Επικαιροποίηση: 01.11.2023

ΧΗΜΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

4. ΝΕΕΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙΣ
ΜΕΡΟΣ Α

8η Διάλεξη: Δευτέρα 23.10, 11.15 – 12.00
9η Διάλεξη: Τετάρτη 25.10, 11.15 – 13.00
10η Διάλεξη: Πέμπτη 26.10, 11.15 – 13.00
11η Διάλεξη: Δευτέρα 30.10, 11.15 – 12.00
12η Διάλεξη: Τετάρτη 01.11, 11.15 – 12.00

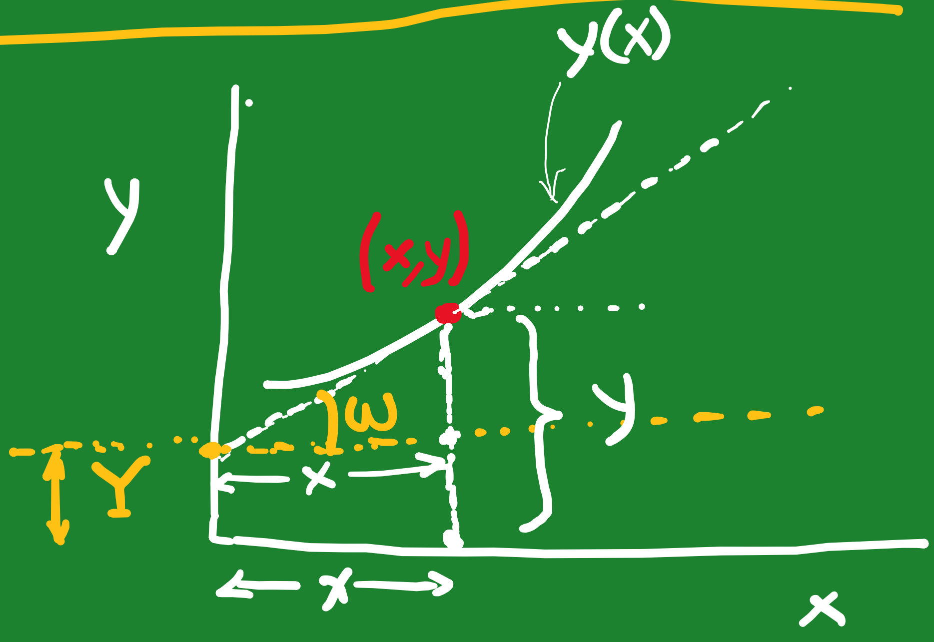
Μετασχηματισμοί Legendre.

Εισαγωγή Νέων Θερμοδυναμικών Συναρτήσεων

Εμείς έχουμε: $U=U(V,S,N_i)$

Χρειαζόμαστε συναρτήσεις με πιο "εύκολα ελέγξιμες" μεταβλητές. Πχ. $p, T \ldots$

Το πρόβλημα λύνεται με τον Μετασχηματισμό Legendre (αλλαγή μεταβλητής)



Έστω $y=y(x)$

$$\left.\begin{aligned} y &= Y + x\tan\omega \\ y &= Y + xX \end{aligned}\right\} \rightarrow$$

Θέτω $X=\tan\omega \longrightarrow$

$X = \dfrac{dy}{dx}$

$$\rightarrow \boxed{Y = y - xX, \quad X = \frac{dy}{dx}}$$

Δηλ. $Y = y - xX \quad , \quad X = \frac{dy}{dx}$ Μετασχηματισμοί Legendre

Εμείς ξεκινάμε από την $U = U(V, S, n_i)$

1η εφαρμογή του M.L στην U. "Αλλαγή" του V

$$Y_1 = U - V\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} \Rightarrow Y_1 = U + pV$$

$$y \quad - \quad x \cdot X$$

$$-p$$

Όνομα: Ενθαλπία

Σύμβολο: H

- Φτιάχνουμε από την U την $H = U + pV$ με μετασχ. Legendre (ως προς V)

$$dH = dU + \cancel{p\,dV} + V\,dp$$

$$dU = T\,dS - \cancel{p\,dV} + \sum \mu_i\, dn_i$$

$$\Rightarrow dH = T\,dS + V\,dp + \sum \mu_i\, dn_i$$

Δηλ. $H = H(p, S, n_i)$

Ξεκινήσαμε από : $U = U(V, S, n_i)$

Η Εξίσωση Euler για ομογενείς συναρτήσεις

Έστω η $y = y(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ ομογενής βαθμού p

