

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

Καταστάσεις Υλης: Στερεά, Υγρά, Αέρια

Εσωτερική ενέργεια \propto μικροσκοπικές αλλαγές / αλληλεπιδράσεις

Εξωτερική ενέργεια: λόγω εξωτερικών πεδίων (δυναμική + κινητική)

Ενδοτική ενέργεια = Εσωτερική + Εξωτερική

Σύστημα + Περιβάλλον = ΣΥΜΠΑΝ

Θερμότητα: σχετίζεται με αλλαγή θερμοκρασίας

ΑΠΟΜΟΝΩΜΕΝΟ ΣΥΣΤΗΜΑ: ΟΥΤΕ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΟΥΤΕ ΘΕΡΜΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ

ΑΝΤΑΛΛΑΣΣΟΝΤΑΙ ΜΕ ΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Αδιαφαντικό σύστημα: Θερμικά Μονωμένο. Ανταλλάσσει μηχανική ενέργεια (και άλλες)

Διαθερμικό: όχι θερμικά μονωμένο

Ανοικτό σύστημα: κυκλοφορία μάζας, μεταφορά ορμής

Κλειστό σύστημα: δεν επιτρέπεται αυτή η κυκλοφορία

Η ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΕΞΕΤΑΖΕΙ ΜΟΝΟ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ Ισορροπίας
ΚΑΙ ΟΧΙ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΑΚΡΑΣΙΑ (ΚΙΝΗΤΙΚΗ) ΕΠΙΤΕΥΞΗΣ Ισορροπίας

Χαρακτηριστικά (κριτήρια) ισορροπίας ενός συστήματος:

- (i) Δεν μεταβάλλεται στο χρόνο (μόνιμες συνθήκες)
- (ii) ομοιομορφία
- (iii) μηδενικές ροές μεταξύ συστήματος και περιβάλλοντος
- (iv) όχι καθαρή κτίδραση

Μηχανική κλάση: Ευσταθής, Ασταθής, Μετασταθής ισορροπία

ΠΡΩΤΟΣ ΝΟΜΟΣ: Διατήρηση Ενέργειας (Δεν παράγεται ή καταστρέφεται)

ΔΕΥΤΕΡΟΣ ΝΟΜΟΣ: Κατεύθυνση διαδικασίας (κτιδραση)

Πομπάντ Ενέργειας: Η θερμική δεν μετατρέπεται πλήρως σε μηχανική

ΕΝΤΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΑΒΛΗΤΕΣ: Δεν εξαρτώνται από μέγεθος συστήματος

ΕΚΤΑΤΙΚΕΣ: Εξαρτώνται από μέγεθος συστήματος

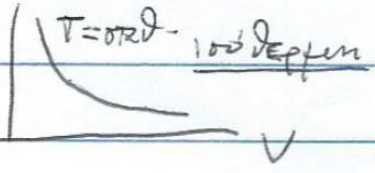
Καταστατικές μεταβλητές: Εντατικές μεταβλητές συστήματος ισορροπίας (συνδέονται μέσω καταστατικής εξίσωσης)

Πείραξη ισορροπίας: ΔΥΟ ΜΟΝΟ ΑΝΕΞΑΡΤΗΤΕΣ ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΑΒΛΗΤΕΣ (και μέγεθος συστήματος).

πχ (UCT, P) ΟΙ ΥΠΟΛΟΙΠΕΣ ΜΕΣΟ ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΗΣ ΕΞΙΣΩΣΗΣ ΚΛΠ

Προσοχή: Ιδανικά Αέρια (ΙΑ) : UCT μόνο

Αυμοίεστα (ΑΥΡΚ) : VCT μόνο

ΑΕΡΙΑ ΙΑ $PV = nRT$ (καταστατική εξίσωση) P 

Boyle: $PV = \text{σταθ.}$ (σταθερό T)

Charles / Gay-Lussac: $V \sim T$ (σταθερό n, P)

$P \sim T$ (σταθερό n, V)

Υπόθεση Avogadro: ίσοι όγκοι κερών σε ίδια T, P περιέχουν τον ίδιο αριθμό σωματιδίων

$R = \frac{PV}{nT}$, $V_m = \frac{V}{n}$ γραμμομοριακός όγκος $R = 8.314 \text{ J/mol K}$

ΜΕΡΟΣ IV

ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ ΕΝΟΣ ΣΥΣΤΑΤΙΚΟΥ

(1)

Κύριο σημείο: σε ανώτερη μεταβολή $\Rightarrow \Delta G|_{T,P} < 0 \Rightarrow \Delta \mu \leq 0$

