

ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ – ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ – ΜΗΔΕΝΙΚΟΣ ΝΟΜΟΣ

Μονάδες - Τάξεις μεγέθους

Μονάδες ενέργειας $1 \text{ cal} = 4,19 \text{ J}$

Πυκνότητα νερού $1 \text{ g/cm}^3 = 1000 \text{ Kg/m}^3$.

Ειδική θερμότητα νερού $c = 4190 \text{ J/Kg.K} = 1 \text{ Kcal/Kg.K} = 1 \text{ cal/g.K}$

Ειδική θερμότητα πάγου ($-5 \text{ }^\circ\text{C}$) $= 0,5 \text{ Kcal/Kg.K}$

Ειδική θερμότητα ατμού ($110 \text{ }^\circ\text{C}$) $= 0,48 \text{ Kcal/Kg.K}$

Ειδική θερμότητα χαλκού $= 0,093 \text{ Kcal/Kg.K}$

Ανθρώπινο σώμα $0,83 \text{ Kcal/Kg.K}$

Θερμότητα τήξης Νερού $L = 3,34 \cdot 10^5 \text{ J/Kg}$

Θερμικές ιδιότητες της ύλης.

Θερμοδυναμικά συστήματα: με αριθμό σωματιδίων $> N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
(Αριθμός Avogadro = αριθμός σωματιδίων σε 1 γραμμομόριο ουσίας)

Δεν μπορούμε να μιλήσουμε για ποσότητα θερμότητας, αλλά για μεταφορά θερμότητας dQ μεταξύ σωμάτων.

Μονάδες Θερμότητας = Μονάδες Ενέργειας, όμως ειδικότερα:

$1 \text{ cal} = 4,186 \text{ J}$ (όσο χρειάζεται για να θερμανθεί 1 gr νερού από 14,5 σε 15,5 $^{\circ}\text{C}$)

Q : Δεν είναι καταστατικό μέγεθος. (Ορισμένες φορές το dQ συμβολίζεται με δQ)

Καταστατικά μεγέθη: P, V, T , (και άλλα)..... χαρακτηρίζουν μία κατάσταση ανεξάρτητα από το πώς φτάσαμε σ' αυτή.

* Επειδή μόνο η μεταφορά θερμότητας έχει νόημα, είτε συμβολίζεται με dQ , είτε με Q , είναι το ίδιο.

Κατά την αλληλεπίδραση δύο σωμάτων απομονωμένων από το περιβάλλον τους, το αλγεβρικό άθροισμα των ποσών θερμότητας που ανταλλάσσονται πρέπει να είναι μηδέν.

$\Delta Q_1 = -\Delta Q_2 \rightarrow \Delta Q_1 + \Delta Q_2 = 0$ (απορρόφηση θερμότητας $\Delta Q > 0$, απόδοση θερμότητας $\Delta Q < 0$)

Είδη συστημάτων

Ανοιχτό --> ανταλλαγή ύλης και ενέργειας

Κλειστό --> ανταλλαγή ενέργειας, όχι ύλης

Απομονωμένο --> καμία ανταλλαγή

ΜΗΔΕΝΙΚΟΣ ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ – ορισμός της θερμοκρασίας

Δύο κλειστά συστήματα με την ίδια θερμοκρασία είναι σε θερμική ισορροπία.

--> Δεν ανταλλάσσουν ενέργεια ($\Delta Q = 0$).

ή

Όταν δύο κλειστά συστήματα έρθουν σε επαφή, τότε η θερμότητα ρέει από αυτό με την υψηλότερη θερμοκρασία προς αυτό με την χαμηλότερη. Η ροή θερμότητας σταματά όταν εξισωθούν οι θερμοκρασίες.

Θερμοκρασία T : μέτρο της θερμικής ενέργειας ενός συστήματος.

Μονάδες θερμοκρασίας: $^{\circ}\text{C}$ (κλίμακα Κελσίου), K (kelvin) απόλυτη θερμοκρασία.

$0\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 273\text{ K}$

Όταν μετράμε μεταβολές θερμοκρασίας ΔT οι δύο κλίμακες αριθμητικά δίνουν το ίδιο αποτέλεσμα. Όταν μελετάμε απόλυτη θερμοκρασία, υποχρεωτικά χρησιμοποιούμε την κλίμακα Kelvin.

