

Θερμοδυναμική

Α' Νόμος της Θερμοδυναμικής

Γενικά για την θερμοδυναμική

Γιατί μελετάμε την Χημεία?

Η μελέτη της Χημείας παρακινείται από την περιέργεια μας

Για ποιο λόγο πραγματοποιείται μια χημική αντίδραση?

Ενέργεια Gibbs, ελαχιστοποίηση

Μπορεί να αξιοποιηθεί η ενέργεια που απελευθερώνει μια αντίδραση?

Ενθαλπία, παράγοντες που ελέγχουν την ενθαλπία

Μπορούμε να αξιοποιήσουμε τα προϊόντα της αντίδρασης?

Φάσεις, διαμοριακές αλληλεπιδράσεις, κβαντομηχανική

Ουσιαστική κατανόηση της Χημείας – γνώση της Θερμοδυναμικής

Θεωρούμε την αντίδραση 15.0g MgN με νερό όπου προκύπτουν MgO, N₂ και H₂ σε υάλινο δοχείο όγκου 1L. Ποια η διαφορά εάν χρησιμοποιηθούν (α) 10g, (β) 150g ή (γ) 1000g νερού σε ανοικτό ή κλειστό δοχείο?



Είναι η αντίδραση ενδόθερμη ή εξώθερμη? – Εξώθερμη

Ποιες φυσικές διεργασίες συμβαίνουν?

Πόσο αυξάνει η θερμοκρασία?

Απεικόνιση των moles αντιδρώντων και προϊόντων, συνθηκών της αντίδρασης

Ποια η αρχική σύσταση, η τελική σύσταση, η τελική θερμοκρασία και πίεση?

Πως πρέπει να γίνει η αντίδραση?

Κλειστό σύστημα : έκρηξη

Ανοικτό σύστημα : (α) απόλυτη καταστροφή, (β) θερμοπίδακας, (γ) ευχάριστη ζέστη

Κύκλος CARNOT (1824)

Απόδοση θερμικών μηχανών – Εισαγωγή γενικών εννοιών

Αντιστρεπτή μεταβολή : μηχανική κίνηση χωρίς τριβές

Clapeyron : συνεχιστής του Carnot

Ορισμός Ενέργειας (Helmholtz, Mayer, Joule),

Α' Νόμος Θερμοδυναμικής – Εντροπίας (Clausius),

Β' Νόμος Θερμοδυναμικής

Χημική Θερμοδυναμική:

Απόδοση χημικής αντίδρασης

Μέγιστη τάση ηλεκτρικής στήλης

Μεταβολή τάσης ατμών με την θερμοκρασία

Δεν γίνονται προσεγγίσεις – πολύ ακριβή αποτελέσματα

Δεν βασίζονται σε πρότυπα

Δεν μπορούν να εξαχθούν πληροφορίες για την δομή της ύλης

Αντίστροφες πορείες θερμοδυναμικής και ευκλείδιας γεωμετρίας

Θερμοδυναμικοί Νόμοι → περισσότερο αφηρημένες έννοιες

(Επαγωγική / Απαγωγική Μέθοδος)

Πειραματικές παρατηρήσεις → Αξιώματα / Νόμοι

Συμφωνία πειραμάτων και θεωρητικών συμπερασμάτων

Μελέτη καταστάσεων ισορροπίας

Θερμοδυναμική των μη-αντιστρεπτών μεταβολών

Ορισμοί και θεμελιώδεις έννοιες στην Θερμοδυναμική

- Σύστημα: το υλικό στην υπό μελέτη διεργασία
- Περιβάλλον: το υπόλοιπο σύμπαν
- Ανοικτό σύστημα: ανταλλαγή ύλης με το περιβάλλον (θερμότητα, όγκος)
- Κλειστό σύστημα: χωρίς ανταλλαγή ύλης
- Απομονωμένο σύστημα: χωρίς ανταλλαγή ύλης ή ενέργειας
- Θερμοδυναμική ισορροπία: σταθερή θερμοκρασία/πίεση, σταθερότερη κατάσταση (χημική ισορροπία)
- Θερμική ισορροπία: ίδια θερμοκρασία
- Μετασταθής κατάσταση: σταθερά θερμοκρασία/πίεση/σύσταση, μετάβαση σε σταθερότερη κατάσταση με εξωτερική διαταραχή

Ορισμοί και θεμελιώδεις έννοιες στην Θερμοδυναμική

- Σταθερή κατάσταση: σταθερά θερμοκρασία/πίεση/σύσταση, διατήρηση σε ανοικτό σύστημα, εξισορρόπηση ροών στο σύστημα
- Ισόθερμος $\Delta T = 0$, ισοβαρής $\Delta P = 0$, ισόχωρη $\Delta V = 0$
- Αδιαβατική συμπεριφορά: μη ανταλλαγή θερμότητας
- Διαθερμικό φράγμα: ανταλλαγή θερμότητας, μη-ανταλλαγή ύλης
- Ορισμός της θερμοκρασίας – κλίμακα απόλυτης θερμοκρασίας (Kelvin), συσχέτιση με την κλίμακα Celcius

Νόμοι της Θερμοδυναμικής

A) **Πρώτος Νόμος** : διατήρηση της εσωτερικής ενέργειας σε ένα απομονωμένο σύστημα.

Η εσωτερική ενέργεια ορίζεται ως το άθροισμα του συνόλου της κινητικής, της δυναμικής ενέργειας και του συνόλου της ενέργειας των χημικών και φυσικών αλληλεπιδράσεων.

B) **Δεύτερος Νόμος** : το στοιχειώδες ποσό θερμότητας που ανταλλάσσει ένα σύστημα κατά την διάρκεια μιας μεταβολής, που γίνεται σε σταθερή θερμοκρασία, συνοδεύεται με μεταβολή της εντροπίας του συστήματος.

Η εντροπία ενός συστήματος καθορίζεται από το πλήθος των διαφορετικών τρόπων κατανομής της διαθέσιμης ενέργειας στις διάφορες καταστάσεις του συστήματος.

Γ) **Τρίτος Νόμος** : η εντροπία όλων των τέλειων κρυσταλλικών ενώσεων στο απόλυτο μηδέν ισούται με μηδέν.

Κανένας πεπερασμένος αριθμός βημάτων σε μια κυκλική διεργασία δεν μπορεί να επιτύχει το απόλυτο μηδέν.

Σύσταση θερμοδυναμικών συστημάτων

Ορισμός Συστήματος (ποσότητα, ιδιότητες περιέκτης)

Διάκριση από το περιβάλλον

Εφαρμογή σε πολύπλοκα συστήματα

Εντοπισμός μόνο σε θερμικές ιδιότητες

Ορισμός απλού Συστήματος

Μακροσκοπικά Ομογενή – Ισότροπα – Ηλεκτρικά αφόρτιστα – Χημικά Αδρανή – Αμελητέα επιφανειακά φαινόμενα – Εκτός πεδίων (ηλεκτρικών, μαγνητικών, κ.ά.)

Αξίωμα Καταστάσεων Ισορροπίας

Περιγραφή από ομάδα μεταβλητών : $U, V, n_1, n_2, \dots, n_r$

Ορισμός εσωτερικής ενέργειας (ενεργειακό περιεχόμενο – ανταλλαγή)

Α' Νόμος της Θερμοδυναμικής

Αρχή διατήρησης της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος

Τι είναι η εσωτερική ενέργεια ενός συστήματος?

Εσωτερική ενέργεια: άθροισμα της κινητικής και δυναμικής ενέργειας των μορίων, και των ενεργειών λόγω περιστροφής, δόνησης, χημικών και φυσικών αλληλεπιδράσεων.

‘Η εσωτερική ενέργεια ενός απομονωμένου συστήματος είναι σταθερή’ $\Delta U = 0$

Μέτρηση διαφορών εσωτερικής ενέργειας – καθορισμός πρότυπης κατάστασης

$$\Delta U = U_T - U_A$$

Για ένα σύστημα που είναι σε επαφή με το περιβάλλον ισχύει:

$$\Delta U_{\text{ολική}} = \Delta U_{\text{συστήματος}} + \Delta U_{\text{περιβάλλοντος}} = 0$$

$$\Delta U_{\text{συστήματος}} = - \Delta U_{\text{περιβάλλοντος}}$$

$$\Delta U = q + w$$

(βασική εξίσωση στην θερμοδυναμική)

Μετατροπή της θερμότητας, q , σε έργο, w , και αντίστροφα

Η ενέργεια ΔΕΝ μπορεί να δημιουργηθεί ή να καταστραφεί

Πρόσημο για τα μεγέθη q και w

Θετική τιμή q ή w οδηγεί σε αύξηση της εσωτερικής ενέργειας ($\Delta U > 0$)

αρνητική τιμή q ή w οδηγεί σε μείωση της εσωτερικής ενέργειας ($\Delta U < 0$)

Όταν το σύστημα παράγει έργο στο περιβάλλον $\Delta U < 0$, $q < 0$

Όταν παράγεται έργο στο σύστημα από το περιβάλλον $\Delta U > 0$, $q > 0$

Καθορισμός Τοιχωμάτων

Περιοριστικά ως προς μια εκτατική ιδιότητα

Θερμότητα : Αδιαβατικά (μη-περατά) \neq Διαθερμικά (περατά)

Ημιπερατά τοιχώματα ως προς την ύλη

Σταθερά – Κινητά τοιχώματα

Καταστατικές συναρτήσεις

Εσωτερική ενέργεια: κατασταστική συνάρτηση

Εξαρτάται μόνο από την κατάσταση του συστήματος και δεν εξαρτάται από τον τρόπο με τον οποίο έφθασε στην συγκεκριμένη κατάσταση

Αρχική Κατάσταση (P_A, T_A) \rightarrow Τελική Κατάσταση (P_T, T_T)

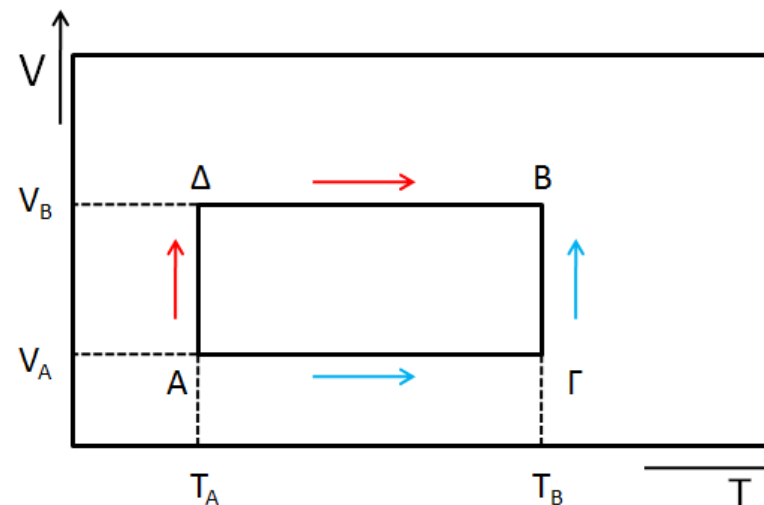
Υπάρχουν άπειροι τρόποι μετάβασης από την αρχική στην τελική κατάσταση

Καταστατικές συναρτήσεις: θερμοκρασία, όγκος, πίεση, ενθαλπία, εντροπία, ενέργεια Gibbs

$$\Delta U = q + w$$

ΔU : ανεξάρτητη διαδρομής

q, w : εξαρτώνται από την διαδρομή



Αντιστρεπτή διεργασία: η μεταβολή μπορεί να γίνει και προς τις δύο κατεύθυνσεις

Μετατροπή νερού από υγρό σε αέριο (και προς τις δύο κατεύθυνσεις, αυθόρμητα)

- Πραγματοποιείται με απειροστό ρυθμό (στατικό ή ψευδοστατικό)
- Διέρχεται από μια συνεχή ακολουθία καταστάσεων ισορροπίας
- Σε κάθε σημείο της μετάβασης όλες οι εντατικές μεταβλητές είναι συνεχείς στα όρια στα οποία γίνεται η μεταβολή
- $w_{A \rightarrow T} = -w_{T \rightarrow A}$, $q_{A \rightarrow T} = -q_{T \rightarrow A}$, $\Delta U_{A \rightarrow T} = -\Delta U_{T \rightarrow A}$

Μη-αντιστρεπτή μεταβολή: η μεταβολή γίνεται μόνο προς την μια κατεύθυνση

Οξείδωση του σιδήρου (αυθόρμητα προς την μια κατεύθυνση, μη-αυθόρμητη η αντίστροφη πορεία)

- Δεν χρειάζεται να γίνει με απειροστό ρυθμό
- Διέρχεται από καταστάσεις που δεν είναι σε ισορροπία
- Οι εντατικές μεταβλητές δεν απαιτείται να είναι συνεχείς στα όρια της μεταβολής
- $\Delta U_{A \rightarrow T} = -\Delta U_{T \rightarrow A}$

