



**Ιωάννης Πούλιος, Καθηγητής**  
**Εργ. Φυσικοχημείας**  
**Α.Π.Θ.**  
**Τηλ. 2310-997785**  
**[poulios@chem.auth.gr](mailto:poulios@chem.auth.gr)**



# ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

■ ΓΕΝΙΚΕΣ ΕΝΟΙΕΣ

■ ΠΡΩΤΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΞΙΩΜΑ

■ ΘΕΡΜΟΧΗΜΕΙΑ

■ ΔΕΥΤΕΡΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΞΙΩΜΑ

■ ΤΡΙΤΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΞΙΩΜΑ



## ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

Στη μελέτη των χημικών ή βιοχημικών αντιδράσεων, εκτός από τη φύση των αντιδρώντων και προϊόντων μεγάλη σημασία έχει αν οι διεργασίες αυτές είναι αυθόρμητες ή όχι, καθώς και η ταχύτητα με την οποία συντελούνται. Επιπλέον, πολύ μεγάλη σημασία έχει και η μελέτη (διερεύνηση) εκείνων των παραγόντων που μπορούν να επηρεάσουν θετικά ή αρνητικά την τέλεση αυτών των αντιδράσεων. Την απάντηση σε αυτά τα ερωτήματα μπορεί να τα δώσει το επιστημονικό πεδίο της Φυσικοχημείας το οποίο ονομάζεται **Χημική Θερμοδυναμική ή Βιοενεργητική για τα βιολογικά συστήματα**, καθώς και η **χημική κινητική**, κεφάλαιο που θα εξετασθεί στη συνέχεια.



### ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

- **Θερμοδυναμική** είναι το πεδίο της επιστήμης που περιγράφει τη συμπεριφορά της ύλης, καθώς και τις μετατροπές των διαφόρων μορφών ενέργειας σε φυσικά, χημικά και βιολογικά συστήματα σε μακροσκοπικό επίπεδο.
- Η θερμοδυναμική είναι η επιστήμη της θερμότητας και της θερμοκρασίας και ειδικότερα, των νόμων που διέπουν τη μετατροπή της θερμικής ενέργειας σε άλλες μορφές. Είναι ένας κεντρικός κλάδος των φυσικών επιστημών που έχει σημαντικές εφαρμογές στη χημεία, φυσική, βιολογία και μηχανική. Είναι μια απολύτως λογική θεωρία και μπορεί να εφαρμοστεί χωρίς περίπλοκες μαθηματικές τεχνικές. Η τεράστια πρακτική αξία της θερμοδυναμικής έγκειται το γεγονός ότι συστηματοποιεί τις πληροφορίες που λαμβάνονται από πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στα συστήματα και μας δίνει τη δυνατότητα να εξάγουμε συμπεράσματα, χωρίς περαιτέρω πειραματισμούς, για άλλες πτυχές των ίδιων συστημάτων.



## ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

Το θεωρητικό οικοδόμημα της Θερμοδυναμικής στηρίζεται σε τρεις λογικές προτάσεις (αξιώματα) οι οποίες της δίνουν μια εσωτερική συνοχή και αποτελεσματικότητα και την κάνουν αυτάρκη.

Δεν επηρεάζεται από την τροποποίηση των θεωριών περί της φύσεως των ατόμων και μορίων και γενικότερα της δομής της ύλης.

Τα 3 θερμοδυναμικά αξιώματα και τα πορίσματα αυτών αποτελούν άριστο ελεγκτικό κριτήριο κατά τη μακροσκοπική μελέτη της συμπεριφοράς των υλικών συστημάτων.

Εισαγωγή νέων μεγεθών όπως **θερμοκρασία (T)** και **εντροπία (S)**.



## ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

- **Θερμοδυναμική** είναι το πεδίο της επιστήμης που περιγράφει τη συμπεριφορά της ύλης, καθώς και τις μετατροπές των διαφόρων μορφών ενέργειας σε φυσικά, χημικά και βιολογικά συστήματα σε μακροσκοπικό επίπεδο.
- Περιορίζεται σε συστήματα που βρίσκονται σε ισορροπία (ο χρόνος δεν είναι μεταβλητή). (Θερμοδυναμική μη αντιστρεπτών διεργασιών)
- Η κλασική θερμοδυναμική δεν έχει τη δυνατότητα συσχέτισης των μακροσκοπικών ιδιοτήτων της ύλης με τα σωματίδια που την αποτελούν. (Στατιστική Θερμοδυναμική).
- Διαμόρφωση θεμελιωδών θερμοδυναμικών εξισώσεων και συναρτήσεων, με αποτέλεσμα τη δυνατότητα υπολογισμού πολλών μακροσκοπικών χαρακτηριστικών.
- Εισαγωγή της θερμοκρασίας  $T$  (Kelvin) και της εντροπίας ( $S$ ).
- **Βιοενεργητική** είναι η ποσοτική μελέτη των ενεργειακών μετασχηματισμών που συμβαίνουν στα ζωντανά κύτταρα.



## Χημική Θερμοδυναμική

Εξετάζει τη θερμοδυναμική συμπεριφορά των χημικών ουσιών, τη χημική ισορροπία και τους παράγοντες που την επηρεάζουν, καθώς και τις ενεργειακές μεταβολές που συνοδεύουν τις χημικές δράσεις.

Μελετά συστήματα που βρίσκονται σε ισορροπία ή μεταβαίνουν από μία κατάσταση ισορροπίας σε μία άλλη, ανεξαρτήτως δρόμου υλοποίησης της μετάβασης.

Κανένα ενδιαφέρον για τον μηχανισμό και το χρόνο υλοποίησης της ενεργειακής μετατροπής.



## Βιοενεργητική

Για την κατανόηση μεγάλου μέρους των βιοχημικών αντιδράσεων και κατ' επέκταση των βιολογικών διεργασιών όπως σχηματισμός δεσμών, μοριακή δομή, ενζυμική κατάλυση κ.α., είναι απαραίτητη η κατανόηση του μεγέθους **ενέργεια**. Η μετατροπή και η αποθήκευση της ενέργειας είναι καταλυτικής σημασίας στα βιολογικά συστήματα. Σε όλους τους οργανισμούς η ενέργεια είναι απαραίτητη για την δημιουργία και την μεταφορά θρεπτικών και άλλων συστατικών.

Η θερμοδυναμική μέσω της **βιοενεργητικής** μας παρέχει ένα πολύτιμο εργαλείο για την προσέγγιση της.

**Βιοενεργητική** είναι η ποσοτική μελέτη των ενεργειακών μετασχηματισμών που συμβαίνουν στα ζωντανά κύτταρα, καθώς και της φύσης και λειτουργίας των χημικών διεργασιών που ευθύνονται γι' αυτούς τους μετασχηματισμούς.

Είναι αδύνατον να δημιουργήσουμε ή να καταστρέψουμε ενέργεια. Μπορούμε μόνο να μετατρέψουμε μία μορφή ενέργειας σε μια άλλη.



