

Τρίτος Θερμοδυναμικός Νόμος

Ποσοτικά ο δεύτερος νόμος διατυπώνεται με τη σχέση: $\Delta S_{\text{total}} \geq 0$
όπου ο δείκτης *total* αναφέρεται στο σύστημα + περιβάλλον

$$\text{Εντροπία : } dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Αντιστρεπτή μεταβολή ενός συστήματος από την κατάσταση 1 στην 2 :

$$\Delta S_{\text{system}} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

Ανισότητα του Clausius για κυκλικές μεταβολές:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0 \quad \text{για μη αντιστρεπτές μεταβολές (στη φύση)}$$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad \text{για αντιστρεπτές μεταβολές (στη θεωρία)}$$

Τρίτος Θερμοδυναμικός Νόμος

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{system}} + \Delta S_{\text{surr}} \geq 0$$

θετικό για κάθε μη αντιστρεπτή μεταβολή και γίνεται μηδέν **μόνο** στις αντιστρεπτές μεταβολές

Εντροπία ,S: kJ/K (εκτατική, καταστατική ιδιότητα)

Ειδική εντροπία, s: kJ/(kg·K) (εντατική ιδιότητα)

Τρίτος Θερμοδυναμικός Νόμος

Ισόθερμα και αντιστρεπτά: $T \rightarrow T+dT$

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{system}} + \Delta S_{\text{surr}} \geq 0 \quad \Rightarrow \Delta S_{\text{total}} = 0$$

$$\Delta S_{\text{system}} = \frac{Q}{T} \quad \text{και} \quad \Delta S_{\text{surr}} = -\frac{Q}{T}$$

Μη αντιστρεπτά: $T \rightarrow T'$ ($T' > T$)

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{system}} + \Delta S_{\text{surr}} \quad \Rightarrow \Delta S_{\text{total}} = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} - \frac{Q_{\text{rev}}}{T'} > 0$$

$$\Delta S_{\text{system}} = S_A - S_B = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$$

$$\Delta S_{\text{surr}} = -\frac{Q_{\text{rev}}}{T'}$$

Μονωμένο σύστημα:

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{system}} + \Delta S_{\text{surr}} \geq 0 \quad \Rightarrow \Delta S_{\text{system}} \geq 0$$

$$\Delta S_{\text{surr}} = 0$$

Τρίτος Θερμοδυναμικός Νόμος

Ελεύθερη εκτόνωση (μη αντιστρεπτή μεταβολή)

$$\Delta S_{\text{system}} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad \Rightarrow \quad \Delta S_{\text{system}} = S_A - S_B = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} \quad \Rightarrow$$

Από τον πρώτο θερμοδυναμικό νόμο: $Q_{\text{rev}} = Q_{AB} = \Delta U + W_{AB}$

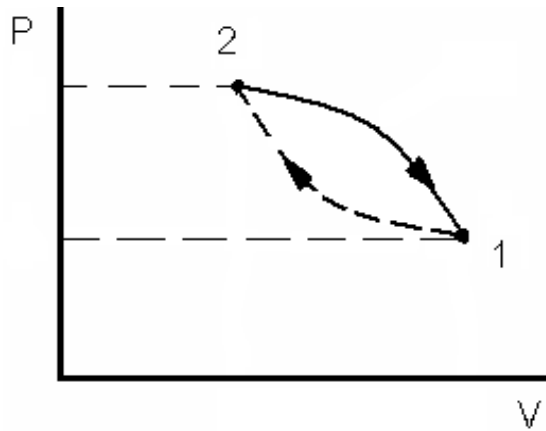
Για ισόθερμη μεταβολή $T_A = T_B = T \Rightarrow \Delta U = 0$, ενώ το έργο που παράγει:

$$W_{AB} = \int_A^B P dV = P_A V_A \ln \frac{V_B}{V_A} \quad \text{ή αλλιώς} \quad W_{AB} = nR_u T \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{system}} = \frac{P_A V_B}{T} \ln \frac{V_B}{V_A} \quad \text{ή αλλιώς} \quad \Delta S_{\text{system}} = W_{AB} = nR_u \ln \frac{V_B}{V_A}$$

Τρίτος Θερμοδυναμικός Νόμος

Κυκλική μεταβολή



$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \Rightarrow \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_2^1 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}} \leq 0$$

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + S_1 - S_2 \leq 0 \Rightarrow S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad \text{Ανισότητα του Clausius}$$

$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$ παριστάνει την εντροπία που μεταφέρεται με τη θερμότητα, (μεταφορά εντροπίας)

Η εντροπία που παράγεται κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας ονομάζεται: **παραγόμενη εντροπία:**

$$\Delta S_{\text{system}} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + S_{\text{gen}} \quad S_{\text{gen}} \text{ είναι πάντοτε θετική ή μηδέν}$$

Μονωμένο σύστημα: $\Delta S_{\text{gen}} = \Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{system}} + \Delta S_{\text{surr}} \geq 0$

Τρίτος Θερμοδυναμικός Νόμος

Η αρχή της αύξησης της εντροπίας δεν σημαίνει κατ' ανάγκη ότι η εντροπία ενός συστήματος ή του περιβάλλοντος δεν είναι δυνατό να μειωθεί. Κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας, η μεταβολή της εντροπίας ενός συστήματος ή του περιβάλλοντος του μπορεί να είναι και αρνητική, όχι όμως και το άθροισμά τους.

