Επικαιροποίηση: 12.10.2023

ΧΗΜΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

Ο ΠΡΩΤΟΣ ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ.
Η ΕΣΩΤΕΡΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ

3η Διάλεξη: Πέμπτη 05.10, 12.15 – 13.00
4η Διάλεξη: Τετάρτη 11.10, 11.15 – 13.00

Ο Πρώτος Νόμος (1ος Ν) και η Εσωτερική Ενέργεια

Χρήση όρων/εννοιών:

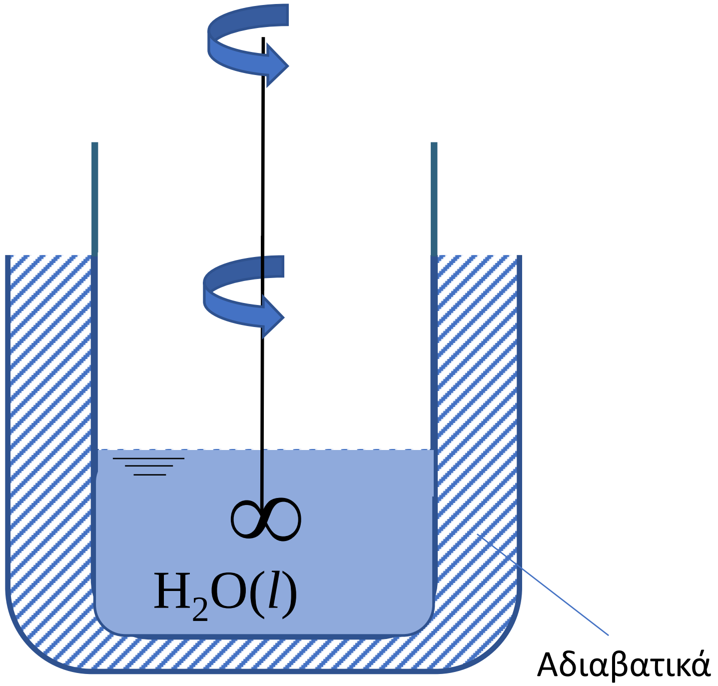
- **Έργο**
- **Κατάσταση Συστήματος**
- **Θερμοκρασία**
- **Αδιαβατικά/Διαθερμικά τοιχώματα**

1ος Νόμος (Εσωτερική Ενέργεια)

Ο Πρώτος Νόμος (1^{ος}Ν) και η Εσωτερική Ενέργεια

Πειράματα του Joule: Προσφορά της *ίδιας ποσότητας έργου* σε αδιαβατικό Σύστημα με διάφορους τρόπους

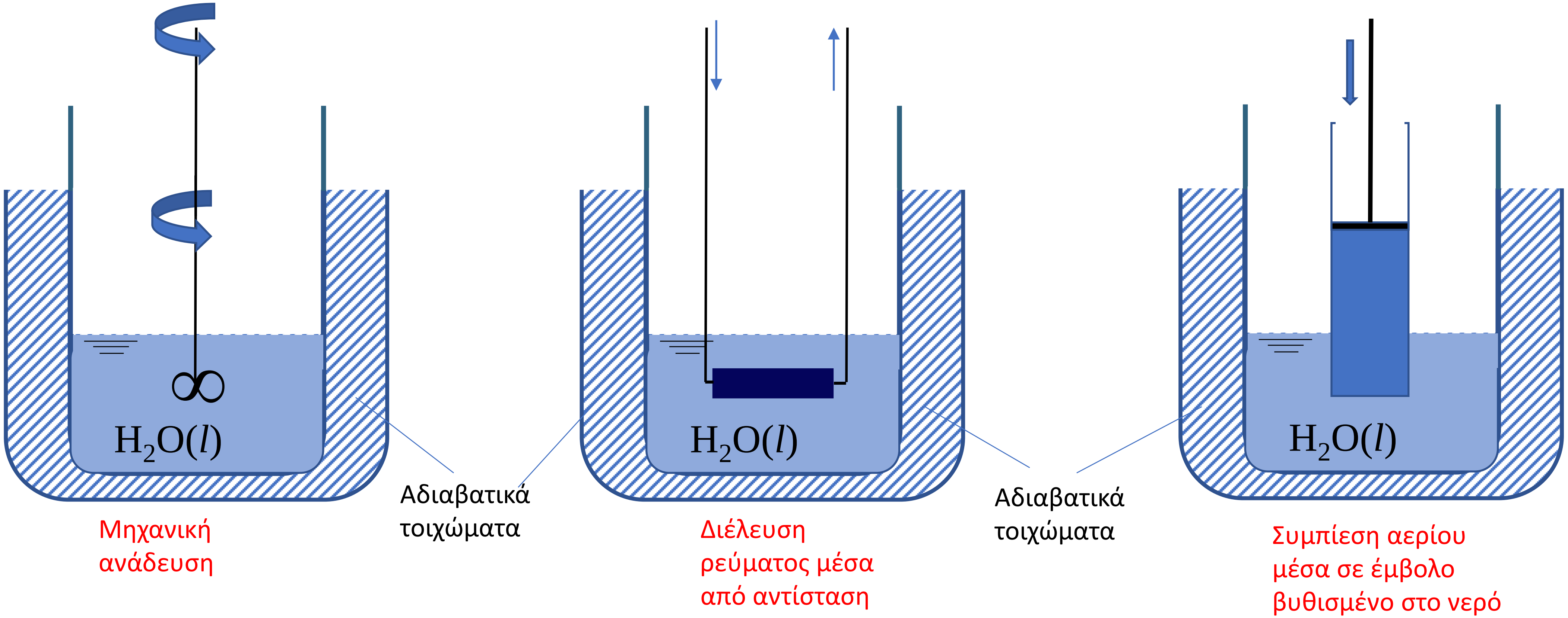
*Σύστημα: Κλειστό. Δεν λαμβάνει χώρα χημική αντίδραση



