξωτερικές επιδράσεις στις καταστάσεις ενός συστήματος. Για παράδειγμα, **δεν επιτρέπουν** την απορρόφηση ή την έκλυση θερμότητας.

Ο ΜΗΔΕΝΙΚΟΣ ΝΟΜΟΣ της ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ.
Η ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ
Θερμική ισορροπία

Όταν δύο (ή περισσότερα) συστήματα έρθουν σε επαφή μέσω διαθερμικών τοιχωμάτων,

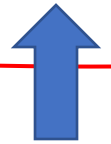
τότε μεταβάλλονται οι καταστάσεις τους
και μετά *την παρέλευση πεπερασμένου χρόνου* δημιουργούνται νέες καταστάσεις ισορροπίας, που δε μεταβάλλονται πιά.

Ο ΜΗΔΕΝΙΚΟΣ ΝΟΜΟΣ της ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ.
Η ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ
Θερμική ισορροπία

Όταν δύο (ή περισσότερα) συστήματα έρθουν σε επαφή μέσω διαθερμικών τοιχωμάτων,

τότε μεταβάλλονται οι καταστάσεις τους
και μετά *την παρέλευση πεπερασμένου χρόνου* δημιουργούνται νέες καταστάσεις ισορροπίας, που δε μεταβάλλονται πιά.

Θα λέμε τότε ότι τα συστήματα βρίσκονται σε ***θερμική ισορροπία***.



Τα Συστήματα που είναι σε Θερμική Ισορροπία
χαρακτηρίζονται από την ίδια **θερμοκρασία**

Ο ΜΗΔΕΝΙΚΟΣ ΝΟΜΟΣ της ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ.
Η ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ

ΜΗΔΕΝΙΚΟΣ ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Εάν Σύστημα Α είναι σε θερμική ισορροπία με σύστημα C **και**

Σύστημα Β είναι σε θερμική ισορροπία με το Σύστημα C

τότε

το Σύστημα Α είναι σε θερμική ισορροπία με Σύστημα Β

Ο ΜΗΔΕΝΙΚΟΣ ΝΟΜΟΣ της ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ.
Η ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ

ΜΗΔΕΝΙΚΟΣ ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Εάν Σύστημα Α είναι σε θερμική ισορροπία με σύστημα C **και**
Σύστημα Β είναι σε θερμική ισορροπία με το Σύστημα C

τότε

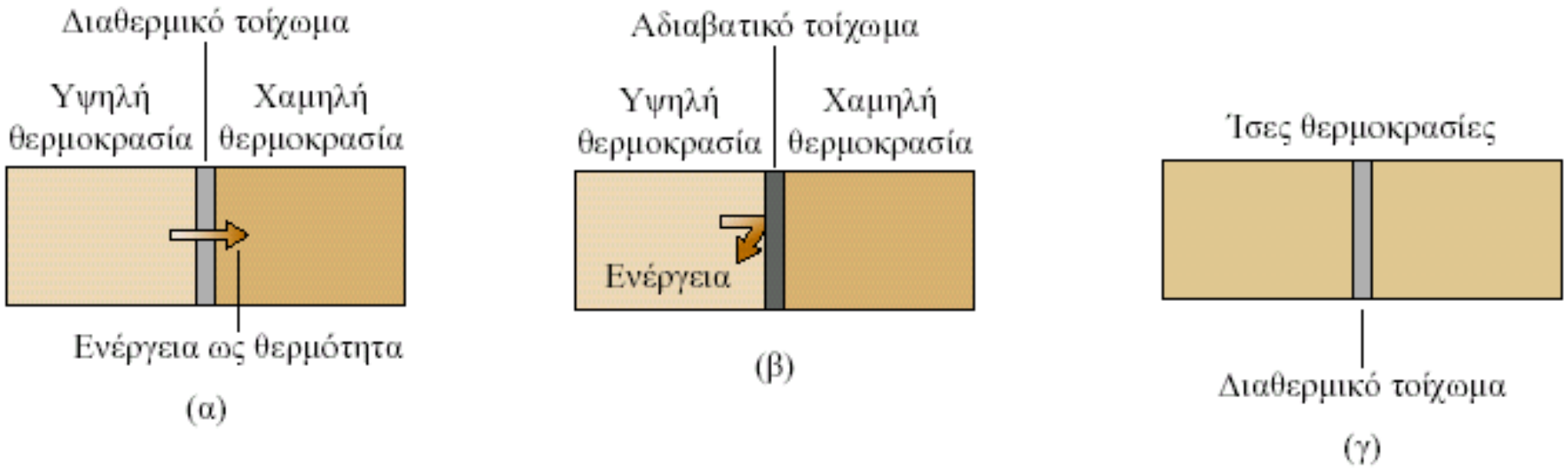
το Σύστημα Α είναι σε θερμική ισορροπία με Σύστημα Β

