



[119] Θερμοδυναμική Ι

Μαθηματική Θεμελίωση της Θερμοδυναμικής

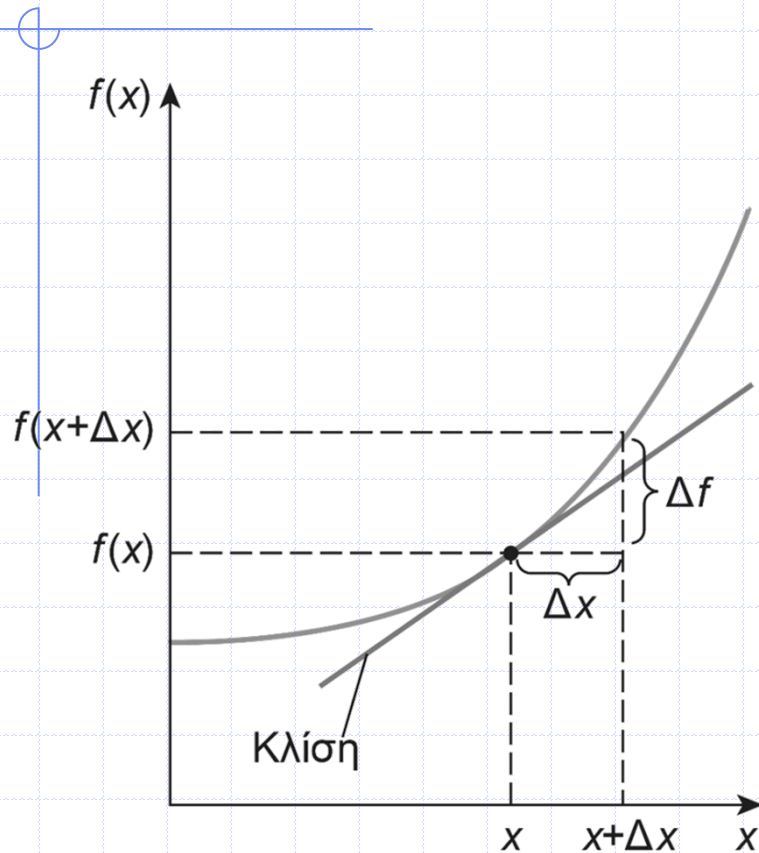
Καθηγητής Γ. Σκόδρας

Περιεχόμενα...

- ✓ **Στοιχεία μαθηματικών**
- ✓ **Ολικό διαφορικό και καταστατικές συναρτήσεις**
- ✓ **Σχέσεις μετασχηματισμού για συστήματα δύο ανεξάρτητων μεταβλητών**
- ✓ **Μετασχηματισμοί Legendre**
- ✓ **Βασικές σχέσεις ιδιοτήτων για συστήματα PVT μεταβλητής σύστασης**
- ✓ **Σχέσεις θερμοχωρητικοτήτων για συστήματα PVT σταθερής σύστασης**
- ✓ **Επίτευξη ισορροπίας σε κλειστά ετερογενή συστήματα**



Στοιχεία μαθηματικών...



Η παράγωγος μιας συνάρτησης σε ένα δεδομένο σημείο αντιστοιχεί στην κλίση της καμπύλης της συνάρτησης στο σημείο αυτό.

Η καταστατική αρχή: η κατάσταση μιας καθαρής ασυμπιεστής ουσίας καθορίζεται πλήρως με βάση δύο ανεξάρτητων εντατικών ιδιοτήτων. Όλες οι άλλες ιδιότητες μπορούν να εκφραστούν ως προς τις δύο αυτές ιδιότητες:

$$z = z(x, y)$$

$$\frac{df}{dx} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta f}{\Delta x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x}$$

Η παράγωγος της συνάρτησης $f(x)$ ως προς x δίνει το ρυθμό μεταβολής της f με το x



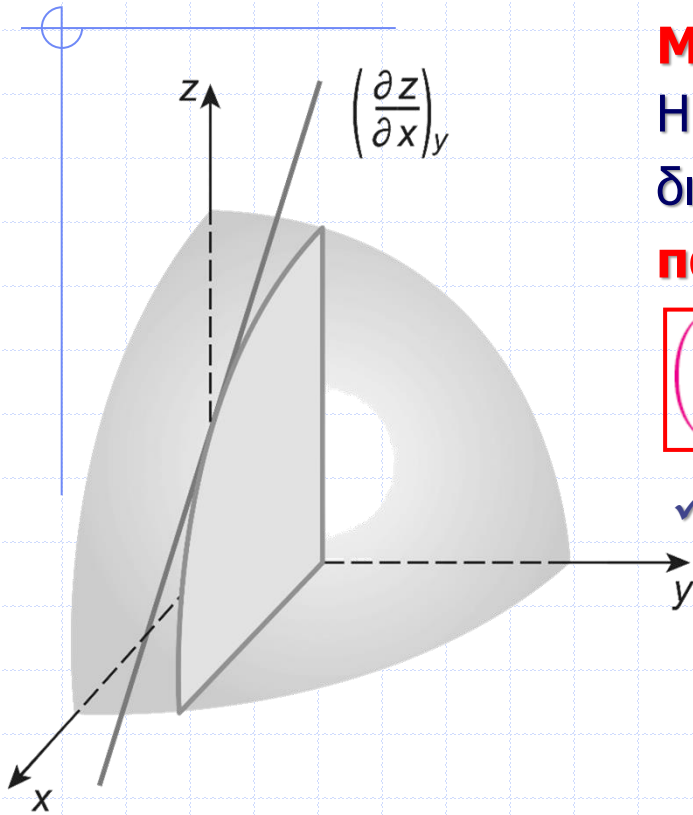
Στοιχεία μαθηματικών...