Ο Πρώτος Νόμος (1ος Ν) και η Εσωτερική Ενέργεια

Πειράματα του Joule: Προσφορά της <u>*ίδιας ποσότητας έργου*</u> σε αδιαβατικό Σύστημα* με διάφορους τρόπους

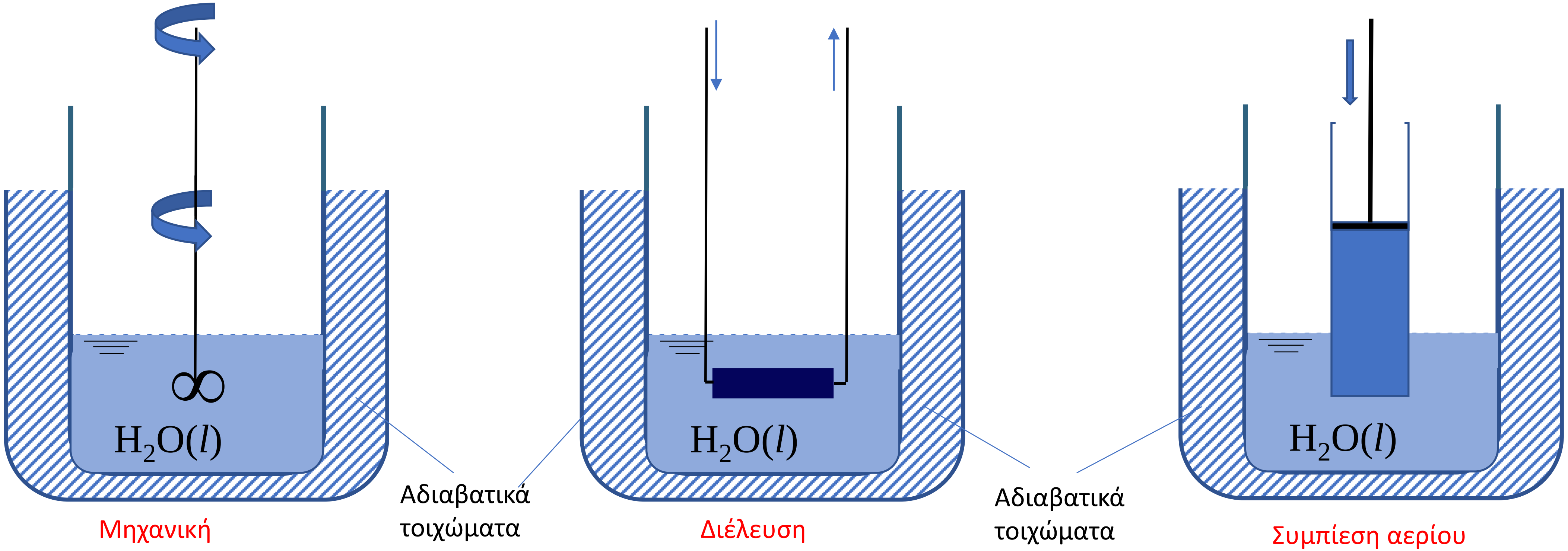
*Σύστημα: Κλειστό. Δεν λαμβάνει χώρα χημική αντίδραση



Ο Πρώτος Νόμος (1^{ος}N) και η Εσωτερική Ενέργεια

Πειράματα του Joule: Προσφορά της *<u>ίδιας ποσότητας έργου</u>* σε αδιαβατικό Σύστημα με διάφορους τρόπους

*Σύστημα: Κλειστό. Δεν λαμβάνει χώρα χημική αντίδραση



Μηχανική ανάδευση

Διέλευση ρεύματος μέσα από αντίσταση

Συμπίεση αερίου μέσα σε έμβολο βυθισμένο στο νερό

Αποτέλεσμα/Συμπέρασμα: Ανεξάρτητα από τον τρόπο που προσφέρθηκε, η συγκεκριμένη ποσότητα έργου προκαλεί την ίδια μεταβολή καταστάσεως στο Σύστημα που διαπιστώνεται από την αλλαγή στη θερμοκρασία του Συστήματος

Ο Πρώτος Νόμος ($1^{ος}$Ν) και η Εσωτερική Ενέργεια

Αρχική Διατύπωση $1^{ου}$ Νόμου

Πρώτος Νόμος. Αρχική Διατύπωση (2.1)

Η μετάβαση ενός Συστήματος που περιβάλλεται από <u>αδιαβατικά</u> τοιχώματα
από μια συγκεκριμένη αρχική κατάσταση σε μια συγκεκριμένη τελική κατάσταση,
απαιτεί την ίδια ποσότητα έργου ανεξάρτητα από τον τρόπο που γίνεται το έργο.

Ο Πρώτος Νόμος (1οςΝ) και η Εσωτερική Ενέργεια
Αρχική Διατύπωση 1ου Νόμου

Πρώτος Νόμος. Αρχική Διατύπωση (2.1)

Η μετάβαση ενός Συστήματος που περιβάλλεται από adιαβατικά τοιχώματα από μια συγκεκριμένη αρχική κατάσταση σε μια συγκεκριμένη τελική κατάσταση, απαιτεί την ίδια ποσότητα έργου ανεξάρτητα από τον τρόπο που γίνεται το έργο.