$S_{\text{gen}} = \Delta S_{\text{total}}$	> 0	μη-αντιστρεπτή μεταβολή
$S_{\text{gen}} = \Delta S_{\text{total}}$	$= 0$	αντιστρεπτή μεταβολή
$S_{\text{gen}} = \Delta S_{\text{total}}$	< 0	αδύνατη μεταβολή

Τρίτος Θερμοδυναμικός Νόμος

Μετάδοση θερμότητας:

Έστω ότι δύο δεξαμενές θερμότητας με T_1 και T_2 ($T_1 > T_2$) έρχονται σ' επαφή:

$$\Delta S_1 = \frac{Q_1}{T_1} = -\frac{Q}{T_1}$$

Q_1 αφαιρείται

$$\Delta S_2 = \frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q}{T_2}$$

Q_2 προστίθεται

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = Q \cdot \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right) > 0 \quad \text{συμφωνεί με το δεύτερο νόμο}$$

Τρίτος Θερμοδυναμικός Νόμος

Απόδειξη της διατύπωσης του 2^{ου} θερμοδυναμικού νόμου από τους **Kelvin-Planck**:

«Είναι αδύνατον σε μια κυκλική μεταβολή όλη η θερμότητα να μετατραπεί σε έργο».

Έστω ότι υπήρχε μια μηχανή που θα παραβίαζε την αρχή *Kelvin-Planck* τότε:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{total}} &= \Delta S_{\text{system}} + \Delta S_{\text{sur}} \Rightarrow \Delta S_{\text{total}} = -\frac{|Q_1|}{T_1} < 0 \\ \Delta S_{\text{system}} &= 0 \text{ (εκτελεί κυκλική μεταβολή)} \\ \Delta S_{\text{sur}} = \Delta S_1 &= -\frac{|Q_1|}{T_1} \end{aligned}$$

η μεταβολή της εντροπίας της θερμής δεξαμενής, αφού υποθέσαμε ότι δεν υπάρχει κρύα δεξαμενή όπου πηγαίνει μια ποσότητα θερμότητας.

που είναι άτοπο γιατί είναι αντίθετο με τον δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο ($\Delta S_{\text{total}} \geq 0$).

Τρίτος Θερμοδυναμικός Νόμος

Απόδειξη της διατύπωσης του δεύτερου θερμοδυναμικού νόμου από τον **Clausius**:

«Είναι αδύνατη η μεταφορά θερμότητας σε μια κυκλική μεταβολή από μια ψυχρή δεξαμενή T_2 σε μια θερμή δεξαμενή T_1 χωρίς την ταυτόχρονη κατανάλωση έργου».

Έστω ότι υπήρχε μια μηχανή που θα παραβίαζε την αρχή *Claussius*. Τότε:

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sur}} + \Delta S_{\text{system}} \Rightarrow \Delta S_{\text{total}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_{\text{system}}$$

$$\Delta S_1 = \frac{|Q|}{T_1} \quad \text{η μεταβολή της εντροπίας της θερμής δεξαμενής}$$

$$\Delta S_2 = -\frac{|Q|}{T_2} \quad \text{η μεταβολή της εντροπίας της κρύας δεξαμενής}$$

και η μεταβολή της εντροπίας της μηχανής $\Delta S_{\text{system}} = 0$ (εκτελεί κυκλική μεταβολή)

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{total}} = \frac{|Q|}{T_1} - \frac{|Q|}{T_2} = |Q| \cdot \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) < 0$$

είναι άτοπο γιατί είναι αντίθετο με τον δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο ($\Delta S_{\text{total}} \geq 0$).

Τρίτος Θερμοδυναμικός Νόμος

Η ικανότητα παραγωγής έργου μιας ποσότητας θερμότητας δεν είναι ίδια, αλλά εξαρτάται από τη θερμοκρασία της δεξαμενής από την οποία αφαιρείται.

Έστω δύο θερμικές μηχανές:

$$\begin{array}{l} \eta_1 = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \\ \eta_2 = \frac{T_1' - T_2}{T_1'} = 1 - \frac{T_2}{T_1'} \\ \text{έστω } T_1 > T_1' \end{array} \quad \left| \quad \begin{array}{l} \Rightarrow \eta_1 > \eta_2 \\ \Rightarrow W_1 > W_2 \\ \eta_1 = \frac{W_1}{|Q|} \\ \eta_2 = \frac{W_2}{|Q|} \end{array} \quad \left| \quad \begin{array}{l} \Rightarrow W_1 > W_2 \\ \Delta S_1 = \frac{|Q|}{T_1} \\ \Delta S_2 = \frac{|Q|}{T_1'} \\ T_1 > T_1' \end{array} \right.$$

Όσο μικρότερη εντροπία βρίσκεται ένα ποσό θερμότητας Q , τόσο ποιοτικά ανώτερο είναι

