



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά
μαθήματα ΠΠ

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ Ι

Ενότητα 2: Θερμοδυναμικές συναρτήσεις

Σογομών Μπογοσιάν
Πολυτεχνική Σχολή
Τμήμα Χημικών Μηχανικών

Σκοποί ενότητας

- Σκοπός της ενότητας αυτής είναι η εισαγωγή νέων θερμοδυναμικών συναρτήσεων και η παρουσίαση των ιδιοτήτων και χρήσεων των συναρτήσεων αυτών



Περιεχόμενα ενότητας

- Θερμοδυναμικές συναρτήσεις
- Συναρτήσεις καταστάσεως
- Τέλεια διαφορικά
- Ανάπτυξη τέλειου διαφορικού σε συνεισφορές
- Παράγωγοι ομογενών συναρτήσεων



Ενδεικτική βιβλιογραφία

Χημική Θερμοδυναμική

Σ. Μπογοσιάν

Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα, 2008.



2

Θερμοδυναμικές συναρτήσεις

Θερμοδυναμική ιδιότητα

Παρατηρήσιμη παράμετρος του συστήματος, μονότιμη συνάρτηση των εκτατικών ιδιοτήτων



Για συγκεκριμένες τιμές των εκτατικών παραμέτρων παίρνει μία και μόνο μία τιμή που είναι ανεξάρτητη της προϊστορίας του συστήματος

Έστω μια θερμοδυναμική ιδιότητα $X = f(E_i)$



Εφαρμογή

Σύμφωνα με τα παραπάνω, η μεταβολή της, ΔX , εξαρτάται μόνο από την ταυτότητα της **αρχικής** και της **τελικής κατάστασης**. Από μαθηματική άποψη, οι θερμοδυναμικές συναρτήσεις είναι **συναρτήσεις καταστάσεως**.

Τα διαφορικά των συναρτήσεων αυτών λέγονται **τέλεια** και έτσι **το ολοκλήρωμα**

$$\int_A^B dX = X_B - X_A$$

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

όπως θα δούμε οι σημαντικότερες από τις ιδιότητες αυτές είναι η *εσωτερική ενέργεια*, η *εντροπία*, η *ενθαλπία*, η *ελεύθερη ενέργεια Gibbs* και η *ελεύθερη ενέργεια Helmholtz*



Τέλεια διαφορικά

Σχέσεις μεταξύ μερικών παραγώγων:

- - Εάν f είναι μια συνάρτηση των x και y , τότε εάν τα x και y μεταβληθούν κατά dx και dy , η f μεταβάλλεται κατά :

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$$

- Εάν έχουμε μία μερική παράγωγο και θέλουμε να εισάγουμε μια μεταβλητή $z=z(x,y)$ το κάνουμε ως εξής:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$$

Οι δεύτερες παράγωγοι υπολογίζονται με οποιαδήποτε σειρά:

$$\partial^2 f / \partial x \partial y = \partial^2 f / \partial y \partial x$$

Ανάπτυξη τέλειου διαφορικού σε συνεισφορές - 1

Εστω τώρα ότι η z είναι μια μεταβλητή από την οποία εξαρτώνται τα x και y . (Για παράδειγμα τα x, y, z μπορεί να αντιστοιχούν στα ρ, V, T .)
- όταν το x μεταβάλλεται υπό σταθερό z :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z$$

- Επίσης ισχύει η σχέση της αντιστροφής:

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

- Ισχύει ακόμη η “σχέση του (-1)”

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

Ανάπτυξη τέλειου διαφορικού σε συνεισφορές - 2

Εάν η f είναι συνάρτηση των x, y, z , το διαφορικό της γράφεται:

$$df = gdx + hdy + kdz$$

Το διαφορικό αυτό είναι **τέλειο** εάν:

$$\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_{x,z} = \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_{y,z}$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial z}\right)_{y,x} = \left(\frac{\partial k}{\partial y}\right)_{z,x}$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial z}\right)_{x,y} = \left(\frac{\partial k}{\partial x}\right)_{z,y}$$

Αναφορές

Όλες οι εικόνες είναι από το βιβλίο
Χημική Θερμοδυναμική, Σ. Μπογοσιάν
Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα, 2008



Τέλος Ενότητας

Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Πατρών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Σημείωμα Ιστορικού Εκδόσεων Έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.0.



Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Πανεπιστήμιο Πατρών. Καθηγητής, Σογομών Μπογοσιάν.
«Θερμοδυναμική Ι». Έκδοση: 1.0. Πάτρα 2015.

Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:

<https://eclass.upatras.gr/courses/CMNG2180/>



Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.