Σε μια **αδιαβατική** διεργασία, το έργο εξαρτάται μόνο από την αρχική και την τελική κατάσταση του Συστήματος (δηλαδή, το διαφορικό του –μόνο σε μια τέτοια περίπτωση– γίνεται τέλειο)

Ο Πρώτος Νόμος ($1^{ος}$Ν) και η Εσωτερική Ενέργεια

Αρχική Διατύπωση $1^{ου}$ Νόμου

Πρώτος Νόμος. Αρχική Διατύπωση (2.1)

Η μετάβαση ενός Συστήματος που περιβάλλεται από <u>αδιαβατικά</u> τοιχώματα από μια συγκεκριμένη αρχική κατάσταση σε μια συγκεκριμένη τελική κατάσταση, απαιτεί την ίδια ποσότητα έργου ανεξάρτητα από τον τρόπο που γίνεται το έργο.

Σε μια **αδιαβατική** διεργασία, το έργο εξαρτάται μόνο από την αρχική και την τελική κατάσταση του Συστήματος (δηλαδή, το διαφορικό του –<u>μόνο σε μια τέτοια περίπτωση</u>– γίνεται τέλειο)

Έστω ότι πραγματοποιούμε έργο $w_{\alpha\delta\iota\alpha\beta}$ σε ένα Σύστημα. Το ανωτέρω αξίωμα (2.1) εξασφαλίζει την ύπαρξη μιας συνάρτησης δυναμικού, U, τέτοια ώστε για μια αντιστοιχούσα μετάβαση του Συστήματος από μια κατάσταση A σε μια κατάσταση B

$$U_B - U_A = w_{\alpha\delta\iota\alpha\beta} \qquad (2.2)$$

Ο Πρώτος Νόμος ($1^{ος}$Ν) και η Εσωτερική Ενέργεια
Αρχική Διατύπωση $1^{ου}$ Νόμου

Κατά συνέπεια → Δεχόμαστε την ύπαρξη μιας *θερμοδυναμικής παραμέτρου*, U

Τη θερμοδυναμική αυτή ιδιότητα, η οποία χαρακτηρίζει πλήρως την **Κατάσταση του Συστήματος** ονομάζουμε ***εσωτερική ενέργεια***

$\Delta U = U_B - U_A = w_{\alpha\delta\iota\alpha\beta}$ (2.2) για αδιαβατική μεταβολή

Ο Πρώτος Νόμος ($1^{ος}$N) και η Εσωτερική Ενέργεια

Αρχική Διατύπωση $1^{ου}$ Νόμου

Κατά συνέπεια ➡ Δεχόμαστε την ύπαρξη μιας *θερμοδυναμικής παραμέτρου*, U

Τη θερμοδυναμική αυτή ιδιότητα, η οποία χαρακτηρίζει πλήρως την **Κατάσταση του Συστήματος** ονομάζουμε ***εσωτερική ενέργεια***

$\Delta U = U_B - U_A = w_{\alpha\delta\iota\alpha\beta}$ (2.2) για αδιαβατική μεταβολή

Εσωτερική Ενέργεια, U : Θερμοδυναμική Συνάρτηση που χαρακτηρίζει την Κατάσταση του Συστήματος.

$U = U(E_i, n_i)$: μονότιμη συνάρτηση των εκτατικών ιδιοτήτων του Συστήματος

Το διαφορικό της U είναι τέλειο/πλήρες ➡ $\mathrm{d}U = \sum_{i=1}^{k} \left(\frac{\partial U}{\partial E_i}\right)_{k\neq i} dE_i + \sum_{i=1}^{j} \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{j\neq i} dn_i$

Μηχανικός ορισμός θερμότητας. Τελική Διατύπωση 1^{ου} Νόμου για Κλειστό Σύστημα. Διατήρηση της Ενέργειας

Στην αναφερθείσα εκδοχή των πειραμάτων του Joule, έγινε προσφορά της **ίδιας ποσότητας έργου** σε ένα αδιαβατικό Σύστημα με *εναλλακτικούς τρόπους* και διαπιστώθηκε η **ίδια μεταβολή στην Κατάσταση του Συστήματος.** Αυτή η διαπίστωση οδήγησε στην εισαγωγή της Εσωτερικής Ενέργειας, U, ως θερμοδυναμικής καταστατικής συνάρτησης: $\Delta U = U_B - U_A = w_{\alpha\delta\iota\alpha\beta}$

Μηχανικός ορισμός θερμότητας. Τελική Διατύπωση 1^{ου} Νόμου για Κλειστό Σύστημα. Διατήρηση της Ενέργειας

Στην αναφερθείσα εκδοχή των πειραμάτων του Joule, έγινε προσφορά της **ιδίας ποσότητας έργου** σε ένα αδιαβατικό Σύστημα με *εναλλακτικούς τρόπους* και διαπιστώθηκε η **ίδια μεταβολή στην Κατάσταση του Συστήματος.** Αυτή η διαπίστωση οδήγησε στην εισαγωγή της Εσωτερικής Ενέργειας, U, ως θερμοδυναμικής καταστατικής συνάρτησης: $\Delta U = U_B - U_A = w_{\alpha\delta\iota\alpha\beta}$

Τώρα, θα αφαιρέσουμε την αδιαβατική μόνωση από το Σύστημα. Θα κάνουμε, δηλ., τα τοιχώματα: **Διαθερμικά**. Ακόλουθα, θα προσφέρουμε έργο με τους ίδιους εναλλακτικούς τρόπους, ώστε να πετύχουμε την **ίδια μεταβολή στην Κατάσταση του Συστήματος.**