Παράδειγμα: Αν σε (T, P) $\mu_{ατμός} < \mu_{υγρό} \Rightarrow$

\Rightarrow ο ατμός είναι η σταθερή φάση και το υγρό τείνει να εξατμισθεί

ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΦΑΣΕΩΝ: Το χημικό δυναμικό συστήματος σε

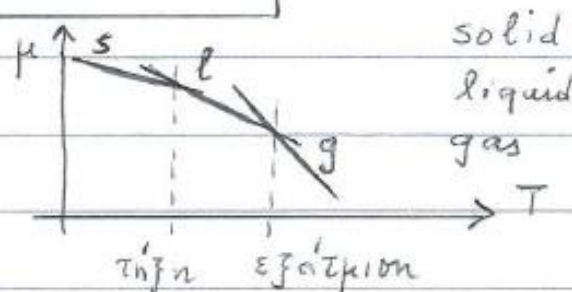
ισορροπία είναι ομοιομορφο, ανεξάρτητα από τον αριθμό φάσεων

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ

$$\boxed{d\mu = V_m dP - S_m dT}$$

Εξάρτηση από T

$$\left. \frac{\partial \mu}{\partial T} \right|_P = -S_m$$



Εξάρτηση από P

$$\left. \frac{\partial \mu}{\partial P} \right|_T = V_m$$

$\Delta \mu^g > \Delta \mu^l > \Delta \mu^s$ γιατί $V_m^g > V_m^l > V_m^s$

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΦΑΣΕΩΝ P-T: Εξίσωση Clapeyron

Φάσεις (α) και (β) σε ισορροπία $\Rightarrow \mu_\alpha = \mu_\beta \Rightarrow d\mu_\alpha = d\mu_\beta$

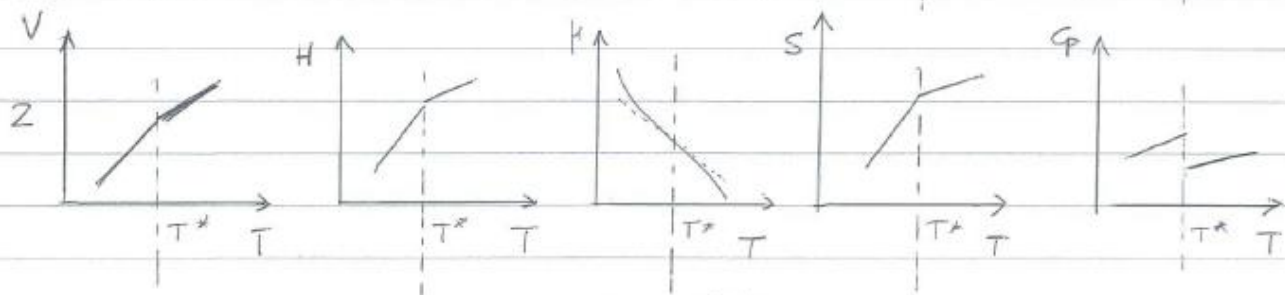
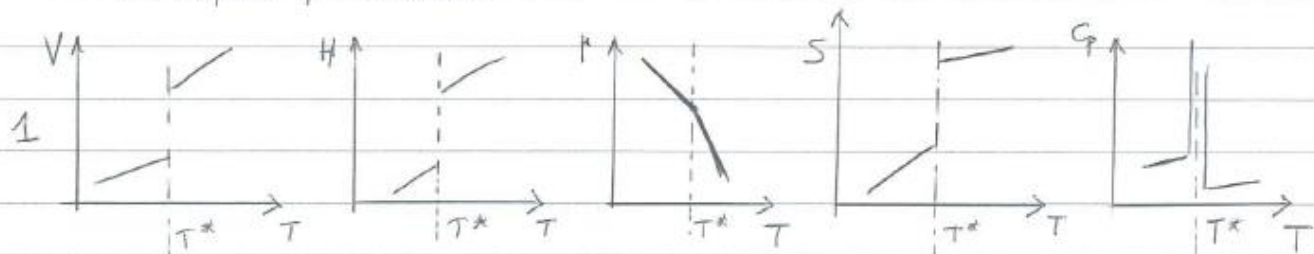
$$\Rightarrow -S_{\alpha,m} dT + V_{\alpha,m} dP = -S_{\beta,m} dT + V_{\beta,m} dP$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}}$$

$$\left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P = -\Delta S_m \Rightarrow \left. \frac{\partial H_P}{\partial T} \right|_P - \left. \frac{\partial H_X}{\partial T} \right|_P = -\Delta S_m = -\frac{\Delta H_m}{T} \neq 0$$

$$\left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_T = \Delta V_m \Rightarrow \left. \frac{\partial H_P}{\partial P} \right|_T - \left. \frac{\partial H_X}{\partial P} \right|_T = \Delta V_m \neq 0$$

- Αφού οι μεταβολές ΔS_m και ΔV_m είναι μη-μηδενικές, οι κλίσεις των καμπύλων μεταβολής μ δείχνει και κριτήριο της μετάπτωσης είναι διαφορετικές. Συνεπώς, οι πρώτες παράγωγοι μ (κλίσεις) εμφανίζουν ασυνέχεια στο σημείο μετάπτωσης.



