



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά
μαθήματα ΠΠ

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ Ι

Ενότητα 4: Πρώτος Θερμοδυναμικός Νόμος

Σογομών Μπογοσιάν
Πολυτεχνική Σχολή
Τμήμα Χημικών Μηχανικών

Σκοποί ενότητας

- Σκοπός της ενότητας αυτής είναι η περιγραφή των ορισμών και των θεμελιωδών εννοιών της Θερμοδυναμικής:
του πρώτου θερμοδυναμικού νόμου, ο οποίος εισάγει την εσωτερική ενέργεια



Περιεχόμενα ενότητας

- Αντιστρεπτή μεταβολή
- Πρώτος Θερμοδυναμικός Νόμος
- Εσωτερική ενέργεια
- Θερμότητα - Σύμβαση προσήμου θερμότητας
- Εναλλακτικές διατυπώσεις του Πρώτου Νόμου
- Ο Πρώτος Νόμος σε διαφορική μορφή



Ενδεικτική βιβλιογραφία

Χημική Θερμοδυναμική

Σ. Μπογοσιάν

Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα, 2008.



4

Πρώτος Θερμοδυναμικός Νόμος

Η έννοια της αντιστρεπτής μεταβολής

Αντιστρεπτή είναι η μεταβολή που εκτελείται με μικρές αλλαγές των εκτατικών ιδιοτήτων του συστήματος, που θεωρείται έτσι ότι οδεύει 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**

$$\text{Αντιστρεπτή μεταβολή} \Leftrightarrow I_{i,\text{περιβ}} = I_{i,\text{συστ}}$$

π.χ. $P_{εξ} = P$



Η έννοια της αντιστρεπτής μεταβολής

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

$$w = -\int p dV \quad \leftarrow$$

Η πίεση μέσα σε αυτό το ολοκλήρωμα είναι η πίεση του **αερίου** και υπολογίζεται εάν γνωρίζουμε την καταστατική του εξίσωση.



Ο Πρώτος Νόμος και η Εσωτερική Ενέργεια - 1

Έχει τις βάσεις του σε μια σειρά πειράματα που έκανε ο Joule.

Διαπίστωσε ότι προσφέροντας την ίδια ποσότητα έργου σε ένα σύστημα που περιβάλλεται από **αδιαβατικά** τοιχώματα, προκαλούσε την ίδια μεταβολή κατάστασης, που διαπίστωνε με την αλλαγή στη θερμοκρασία.



Ο Πρώτος Νόμος και η Εσωτερική Ενέργεια - 2

Πρώτος Νόμος

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

Συμπέρασμα: Σε μια αδιαβατική διεργασία, το έργο εξαρτάται μόνο από την αρχική και την τελική κατάσταση του συστήματος (δηλαδή, το διαφορικό του γίνεται τέλειο)



Ο Πρώτος Νόμος και η Εσωτερική Ενέργεια - 3

Έτσι, για μια αδιαβατική μεταβολή ενός συστήματος από μια κατάσταση **A** σε μια κατάσταση **B** ($A \rightarrow B$) δεχόμαστε την ύπαρξη μιας συνάρτησης «δυναμικού», δηλ. μιας θερμοδυναμικής συνάρτησης, U , τέτοιας ώστε το έργο που γίνεται να είναι $U_B - U_A$

Εξαρτώνται μόνο από τις A, B

τη θερμοδυναμική αυτή ιδιότητα (που εισάγεται με τον 1^ο Νόμο) την ονομάζουμε **εσωτερική ενέργεια**. Έτσι,

$$\Delta U = U_B - U_A = w_{\alpha\text{δια}\beta} \quad \text{για αδιαβατική μεταβολή}$$



Ο Πρώτος Νόμος και η Εσωτερική Ενέργεια - 4

Μηχανικός ορισμός της θερμότητας

Γνωρίζουμε από την εμπειρία μας (σε αντιδιαστολή με τα πειράματα του Joule) ότι μπορούμε να προκαλέσουμε μεταβολή στη θερμοκρασία ενός συστήματος, φέρνοντάς το σε επαφή με κάτι λιγότερο ή πιο πολύ ζεστό (φυσικά μέσω διαθερμικών τοιχωμάτων). Επιτελούμε δηλαδή τη μεταβολή ΔU , χωρίς τη λήψη ή τη προσφορά έργου, αλλά με μεταφορά **θερμότητας**.



Σύμβολο: q



Ο Πρώτος Νόμος και η Εσωτερική Ενέργεια - 5

Σύμβαση για το πρόσημο της θερμότητας:

Θετική είναι η θερμότητα που απορροφάται από το σύστημα

Παράδειγμα 4: Εάν $q = 10 \text{ J}$, το σύστημα απορροφά θερμότητα.
Εάν $q = -15 \text{ J}$, το σύστημα εκλύει θερμότητα.

Βλέπουμε λοιπόν, ότι η εσωτερική ενέργεια ενός συστήματος μπορεί να αυξηθεί είτε προσφέροντας έργο, είτε προσφέροντας θερμότητα. Η θερμότητα και το έργο είναι ισοδύναμοι τρόποι μεταβολής της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος.



Ο Πρώτος Νόμος και η Εσωτερική Ενέργεια - 6

Πρώτος Θερμοδυναμικός Νόμος. 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 έργου

$$\Delta U = q + w$$

q : θερμότητα που απορροφά το σύστημα

w : έργο που γίνεται στο σύστημα

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



Ο Πρώτος Νόμος και η Εσωτερική Ενέργεια - 7

Μια ειδική περίπτωση: το **απομονωμένο σύστημα**

Σε ένα απομονωμένο σύστημα δεν μπορούμε να προσφέρουμε έργο ή θερμότητα. Δηλαδή, $q=0$ και $w=0$.