Οι καταστάσεις των συστημάτων αυτών χαρακτηρίζονται από μια κοινή ιδιότητα που λέγεται **θερμοκρασία**

Όπως θα δούμε, η θερμοκρασία είναι η ιδιότητα που (μεταξύ άλλων) καθορίζει την κατεύθυνση κατά την οποία μεταφέρεται η *ενέργεια*

Ο ΜΗΔΕΝΙΚΟΣ ΝΟΜΟΣ της ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ.
Η ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ

Εάν **δεν** έχουμε <u>θερμική ισορροπία</u> τότε θα ρέει ενέργεια από την περιοχή υψηλής θερμοκρασίας προς την περιοχή χαμηλής θερμοκρασίας



ΕΡΓΟ.
ΟΡΙΣΜΟΣ και ΣΥΜΒΑΣΗ για το ΠΡΟΣΗΜΟ του ΕΡΓΟΥ

ΕΡΓΟ, w

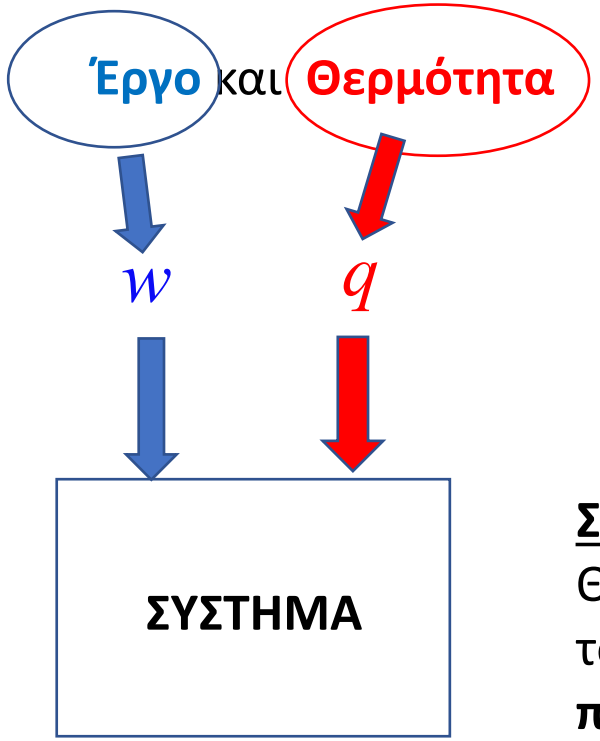
Κίνηση ενάντια σε αντιτιθέμενη δύναμη

Όταν θέλουμε να μετρήσουμε το έργο, *w*, χρησιμοποιούμε τον ορισμό:

έργο = (αντιτιθέμενη δύναμη x μετατόπιση)

Έργο μπορεί να γίνει **σε** ένα Σύστημα **από** το Περιβάλλον του
ή μπορεί να γίνει **από** ένα Σύστημα **στο** Περιβάλλον του

