

Θερμοδυναμική η επιστήμη που μελετά:

1. Θερμοδυναμικά συστήματα
2. Ενεργειακές καταστάσεις σε ισορροπία
3. Συναλλαγές ενέργειας (έργο + θερμότητα)

Ειδικοί κλάδοι: **Εφαρμοσμένη Θερμοδυναμική** και **Φυσικοχημεία**

Η θερμοδυναμική **διακρίνεται** σε:

1. Κλασική

Μελετά μακροσκοπικά φαινόμενα και δεν απαιτεί τη γνώση της συμπεριφοράς των μεμονωμένων σωματιδίων (π.χ. των μορίων).

(19ου αιώνα *Clausius*, *Kelvin* και *Joule* και το πρώτο μισό του 19ου αιώνα *Carnot*)

2. Στατιστική

Αποτελεί συνδυασμό στατιστικής μηχανικής, κινητικής θεωρίας, κβαντομηχανικής και στατιστικής προσεγγίζοντας λεπτομερώς τη μέση συμπεριφορά ενός μεγάλου πλήθους σωματιδίων.

(*Boltzmann* και *Gibbs* στα τέλη του 19ου αιώνα).

Θερμοδυναμικό σύστημα: μία ποσότητα ύλης (μάζα) ή μία περιοχή στο χώρο (όγκος), η οποία έχει επιλεγεί για μελέτη

Περιβάλλον: η μάζα ή η περιοχή έξω από το σύστημα

Οριακή επιφάνεια ή όριο: η πραγματική ή η νοητή επιφάνεια που χωρίζει το σύστημα από το περιβάλλον. Τα όρια μπορεί να είναι σταθερά ή να μετακινούνται. Έχουν μηδενικό πάχος δηλ. είναι δυνατό δεν έχουν μάζα ή όγκο.

Διεργασία ή μεταβολή: οποιαδήποτε φυσική ή χημική μεταβολή βιώνει ένα σύστημα.

Κλειστό σύστημα ή μάζα ελέγχου:

- σταθερή ποσότητα μάζας: μάζα δεν μπορεί να εισέλθει ή να εξέλθει από το σύστημα
- ο όγκος ενός κλειστού συστήματος δεν είναι απαραίτητο να είναι σταθερός.
- μπορεί να εισέλθει ή να εξέλθει ενέργεια (θερμότητα, έργο)

Αποκλεισμένο ή απομονωμένο ή μονωμένο: το κλειστό σύστημα, εκτός από τη μάζα ούτε η ενέργεια διαπερνάει τις οριακές επιφάνειες.

Ανοικτό σύστημα ή όγκος ελέγχου: μια κατάλληλα επιλεγμένη περιοχή του χώρου, που περιλαμβάνει ροή μάζας.

Τυπικά παραδείγματα συστημάτων

Κλειστού συστήματος: **εσωτερικό διάταξης εμβόλου-κυλίνδρου**

- σταθερή μάζα,
- μεταβολή της θέσης οριακών επιφανειών (όγκου)
- ανταλλαγή θερμότητας και έργου

Ανοικτού συστήματος: **εναλλάκτης θερμότητας, αεριοστρόβιλος (συμπιεστής, στρόβιλος, διαχύτης, ακροφύσιο)**

- ροή μάζας,
- σταθερή θέση οριακών επιφανειών (όγκου),
- ανταλλαγή θερμότητας και έργου

Κρίσιμη προϋπόθεση για την λύση των ασκήσεων

Καθορισμός του είδους του συστήματος!

Αιτία: οι θερμοδυναμικές σχέσεις που ισχύουν για κλειστά και ανοικτά για συστήματα είναι διαφορετικές.

Βασικές Έννοιες της Θερμοδυναμικής

Θερμοδυναμική ιδιότητα ή ιδιότητα: κάθε χαρακτηριστικό ενός θερμοδυναμικού συστήματος, π.χ.: πίεση (P), η θερμοκρασία (T), ο όγκος (V), η μάζα (m), κ.α.

Ανεξάρτητες (π.χ. P , V , T , m). **Εξαρτημένες** ορίζονται βάσει άλλων (π.χ. ρ , u)

Εξωτερικές ή μηχανικές: περιγράφουν την κίνηση ή τη θέση της ύλης στο πεδίο βαρύτητας π.χ. ταχύτητα, ύψος (z).

Εσωτερικές ή θερμοστατικές: περιγράφουν την ίδια την ύλη π.χ. πίεση (P), θερμοκρασία (T), όγκος (V), η αγωγιμότητα κ.α.

Εντατικές: οι ιδιότητες των οποίων η τιμή δεν εξαρτάται από την ποσότητα μάζας του συστήματος ή αλλιώς από το μέγεθος του συστήματος όπως π.χ. πίεση, θερμοκρασία, ταχύτητα, πυκνότητα, ύψος κ.λπ. Συμβολισμός με μικρά γράμματα, με εξαίρεση τη θερμοκρασία (T) και την πίεση (P).