Τρίτος Θερμοδυναμικός Νόμος

- Σε μία αντιστρεπτή μεταβολή ισχύει: $\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{system}} + \Delta S_{\text{surr}} = 0$
- Αν σε μία μεταβολή ισχύει: $\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{system}} + \Delta S_{\text{surr}} = 0$ τότε η μεταβολή είναι αντιστρεπτή.
- Σε μία μη αντιστρεπτή μεταβολή ισχύει: $\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{system}} + \Delta S_{\text{surr}} > 0$
- Σε μία κυκλική αντιστρεπτή μεταβολή : $\Delta S_{\text{system}} = 0$ και $\Delta S_{\text{surr}} = 0$ άρα και $\Delta S_{\text{total}} = 0$
- Σε μία κυκλική μη αντιστρεπτή μεταβολή ισχύει: $\Delta S_{\text{system}} = 0$ και $\Delta S_{\text{surr}} > 0$
- Για μια μεταβολή μονωμένου συστήματος ισχύει: $\Delta S_{\text{surr}} = 0$ και $\Delta S_{\text{system}} > 0$
- Σε ένα ανοικτό σύστημα μπορεί η εντροπία του συστήματος να μειώνεται ($\Delta S_{\text{system}} < 0$, όταν απομακρύνεται από αυτό θερμότητα), αλλά πάντα ισχύει: $\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{system}} + \Delta S_{\text{surr}} \geq 0$
- Η ενέργεια ρέει υποχρεωτικά κατά τέτοιο τρόπο ώστε η εντροπία της να αυξάνεται.
- Η απόδοση των μηχανικών συστημάτων υποβαθμίζεται από την παρουσία των παραγόντων αναντιστρεπτότητας. Η παραγόμενη εντροπία χρησιμοποιείται επίσης και σαν κριτήριο της απόδοσης των μηχανικών διατάξεων.

Τρίτος Θερμοδυναμικός Νόμος

Εντροπία: μέτρο της τάξης ή της αταξίας ενός συστήματος

$$S = k \cdot \ln p$$

$k=1.3806 \cdot 10^{23} \text{kJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$ η **σταθερά του Boltzmann** και p η **πιθανότητα** να βρεθεί το σύστημα στην κατάσταση που βρίσκεται σε σχέση με όλες τις δυνατές καταστάσεις που θα μπορούσε να βρίσκεται

Όταν μία διεργασία είναι **αντιστρεπτή** (αλλιώς **οιωνεί στατική**) και **αδιαβατική** ($\delta Q=0$), τότε είναι και **ισεντροπική**. Όταν μία διεργασία είναι **ισεντροπική**, τότε δεν συνεπάγεται ότι είναι **αντιστρεπτή και αδιαβατική** γιατί μπορεί η αύξηση της εντροπίας που προκαλείται από παράγοντες αναντιστρεπτότητας μιας διεργασίας να εξουδετερώνονται από τη μείωση της εντροπίας, λόγω κάποιων απωλειών θερμότητας.

Τρίτος θερμοδυναμικός νόμος (αξίωμα):

Η εντροπία μιας καθαρής κρυσταλλικής ουσίας στο απόλυτο μηδέν είναι και η ίδια μηδέν, εφόσον δεν υπάρχει πλέον αβεβαιότητα για την κατάσταση των μορίων

Σ' ένα σύστημα είναι αδύνατο να ελαττωθεί η θερμοκρασία του ως το απόλυτο μηδέν με ένα πεπερασμένο αριθμό προσπαθειών οποιαδήποτε διαδικασία και αν ακολουθηθεί

Τρίτος Θερμοδυναμικός Νόμος

Ισόθερμη μεταβολή, ($T = \text{σταθερή}$)

εκτόνωση $\Delta S_{\text{system}} = W_{12} = nR_u \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$

συμπίεση $\Delta S_{\text{system}} = W_{21} = nR_u \ln \frac{V_1}{V_2} < 0$

Η εσωτερική ενέργεια των ιδανικών αερίων, εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία,

Η εντροπία εξαρτάται και από τη θερμοκρασία και από τον όγκο.

(ισόθερμη μεταβολή, όπου ενώ $\Delta T = 0$ η $\Delta S_{\text{system}} \neq 0$)

Έτσι, ένα σύστημα μπορεί και να μην ανταλλάσει θερμότητα με το περιβάλλον και η

θερμοκρασία του να παραμένει σταθερή, αλλά να έχουμε $\Delta S_{\text{system}} \neq 0$,

αρκεί να μεταβάλλεται ο όγκος του (π.χ. ελεύθερη εκτόνωση).

Τρίτος Θερμοδυναμικός Νόμος

Αδιαβατική μεταβολή, ($Q = 0$)

$$\Delta S_{\text{system}} = 0$$

Αν και έχουμε μεταβολή στη θερμοκρασία ($T_1 \rightarrow T_2$) και μεταβολή στον όγκο ($V_1 \rightarrow V_2$), δεν έχουμε μεταβολή στην εντροπία.

Αυτό συμβαίνει επειδή ενώ η θερμοκρασία ελαττώνεται ($\Delta S < 0$), ο όγκος αυξάνεται ($\Delta S > 0$), με τελικό αποτέλεσμα $\Delta S = 0$

Ισόχωρη μεταβολή

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

θέρμανση $\Delta S > 0$, ενώ ψύξη $\Delta S < 0$.