Εκτατικές & Εντατικές μεταβλητές

Εκτατικές Μεταβλητές:

Αθροιστικός Χαρακτήρας $X = X_1 + X_2$

Θεμελιώδη μεγέθη,

Δεν προσδιορίζονται πειραματικά

Εξαρτώνται από την μάζα του συστήματος

Εσωτερική ενέργεια, όγκος, ποσότητα ύλης, εντροπία

Εντατικές Μεταβλητές:

Δεν έχουν αθροιστικό χαρακτήρα,

Είναι λόγοι δύο εκτατικών μεταβλητών,

Πειραματικά μετρήσιμα μεγέθη

Ανεξάρτητες της μάζας του συστήματος

Πίεση, θερμοκρασία, συγκέντρωση

Έργο

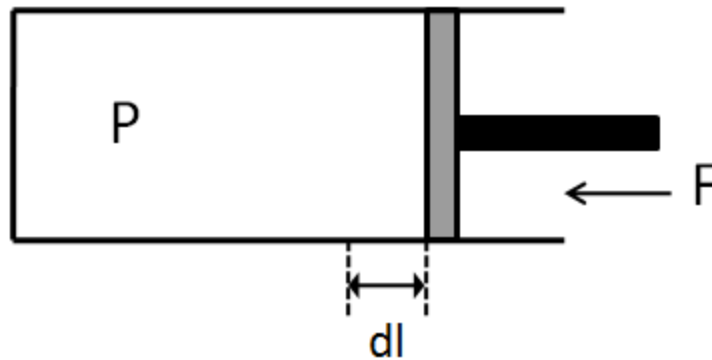
Έργο: μεταφορά ενέργειας που αξιοποιεί την οργανωμένη κίνηση των ατόμων

Εξαρτάται από την διαδρομή – τρόπο μεταβολής του συστήματος και τον τρόπο αλληλεπίδρασης με το περιβάλλον

Μηχανικό έργο: $dw = F * ds$ (ίδια κατεύθυνση ή η συνιστώσα της δύναμης στην κατεύθυνση του ds)

$$w = \int_A^T F * ds$$

Θερμοδυναμικό έργο: εκτόνωση ή συμπίεση ενός αερίου με την εφαρμογή εξωτερικής πίεσης



Αδιαβατικά / Αδιαπέραστα τοιχώματα

$$U_A \rightarrow U_B$$

Προσφερόμενο έργο : $W = \Delta U = U_B - U_A$

+ : προσφερόμενο έργο συστήματος

- : παραγόμενο έργο συστήματος

Εάν $U_A = 0$ τότε $U_B = W$ (μόνο μηχανικό έργο)

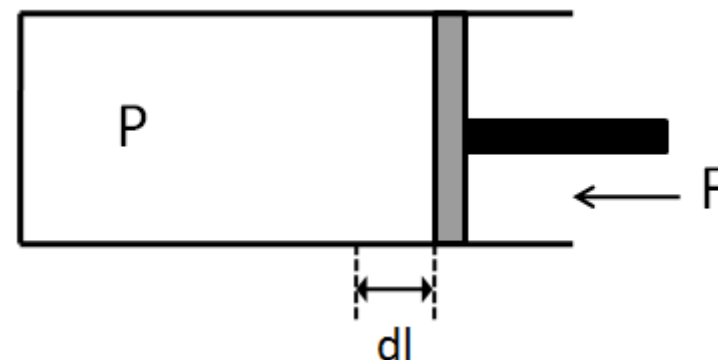
Πίεση εμβόλου, $P \rightarrow F = P \cdot A$

Εφαρμογή ελάχιστα μεγαλύτερης δύναμης

1. Συμπίεση $dV < 0 \rightarrow w > 0$

2. Διαστολή (εκτόνωση) $dV > 0 \rightarrow w < 0$

Κατάσταση ισορροπίας : πολύ αργή μεταβολή –
διαδοχικές ψευδο-στατικές καταστάσεις ισορροπίας
(αντιστρεπτές μεταβολές)



$$dV = A \cdot dl$$

$$dw = -P_{\text{εξ.}} \cdot dV$$

$$w = - \int_{V_A}^{V_T} P_{\text{εξ.}} \cdot dV$$

Για σταθερή εξωτερική πίεση

$$w = -P_{\text{εξ.}} \int_{V_A}^{V_T} dV = -P_{\text{εξ.}}(V_T - V_A) = -P_{\text{εξ.}} \cdot dV$$

Θερμότητα

Μεταβολή της ενέργειας του συστήματος με ταυτόχρονη μεταβολή της θερμοκρασίας:
ανταλλαγή ενέργειας με την μορφή θερμότητας

Θερμότητα είναι η ανταλλαγή ενέργειας που αξιοποιεί την τυχαία κίνηση των μορίων

Αδιαβατική: μη-ανταλλαγή θερμότητας με το περιβάλλον

$$q = \Delta U - w$$

Δημιουργία θερμότητας: επαναδιάταξη δεσμών (ενθαλπία αντίδρασης) ή διαμοριακών δυνάμεων (ενθαλπίες μετατροπών ή/και ανάμιξης)

Προσοχή στο πρόσημο κατά την ανταλλαγή θερμότητας

$q > 0$: ρέει θερμότητα από το περιβάλλον στο σύστημα

$q < 0$: ρέει θερμότητα από το σύστημα στο περιβάλλον

Ποσοτικός ορισμός της θερμότητας (1)

Μη-αδιαβατικά τοιχώματα

Αδιαπέραστα από την ύλη

$$\Delta U = w + q \text{ (έργο + θερμότητα)}$$

q : προσφερόμενο από το σύστημα

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

(d : τέλειο διαφορικό – δ : μερικό διαφορικό)

d : καθορισμένος τρόπος μεταβολής

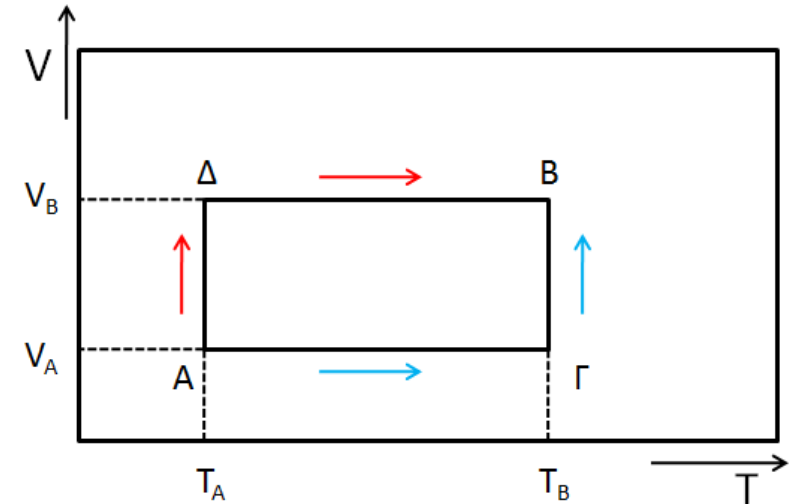
δ : μη-καθορισμένος τρόπος μεταβολής

Αντιστρεπτές Συνθήκες:

$$dU = \delta q - P^*dV$$

Το έργο είναι συνάρτηση του τρόπου μεταβολής;

α) $A \rightarrow \Gamma \rightarrow B$ και β) $A \rightarrow \Delta \rightarrow B$



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

$$W = \int_{V_A}^{V_B} -\frac{nRT}{V} dV$$

Ποσοτικός ορισμός της θερμότητας (2)

$$T_A \neq T_B \rightarrow W_1 \neq W_2$$

Ανάλογα και για την θερμότητα

$$q = \Delta U - w \rightarrow \delta q = dU - \delta w$$
$$\rightarrow \delta q = dU + P^* dV$$

Έργο : Μηχανική

ΔU : από την αδιαβατική μεταβολή με αφαίρεση υπολογίζεται η θερμότητα

Αδυναμία διάκρισης των w και q στο γενικό σύνολο της ενέργειας

Π.χ. δεξαμενή νερού που δέχεται νερό από διάφορες πηγές (ελεγχόμενες και μη)

$$A \rightarrow \Gamma \rightarrow B$$

$$A\Gamma : V = V_A \Rightarrow dV = 0$$

$$W_1 = \int_{V_A}^{V_B} -nRT_B \frac{dV}{V} = -nRT_B \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$A \rightarrow \Delta \rightarrow B$$

$$A\Delta : T = T_A \text{ και } V_A \rightarrow V_B$$

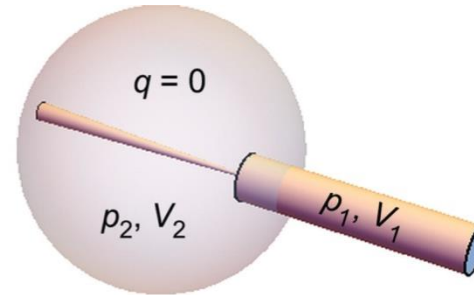
$$\Delta B : V = V_B \Rightarrow dV = 0$$

$$W_2 = \int_{V_A}^{V_B} -nRT_A \frac{dV}{V} = -nRT_A \ln \frac{V_B}{V_A}$$

Θεωρήστε την αδιαβατική εκτόνωση ενός αερίου από ένα δοχείο με αρχική πίεση, P_1 , και όγκο V_1 , μέσω ενός ακροφυσίου στο εσωτερικό ενός δοχείου με όγκο, V_2 , για τον σχηματισμό μιας μοριακής δέσμης. Σε μια διάταξη μοριακής δέσμης, η πίεση P_1 είναι γνωστή ως πίεση ανακοπής. Αρχικά το δεύτερο δοχείο εκκενώνεται.

(α) υπολογίστε το έργο, την θερμότητα και την μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας που προκαλούνται από την εκτόνωση

(β) πως θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί μια τέτοια διάταξη για την ποσοτική εκτίμηση της απόκλισης από την ιδανική συμπεριφορά των αερίων?



(α) η διεργασία είναι αδιαβατική, $q = 0$,

το έργο δίνεται από την $w = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{εξ}} * dV$, η εξωτερική πίεση είναι μηδενική (εκτόνωση στο κενό), άρα $w = 0$

$$\Delta U = q + w = 0$$

(β) για ένα ιδανικό αέριο, η εσωτερική ενέργεια καθορίζεται από την θερμοκρασία, $\Delta U = 0$ και $\Delta T = 0$

Κάθε απόκλιση από τα $\Delta U = 0$ και $\Delta T = 0$ μας επιτρέπει την ποσοτικοποίηση από την ιδανική συμπεριφορά

Επίδραση της μη-ιδανικής συμπεριφοράς στο έργο (1)

Η μη-ιδανική συμπεριφορά μεταβάλλει το ποσό του μηχανικού έργου (έργο-PV) κατά την εκτόνωση και κατά την συμπίεση ενός αερίου.

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} P * dV$$

Εξίσωση Van der Waals

$$\left(P + \frac{n^2 \alpha}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 \alpha}{V^2} \right) dV$$
$$w = -nRT \ln \left(P + \frac{V_1 - nb}{V_2 - nb} \right) - n^2 \alpha \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right)$$

Για ένα ιδανικό αέριο έχουμε $w = -nRT \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$

Επίδραση της μη-ιδανικής συμπεριφοράς στο έργο (2)

Η διαφορά του έργου ανάμεσα στην μη-ιδανική και την ιδανική συμπεριφορά

$$\Delta w = w - w_{ιδ.} = -nRT \ln \left(\frac{1 - \frac{nb}{V_1}}{1 - \frac{nb}{V_2}} \right) - n^2 \alpha \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right)$$

Για την συμπίεση $V_2 < V_1$, άρα ο δεύτερος όρος είναι αρνητικός

Απαιτείται λιγότερο έργο για την συμπίεση πραγματικού αερίου λόγω των διαμοριακών έλξεων

Αφαιρείται λιγότερο έργο κατά την εκτόνωση διότι πρέπει να καταναλωθεί έργο για να απομακρυνθούν τα μόρια μεταξύ τους λόγω των αλληλεπιδράσεων

Σχετικά με τον πρώτο όρο: είναι θετικός στην συμπίεση (αέριο VDW – πρέπει να παραχθεί περισσότερο έργο για να υπερνικηθούν οι απώσεις μικρής εμβέλειας) – στην εκτόνωση παράγεται περισσότερο έργο εξαιτίας των απώσεων μικρής εμβέλειας

Εξαρτώνται από τις σχετικές τιμές των α και b (παράμετροι VDW)

Επίδραση της μη-ιδανικής συμπεριφοράς στο έργο (2)

Όλα τα αέρια, εκτός από το H_2 και το He απαιτούν περισσότερο έργο για την εκτόνωση τους γιατί ο ελκτικός όρος μεγάλης εμβέλειας (περιλαμβάνει την σταθερά a) έχει μεγαλύτερη τιμή

Οι διαφορές είναι περισσότερο έντονες στα πολυατομικά οργανικά μόρια

Για τα N_2 , O_2 και CO_2 , οι δύο όροι αναιρούνται μεταξύ τους και το έργο βρίσκεται πολύ κοντά στην ιδανική τιμή

Αλληλεπιδράσεις μεγάλης εμβέλειας:

αλληλεπίδραση φορτίου-φορτίου, φορτίου-διπόλου, φορτίου-επαγόμενου διπόλου, διπόλου-επαγόμενου διπόλου

Αλληλεπιδράσεις μικρής εμβέλειας:

χημικοί δεσμοί, δεσμοί υδρογόνου, άπωση κατά Pauli

Άπωση κατά Pauli: μόρια που δεν έχουν μη-συζευμένα ηλεκτρόνια έχουν κλειστούς φλοιούς. Εμφανίζεται σε μόρια με κλειστούς φλοιούς, είναι απωστική, προκύπτει από την απαγορευτική αρχή Pauli που δεν επιτρέπει σε δύο ηλεκτρόνια να έχουν την ίδια χωρική κυματοσυνάρτηση και να έχουν το ίδιο spin.