Έτσι, μια εναλλακτική διατύπωση του Πρώτου Νόμου είναι:

Πρώτος Θερμοδυναμικός Νόμος (διατήρηση ενέργειας)

Η εσωτερική ενέργεια ενός απομονωμένου συστήματος είναι σταθερή



Άσκηση 4

Ένα σύστημα που περιέχει ένα αέριο θερμαίνεται με προσφορά θερμότητας 6200 J. Το αέριο εκτονώνεται παράγοντας έργο 2500 J. Ποιά θα είναι η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας;

Λύση:

Θα χρησιμοποιήσουμε τον 1^ο Νόμο:

Έχουμε **προσφορά θερμότητας στο** σύστημα: $q = 6200 \text{ J}$

Έχουμε **παραγωγή έργου**

(έργο γίνεται από το σύστημα στο περιβάλλον): $w = -2500 \text{ J}$

Άρα: $\Delta U = 6200 \text{ J} + (-2500 \text{ J}) = 3700 \text{ J}$

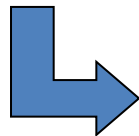


Ο Πρώτος Νόμος σε διαφορική μορφή

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

στοιχειώδης αύξηση
εσωτερικής ενέργειας
(ήδη υπάρχουσας)

στοιχειώδεις ποσότητες
απορροφούμενης θερμότητας
και έργου που γίνονται **στο** σύστημα

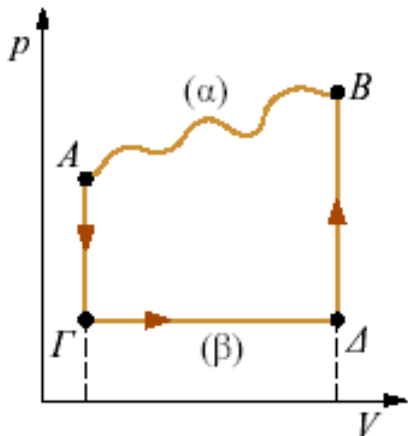


μπορούμε να μιλάμε για «περιεχόμενο ενέργειας»
αλλά όχι για «περιεχόμενο έργου ή θερμότητας»

- το διαφορικό της U , dU , είναι **τέλειο** και το ολοκλήρωμά του, ΔU , εξαρτάται μόνο από την αρχική και την τελική κατάσταση
- τα διαφορικά των q και w (δq και δw) **δεν είναι τέλεια** και τα ολοκληρώματά τους (q και w) εξαρτώνται από τη διαδρομή $A \rightarrow B$



Άσκηση 5



Θεωρούμε μια μεταβολή $A(p_1, V_1) \rightarrow B(p_2, V_2)$. 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. Δείξτε με τη βοήθεια ενός διαγράμματος (p, V) ότι το έργο (και κατά συνέπεια και η θερμότητα) θα εξαρτάται από τη διαδρομή. Θεωρήστε ότι οι μεταβολές γίνονται αντιστρεπτά.

Λύση:

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



Για το έργο έχουμε: $w = -\int p dV$ (με $p_{εξ} = p$)

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



Ο Πρώτος Νόμος – Κάποιες εφαρμογές

1. Ισόχωρες διεργασίες

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

$$dU = \delta w + \delta q = -p_{εξ} dV + \delta q$$

Εάν ο ογκος παραμένει σταθερός: $dU = dq_V$



Ο Πρώτος Νόμος – Κάποιες εφαρμογές

2. Ισοβαρείς διεργασίες/ εισαγωγή ενθαλπίας

Στην πράξη ενδιαφερόμαστε για πολλές διεργασίες που γίνονται υπό σταθερή πίεση
π.χ.: τήξη, εξάτμιση, εξάχνωση, χημικές αντιδράσεις, αναμίξεις συστατικών κλπ

Για τέτοιες διεργασίες, που γίνονται αντιστρεπτά, έχουμε $p_{εξ} = p$ (όπου p είναι η πίεση του συστήματος)

$$1^{\text{ος}} \text{ Νόμος: } dU = -p_{εξ} dV + \delta q = -pdV + \delta q$$

Εισάγουμε την ενθαλπία, H : $H = U + pV$

$$dH = dU + pdV + Vdp = \delta q + Vdp \quad \text{και για } p=\text{σταθ:}$$

$$dH = dq_p$$

και

$$\Delta H = q_p$$



Άσκηση 6

Να εκφράσετε τις παρακάτω ποσότητες στις μονάδες που δίνονται:

3.5 atm σε kPa, 200 nm σε μm , 20 m^3 σε dm^3 , 1 (atm L) σε J

$$\alpha) (3.5 \text{ atm}) \times \frac{101325 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}} \times 10^{-3} \frac{\text{kPa}}{\text{Pa}} = 354.6 \text{ kPa}$$

$$\beta) (200 \text{ nm}) \times \frac{10^{-9}}{10^{-6}} = 0.2 \mu\text{m}$$

$$\gamma) (20 \text{ m}^3) \times \left(\frac{10 \text{ dm}}{\text{m}} \right)^3 = 20 \times 10^3 \text{ dm}^3$$

$$\delta) 1 (\text{atm L}) \times \frac{101325 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}} \times \frac{10^{-3} \text{ m}^3}{\text{L}} = 101.325 \text{ J}$$



Αναφορές

Η εικόνα στη διαφάνεια 17 είναι από το βιβλίο
Μπογοσιάν, Σ. (2008) Χημική Θερμοδυναμική, Πάτρα: ΕΑΠ, σ. 38.



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.