Διαπίστωση: Απαιτείται **περισσότερο έργο, και μάλιστα διαφορετικό σε κάθε περίπτωση εναλλακτικού τρόπου προσφοράς έργου:** $w > w_{\alpha\delta\iota\alpha\beta}$ για την ίδια ΔU $(\Delta U = w_{\alpha\delta\iota\alpha\beta})$

Μηχανικός ορισμός θερμότητας. Τελική Διατύπωση $1^{ου}$ Νόμου για Κλειστό Σύστημα. Διατήρηση της Ενέργειας

$$\Delta U = w_{\alpha\delta\iota\alpha\beta} \Rightarrow \Delta U - w_{\alpha\delta\iota\alpha\beta} = 0$$

Όμως: $w > w_{\alpha\delta\iota\alpha\beta} \Rightarrow \Delta U - w < 0$

Μηχανικός ορισμός θερμότητας.
Τελική Διατύπωση 1ου Νόμου για Κλειστό Σύστημα.
Διατήρηση της Ενέργειας

$$\Delta U = w_{\alpha\,\delta\iota\alpha\beta} \Rightarrow \Delta U - w_{\alpha\delta\iota\alpha\beta} = 0$$

Όμως: $w > w_{\alpha\delta\iota\alpha\beta} \Rightarrow \Delta U - w < 0$

Η διαφορά είναι η απώλεια θερμότητας, $\boldsymbol{q}$, προς το περιβάλλον (διαφορετική για κάθε τρόπο μεταφοράς έργου)

$$q = \Delta U - w \Rightarrow \boxed{\Delta U = q + w \quad (2.3)}$$

Θερμότητα μπορεί να προσφερθεί σε ένα Σύστημα ή να απαχθεί από αυτό.
Το μέγεθος q ορίζεται με ενσωματωμένη την έννοια της κατεύθυνσης:
q είναι η θερμότητα η οποία απορροφάται από το Σύστημα

Μηχανικός ορισμός θερμότητας.
Τελική Διατύπωση 1^{ου} Νόμου για Κλειστό Σύστημα.
Διατήρηση της Ενέργειας

Παράδειγμα:
Α) Εάν το δοχείο με το νερό έχει **αδιαβατικά** τοιχώματα, διαπιστώνουμε ότι για να θερμάνουμε το νερό από τους 20^{o}C στους 30^{o}C χρειάστηκαν: $w_{αδιαβ} = 42\ \mathrm{kJ}$ (προσφορά έργου **στο** Σύστημα).
Β) Εάν το δοχείο έχει **διαθερμικά** τοιχώματα, απαιτείται περισσότερο έργο για την επίτευξη της ίδιας μεταβολής, έστω: $w = 50\ \mathrm{kJ}$

Η διαφορά: $w_{αδιαβ} - w = 42\mathrm{kJ} - 50\mathrm{kJ} = -8\ \mathrm{kJ}$ είναι η θερμότητα που διέφυγε από το Σύστημα (αρνητική, σύμφωνα με τη σύμβαση για το πρόσημο)

Μηχανικός ορισμός θερμότητας. Τελική Διατύπωση 1^{ου} Νόμου για Κλειστό Σύστημα. Διατήρηση της Ενέργειας

Συμπέρασμα:

η Εσωτερική Ενέργεια ενός συστήματος μπορεί να αυξηθεί είτε προσφέροντας έργο στο Σύστημα, είτε προσφέροντας θερμότητα στο Σύστημα.

Η θερμότητα και το έργο είναι εναλλακτικοί τρόποι μεταβολής της Εσωτερικής Ενέργειας του Συστήματος.

Μηχανικός ορισμός θερμότητας.
Τελική Διατύπωση $1^{ου}$ Νόμου για Κλειστό Σύστημα.
Διατήρηση της Ενέργειας

Συμπέρασμα:

η Εσωτερική Ενέργεια ενός συστήματος μπορεί να αυξηθεί είτε προσφέροντας έργο στο Σύστημα, είτε προσφέροντας θερμότητα στο Σύστημα.

Η θερμότητα και το έργο είναι εναλλακτικοί τρόποι μεταβολής της Εσωτερικής Ενέργειας του Συστήματος.

Πρώτος Θερμοδυναμικός Νόμος για Κλειστό Σύστημα. Τελική διατύπωση

Η μεταβολή στην Εσωτερική Ενέργεια ενός κλειστού συστήματος ισούται με την ενέργεια που διέρχεται από τα όρια του συστήματος υπό μορφή θερμότητας ή/και έργου

$$\Delta U = q + w \qquad (2.3)$$

q : θερμότητα που απορροφά το Σύστημα

w : έργο που γίνεται στο Σύστημα

U : θερμοδυναμική συνάρτηση. Η μεταβολή της είναι ανεξάρτητη από τη διαδρομή που ακολουθεί η μετάβαση του Συστήματος από την αρχική προς την τελική κατάσταση

Μηχανικός ορισμός θερμότητας.
Τελική Διατύπωση 1ου Νόμου για Κλειστό Σύστημα.
Διατήρηση της Ενέργειας

Πρώτος Νόμος για Κλειστό Σύστημα

$$\Delta U = q + w \qquad (2.3)$$

Μηχανικός ορισμός θερμότητας.
Τελική Διατύπωση 1ου Νόμου για Κλειστό Σύστημα.
Διατήρηση της Ενέργειας