Θερμοχωρητικότητα

Απουσία αντιδράσεων ή μετατροπών φάσεων, η ροή θερμότητας (απλή θέρμανση) ισούται με το γινόμενο της θερμοχωρητικότητας με την μεταβολή της θερμοκρασίας:

$$q = \int_{T_1}^{T_2} C * dT$$

Το q εξαρτάται από τον τρόπο της μεταβολής, η θερμοκρασία είναι καταστατική συνάρτηση →
η θερμοχωρητικότητα εξαρτάται από τον τρόπο μεταβολής

Θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση, C_p

Θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο, C_v

Θερμοχωρητικότητα = f (φύση του υλικού, την φάση του και την θερμοκρασία)

Εξάρτηση από την θερμοκρασία λόγω της εξάρτησης του βαθμού διέγερσης των βαθμών ελευθερίας από την θερμοκρασία

Για ένα ιδανικό αέριο: $C_{p,m} - C_{v,m} = R$

Θερμοκρασιακή εξάρτηση της θερμοχωρητικότητας (1)

Εξαρτάται από την θερμοκρασία επειδή ο πληθυσμός των διαφορετικών καταστάσεων εξαρτάται από την αυτήν

Μονοατομικά αέρια: $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$ και $C_{P,m} = \frac{5}{2}R$

Διατομικά Αέρια $C_{V,m} = \frac{7}{2}R$ (θεωρητική πρόβλεψη) και $C_{P,m} = \frac{9}{2}R$

Διαφορετική για τα διάφορα αέρια

Αυξάνεται με την θερμοκρασία – ασυνεχής μεταβολή

Σε συνήθη θερμοκρασία, $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$

Εξίσωση θερμοκρασιακής εξάρτησης (NIST): $C_{P,m}^0 = A + Bt + Ct^2 + Dt^3 + Et^{-2}$

όπου $t = T/1000$, T σε Kelvin. Οι συντελεστές είναι ανεξάρτητοι της θερμοκρασίας

$$C_{P,m}^0 = A + Bt + Et^{-2} \text{ (συντομευμένη μορφή)}$$

Θερμοκρασιακή εξάρτηση της θερμοχωρητικότητας (2)

Υγρά: σταθερή τιμή για περιοχή θερμοκρασιών 50-200K

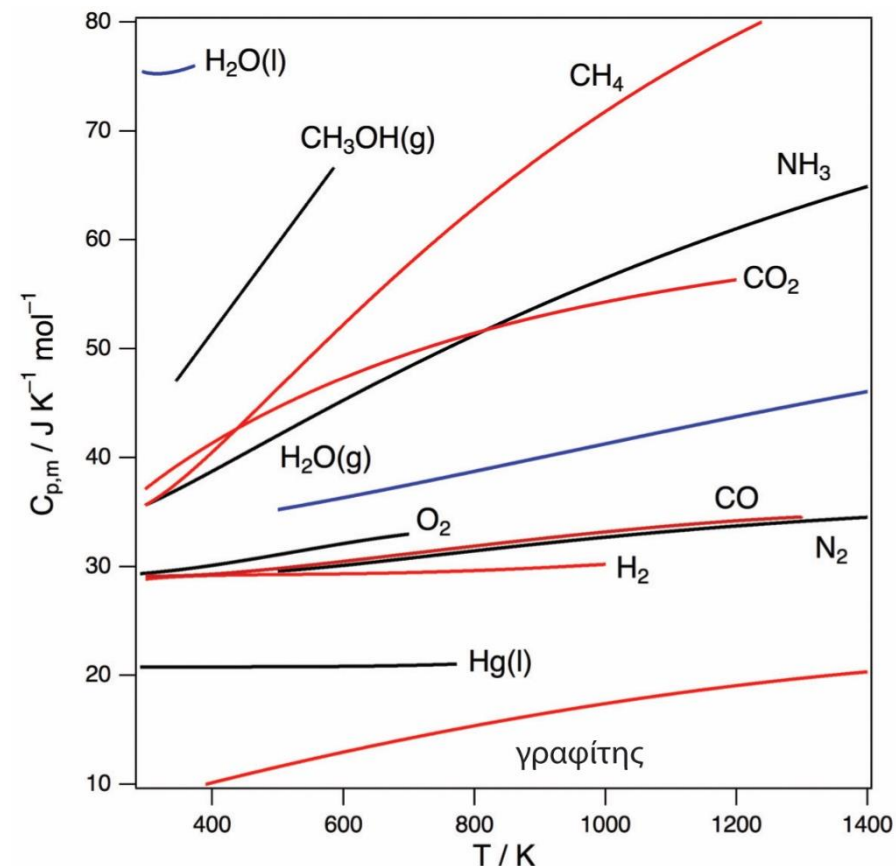
Η $C_{p,m}$ έχει υψηλότερη τιμή στα υγρά και μικρότερη εξάρτηση από την θερμοκρασία

Τα πολυατομικά μόρια έχουν υψηλές τιμές

Σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία προσεγγίζουν την τιμή μηδέν

Στις μετατροπές φάσεων μεταβάλλεται ασυνεχώς

Στο κρίσιμο σημείο η $C_{p,m}$ αυξάνει απότομα και τείνει στο άπειρο



Μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας σε σταθερό όγκο

Η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας με την θερμοκρασία συνδέεται με την θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο, $C_{V,m}$

$$dU = C_V * dT \quad (\text{πλήρης διαφορική εξίσωση})$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (\text{μερικό διαφορικό})$$

$$\Delta U = C_V \Delta T \quad (\text{για μετρήσιμη αύξηση της θερμοκρασίας})$$

$$\int dU = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \quad (\text{η θερμοχωρητικότητα είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας})$$

$$U(T_2) = U(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

Σε σταθερό όγκο (θερμιδόμετρο βόμβας) δεν παράγεται έργο, $w = 0 \rightarrow$

παραγόμενη θερμότητα ισούται με την μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας

$$q_V = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

Θερμότητα που ανταλλάσσεται σε σταθερό όγκο, η q_V υπολογίζεται από την ολοκλήρωση της συνάρτησης της θερμοχωρητικότητας

Ενθαλπία

Μέτρηση των μεταβολών ενέργειας σε σταθερή πίεση (δοχείο ανοικτό στην ατμόσφαιρα)

Από τον Α' νόμο της θερμοδυναμικής, το μόνο παραγόμενο έργο είναι το έργο εκτόνωσης, η θερμότητα που παράγεται σε σταθερή πίεση είναι

$$q_P = (\Delta U - w)_P = \Delta U + P_{\text{εξ}} \int dV = \Delta U + P * \Delta V$$

Ορισμός Ενθαλπίας:

$$H = U + P * V$$

Για απειροστή μεταβολή της ενθαλπίας να δίνεται από την απειροστή μεταβολή της θερμότητας σε σταθερή πίεση

$$dH = \theta q_P$$

Είναι καταστατική συνάρτηση, σχετίζεται η μεταβολή της με την θερμοχωρητικότητα σε σταθερή πίεση

$$C_P = \left(\frac{\theta H}{\theta T} \right)_P \text{ και } dH = C_P * dT$$

$$\int_{T_1}^{T_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT \rightarrow H(T_2) = H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$$

$$q_P = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Δείγμα αποτελούμενο από 1.00 mol Ar εκτονώνεται ισόθερμα στους 0°C από τα 22.4 dm³ στα 44.8 dm³ ως εξής

(α) αντιστρεπτά,

(β) αντίθετα με μια σταθερή εξωτερική πίεση ίση με την τελική πίεση του αερίου και

(γ) ελεύθερα (αντίθετα σε εξωτερική μηδενική πίεση)

Να υπολογίσετε τα q , w , ΔU και ΔH

Σε κάθε περίπτωση ισχύει $\Delta U = q + w$

Για το Ar, ισχύει ότι $\Delta U = 0$ επειδή είναι μονοατομικό και η εσωτερική ενέργεια του εξαρτάται μόνο από την θερμοκρασία

Επειδή έχουμε ιδανικό αέριο ισχύει α) $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$ και β) $\Delta H = \Delta U + \Delta(nRT)$

Επειδή δεν υπάρχει κάποια μεταβολή του n και του T , τότε $\Delta H = 0$ και στις τρεις περιπτώσεις

Ισενθαλπική διεργασία: $\Delta H = 0$



$$(\alpha) \Delta U = \Delta H = 0$$

$$w = -nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = -(1)(8.314)(273) \ln \left(\frac{44.8}{22.4} \right) = -1.57 \text{ kJ}$$

$$q = \Delta U - w = 0 + 1.57 = +1.57 \text{ kJ}$$

$$(\beta) \Delta U = \Delta H = 0$$

$$w = -P_{\varepsilon\xi} \Delta V$$

$$P_{\varepsilon\xi} = P_T = \frac{nRT}{V_T} = 0.500 \text{ atm}, \quad \Delta V = 44.8 - 22.4 = 22.4 \text{ dm}^3$$

$$w = -1.13 \text{ kJ} \text{ (αριθμητική αντικατάσταση)}$$

$$q = \Delta U - w = 0 + 1.13 \text{ kJ} = 1.13 \text{ kJ}$$

$$(\gamma) \Delta U = \Delta H = 0$$

Η ελεύθερη εκτόνωση είναι έναντι μηδενικής πίεσης, συνεπώς $w = 0$ και $q = \Delta U - w = 0$

Αφού $q = 0$ η ελεύθερη εκτόνωση είναι επίσης αδιαβατική εκτόνωση

Β' νόμος της Θερμοδυναμικής

Θερμοκρασιακές μεταβολές κατά τις χημικές μεταβολές

Μέτρηση θερμοκρασίας σε εξώθερμη/ενδόθερμη αντίδραση

Προσδιορισμός ΔU και ΔH (σταθερή θερμοκρασία/πίεση)

Τάση των συστημάτων να μειώσουν την ενέργεια

Επίπεδο δυναμικής ενέργειας – μετατροπή σε κινητική, απώλεια ενέργειας

Χημικό δυναμικό = $f(\text{κατεύθυνση προς τα κάτω}) (U, H)$

Εξώθερμες αντιδράσεις: αυθόρμητες (διάλυση πυκνού θειϊκού οξέος) ($\Delta U, \Delta H < 0$)

Ενδόθερμες αντιδράσεις: (διάλυση χλωριούχου καλίου) ($\Delta U < 0, \Delta H > 0$)

Τάση ατμών – μεταβολή με την θερμοκρασία

Δεν αρκούν τα ΔU και ΔH για να εξηγήσουν τι θα γίνει σε μια αντίδραση

Ανάμιξη αερίων – μη διαχωρισμός

ΕΝΤΡΟΠΙΑ

Β' νόμος της Θερμοδυναμικής - διατύπωση

Διατύπωση Kelvin-Planck

Καμία διεργασία δεν είναι δυνατή στην οποία το μόνο αποτέλεσμα είναι η απορρόφηση θερμότητας από μια δεξαμενή και η πλήρης μετατροπή της σε έργο

Διατύπωση Clausius

Είναι αδύνατο για μια μηχανή να παράγει έργο ψύχοντας ένα τμήμα της ύλης σε θερμοκρασία χαμηλότερη από εκείνη του ψυχρότερου μέρους του περιβάλλοντος. Η θερμότητα δεν ρέει αυθόρμητα από μια ψυχρή προς μια θερμή δεξαμενή

Καμία μηχανή δεν έχει απόδοση 100%

Δεύτερος Νόμος : το στοιχειώδες ποσό θερμότητας που ανταλλάσσει ένα σύστημα κατά την διάρκεια μιας μεταβολής, που γίνεται σε σταθερή θερμοκρασία, συνοδεύεται με μεταβολή της εντροπίας του συστήματος.