$\rightarrow \quad y(\lambda x_1, \lambda x_2, \ldots, \lambda x_n) = \lambda^p \cdot y(x_1, x_2, \ldots, x_n)$

Με παραγώγιση ως προς λ

$$\sum^{n} \frac{\partial y(\lambda x_1, \lambda x_2 \ldots, \lambda x_n)}{\partial(\lambda x_i)} \cdot \underbrace{\frac{\partial(\lambda x_i)}{\partial \lambda}}_{x_i} = p \cdot \lambda^{p-1} \cdot y(x_1, x_2 \ldots, x_n)$$

$\rightarrow$

$$\sum \frac{\partial y(\lambda x_1, \lambda x_2 \dots, \lambda x_n)}{\partial(\lambda x_i)} \cdot x_i = p \cdot \lambda^{p-1} \cdot y(x_1, x_2 \dots, x_n)$$

Αλλά: οι πρώτες παράγωγοι ομογενών βαθμού p
είναι ομογενείς βαθμού p−1

Άρα: $$\sum^{n} x_i \cancel{\lambda^{p-1}} \cdot \frac{\partial y(x_1, x_2 \dots)}{\partial x_i} = p \cancel{\lambda^{p-1}} \cdot y(x_1, x_2 \dots)$$

$$\Rightarrow \boxed{p \cdot y(x_1, x_2 \dots x_n) = \sum^{n} x_i \left(\frac{\partial y}{\partial x_i}\right)_{x_n}}$$

Εξίσωση Euler

Εμείς έχουμε την $U = U(V, S, N_i)$ (Β.Θ.Ε.)

Η U είναι ομογενής 1ου βαθμού.

Άρα, η Εξ. Euler για $p=1$: $\boxed{y = \sum x_i \left(\frac{\partial y}{\partial x_i}\right)_{x_n}}$

δίνει $U = V \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N_i}}_{-P} + S \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N_i}}_{T} + \sum N_i \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{V,S,N_j,\, j\neq i}}_{\mu_i}$

$U = -pV + TS + \sum N_i \mu_i$

Ας εισάγουμε Νέες Θερμοδυναμικές Συναρτήσεις με τον Μετασχ. Legendre!

$U = U(V, S, N_i)$

Εαν εχω $y = y(x)$

$$Y = y - x \cdot \frac{dy}{dx}$$

$$X = \frac{dy}{dx}$$

Εαν εχω $y = y(x_1, x_2)$

$$Y = y - x_1 \left(\frac{\partial y}{\partial x_1}\right)_{x_2} - x_2 \left(\frac{\partial y}{\partial x_2}\right)_{x_1}$$

Είδαμε ήδη: 1) Αλλαγή εξάρτησης από V

$$Y_1 = U - V \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N_i} = \underbrace{U + pV}_{H}$$

2) Αλλαγή μεταβλητής από την S

Ξεκινάμε από $U = U(V, S, N_i)$ ✓

$$Y_2 = U - S\underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N_i}}_{T} = \underbrace{U - TS}_{\text{Ελεύθερη Ενέργεια Helmholtz}}$$

Σύμβολο: A

$$-pV + TS + \sum N_i \mu_i$$

$$A = U - TS \Rightarrow A = -pV + \sum N_i \mu_i$$

$$dA = dU - TdS - SdT = \cancel{TdS} - pdV + \sum \mu_i dN_i - \cancel{TdS} - SdT$$

$$\Rightarrow dA = -pdV - SdT + \sum \mu_i dN_i \quad , \quad A(V, T, N_i)$$

3) Αλλαγή (αναλλαγή) εξάρτησης από S και V

Ξεκινάμε από $U = U(S, V, N_i)$

$$Y_3 = U - S\underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N_i}}_{T} - V\underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N_i}}_{-p} = \underbrace{U - TS + pV}_{\text{Ελ. Ενέργεια Gibbs. } G}$$

