

Ενθαλπία

Ενθαλπία

Η ενθαλπία (H) συστήματος ορίζεται ως: $H=U+pV$

Ενθαλπία

Η ενθαλπία (H) συστήματος ορίζεται ως: $H=U+pV$

Αλλά ποια είναι η φυσική σημασία της ενθαλπίας ;

Ενθαλπία

Η ενθαλπία (H) συστήματος ορίζεται ως: $H=U+pV$

Αλλά ποια είναι η φυσική σημασία της ενθαλπίας ;

Για μία μεταβολή που πραγματοποιείται υπό σταθερή πίεση (p =σταθερή δηλ. $dp=0$) θα είναι :

$$\begin{aligned}dH &= (\partial H/\partial U)_V dU + (\partial H/\partial V)_U dV \\ &= dU + p dV \\ &= dq - p dV + p dV \\ &= dq\end{aligned}$$

Άρα ενθαλπία είναι η θερμότητα που ανταλλάσσεται κατά τη διάρκεια μιας μεταβολής που πραγματοποιείται υπό σταθερή πίεση.

Θερμοχωρητικότητα

Θερμοχωρητικότητα συστήματος είναι η θερμότητα που πρέπει να απορροφηθεί από το σύστημα προκειμένου να αυξηθεί η θερμοκρασία του κατά ένα βαθμό Kelvin : $C = dq/dT$

Η θερμοχωρητικότητα που παρουσιάζει ένα σύστημα κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας εξαρτάται από τις συνθήκες υπό τις οποίες πραγματοποιείται η διεργασία.

Γιατί ;

Θερμοχωρητικότητα

Ισοβαρής μεταβολή ($p = \text{σταθερή}$) : $dq_p = dH$

Ισόχωρη μεταβολή ($V = \text{σταθερή}$) : $dq_v = dU$

$$\text{αλλά } dH = dU + p dV + V dp \Leftrightarrow$$

$$dq_p = dq_v + p dV + V dp \Leftrightarrow$$

$$dq_p - dq_v = p dV + V dp \neq 0$$

Ισοβαρής θερμοχωρητικότητα

$$C_p = dq_p / dT = (\partial H / \partial T)_p$$

Ισόχωρη θερμοχωρητικότητα

$$C_v = dq_v / dT = (\partial U / \partial T)_v$$

Απλές εφαρμογές στα ιδανικά αέρια

1. 1 mol ιδανικού αερίου υφίσταται ισόθερμη αντιστρεπτή εκτόνωση από τον αρχικό όγκο V_1 στον τελικό όγκο $10V_1$. Κατά τη μεταβολή αυτή εκτελεί έργο 1000 J. Η αρχική πίεση του αερίου ήταν 100 atm. Υπολογίστε το V_1 .

($R=8.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $1\text{atm}=101.3 \text{ kPa}=1.013\times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$).

Σχέσεις μεταξύ θερμοδυναμικών
παραμέτρων σε κλειστά συστήματα
σταθερής σύστασης

Μεταβολές της εσωτερικής ενέργειας

Η εσωτερική ενέργεια θεωρούμενη ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και του όγκου, $U=U(T, V)$, δίνει :

Μεταβολές της εσωτερικής ενέργειας

Η εσωτερική ενέργεια θεωρούμενη ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και του όγκου, $U=U(T, V)$, δίνει :

$$dU=(\partial U/\partial T)_V dT + (\partial U/\partial V)_T dV$$

Μεταβολές της εσωτερικής ενέργειας

Η εσωτερική ενέργεια θεωρούμενη ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και του όγκου, $U=U(T, V)$, δίνει :

$$dU=(\partial U/\partial T)_V dT + (\partial U/\partial V)_T dV$$

Μεταβολές της εσωτερικής ενέργειας

Η εσωτερική ενέργεια θεωρούμενη ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και του όγκου, $U=U(T, V)$, δίνει :

$$dU=(\partial U/\partial T)_V dT + (\partial U/\partial V)_T dV \Leftrightarrow$$
$$dU= C_V dT + (\partial U/\partial V)_T dV$$

Μεταβολές της εσωτερικής ενέργειας

Η εσωτερική ενέργεια θεωρούμενη ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και του όγκου, $U=U(T, V)$, δίνει :

$$dU = (\partial U / \partial T)_V dT + (\partial U / \partial V)_T dV \Leftrightarrow$$
$$dU = C_V dT + (\partial U / \partial V)_T dV$$

Φυσική σημασία του συντελεστή $(\partial U / \partial V)_T$

Μικροσκοπική εξήγηση

Φυσική σημασία του συντελεστή $(\partial U / \partial V)_T$

Μικροσκοπική εξήγηση

Στα ιδανικά αέρια ισχύει : $(\partial U / \partial V)_T = 0$

Μεταβολές της εσωτερικής ενέργειας

Η εσωτερική ενέργεια θεωρούμενη ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και του όγκου, $U=U(T, V)$, δίνει :

$$dU = (\partial U / \partial T)_V dT + (\partial U / \partial V)_T dV \Leftrightarrow$$

$$dU = C_V dT + (\partial U / \partial V)_T dV$$

0 στα ιδανικά αέρια

Μεταβολές της εσωτερικής ενέργειας

Η εσωτερική ενέργεια θεωρούμενη ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και του όγκου, $U=U(T, V)$, δίνει :

$$dU=(\partial U/\partial T)_V dT + (\partial U/\partial V)_T dV \Leftrightarrow$$

$$dU= C_V dT + (\partial U/\partial V)_T dV \Leftrightarrow$$

0 στα ιδανικά αέρια

$$dU= C_V dT$$

Μεταβολές της εσωτερικής ενέργειας

$$(\partial U / \partial T)_V = C_V$$

$$(\partial U / \partial V)_T = 0 \text{ στα ιδανικά αέρια}$$

Απλές εφαρμογές στα ιδανικά αέρια

2. Ιδανικό μονοατομικό αέριο αρχικώς στους 298 K και πίεση 5 atm διαστέλλεται ισόθερμα και αντιστρεπτά μέχρι τελική πίεση 1 atm. Να υπολογιστούν ανά mol:
- (α) Η τελική θερμοκρασία του αερίου,
 - (β) το έργο που παράγεται,
 - (γ) η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας του αερίου,
 - (δ) το ανταλλασσόμενο ποσό θερμότητας,
 - (ε) η μεταβολή της ενθαλπίας του αερίου.
- ($R=8.3 \text{ J/K mol}$, $1\text{atm}=101.3 \text{ kPa}=1.013\times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$)

Μεταβολές της εσωτερικής ενέργειας

Ποιά είναι η εξάρτηση της εσωτερικής ενέργειας από τη θερμοκρασία όταν η πίεση παραμένει σταθερή ;

$$(\partial U / \partial T)_P = ?;$$

Μεταβολές της εσωτερικής ενέργειας

Ποιά είναι η εξάρτηση της εσωτερικής ενέργειας από τη θερμοκρασία όταν η πίεση παραμένει σταθερή ;

$$(\partial U/\partial T)_P = ?;$$

$$dU = C_V dT + (\partial U/\partial V)_T dV \Leftrightarrow$$

Μεταβολές της εσωτερικής ενέργειας

Ποιά είναι η εξάρτηση της εσωτερικής ενέργειας από τη θερμοκρασία όταν η πίεση παραμένει σταθερή ;

$$(\partial U/\partial T)_P = ?;$$

$$dU = C_V dT + (\partial U/\partial V)_T dV \Leftrightarrow$$

$$(\partial U/\partial T)_P = C_V + (\partial U/\partial V)_T (\partial V/\partial T)_P$$

Μεταβολές της εσωτερικής ενέργειας

Ποιά είναι η εξάρτηση της εσωτερικής ενέργειας από τη θερμοκρασία όταν η πίεση παραμένει σταθερή ;

$$(\partial U/\partial T)_P = ?;$$

$$dU = C_V dT + (\partial U/\partial V)_T dV \Leftrightarrow$$
$$(\partial U/\partial T)_P = C_V + (\partial U/\partial V)_T (\partial V/\partial T)_P$$

Μεταβολές της εσωτερικής ενέργειας

Ποιά είναι η εξάρτηση της εσωτερικής ενέργειας από τη θερμοκρασία όταν η πίεση παραμένει σταθερή ;

$$(\partial U/\partial T)_P = ?;$$

$$dU = C_V dT + (\partial U/\partial V)_T dV \Leftrightarrow$$
$$(\partial U/\partial T)_P = C_V + (\partial U/\partial V)_T (\partial V/\partial T)_P$$

Συντελεστής ισοβαρούς θερμικής διαστολής :

$$\alpha = (1/V)(\partial V/\partial T)_P$$

Μεταβολές της εσωτερικής ενέργειας

Ποιά είναι η εξάρτηση της εσωτερικής ενέργειας από τη θερμοκρασία όταν η πίεση παραμένει σταθερή ;

$$(\partial U/\partial T)_P = ?;$$

$$dU = C_V dT + (\partial U/\partial V)_T dV \Leftrightarrow$$

$$(\partial U/\partial T)_P = C_V + (\partial U/\partial V)_T (\partial V/\partial T)_P \Leftrightarrow$$

$$(\partial U/\partial T)_P = C_V + \alpha V (\partial U/\partial V)_T$$

α = συντελεστής ισοβαρούς θερμικής διαστολής

Μεταβολές της εσωτερικής ενέργειας

$$(\partial U / \partial T)_V = C_V$$

$$(\partial U / \partial V)_T = 0 \text{ στα ιδανικά αέρια}$$

$$(\partial U / \partial T)_P = C_V + \alpha V (\partial U / \partial V)_T$$

Μεταβολές θερμοδυναμικών μεγεθών

$$(\partial U / \partial T)_V = C_V$$

$$(\partial U / \partial V)_T = 0 \text{ στα ιδανικά αέρια}$$

$$(\partial U / \partial T)_P = C_V + \alpha V (\partial U / \partial V)_T$$

$$(\partial V / \partial T)_P = \alpha V$$

Το φαινόμενο Joule-Thomson

Το πείραμα Joule-Thomson

Το φαινόμενο Joule-Thomson

Το πείραμα Joule-Thomson

Ο συντελεστής Joule-Thomson

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$$

Μεταβολές θερμοδυναμικών μεγεθών

$$(\partial U / \partial T)_V = C_V$$

$$(\partial U / \partial V)_T = 0 \text{ στα ιδανικά αέρια}$$

$$(\partial U / \partial T)_P = C_V + \alpha V (\partial U / \partial V)_T$$

$$(\partial V / \partial T)_P = \alpha V$$

$$(\partial T / \partial p)_H = \mu_{JT}$$