ΕΡΓΟ.
ΟΡΙΣΜΟΣ και ΣΥΜΒΑΣΗ για το ΠΡΟΣΗΜΟ του ΕΡΓΟΥ

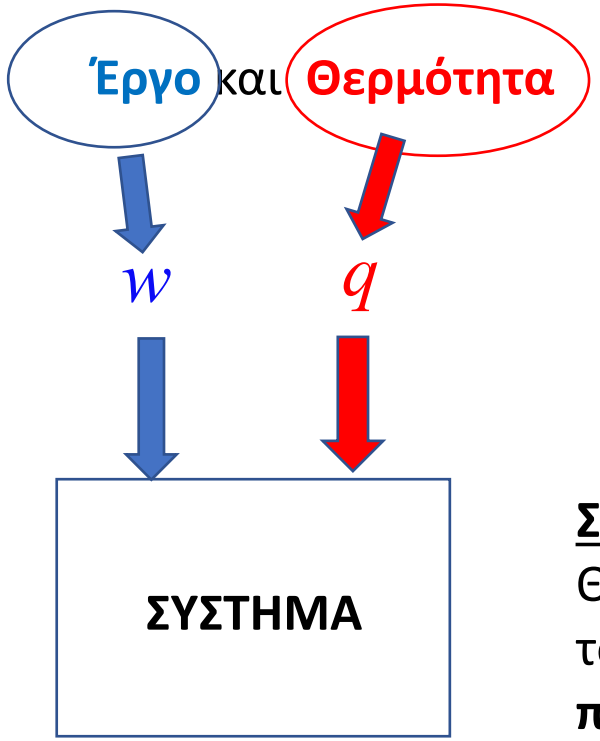


<u>Σύμβαση Προσήμου</u>:
Θετικά είναι :
το έργο και η θερμότητα
που παίρνει το Σύστημα

Δηλ.: w είναι το «έργο από το περιβάλλον προς το σύστημα» και

q είναι η «θερμότητα από το περιβάλλον προς το σύστημα»

ΕΡΓΟ.
ΟΡΙΣΜΟΣ και ΣΥΜΒΑΣΗ για το ΠΡΟΣΗΜΟ του ΕΡΓΟΥ



<u>Σύμβαση Προσήμου</u>:
Θετικά είναι :
το έργο και η θερμότητα
που παίρνει το Σύστημα

Δηλ.: w είναι το «έργο από το περιβάλλον προς το σύστημα» και

q είναι η «θερμότητα από το περιβάλλον προς το σύστημα»

$q_\pi = -\,q$ Η θερμότητα για το Περιβάλλον είναι αντίθετη αυτής του Συστήματος

ΕΡΓΟ.
ΟΡΙΣΜΟΣ και ΣΥΜΒΑΣΗ για το ΠΡΟΣΗΜΟ του ΕΡΓΟΥ

Σύμβαση για το πρόσημο του έργου:

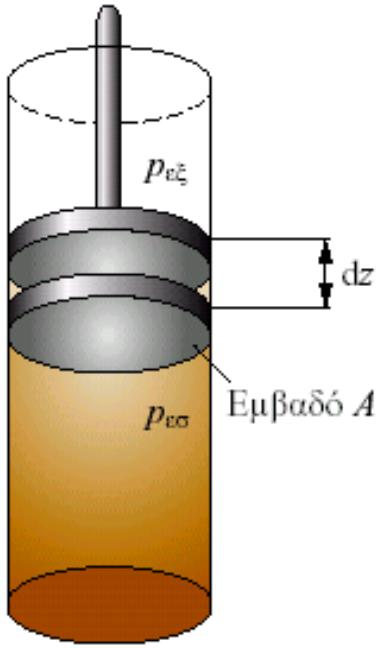
Θετικό είναι το έργο που γίνεται **από** το περιβάλλον **στο** σύστημα

Παράδειγμα: Εάν w = 3 J, έργο γίνεται **στο Σύστημα**.

Εάν w = -5 J, έργο γίνεται **από το Σύστημα.**

ΕΡΓΟ.