$$G = U - TS + pV$$
$$= A + pV$$
$$= H - TS \quad ✓$$

$$U = TS - pV + \sum N_i \mu_i \quad (1)$$

$$(1) \rightarrow G = \sum N_i \mu_i \quad ✓$$

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp$$
$$= \cancel{TdS} - \cancel{pdV} + \sum \mu_i dN_i - \cancel{TdS} - SdT + \cancel{pdV} + Vdp$$

$$\Rightarrow dG = -S\,dT + V\,dp + \sum \mu_i\, dN_i \quad , \quad \text{δηλ} \quad G = G(T, p, N_i)$$

$$\boxed{U = U(V, S, N_i)}, \quad \underline{U = TS - pV + \sum N_i \mu_i} \quad , \quad dU = T\,dS - p\,dV + \sum \mu_i\, dN_i$$

$$H = H(p, S, N_i), \quad H = U + pV = TS + \sum N_i \mu_i \quad , \quad dH = T\,dS + V\,dp + \sum \mu_i\, dN_i$$

$$A = A(V, T, N_i), \quad A = U - TS = -pV + \sum N_i \mu_i \quad , \quad dA = -S\,dT - p\,dV + \sum \mu_i\, dN_i$$

$$G = G(p, T, N_i), \quad G = U - TS + pV = \sum N_i \mu_i$$

$$G = A + pV$$

$$G = H - TS$$

$$dG = -S\,dT + V\,dp + \sum \mu_i\, dN_i$$

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1} \mu_i dn_i$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1} \mu_i dn_i$$

$$dA = -SdT - pdV + \sum_{i=1} \mu_i dn_i$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1} \mu_i dn_i$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,n_i}$$

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_i} = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,n_i}$$

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,n_i} = \boxed{-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i}}$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,n_i} = \boxed{\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_i}}$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}$$

Οι πιο σημαντικές εκ των προηγουμένων σχέσεων:

$$\boxed{G = H - TS} \quad , \quad G = \sum n_i \mu_i \xrightarrow[\text{ένα συστατ.}]{\text{Σύστημα με}} G = n \cdot \mu \Rightarrow \underline{\underline{\mu = \frac{G}{n}}}$$

$$\Delta G \overset{T=ct}{=} \Delta H - T \Delta S$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_i} \quad , \quad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_i} \quad , \quad \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j}$$

ΣΧΕΣΕΙΣ MAXWELL

Βασικές θερμοδυναμικές εξισώσεις:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1} \mu_i dn_i \qquad U = U(S, V, n_1, n_2, ..., n_k)$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1} \mu_i dn_i \qquad H = H(S, p, n_1, n_2, ..., n_k)$$

$$dA = -SdT - pdV + \sum_{i=1} \mu_i dn_i \qquad A = A(T, V, n_1, n_2, ..., n_k)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1} \mu_i dn_i \qquad G = G(T, p, n_1, n_2, ..., n_k)$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p, n_i} \qquad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_i} = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V, n_i}$$

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T, n_i} \qquad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S, n_i}$$

Σχέσεις Maxwell

1η Σχέση. Παίρνουμε τις μερικές παραγώγους της G

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i} = -S \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_i} = V$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,n_i} \qquad \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n_i} \Rightarrow$$

1η Σχέση Maxwell

$$\boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,n_i} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n_i}}$$

2η Σχέση. Ξεκινάμε με τις μερ. παραγώγους της A

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,n_i} = -S \qquad \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,n_i} = -p$$

$$\frac{\partial^2 A}{\partial T \partial V} = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,n_i} \qquad \left(\frac{\partial^2 A}{\partial V \partial T}\right) = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n_i} \Rightarrow$$

2η Σχέση Maxwell

$$\boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,n_i} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n_i}}$$

Ένας μνημονικός κανόνας για τις Σχ. Maxwell

(1) $dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,n_i} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n_i}$$

(2) $dH = TdS + Vdp + \sum \mu_i dn_i$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V}$$

Πρώτες Εφαρμογές των σχ. Maxwell.

Θερμοδυναμικές Καταστατικές Εξισώσεις. (Θ.Κ.Ε.)

(A.) $1^{η}$ Θ.Κ.Ε.

Μας ενδιαφέρει η $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$.

Παίρνουμε τις U, V, T & S!
4/2: Από τις 4, οι 2 είναι ανεξάρτητες

Άρα:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S}_{-P} + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V}_{T}\underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}_{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}$$

$2^{η}$ Maxwell

$$\Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -P + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}$$ $1^{η}$ Θ.Κ.Ε.