ΑΝΑΦΟΡΑ:Η

1: μετάβαση 1ης τάξης

πρώτη παράγωγος κωτικής (πρώτη παράγωγος του μ) πχ S
και δεύτερη παράγωγος κλειρίζεται, πχ Cp
στο σημείο μετάπτωσης (πχ κρυσταλλωση)

2: μετάβαση 2ης τάξης

πρώτη παράγωγος συνεχής (S)
και δεύτερη παράγωγος κωτικής (Cp)
(πχ διαχωρισμός φάσεων μίγματος)

ΝΟΜΟΣ ΦΑΣΕΩΝ Gibbs

Ισορροπία εως ουσιαστικῶς σε 1 φάση: P, T
(δύο καταστατικές μεταβλητές)

$$\begin{cases} C = \text{ουσιαστικῶς} & P = \text{φάσεις} & \therefore Z \text{ μεταβλητές} + \text{ουσιότητες} \\ x_1 + x_2 + \dots + x_c = 1 & (C-1) \text{ κλίσματα για κάθε φάση} \\ \Rightarrow \text{Σύνολο μεταβλητῶν} & P(C-1) + Z \end{cases}$$

Περιορισμοί: Για κάθε ουσιαστικῶς $j \Rightarrow \mu_j(\text{φάση } 1) = \dots = \mu_j(\text{φάση } P)$
 $C(P-1)$ εξισώσεις που περιγράφουν ισορροπία.

Σύνολο βαθμῶν ελευθερίας: $F = P(C-1) + Z - C(P-1)$

$$\boxed{F = C - P + Z}$$

P: ομοιογενής κατάσταση ἕλης σε ἕνα τῶν ἑκτασῶν της.

C: ελάχιστος ἀριθμὸς ανεξάρτητων ειδῶν: $C = S - R \rightarrow$ περιορισμοί (σχέσεις κνῆμα στα είδη)
↓
κρίθως διαφόρων ειδῶν

ΕΦΑΡΜΟΤΕΣ

Συστήματα ενός ουσιαστικών

$$\left. \begin{aligned} F &= C - P + 2 \\ C &= 1 \end{aligned} \right\} F = 3 - P$$

(7)

$P = 1 \Rightarrow F = 2 \quad (P, T)$

$P = 2$ ισορροπία $l-g$ (για παράδειγμα) $\Rightarrow F = 1$

(Περιορισμός τήξεως (Plaqueyron))



Τριπλό σημείο $P = 3 \Rightarrow F = 0$

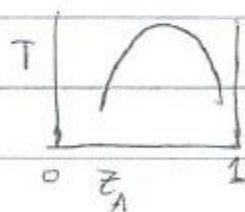
Συστήματα δύο ουσιαστικών

$$\left\{ \begin{aligned} C &= 2 \\ F &= C - P + 2 \end{aligned} \right.$$

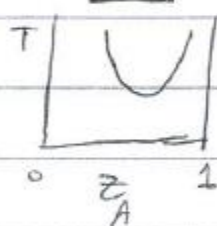
$\Rightarrow F = 4 - P$

Αν $P = \text{σταθ. πίεση}$ $\Rightarrow F = 3 - P$

UCST



LCST



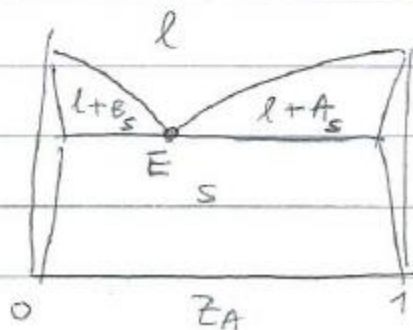
1 φάση $P = 1 \Rightarrow F = 2 \quad \leftarrow \begin{matrix} T \\ x_A \end{matrix}$

Στο ατεώτροπο $F = 0$

Κράματα μετάλλων

Αριστερά του E: κατά τη ψύξη καθιζάνει το B

Δεξιά του E: κατά τη ψύξη καθιζάνει το A



Ευτηκτικό μείγμα E

$C = 2$

$P = 3$ 2 στερεά, 1 υγρό

$F = 1$

πίεση σταθερή

$\left. \right\} F' = 0$