ΕΡΓΟ ΕΚΤΟΝΩΣΗΣ ΚΑΙ ΣΥΜΠΙΕΣΗΣ



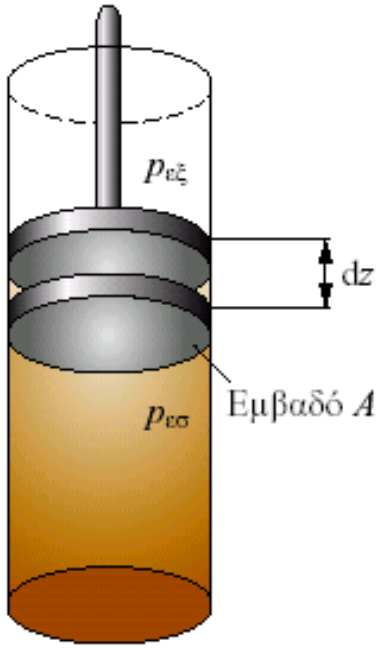
Στη θερμοδυναμική θα εξετάζουμε πολύ συχνά το έργο που γίνεται *από* ή *σε* ένα σύστημα όταν αυτό εκτονώνεται ή συμπιέζεται

Η **δύναμη** στην εξωτερική επιφάνεια του εμβόλου είναι:

$$F = p_{\varepsilon\xi} A$$

ΕΡΓΟ.

ΕΡΓΟ ΕΚΤΟΝΩΣΗΣ ΚΑΙ ΣΥΜΠΙΕΣΗΣ



Στη θερμοδυναμική θα εξετάζουμε πολύ συχνά το έργο που γίνεται *από* ή *σε* ένα σύστημα όταν αυτό εκτονώνεται ή συμπιέζεται

Η δύναμη στην εξωτερική επιφάνεια του εμβόλου είναι:

$$F = p_{\varepsilon\xi} A$$

Εξ ορισμού: Το στοιχειώδες έργο για να μετατοπιστεί το έμβολο κατά $\mathrm{d}z$ προς τα πάνω, έναντι της αντιτιθέμενης F είναι:

$$\mathrm{d}w = -F\mathrm{d}z$$

άρα $$\mathrm{d}w = -p_{\varepsilon\xi} A\mathrm{d}z = -p_{\varepsilon\xi}\mathrm{d}V$$

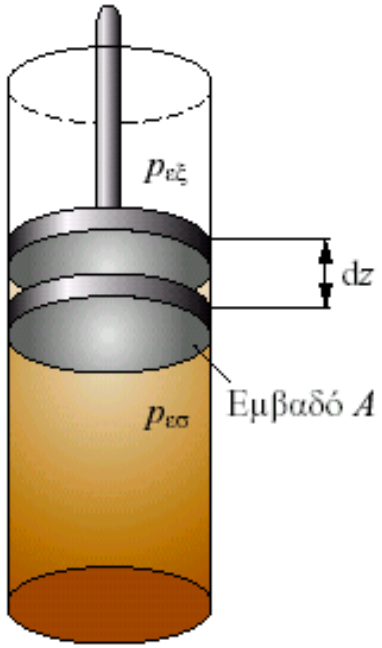
Προσοχή στο « - »
(είναι μέρος του ορισμού, ώστε να είναι συμβατός με τη σύμβαση Προσήμου)

όπου $\mathrm{d}V$ είναι η μεταβολή του όγκου

$$\mathrm{d}w = -p_{\varepsilon\xi}\mathrm{d}V$$

ΕΡΓΟ.

ΕΡΓΟ ΕΚΤΟΝΩΣΗΣ ΚΑΙ ΣΥΜΠΙΕΣΗΣ



Στοιχειώδες έργο πίεσης/όγκου, $w_{p,V}$ ⇒ $\mathrm{d}w = -p_{\varepsilon\xi}\mathrm{d}V$

Στοιχειώδες έργο συμπίεσης/εκτόνωσης:

- εκτόνωση, $\mathrm{d}V > 0 \Rightarrow \mathrm{d}w < 0$. Έργο γίνεται <u>από</u> το σύστημα(κάποιο βάρος μπορεί να ανυψώνεται στο περιβάλλον)
- συμπίεση, $\mathrm{d}V < 0 \Rightarrow \mathrm{d}w > 0$. Έργο γίνεται <u>στο</u> σύστημα(κάποιο βάρος μπορεί να χάνει ύψος στο περιβάλλον)

ΕΡΓΟ.