Δηλ. το β' μέλος μπορεί να υπολογιστεί αν ξέρουμε την καταστατική εξίσωση του Συστήματός μας : $f(p,V,T)=0$

Παράδειγμα! Το ιδανικό αέριο $\boxed{pV=nRT \quad (2) \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V}}$

1η Θ.Κ.Ε: $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -p + T\underbrace{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}_{\frac{nR}{V}}$ ← για ιδαν. αέριο

για ιδαν. αέριο

$\Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -p + \underbrace{\frac{nRT}{V}}_{p} = 0 \Longrightarrow$ $\boxed{\text{Για ιδανικό αέριο: } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0,\ U=U(T)}$

(B) 2η Θερμοδυναμική Καταστατική Εξίσωση (2η Θ.Κ.Ε.)

Εδώ, μας ενδιαφέρει η $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$

Έχουμε: H, p, T και την S

Από τις 4 (H, S, p, T) οι 2 είναι ανεξάρτητες.

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S}_{V} + \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p}_{T} \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}_{-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}$$

1η Maxwell

$$\Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\cdot\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad 2η\ Θ.Κ.Ε.}$$

Μια εφαρμογή της 2ης Θ.Κ.Ε.
Για Ιδανικό αέριο

$$2^{η}\ \Theta.K.E.:\ \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\cdot\underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}_{\frac{nR}{p}}$$

Ιδαν. αέριο: $pV = nRT$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - \underbrace{\frac{nRT}{p}}_{V} = 0$$

Για Ιδανικό Αέριο

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0 \Rightarrow H = H(T)$$

Δηλ. Για Ισόθερμες $(T = στ.)$ διεργασίες Ιδαν. Αερίου: $\Delta H = 0$

Μετρήσιμες ποσότητες στη Θερμοδυναμική

1) Θερμοχωρητικότητες

Γενικά: $\bar{C} \equiv \dfrac{q}{\Delta T}$ [=] $J\,K^{-1}$

και (1) $C = \lim\limits_{\Delta T \to 0} \dfrac{q}{\Delta T}$ ← $\Delta U - w$

Η μεταβολή της ΔΤ δεν προσδιορίζει μονοσήμαντα το $\Delta U - w$!!

Άρα: 1α) Υπό $\boxed{V: \text{σταθ.}}$ (μόνο $w(p,V)$)

1ος Ν: $dU = \delta q + \delta w \Longrightarrow dU_V = dq_V$

(1) $C_V = \lim\limits_{\Delta T \to 0} \dfrac{q_V}{\Delta T} = \lim\limits_{\Delta T \to 0} \dfrac{\Delta U_V}{\Delta T} = \left(\dfrac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

Δηλ.: $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ και $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$

1β) Υπό P = σταθ.

$$dH = d(U + pV) = dU + pdV + V\cancel{dp} \quad (P: \sigma\tau.)$$

$$dU = \delta q + \delta w$$

$\rightarrow dH = \delta q + \cancel{\delta w} + \cancel{pdV}$ (για $p = p_{\varepsilon\xi}$)

$$\Rightarrow dH = dq_p$$

Δηλ. $C_p = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{q}{\Delta T}\Big|_p = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{\Delta H}{\Delta T}\Big|_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$

Για Σύστημα ενός συστατικού:

$$C_V = n \cdot c_v \quad ϗ \quad C_P = n \cdot c_p$$

όπου: c_v, c_p : γραμμομοριακές θερμοχωρητικότητες

$[=]$ $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$

C_v, C_p και η σχέση τους με την Εντροπία

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

Έχουμε: U, T, V & S ["4/2"]

$$\underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}_{C_v} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V}_{\frac{1}{T}} = 1 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{C_v}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} \rightarrow dS = \frac{C_v}{T}\cdot dT \Rightarrow \boxed{\Delta S = n\cdot c_v \ln\frac{T_2}{T_1}}$$

υπο V: σταθ

Θα δούμε τώρα για το C_p [Σχέση με την S]

$C_v = n \cdot c_v$

$C_p = n \cdot c_p$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

Έχουμε H, p, T κ S

Θα γράψουμε με μια σχέση του "1"
(αφορά 4 μεταβλ, εκ των οποίων οι 2 είναι ανεξάρτητες).