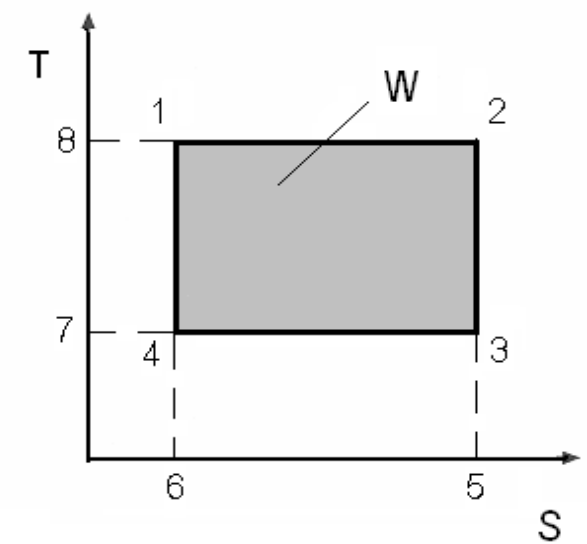
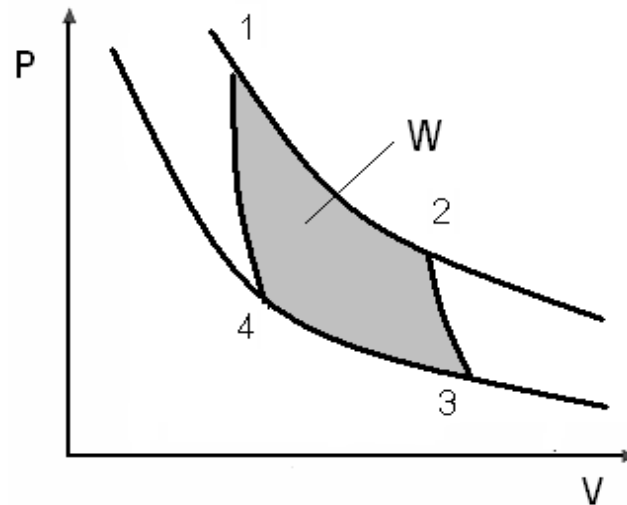
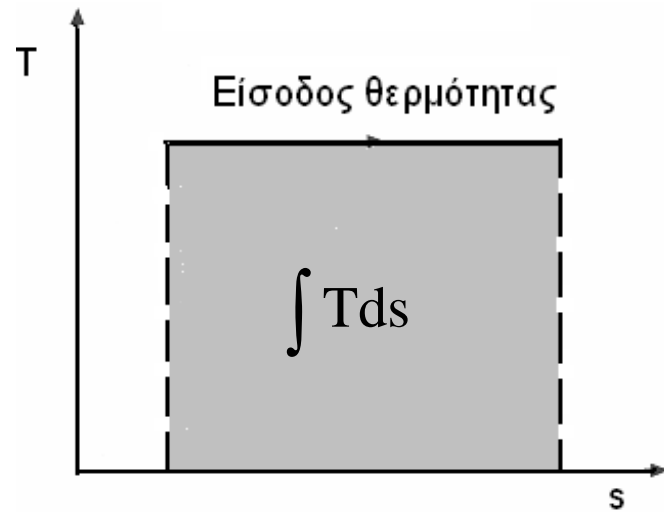
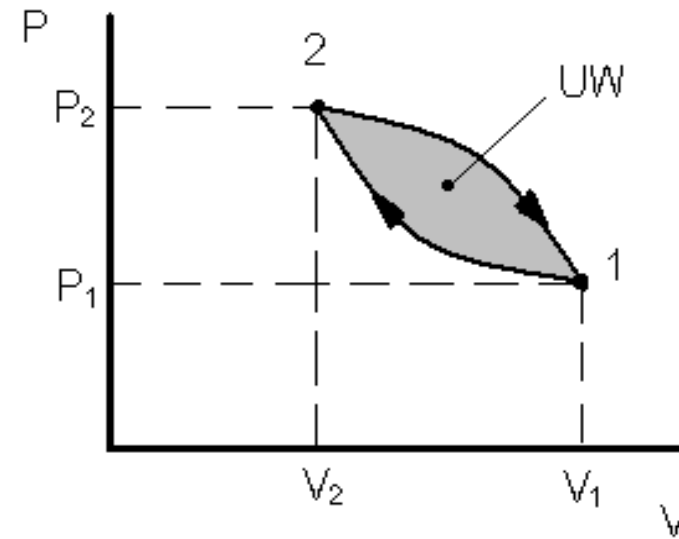
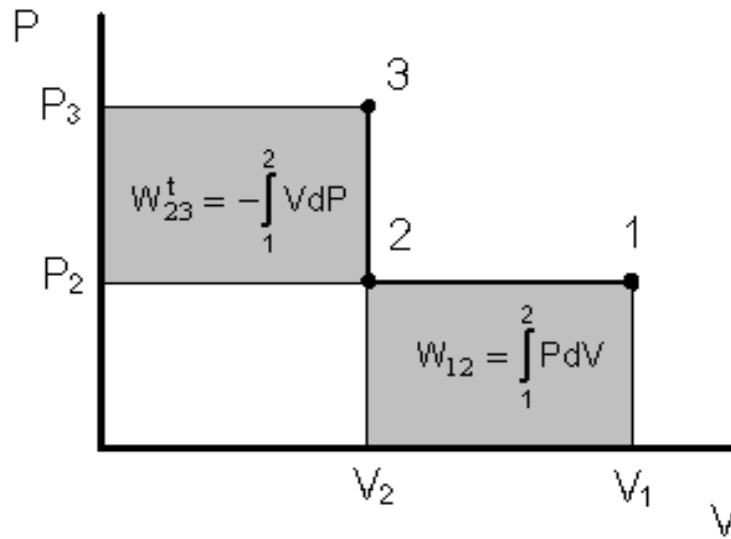
Ισοβαρής μεταβολή