Πρώτος Νόμος για Κλειστό Σύστημα

$$\Delta U = q + w \qquad (2.3)$$

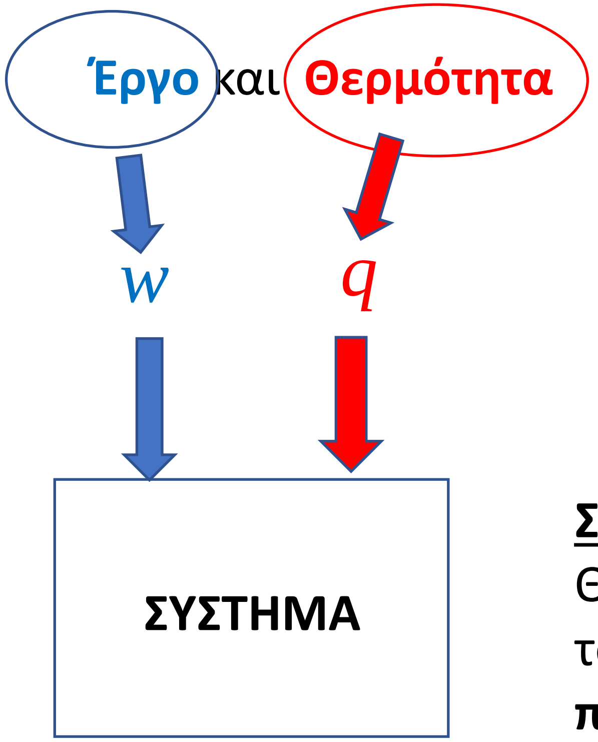
Για απομονωμένο Σύστημα ($q = 0,\ w = 0$): $\Delta U_{απομ} = 0$

Πρώτος Νόμος. Διατήρηση της Ενέργειας

Η εσωτερική Ενέργεια ενός <u>απομονωμένου</u> Συστήματος παραμένει σταθερή

ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ.

ΣΥΜΒΑΣΗ για το ΠΡΟΣΗΜΟ του ΕΡΓΟΥ και της ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ



<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

Ο ΠΡΩΤΟΣ ΝΟΜΟΣ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΜΟΡΦΗ

$$\mathrm{d}U = \delta q + \delta w$$

στοιχειώδης αύξηση
Εσωτερικής Ενέργειας
(ήδη υπάρχουσας)

στοιχειώδεις ποσότητες
Θερμότητας και έργου που προσφέρονται
στο Σύστημα

μπορούμε να μιλάμε για «περιεχόμενο ενέργειας»
αλλά όχι για «περιεχόμενο έργου ή θερμότητας»

Ο ΠΡΩΤΟΣ ΝΟΜΟΣ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΜΟΡΦΗ

$$\mathrm{d}U = \delta q + \delta w$$

στοιχειώδης αύξηση Εσωτερικής Ενέργειας (ήδη υπάρχουσας)

στοιχειώδεις ποσότητες Θερμότητας και έργου που προσφέρονται **στο** Σύστημα

μπορούμε να μιλάμε για «περιεχόμενο ενέργειας» αλλά όχι για «περιεχόμενο έργου ή θερμότητας»

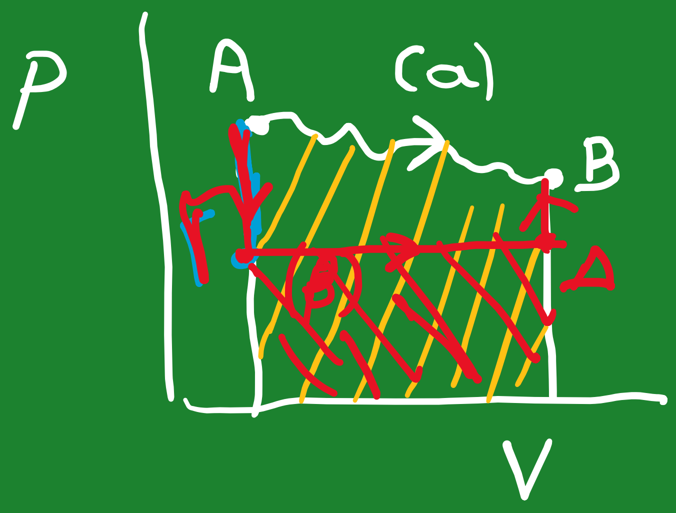
- το διαφορικό της U, $\mathrm{d}U$, είναι **τέλειο** και το ολοκλήρωμά του: $\int_A^B \mathrm{d}U = U_B - U_A = \Delta U$, εξαρτάται μόνο από την ταυτότητα της αρχικής και την ταυτότητα της τελικής κατάστασης

- οι στοιχειώδεις ποσότητες θερμότητας και έργου, δq και δw, **δεν είναι τέλεια** διαφορικά και τα ολοκληρώματά τους (q και w) εξαρτώνται από τη διαδρομή Α→Β

$$\int \delta q = q$$

$$\int \delta w = w$$

Εξάρτηση του έργου από τη διαδρομή



- **Αντιστρεπτή** μεταβολή αερίου

$\downarrow$

$$p = P_{εξ} \rightarrow w = -\int P_{εξ}\, dV \overset{αντισ.}{=} -\int p\, dV \qquad w<0$$