Ανοιχτά συστήματα:

Δεν μπορούν να βρεθούν σε ισορροπία, όμως είναι εφικτή η Σταθερή Κατάσταση, ΟΠΟΥ --> $\Delta Q_{\text{εισερχόμενη}} = -\Delta Q_{\text{εξερχόμενη}}$ στη μονάδα του χρόνου.

ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ και θερμοκρασία – Νόμος της Θερμιδομετρίας

$$\Delta Q = c.m.\Delta T$$

c: ειδική θερμότητα του υλικού και έχει μονάδες J/(kg .K) ή kcal/(kg .°C).

m = μάζα συστήματος

M = μοριακή μάζα

n = αριθμός mole συστήματος

C = M.c = γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα

$$\Delta Q = = c.m.\Delta T = c.n.M.\Delta T = n.C.\Delta T$$

(σωματιδιακή και γραμμομοριακή μορφή)

ΑΛΛΑΓΕΣ ΦΑΣΗΣ (τήξη-πήξη-συμπύκνωση-εξαέρωση-εξάχνωση)

$$\Delta Q = \pm m.L_f, \quad L_f \text{ θερμότητα αλλαγής φάσης}$$

Το υγρό H₂O έχει περίπου διπλάσια ειδική θερμότητα από τον πάγο και τους υδρατμούς

ΔΙΑΔΟΣΗ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ

...με αγωγή --> $\Delta Q/\Delta t = k.A.(T_H - T_C)/L$

...με ακτινοβολία --> $\Delta Q/\Delta t = H = e.\sigma.A.T^4$, $\sigma = 5,67 \times 10^{-18} \text{ W/m}^2.\text{K}^4$

e: συντελεστής εκπομπής/απορρόφησης ακτινοβολίας.

Σε περιβάλλον θερμοκρασίας T_π ένα σώμα θερμοκρασίας T έχει ισοζύγιο ακτινοβολίας

$$\Delta Q/\Delta t = e.\sigma.A.(T^4 - T_\pi^4)$$

ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΚΑΙ ΠΡΩΤΟΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΣ ΝΟΜΟΣ

Εσωτερική ενέργεια = το άθροισμα κινητικής και δυναμικής ενέργειας, εκτός από συλλογική κίνηση.

ΤΟ ΙΔΑΝΙΚΟ ΑΕΡΙΟ

Δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων του, παρά μόνο ελαστικές κρούσεις (όπου διατηρείται η κινητική ενέργεια).

Συνέπεια: Στο ιδανικό αέριο δεν υπάρχει δυναμική ενέργεια, άρα η εσωτερική ενέργεια είναι η συνολική κινητική ενέργεια του αερίου.

Καταστατική εξίσωση ιδανικού αερίου

$$pV = nRT = (N/N_A)RT = N(R/N_A)T = NkT$$

Όπου: n = αριθμός moles, N = αριθμός μορίων, N_A = αριθμός Avogadro, k = σταθερά Boltzmann

Σωματιδιακή περιγραφή --> k , σταθ. Boltzmann

Γραμμομοριακή περιγραφή --> R , σταθ. Αερίων

Μέση κινητική ενέργεια 1 ατόμου μονοατομικού ιδανικού αερίου:

$$\frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}kT$$

m η μάζα ενός μορίου και $\overline{v^2}$ η μέση τιμή του τετραγώνου της ταχύτητας των μορίων (= μέση τετραγωνική ταχύτητα).

ή γραμμομοριακά για 1 mole: $\frac{1}{2}M\overline{v^2} = \frac{3}{2}RT$ M η μάζα ενός mole.