Μερικά διαφορικά

Η μεταβολή της $z(x, y)$ ως προς x όταν το y διατηρείται σταθερό καλείται **μερική παράγωγος** της z ως προς x κι εκφράζεται ως:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta z}{\Delta x}\right)_y = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{z(x + \Delta x, y) - z(x, y)}{\Delta x}$$

- ✓ Το σύμβολο ∂ αναπαριστά διαφορικές μεταβολές, ακριβώς όπως το σύμβολο d . Διαφέρουν μόνο στο ότι το ∂ εκφράζει μεταβολή του *ολικού* διαφορικού μιας συνάρτησης κι εμπεριέχει την επίδραση όλων των μεταβλητών στη συνάρτηση, ενώ το d εκφράζει μεταβολή του *μερικού* differential διαφορικού κατά τη μεταβολή μιας μόνο μεταβλητής
- ✓ Οι μεταβολές που σημειώνονται με d και ∂ είναι προφανώς ίδιες για ανεξάρτητες μεταβλητές, όχι όμως και για εξαρτημένες



Γεωμετρική αναπαράσταση της μερικής παραγώγου $(\partial z/\partial x)_y$



Στοιχεία μαθηματικών...

Για να λάβουμε μία έκφραση για την ολική διαφορική μεταβολή της $z(x,y)$ για ταυτόχρονες μεταβολές των x και y , θεωρούμε ένα μικρό μέρος της επιφάνειας $z(x,y)$ που απεικονίζεται στο Σχήμα 12-4. Όταν οι ανεξάρτητες μεταβλητές x και y μεταβάλλονται κατά Δx και Δy , αντίστοιχα, η εξαρτημένη μεταβλητή z μεταβάλλεται κατά μία ποσότητα Δz , η οποία μπορεί να εκφραστεί ως

$$\Delta z = z(x + \Delta x, y + \Delta y) - z(x, y)$$

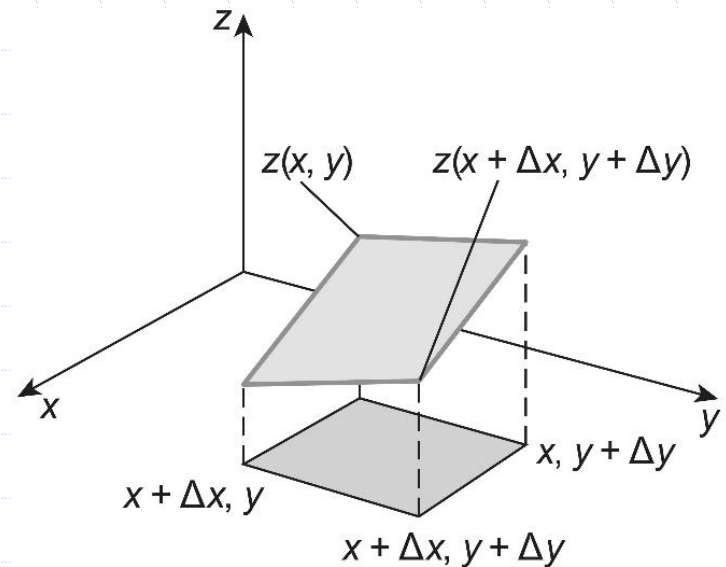
Προσθέτοντας και αφαιρώντας $z(x, y + \Delta y)$, λαμβάνουμε

$$\Delta z = z(x + \Delta x, y + \Delta y) - z(x, y + \Delta y) + z(x, y + \Delta y) - z(x, y)$$

$$\Delta z = \frac{z(x + \Delta x, y + \Delta y) - z(x, y + \Delta y)}{\Delta x} \Delta x + \frac{z(x, y + \Delta y) - z(x, y)}{\Delta y} \Delta y$$

Λαμβάνοντας τα όρια καθώς $\Delta x \rightarrow 0$, $\Delta y \rightarrow 0$ και χρησιμοποιώντας τους ορισμούς των μερικών παραγώγων, έχουμε

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy \quad (12.3)$$



Η Εξίσωση 12.3 είναι η θεμελιώδης σχέση για το **ολικό διαφορικό** μιας εξαρτημένης μεταβλητής, συναρτήσεως των μερικών παραγώγων της ως προς τις ανεξάρτητες μεταβλητές. Η σχέση αυτή μπορεί εύκολα να επεκταθεί για να συμπεριλάβει περισσότερες ανεξάρτητες μεταβλητές.

Στοιχεία μαθηματικών...