Β' νόμος της Θερμοδυναμικής - διατύπωση

Υπάρχει μια ιδιότητα που ονομάζεται **εντροπία**, **S**. Η εντροπία του σύμπαντος αυξάνεται σε κάθε αυθόρμητη διεργασία, $\Delta S_{\text{ολ}} > 0$. Η εντροπία ενός συστήματος καθορίζεται από τον αριθμό των διαφορετικών τρόπων κατανομής της διαθέσιμης ενέργειας στις διάφορες καταστάσεις του συστήματος.

Εντροπία : συνάρτηση των εκτατικών ιδιοτήτων $S = S(U, V, n_i)$

Εντροπία : συνεχής, παραγωγίσιμη, μονότονα αύξουσα συνάρτηση της ενέργειας, εκτατική ιδιότητα

$$S_{\text{ολικ.}} = S_1 + S_2$$

$$dS = \frac{dq_{\text{αντ.}}}{T} \rightarrow \Delta S = \int_{\text{αρχ}}^{\text{τελ}} \frac{dq_{\text{αντ.}}}{T}$$

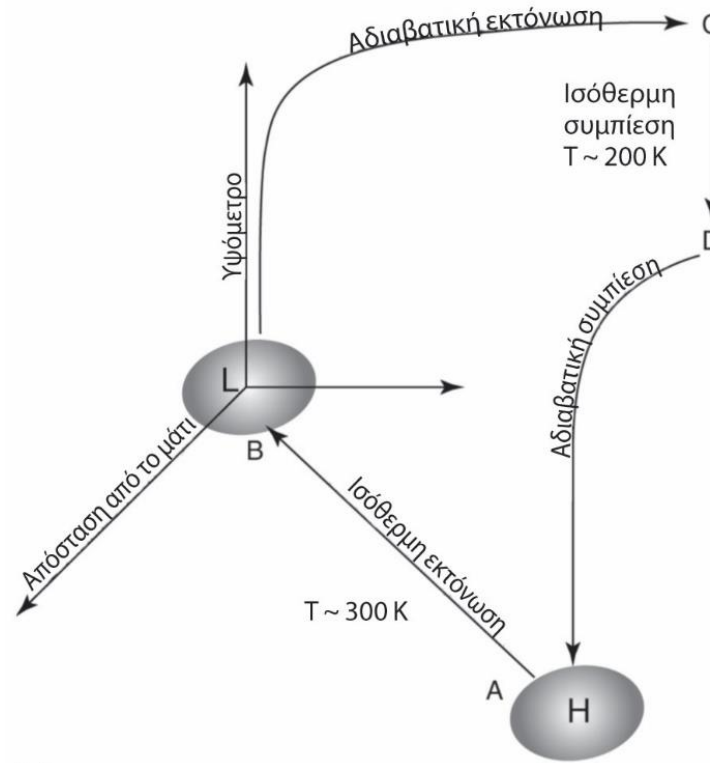
(θερμοδυναμικός ορισμός της εντροπίας)

Θερμοδυναμική του τυφώνα

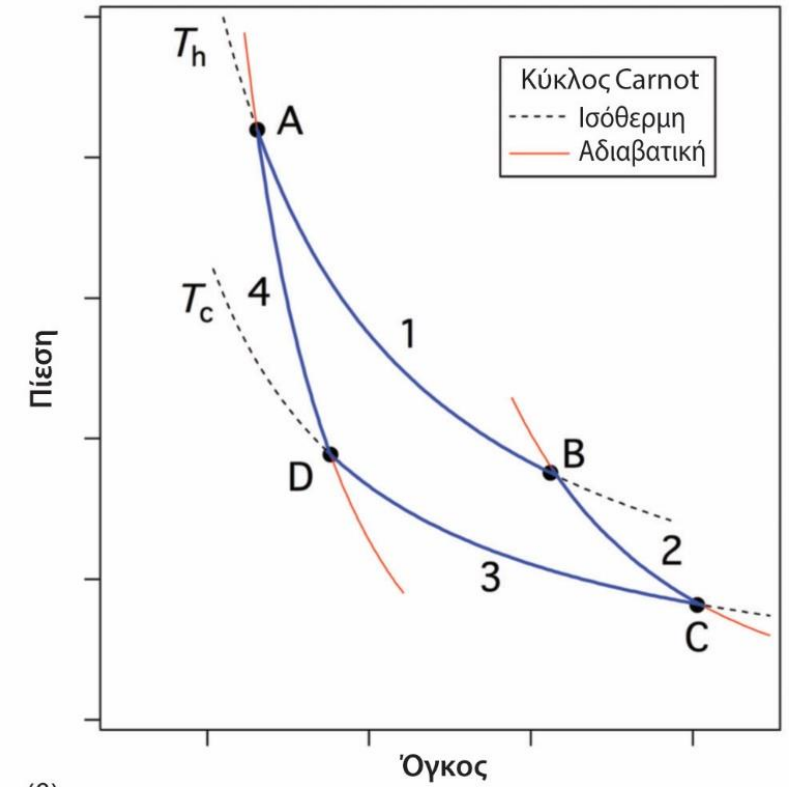
Το έργο παράγεται με την εκτόνωση και την συμπίεση των αερίων.

Διαδοχή δύο αδιαβατικών και δύο ισόθερμων μεταβολών

Συνθήκες κλειστού κυκλώματος στον τυφώνα

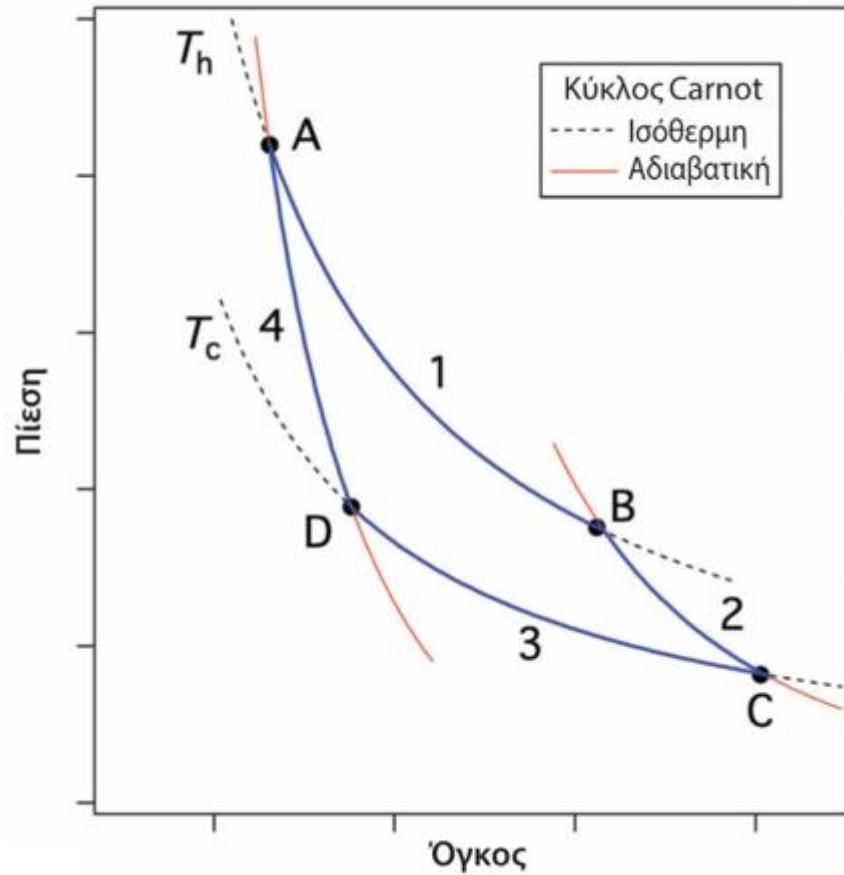


(α)



(β)

Κύκλος του Carnot



- Βήμα 1: αντιστρεπτή ισόθερμη εκτόνωση σε T_h από το A στο B και από τον V_A στο V_B
- Βήμα 2: αντιστρεπτή αδιαβατική εκτόνωση από το B στο C και από το V_B στο V_C
- Βήμα 3: αντιστρεπτή ισόθερμη συμπίεση από το C στο D και από το V_C στο V_D
- Βήμα 4: αντιστρεπτή αδιαβατική συμπίεση από το D στο A και από το V_D στο V_A

Κύκλος του Carnot – Βήμα 1

Θεωρούμε 1 mol ιδανικού αερίου

Βήμα 1: αντιστρεπτή ισόθερμη εκτόνωση σε T_h από το A στο B και από τον V_A στο V_B

$$\Delta U = q + w$$

Για την ισόθερμη εκτόνωση ισχύει ότι $\Delta U_{A \rightarrow B} = 0$ (η εσωτερική ενέργεια ενός ιδανικού αερίου εξαρτάται μόνο από την θερμοκρασία)

Το έργο για την αντιστρεπτή, ισόθερμη εκτόνωση $w_{A \rightarrow B} = -RT_h \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$

Συνεπώς $q_{A \rightarrow B} = RT_h \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$

Το σύστημα παράγει έργο στο περιβάλλον – η ενέργεια που ανταλλάσσεται με την μορφή έργου αντισταθμίζεται από την ροή θερμότητας από το περιβάλλον και η εσωτερική ενέργεια παραμένει αμετάβλητη

Κύκλος του Carnot – Βήμα 2

Βήμα 2: αντιστρεπτή αδιαβατική εκτόνωση από το B στο C και από το V_B στο V_C

Αδιαβατική διεργασία: δεν ανταλλάσσεται θερμότητα $q_{B \rightarrow C} = 0$

Μειώνεται η θερμοκρασία από T_h σε T_c (θερμοκρασία ψυχρής δεξαμενής)

και η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας είναι

$$\Delta U_{B \rightarrow C} = C_V(T_c - T_h)$$

Με βάση τον Α' νόμο, ισχύει $w_{B \rightarrow C} = C_V(T_c - T_h)$

Το έργο είναι αρνητικό αφού $T_h > T_c$

Το σύστημα παράγει έργο στο περιβάλλον σε βάρος της εσωτερικής ενέργειας του

Κύκλος του Carnot – Βήματα 3 & 4

Βήμα 3: αντιστρεπτή ισόθερμη συμπίεση
από το C στο D και από το V_C στο V_D

$$\Delta U_{C \rightarrow D} = 0$$

$$w_{C \rightarrow D} = -RT_c \ln \left(\frac{V_D}{V_C} \right)$$

$$q_{C \rightarrow D} = RT_c \ln \left(\frac{V_D}{V_C} \right)$$

Ανάλογα με το Βήμα 1

Βήμα 4: αντιστρεπτή αδιαβατική συμπίεση
από το D στο A και από το V_D στο V_A

$$q_{D \rightarrow A} = 0$$

$$\Delta U_{D \rightarrow A} = C_V(T_h - T_c)$$

$$w_{D \rightarrow A} = C_V(T_h - T_c)$$

Ανάλογα με το Βήμα 2

Κύκλος του Carnot – ολική μεταβολή

Προσθέτουμε

τις μεταβολές της εσωτερικής ενέργειας,
την ροή θερμότητας και
το έργο

που παράγεται σε όλο τον κύκλο – εύρεση των σχέσεων μεταξύ των όγκων

Βήματα 2 και 4: αντιστρεπτές αδιαβατικές εκτονώσεις – η μεταβολή του όγκου σχετίζεται με την μεταβολή της θερμοκρασίας και του λόγου των θερμοχωρητικοτήτων

$$\gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}} \quad \text{και} \quad \frac{T_f}{T_i} = \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^{(1-\gamma)}$$

Υπολογισμός μεταβολών εντροπίας (1)

Εντροπία: καταστατική συνάρτηση, η μεταβολή της ΔS είναι ανεξάρτητη της διαδρομής

$$dS = \frac{dq_{\text{αντ.}}}{T} \rightarrow S_A - S_B = \Delta S_{A \rightarrow B} = \int \frac{dq_{\text{αντ.}}}{T}$$

Η τιμή του $dq_{\text{αντ.}}$ εξαρτάται από την διεργασία

Για απλή θέρμανση σε σταθερή πίεση $dq_{\text{αντ.}} = c_p * dT$

Για απλή θέρμανση σε σταθερό όγκο $dq_{\text{αντ.}} = c_v * dT$

Για κάθε διεργασία σε σταθερή πίεση, αντίδραση ή μεταβολή φάσης $dq_{\text{αντ.}} = \Delta H$ (μεταβολή ενθαλπίας)

Αντιστρεπτή – αδιαβατική διεργασία: $dq_{\text{αντ.}} = 0$ και συνεπώς $\Delta S = 0$

Κυκλική διεργασία: $\Delta S = 0$ (η μεταβολή κάθε καταστατικής συνάρτησης είναι μηδενική κατά μήκος του κύκλου)

Για μια κυκλική διεργασία με n -βήματα, μόνο τα $n-1$ είναι ανεξάρτητα, η μεταβολή του n -οστού βήματος μπορεί να υπολογισθεί ώστε $\Delta S = 0$.