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_p}_{\frac{1}{T}} \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p}_{C_p} = 1 \Rightarrow \frac{C_p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \rightarrow dS = \frac{C_p}{T} \cdot dT \Rightarrow$$

✓

$$\boxed{\Delta S = n \cdot c_p \ln \frac{T_2}{T_1}}$$

Για p: σταθ

Ας συνοψίσουμε τις 2 σχέσεις:

$$\frac{C_V}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad \text{κ} \quad \frac{C_p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$$

Έχω: S, T, p, V

Αλλά: $$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

1 2 3

2^n Max

$$\frac{C_p}{T} = \frac{C_V}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \Rightarrow C_p = C_V + T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Δηλ.: $C_p - C_v = T \cdot \underbrace{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}_{\frac{nR}{V}} \cdot \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}_{\frac{nR}{P}}$ → για Ideal Gas

Εφαρμογή για ιδανικό αέριο:

$P = \frac{nRT}{V}$ & $V = \frac{nRT}{P}$

→ $C_p - C_v = \underbrace{T \cdot \frac{nR}{V} \cdot \frac{nR}{P}}_{1}$ ⇒ $C_p - C_v = nR$

ή

$c_p - c_v = R$

Για Ιδανικό Αέριο

2) Συντελεστής Θερμικής Διαστολής , α

κ Συντελεστής Ισόθερμης Συμπιεστότητας, κ

2α) $$\alpha \equiv \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \; [=] \; K^{-1}$$

2β) $$\kappa \equiv -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \; [=] \; Pa^{-1}, \; atm^{-1}$$

$$\boxed{1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}}$$

Άσκηση/Εφαρμογή: Για τον Hg(l), να υπολογίσετε τη μεταβολή της P με την T

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

Δίνονται: $\alpha = 1.8 \times 10^{-4}\ K^{-1}$

$\kappa = 3.9 \times 10^{-6}\ atm^{-1}$

Λύση:

$$\underbrace{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}\ \underbrace{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P}_{\frac{1}{\alpha V}}\ \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}_{-\kappa V} = -1$$

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\kappa} = \frac{1.8 \times 10^{-4}\ K^{-1}}{3.9 \times 10^{-6}\ atm^{-1}} = 46\ atm\ K^{-1}$$

Είδαμε ότι: $C_p - C_v = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (1)$

$$\underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}_{\frac{C_p}{T}} = \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}_{\frac{C_v}{T}} + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}_{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

αλλά: $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

&

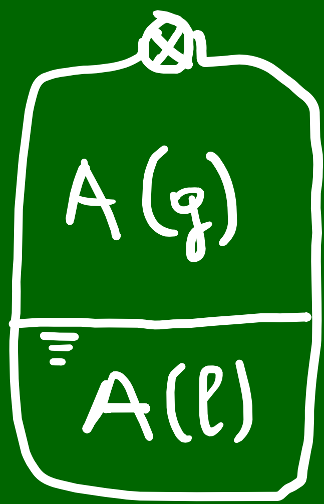
$\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$

$$\Rightarrow C_p - C_v = T\underbrace{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}_{\alpha/\kappa} \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}_{\alpha V} \Rightarrow \boxed{C_p - C_v = T \cdot V \cdot \frac{\alpha^2}{\kappa}}$$

Γενική σχέση

3) Θερμότητα κ Εντροπία Αλλαγής Φάσης ενός συστατικού

$\Delta H_{\text{Αλλ.}}$ $\Delta S_{\text{Αλλ}}$



Ισορροπία $A(l) \rightleftharpoons A(g)$

$$\Rightarrow \mu_{A(l)} = \mu_{A(g)}$$

Γνωρίζουμε: $G = H - TS \Rightarrow \frac{G}{n} = \frac{H}{n} - T \cdot \frac{S}{n}$

μ

$$\Rightarrow \mu = h - T \cdot s$$

γραμμομοριακή ενθαλπία, εντροπία

αλλά (ισορροπία): $\rightarrow \quad \mu_{A(l)} = \mu_{A(g)}$

$$h_{A(l)} - T \cdot s_{A(l)} = h_{A(g)} - T \cdot s_{A(g)} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow T\left(s_{A(g)} - s_{A(l)}\right) = h_{A(g)} - h_{A(l)} \Rightarrow$$

$$T_{εξ} \cdot \Delta s_{εξαερ} = \Delta h_{εξαερ.}$$

H: ολική ενθαλπία
h: γραμμομοριακή ενθαλπία

Και $T_{THE} \cdot \Delta s_{THE} = \Delta h_{THE}$ για $A(l) \rightleftarrows A(s)$