(α): τυχαία διαδρομή

$|w|$ είναι η κόκκινη γραμμοσκιασμένη περιοχή

(β) Α → Γ υπό V: σταθ

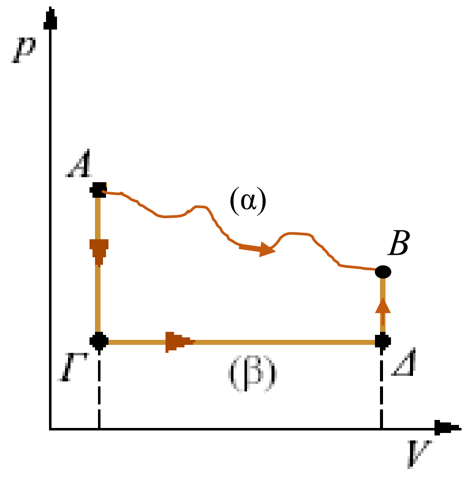
Γ → Δ υπό p: σταθ

Δ → Β υπό V: σταθ

$|w|$ είναι η κόκκινη γραμμοσκιασμένη περιοχή

ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΤΟΥ ΕΡΓΟΥ ΑΠΟ ΤΗ ΔΙΑΔΡΟΜΗ

Θεωρούμε μια μεταβολή A(2 kPa, 5 m^3)$\rightarrow$ B(1 kPa, 15 m^3).
Η μεταβολή αυτή μπορεί να γίνει με άπειρους τρόπους (με διαφορετικά αποτελέσματα έργου και θερμότητας) αλλά κάθε φορά το $\Delta U = U_B - U_A$ θα είναι το ίδιο, σύμφωνα με τον Πρώτο Νόμο. Θα δούμε με τη βοήθεια ενός διαγράμματος (*p*,*V*) ότι το έργο (και κατά συνέπεια και η θερμότητα) θα εξαρτάται από τη διαδρομή. Θεωρείστε ότι οι μεταβολές γίνονται αντιστρεπτά ($p = p_{\varepsilon\xi}$).



Στο Σχήμα φαίνεται

- μια τυχαία διαδρομή A$\rightarrow$B (διαδρομή (α) και
- μια διαδρομή (β) (A$\rightarrow$Γ$\rightarrow$Δ$\rightarrow$B) κατά την οποία έχουμε αρχικά μείωση της πίεσης υπό σταθερό όγκο (A$\rightarrow$Γ), ακόλουθα έχουμε αύξηση του όγκου υπό σταθερή πίεση (Γ$\rightarrow$Δ) και τέλος αύξηση της πίεσης υπό σταθερό όγκο (Δ$\rightarrow$B).

Για το έργο έχουμε:
$$w = -\int p\mathrm{d}V \qquad (\text{με } p = p_{\varepsilon\xi})$$

που (κατά απόλυτη τιμή) είναι το εμβαδό κάτω από την καμπύλη που απεικονίζει τη διαδρομή της μεταβολής. Το έργο διαφέρει σημαντικά για τις δύο ανωτέρω περιπτώσεις

Σχέσεις μεταξύ μερικών παραγώγων στη Χημ. Θερμοδυναμική

A. 3 μεταβλητές εκ των οποίων οι 2 ανεξάρτητες

$f(x,y,z)=0$. Δηλ.: $x=x(y,z)$ και $y=y(x,z)$

$$dx=\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy+\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz \quad \text{και} \quad dy=\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx+\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz$$

αντικαθιστώ
το dy

$$\hookrightarrow dx=\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx+\left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x+\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\right]dz \quad (1)$$

Τα x,z είναι ανεξάρτητα $\Big\} \Rightarrow$ η (1) θα ισχύει $\begin{cases} \text{για } dx\neq 0,\ dz=0 \\ \text{για } dx=0,\ dz\neq 0 \end{cases}$

Άρα: $\boxed{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 1}$

$f(x,y,z)=0$

και

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = 0 \Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1}$$

Σχέση του "−1"

$f(x,y,z)=0$

3/2

3 μεταβλητές
εκ των οποίων οι 2 είναι
ανεξάρτητες

Β. Η περίπτωση 4 μεταβλητών (x, y, z, u) εκ των οποίων οι 2 ανεξάρτητες

4/2

$$x = x(u,z), \quad x = x(u,y), \quad y = y(u,z) \quad \Big\} \longrightarrow$$

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_z du + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_u dz \qquad (1)$$

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_y du + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_u dy$$

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_z du + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_u dz$$

$$\Rightarrow dx = \left[\left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_y + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_u \left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_z\right] du + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_u \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_u dz \qquad (2)$$

Συγκρίνω τις (1), (2)

Άρα, εξισώνοντας τους "συντελεστές" των du, dz στις (1) & (2):

$$\left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_y + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_u \left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_z \qquad (3)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_u \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_u \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_u = 1 \qquad (4)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial u}\right)_y \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y = 1 \qquad 4/2$$

ΘΕΩΡΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΕΣΕΙΣ ΜΕΡΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΣΤΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

Α. Η περίπτωση τριών μεταβλητών εκ των οποίων οι δύο είναι ανεξάρτητες

$f(x, y, z) = 0$ Τις 3 μεταβλητές x, y, z συνδέει μία συναρτησιακή σχέση

$x = x(y, z)$ και $y = y(x, z)$

ΘΕΩΡΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΕΣΕΙΣ ΜΕΡΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΣΤΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

Α. Η περίπτωση τριών μεταβλητών εκ των οποίων οι δύο είναι ανεξάρτητες

$f(x, y, z) = 0$ ⟵ Τις 3 μεταβλητές x, y, z συνδέει μία συναρτησιακή σχέση

$x = x(y, z)$ και $y = y(x, z)$

$$\mathrm{d}x = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \mathrm{d}y + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \mathrm{d}z$$

