

Βασικό Τυπολόγιο
Χημικής Θερμοδυναμικής

**Ορισμοί και μεταβολές
θερμοδυναμικών συναρτήσεων**
(γενικά και για συγκεκριμένες μεταβολές)

Σωτήρης Σωτηρόπουλος

<https://tinyurl.com/Sotiropoulos-web>
eczss@chem.auth.gr



Μεταβολές θερμοδυναμικών συναρτήσεων (γενικά)-1

$$\Delta U = q + w$$

$$q = \int_{T_1}^{T_2} C dT$$

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{εξ}} dV$$

$$w_{\alpha\nu\tau} = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

(p: υπακούει σε καταστατική εξίσωση (ισορροπίας))

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \quad (\Delta U = q_V)$$

$$\Delta U \approx C_V \Delta T \quad (\text{υγρά, αέρια})$$

$$(C_{V,m} = \frac{3}{2} R, \frac{5}{2} R, 3R, \text{ιδανικό αέριο})$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (\Delta H = q_p)$$

$$\Delta H \approx C_p \Delta T \quad (\text{υγρά, αέρια})$$

$$(C_p = a + bT + cT^2 + dT^3, \quad C_p = a + bT + \frac{c}{T^2}, \dots)$$

$$\text{ιδανικό αέριο} : C_{p,m} = C_{v,m} + R$$



Μεταβολές θερμοδυναμικών συναρτήσεων (γενικά)-2

$$\Delta S \geq \int_1^2 \frac{dq}{T} \quad \Delta S = \int_1^2 \frac{dq_{\alpha\nu\tau}}{T}$$

$$\Delta S_{\text{περ}} = \frac{q_{\text{περ}}}{T_{\text{περ}}} = \frac{-q}{T_{\text{περ}}}$$

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad (\text{για } p=\text{σταθ.}) \quad (\Delta H \approx \Delta U, \text{ στερεά/υγρά})$$

$$\Delta H = \Delta U + V\Delta p \quad (\text{για } V=\text{σταθ.})$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{για } T=\text{σταθ.})$$

$$\Delta H = \Delta n_{\alpha\epsilon\rho} RT$$

(για ιδανικά αέρια και $T=\text{σταθ}$)

Μεταβολές θερμοδυναμικών συναρτήσεων (γενικά)-3

$$dU = TdS - pdV \quad (\text{Βασική Καταστατική Εξίσωση})$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad (\text{Θεμελιώδης Εξίσωση Χημικής Θερμοδυναμικής})$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i$$

(Εξισώσεις Gibbs-Helmholtz)

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2}$$

$$\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T} = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

$$\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} V dp$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_j}$$

$$\mu_i = \mu_{i,\text{καθαρό}} + RT \ln x_i \quad (\text{για ιδανικό μίγμα})$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i \quad (\text{για μίγμα αερίων})$$

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i \quad (\text{για μίγμα υγρών ή στερεών})$$



Ισόθερμες μεταβολές ($T=\text{σταθ.}$, $\Delta T=0$)

$$\Delta U_{\text{κiv}} = 0 \quad q_T = \Delta U_{\text{δov}} - w_T \quad q_T = -w_T \quad (\text{ιδανική συμπεριφορά})$$

$$w_{\alpha\nu\tau} = - \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (\text{αντιστρεπτή}) \quad w_{\alpha\nu\tau} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

(αντιστρεπτή + ιδανικό αέριο)

$$\Delta S = \frac{q_{T,\alpha\nu\tau}}{T} \quad \Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = -nR \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (\text{ιδανικό αέριο})$$

$$\Delta G = - \int_{p_1}^{p_2} V dp \quad (T=\text{σταθ.}) \quad \Delta G = V \Delta p \quad (T=\text{σταθ.}, \text{ για στερεά/υγρά})$$
$$\Delta G = nRT \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) \quad (T=\text{σταθ.}, \text{ για ιδανικά αέρια})$$