ΕΡΓΟ ΕΚΤΟΝΩΣΗΣ ΚΑΙ ΣΥΜΠΙΕΣΗΣ

Στοιχειώδες έργο πίεσης-όγκου(p,V)

$$\mathrm{d}w = -p_{\varepsilon\xi}\mathrm{d}V \qquad (1)$$

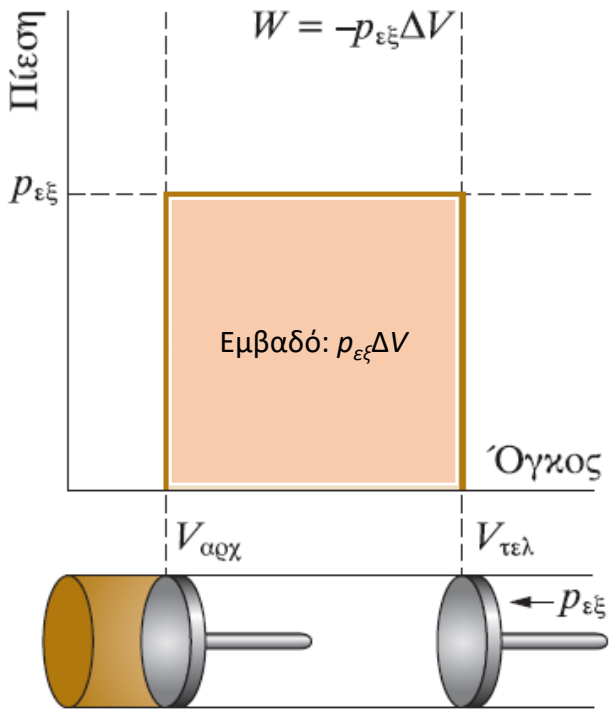
Το «μείον» είναι μέρος του ορισμού, ώστε ο ορισμός να είναι συμβατός με τη Σύμβαση του προσήμου

$$w = -\int p_{\varepsilon\xi}\mathrm{d}V \qquad (2)$$

ΕΡΓΟ.

ΕΡΓΟ ΕΚΤΟΝΩΣΗΣ ΚΑΙ ΣΥΜΠΙΕΣΗΣ

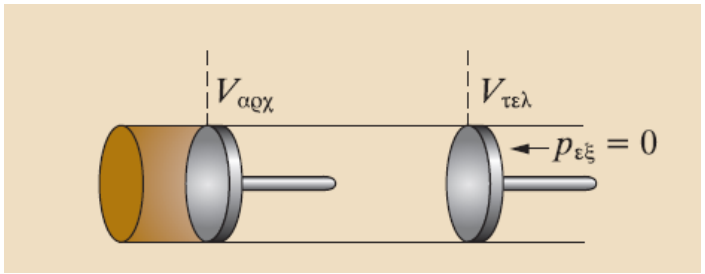
Δύο ενδιαφέρουσες περιπτώσεις



1. Έργο εκτόνωσης/συμπίεσης έναντι σταθερής εξωτερικής πίεσης

(2) : $$w = -\int_{V_{\alpha\rho\chi}}^{V_{\tau\varepsilon\lambda}} p_{\varepsilon\xi}\,\mathrm{d}V = -p_{\varepsilon\xi}\Delta V$$

Το έργο που γίνεται από ένα αέριο, όταν αυτό εκτονώνεται έναντι σταθερής εξωτερικής πίεσης, $p_{\varepsilon\xi}$, ισούται κατά απόλυτη τιμή με το εμβαδό του ορθογωνίου σε πεδίο $(p,\ V)$



2. Έργο εκτόνωσης στο κενό

(2) : $$w = -\int_{V_{\alpha\rho\chi}}^{V_{\tau\varepsilon\lambda}} p_{\varepsilon\xi}\,\mathrm{d}V = 0$$

Το έργο Της εκτόνωσης στο κενό είναι μηδέν, διότι $p_{\varepsilon\xi} = 0$)

Μονάδα έργου: (SI) 1 J (Joule)

"$W = F \cdot \ell$"

$m \cdot \gamma \rightarrow 1\,N = 1\,kg \cdot m \cdot s^{-2}$

$1\,J\,[=]\,1\,N \cdot m$ $\Big\}\rightarrow$ m, s, kg

$1\,J\,[=]\,1\,kg\,m^2 s^{-2}$

$E_k = \frac{1}{2} m v^2 \Rightarrow 1\,J = 1\,kg \cdot m^2 s^{-2}$

$\rightarrow W = -\int P_{\epsilon\xi} dV \overset{P_{\epsilon\xi}=ct}{=} -P_{\epsilon\xi}\Delta V$ $\quad 1\,J = 1\,Pa \cdot m^3$

ΕΡΓΟ.

Μονάδα έργου/ενέργειας και σχέσεις με άλλες μονάδες

Η μονάδα για το έργο και την ενέργεια στο SI (Διεθνές Σύστημα) είναι το Joule, J

Η πλέον γνωστή σχέση για το έργο (από τη μηχανική) είναι : $dw = F\mathrm{d}l$ (δύναμη x μετατόπιση)

$$1\ \mathrm{J} = 1\ \mathrm{N}\cdot\mathrm{m}$$

Η μορφή της κάθε σχετικής ισχύουσας σχέσης «υπαγορεύει» την αντίστοιχη σχέση μεταξύ των μονάδων

$E = \frac{1}{2}mv^2$ (σχέση της κινητικής ενέργειας)

$$1\ \mathrm{J} = 1\ \mathrm{kg}\cdot\mathrm{m}^2\cdot\mathrm{s}^{-2}$$

$w = -\int p_{\varepsilon\xi}\mathrm{d}V$ (έργο *p,V*)

$$1\ \mathrm{J} = 1\ \mathrm{Pa}\cdot\mathrm{m}^3$$

Η ΕΝΝΟΙΑ ΤΗΣ ΑΝΤΙΣΤΡΕΠΤΟΤΗΤΑΣ ΣΤΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

Αντιστρεπτές μεταβολές

Αντιστρεπτή είναι η μεταβολή που εκτελείται με μικρές αλλαγές των εκτατικών ιδιοτήτων του Συστήματος, που θεωρείται έτσι ότι οδεύει (από την αρχική στην τελική κατάσταση) μέσα από διαδοχικές καταστάσεις ισορροπίας με το περιβάλλον. Στην πορεία αυτή, ανά πάσα στιγμή θεωρούμε ότι **οι εντατικές ιδιότητες του συστήματος είναι ίσες με τις εντατικές ιδιότητες του περιβάλλοντος**

Αντιστρεπτή μεταβολή

$$I_{i,περιβ} = I_{i,συστ}$$

πχ $p_{εξ} = p$

Έτσι, η πχ εκτόνωση ενός αερίου θα τελείται αντιστρεπτά όταν η πίεση του αερίου είναι ακριβώς αρκετή για να πραγματοποιείται αργά η εκτόνωση. Μια μικρή αντίθετη διαταραχή της εξωτερικής πίεσης μπορεί να αναστρέψει την πορεία της μεταβολής.

Εάν η διαφορά πιέσεων (εσωτερικής με εξωτερική) είναι μεγάλη, δεν είναι δυνατόν να αντιστραφεί η πορεία της μεταβολής με μια μικρή αντίθετη διαταραχή της εξωτερικής πίεσης!

Η ΕΝΝΟΙΑ ΤΗΣ ΑΝΤΙΣΤΡΕΠΤΟΤΗΤΑΣ ΣΤΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

Αντιστρεπτές μεταβολές.
Μια πρώτη εφαρμογή. Έργο αντιστρεπτής μεταβολής

Το έργο **αντιστρεπτής** εκτόνωσης/συμπίεσης ενός αερίου θα είναι:

$$w = -\int_{V_{\alpha\rho\chi}}^{V_{\tau\varepsilon\lambda}} p_{\varepsilon\xi}\,\mathrm{d}V = -\int_{V_{\alpha\rho\chi}}^{V_{\tau\varepsilon\lambda}} p\,\mathrm{d}V$$

Η πίεση, *p*, μέσα σε αυτό το ολοκλήρωμα είναι η πίεση του **αερίου** και το ολοκλήρωμα μπορεί να υπολογίζεται εάν γνωρίζουμε την καταστατική εξίσωση του αερίου!