Εκτατικές: οι ιδιότητες των οποίων η τιμή εξαρτάται από την ποσότητα μάζας του συστήματος, ή αλλιώς από το μέγεθος του συστήματος όπως για παράδειγμα μάζα (m), όγκος (V), εσωτερική ενέργεια (U), ενθαλπία (H), εντροπία (S) κ.λπ. Συμβολίζονται με κεφαλαία γράμματα (η μάζα m , αποτελεί τη μόνη εξαίρεση).

Βασικές Έννοιες της Θερμοδυναμικής

Οι εκτατικές ιδιότητες διακρίνονται και σε **ειδικές**, δηλαδή που είναι ανηγμένες στη μονάδα της μάζας m , δηλαδή σε ένα kg , Συμβολισμός: με μικρά γράμματα π.χ.:

- ειδικός όγκος $u = V/m$,
- η ειδική εσωτερική ενέργεια $u = U/m$

Κατά συνέπεια, όλες οι **ειδικές εκτατικές ιδιότητες** είναι τελικά **εντατικές**

Ανηγμένα μεγέθη που δεν είναι ιδιότητες:

ειδικό μηχανικό έργο $w = W/m$, ειδική θερμική ενέργεια $q = Q/m$

Θερμοδυναμική κατάσταση του συστήματος: Η κατάσταση ενός οποιουδήποτε ομογενούς συστήματος -δεδομένης της μάζας του (κλειστό)- καθορίζεται πλήρως με την γνώση δύο ανεξαρτήτων θερμοδυναμικών εντατικών ιδιοτήτων αυτού. π.χ. οι P, T ή οι P, V , ή οι T, V και μία μηχανική (εξωτερική) ιδιότητα για κάθε εξωτερική επίδραση (ταχύτητα και ύψος).

Απλό σύστημα: απαιτεί δύο ανεξάρτητα μεταξύ τους εντατικά καταστατικά μεγέθη, για να οριστεί μία κατάσταση ισορροπίας του

Π.χ. ειδικός όγκος (u) και η πίεση (P)

Για να οριστεί και το **μέγεθος** ενός συστήματος απαιτείται ένα εκτατικό μέγεθος, όπως ο όγκος (V) ή η μάζα (m)

Βασικές Έννοιες της Θερμοδυναμικής

Μέτρηση της ποσότητας:

- **μάζα** m , είναι ένα μέτρο της ποσότητας της ύλης (μονάδα μέτρησης: χιλιόγραμμα, kg).
- **όγκος** V , είναι ένα μέτρο της ποσότητας του χώρου που καταλαμβάνει το δείγμα (μονάδα μέτρησης: κυβικό μέτρο, m^3).
- **αριθμός των γραμμομορίων** (*number of mols*), n είναι ένα μέτρο του αριθμού των καθορισμένων μορίων που περιέχονται σε μια ποσότητα ουσίας

Άτομα είναι τα ελάχιστα σωματίδια της ύλης των στοιχείων που μπορούν να αποτελέσουν τις χημικές ενώσεις και παραμένουν αναλλοίωτα κατά τις χημικές αντιδράσεις. Τα άτομα δε διασπώνται άλλο ούτε με φυσικές ούτε με χημικές μεθόδους.

Μόρια είναι τα μικρότερα σωματίδια ενός στοιχείου ή μιας χημικής ένωσης, που μπορούν να υπάρχουν σε ελεύθερη κατάσταση και να διατηρούν τις ιδιότητες της ουσίας στην οποία ανήκουν, Τα μόρια δε διασπώνται άλλο με φυσικές μεθόδους, αλλά μόνο με χημικές.

Ατομικότητα (A), ενός στοιχείου ονομάζεται ο αριθμός που δείχνει από πόσα άτομα αποτελείται το μόριο ενός στοιχείου.

Ατομικό Βάρος (A_B), ενός στοιχείου λέγεται ο αριθμός που δείχνει πόσες φορές είναι μεγαλύτερη η μάζα ενός ατόμου του στοιχείου αυτού από το $1/12$ της μάζας του ατόμου του άνθρακα 12. Είναι αδιάστατος αριθμός.

Βασικές Έννοιες της Θερμοδυναμικής

Μοριακό Βάρος (MB), ενός στοιχείου ή μιας χημικής ένωσης λέγεται ο αριθμός που δείχνει πόσες φορές είναι μεγαλύτερη η μάζα ενός μορίου του στοιχείου ή της χημικής ένωσης αυτού από το $1/12$ της μάζας του ατόμου του άνθρακα 12. Είναι αδιάστατος αριθμός.