Σχέσεις μερικών διαφορικών


$$dz = M dx + N dy \quad M = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \quad \text{και} \quad N = \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} \quad \text{και} \quad \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}$$

Η σειρά της διαφορίσης δεν έχει σημασία όταν οι θερμοδυναμικές ιδιότητες είναι συνεχείς σημειακές συναρτήσεις κι έχουν τέλεια διαφορικά, ώστε οι παραπάνω σχέσεις να είναι ταυτόσημες:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = 1 \rightarrow \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y = \frac{1}{(\partial z / \partial x)_y}$$


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

Συνάρτηση: $z + 2xy - 3y^2z = 0$

$$1) z = \frac{2xy}{3y^2 - 1} \rightarrow \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = \frac{2y}{3y^2 - 1}$$

$$2) x = \frac{3y^2z - z}{2y} \rightarrow \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y = \frac{3y^2 - 1}{2y}$$

$$\text{Επομένως} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y}$$

Επαλήθευση της σχέσης αμοιβαιότητας για τη συνάρτηση

$$z + 2xy - 3y^2z = 0.$$

Σχέση αμοιβαιότητας

Κυκλική σχέση

Στοιχεία μαθηματικών...

□ Κριτήριο Euler

Για μια συνάρτηση $f = f(x, y)$ μπορεί να γραφεί $df = g dx + h dy$, όπου τα g και h είναι επίσης συναρτήσεις των x και y

Το μαθηματικό κριτήριο ώστε το df να είναι ολικό διαφορικό (με την έννοια ότι το ολοκλήρωμα του εξαρτάται μόνο από την αρχική και τελική κατάσταση) είναι:

$$\left(\frac{\partial g}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial h}{\partial x} \right)_y$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y$$



Στοιχεία μαθηματικών...

2.3 ΕΝΤΡΟΠΙΑ ΤΕΛΕΙΟΥ ΑΕΡΙΟΥ

Το πρώτο θερμοδυναμικό αξίωμα για ένα κλειστό σύστημα PVT δίνεται σε διαφορική μορφή (1.5): $dU = \delta Q - \delta W$. Μπορούμε τώρα να γράψουμε την (2.1) για αντιστρεπτή διεργασία μορφή $\delta Q = T dS$. Επιπλέον, η (1.2) δίνει $\delta W = P dV$. Συνδυάζοντας αυτές τις τρεις εξισώσεις έχουμε

$$dU = T dS - P dV$$

Αυτή είναι μια τελείως γενική εξίσωση που συνδέει τις ιδιότητες ενός κλειστού συστήματος παρά το γεγονός ότι βγήκε για αντιστρεπτή διεργασία. Για να διευκολυνθούμε στην παρουσίαση πήραμε μια ιδιαίτερα απλή διεργασία και βρήκαμε μια σχέση που περιέχει μόνο ιδιότητες καταστατικές παραμέτρους, και επομένως πρέπει να είναι ανεξάρτητη από τη διεργασία. Στην πραγματικότητα είναι η *θεμελιώδης σχέση ιδιοτήτων* για κλειστό σύστημα PVT και για συστήματα σταθερής σύστασης. Όλες οι άλλες σχέσεις ιδιοτήτων προκύπτουν από αυτήν, όπως θα δούμε στο επόμενο κεφάλαιο.



3.3 ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΙ LEGENDRE

Η θεμελιώδης σχέση ιδιοτήτων ενός κλειστού συστήματος PVT αναπτύχθηκε στο Κεφ. 2 και είναι

$$dU = T dS - P dV \quad (2.6)$$

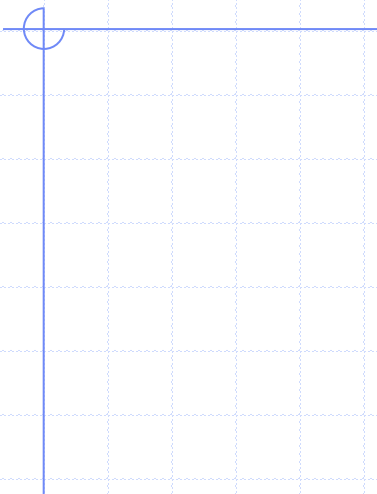
Αυτή η εξίσωση λέει ότι το U είναι μια συνάρτηση των μεταβλητών S και V σε κάθε κλειστό σύστημα. Η εκλογή όμως των μεταβλητών S και V δεν είναι πάντα βολική. Μερικές φορές κάποιο άλλο ζεύγος μεταβλητών μπορεί να χρησιμοποιηθεί με μεγαλύτερη ευκολία. Είναι επομένως χρήσιμο να οριστούν καινούργιες συναρτήσεις, των οποίων τα ολικά διαφορικά να συμφωνούν με το (2.6), αλλά να περιέχουν άλλες μεταβλητές. Έτσι, στο Κεφ. 1 ήταν χρήσιμο να οριστεί η ενθαλπία H από τη σχέση

$$dU = T dS^H - P dV^U + PV \quad (1.6)$$

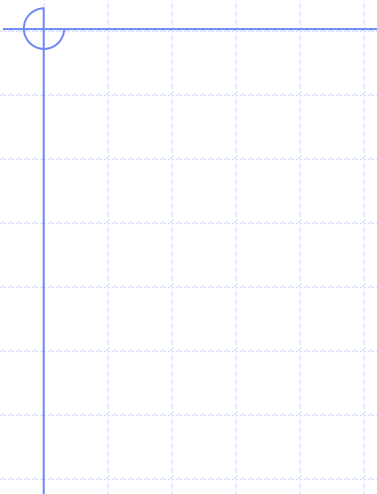
Η θεμελιώδης σχέση ιδιοτήτων ενός κλειστού συστήματος PVT είναι:



Στοιχεία μαθηματικών...



Στοιχεία μαθηματικών...



Ορισμοί...