Μεθοδολογία υπολογισμών $w, q, \Delta U, \Delta H, \Delta S$

1) w

- $w = -\int P_{εξ} dV \quad (1)$
  - εάν $P_{εξ}$: σταθ $\Rightarrow w = -P_{εξ} \Delta V$
  - εαν εχω αντιστρεπτή : $P_{εξ} = P$

$(1) \rightarrow w = -\int p dV$

π.χ. αν εχω ιδανικό αεριο: $p = \frac{nRT}{V}$

$\hookrightarrow w = -\int \frac{nRT}{V} dV$

και για ισόθερμη διεργασία (T : σταθ)

$$\Rightarrow w = -nRT\int\frac{dV}{V} = -nRT\ln\frac{V_2}{V_1}$$

Δηλ.

$$\boxed{w = -nRT\ln\frac{V_2}{V_1}}$$

- αντιστρεπτή
- ιδανικό αέριο
- T : σταθ

- $w = \Delta U - q$

Υπολογισμός w για:
Αντιστρεπτή, ισόθερμη διεργασία αερίου van der Waals

Καταστατική εξίσωση v.d.W.:

$$(1) \quad \left(p + a\left(\frac{n}{V}\right)^2\right)\left(V - nb\right) = nRT$$

α, b: συντελεστές v.d.w.

$$\boxed{\frac{V}{n} = \upsilon}$$: Γραμμομοριακός όγκος

$$w = -\int p_{\varepsilon\xi}\, dV \underset{\text{αντιστρ.}}{=} -\int p\, dV \underset{\text{v.d.w}}{=} -\int \Big(\underbrace{\frac{nRT}{V - nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2}_{p} \Big) dV$$

$$\Rightarrow w = -\int \frac{nRT}{V-nb}\,dV + \int a\left(\frac{n}{V}\right)^2 dV \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \boxed{w = -nRT\ln\frac{V_2-nb}{V_1-nb} - a\left(\frac{n^2}{V_2}-\frac{n^2}{V_1}\right)}$$

- αντιστρεπτή
- αέριο v. d. W.
- ισόθερμη (T: σταθ.)

δq ή dq : στοιχειώδη ποσότητα θερμότητας

2) q

- Εαν εχω αδιαβατική: $q = 0$ $(w = \Delta U)$

- $q = -q_{\pi}$

- Για p: σταθ. $q_p = \Delta H = n c_p \Delta T$

- $q = \Delta U - w$

3) ΔU

$$U = U(T,V) \Rightarrow dU = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}_{C_V = n \cdot c_V} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}_{1^η\ Θ.Κ.Ε.} dV \quad (1)$$

$1^η$ Θ.Κ.Ε.: $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S}_{-P} + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V}_{T} \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}_{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V} \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -P + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$

$2^η$ σχ. Maxwell

$$(1) \rightarrow dU = nc_v dT + \left(-P + T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right) dV$$

- $\boxed{\text{Εαν } V: \text{σταθ.} \Rightarrow \Delta U = nc_v \Delta T}$

- Εαν εχω ιδανικό αέριο.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -P + T \underbrace{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}_{\frac{nR}{V}} = 0$$

$$P = \frac{nRT}{V} \rightarrow \cdots \frac{nR}{V}$$

Άρα: $dU = nc_v\, dT + \cancel{\left[-p + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right]} dV$

$=0$ για ιδανικό αέριο

(είναι η $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$)

$\Rightarrow$ $\boxed{\Delta U = n \cdot c_v \cdot \Delta T}$

για <u>ιδανικό αέριο</u>

(ακόμα και εάν έχω μεταβολή όγκου)

Άρα: Για Ισοθερμοκρασιακή (Ισόθερμη) διεργασία ιδανικού αερίου:

$$\Delta U = n c_v \Delta T \Rightarrow \Delta U = 0$$

Σύνοψη: $\Delta U = n \cdot c_v \cdot \Delta T$ για ιδανικό αέριο

και $\Delta U = n \cdot c_v \cdot \Delta T$ για οποιοδήποτε σύστημα υπό V: σταθ.