Υπολογισμός μεταβολών εντροπίας (2)

Για μια ισόθερμη διεργασία: θερμοκρασία σταθερή και $\Delta S = \frac{q_{αντ}}{T}$

Η εσωτερική ενέργεια ενός ιδανικού αερίου εξαρτάται μόνο από την θερμοκρασία

Ισόθερμη Εκτόνωση: $\Delta U = 0$ και $q_{αντ} = nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$ και $\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$

Μετατροπή Φάσης

σε πρότυπη θερμοκρασία και πίεση – ισορροπία συστήματος & περιβάλλοντος συνεπώς κάθε μεταφορά θερμότητας είναι αντιστρεπτή

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0}{T}$$

Τήξη - Πήξη (στερεοποίηση) (Στερεό \leftrightarrow Υγρό)

Εξάτμιση – Συμπύκνωση (Υγρό \leftrightarrow Αέριο)

Εξάχνωση – Εναπόθεση (Στερεό \leftrightarrow Αέριο)

Υπολογισμός μεταβολών εντροπίας (3)

Μεταβολή της εντροπίας κατά την θέρμανση σε σταθερή πίεση ή σταθερό όγκο

$$\Delta S = \int \frac{dq_{\text{αντ}}}{T}$$

Για θέρμανση σε σταθερή πίεση: $dq_{\text{αντ}} = nC_{P,m} dT$

$$\Delta S = \int_{T_2}^{T_1} \frac{nC_{P,m} dT}{T}$$

Για μικρή περιοχή θερμοκρασιών (50-200°C) η θερμοχωρητικότητα θεωρείται σταθερή

$$\Delta S = nC_{P,m} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

Θερμοκρασιακή εξάρτηση της θερμοχωρητικότητας

$$C_{P,m}^0 = A + Bt + Ct^2 + Dt^3 + Et^{-2}$$

Θερμοκρασία σε Kelvin, οι συντελεστές είναι ανεξάρτητοι της θερμοκρασίας

$$C_{V,m} = C_{P,m} - R$$

Να υπολογίσετε την συνολική μεταβολή της γραμμομοριακής εντροπίας, όταν πάγος νερού θερμαίνεται από τους -23°C για να σχηματίσει νερό στους 27°C .

Δίνονται $C_{P,m} = 75.3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ για το υγρό νερό και $37.7 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ και $\Delta H_{\text{τηξ}, m}^{\circ} = 6.02 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Η θέρμανση αποτελείται από τρία στάδια:

A) θέρμανση του πάγου από τους -23°C στους 0°C ,

B) τήξη του πάγου (πάγος από τους 0°C σε νερό 0°C)

Γ) θέρμανση του νερού από τους 0°C στους 27°C

$$\Delta S_m = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

$$\Delta S_1 = \int_{250}^{273} \frac{C_{P,m}}{T} dT = 37.7 \ln \frac{273}{250} = 3.34 \text{ JK}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H_{\text{τηξ}, m}^{\circ}}{273\text{K}} = 22.04 \text{ JK}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_3 = \int_{273}^{300} \frac{C_{P,m}}{T} dT = 75.3 \ln \frac{300}{273} = 7.06 \text{ JK}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_m = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 32.44 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Μεταβολή της εντροπίας κατά την μεταβολή T και V (1)

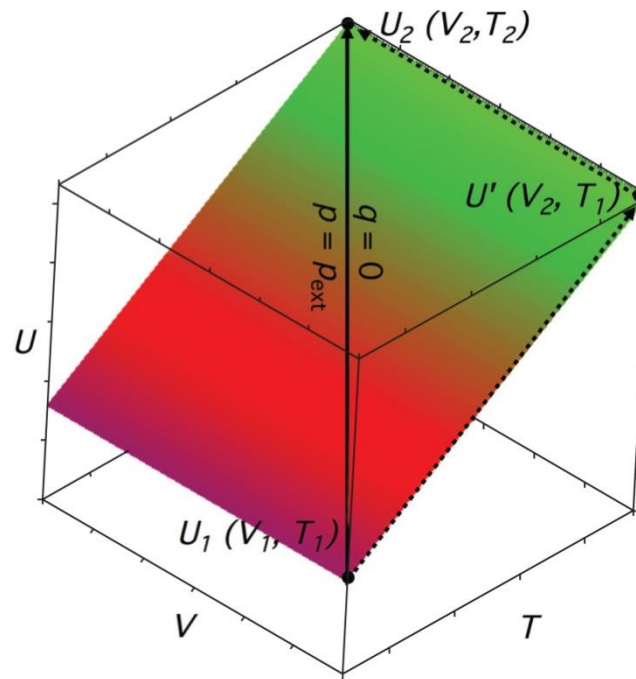
Κατά την ταυτόχρονη μεταβολή της θερμοκρασίας και του όγκου, θεωρούμε την μεταβολή σε δύο βήματα

A) σε σταθερή θερμοκρασία και β) σε σταθερή πίεση

$$dU = dq + dw$$

Σε μια αντιστρεπτή διεργασία με δυνατό μόνο έργο:

$$dU = dq_{\alpha\nu\tau} - PdV \rightarrow dq_{\alpha\nu\tau} = dU + PdV$$



Μεταβολή της εντροπίας κατά την μεταβολή T και V (2)

A) ισόχωρο βήμα: μηδενικό έργο και $\Delta U = C_{V,m} dT$

B) ισόθερμο βήμα: παραγωγή έργου PV, μηδενική μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας

Για ένα ιδανικό αέριο ισχύει:

$$dq_{αντ} = nC_{P,m}dT + \frac{nRTdV}{V}$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{P,m}dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRdV}{V}$$

$$\Delta S = nC_{P,m} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

Θεωρούμε ότι $C_{V,m}$: σταθερή

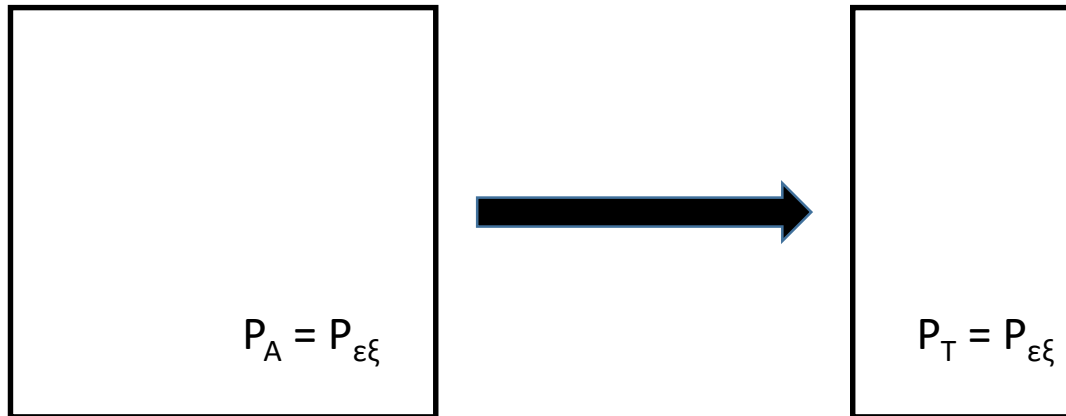
Φυσική κατεύθυνση της μεταβολής (1)

Θεωρούμε ιδανικό αέριο σε δοχείο με διαθερμικά τοιχώματα και αρχικό όγκο V_1 σε θερμοκρασία T_1 .

Πόση είναι η μεταβολή της εντροπίας όταν ο όγκος μειώνεται στο μισό χωρίς την εφαρμογή εξωτερικής δύναμης;

Χωρίς την δράση εξωτερικής δύναμης η διεργασία γίνεται αντιστρεπτά, $P = P_{\text{εξ}}$.

Αντιστρεπτή ισόθερμη συμπίεση: $\Delta T = 0$, $\Delta U = 0$, $V_2 = V_1/2$



Διαθερμικά τοιχώματα
 $q = -w$ & $P_A = 1/2P_T$

Η εσωτερική ενέργεια για ένα ιδανικό αέριο εξαρτάται μόνο από την θερμοκρασία και όχι από τον όγκο

Φυσική κατεύθυνση της μεταβολής (2)

Μεταβολή εντροπίας συστήματος $\Delta S = \int \frac{dq_{αντ}}{T} = \frac{q_{αντ}}{T} = -\frac{w_{αντ}}{T} = nR \ln \left(\frac{\frac{1}{2}V_1}{V_1} \right) = -nR \ln 2 < 0$

Επειδή η μεταβολή είναι αντιστρεπτή: ροή θερμότητας εκτός συστήματος ίση και αντίθετη με την ροή θερμότητας στο περιβάλλον

Μεταβολή εντροπίας στο περιβάλλον ίση και αντίθετη με την μεταβολή εντροπίας του συστήματος

Ολική μεταβολή της εντροπίας: Μηδενική

$$\Delta S_{ολ} = \Delta S_{συστ} + \Delta S_{περιβ}$$

Η διεργασία είναι αντιστρεπτή αλλά δεν είναι αυθόρμητη

Φυσική κατεύθυνση της μεταβολής (3)

Θεωρούμε την αντίστροφη διεργασία: αντιστρεπτή εκτόνωση αερίου σε διπλάσιο όγκο του αρχικού, σε σταθερή θερμοκρασία και θερμική επαφή με το περιβάλλον.

Η μεταβολή της εντροπίας κατά την εκτόνωση είναι ίση και αντίθετη με την μεταβολή της εντροπίας κατά την συμπίεση

Όταν το τοίχωμα γίνει κινητό τότε το αέριο θα εκτονωθεί αυθόρμητα

$$\Delta S = \int \frac{dq_{αντ}}{T} = \frac{q_{αντ}}{T} = -\frac{w_{αντ}}{T} = nR \ln \left(\frac{V_1}{\frac{1}{2}V_1} \right) = nR \ln 2 > 0$$

Η ροή θερμότητας είναι ίση και αντίθετη

Η ολική εντροπία πρέπει να αυξάνεται σε κάθε αυθόρμητη διεργασία

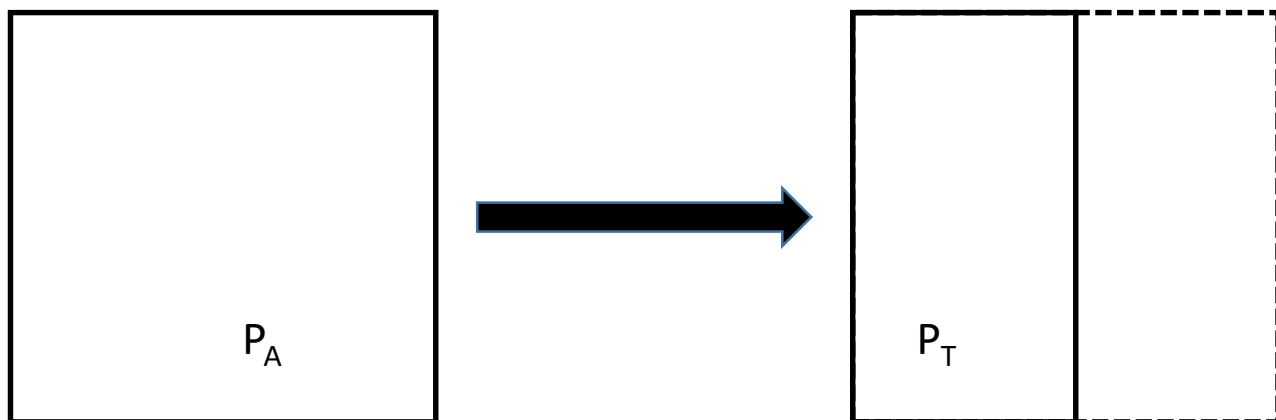
Φυσική κατεύθυνση της μεταβολής (4)

Απομονωμένο σύστημα (δεν ανταλλάσσει θερμότητα)

$q = 0$, $w = 0$, $P_T = 1/2P_A$, $P_{εξ}$: σταθερή

Διεργασία συμπίεσης: μη-αυθόρμητη

Απομονωμένο σύστημα (αδιαβατικό): $q = 0$ – το αέριο ποτέ δεν συρρικνώνεται στον εαυτό του εκτός και εάν ασκείται δύναμη, καταλαμβάνει όλον τον διαθέσιμο όγκο, αύξηση της πίεσης κατά την συρρίκνωση, δεν παρατηρείται αυθόρμητη συρρίκνωση (παρότι $\Delta U = 0$)



Φυσική κατεύθυνση της μεταβολής (5)

Εκτόνωση αερίου από τον μισό όγκο στον όγκο του δοχείου, σταθερή θερμοκρασία

Αυθόρμητη διεργασία, τα αέρια καταλαμβάνουν όλον το όγκο του δοχείου

Μεταβολή της εντροπίας? $\Delta U = 0$, $q = 0$ και $w = 0$

Εκτόνωση σε μηδενική πίεση

Η μεταβολή της εντροπίας του συστήματος είναι $\Delta S_{\text{συστ}} = nR \ln 2 > 0$

Επειδή δεν υπάρχει ροή θερμότητας, η μεταβολή εντροπίας στο περιβάλλον είναι μηδενική

Άρα $\Delta S_{\text{ολ}} = \Delta S_{\text{συστ}} + \Delta S_{\text{περιβ}} = nR \ln 2 > 0$

Σε ένα αέριο μόνο οι βαθμοί ελευθερίας μεταφορικής κίνησης επηρεάζονται από τον όγκο, ενώ οι βαθμοί ελευθερίας περιστροφής και δόνησης είναι ανεξάρτητοι του όγκου

Για κάθε μη-αντιστρεπτή διεργασία σε απομονωμένο σύστημα υπάρχει μια μόνο κατεύθυνση αυθόρμητης μεταβολής $\Delta S > 0$ (για την αυθόρμητη) και $\Delta S < 0$ για την αντίθετη (μη-αυθόρμητη).