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S \quad (T=\text{σταθ.}) \quad \Delta H = \Delta n_{\alpha\epsilon\rho} RT \quad (\text{για ιδανικά αέρια και } T=\text{σταθ.})$$

Ισόχωρες μεταβολές ($V=\text{σταθ.}$, $\Delta V=0$)

$$w = 0$$

$$\Delta U = q_v$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

$$\Delta U \approx C_V \Delta T$$

(υγρά, αέρια)

$$(C_{V,m} = \frac{3}{2}R, \frac{5}{2}R, 3R, \text{ιδανικό αέριο})$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT$$

$$\Delta S \approx C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta H = \Delta U + V\Delta p$$

($V=\text{σταθ.}$)

$$\Delta G = - \int_{T_1}^{T_2} S(T) dT + V\Delta p$$

($V=\text{σταθ.}$)

$$(dG = -SdT + Vdp)$$



Ισοβαρείς μεταβολές ($p_{εξ}=\text{σταθ.}, \Delta p_{εξ}=0$)

$$\Delta U = q + w$$

$$w_p = -p_{εξ} \Delta V$$

$$w_p = -p \Delta V$$

(αντιστρεπτή, $p_{εξ}=p$)

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

$$\Delta H \approx C_p \Delta T$$

(υγρά, αέρια)

$$w_p = -p_{εξ} \Delta V$$

(μη αντιστρεπτά,
 $p_{εξ}=\text{σταθ.}$)

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$$

$$\Delta S \approx C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

ιδανικό αέριο : $C_{p,m} = C_{v,m} + R$

$$\Delta H = \Delta U + p_{εξ} \Delta V$$

($p_{εξ}=\text{σταθ.}$)

$$\Delta H \approx \Delta U$$

(για στερεά/υγρά)

$$\frac{\Delta G_2}{T_2} - \frac{\Delta G_1}{T_1} = - \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{T^2} dT \quad (p_{εξ}=\text{σταθ.})$$



Αδιαβατικές μεταβολές ($q=0$)

$$\Delta U = w_{\alpha\delta\iota\alpha\beta}$$

$$q=0 \quad \Delta S = 0 \quad (\text{αντιστρεπτή})$$

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{εξ}} dV$$

$$w_{\alpha\delta\iota\alpha\beta\alpha\nu\tau} = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = C_V T_1 \left[\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{1/c} - 1 \right]$$

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{1/c}$$

$c = C_V / nR$

(αντιστρεπτή)

$$\underline{p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma}$$

$\gamma = C_P / C_V$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

$$\Delta U \approx C_V \Delta T \quad (C_{V,m} = \frac{3}{2}R, \frac{5}{2}R, 3R, \text{ιδανικό αέριο})$$

(υγρά, αέρια)

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$$

$$\Delta H \approx C_P \Delta T \quad \text{ιδανικό αέριο : } C_{P,m} = C_{V,m} + R$$

$$\Delta G = - \int_{T_1}^{T_2} S(T) dT + \int_{p_1}^{p_2} V dp$$

$$(dG = -SdT + Vdp)$$

Αδιαβατικές μεταβολές ($q=0$)-μη αντιστρεπτές

$$\Delta U = w_{\text{αδιαβ}} \quad q=0 \quad w = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{εξ}} dV$$

$$\Delta S = \Delta S_{\text{ισοθ}} + \Delta S_{\text{ισοχ}} = \frac{q_{T_1, \text{αντ}}}{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT \quad \leftarrow \text{(μη αντιστρεπτή)} \rightarrow \Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

(ιδανικό αέριο)

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \quad \Delta U \approx C_V \Delta T \quad (C_{V,m} = \frac{3}{2}R, \frac{5}{2}R, 3R, \text{ιδανικό αέριο})$$

(υγρά, αέρια)

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad \Delta H \approx C_p \Delta T \quad \text{ιδανικό αέριο : } C_{p,m} = C_{v,m} + R$$

$$\Delta G = - \int_{T_1}^{T_2} S(T) dT + \int_{p_1}^{p_2} V dp \quad (dG = -SdT + Vdp)$$