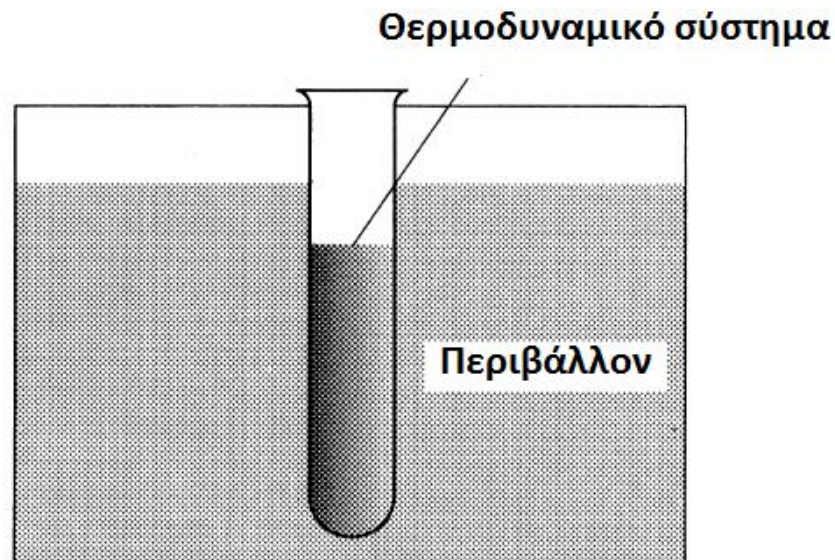


## ΓΕΝΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ

**Θερμοδυναμικό σύστημα:** Περιοχή στο χώρο ή τμήμα της ύλης για τη μελέτη του οποίου ενδιαφερόμαστε. Κάθε τι που βρίσκεται εκτός του συστήματος ονομάζεται περιβάλλον. Το θερμοδυναμικό σύστημα χωρίζεται από το περιβάλλον με υποθετικές ή πραγματικές επιφάνειες που ονομάζονται όρια του συστήματος. Το θερμοδυναμικό σύστημα πρέπει να είναι επαρκώς μεγάλο ώστε

✚ Οι στατιστικές διακυμάνσεις των παραμέτρων (ενέργεια, αριθμός μορίων, κτλ) να είναι αμελητέες

✚ Οι αποκλίσεις των ιδιοτήτων στα όρια του συστήματος, σε σχέση με τις αντίστοιχες στο εσωτερικό του, να είναι αμελητέες





Ανάλογα με την αλληλεπίδραση μεταξύ του θερμοδυναμικού συστήματος και του περιβάλλοντος, ένα σύστημα ορίζεται ως

**Ανοικτό** όταν είναι δυνατή η ανταλλαγή μεταξύ τους ύλης και ενέργειας

**Κλειστό** όταν είναι δυνατή η ανταλλαγή ενέργειας όχι όμως και ύλης

**(Διαθερμικό:** ανταλλαγή μόνο ενέργειας υπό μορφή θερμότητας)

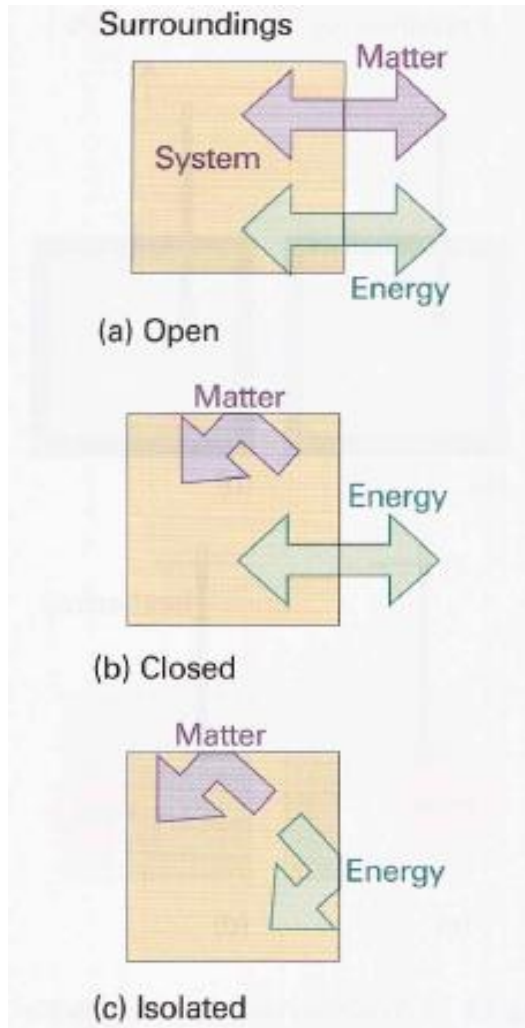
**Απομονωμένο** όταν είναι αδύνατη η ανταλλαγή τόσο ύλης, όσο και ενέργειας.

**Αδιαβατικό:** αδύνατη η ανταλλαγή ύλης και ενέργειας υπό τη μορφή θερμότητας

**Τα βιολογικά συστήματα είναι ως επι το πλείστον ανοικτά συστήματα.**



## Θερμοδυναμικό σύστημα



**Ανοικτό**

**Κλειστό**

**Απομονωμένο**



ανοικτό



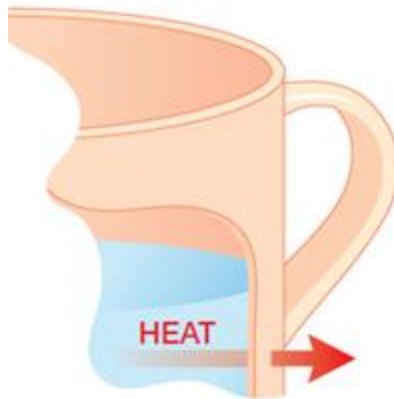
κλειστό



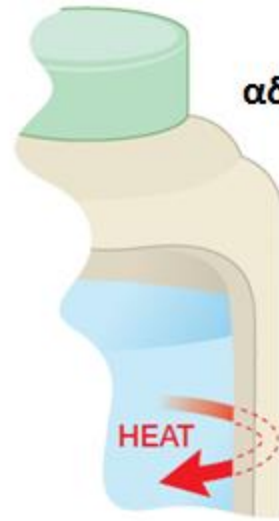
απομωνομένο



διαθερμικό



αδιαβατικό





**Καταστατικά μεγέθη** είναι τα φυσικά μεγέθη (παράμετροι) που χρησιμοποιούμε για να περιγράψουμε (χαρακτηρίσουμε) την κατάσταση του συστήματος.

**Βασικά καταστατικά μεγέθη στη θερμοδυναμική** από τα οποία ακολούθως εξάγονται και τα υπόλοιπα είναι η ποσότητα ( $n$ ), ο όγκος ( $V$ ), η πίεση ( $P$ ), η θερμοκρασία ( $T$ ) και η εντροπία ( $S$ ).

Π.χ. στην περίπτωση ενός αερίου τα μεγέθη που περιγράφουν τη θερμοδυναμική κατάσταση του είναι, η ποσότητα ( $n$ ), ο όγκος ( $V$ ), η πίεση ( $P$ ) και η θερμοκρασία ( $T$ ) σύμφωνα με την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων

$$PV = nRT$$



**Εκτατικές θερμοδυναμικές ιδιότητες:** Εξάρτηση από την ποσότητα της ύλης που περιέχεται στο σύστημα (π.χ. μάζα, όγκος, εσωτερική ενέργεια, ενθαλπία, εντροπία, κ.α).  $X = \Sigma \chi_i$

**Εντατικές θερμοδυναμικές ιδιότητες:** Δεν εξαρτώνται από την ποσότητα της ύλης που περιέχεται στο σύστημα (π.χ. πίεση, πυκνότητα, θερμοκρασία, ιξώδες, κ.α).

**Ομογενές θερμοδυναμικό σύστημα** ονομάζεται εκείνο στο οποίο τα εντατικά μεγέθη έχουν την ίδια τιμή σε όλη την έκταση του συστήματος ή είναι συνεχείς συναρτήσεις.

**Ετερογενές θερμοδυναμικό σύστημα** ονομάζεται εκείνο στο οποίο τα εντατικά του μεγέθη έχουν διαφορετικές τιμές στις διάφορες περιοχές. Κάθε ετερογενές σύστημα αποτελείται από δύο ή περισσότερες ομογενείς περιοχές που ονομάζονται **φάσεις**.

**Θερμοδυναμική ισορροπία** όταν οι μακροσκοπικές ιδιότητες του συστήματος δεν μεταβάλλονται χωρίς εξωτερική επίδραση. Υπάρχει μόνο μία πραγματική θέση ισορροπίας.

**Καταστατικές Μεταβολές** κατά τις οποίες είναι δυνατή η επιστροφή στην αρχική κατάσταση ονομάζονται **αντιστρεπτές**, ενώ όταν οι διεργασίες δεν είναι αναστρέψιμες ονομάζονται **μη αντιστρεπτές**. Στις τελευταίες ανήκουν όλα τα φυσικά φαινόμενα.