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

εκτόνωση $\Delta S > 0$, ενώ συμπίεση $\Delta S < 0$

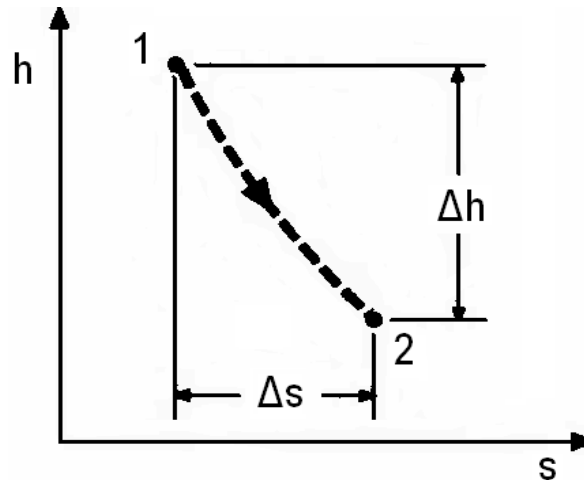
Τρίτος Θερμοδυναμικός Νόμος

Διαγράμματα P-V, T-s



Τρίτος Θερμοδυναμικός Νόμος

Διάγραμμα h-s ή Διάγραμμα *Mollier*



η ενθαλπία h , αποτελεί μέτρο της ολικής ενέργειας του συστήματος

η εντροπία s , ελέγχει τους παράγοντες αναντιστρεπτότητας κατά τη διάρκεια αδιαβατικών διεργασιών

Όταν το εργαζόμενο μέσο είναι και ατμός, δηλαδή όταν οι διεργασίες που παριστάνονται σ' ένα διάγραμμα T-s περιλαμβάνουν και αλλαγή φάσης, τότε η μορφή του διαγράμματος T-s δεν είναι ακριβώς ίδια με αυτήν του διαγράμματος h-s. Αυτό γιατί η λανθάνουσα θερμότητα μετατροπής φάσης εμφανίζεται στο h-s διάγραμμα, ενώ στο T-s όχι. Εκεί οφείλεται και η ύπαρξη της στήλης h_{fg}

Τρίτος Θερμοδυναμικός Νόμος

Πρώτη σχέση Tds ή Πρώτη σχέση Gibbs

$$\begin{array}{l} Q_{12} = W_{12} + \Delta U \Rightarrow \delta Q = \delta W + dU \\ \delta Q = T \cdot dS \\ \delta W = P \cdot dV \end{array} \quad \left| \Rightarrow T \cdot dS = P \cdot dV + dU \Rightarrow T \cdot ds = du + P \cdot dv \right.$$

Δεύτερη σχέση Tds ή Δεύτερη σχέση Gibbs

$$\begin{array}{l} h = u + P \cdot v \Rightarrow dh = du + P \cdot dv + v \cdot dP \\ T \cdot ds = du + P \cdot dv \end{array} \quad \left| \Rightarrow T \cdot ds = dh - v \cdot dP \right.$$

Ισεντροπικές Διεργασίες Ιδανικών Αερίων

$$\left(\frac{T_2}{T_1} \right) = \left(\frac{\rho_2}{\rho_1} \right)^{\gamma-1} \quad \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad \left(\frac{P_2}{P_1} \right) = \left(\frac{\rho_2}{\rho_1} \right)^{\gamma}$$

$$s_2 - s_1 = c_v \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + R \ln \left(\frac{v_2}{v_1} \right) \quad s_2 - s_1 = c_p \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - R \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$

Τρίτος Θερμοδυναμικός Νόμος

Ισεντροπικές Διεργασίες Στερεών και Υγρών

$$T \cdot ds = du + P \cdot dv \Rightarrow ds = \frac{du}{T} + \frac{Pdv}{T} \quad \left| \quad \Rightarrow ds = \frac{du}{T} \quad \left| \quad \Rightarrow ds = c_v \frac{dT}{T} \right. \right.$$

στα στερεά και τα υγρά ισχύει $dv = 0$ $\left| \quad du = c_v \cdot dT \right.$

για ασυμπίεστες ουσίες $c_p = c_v = c$, οπότε $ds = c \frac{dT}{T} \Rightarrow s_2 - s_1 = \int_1^2 c_m \frac{dT}{T}$

Θεωρώντας ισεντροπικές μεταβολές σε στερεά και σε υγρά, δηλαδή για $s_2 - s_1 = 0$ προκύπτει: $T_2 - T_1 = 0$

Πραγματικό έργο συμπίεσης της αντλίας ανά μονάδα μάζας:

$$c w_{\text{pump}} = -v \cdot \int_1^2 dP = v \cdot \Delta P = -0.001 \cdot \Delta P \cdot \frac{10^5}{10^3} \Rightarrow c w_{\text{pump}} = - \frac{0.1 \cdot \Delta P}{\eta_{\text{ispump}}} \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

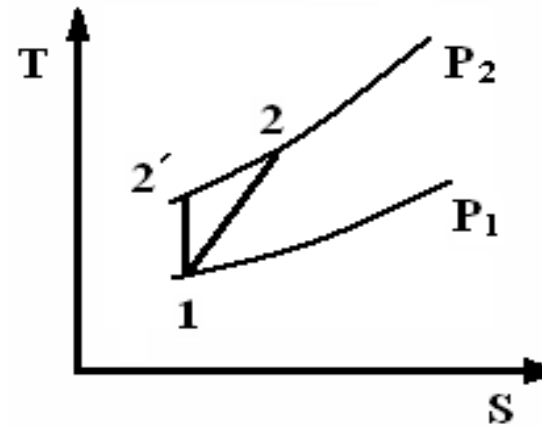
v , ο ειδικός όγκος (για το νερό $0.001 \text{m}^3/\text{kg}$), P σε bars,