Επίσης $\Delta S = 0$ για μια αντιστρεπτή διεργασία

Ανισότητα Clausius

Όταν είναι δυνατό μόνο το έργο: $dU = dq - P_{\varepsilon\xi}dV$ (1)

Για μια αντιστρεπτή διεργασία: $dU = dq_{\text{αντ}} - PdV$ (2)

Όμως $dS = dq_{\text{αντ}}/T$, συνεπώς $dU = TdS - PdV$ (3)

Τα μεγέθη T , S , P και V είναι καταστατικές συναρτήσεις (ισχύει για αντιστρεπτές και μη-αντιστρεπτές μεταβολές)

$$dq_{\text{αντ}} - dq = (P - P_{\varepsilon\xi})dV$$

A) εάν $P > P_{\varepsilon\xi}$ αυθόρμητη εκτόνωση ($dV > 0$)

B) εάν $P < P_{\varepsilon\xi}$ αυθόρμητη συμπίεση ($dV < 0$)

και στις δύο περιπτώσεις $(P - P_{\varepsilon\xi})dV > 0$ - σε αντιστρεπτή διεργασία $(P - P_{\varepsilon\xi})dV = 0$

Από τις εξισώσεις (1) και (3) $TdS - PdV = dq - P_{\varepsilon\xi}dV \rightarrow TdS - dq = (P - P_{\varepsilon\xi})dV \geq 0$

Ανισότητα Clausius $dS \geq \frac{dq}{T}$

Η ισότητα ισχύει για αντιστρεπτές διεργασίες - το σύμβολο ' \geq ' ισχύει για μη-αντιστρεπτές (αυθόρμητες) διεργασίες

Επίλυση του προβλήματος της θερμοδυναμικής

Θεωρούμε δύο συστήματα 1 και 2 απομονωμένα από το περιβάλλον τα οποία διαχωρίζονται μεταξύ τους με τοίχωμα ορισμένων ιδιοτήτων

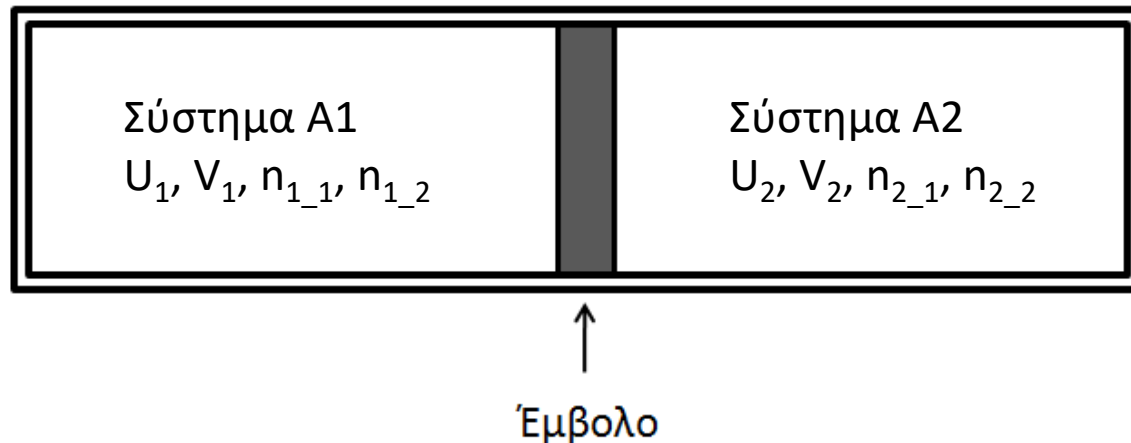
Για ένα ολικά κλειστό σύστημα ισχύει

$$U_1 + U_2 = \text{σταθερή}$$

$$V_1 + V_2 = \text{σταθερή}$$

$$n_{1_1} + n_{2_1} = \text{σταθερή}$$

Για απειροστή ανακατανομή ανάμεσα στα συστήματα 1 και 2:



$$dU_1 + dU_2 = 0 \rightarrow dU_1 = -dU_2$$

$$dV_1 + dV_2 = 0 \rightarrow dV_1 = -dV_2$$

$$dn_{1_1} + dn_{2_1} = 0 \rightarrow dn_{1_1} = -dn_{2_1}$$

Αξίωμα : η εντροπία είναι ορισμένη για όλες τις καταστάσεις ισορροπίας του σύνθετου συστήματος και οι τιμές που λαμβάνουν οι εκτατικές παράμετροι απουσία εσωτερικών περιορισμών είναι εκείνες που καθιστούν την ολική εντροπία μέγιστη στην τελική κατάσταση ισορροπίας

$$dS_{\text{ολικ.}} = dS_1 + dS_2 = 0 \text{ (ακρότατη τιμή)}$$

Για κάθε αυθόρμητη μεταβολή ισχύει :

$$dS_{\text{ολικ.}} > 0$$

Εσωτερική ενέργεια: $U = U(S, V, n_1, \dots, n_i)$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n_1}\right) dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right) dn_i$$

Μεταβολή της εντροπίας

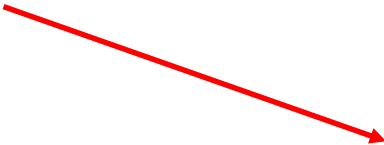
$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right), \quad P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right), \quad \mu_1 = \left(\frac{\partial U}{\partial n_1}\right), \quad \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)$$

(Ορισμός θερμοκρασίας (T), πίεσης (P) και χημικού δυναμικού (μ))

$$dU = T * dS - P * dV + \mu_1 dn_1 + .. + \mu_r dn_r$$

$$dU = T * dS - P * dV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i$$

Μεταβολή της εντροπίας


$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \sum_{i=1}^r \frac{\mu_i}{T} dn_i$$

Άρση των περιορισμών ανάμεσα στα συστήματα A1 και A2

Προσδιορισμός της κατεύθυνσης ροής ενέργειας (θερμότητα, μηχανικό έργο, ύλη)

Εντατικές ιδιότητες στην νέα κατάσταση ισορροπίας

A. Θερμική Ισορροπία

Διαθερμικό έμβολο

Ισχύει : $dV_1 = dV_2 = 0$ και $dn_1 = dn_2 = 0$

Εξίσωση θερμοκρασίας στην κατάσταση ισορροπίας

Αυθόρμητα η θερμότητα ρέει από σημείο με T_1 σε σημείο με T_2 όπου $T_1 > T_2$

$$dS_1 = \frac{1}{T_1} dU_1, \quad dS_2 = \frac{1}{T_2} dU_2$$

$$dS_{\text{ολικ.}} = dS_1 + dS_2 = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{1}{T_2} dU_2$$

$$dS_{\text{ολικ.}} = dU \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = 0, \quad dU_1 = -dU_2 \neq 0$$

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0 \rightarrow T_1 = T_2$$

$$dS = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 > 0$$

$$\text{a) } \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} > 0 \rightarrow dU_1 > 0$$

$$\text{b) } \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} < 0 \rightarrow dU_1 < 0$$

B. Μηχανική Ισορροπία

Διαθερμικό / κινητό έμβολο

Αδιαπέραστο από την ύλη $dn_{1_1} = dn_{2_i} = 0$

Εξίσωση πιέσεων

Ροή όγκου από περιοχή χαμηλής πίεσης σε περιοχή υψηλής πίεσης

$$dS_1 = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{P_1}{T_1} dV_1$$

$$dS_2 = \frac{1}{T_2} dU_2 + \frac{P_2}{T_2} dV_2$$

$$dS_{\text{ολικ.}} = dS_1 + dS_2 = 0$$

$$dS_{\text{ολικ.}} = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) dV_1$$

$$\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} = 0 \rightarrow \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_1} \rightarrow P_1 = P_2$$

$$dS_{\text{ολικ.}} > 0$$

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_1} \right) dU_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) dV_1 > 0$$

$$\text{για } T_1 = T_2$$

$$\left(\frac{P_1 - P_2}{T_1} \right) dV_1 > 0$$

$$\text{a) } \frac{P_1 - P_2}{T_1} > 0, dV_1 > 0 \rightarrow P_1 > P_2$$

$$\text{b) } \frac{P_1 - P_2}{T_1} < 0, dV_1 < 0 \rightarrow P_1 < P_2$$

Γ. Ισορροπία ως προς την ροή ύλης

Διαθερμικό / διαπερατό μόνο από ένα συστατικό έμβολο

Ακίνητο έμβολο $dV_1 = dV_2 = 0$ & $dn_{2-1} = \dots = dn_{i-1} = 0$

Εξίσωση θερμοκρασίας: $T_1 = T_2$

Εξίσωση χημικών δυναμικών: $\mu_{1-1} = \mu_{2-1}$

Η ύλη ρέει από περιοχές υψηλού χημ. δυναμικού σε περιοχές χαμηλού χημ. δυναμικού

(μόνο για αυθόρμητες μεταβολές, η αντίστροφη ώσμωση χρειάζεται ενέργεια)

$$dS_1 = \frac{1}{T_1} dU_1 - \frac{\mu_1}{T_1} dn_{1-1}$$

$$dS_2 = \frac{1}{T_2} dU_2 - \frac{\mu_{2-1}}{T_2} dn_{2-1}$$

$$dS_{\text{ολικ.}} = dS_1 + dS_2 = 0$$

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left(\frac{\mu_{2-1}}{T_1} - \frac{\mu_{1-1}}{T_2} \right) dn_{1-1} = 0$$

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left(\frac{\mu_{2-1}}{T_2} - \frac{\mu_{1-1}}{T_1} \right) dn_1 > 0$$

$$\text{για } T_1 = T_2 \Rightarrow \left(\frac{\mu_{2-1}}{T_2} - \frac{\mu_{1-1}}{T_1} \right) dn_1 > 0$$

$$\text{a) } \frac{\mu_{2-1} - \mu_{1-1}}{T_1} > 0, dn_1 > 0 \rightarrow \mu_{2-1} > \mu_{1-1} \text{ \& b) } \frac{\mu_{2-1} - \mu_{1-1}}{T_1} < 0, dn_1 < 0 \rightarrow \mu_{2-1} < \mu_{1-1}$$

Γενικά συμπεράσματα από τις συνθήκες ισορροπίας (1)

Άρση περιορισμών \rightarrow αυθόρμητες μεταβολές όταν $\Delta X \neq 0$

Ροή Θερμότητας, Μεταβολή Όγκου, Ροή Μάζας

T, P, μ_i ; Θερμοδυναμικές κινητήριες δυνάμεις (οι μερικοί παράγωγοι των είναι αντίστοιχες της δύναμης στην Μηχανική)

Για τις αυθόρμητες μεταβολές

$$dS_{\text{ολικ.}} = dS_1 + dS_2 > 0$$

(μπορεί σε μία αυθόρμητη μεταβολή να έχουμε $dS_1 < 0$ και $dS_2 > 0$ ώστε να αντισταθμίζονται)

Όταν οι εντατικές παράμετροι διαφέρουν ελάχιστα \rightarrow αντιστρεπτές μεταβολές ισχύει $dS_{\text{ολικ.}} = 0$

Γενικά συμπεράσματα από τις συνθήκες ισορροπίας (2)

Για τις μη-αντιστρεπτές μεταβολές $dS_{\text{ολικ.}} > 0$

Αύξηση της εντροπίας : μέτρο αντιστρεπτότητας φυσικών μεταβολών

Διατήρηση ολικής ενέργειας – Αύξηση της εντροπίας (συνεχώς) (Clausius)

Εντροπία : δείκτης του χρόνου (Eddington)

Θερμικός θάνατος του σύμπαντος : μέγιστη τιμή εντροπίας – καμία δυνατότητα για αυθόρμητες μεταβολές

Φυσικές μεταβλητές της εσωτερικής ενέργειας (1)

Συνδυασμός Α' & Β' νόμου θερμοδυναμικής (T, S, P, V)

$dU = TdS - PdV$ (θεμελιώδης εξίσωση) (μόνο καταστατικές συναρτήσεις)

Σε σταθερή εντροπία: $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P$ & σε σταθερό όγκο $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$

Έκφραση της εσωτερικής ενέργειας ως προς τις μεταβολές P και V

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P\right] dV = C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_T - P\right] dV$$

Συνηθέστερα απαντούμενες συνθήκες: α) σταθερά T & V, β) T & P

Ανισότητα Clausius: $dS - \frac{dq}{T} \geq 0$ (αντιστρεπτές μεταβολές = 0, μη-αντιστρεπτές > 0)

Παραγωγή α) σταθερός όγκος: $dS - \frac{dU}{T} \geq 0$, β) σταθερή πίεση: $dS - \frac{dH}{T} \geq 0$

Φυσικές μεταβλητές της εσωτερικής ενέργειας (2)

Ορισμός δύο νέων θερμοδυναμικών συναρτήσεων

Ενέργεια Helmholtz $A = U - TS$

Ενέργεια Gibbs $G = H - TS$

Σε σταθερή θερμοκρασία $dA = dU - TdS$ & $dG = dH - TdS$

Εισάγοντας στις ανισότητες από την ανισότητα Clausius

$$dA_{T,V} \leq 0 \text{ \& } dG_{T,P} \leq 0$$

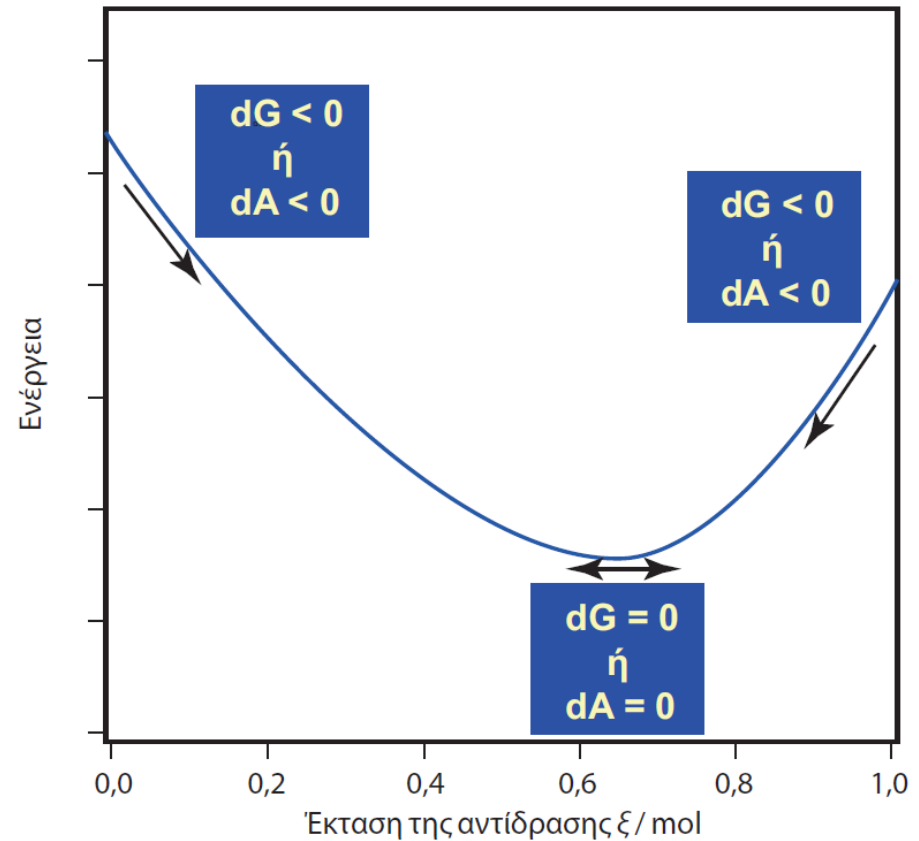
Για κάθε αυθόρμητη μεταβολή, η ενέργεια Helmholtz (σε σταθερό όγκο) ή η ενέργεια Gibbs (σε σταθερή πίεση) πρέπει να μειώνονται.

Ένα σύστημα θα μεταβαίνει σε κατάσταση με χαμηλότερη ενέργεια Helmholtz ή ενέργεια Gibbs και στην κατάσταση ισορροπίας θα ισχύει ότι $dA_{T,V} = 0$ & $dG_{T,P} = 0$

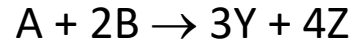
Αυτό οφείλεται στο ότι ένα σύστημα προσπαθεί πάντα να αυξήσει την εντροπία του σύμπαντος (σύστημα + περιβάλλον)

Η μεταβολή της ενέργειας **Helmholtz** είναι το μέγιστο ποσό έργου που μπορεί να εξαχθεί από ένα σύστημα σε **σταθερή θερμοκρασία και όγκο**

Η μεταβολή της ενέργειας **Gibbs** είναι το μέγιστο ποσό έργου που μπορεί να εξαχθεί από ένα σύστημα σε **σταθερή θερμοκρασία και πίεση**



Ελεύθερη ενέργεια Gibbs (1)



Στοιχειομετρικοί συντελεστές (IUPAC, θετικό πρόσημο για τα προϊόντα και αρνητικό για τα αντιδρώντα)

Για κάθε ένωση σε ένα χημικό σύστημα ισχύει η $\mathbf{G = H - TS}$

Οι μεταβολές της ενέργειας Gibbs μπορούν να υπολογισθούν από τις μεταβολές της ενθαλπίας και της εντροπίας – οι πρότυπες τιμές των μεγεθών

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$$

Σε μια πρότυπη αντίδραση σχηματισμού

$$\Delta_r G^0 = \sum_{\text{προϊόντα}} \nu \Delta_f G^0 - \sum_{\text{αντιδρώντα}} \nu \Delta_f G^0 = \sum_j \nu_j \Delta_f G_j^0$$

Κατά σύμβαση η τιμή $\Delta_r G^0$ για ένα στοιχείο στην πρότυπη κατάσταση είναι ίση με μηδέν

Ανάλογα για τις μεταβολές της εντροπίας και της ενθαλπίας σε μια αντίδραση με τις ενθαλπίες σχηματισμού και τις πρότυπες εντροπίες

$$\Delta_r H^0 = \sum_j \nu_j \Delta_f H_j^0$$
$$\Delta_r S^0 = \sum_j \nu_j \Delta_f S_j^0$$

Ελεύθερη ενέργεια Gibbs (2)

Μεταβολή της ενέργειας Gibbs με την θερμοκρασία και την πίεση

$$dG_m(T, P) = \left(\frac{\partial G_m}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial G_m}{\partial P} \right)_T dP$$
$$G_m = H_m - TS_m$$

Για απειροστές μεταβολές: $dG_m = dH_m - TdS_m - S_m dT$

Με παραγωγή του ορισμού της ενθαλπίας $H_m = U_m + PV_m$

$$dH_m = dU_m + PdV_m + V_m dP$$

Για ένα κλειστό σύστημα που δεν παράγει άλλο έργο παρά μόνο PV, μπορούμε να αντικαταστήσουμε τα dU_m και dH_m

$$dG_m = V_m dP - S_m dT$$

Η G_m είναι συνάρτηση των T & P

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial T} \right)_P = -S_m \quad \& \quad \left(\frac{\partial G_m}{\partial P} \right)_T = V_m$$

Ελεύθερη ενέργεια Gibbs (3)

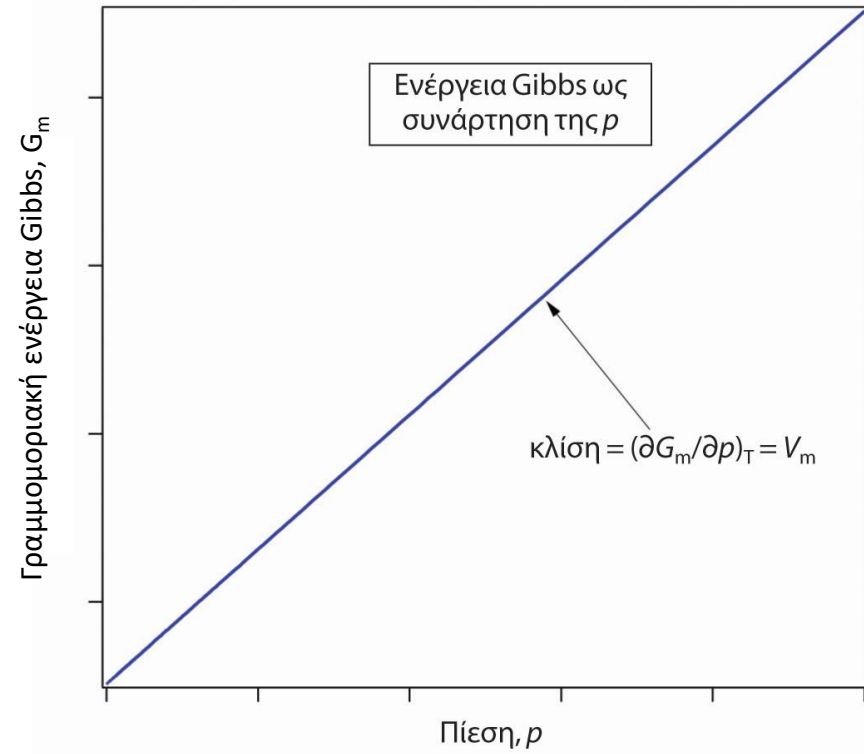
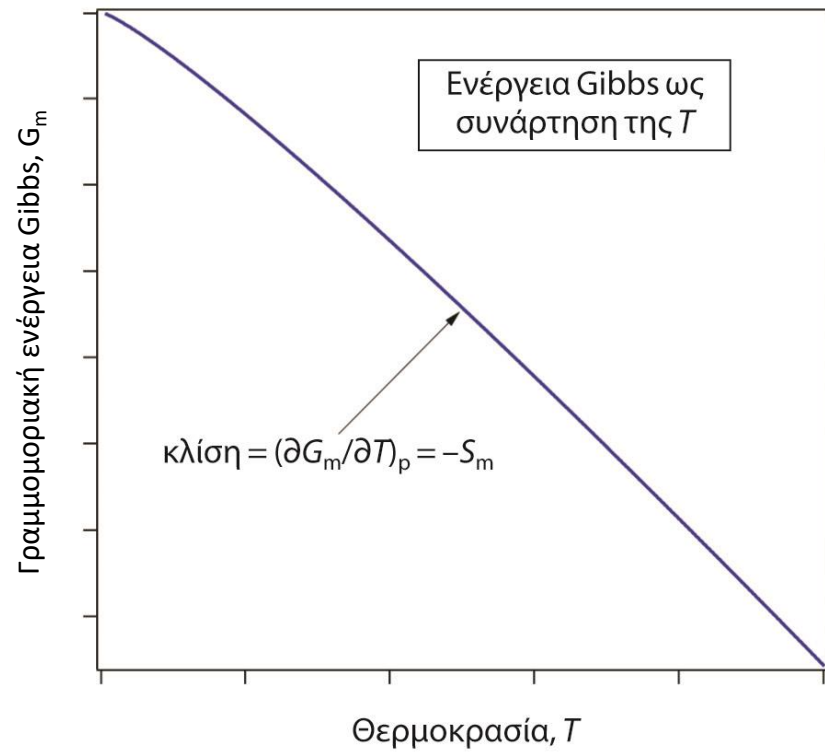
$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial T}\right)_P = -S_m \quad \& \quad \left(\frac{\partial G_m}{\partial P}\right)_T = V_m$$

Επειδή η $S_m > 0$ για όλες τις ενώσεις, η G_m μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας (σε σταθερή πίεση και σύσταση)

- μεγαλύτερες μεταβολές συμβαίνουν σε μεγάλες τιμές της S_m
- συνεπώς η G_m θα είναι πιο ευαίσθητη για τα αέρια σε σύγκριση με τα στερεά και τα υγρά

Επειδή η $V_m > 0$ για όλες τις ενώσεις, η G_m αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας (σε σταθερή θερμοκρασία και σύσταση)

- μεγαλύτερες μεταβολές συμβαίνουν σε μεγάλες τιμές του V_m
- συνεπώς η G_m θα είναι πιο ευαίσθητη για τα αέρια σε σύγκριση με τα στερεά και τα υγρά



Εξίσωση Gibbs-Helmholtz (1)

Από την εξάρτηση της G από την θερμοκρασία και τον ορισμό της G έχουμε

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S = \frac{G - H}{T}$$

Η σταθερά ισορροπίας, K , συνδέεται με την $\Delta G_m^0/T$

Προσδιορίζοντας την εξάρτηση του όρου G/T από την θερμοκρασία, μπορούμε να προσδιορίσουμε την εξάρτηση της K από την θερμοκρασία

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{G}{T}\right) &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P + G \left(\frac{d}{dT} \frac{1}{T}\right) \\ \frac{d\left(\frac{1}{T}\right)}{dT} &= -\frac{1}{T^2}\end{aligned}$$

Διαφορική μορφή της **εξίσωσης Gibbs-Helmholtz**

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{G}{T}\right)_P = -\frac{H}{T^2}$$

Η γραφική παράσταση του G/T έναντι της T έχει κλίση ίση με H , το ίδιο ισχύει για το ΔG με το ΔH

Εξίσωση Gibbs-Helmholtz (2)

$$\int_{T_1}^{T_2} d\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta H d\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$\frac{\Delta G(T_2)}{T_2} = \frac{\Delta G(T_1)}{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta H d\left(\frac{1}{T}\right)$$

Εάν υποθέσουμε ότι ΔH είναι σταθερή

$$\frac{\Delta G(T_2)}{T_2} = \frac{\Delta G(T_1)}{T_1} + \Delta H \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Ολοκληρωμένη μορφή της εξίσωσης Gibbs-Helmholtz

Θερμοκρασιακή εξάρτηση των $\Delta_r C_p$ και H (1)

Σε μια αντίδραση μεταβάλλεται η θερμοκρασία από T_1 σε T_2 χωρίς αλλαγή φάσης για τα αντιδρώντα και τα προϊόντα

Ισχύει $H = U + PV$

Η ενθαλπία είναι καταστατική συνάρτηση εξαρτώμενη από τα P και T

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dT + C_p dT$$

Σε μια ισοβαρή μεταβολή, $dP = 0$

$$H_m(T_2) = H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

Η C_p εξαρτάται από την θερμοκρασία, $C_{p,m}^0 = \alpha + bT + eT^{-2}$

$$H(T_2) = H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} (\alpha + bT + eT^{-2}) dT$$

Θερμοκρασιακή εξάρτηση των $\Delta_r C_p$ και H (2)

Νόμος του Kirchhoff

$$\Delta_r H_m^0(T_2) = \Delta_r H_m^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_{P,m}^0 dT$$

$$\Delta_r C_{P,m}^0 = \sum_j \nu_j C_{P,m,j}^0$$

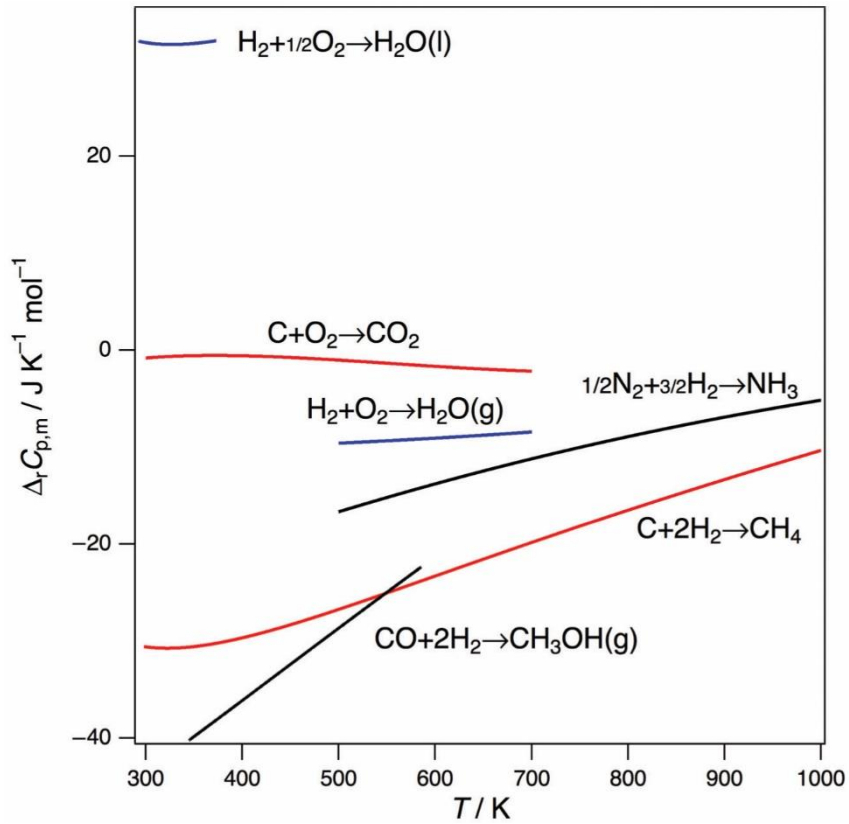
Για τα στερεά και τα υγρά (μακριά από το κρίσιμο σημείο) υπάρχει ασθενής εξάρτηση της $\Delta_r C_{P,m}^0$ από την θερμοκρασία – μπορεί να θεωρηθεί ανεξάρτητη της θερμοκρασίας

Για τα αέρια δεν ισχύει το ίδιο, παρά μόνο σε στενή περιοχή θερμοκρασιών

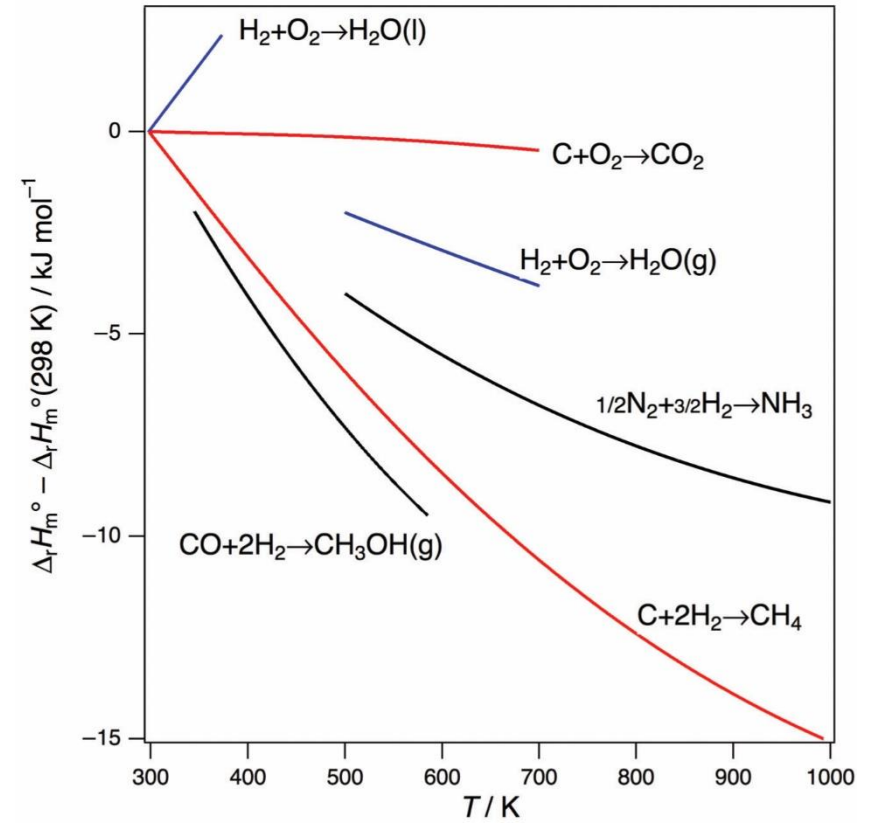
$$\Delta_r H_m^0(T_2) = \Delta_r H_m^0(T_1) + \Delta T \Delta_r C_{P,m}^0$$

Για μεγαλύτερη ακρίβεια θα πρέπει να προσδιορισθούν όλες οι μεταβολές των a , b και e

$$\Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \Delta_r a(T_2 - T_1) + \Delta_r b(1/2)(T_2^2 - T_1^2) - \Delta_r e(T_2^{-1} - T_1^{-1})$$



Η μεταβολή της θερμοχωρητικότητας της αντίδρασης ως συνάρτηση της θερμοκρασίας



Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της μεταβολής της ενθαλπίας κατά τη διάρκεια της αντίδρασης $\Delta_r H_m^\circ$ παρουσιάζεται για διάφορες αντιδράσεις

Τρίτος Νόμος της Θερμοδυναμικής (1)

Οι μεταβολές της ενέργειας Gibbs σχετίζονται με τις μεταβολές της Ενθαλπίας και της Εντροπίας

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Υπολογισμός του ΔG από δεδομένα θερμότητας: γνωστή των ΔH και ΔS σε θερμοκρασία αναφοράς

Αναφορά: $T = 0\text{K}$

$$\Delta G = \Delta H_0 - T\Delta S_1 + \int_0^{T_2} \Delta C_P dT + \int_0^{T_2} \frac{\Delta C_P}{T} dT$$

Όταν $T \rightarrow 0\text{K}$ τότε $\Delta G \rightarrow \Delta H$

$$S_2 = S_1 + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT \rightarrow \lim_{T_1 \rightarrow 0} S_2 = S_0 + \int_0^{T_2} \frac{C_P}{T} dT$$

Οι όροι C_p & C_v θα τείνουν στο μηδέν όταν $T \rightarrow 0\text{K}$

Τρίτος Νόμος:

Η εντροπία μιας καθαρής, τέλεια κρυσταλλικής ένωσης είναι ίση με το μηδέν στους 0K

Το ανέφικτο του απόλυτου μηδενός

Μια κατάσταση στην θερμοκρασία του απόλυτου μηδενός δεν είναι δυνατόν να επιτευχθεί μέσω οποιασδήποτε διεργασίας αποτελούμενης από πεπερασμένο αριθμό βημάτων

Για να μειώσουμε την θερμοκρασία κατά dT πρέπει αφαιρέσουμε ποσό θερμότητας dq

Όμως $dq = C_V dT$, επειδή $C_V \rightarrow 0$ όταν $T \rightarrow 0$ K πρέπει να αφαιρέσουμε μια άπειρη ποσότητα θερμότητα για να έχουμε αξιοσημείωτη dT

Τεχνικές

A) αδιαβατικός απομαγνητισμός (ευθυγράμμιση ροπών), 1mK

B) ψύξη με Laser: φαινόμενο Doppler & ανταλλαγή ορμής

Γ) ψύξη με Laser με μαγνητική παγίδευση και ψύξη μέσω εξάτμισης: 100-200nK

Απόλυτες Εντροπίες

Λόγω μη επίτευξης του απόλυτου μηδενός δεν μπορούμε να μετρήσουμε την εντροπία σε αυτό.

Θερμιδομετρική Εντροπία ενός υλικού σε θερμοκρασία T και πίεση P

$$S(T, P) = \left(\int_{T_0}^{T_{\tau\eta\xi}} \frac{C_P}{T} dT \right)_{\text{κρυστ.}} + \frac{\Delta_{\tau\eta\xi} H}{T_{\tau\eta\xi}} \left(\int_{T_{\tau\eta\xi}}^{T_{\beta\rho\alpha\sigma\mu}} \frac{C_P}{T} dT \right)_{\text{υγρό}} + \frac{\Delta_{\epsilon\xi\alpha\tau\mu} H}{T_{\beta\rho\alpha\sigma\mu}} \left(\int_{T_{\beta\rho\alpha\sigma\mu}}^T \frac{C_P}{T} dT \right)_{\text{αερ.}}$$

Πρόσθετοι όροι για ενδιάμεσες μεταβάσεις φάσεων στην ίδια κατάσταση ύλης (στερεά)

Γραφίτης – Διαμάντι

Εντροπία: Αέρια \gg Υγρά $>$ Στερεά, αυξάνει με την πολυπλοκότητα της ένωσης

Τιμές απόλυτης εντροπίας σε Πίνακες

Θερμοκρασία αναφοράς: 298.15 K (25°C)

$$S(T, P^0) = S(T = 298K, P^0) + \int_{298}^{T_{\tau\eta\xi}} \frac{C_P}{T} dT + (\text{άλλες φάσεις όπως απαιτείται})$$