Άρα η συνολική εσωτερική ενέργεια ενός μονοατομικού ιδανικού αερίου, αποτελούμενου από **N μόρια** θα ισούται με την συνολική κινητική του ενέργεια:

$$U = N \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} N k T$$

Αντίστοιχα η συνολική εσωτερική ενέργεια ενός μονοατομικού ιδανικού αερίου, αποτελούμενου από **n moles** θα ισούται με την συνολική κινητική του ενέργεια:

$$U = n \frac{1}{2} M \overline{v^2} = \frac{3}{2} n R T$$

Γενίκευση για οποιοδήποτε πολυατομικό μόριο με N_f βαθμούς ελευθερίας (μεταφορική κίνηση + περιστροφή + ταλάντωση):

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = N_f \frac{1}{2} kT \quad \text{ή} \quad \frac{1}{2} M \overline{v^2} = N_f \frac{1}{2} RT \quad \text{για 1 μόριο ή 1 mole αντίστοιχα}$$

Όπως και πιο πάνω, η συνολική εσωτερική ενέργεια ενός ιδανικού αερίου με N_f βαθμούς ελευθερίας, αποτελούμενου από **N μόρια** θα ισούται με την συνολική κινητική του ενέργεια:

$$U = \frac{N_f}{2} NkT$$

Αντίστοιχα η συνολική εσωτερική ενέργεια ενός ιδανικού αερίου με N_f βαθμούς ελευθερίας, αποτελούμενου από **n moles** θα ισούται με την συνολική κινητική του ενέργεια:

$$U = \frac{N_f}{2} nRT$$

ΙΔΑΝΙΚΟ ΑΕΡΙΟ: Η εσωτερική ενέργεια εξαρτάται **μόνο από την θερμοκρασία.**

Γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα ιδανικού αερίου

$$C_V = N_f \cdot R/2$$

Το σύμβολο C_V χρησιμοποιείται γιατί η ενέργεια δεν εξαρτάται από τον όγκο, οπότε η ειδική θερμότητα είναι ουσιαστικά η ειδική θερμότητα με σταθερό όγκο.

Q (απορρόφηση – προσφορά θερμότητας) και W (έργο) εξαρτώνται από τον τρόπο που γίνεται μία μεταβολή.

Η ΔU είναι ανεξάρτητη από τη διαδρομή. (Εξαρτάται μόνο από την αρχική και τελική κατάσταση του συστήματος).

Η εσωτερική ενέργεια ενός απομονωμένου συστήματος ($Q = W = 0$) είναι σταθερή: Σε κάθε μεταβολή, $\Delta U = 0$.

1ος Θερμοδυναμικός Νόμος

$\Delta U = Q - W$. Ουσιαστικά είναι η αρχή διατήρησης της ενέργειας: Η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας οφείλεται σε απορρόφηση (ή απόδοση) θερμότητας και σε παραγωγή έργου (από ή προς το σύστημα). Το σημείο "-" οφείλεται στους διαφορετικούς ορισμούς των προσήμων για την θερμότητα και το έργο.

$Q > 0 \rightarrow$ προσφορά θερμότητας στο σύστημα

$Q < 0 \rightarrow$ απόδοση θερμότητας προς το περιβάλλον

$W > 0 \rightarrow$ παραγωγή έργου από το σύστημα προς το περιβάλλον

$W < 0 \rightarrow$ παραγωγή έργου από το περιβάλλον προς το σύστημα

Χάρη στον 1ο νόμο, μπορούμε να εκφράσουμε το άθροισμα μεταφοράς θερμότητας και έργου με την μεταβολή ενός καταστατικού μεγέθους, του ΔU , δηλ. μόνο συναρτήσει της αρχικής και τελικής κατάστασης.

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙΣ

ΕΝΘΑΛΠΙΑ H

Ορισμός $H = U + P.V$

Η ενθαλπία, ως συνάρτηση καταστατικών μεγεθών, είναι καταστατικό μέγεθος, δηλ. εξαρτάται μόνο από την κατάσταση στην οποία βρίσκεται ένα σύστημα, όχι από την προίστορία του.

Για ισοβαρείς μεταβολές (σταθερή πίεση) $\Delta H = Q$.

Άρα σε ισοβαρείς μεταβολές η ενθαλπία ισούται με την θερμότητα που απορρόφησε ή απέδωσε το σύστημα.

Σαν καταστατικό μέγεθος, το ΔH εξαρτάται μόνο από την αρχική και τελική κατάσταση.

Βασική εφαρμογή της ενθαλπίας είναι οι χημικές αντιδράσεις. $\Delta H > 0$ ενδόθερμες (απαιτούν προσφορά ενέργειας), $\Delta H < 0$ εξώθερμες (εκλύουν ενέργεια).