η_{ispump} είναι ο **ισεντροπικός βαθμός συμπίεσης της αντλίας** (αντλίες τυπική τιμή **0.75**)

Τρίτος Θερμοδυναμικός Νόμος

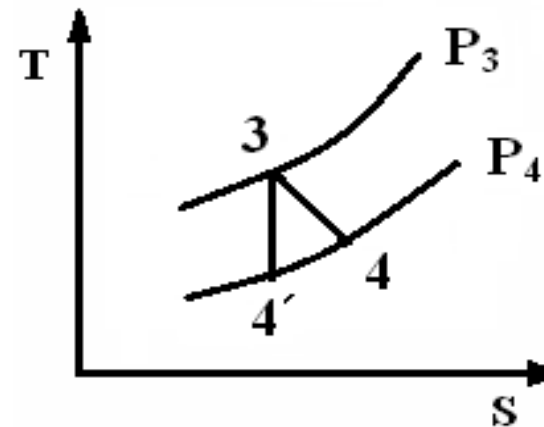
Απόδοση Ισεντροπικής Συμπίεσης

$$\eta_{isC} = \frac{\text{ιδανικό CW}}{\text{πραγματικό CW}}$$



Απόδοση Ισεντροπικής Εκτόνωσης

$$\eta_{isT} = \frac{\text{πραγματικ } \acute{\alpha}\text{EW}}{\text{ιδανικ } \acute{\alpha}\text{EW}}$$



Τρίτος Θερμοδυναμικός Νόμος

Διατήρηση εντροπίας για οποιοδήποτε σύστημα και οποιαδήποτε διεργασία:

$$S_{in} - S_{out} + S_{gen} = \Delta S_{system} \quad (\text{J/K})$$

$S_{in} - S_{out}$ η καθαρή μεταφορά εντροπίας μέσω θερμότητας και μάζας,

S_{gen} η παραγωγή της εντροπίας και

ΔS_{system} η μεταβολή της εντροπίας του συστήματος

Κλειστό σύστημα

$$S_2 - S_1 = \Delta S_{system} = S_{in} - S_{out} + S_{gen} = \sum \frac{Q}{T} + S_{gen}$$

Για αδιαβατική διεργασία ($Q = 0$)

$$S_2 - S_1 = \Delta S_{system} = S_{gen}$$

Τρίτος Θερμοδυναμικός Νόμος

Ανοικτό σύστημα

$$\dot{S}_2 - \dot{S}_1 = \Delta\dot{S}_{\text{system}} = \sum \frac{\dot{Q}}{T} + \sum \dot{m}_{\text{in}} s_{\text{in}} - \sum \dot{m}_{\text{out}} s_{\text{out}} + \dot{S}_{\text{gen}}$$

διεργασία σταθεροποιημένης (μόνιμης) ροής

$$\dot{S}_2 - \dot{S}_1 = \Delta\dot{S}_{\text{system}} = 0 \Rightarrow \dot{S}_{\text{gen}} = \sum \dot{m}_{\text{out}} s_{\text{out}} - \sum \dot{m}_{\text{in}} s_{\text{in}} - \sum \frac{\dot{Q}}{T}$$

Για αδιαβατική διεργασία ($Q = 0$)

$$\dot{S}_2 - \dot{S}_1 = \Delta\dot{S}_{\text{system}} = 0 \Rightarrow \dot{S}_{\text{gen}} = \sum \dot{m}_{\text{out}} s_{\text{out}} - \sum \dot{m}_{\text{in}} s_{\text{in}}$$

Τρίτος Θερμοδυναμικός Νόμος

Θερμοδυναμικά Δυναμικά: U, H, A, G

Αντιστοιχία με τη Μηχανική: η μετατόπιση x και η δύναμη F είναι συζυγείς μεταβλητές, και συνδέονται μέσω του μηχανικού δυναμικού (U_m) με τη σχέση

$$\frac{dU_m(x)}{dx} = -F$$

1^η Σχέση Gibbs $Tds = du + Pdu$

2^η Σχέση Gibbs $Tds = dh - udP$

ελεύθερη ενέργεια *Helmholtz*, **A**: $A = U - T \cdot S$

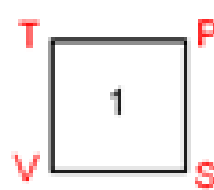
ελεύθερη ενέργεια *Gibbs*, **G** $G = H - T \cdot S$

3^η Σχέση Gibbs $da = -sdT - Pdu$ [$A =$ Δυναμικό σταθερού όγκου, $A(T, V)$]

4^η Σχέση Gibbs $dg = -sdT + udP$ [$G =$ Δυναμικό σταθερής πίεσης, $G(T, P)$]

Τρίτος Θερμοδυναμικός Νόμος

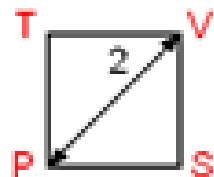
1^η Σχέση Maxwell



$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)_v$$

2^η Σχέση Maxwell

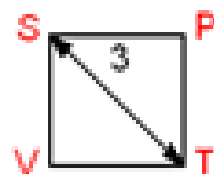
1 → 2



$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_P$$

3^η Σχέση Maxwell

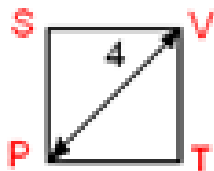
1 → 3



$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v$$

4^η Σχέση Maxwell

2 → 4



$$\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$$

Χρησιμεύουν στον υπολογισμό της μεταβολής της εντροπίας (δεν μπορεί να μετρηθεί άμεσα), μετρώντας απλά τις μεταβολές των ιδιοτήτων P, v και T