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S, n} &= -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V, n} \\ \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S, n} &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P, n} \\ \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V, n} &= \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T, n} \\ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P, n} &= -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T, n} \\ \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P, n} &= -\left[\frac{\partial(nS)}{\partial n_i}\right]_{T, P, n_j} \\ \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T, n} &= \left[\frac{\partial(nV)}{\partial n_i}\right]_{T, P, n_j} \\ \left(\frac{\partial \mu_l}{\partial n_k}\right)_{T, P, n_j} &= \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial n_l}\right)_{T, P, n_j}\end{aligned}$$

Εξισώσεις
Maxwell

Μέγιστος βαθμός απόδοσης αντιστρεπτού κύκλου μετατροπής
θερμότητας σε έργο



Ορισμοί...

Παράδειγμα 3.10. Μια αξιοσημείωτη εφαρμογή των βασικών σχέσεων ιδιοτήτων που δίνονται από τις (3.29), (3.33), (3.34) και (3.35) είναι η εύρεση εκφράσεων για ένα μεγάλο αριθμό μερικών παραγώγων. Θα δείξουμε τη γενική τεχνική εφαρμόζοντας την (3.29) σε ένα κλειστό σύστημα σταθερής σύστασης. Για ένα τέτοιο σύστημα το n και όλα τα n_i είναι σταθερά και η (3.29) γίνεται

$$dU = T dS - P dV$$

Θέλουμε τώρα να βρούμε μια έκφραση για το $(\partial U/\partial V)_T$. Η μέθοδος είναι να διαιρέσουμε την εξίσωση με dV και να την περιορίσουμε σε σταθερή θερμοκρασία. Αυτό δίνει

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P$$

Η μετάβαση σε μερικές παραγώγους βασίζεται στο ότι τα U και S είναι συναρτήσεις των T και V , πράγμα που ισχύει για ένα μονοφασικό σύστημα PVT. Από την (3.43) έχουμε

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

Αντικατάσταση δίνει

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

που είναι η ίδια με την (3.8), μόνο που βρέθηκε με ένα διαφορετικό και λιγότερο άμεσο τρόπο. Δίνει την απαιτούμενη παράγωγο ως συνάρτηση των P , V και T , που όλα είναι μετρήσιμα μεγέθη.

Σαν μια ακόμα εφαρμογή προσδιορίζουμε την έκφραση για την $(\partial U/\partial T)_V$. Διαιρώντας την αρχική μας εξίσωση με dT και περιορίζοντάς την σε σταθερό όγκο βρίσκουμε

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$



Σχέσεις θερμοχωρητικοτήτων για συστήματα PVT σταθερής σύστασης...

Οι θερμοχωρητικότητες C_V και C_P ορίστηκαν στο Κεφ. 1 με τις

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (1.8)$$

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (1.9)$$

Για ένα σύστημα PVT σταθερής σύστασης η (3.29) γίνεται

$$dU = T dS - P dV \quad (2.6)$$

και η (3.33)

$$dH = T dS + V dP \quad (3.48)$$



Σχέσεις θερμοχωρητικοτήτων για συστήματα PVT σταθερής σύστασης...

Από αυτές, οι παράγωγοι που εμφανίζονται στις (1.8) και (1.9) βρίσκονται αμέσως (βλέπε Παράδ. 3.10) και δίνουν εναλλακτικές εκφράσεις για τις θερμοχωρητικότητες:

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (3.49)$$

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \quad (3.50)$$

Βρίσκουμε τώρα μερικές εκφράσεις για να δείξουμε πώς χρησιμοποιούνται δεδομένα θερμοχωρητικότητας σε συνδυασμό με δεδομένα PVT για να υπολογιστούν μεταβολές των U , H και S για αλλαγές καταστάσεων μονοφασικών συστημάτων PVT σταθερής σύστασης. Αν το U θεωρηθεί συνάρτηση των T και V , τότε

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (3.51)$$

Σύμφωνα με την (3.8)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \quad (3.8)$$



Σχέσεις θερμοχωρητικοτήτων για συστήματα PVT σταθερής σύστασης...

Συνδυασμός των (1.8), (3.8) και (3.51) δίνει

$$dU = C_v dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dV \quad (3.52)$$

Μια ανάλογη εξίσωση μπορεί να βρεθεί για το dH με τα dT και dP :

$$dH = C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dP \quad (3.53)$$

Δύο χρήσιμες και ισοδύναμες εκφράσεις μπορούν να βρεθούν για το ολικό διαφορικό της εντροπίας, ανάλογα με το αν εκλεγούν τα T και V ή τα T και P ως μεταβλητές. Στην πρώτη περίπτωση έχουμε

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$$

και αντικατάσταση των μερικών παραγώγων από την (3.49) και την (3.43) δίνει

$$dS = \frac{C_v}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dV \quad (3.54)$$



Σχέσεις θερμοχωρητικοτήτων για συστήματα PVT σταθερής σύστασης...

Με μεταβλητές τα T και P έχουμε

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$$

και αντικατάσταση από την (3.50) και την (3.44) δίνει

$$dS = \frac{C_P}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \quad (3.55)$$

Για δοθείσα αλλαγή της κατάστασης οι (3.54) και (3.55) πρέπει να δίνουν την ίδια τιμή για το dS και επομένως μπορούν να εξισωθούν. Μετά τις πράξεις προκύπτει η εξίσωση

$$(C_P - C_V) dT = T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$$

Διαιρώντας με dT και περιορίζοντας τη σχέση είτε για σταθερή πίεση είτε για σταθερό όγκο παίρνουμε μια εξίσωση για τη διαφορά των θερμοχωρητικοτήτων:

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (3.56)$$



Σχέσεις θερμοχωρητικοτήτων για συστήματα PVT σταθερής σύστασης...