Υπολογισμός ΔH : (προσφερόμενη ενέργεια για να σπάσουν οι δεσμοί των αντιδρώντων) - (ενέργεια που απελευθερώνεται κατά τον σχηματισμό των δεσμών των προϊόντων)

ΕΝΤΡΟΠΙΑ – 2ος ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΣ ΝΟΜΟΣ

Πολλές μεταβολές όπου διατηρείται η ενέργεια δεν συμβαίνουν. Πχ δύο υγρά (ζεστό και κρύο) αναμιγνυόμενα μας δίνουν ένα υγρό σε ενδιάμεση θερμοκρασία. Όμως δεν μπορούν να διαχωριστούν ξανά αυθόρμητα και να ξαναβρούν τις αρχικές τους θερμοκρασίες.

Μικροκατάσταση: κάθε κατάσταση όπου τα άτομα/μόρια ενός συστήματος βρίσκονται το καθένα σε συγκεκριμένη κατάσταση θέσης-ταχύτητας.

Μακροκατάσταση: κάθε κατάσταση ενός συστήματος που περιγράφεται από συγκεκριμένες τιμές των θερμοδυναμικών μεταβλητών (P, V, T).

Για κάθε δεδομένη μακροκατάσταση υπάρχει μεγάλος αριθμός μικροκαταστάσεων που την ικανοποιεί.

Στατιστικό βάρος μακροκατάστασης (Ω): Το πλήθος των δυνατών μικροκαταστάσεων. Όλες οι δυνατές μικροκαταστάσεις είναι ισοπίθανες.

Άρα πιθανότερες είναι οι μακροκαταστάσεις που έχουν το μεγαλύτερο στατιστικό βάρος, με άλλα λόγια αυτές που μπορούν να υπάρξουν με τον μεγαλύτερο αριθμό συνδυασμών/επιλογών ως προς τις επιμέρους καταστάσεις των μικροσκοπικών τους συστατικών.

Στατιστικός ορισμός της Εντροπίας

$S = k \cdot \ln \Omega$, k = σταθερά Boltzmann

2ος Νόμος της θερμοδυναμικής: Σε κάθε μεταβολή ενός απομονωμένου συστήματος, το S αυξάνει.

Η εντροπία είναι καταστατικό μέγεθος, άρα μπορούμε να υπολογίσουμε την μεταβολή της από τις τιμές της στην αρχική και τελική κατάσταση.

Θερμοδυναμικός ορισμός της Εντροπίας

$$\Delta S \geq Q/T$$

Για ισόθερμες αντιστρεπτές μεταβολές:

$\Delta S = Q/T$ (σχέση εντροπίας με την απόλυτη θερμοκρασία)

Αφού S : καταστατικό μέγεθος, μπορούμε για οποιαδήποτε μεταβολή να επινοήσουμε έναν ισόθερμο και αντιστρεπτό δρόμο μεταξύ αρχικής και τελικής κατάστασης, ώστε να υπολογίσουμε την μεταβολή της εντροπίας. **Ο 2ος νόμος συνδέει ένα μη καταστατικό μέγεθος (την θεμότητα) με ένα καταστατικό (την εντροπία).**

Σε ένα απομονωμένο σύστημα, η ολική τελική εντροπία μετά από κάθε μεταβολή είναι πάντα μεγαλύτερη από την αρχική της τιμή.

ΕΛΕΥΘΕΡΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ GIBBS

$$G = H - TS = U + PV - TS. G \rightarrow \text{διαθέσιμη «χρήσιμη»}$$

Με σταθερή θερμοκρασία και πίεση, σε κάθε σύστημα που τείνει στην ισορροπία, το ΔG μειώνεται:

$$\Delta G \leq 0$$

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

ΔH	ΔS	ΔG	Η μεταβολή συμβαίνει
< 0	> 0	< 0	Πάντα
> 0	< 0	> 0	Ποτέ
< 0	< 0	< 0 σε χαμηλή T	Μόνο σε χαμηλή T
> 0	> 0	< 0 σε υψηλή T	Μόνο σε υψηλή T