Σχόλιο: εκ των (p,V,T) οι $\underline{\underline{2}}$ είναι ανεξάρτητες!

4) ΔH

$$H = H(T,p) \Rightarrow dH = \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p}_{C_p = n\cdot c_p} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}_{2^\eta\ \Theta.K.E.} dp$$

2^η Θ.Κ.Ε.

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S}_{V} + \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p}_{T} \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}_{-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} \Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\cdot\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

1^η σχ. Maxwell

Άρα: $dH = n \cdot c_p \cdot dT + \left(V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right) dp$

• Για p : σταθ $\Rightarrow \boxed{\Delta H = n c_p \Delta T}$

• Για ιδανικό αέριο: $\boxed{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T} = 0$

$\rightarrow V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0$ ← Για ιδαν. αέριο

$\boxed{\Delta H = n \cdot c_p \cdot \Delta T}$
για Ιδανικό Αέριο

$\Rightarrow$ Ισόθερμη (T: σταθ) ιδανικού αερίου $\rightarrow \Delta H = 0$

5) ΔS

α) Για το περιβάλλον: $\Delta S_n = \dfrac{q_n}{T_n}$ $\quad q_n = -q$

β) Για το Σύστημα:

β1) Αντιστρεπτή διεργασία: $\Delta S = \int \dfrac{\delta q}{T}$

Εαν είναι ισοθερμη:

$$\Rightarrow \boxed{\Delta S = \frac{q}{T}}$$

• αντιστρεπτή

• T: σταθ

γ) Πολύ συχνά ξεκινάμε από:

$$S = S(T,V) \quad \text{ή} \quad S = S(T,p)$$

γ1) $S = S(T,V) \Rightarrow dS = \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}_{\frac{C_V}{T} = \frac{nc_V}{T}} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}_{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V} dV$

2η σχ. Maxwell

$$\Rightarrow dS = nc_V \frac{dT}{T} + \underbrace{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}\, dV$$

Χρειάζομαι καταστατική εξίσωση

Απ: $dS = nc_v \frac{dT}{T} + \underbrace{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}_{\frac{nR}{V}} dV$

Έστω ότι έχω ιδανικό αέριο

$P = \frac{nRT}{V}$

$\Rightarrow$ $$\boxed{\Delta S = nc_v \ln\frac{T_2}{T_1} + nR\ln\frac{V_2}{V_1}}$$

Γενική σχέση για ιδανικό αέριο

Για κάθε σύστημα

Για V: σταθ $\Delta S = nc_v \ln\frac{T_2}{T_1}$ (Ισόχωρη: V=στ)

Για T: σταθ $\Delta S = nR\ln\frac{V_2}{V_1}$

$\gamma 2)$ $$S = S(T,p) \Rightarrow dS = \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p}_{\frac{C_p}{T} = \frac{n c_p}{T}} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}_{-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} dp$$

1η σχ. Maxwell

$$\Rightarrow dS = n \cdot c_p \cdot \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$$

Πρέπει να ξέρω την καταστατική εξίσωση !!

Δηλ.: $dS = nc_p \frac{dT}{T} - \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}_{\frac{nR}{P}} dP$

Έστω ότι έχω ιδανικό αέριο.

$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{P}$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta S = nc_p \ln\frac{T_2}{T_1} - nR\ln\frac{P_2}{P_1}}$$

Γενική σχέση ιδανικού αερίου

Για κάθε Σύστημα (υγρό, στερεό κλπ)

Για Ισοβαρή (P: σταθ): $\Delta S = nc_p \ln\frac{T_2}{T_1}$

Για T: σταθ: $\Delta S = -nR\ln\frac{P_2}{P_1}$ (ΙΔΑΝ. ΑΕΡΙΟ

Σύνοψη σχέσεων από $S = S(T,V)$ κ $S = S(T,p)$

Γενικές Σχέσεις (για όλα τα Συστήματα: Υγρά, Στερεά, Αέρια)

- Υπό V: σταθ. : $\Delta S = n c_V \ln \frac{T_2}{T_1}$
- Υπό p: σταθ. : $\Delta S = n c_p \ln \frac{T_2}{T_1}$

Για Ιδανικά Αέρια:

$$\Delta S = n c_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = n c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1}$$