Μια έκφραση για το λόγο των θερμοχωρητικοτήτων προκύπτει απευθείας με διαίρεση της (3.50) με την (3.49):

$$\frac{C_P}{C_V} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V$$

Εφαρμογή της (3.13) χωριστά για καθεμιά από τις μερικές παραγώγους δίνει

$$\frac{C_P}{C_V} = \left[-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S\right] \left[-\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T\right] = \left[\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T\right] \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S\right]$$

ή χρησιμοποιώντας την (3.14)

$$\boxed{\frac{C_P}{C_V} = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S} \quad (3.57)$$

Οι εξισώσεις (3.56) και (3.57) δίνουν εναλλακτικούς τρόπους συσχετισμού των C_P και C_V . Οι μερικές παράγωγοι και στις δύο σχέσεις βρίσκονται από δεδομένα PVT, εκτός από την $(\partial P/\partial V)_S$, που συνδέεται με την ταχύτητα του ήχου (βλέπε Πρόβλ. 3.14).



Σχέσεις θερμοχωρητικοτήτων για συστήματα PVT σταθερής σύστασης...

Εφαρμογή του κριτηρίου (3.4) στα ολικά διαφορικά (3.54) και (3.55) δίνει παραγώγους των θερμοχωρητικοτήτων που εξαρτώνται μόνο από δεδομένα PVT:

$$\left[\frac{\partial(C_V/T)}{\partial V} \right]_T = \left[\frac{\partial(\partial P/\partial T)_V}{\partial T} \right]_V \quad \text{και} \quad \left[\frac{\partial(C_P/T)}{\partial P} \right]_T = - \left[\frac{\partial(\partial V/\partial T)_P}{\partial T} \right]_P$$

Αυτές γίνονται

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V \quad (3.58)$$

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P \quad (3.59)$$



Σχέσεις θερμοχωρητικοτήτων για συστήματα PVT σταθερής σύστασης...

Παράδειγμα 3.11. Η χρησιμότητα των εξισώσεων της παραγράφου αυτής βασίζεται στη γνώση μιας σχέσης PVT για τη συγκεκριμένη ουσία στην οποία πρόκειται να εφαρμοστούν. Μια τέτοια σχέση μπορεί να δίνεται είτε με κάποια καταστατική εξίσωση είτε με πίνακες αριθμητικών δεδομένων. Για τα αέρια η απλούστερη καταστατική εξίσωση είναι αυτή των τέλειων αερίων. Θα τη χρησιμοποιήσουμε εδώ για να δείξουμε μια εφαρμογή των σχέσεων που μόλις βρήκαμε.

Παραγωγίζοντας την καταστατική εξίσωση των τέλειων αερίων βρίσκουμε

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V} = \frac{P}{T}, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V = 0$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} = \frac{V}{T}, \quad \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P = 0$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{-RT}{P^2} = \frac{-V}{P}$$



Σχέσεις θερμοχωρητικοτήτων για συστήματα PVT σταθερής σύστασης...

Αντικατάσταση των μερικών αυτών παραγώγων στις (3.52) μέχρι (3.59) δίνει τα παρακάτω αποτελέσματα για τέλεια αέρια:

$$dU = C_V dT \quad (3.52 \text{ τέλειου}) \text{ και } (1.13)$$

$$dH = C_P dT \quad (3.53 \text{ τέλειου}) \text{ και } (1.15)$$

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \quad (3.54 \text{ τέλειου}) \text{ και } (2.7)$$

$$dS = C_P \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P} \quad (3.55 \text{ τέλειου}) \text{ και } (2.9)$$

$$C_P - C_V = R \quad (3.56 \text{ τέλειου}) \text{ και } (1.14)$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{-V}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \quad (3.57 \text{ τέλειου})$$

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (3.58 \text{ τέλειου})$$

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_T = 0 \quad (3.59 \text{ τέλειου})$$

Για μια ισεντροπική ή αντιστρεπτή αδιαβατική διεργασία μπορεί να γραφεί $\gamma dV / V = -dP / P$ που για σταθερό γ ολοκληρώνεται στην $PV^\gamma = k$

Οι θερμοχωρητικότητες τελείου αερίου, όπως και η εσωτερική ενέργεια και η ενθαλπία, είναι συναρτήσεις μόνο της θερμοκρασίας

Όταν η θερμοκρασία είναι σταθερή και η θερμοχωρητικότητα είναι σταθερή



Σχέσεις θερμοχωρητικοτήτων για συστήματα PVT σταθερής σύστασης...

Παράδειγμα 3.12. Όπως ο νόμος των τέλειων αερίων είναι μια εξιδανίκευση της συμπεριφοράς των αερίων, έτσι και το ασυμπίεστο υγρό είναι μια εξιδανίκευση της συμπεριφοράς των υγρών. Επειδή ο όγκος των υγρών είναι σχετικά ανεξάρτητος από την επίδραση της θερμοκρασίας και της πίεσης, τα υγρά μερικές φορές θεωρούνται ασυμπίεστα και έτσι τα $(\partial V/\partial T)_P$ και $(\partial V/\partial P)_T$ θεωρούνται μηδέν. Στην περίπτωση αυτή και το β και το κ είναι μηδέν (βλέπε Παράδ. 3.6). Αυτό σημαίνει ότι το V είναι σταθερό, ανεξάρτητο από τα T και P , και ότι δεν υπάρχει καταστατική εξίσωση που να συνδέει τα P , V και T .