Σχέση του *Clapeyron*

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{sat}} = \frac{h_{fg}}{T v_{fg}}$$

παρέχει τη δυνατότητα για τον υπο-λογισμό της μεταβολής της ενθαλπίας που συνδέεται με την αλλαγή φάσεων (όπως η ενθαλπία εξατμίσσης h_{fg}) μόνον από τις γνωστές τιμές των P , v και T

Σχέση *Clapeyron-Clausius*

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \approx \frac{h_{fg}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)_{\text{sat}}$$

παρέχει τη δυνατότητα για τον υπολογισμό της μεταβολής της πίεσης κορεσμού σε συνάρτηση με την θερμοκρασία

Τρίτος Θερμοδυναμικός Νόμος

Υπολογισμός της μεταβολής της εσωτερικής ενέργειας ενός απλού μη ιδανικού συμπιεστού συστήματος

$$u_2 - u_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_v dT + \int_{v_1}^{v_2} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv$$

Υπολογισμός της μεταβολής της ενθαλπίας

$$h_2 - h_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT + \int_{P_1}^{P_2} \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

Υπολογισμός της μεταβολής της εντροπίας

$$s_1 - s_2 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_v}{T} dT + \int_{v_1}^{v_2} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv$$

$$s_1 - s_2 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT + \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_v dP$$

Τρίτος Θερμοδυναμικός Νόμος

Υπολογισμός των ειδικών θερμοτήτων c_v και c_p

$$c_p - c_v = \frac{v T a^2}{k_T} \quad \text{Σχέση Mayer}$$

η εκτατικότητα όγκου:
$$a = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$$

η ισόθερμη συμπιεστότητα:
$$k_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T$$

Χρησιμότητα:

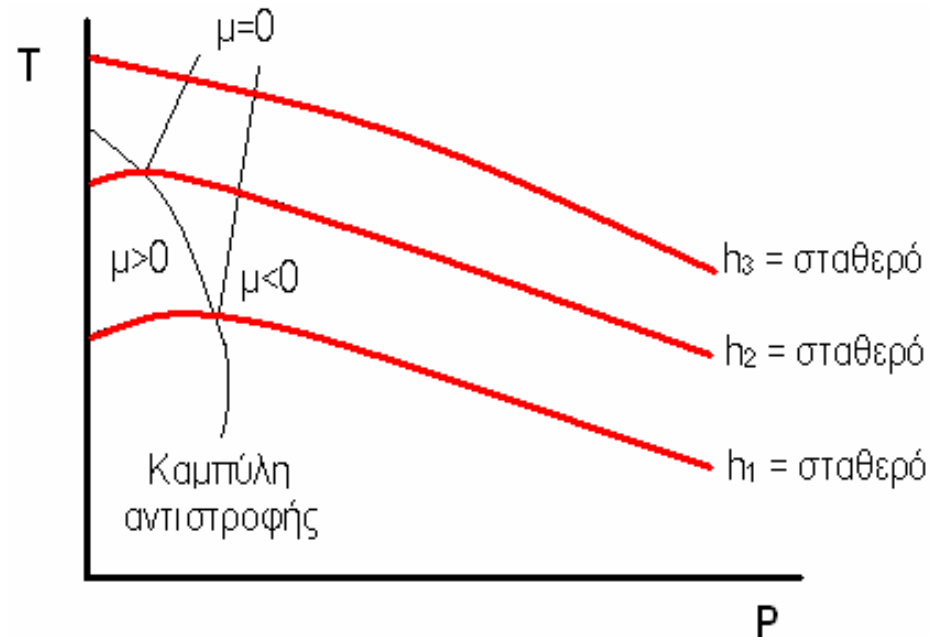
- Είναι πάντα $c_p > c_v$ γιατί $a > 0$ για όλες τις ουσίες σε όλες τις φάσεις.
- Όταν $T \rightarrow 0 \Rightarrow c_p - c_v \rightarrow 0$.
- Για υγρά και τα στερεά (ασυμπίεστες ουσίες) ισχύει $c_p = c_v$ και $\alpha = \beta = 0$, αφού ο όγκος v είναι σταθερός.

Τρίτος Θερμοδυναμικός Νόμος

συντελεστής *Joule-Thomson*

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h$$

όταν $\mu > 0$, < 0 ή $= 0$, η θερμοκρασία αυξάνεται, μειώνεται ή παραμένει σταθερή