και

$$\mathrm{d}y = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \mathrm{d}z$$

$$\mathrm{d}x = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \mathrm{d}x + \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\right] \mathrm{d}z \qquad (2.4)$$

ΘΕΩΡΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΕΣΕΙΣ ΜΕΡΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΣΤΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

$$\mathrm{d}x = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \mathrm{d}x + \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\right] \mathrm{d}z \qquad (2.4)$$

Καθότι οι x, z είναι ανεξάρτητες, η (2.4) θα ισχύει:

$$\begin{cases} \text{τόσο για} \quad \mathrm{d}x \neq 0 \ \text{ και } \mathrm{d}z = 0 \\ \text{όσο και για} \ \mathrm{d}x = 0 \ \text{και } \mathrm{d}z \neq 0 \end{cases}$$

ΘΕΩΡΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΕΣΕΙΣ ΜΕΡΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΣΤΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

$$\mathrm{d}x = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \mathrm{d}x + \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\right] \mathrm{d}z \qquad (2.4)$$

Καθότι οι x, z είναι ανεξάρτητες, η (2.4) θα ισχύει: $\begin{cases} \text{τόσο για} \quad \mathrm{d}x \neq 0 \ \text{ και } \mathrm{d}z = 0 \\ \text{όσο και για} \ \ \mathrm{d}x = 0 \text{ και } \mathrm{d}z \neq 0 \end{cases}$

$$\boxed{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 1 \qquad (2.5)}$$

και

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = 0 \quad \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \qquad (2.6)$$

$$f(x, y, z) = 0$$

3 μεταβλητές εκ των οποίων οι 2 είναι ανεξάρτητες

ΘΕΩΡΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΕΣΕΙΣ ΜΕΡΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΣΤΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

Β. Η περίπτωση τεσσάρων μεταβλητών εκ των οποίων οι δύο είναι ανεξάρτητες

Θα θεωρήσουμε τώρα την περίπτωση 4 μεταβλητών, x, y, z, u, εκ των οποίων οι δύο είναι ανεξάρτητες. Μπορούμε δηλ. να γράψουμε:

$$x = x(u, z)$$

$$x = x(u, y)$$

$$y = y(u, z)$$

ΘΕΩΡΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΕΣΕΙΣ ΜΕΡΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΣΤΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

Β. Η περίπτωση τεσσάρων μεταβλητών εκ των οποίων οι δύο είναι ανεξάρτητες

Θα θεωρήσουμε τώρα την περίπτωση 4 μεταβλητών, x, y, z, u, εκ των οποίων οι δύο είναι ανεξάρτητες. Μπορούμε δηλ. να γράψουμε:

$$x = x(u, z)$$
$$x = x(u, y)$$
$$y = y(u, z)$$

$$\mathrm{d}x = \left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_z \mathrm{d}u + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_u \mathrm{dz} \qquad (2.7)$$

$$\mathrm{d}x = \left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_y \mathrm{d}u + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_u \mathrm{d}y$$

$$\mathrm{d}y = \left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_z \mathrm{d}u + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_u \mathrm{dz}$$

ΘΕΩΡΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΕΣΕΙΣ ΜΕΡΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΣΤΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

Β. Η περίπτωση τεσσάρων μεταβλητών εκ των οποίων οι δύο είναι ανεξάρτητες

Θα θεωρήσουμε τώρα την περίπτωση 4 μεταβλητών, x, y, z, u, εκ των οποίων οι δύο είναι ανεξάρτητες. Μπορούμε δηλ. να γράψουμε:

$x = x(u, z)$

$x = x(u, y)$

$y = y(u, z)$

$$\mathrm{d}x = \left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_z \mathrm{d}u + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_u \mathrm{d}z \qquad (2.7)$$

$$\mathrm{d}x = \left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_y \mathrm{d}u + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_u \mathrm{d}y$$

$$\mathrm{d}y = \left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_z \mathrm{d}u + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_u \mathrm{d}z$$

ΘΕΩΡΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΕΣΕΙΣ ΜΕΡΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΣΤΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

Β. Η περίπτωση τεσσάρων μεταβλητών εκ των οποίων οι δύο είναι ανεξάρτητες

Θα θεωρήσουμε τώρα την περίπτωση 4 μεταβλητών, x, y, z, u, εκ των οποίων οι δύο είναι ανεξάρτητες. Μπορούμε δηλ. να γράψουμε:

$x = x(u, z)$

$x = x(u, y)$

$y = y(u, z)$

$$\mathrm{d}x = \left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_z \mathrm{d}u + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_u \mathrm{dz} \qquad (2.7)$$

$$\mathrm{d}x = \left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_y \mathrm{d}u + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_u \mathrm{d}y$$

$$\mathrm{d}y = \left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_z \mathrm{d}u + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_u \mathrm{dz}$$

Αντικαθιστούμε το $\mathrm{d}y$

ΘΕΩΡΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΕΣΕΙΣ ΜΕΡΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΣΤΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

Β. Η περίπτωση τεσσάρων μεταβλητών εκ των οποίων οι δύο είναι ανεξάρτητες

Θα θεωρήσουμε τώρα την περίπτωση 4 μεταβλητών, x, y, z, u, εκ των οποίων οι δύο είναι ανεξάρτητες.
Μπορούμε δηλ. να γράψουμε:

$$x = x(u, z) \qquad \mathrm{d}x = \left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_z \mathrm{d}u + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_u \mathrm{d}z \qquad (2.7)$$

$$x = x(u, y) \qquad \mathrm{d}x = \left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_y \mathrm{d}u + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_u \mathrm{d}y$$

$$y = y(u, z) \qquad \mathrm{d}y = \left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_z \mathrm{d}u + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_u \mathrm{d}z$$

$$\mathrm{d}x = \left[\left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_y + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_u \left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_z\right] \mathrm{d}u + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_u \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_u \mathrm{d}z$$

(2.8)

ΘΕΩΡΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΕΣΕΙΣ ΜΕΡΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΣΤΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

Β. Η περίπτωση τεσσάρων μεταβλητών εκ των οποίων οι δύο είναι ανεξάρτητες

$$\mathrm{d}x = \left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_z \mathrm{d}u + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_u \mathrm{d}z \qquad (2.7)$$

$$\mathrm{d}x = \left[\left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_y + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_u \left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_z\right] \mathrm{d}u + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_u \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_u \mathrm{d}z \qquad (2.8)$$

ΘΕΩΡΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΕΣΕΙΣ ΜΕΡΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΣΤΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

Β. Η περίπτωση τεσσάρων μεταβλητών εκ των οποίων οι δύο είναι ανεξάρτητες

$$\left.\begin{aligned} dx &= \left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_z du + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_u dz \qquad (2.7) \\ dx &= \left[\left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_y + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_u \left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_z\right] du + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_u \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_u dz \qquad (2.8) \end{aligned}\right\}$$

ΘΕΩΡΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΕΣΕΙΣ ΜΕΡΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΣΤΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

Β. Η περίπτωση τεσσάρων μεταβλητών εκ των οποίων οι δύο είναι ανεξάρτητες

$$\mathrm{d}x = \left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_z \mathrm{d}u + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_u \mathrm{d}z \qquad (2.7)$$

$$\mathrm{d}x = \left[\left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_y + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_u \left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_z\right] \mathrm{d}u + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_u \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_u \mathrm{d}z \qquad (2.8)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_y + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_u \left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_z \qquad (2.9)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_u \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_u \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_u = 1 \qquad (2.10)$$

ΘΕΩΡΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΕΣΕΙΣ ΜΕΡΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΣΤΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \qquad (2.6)$$

$$f(x,y,z) = 0$$

3 μεταβλητές εκ των οποίων οι 2 είναι ανεξάρτητες

πχ

$$f(p,V,T) = 0$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -1$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_y + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_u \left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_z \qquad (2.9)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_u \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_u \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_u = 1 \qquad (2.10)$$

4 μεταβλητές εκ των οποίων οι 2 είναι ανεξάρτητες

ΘΕΩΡΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΕΣΕΙΣ ΜΕΡΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΣΤΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \qquad (2.6)$$

$$f(x,y,z) = 0$$

3 μεταβλητές εκ των οποίων οι 2 είναι ανεξάρτητες

«3/2»

πχ

$$f(p,V,T) = 0$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -1$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_y + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_u \left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_z \qquad (2.9)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_u \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_u \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_u = 1 \qquad (2.10)$$

4 μεταβλητές εκ των οποίων οι 2 είναι ανεξάρτητες

«4/2»

Πχ: $\boldsymbol{U}, \boldsymbol{S}, T, V$
$\boldsymbol{H}, \boldsymbol{S}, T, p$

12.10.2023

Σύνοψη βασικών σχέσεων μεταξύ μερικών παραγώγων στη Θερμοδυναμική

A. "3/2" (τρεις μεταβλητές, εκ των οποίων οι 2: ανεξάρτητες)

$$f(x,y,z)=0$$

Σχέση του "−1": $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$

$$f(p,V,T)=0$$

Έστω ότι θέλεις την $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -1$

B. "4/2" 4 μεταβλητές εκ των οποίων οι 2 είναι ανεξάρτητες

x, y, z, u

B1) $$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_u + \left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_x \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_z$$ "4/2"

B2) $$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_z \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_z = 1$$ Σχέση του "1" "4/2"

Ο Πρώτος Νόμος – Μια απλή εφαρμογή

Ισόχωρες διεργασίες

Ο 1ος Νόμος (για κλειστά συστήματα, $dn_i = 0$)
σε **διαφορική μορφή** είναι:

$$\mathrm{d}U = \delta w + \delta q = -p_{\varepsilon\xi}\mathrm{d}V + \delta q$$

Εάν ο ογκος παραμένει σταθερός: $\mathrm{d}U = \mathrm{d}q_V$

ΒΑΣΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΕΞΙΣΩΣΗ σε ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ *U*

Μετά την εισαγωγή της *U* ως **<u>θερμοδυναμικής καταστατικής συνάρτησης</u>** μπορούμε να γράψουμε:

$$U = U(E_1, E_2, ..., n_1, n_2, ..)$$

Περιγράφει την Κατάσταση του Συστήματος
Ομογενής συνάρτηση 1ου βαθμού

Φυσικά, μία από τις εκτατικές ιδιότητες, E_i, είναι π.χ. ο όγκος, *V*.
Στο βαθμό που δεν εξετάζουμε παρά μόνο έργο είδους (*p*,*V*) θα μπορούσαμε να γράψουμε:

$$U = U(V, n_1, n_2, ..)$$

Είναι αυτή η διαμόρφωση ΑΡΚΕΤΗ ;;

Η εμπειρία μας όμως από τις παρατηρήσεις μας στη φύση, οδηγούν στην ανάγκη εισαγωγής μιας νέας εκτατικής θερμοδυναμικής ιδιότητας

$$U = U(V, X, n_1, n_2, ..)$$