Εφόσον το V είναι σταθερό, το dV είναι πάντα μηδέν και επομένως η (3.52) γίνεται $dU = C_V dT$. Έτσι, η εσωτερική ενέργεια του ασυμπίεστου υγρού είναι συνάρτηση μόνο της θερμοκρασίας. Όμως η ενθαλπία είναι συνάρτηση των T και P , γιατί η (3.53) γίνεται $dH = C_P dT + V dP$.

Η εντροπία γίνεται συνάρτηση μόνο της θερμοκρασίας, γιατί η (3.54) δίνει

$$dS = C_V \frac{dT}{T}$$

εφόσον $dV = 0$, και η (3.55) γίνεται

$$dS = C_P \frac{dT}{T}$$

εφόσον $(\partial V/\partial T)_P = 0$. Από τις δύο αυτές εξισώσεις φαίνεται ότι για ασυμπίεστο υγρό είναι

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = 1$$

Το ίδιο συμπέρασμα προκύπτει και από τις (3.56) και (3.57).



Ισορροπία σε κλειστά ετερογενή συστήματα...

Στις προηγούμενες παραγράφους ασχοληθήκαμε με σχέσεις μεταξύ θερμοδυναμικών ιδιοτήτων ομογενών συστημάτων που υποτέθηκαν σε ισορροπία. Εδώ θα ασχοληθούμε με την επίτευξη ισορροπίας σε ετερογενή συστήματα που αρχικά δεν ισορροπούν, σε σχέση με την κατανομή των διαφόρων χημικών ουσιών μεταξύ συνυπαρχουσών αλλά διαφορετικών φάσεων. Το απλούστερο τέτοιο σύστημα είναι αυτό που είναι κλειστό και η θερμοκρασία και η πίεσή του είναι ομοιόμορφες (όχι όμως κατ' ανάγκη σταθερές). Το σύστημα υποτίθεται ότι περιέχει έναν αυθαίρετο αριθμό φάσεων, με σύσταση κάθε φάσης ομοιόμορφη αλλά όχι κατ' ανάγκη ίδια με τη σύσταση κάποιας άλλης. Υποθέτουμε ότι το σύστημα ανταλλάσσει θερμότητα με το περιβάλλον του κατά τρόπο αντιστρεπτό και ότι οι μεταβολές του όγκου του συστήματος γίνονται κατά τρόπο που το ανταλλασσόμενο έργο με το περιβάλλον είναι και αυτό αντιστρεπτό. Η διεργασία αυτή προκύπτει από τη μετάβαση ενός συστήματος από μια κατάσταση μη ισορροπίας προς μια κατάσταση ισορροπίας, σε σχέση με την κατανομή των ουσιών μεταξύ των φάσεων.

Μια συνολική ιδιότητα όλου του συστήματος θα συμβολίζεται με έναν πάνω δείκτη t . Έτσι τα S^t , U^t , V^t είναι η εντροπία, η εσωτερική ενέργεια και ο όγκος αντίστοιχα του συστήματος θεωρούμενου ως ένα σύνολο.



Ισορροπία σε κλειστά ετερογενή συστήματα...

Για την αντιστρεπτή ανταλλαγή θερμότητας δQ , η μεταβολή της εντροπίας του περιβάλλοντος είναι

$$dS_{\text{περ}} = \frac{-\delta Q}{T} \quad (3.60)$$

όπου το πλην προκύπτει γιατί το δQ παίρνεται ως προς το σύστημα, ενώ το $dS_{\text{περ}}$ αναφέρεται στο περιβάλλον. Η θερμοκρασία T είναι αυτή του συστήματος και του περιβάλλοντος, εφόσον η θερμότητα υποτίθεται ότι μεταφέρεται αντιστρεπτά.

Από το δεύτερο θερμοδυναμικό αξίωμα έχουμε για τη διεργασία αυτή

$$dS^t + dS_{\text{περ}} \geq 0$$

ή χρησιμοποιώντας την (3.60)

$$dS^t \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (3.61)$$

Το σύμβολο της ανισότητας δείχνει μη αντιστρεπτή διεργασία, εδώ τη μεταφορά μάζας μεταξύ φάσεων, εφόσον όλα τα άλλα θεωρήθηκαν αντιστρεπτά. Η ισότητα της (3.61) ισχύει μόλις το σύστημα φτάσει σε κατάσταση ισορροπίας φάσεων.



Ισορροπία σε κλειστά ετερογενή συστήματα...