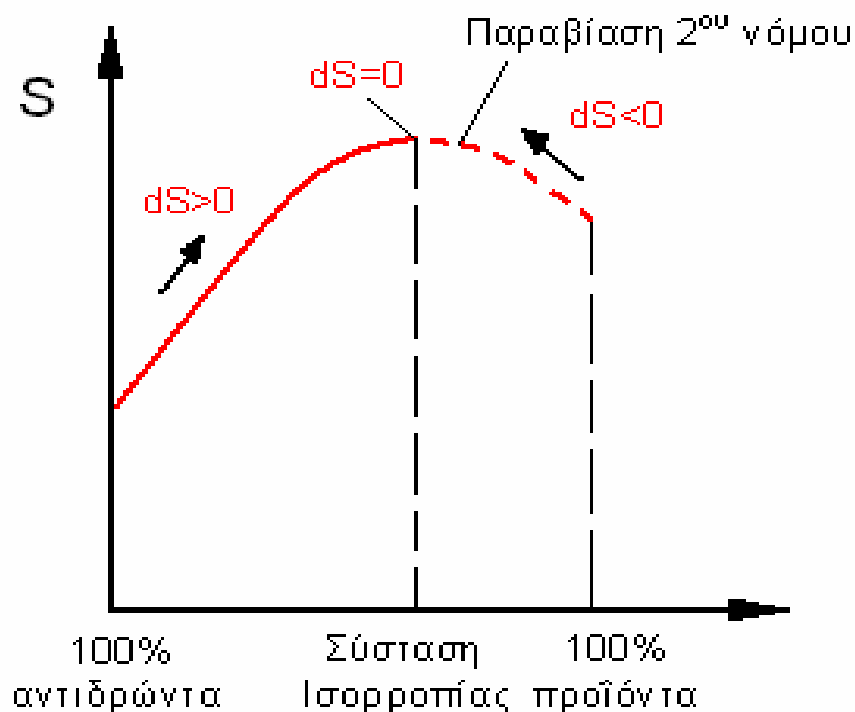
$$-\frac{1}{c_p} \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h = \mu$$

Γνωρίζοντας τον συντελεστή *Joule-Thomson* υπολογίζεται η ειδική θερμότητα c_p και το αντίστροφο.

Τρίτος Θερμοδυναμικός Νόμος

Αυθόρμητες διεργασίες: Συμβαίνουν στη φύση χωρίς την επενέργεια εξωτερικού παράγοντα είναι μη αντιστρεπτές διεργασίες, και επομένως συνοδεύονται από αύξηση της ολικής εντροπίας

(π.χ. φυσικές μεταβολές της ψύξης στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος και της ελεύθερης εκτόνωσης των αερίων)



Κριτήριο ισορροπίας για μια χημική αντίδραση που πραγματοποιείται αδιαβατικά

Τρίτος Θερμοδυναμικός Νόμος

Αυθόρμητη μεταβολή: θέρμανση υπό σταθερό όγκο

$$dS_{V,U} \geq 0 \quad dU_{V,S} \leq 0$$

Αυθόρμητη μεταβολή: θέρμανση υπό σταθερή πίεση

$$dS_{P,H} \geq 0 \quad dH_{P,S} \leq 0$$

Κριτήρια αυθόρμητης μεταβολής

• μια αυθόρμητη διεργασία υπό σταθερή θερμοκρασία και σταθερό όγκο συνοδεύεται από ελάττωση της ενέργειας *Helmholtz*

$$dA_{V,T} \leq 0$$

• μια αυθόρμητη διεργασία υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση συνοδεύεται από ελάττωση της ενέργειας *Gibbs*

$$dG_{P,T} \leq 0$$

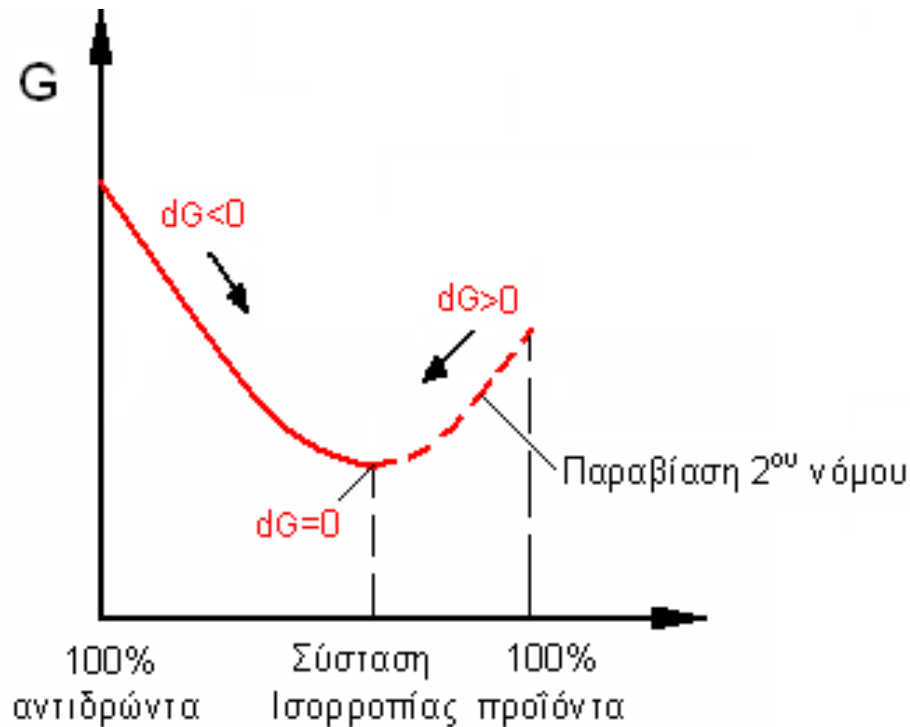
Τρίτος Θερμοδυναμικός Νόμος

Κριτήρια ισορροπίας:

(όταν ούτε η ευθεία ούτε η αντίστροφη διεργασία έχουν τάση να συμβούν)

$$dA_{V,T} = 0$$

$$dG_{P,T} = 0$$



Κριτήριο ισορροπίας για μια χημική αντίδραση που πραγματοποιείται συγκεκριμένης μάζας (κλειστό σύστημα) και υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση