

Κεφάλαιο 5

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΔΥΝΑΜΙΚΑ

5.1 Σύντομη Θεωρία

5.1.1 Ενθαλπία

Η Ενθαλπία H που πολλές φορές ονομάζεται συνάρτηση θερμότητας ή περιεχόμενη θερμότητα ορίζεται από τη σχέση:

$$H = U + PV. \quad (5.1)$$

Η ενθαλπία είναι καταστατικό μέγεθος καθώς και η εσωτερική ενέργεια εξαρτάται μόνο από την αρχική και τελική κατάσταση αλλά και η πίεση και ο όγκος είναι μεταβλητές που χαρακτηρίζουν τις καταστάσεις και όχι την διαδρομή. Διαφορίζοντας έχουμε:

$$dH = dU + PdV + VdP \iff \left[\begin{array}{l} dH = TdS + VdP \\ dH = \delta Q + VdP \end{array} \right] \quad (5.2)$$

$$\frac{dH}{dT} = \delta Q dT + V \frac{dP}{dT} \quad (5.3)$$

Από τον ορισμό της C_P και για μια ισοβαρή μεταβολή θα έχουμε:

$$C_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (5.4)$$

Από την εξίσωση (5.3) καταλήγουμε ότι για μια ισοβαρή μεταβολή θα έχουμε ότι $Q = \Delta H$. Δηλαδή κάτω από σταθερή πίεση η θερμότητα που ρέει από το ένα σώμα στο άλλο ισούται με τη διαφορά των ενθαλπιών. Αυτό το αποτέλεσμα είναι πολύ σημαντικό καθώς οι περισσότερες διαδικασίες στη καθημερινή ζωή (όπως οι μεταβολές φάσεων, δηλαδή η τήξη, η πήξη, η εξάτμιση κλπ διαφόρων σωμάτων) πραγματοποιούνται **κάτω από την ατμοσφαιρική πίεση ή οποία θεωρείται σταθερή**.

Κατά την διάρκεια μιας αδιαβατικής μεταβολής δεν παράγεται ούτε και καταναλώνεται θερμότητα, και η τιμή της εντροπίας δεν αλλάζει. Κατά συνέπεια από την (5.2) θα έχουμε ότι:

$$dH = VdP \iff \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V. \quad (5.5)$$

Όμοια για μια ισοβαρή μεταβολή από την (5.2) θα έχουμε ότι:

$$dH = TdS \iff \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T. \quad (5.6)$$

Αν σχεδιάσουμε τη μεταβολή σε ένα διάγραμμα $H - S$ η κλίση της καμπύλης που αναπαριστά την ισοβαρή μεταβολή σε κάθε σημείο θα μας δώσει τη θερμοκρασία. Εντελώς όμοια σε ένα διάγραμμα $H - P$ η κλίση της καμπύλης που αναπαριστά την αδιαβατική μεταβολή σε κάθε σημείο θα μας δώσει τον όγκο.

Μια χρήσιμη εφαρμογή της ενθαλπίας είναι η διαδικασία της **στραγγαλιστικής εκτόνωσης**. Στη διαδικασία αυτή περιγράφουμε τη **συνεχή ροή με σταθερή ενθαλπία** ενός υγρού σε ένα σωλήνα. Δεχόμαστε ότι η ροή αυτή πραγματοποιείται μέσα σε ένα μονωμένο κύλινδρο άρα δεν υπάρχει ανταλλαγή θερμότητας με το περιβάλλον ($\delta Q = 0$), καθώς και ότι ο κύλινδρος χωρίζεται σε δύο μέρη από ένα πορώδες έμβολο και οι πιέσεις στο κάθε μέρος του εμβόλου είναι οι ίδιες. Τελικά χρησιμοποιώντας τον ΑΘΝ καταλήγουμε:

$$H_1 = H_2 \iff U_1 + P_1V_1 = U_2 + P_2V_2. \quad (5.7)$$

5.1.2 Ελεύθερη Ενέργεια Helmholtz

Η **ελεύθερη ενέργεια Helmholtz** F ή ισοδύναμα συνάρτηση Helmholtz ορίζεται από την σχέση

$$F = U - TS \quad (5.8)$$

Διαφορίζοντας αυτή τη σχέση σε συνδιασμό με τον ΑΘΝ έχουμε ότι:

$$\left[\begin{array}{l} dF = dU - TdS - SdT \\ dU = TdS - PdV \end{array} \right] \iff dF = -PdV - SdT$$

$$\left[\begin{array}{l} P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \\ S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \end{array} \right] \quad (5.9)$$

για μια αντιστρεπτή ισόθερμη και ισόχωρη μεταβολή θα έχουμε ότι $dF = -PdV - SdT = 0 \iff F = \text{const.}$ Το αποτέλεσμα αυτό είναι πάρα πολύ σημαντικό για τις χημικές αντιδράσεις οι οποίες συνήθως είναι διεργασίες που πραγματοποιούνται σε σταθερή θερμοκρασία και σε δοχείο σταθερού όγκου. Για τέτοιες διεργασίες η τιμή της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz παραμένει σταθερή καθ'ολη τη διάρκεια της διεργασίας.

Έστω σύστημα σε επαφή με δεξαμενή θερμότητας θερμοκρασίας T . Το σύστημα μεταβαίνει απορροφώντας θερμότητα από τη δεξαμενή από μια αρχική κατάσταση A σε μια τελική κατάσταση B. Τότε θα έχουμε ότι:

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \leq S_B - S_A \iff Q = \int_A^B \delta Q \leq T(S_B - S_A) \quad (5.10)$$

Και σε συνδιασμό με τον ΑΘΝ ($Q = \Delta U + W$) καταλήγουμε:

$$W = Q - \Delta U \iff W \leq T(S_B - S_A) + (U_A - U_B) \stackrel{5.8}{\iff} W \leq F_A - F_B \quad (5.11)$$

όπου F_B, F_A οι τιμές της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz για την τελική και την αρχική κατάσταση. Η ισότητα ισχύει για την περίπτωση των αντιστρεπτών μεταβολών. Καταλήγουμε λοιπόν στην παρατήρηση (που ουσιαστικά μας δίνει και το φυσικό νόημα του θερμοδυναμικού αυτού δυναμικού) πως **το έργο το οποίο παράγεται κατά τη διάρκεια μιας αντιστρεπτής ισόθερμης μεταβολής ισούται με τη διαφορά της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz**. Στην περίπτωση μη αντιστρεπτής μεταβολής το έργο είναι πάντα μικρότερο από τη διαφορά της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz.

Έστω σύστημα σταθερού όγκου το οποίο βρίσκεται κάτω από σταθερή πίεση που δεν μεταβάλλεται χωρικά. Το σύστημα αυτό βρίσκεται σε επαφή με

το περιβάλλον και κατά συνέπεια η θερμοκρασία του ισούται με τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Τότε το έργο το οποίο θα παράγεται πάνω στο σύστημα θα είναι μηδέν και κατά συνέπεια από την (5.11) θα έχουμε ότι:

$$F_B \leq F_A. \quad (5.12)$$

Η προηγούμενη εξίσωση μας οδηγεί στην εξής συνθήκη για την περίπτωση της θερμικής ισορροπίας : **σε κατάσταση θερμικής ισορροπίας η ελεύθερη ενέργεια Helmholtz είναι ελάχιστη.**

5.1.3 Ελεύθερη ενέργεια Gibbs

Έστω ένα σύστημα το οποίο πραγματοποιεί μια μεταβολή με συνολικό στοιχειώδες έργο $\delta W_t = PdV + \delta W_1$, όπου δW_1 είναι το έργο το οποίο παράγεται από μη μηχανικές δυνάμεις (π.χ. ηλεκτρικές). Η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας όπως μας δίνεται από τον Α Θ Ν θα είναι τότε:

$$\delta Q = dU + \delta W_t \stackrel{\delta Q = TdS}{\iff} dU = TdS - PdV - \delta W_1. \quad (5.13)$$

Προσθέτοντας και στα δύο μέλη τους όρους SdT και $-VdP$ καταλήγουμε στην:

$$\begin{aligned} dU + SdT - VdP &= d(TS) - d(VP) - \delta W_1 \iff \\ d(U - TS + PV) &= -SdT + VdP - \delta W_1 \end{aligned} \quad (5.14)$$

Ορίζοντας τώρα $G = U - TS + PV$ η προηγούμενη σχέση γράφεται:

$$dG = -SdT + VdP - \delta W_1 \quad (5.15)$$

Η συνάρτηση G ονομάζεται συνάρτηση Gibbs ή ελεύθερη ενέργεια Gibbs .

$$G = U - TS + PV \stackrel{5.8}{=} F + PV \stackrel{5.1}{=} H - TS \quad (5.16)$$

$$\begin{aligned} dG = -SdT + VdP - \delta W_1 \stackrel{dT=0, dP=0}{\iff} dG = -\delta W_1 \iff \Delta G = -W_1 \\ G_A - G_B = W_1 \end{aligned} \quad (5.17)$$

Η προηγούμενη σχέση ουσιαστικά δίνει το φυσικό νόημα της ελεύθερης ενέργειας Gibbs που είναι το εξής: Η ελάττωση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs σε μια αντιστρεπτή ισοβαρή και ισόθερμη μεταβολή μας δίνει το μη μηχανικό έργο που παράγεται από το σύστημα, Στην περίπτωση που η μεταβολή είναι μη αντιστρεπτή τότε η ελάττωση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs μας δίνει μόνο το πάνω όριο του μη μηχανικού έργου το οποίο παράγεται στο σύστημα.

Έστω ότι ένα σύστημα πραγματοποιεί μια ισόθερμη και ισοβαρή μεταβολή από μια κατάσταση A σε μια κατάσταση B. Σαν παράδειγμα μπορούμε να αναφέρουμε ένα σύστημα ανοιχτό στο περιβάλλον το οποίο πραγματοποιεί μια μεταβολή με θερμοκρασία ίση με την θερμοκρασία του περιβάλλοντος και πίεση ίση με την ατμοσφαιρική. Τότε το συνολικό έργο που θα παράγεται θα είναι $W_t = PV_B - PV_A$. Επειδή η θερμοκρασία είναι σταθερή από την (5.11) έχουμε ότι:

$$PV_B - PV_A \leq F_A - F_B \iff PV_B + F_B \leq PV_A + F_A \stackrel{5.16}{\iff} G_B \leq G_A \quad (5.18)$$

Σαν συμπέρασμα βγαίνει ότι για μεταβολές σταθερής θερμοκρασίας και πίεσης η ελεύθερη ενέργεια Gibbs δεν αυξάνεται. Όταν η ελεύθερη ενέργεια Gibbs είναι ελάχιστη το σύστημα βρίσκεται σε κατάσταση ευσταθούς ισορροπίας. Για μια απειροστή αντιστρεπτή μεταβολή χωρίς παραγωγή μη μηχανικού έργου έχουμε από την (5.15)

$$dG = VdP - SdT \iff \left[\begin{array}{l} V = -\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \\ S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \end{array} \right] \quad (5.19)$$

Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs είναι πάρα πολύ σημαντική για αντιστρεπτές μεταβολές που πραγματοποιούνται με αλλαγή φάσης όπως τήξη, βρασμός κλπ. καθώς σε αυτές τις μεταβολές έχουμε σταθερή πίεση και σταθερή θερμοκρασία. Σε αυτές τις μεταβολές η ελεύθερη ενέργεια Gibbs δεν μεταβάλλεται.

5.1.4 Διαθεσιμότητα - Μέγιστο Ωφέλιμο Έργο

Ορίζουμε σαν Διαθεσιμότητα A την ποσότητα που ορίζεται από τη σχέση:

$$A = U + PV - TS \quad (5.20)$$

Η διαθεσιμότητα είναι ιδιότητα του συστήματος και του περιβάλλοντος του. Το φυσικό νόημα της διαθεσιμότητας είναι το ακόλουθο: Για ορισμένη μεταβολή του συστήματος (όπου τα $\Delta V, \Delta U, \Delta S$ είναι ορισμένα) μέσα σε συγκεκριμένο περιβάλλον (δηλαδή T, P ορισμένα) το μέγιστο ωφέλιμο έργο που το σύστημα μπορεί να παράγει ισούται με την διαφορά της διαθεσιμότητας.

$$W_{max} = \Delta A \quad (5.21)$$

- (1) Αν το σύστημα στην αρχική και στην τελική του κατάσταση έχει τον ίδιο όγκο και την ίδια θερμοκρασία, ίση με τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος, τότε το μέγιστο έργο που μπορεί να παραχθεί θα δίνεται από:

$$W_{max} = \Delta F \quad (5.22)$$

- (2) Αν το σύστημα στην αρχική και στην τελική του κατάσταση έχει την ίδια πίεση και την ίδια θερμοκρασία ίση με την πίεση και τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος τότε το μέγιστο έργο που μπορεί να παραχθεί θα δίνεται από:

$$W_{max} = \Delta G \quad (5.23)$$

Παρατήρηση : Στις δύο προηγούμενες εξισώσεις δεν θεωρήσαμε ότι ο όγκος ή η πίεση ή η θερμοκρασία παραμένουν σταθερές καθ' όλη τη διάρκεια της μεταβολής, αλλά μόνο πως οι αρχικές και τελικές τιμές είναι ίδιες. Και αυτό γιατί και η πίεση και η θερμοκρασία αλλά και ο όγκος είναι καταστατικές ποσότητες.

5.1.5 Συνθήκες ισορροπίας και ευστάθειας

Οι γενικές συνθήκες ισορροπίας ενός συστήματος είναι οι ακόλουθες:

Αρχή του ενεργειακού ελάχιστου Σύνθετο σύστημα το οποίο έχει σταθερή εντροπία και σταθερές τιμές παραμορφωτικών συντεταγμένων τείνει μετά την τροποποίηση των εσωτερικών του διαχωρισμάτων προς κατάσταση ισορροπίας η οποία καθορίζεται από εκείνες τις τιμές των ελεύθερων μεταβλητών του οι οποίες ελαχιστοποιούν την εσωτερική ενέργεια.

Αρχή του εντροπικού μέγιστου Απομονωμένο σύνθετο σύστημα τείνει μετά την τροποποίηση των εσωτερικών του διαχωρισμάτων προς κατάσταση

ισορροπίας η οποία καθορίζεται από εκείνες τις τιμές των ελεύθερων μεταβλητών του οι οποίες μεγιστοποιούν την εντροπία.

Αρχή της ελάχιστης Ενθαλπίας Σύνθετο σύστημα το οποίο έχει σταθερή εντροπία και σταθερή πίεση τείνει μετά την τροποποίηση των εσωτερικών του διαχωρισμάτων προς κατάσταση ισορροπίας η οποία καθορίζεται από εκείνες τις τιμές των ελεύθερων μεταβλητών του οι οποίες ελαχιστοποιούν την ενθαλπία του.

Αρχή της ελάχιστης ενέργειας Helmholtz Σύνθετο σύστημα το οποίο έχει σταθερή θερμοκρασία και σταθερό όγκο τείνει μετά την τροποποίηση των εσωτερικών του διαχωρισμάτων προς κατάσταση ισορροπίας η οποία καθορίζεται από εκείνες τις τιμές των ελεύθερων μεταβλητών του οι οποίες ελαχιστοποιούν την ελεύθερη ενέργεια Helmholtz του .

Αρχή της ελάχιστης ενέργειας Gibbs Σύνθετο σύστημα το οποίο έχει σταθερή θερμοκρασία και σταθερή πίεση τείνει μετά την τροποποίηση των εσωτερικών του διαχωρισμάτων προς κατάσταση ισορροπίας η οποία καθορίζεται από εκείνες τις τιμές των ελεύθερων μεταβλητών του οι οποίες ελαχιστοποιούν την ελεύθερη ενέργεια Gibbs του. .

Η ελαχιστοποίηση των συναρτήσεων της ενθαλπίας , της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz και της ελεύθερης ενέργειας Gibbs δεν είναι τίποτα άλλο παρά μια άλλη έκφραση της αρχής της ελαχιστοποίησης της ενέργειας μόνο που τώρα περιλαμβάνεται όχι μόνο το σύστημα αλλά και οι δεξαμενές γύρω από αυτό. Όταν στην αρχή της ελάχιστης ενέργειας Gibbs αναφερόμαστε σε σταθερή θερμοκρασία προφανώς το σύστημα βρίσκεται σε επαφή με δεξαμενή θερμότητας. Η ελαχιστοποίηση της ενέργειας του σύνθετου συστήματος και της δεξαμενής είναι ισοδύναμη με την ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs του συστήματος.

Οι προηγούμενες συνθήκες συνοψίζονται στις εξισώσεις:

$$\left[\begin{array}{l} dS \geq 0 \quad S \rightarrow S_{max} \\ dU \leq 0 \quad S \rightarrow U_{min} \\ dH \leq 0 \quad S \rightarrow H_{min} \\ dF \leq 0 \quad S \rightarrow F_{min} \\ dG \leq 0 \quad S \rightarrow G_{min} \end{array} \right] \quad (5.24)$$

Ας υποθέσουμε ότι ομογενές σύστημα το οποίο βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας υπόκειται σε μεταβολή η οποία αποτελείται από πολλές στοιχειώδεις

που διατηρούν σταθερή την εντροπία και την εσωτερική ενέργεια. Με αυτό τον τρόπο το σύστημα φθάνει σε μια δυνατή αλλά 'μη φυσική' κατάσταση. Σε αυτή την περίπτωση:

$$\Delta S = dS + \frac{d^2 S}{2} + \dots \quad (5.25)$$

Οι καταστάσεις ισορροπίας μπορούν να περιγραφούν από:

$$\left[\begin{array}{cccc} dS = 0 & dU = 0 & dH = 0 & dG = 0 & (a) \\ \Delta S \leq 0 & \Delta U \geq 0 & \Delta U \geq 0 & \Delta U \geq 0 & (b) \\ d^2 S < 0 & d^2 U > 0 & d^2 H > 0 & d^2 G > 0 & (c) \\ d^2 S = 0 & d^2 U = 0 & d^2 U = 0 & d^2 U = 0 & (d) \\ d^2 S > 0 & d^2 U > 0 & d^2 H > 0 & d^2 F > 0 & (e) \end{array} \right] \quad (5.26)$$

Όταν ισχύει η εξίσωση (a) για κάθε δυνατή απειροστή μεταβολή τότε έχουμε **Ισορροπία** .

Όταν ισχύουν οι εξισώσεις (a, b, c) για κάθε δυνατή απειροστή μεταβολή τότε έχουμε **Κανονική ευσταθή ισορροπία** .

Όταν ισχύουν οι εξισώσεις (a, b, d) για κάθε δυνατή απειροστή μεταβολή τότε έχουμε **Κρίσιμη ισορροπία** .

Όταν ισχύουν οι εξισώσεις (a, c) για κάθε δυνατή απειροστή μεταβολή όμως δεν ισχύει η (b) για όλες τις δυνατές απειροστές μεταβολές, τότε έχουμε **Μετασταθή ισορροπία** .

Όταν ισχύει η εξίσωση (a) για κάθε δυνατή απειροστή μεταβολή και για μερικές η εξίσωση (e) τότε έχουμε **Ασταθή ισορροπία** .

5.1.6 Χημικές Αντιδράσεις

Οι ενέργειες Gibbs και Helmholtz είναι ένα μέτρο της τάσης της αντίδρασης να πραγματοποιείται αυθόρμητα. Ο παρακάτω πίνακας δείχνει κατά πόσο η αντίδραση μπορεί να πραγματοποιηθεί αυθόρμητα: Μια αυθόρμητη διαδικασία είναι μια μη αντιστρεπτή διαδικασία. Αν σε μια διαδικασία η **μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs είναι μηδενική** τότε η διαδικασία αυτή είναι **αντιστρεπτή**.

ΔH	ΔS	ΔG	
-	+	-	αυθόρμητη αντίδραση (ευνοείται πάντα)
+	-	+	δεν ευνοείται ποτέ
-	-	·	η αντίδραση ευνοείται σε χαμηλές θερμοκρασίες
+	+	·	η αντίδραση ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες

Πίνακας 5.1:

5.1.7 Εξισώσεις Maxwell

Καί τα τέσσερα θερμοδυναμικά δυναμικά (εσωτερική ενέργεια, ενθαλπία, ελεύθερη ενέργεια Helmholtz , ελεύθερη ενέργεια Gibbs) είναι καταστατικά μεγέθη και κατά συνέπεια τέλεια διαφορικά.

Η στοιχειώδης μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας

$$dU = TdS - PdV \stackrel{A.17}{\iff} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V, \quad (5.27)$$

της ενθαλπίας

$$dH = TdS + VdP \stackrel{A.17}{\iff} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P, \quad (5.28)$$

της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz

$$dF = dU - SdT - TdS \iff dF = -PdV - SdT \stackrel{A.17}{\iff} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (5.29)$$

και της ελεύθερης ενέργειας Gibbs δίνονται από:

$$dG = dH - TdS - SdT \iff dG = VdP - SdT \stackrel{A.17}{\iff} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T. \quad (5.30)$$

Αυτές οι τέσσερις εξισώσεις ονομάζονται **θερμοδυναμικές εξισώσεις Maxwell**. Συνδέουν μια μη μετρήσιμη ποσότητα όπως η εντροπία με μετρήσιμες ποσότητες όπως ο όγκος η πίεση και η θερμοκρασία. Δεν αναφέρονται σε μία συγκεκριμένη μεταβολή αλλά συσχετίζουν τους διαφορικούς συντελεστές ενός συστήματος το οποίο βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία.

5.2 Παραδείγματα

5.2.1 Παρατηρήσεις Χρήσιμες για τις Ασκήσεις

- (1) Τα θερμοδυναμικά δυναμικά που αναφέρθηκαν παραπάνω έχουν διαστάσεις ενέργειας και είναι εκτατικές ποσότητες, δηλαδή ποσότητες ανάλογες με τον αριθμό των δομικών λίθων του συστήματος. Πολλές φορές είναι βολικό στις ασκήσεις να δουλεύουμε με εντατικές ποσότητες, δηλαδή ποσότητες ανεξάρτητες από το μέγεθος του συστήματος. Ορίζουμε λοιπόν

- (i) **Ειδική εσωτερική ενέργεια (u)**

$$u = \frac{U}{N} \quad u = u\left(\frac{V}{N}, \frac{S}{N}\right) \quad (5.31)$$

- (ii) **Ειδική ελεύθερη ενέργεια Helmholtz (f)**

$$f = \frac{F}{N} \quad f = f\left(\frac{V}{N}, T\right) \quad (5.32)$$

- (iii) **Ειδική ελεύθερη ενέργεια Gibbs (g)**

$$g = \frac{G}{N} \quad g = g(P, T) \quad (5.33)$$

- (iv) **Ειδική ενθαλπία (h)**

$$h = \frac{H}{N} \quad h = h\left(\frac{S}{N}, P\right) \quad (5.34)$$

(v) Επίσης μπορούμε να ορίσουμε και την **ειδική εντροπία** (s).

$$s = \frac{S}{N} \quad (5.35)$$

Την ειδική ελεύθερη ενέργεια Gibbs την ονομάζουμε συνήθως **χημικό δυναμικό**. Οι συναρτήσεις μέσα στις παρενθέσεις είναι οι εντατικές συναρτήσεις από τις οποίες εξαρτάται το κάθε ειδικό δυναμικό.

5.2.2 Παραδείγματα

- (1) Να υπολογισθεί η μεταβολή της ενθαλπίας ενός ιδανικού αερίου για μια
- (i) αδιαβατική μεταβολή
 - (ii) ισόχωρη μεταβολή
 - (iii) ισόθερμη μεταβολή
 - (iv) πολυτροπική μεταβολή

ΛΥΣΗ

- (i) Η σχέση που υπολογίζει τη μεταβολή της ενθαλπίας (5.2) σε συνδιασμό με το νόμο του Poisson (3.25) και τον ορισμό της αδιαβατικής μεταβολής μας δίνουν (όπου c σταθερά):

$$\left[\begin{array}{l} dH = \delta Q + VdP \\ PV^\gamma = c \\ \delta Q = 0 \end{array} \right] \iff dH = \frac{c^{1/\gamma}}{P} dP \iff$$

$$dH = c_1 \frac{dP}{P^{1/\gamma}} \iff \Delta H = c_1 \frac{P^{(\gamma-1)/\gamma}}{(\gamma-1)/\gamma} \Big|_{P_1}^{P_2} \quad (5.36)$$

όπου $c_1 = c^{1/\gamma}$, $c = P_1 V_1^\gamma$ και P_2 , P_1 η τελική και η αρχική πίεση αντίστοιχα και V_1 ο αρχικός όγκος.

- (ii) Η σχέση που υπολογίζει τη μεταβολή της ενθαλπίας (5.2) μας δίνει:

$$dH = \delta Q + VdP \iff \Delta H = Q + V\Delta P \quad (5.37)$$

και επειδή η θερμότητα στην ισόχωρη μεταβολή δίνεται από $Q = nC_V\Delta T$ η μεταβολή της ενθαλπίας θα είναι:

$$\Delta H = nC_V\Delta T + V\Delta P \quad (5.38)$$

- (iii) Η σχέση που υπολογίζει τη μεταβολή της ενθαλπίας (5.2) σε συνδιασμό με την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων και την θερμότητα σε μια ισόθερμη μεταβολή μας δίνουν (όπου c σταθερά):

$$\left[\begin{array}{l} dH = \delta Q + VdP \\ PV = c \end{array} \right] \iff dH = \delta Q + c\frac{dP}{P} \iff$$

$$\Delta H = Q + c \ln P \stackrel{Q=nRT \ln V_2/V_1}{\iff}$$

$$\Delta H = nRT \ln V_2/V_1 + c \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (5.39)$$

όπου οι δείκτες 1, 2 αναφέρονται στην αρχική και τελική κατάσταση αντίστοιχα. Η σταθερά $c = P_1V_1 = P_2V_2$.

- (iv) Η σχέση που υπολογίζει τη μεταβολή της ενθαλπίας (5.2) σε συνδιασμό με την εξίσωση της πολυτροπικής μεταβολής (3.33) μας δίνουν (όπου c σταθερά):

$$\left[\begin{array}{l} dH = \delta Q + VdP \\ PV^\mu = c \end{array} \right] \iff$$

$$dH = \delta Q + \frac{c^{1/\mu}}{P} dP \iff$$

$$dH = \delta Q + c_1 \frac{dP}{P^{1/\mu}} \iff \Delta H = Q + c_1 \frac{P^{(\mu-1)/\mu}}{(\mu-1)/\mu} \Big|_{P_1}^{P_2} \quad (5.40)$$

όπου $c_1 = c^{1/\mu}$, $c = P_1V_1^\mu$ και P_2, P_1 η τελική και η αρχική πίεση αντίστοιχα και V_1 ο αρχικός όγκος. Η θερμότητα στην πολυτροπική μεταβολή θα δίνεται γενικά από την εξίσωση $Q = nC\Delta T$ όπου C η θερμοχωρητικότητα του συστήματος.

- (2) Να υπολογισθεί η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz ενός ιδανικού αερίου για μια

- (i) αδιαβατική μεταβολή
- (ii) ισόχωρη μεταβολή
- (iii) ισοβαρή μεταβολή
- (iv) πολυτροπική μεταβολή

ΛΥΣΗ

- (i) Η σχέση που υπολογίζει τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz (5.9) σε συνδιασμό με το νόμο του Poisson (3.25) και την ισηντροπικότητα της αδιαβατικής μεταβολής των ιδανικών αερίων μας δίνουν (όπου c σταθερά):

$$\left[\begin{array}{l} dF = -PdV - SdT \\ PV^\gamma = c \\ \delta Q = 0 \end{array} \right] \iff dF = \frac{c^\gamma}{V} dV - SdT \iff$$

$$dH = c \frac{dV}{V^\gamma} - SdT \iff \Delta F = c \frac{V^{(1-\gamma)}}{(1-\gamma)} \Big|_{V_1}^{V_2} - S(T_2 - T_1) \quad (5.41)$$

όπου $c = P_1 V_1^\gamma$ και V_2, V_1 ο τελικός και ο αρχικός όγκος αντίστοιχα και T_1, T_2 η αρχική και τελική θερμοκρασία αντίστοιχα.

- (ii) Η σχέση που υπολογίζει τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz (5.9) μας δίνει:

$$dF = -PdV - SdT \xrightarrow{dV=0} dF = -SdT \quad (5.42)$$

και επειδή η θερμότητα στην ισόχωρη μεταβολή δίνεται από $Q = nC_V \Delta T$ η μεταβολή της ενθαλπίας θα είναι:

$$\Delta H = nC_V \Delta T + V \Delta P \quad (5.43)$$

- (iii) Η σχέση που υπολογίζει τη μεταβολή της ενθαλπίας (5.2) σε συνδιασμό με την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων και την

θερμότητα σε μια ισοβαρή μεταβολή μας δίνουν (όπου c σταθερά):

$$\left[\begin{array}{l} dF = -PdV - SdT \\ PV = c \end{array} \right] \iff dH = \delta Q + c \frac{dP}{P} \iff$$

$$\Delta H = Q + c \ln P \stackrel{Q=nRT \ln V_2/V_1}{\iff}$$

$$\Delta H = nRT \ln V_2/V_1 + c \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (5.44)$$

όπου οι δείκτες 1, 2 αναφέρονται στην αρχική και τελική κατάσταση αντίστοιχα. Η σταθερά $c = P_1 V_1 = P_2 V_2$.

(iv) Η σχέση που υπολογίζει τη μεταβολή της ενθαλπίας (5.2) σε συνδιασμό με την εξίσωση της πολυτροπικής μεταβολής (3.33) μας δίνουν (όπου c σταθερά):

$$\left[\begin{array}{l} dH = \delta Q + VdP \\ PV^\mu = c \end{array} \right] \iff dH = \Delta Q + \frac{c^{1/\mu}}{P} dP \iff$$

$$dH = \delta Q + c_1 \frac{dP}{P^{1/\mu}} \iff \Delta H = Q + c_1 \frac{P^{(\mu-1)/\mu}}{(\mu-1)/\mu} \Big|_{P_1}^{P_2} \quad (5.45)$$

όπου $c_1 = c^{1/\mu}$, $c = P_1 V_1^\mu$ και P_2 , P_1 η τελική και η αρχική πίεση αντίστοιχα και V_1 ο αρχικός όγκος. Η θερμότητα στην πολυτροπική μεταβολή θα δίνεται γενικά από την εξίσωση $Q = nC\Delta T$ όπου C η θερμοχωρητικότητα του συστήματος.

(3) Να αποδειχθεί η σχέση:

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P \quad (5.46)$$

ΛΥΣΗ

Από τις (5.16,5.19) η ενθαλπία και η εντροπία γράφονται:

$$\left[\begin{array}{l} H = G + TS \\ S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \end{array} \right] \iff H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad (5.47)$$

Τελικά η ενθαλπία των δύο καταστάσεων A, B με βάση την προηγούμενη σχέση θα είναι :

$$\left[\begin{array}{l} H_A = G_A - T\left(\frac{\partial G_A}{\partial T}\right)_P \\ H_B = G_B - T\left(\frac{\partial G_B}{\partial T}\right)_P \end{array} \right] \iff$$

$$H_B - H_A = G_B - T\left(\frac{\partial G_B}{\partial T}\right)_P - G_A + T\left(\frac{\partial G_A}{\partial T}\right)_P \iff$$

$$\Delta H = \Delta G - T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P \quad (5.48)$$

Η εξίσωση αυτή είναι γνωστή σαν εξίσωση Gibbs-Helmholtz.

- (4) Ένα σύστημα κυλινδρικού δοχείου το οποίο κλείνεται με έμβολο έχει αρχικό όγκο $V_1 = 0.1m^3$ και περιέχει μονοατομικό ιδανικό αέριο σε μία αρχική πίεση $P_1 = 16atm$ και $T_1 = 400K$. Το αέριο εκτονώνεται σε όγκο $V_2 = 0.4m^3$ και μέχρι τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος και σαν αποτέλεσμα αυτής της εκτόνωσης παράγεται θερμότητα $Q = 5000J$. Αν οι ατμοσφαιρικές συνθήκες είναι $P_0 = 1atm$ και $T_0 = 300K$ να υπολογισθεί το χρήσιμο έργο λόγω της εκτόνωσης του αερίου.

ΛΥΣΗ

Το χρήσιμο έργο W_x είναι η διαφορά του συνολικού έργου W που προσφέρει το σύστημα μετακινώντας το έμβολο και του έργου που καταναλώνεται λόγω της ατμοσφαιρικής πίεσης W_{atm} . Από τη σχέση για τον υπολογισμό της εσωτερικής ενέργειας (3.11), του έργου όταν η πίεση είναι σταθερή (που είναι η περίπτωση ατμοσφαιρικής πίεσης) 3.14, της θερμοχωρητικότητας για σταθερό όγκο (Πίνακας 3.1) και την καταστατική εξίσωση των

ιδανικών αερίων παίρνουμε:

$$\left[\begin{array}{l} W_x = W - W_{atm} \\ W_{atm} = -P_0 \Delta V \\ W = \Delta U - Q \\ \Delta U = nC_V \Delta T \\ C_V = \frac{3R}{2} \\ P_1 V_1 = nRT_1 \iff n = \frac{P_1 V_1}{RT_1} \end{array} \right] \iff$$

$$W_x = nC_V \Delta T - Q + P_0(V_2 - V_1) \iff$$

$$W_x = \frac{P_1 V_1}{RT_1} \frac{3R}{2} - Q + P_0(V_2 - V_1) = 25600J \quad (5.49)$$

Το έργο της ατμόσφαιρας είναι αρνητικό γιατί το έμβολο μετατοπίζεται σε φορά αντίθετη από την φορά της ατμοσφαιρικής πίεσης στην επιφάνεια του.

- (5) Πόσο είναι το μέγιστο ωφέλιμο έργο που μπορούμε να πάρουμε κατά την εκτόνωση υπό σταθερή θερμοκρασία (ίση με την θερμοκρασία του περιβάλλοντος T_0), $n = 1$ mole ιδανικού αερίου από την πίεση P στη πίεση του περιβάλλοντος P_0 .

ΛΥΣΗ

Το μέγιστο ωφέλιμο έργο θα ισούται με το αντίθετο της μεταβολής της διαθεσιμότητας του συστήματος, συνεπώς:

$$\left[\begin{array}{l} A = U - TS + PV \\ W_{max} = A_i - A_f = U_i - U_f - T_i S_i + T_f S_f + P_i V_i - P_f V_f \\ U = nC_V T \\ T_i = T_f, P_i = P_f \end{array} \right] \iff$$

$$W_{max} = nC_V T_i - nC_V T_f - T_i S_i + T_f S_f + P_i V_i - P_f V_f \iff$$

$$W_{max} = T_i(S_f - S_i) + P_i(V_i - V_f) \iff$$

$$W_{max} = T_0(S_f - S_i) + P_0(V_i - V_f) \quad (5.50)$$

όπου οι δείκτες i αναφέρονται στην αρχική κατάσταση και οι δείκτες f στην τελική κατάσταση. Οι πιέσεις και οι θερμοκρασίες αναφέρονται στο περιβάλλον και γι αυτό είναι οι ίδιες και για την αρχική και την τελική κατάσταση. Το επόμενο βήμα είναι να υπολογίσουμε τους όγκους του αερίου στην κάθε κατάσταση χρησιμοποιώντας την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων:

$$\left[\begin{array}{l} P_1 V_i = nRT_0 \iff V_i = \frac{nRT_0}{P_1} \\ P_2 V_f = nRT_0 \iff V_f = \frac{nRT_0}{P_2} \end{array} \right] \iff V_i - V_f = nRT_0 \left(\frac{1}{P_1} - \frac{1}{P_2} \right) \quad (5.51)$$

Το μόνο που απομένει είναι να υπολογισθεί η μεταβολή της εντροπίας. Από την σχέση του Maxwell θα έχουμε ότι:

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial P} \Big|_T &= -\frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P = \frac{-nR}{P} \iff \\ \Delta S &= -\int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \Big|_T \right) dP = -\int_{P_1}^{P_2} \frac{nR}{P} dP \iff \\ \Delta S &= nR \ln \frac{P_1}{P_2} \end{aligned} \quad (5.52)$$

Παρατήρηση Η εξίσωση για την εντροπία θα μπορούσε να βρεθεί και από την (4.9). Αν ακολουθούσαμε αυτό το δρόμο θα είχαμε:

$$\left[\begin{array}{l} \Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \\ T_2 = T_1 \\ P_1 V_1 = P_2 V_2 \end{array} \right] \iff \Delta S = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

Δηλαδή στο ίδιο αποτέλεσμα. Απλώς σε αυτό το παράδειγμα χρησιμοποιήσαμε τις εξισώσεις του Maxwell για να δείξουμε έναν άλλο τρόπο υπολογισμού της μεταβολής της εντροπίας.

Τελικά το μέγιστο έργο θα υπολογισθεί από τις (5.50, 5.51 και 5.52) :

$$\begin{aligned} W_{max} &= T_0(S_f - S_i) + P_0(V_i - V_f) \iff \\ W_{max} &= nRT_0 \ln \frac{P_1}{P_2} + nRP_0T_0\left(\frac{1}{P_1} - \frac{1}{P_2}\right) \end{aligned} \quad (5.53)$$

- (6) Πόσο είναι το μέγιστο ωφέλιμο έργο που μπορούμε να πάρουμε κατά την ψύξη υπό σταθερό όγκο $n = 1 \text{ mole}$ ιδανικού αερίου από την θερμοκρασία T στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος:

ΛΥΣΗ

Το μέγιστο ωφέλιμο έργο θα ισούται με το αντίθετο της μεταβολής της διαθεσιμότητας του συστήματος, συνεπώς:

$$\left[\begin{array}{l} A = U - TS + PV \\ W_{max} = A_i - A_f = U_i - U_f - T_i S_i + T_f S_f + P_i V_i - P_f V_f \\ U = nC_V T \\ T_i = T_f, V_i = V_f \end{array} \right] \iff$$

$$\begin{aligned} W_{max} &= nC_V T_i - nC_V T_f - T_i S_i + T_f S_f + P_i V_i - P_f V_f \iff \\ W_{max} &= T_i(S_f - S_i) + P_i(V_i - V_f) \iff \\ W_{max} &= T_0(S_f - S_i) + P_0(V_i - V_f) \end{aligned} \quad (5.54)$$

όπου οι δείκτες i αναφέρονται στην αρχική κατάσταση και οι δείκτες f στην τελική κατάσταση. Οι πιέσεις και οι θερμοκρασίες αναφέρονται στο περιβάλλον και γι αυτό είναι οι ίδιες και για την αρχική και την τελική κατάσταση. Το επόμενο βήμα είναι να υπολογίσουμε τους όγκους του αερίου στην κάθε κατάσταση χρησιμοποιώντας την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων:

$$\left[\begin{array}{l} P_1 V_i = nRT_0 \iff V_i = \frac{nRT_0}{P_1} \\ P_2 V_f = nRT_0 \iff V_f = \frac{nRT_0}{P_2} \end{array} \right] \iff$$

$$V_i - V_f = nRT_0 \left(\frac{1}{P_1} - \frac{1}{P_2} \right) \quad (5.55)$$

Το μόνο που απομένει είναι να υπολογισθεί η μεταβολή της εντροπίας. Από την σχέση του Maxwell θα έχουμε ότι:

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial P}|_T &= -\frac{\partial V}{\partial T}|_P = \frac{-nR}{P} \iff \\ \Delta S &= -\int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)|_T dP = -\int_{P_1}^{P_2} \frac{nR}{P} dP \iff \\ \Delta S &= nR \ln \frac{P_1}{P_2} \end{aligned} \quad (5.56)$$

Παρατήρηση Η εξίσωση για την εντροπία θα μπορούσε να βρεθεί και από την (4.9). Αν ακολουθούσαμε αυτό το δρόμο θα είχαμε:

$$\left[\begin{array}{l} \Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \\ T_2 = T_1 \\ P_1 V_1 = P_2 V_2 \end{array} \right] \iff \Delta S = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

Δηλαδή στο ίδιο αποτέλεσμα. Και σε αυτό το παράδειγμα όπως και στο προηγούμενο χρησιμοποιήσαμε τις εξισώσεις του Maxwell για να δείξουμε έναν άλλο τρόπο υπολογισμού της μεταβολής της εντροπίας.

Τελικά το μέγιστο έργο θα υπολογισθεί από τις (5.54, 5.55 και 5.56) :

$$\begin{aligned} W_{max} &= T_0(S_f - S_i) + P_0(V_i - V_f) \iff \\ W_{max} &= nRT_0 \ln \frac{P_1}{P_2} + nRP_0 T_0 \left(\frac{1}{P_1} - \frac{1}{P_2}\right) \end{aligned} \quad (5.57)$$

- (7) Αέριο στη θερμοκρασία των $T = 350 \text{ K}$ έχει $C_P = 22 \text{ J/moleK}$. Ανεξάρτητα από την πίεση η C_P αυξάνεται με ρυθμό $0.01 \text{ Joule/moleK}^2$. Αν υποθέσουμε ότι έχουμε ένα μόνο γραμμόμοριο αερίου να βρεθούν:

- (i) Η αλλαγή στην ενθαλπία αν η θερμοκρασία αυξηθεί κατά 100 K
- (ii) Να βρεθεί η μεταβολή της ποσότητας PV αν είναι γνωστό ότι $C_P - C_V = 7 \text{ J/moleK}$.

- (iii) Πόση θερμότητα πρέπει να προστεθεί και πόσο έργο πρέπει να παραχθεί για να έχουμε την ίδια μεταβολή της ενθαλπίας:

ΛΥΣΗ

- (i) Από την (5.4) έχουμε ότι για μια μεταβολή σταθερής πίεσης θα έχουμε ότι:

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \iff dH = C_P dT \iff \Delta H = \int C_P dT \quad (5.58)$$

Όμως από την άσκηση γνωρίζουμε ότι $C_P = A + B(T - T_0)$ όπου $A = 22 \text{ J/moleK}$, $T_0 = 350 \text{ K}$ και $B = 0.01 \text{ Joule/moleK}^2$. Κατά συνέπεια το αποτέλεσμα της (5.58) γίνεται:

$$\Delta H = \int_{350}^{450} (A + B(T - T_0)) dT \iff \Delta H = AT \Big|_{350}^{450} + \frac{BT^2}{2} \Big|_{350}^{450} \iff$$

$$\Delta H = 220 + 400 = 660 \text{ J} \quad (5.59)$$

- (ii) Από τον ορισμό της ενθαλπίας (5.1) έχουμε ότι:

$$\Delta H = U_2 + P_2 V_2 - U_1 - P_1 V_1 \iff \Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \quad (5.60)$$

Όμως η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας γνωρίζοντας ότι $C_P - C_V = 7 \text{ J/moleK}$, θα είναι:

$$dU = C_V dT \iff dU = (C_P - 7) dT \iff$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT - 7 \int_{T_1}^{T_2} dT \xrightarrow{5.58}$$

$$\Delta U = \Delta H - 7\Delta T \quad (5.61)$$

Από τις (5.60,5.61) έχουμε ότι:

$$\Delta H = \Delta H - 7\Delta T + \Delta(PV) \iff \Delta(PV) = 7\Delta T = 700 \text{ J} \quad (5.62)$$

- (iii) Επειδή η μεταβολή είναι ισοβαρής το έργο θα δίνεται από την (5.62). Άρα $W = 700 \text{ J}$. Η θερμότητα μπορεί να υπολογισθεί από τον ΑΘΝ

$$Q = \Delta U + W \stackrel{5.615.59}{\iff} Q = -40 + 700 = 660 \text{ J} \quad (5.63)$$

Το αποτέλεσμα αυτό δεν μας προκαλεί έκπληξη καθώς έχουμε δει ότι το φυσικό νόημα της ενθαλπίας είναι ότι η μεταβολή της είναι η θερμότητα σε μια ισοβαρή μεταβολή.

- (8) Έστω σύστημα στο οποίο υπάρχει μόνο ένα είδος σωματιδίων. Αν η ενέργεια Gibbs ορίζεται από την σχέση $G(P, T, N) = U + PV - TS$, όπου N ο αριθμός των σωματιδίων να αποδειχθεί η σχέση:

$$G(P, T, N) = Ng(P, T) \quad (5.64)$$

όπου $g(P, T)$ συνάρτηση ανεξάρτητη του αριθμού των σωματιδίων του συστήματος.

Imperial College

ΛΥΣΗ

Η εσωτερική ενέργεια είναι ένα εκτατικό μέγεθος (όπου E_i είναι η ενέργεια κάθε σωματιδίου ξεχωριστά και \bar{E} η μέση ενέργεια κάθε σωματιδίου):

$$U = \sum_i E_i = N\bar{E}. \quad (5.65)$$

Η εντροπία ενός συστήματος από την (4.9) είναι εκτατικό μέγεθος:

$$\Delta S = \frac{N}{N_A} C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{N}{N_A} R \ln \frac{V_2}{V_1} = N\bar{S} \quad (5.66)$$

όπως και ο όγκος είναι εκτατική ποσότητα (όπου V_i είναι ο όγκος κάθε σωματιδίου ξεχωριστά και \bar{V} ο μέσος κάθε σωματιδίου):

$$V = \sum_i V_i = N\bar{V}. \quad (5.67)$$

Η θερμοκρασία και η πίεση είναι εντατικά μεγέθη, δηλαδή δεν εξαρτώνται από τον αριθμό των σωματιδίων. Κατά συνέπεια η ενέργεια Gibbs θα δίνεται από τη σχέση:

$$G(P, T, N) = U + PV - TS = N(\bar{E} + P\bar{V} - T\bar{S}) = Ng(T, P) \quad (5.68)$$

- (9) **Να βρεθεί το C_V σε συνάρτηση με την ελεύθερη ενέργεια Helmholtz.**

ΛΥΣΗ

Θεωρούμε ότι στη γενική περίπτωση η εσωτερική ενέργεια είναι μια συνάρτηση της θερμοκρασίας T και του όγκου V . Άρα

$$\begin{aligned} U = U(T, V) &\iff dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \stackrel{C_V = (\frac{\partial U}{\partial T})_V}{\iff} \\ dU &= C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \end{aligned} \quad (5.69)$$

Αν θεωρήσουμε ότι η εντροπία είναι μια συνάρτηση και αυτή της θερμοκρασίας και του όγκου θα έχουμε ότι:

$$S = S(T, V) \iff dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad (5.70)$$

όμως έχουμε ότι

$$\begin{aligned} dU = TdS - PdV &\stackrel{5.70}{\iff} dU = T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV\right] - PdV \\ dU &= T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + [T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P]dV \end{aligned} \quad (5.71)$$

Από τις (5.69, 5.71) καταλήγουμε:

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad (5.72)$$

Από την (5.72, 5.9) έχουμε

$$\left[\begin{array}{l} S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \\ C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \end{array} \right] \iff C_V = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V. \quad (5.73)$$