Γραμμοάτομο (grat), ενός στοιχείου ονομάζεται μία μάζα από αυτό που είναι τόσα γραμμάρια όσο το ατομικό βάρος και περιέχει $6.023 \cdot 10^{23}$ άτομα. Για παράδειγμα το AB του στοιχείου οξυγόνου είναι 16, οπότε το γραμμοάτομο του θα είναι 16g.

Γραμμομόριο (mol), ενός στοιχείου ή μιας χημικής ένωσης ονομάζεται μία μάζα από αυτό που είναι τόσα γραμμάρια όσο το μοριακό βάρος και περιέχει $6.023 \cdot 10^{23}$ μόρια. Για παράδειγμα το MB της ένωσης HNO_3 είναι 63, οπότε το γραμμομόριό του θα είναι 63g.

Γραμμομοριακός όγκος (V_m) είναι ο όγκος που καταλαμβάνει κάθε γραμμομόριο αερίου. Σε κανονικές συνθήκες [Παράγραφος 2.2], είναι ίσος με 22.4l .

Γραμμομοριακή μάζα, είναι η μάζα ανά mol ατόμων, μορίων ή μονάδων τύπου μιας ουσίας. Μονάδα μέτρησης είναι το kg / kmol ή g / mol. Στην ουσία, η γραμμομοριακή μάζα στοιχείου είναι το AB σε g ανά grat, η γραμμομοριακή μάζα το MB του στοιχείου ή της χημικής ένωσης σε g ανά mol. Συμβολίζεται με το γράμμα M ή συχνά με MB.

Ο αριθμός των οντο-τήτων ανά mol ονομάζεται **αριθμός του Avogadro**, $N_A = 6,0231023 \text{ mol}^{-1}$

Βασικές Έννοιες της Θερμοδυναμικής

Πίεση που ασκεί ένα συστήμα (αέριο ή υγρό):

$$P = \frac{F}{A} \quad (\text{Pa})$$

$$P = P_{\text{abs}} - P_{\alpha} \quad \text{για } P > P_{\alpha}$$

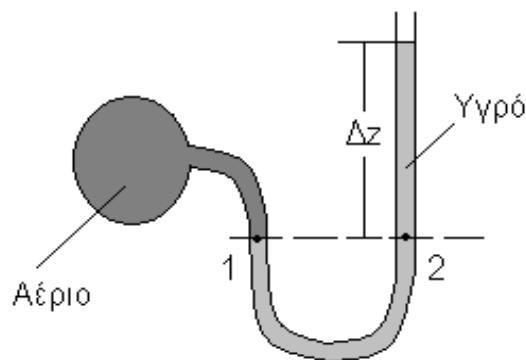
$$P = P_{\alpha} - P_{\text{abs}} \quad \text{για } P < P_{\alpha}$$

P , η ένδειξη του οργάνου (**σχετική πίεση**)

P_{α} , **ατμοσφαιρική**

P_{abs} , **απόλυτη πίεση**

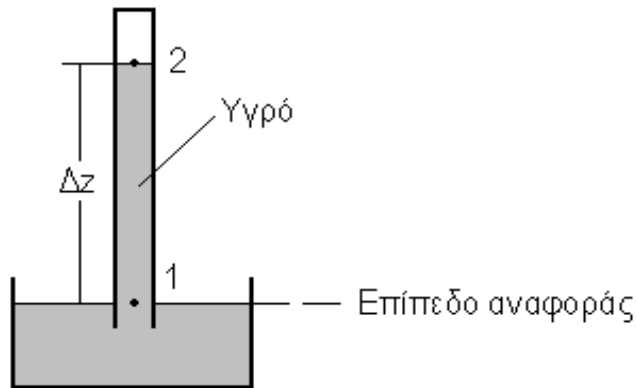
Μανόμετρα μετρούν την πίεση και ειδικότερα μικρές και μέσες πιέσεις.



$$\sum F_y = 0 \Rightarrow F_2 = F_1 = F_{\alpha} + B \Rightarrow A \cdot P_1 = A \cdot P_{\alpha} + B$$
$$B = mg = \rho Vg = \rho Ag\Delta z$$

$$\Rightarrow P_1 = P_{\alpha} + \rho g\Delta z \Rightarrow \Delta P = P_1 - P_{\alpha} = \rho g\Delta z$$

Το **βαρόμετρο**: συσκευή μέτρησης της ατμοσφαιρικής πίεσης:



$$P_a = \rho g \Delta z$$

Θερμοκρασία: ένα μέτρο που καθορίζει πόσο ζεστό ή κρύο είναι ένα σώμα ή ένα ρευστό.
(καταστατικό και εντατικό μέγεθος)

Θερμόμετρα (*thermometers*) είναι οι συσκευές που μετρούν τη θερμοκρασία.

Θερμοκρασιακές κλίμακες:

κλίμακα Celsius: συμβολίζεται με (t) και οι βαθμοί °C. Μετρικό σύστημα

κλίμακα Fahrenheit: συμβολίζεται με T και οι βαθμοί °F. Αγγλικό σύστημα

κλίμακα Rankine. συμβολίζεται με T και οι βαθμοί R. Αγγλικό σύστημα

κλίμακα Kelvin. συμβολίζεται με T και οι βαθμοί K. Διεθνές Σύστημα (SI)

Χαρακτηριστικά σημεία 0°C ή 32°F ή 491.67R ή 273K,

100°C ή 212°F ή 671R ή 373K

Βασικές Έννοιες της Θερμοδυναμικής

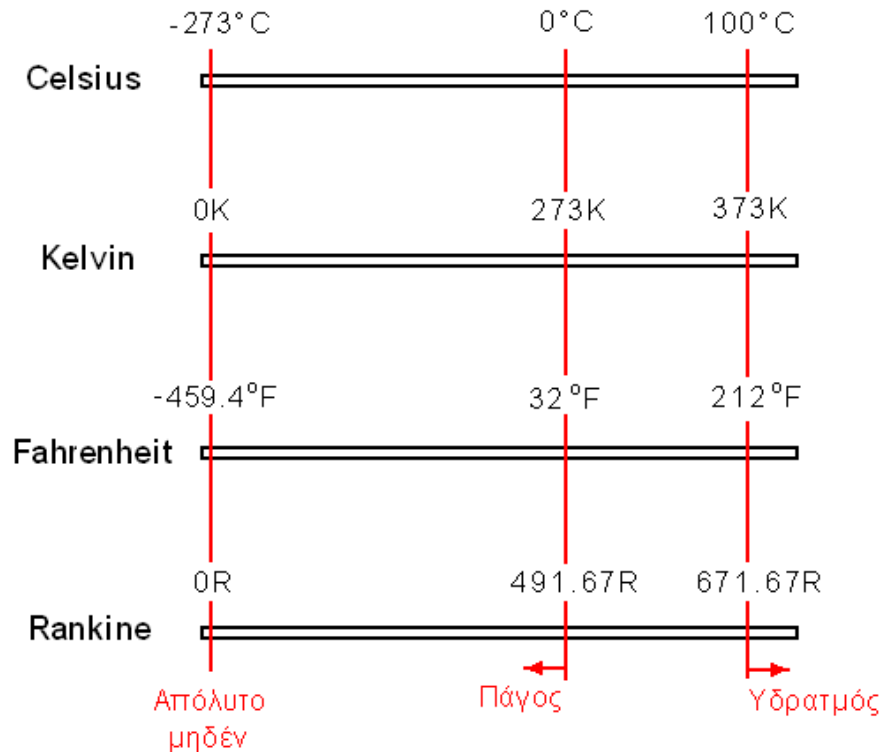
Οι κλίμακες *Kelvin* και *Celsius* συνδέονται με τη σχέση: $T(K) = t(^{\circ}C) + 273.15$

Οι κλίμακες *Rankine* και *Fahrenheit* συνδέονται με τη σχέση: $T(R) = T(^{\circ}F) + 459.67$

Οι κλίμακες *Rankine* και *Kelvin* συνδέονται με τη σχέση: $T(R) = 1.8T(K)$

Οι κλίμακες *Fahrenheit* και *Celsius* συνδέονται με τη σχέση: $T(^{\circ}F) = 1.8 \cdot t(^{\circ}C) + 32$

Οι υποδιαιρέσεις του 1K και 1 $^{\circ}$ C είναι οι ίδιες. Επομένως, η αύξηση της θερμοκρασίας μιας ουσίας κατά 10 $^{\circ}$ C ισούται με αύξηση 10K. Το ίδιο ισχύει και για τις κλίμακες *Rankine* και *Fahrenheit*.



Όταν ένα σύστημα έρχεται σ' άμεση επαφή μ' ένα άλλο σύστημα που βρίσκεται σε διαφορετική θερμοκρασία, τότε μια ποσότητα θερμότητας μεταφέρεται από το σύστημα με την υψηλότερη θερμοκρασία σ' αυτό με τη χαμηλότερη μέχρι η θερμοκρασία των δύο συστημάτων να εξισωθεί.

Τότε, η μεταφορά θερμότητας σταματάει και λέγεται ότι τα δύο συστήματα έφθασαν σε **θερμική ισορροπία**.

Μηδενικός νόμος (αξίωμα) της θερμοδυναμικής: όταν δύο συστήματα βρίσκονται σε θερμική ισορροπία μ' ένα τρίτο, τότε είναι σε θερμική ισορροπία και μεταξύ τους.