Το πρώτο θερμοδυναμικό αξίωμα για κλειστά συστήματα δίνεται από την (1.5), $dU^t = \delta Q - \delta W$. Εφόσον το έργο μεταβολής του όγκου είναι αντιστρεπτό, είναι $\delta W = P dV^t$, όπου P η πίεση του συστήματος. Επομένως

$$dU^t = \delta Q - P dV^t \quad (3.62)$$

Συνδυάζοντας τις (3.61) και (3.62) έχουμε

$$dU^t - T dS^t + P dV^t \leq 0 \quad (3.63)$$

Η σχέση αυτή περιλαμβάνει μόνο ιδιότητες και πρέπει να ικανοποιείται σε κάθε μεταβολή της κατάστασης ενός οποιουδήποτε κλειστού συστήματος PVT, χωρίς περιορισμούς ως προς την αντιστρεπτότητα που υποτέθηκε. Η ισότητα ισχύει σε κάθε διεργασία που οδηγεί από μια κατάσταση εσωτερικής ισορροπίας σε άλλη ή σε ταλαντώσεις γύρω από μια κατάσταση ισορροπίας και στην περίπτωση αυτή ταυτίζεται με την (2.6). Η ανισότητα πρέπει να ικανοποιείται σε κάθε διεργασία που αρχίζει από μια κατάσταση με ομοιόμορφα P και T όχι όμως κατάσταση εσωτερικής ισορροπίας και δείχνει την κατεύθυνση της μεταβολής που οδηγεί προς την ισορροπία. Εδώ θεωρούμε καταστάσεις μη ισορροπίας ως προς την κατανομή των χημικών ουσιών μεταξύ των φάσεων, αλλά η μέθοδος δεν είναι καθόλου διαφορετική στην περίπτωση ουσιών που αντιδρούν χημικά μεταξύ τους ή στην περίπτωση που υπάρχει συνδυασμός των δύο καταστάσεων.



Ισορροπία σε κλειστά ετερογενή συστήματα...

Ειδικές μορφές της γενικής σχέσης

Η σχέση (3.63) είναι πολύ γενική και οι εφαρμογές της δε φαίνονται εύκολα. Με περιορισμό της σε διάφορες διεργασίες απλοποιείται πολύ. Για διεργασίες με σταθερή εντροπία και όγκο τα dS^t και dV^t είναι μηδέν και η (3.63) γίνεται

$$(dU^t)_{S^t, V^t} \cong 0 \quad (3.64)$$

Όμοια, για διεργασίες με σταθερά U^t και V^t έχουμε

$$(dS^t)_{U^t, V^t} \cong 0 \quad (3.65)$$

Ένα μονωμένο σύστημα, όπως περιγράφηκε στο Κεφ. 2, είναι ένα σύστημα με σταθερή εσωτερική ενέργεια και όγκο. Για ένα τέτοιο σύστημα η (3.65) προκύπτει άμεσα από το δεύτερο θερμοδυναμικό αξίωμα.



Ισορροπία σε κλειστά ετερογενή συστήματα...

Άλλες εξισώσεις σε ειδικές περιπτώσεις προκύπτουν από την (3.63) από τον ορισμό της ενθαλπίας, της συνάρτησης Helmholtz και της συνάρτησης Gibbs. Έτσι έχουμε

$$H^t = U^t + PV^t \quad \text{και} \quad dH^t = dU^t + P dV^t + V^t dP$$

Συνδυασμός με την (3.63) δίνει

$$dH^t - V^t dP - T dS^t \cong 0$$

από την οποία

$$(dH^t)_{P,S^t} \cong 0 \quad (3.66)$$

Με παρόμοιο τρόπο βρίσκεται ότι

$$(dA^t)_{T,V^t} \cong 0 \quad (3.67)$$

και

$$(dG^t)_{T,P} \cong 0 \quad (3.68)$$



Ισορροπία σε κλειστά ετερογενή συστήματα...

Σαν παράδειγμα της σημασίας αυτών των εξισώσεων ας θεωρήσουμε την (3.68). Η ανισότητα απαιτεί όλες οι μη αντιστρεπτές διεργασίες που πραγματοποιούνται σε σταθερή πίεση και θερμοκρασία να προχωρούν σε κατεύθυνση τέτοια ώστε η ολική συνάρτηση Gibbs του συστήματος να ελαττώνεται. Εφόσον η συνάρτηση Gibbs ελαττώνεται κατά τις μεταβολές προς την κατάσταση ισορροπίας σ' ένα σύστημα με σταθερά P και T , η κατάσταση ισορροπίας για δεδομένα T και P πρέπει να είναι τέτοια ώστε η συνάρτηση Gibbs να έχει την ελάχιστη τιμή της ως προς όλες τις δυνατές μεταβολές των δεδομένων P και T . Στην κατάσταση ισορροπίας ισχύει η ισότητα στην (3.68) και αυτό σημαίνει ότι μπορούν να υπάρξουν διαφορικές μεταβολές στο σύστημα με σταθερά P και T χωρίς να μεταβάλλεται η συνάρτηση Gibbs. Έτσι, το κριτήριο ισορροπίας δίνεται από τη σχέση

$$(dG^t)_{T,P} = 0 \quad (3.69)$$

Μπορούμε να εφαρμόσουμε την ίδια επιχειρηματολογία και στις (3.64) μέχρι (3.67). Είναι προτιμότερο όμως να βασίζονται οι υπολογισμοί ισορροπίας στην εξίσωση (3.69), γιατί είναι πιο βολική στο χειρισμό των T και P ως σταθερών από ότι των άλλων ζευγών μεταβλητών.



Ισορροπία σε κλειστά ετερογενή συστήματα...

Παρατηρώντας τις (3.68) και (3.69) βλέπουμε ότι υπάρχουν δύο ισοδύναμες μέθοδοι που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό των καταστάσεων ισορροπίας κλειστών συστημάτων για δεδομένα P και T . Έτσι, μπορεί να βρεθεί μια έκφραση για το $(dG^t)_{T,P}$ με τις μεταβλητές σύστασης του συστήματος και να μηδενιστεί, όπως φαίνεται και από την (3.69). Αλλιώς, μπορεί να βρεθεί μια έκφραση για το G^t με τις μεταβλητές σύστασης και μετά ένα σύνολο τιμών για τις συστάσεις που ελαχιστοποιούν το G^t με δεδομένα τα T και P σε συμφωνία με την (3.68). Η πρώτη μέθοδος συνήθως χρησιμοποιείται για υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων και αναπτύσσεται στη συνέχεια. Η δεύτερη μέθοδος χρησιμοποιείται για υπολογισμούς ισορροπίας χημικών αντιδράσεων και περιγράφεται στο Κεφ. 7.

Η εφαρμογή της (3.69) στην ισορροπία φάσεων απαιτεί μια έκφραση για το $(dG^t)_{T,P}$ που να συνδέει τις συστάσεις ή τους αριθμούς γραμμομορίων των χημικών ουσιών των διαφόρων φάσεων. Παρατηρούμε πρώτα ότι η συνολική συνάρτηση Gibbs είναι το άθροισμα των συναρτήσεων Gibbs των διαφόρων φάσεων που υπάρχουν στο σύστημα, δηλ.

$$G^t = \sum_{p=1}^{\pi} n^p G^p \quad (3.70)$$

όπου G^p είναι η γραμμομοριακή συνάρτηση Gibbs της p φάσης και n^p ο συνολικός αριθμός γραμμομορίων της p φάσης και το άθροισμα υπολογίζεται για το σύνολο των π φάσεων. Διαφόριση της (3.70) δίνει

$$dG^t = \sum_{p=1}^{\pi} d(n^p G^p) \quad (3.71)$$



Ισορροπία σε κλειστά ετερογενή συστήματα...

Εφαρμογή της (3.35) στη φάση p σε σταθερά T και P δίνει

$$d(n^p G^p)_{T,P} = \sum_{i=1}^m (\mu_i^p dn_i^p) \quad (3.72)$$

όπου η άθροιση γίνεται στο σύνολο των m ουσιών. Συνδυασμός των (3.71) και (3.72) δίνει

$$(dG^t)_{T,P} = \sum_{p=1}^{\pi} \sum_{i=1}^m (\mu_i^p dn_i^p) \quad (3.73)$$

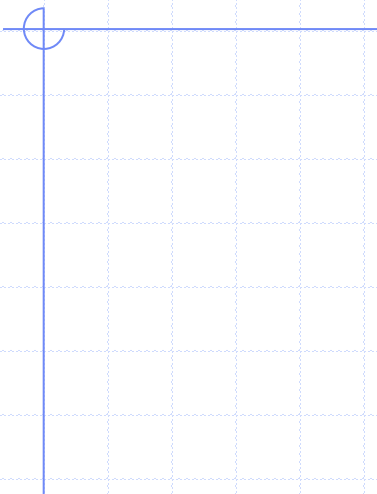
Παίρνοντας υπόψη και την (3.68) έχουμε το σημαντικό αποτέλεσμα

$$\sum_{p=1}^{\pi} \sum_{i=1}^m (\mu_i^p dn_i^p) \leq 0 \quad (3.74)$$

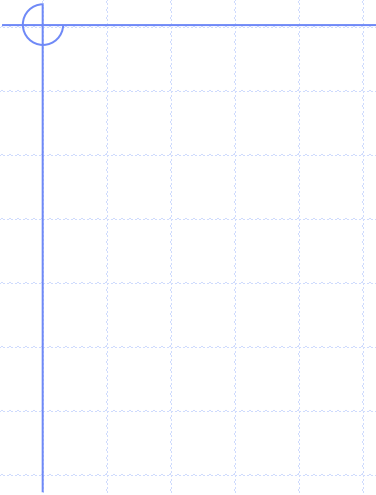
Η ισότητα στην (3.74) αντιστοιχεί στην (3.69) και συνεπώς αποτελεί κριτήριο ισορροπίας. Η χρησιμότητα αυτού του κριτηρίου στη λύση προβλημάτων ισορροπίας είναι ο βασικός λόγος της εισαγωγής του χημικού δυναμικού μ_i ως θερμοδυναμικής ιδιότητας. Η ισότητα στην (3.74) έχει πολλές εφαρμογές, αλλά η χρησιμοποίησή της για αριθμητικούς υπολογισμούς συστάσεων ισορροπίας πρέπει να περιμένει την ανάπτυξη ποσοτικών μεθόδων περιγραφής των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων των διαλυμάτων.



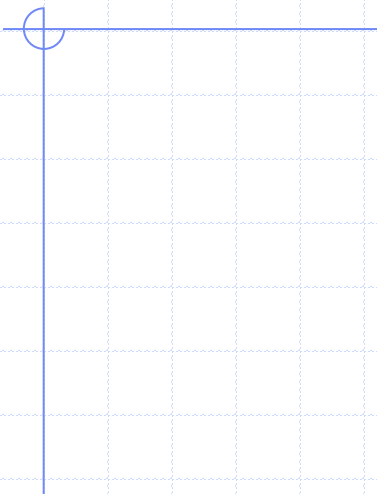
Ορισμοί...



Ορισμοί...



Ορισμοί...



Θερμοδυναμική Ι

ΕΥΧΑΡΙΣΤΩ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΡΟΣΟΧΗ ΣΑΣ!