# Ενέργεια

Για την κατανόηση μεγάλου μέρους των χημικών/βιοχημικών αντιδράσεων και κατ' επέκταση των διεργασιών, όπως σχηματισμός δεσμών, μοριακή δομή, ενζυμική κατάλυση κ.α., είναι απαραίτητη η κατανόηση του μεγέθους **ενέργεια**. Η αποθήκευση και η μετατροπή της ενέργειας είναι καταλυτικής σημασίας στα βιολογικά συστήματα. Σε όλους τους οργανισμούς η ενέργεια είναι απαραίτητη για την δημιουργία και την μεταφορά θρεπτικών και άλλων συστατικών.



Τα ζωντανά κύτταρα πρέπει να επιτελούν **έργο (βιολογικό)** για να επιβιώνουν, να αυξάνουν και να αναπαράγονται. Η τιθάσευση της ενέργειας και η διοχέτευσή της για παραγωγή βιολογικού έργου είναι θεμελιώδης ιδιότητα όλων των ζώντων οργανισμών η οποία αποκτήθηκε σε πρώιμα στάδια της κυτταρικής εξέλιξης.

Χρησιμοποιούν τη χημική ενέργεια των καυσίμων για σύνθεση οργανωμένων μακρομορίων από απλά πρόδρομα μόρια, ενώ οι φωτοσυνθετικοί οργανισμοί μετατρέπουν την ηλιακή ενέργεια σε χρήσιμη ενέργεια.

Οι **βιολογικοί ενεργειακοί μετασχηματισμοί** υπακούουν στους ίδιους νόμους που διέπουν τις φυσικές και χημικές διεργασίες.





## Ενέργεια

Η ικανότητα παραγωγής έργου ή μεταφοράς θερμότητας

Με τον όρο **ενέργεια** εννοούμε την εις τη φύση υπάρχουσα οντότητα, η οποία δύναται να μετατραπεί σε έργο. Λέμε γενικά ότι, ένα σύστημα περικλείει ενέργεια όταν έχει την ικανότητα να παράγει έργο.

Δυναμική  
Κινητική  
Θερμική  
Ηλεκτρική  
Ηλεκτρομαγνητική  
Πυρηνική

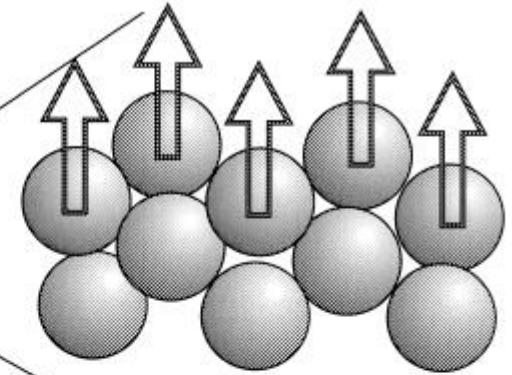
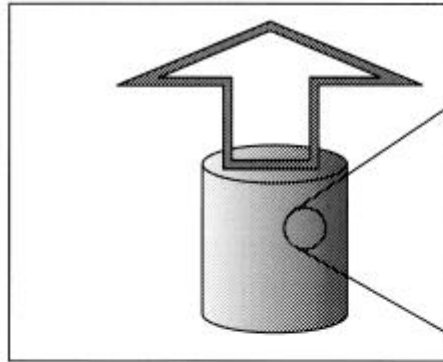


**έργο**



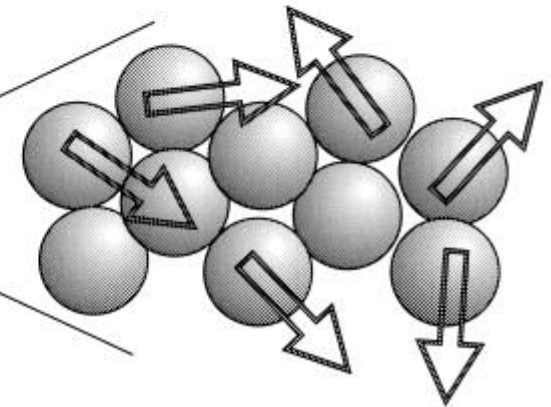
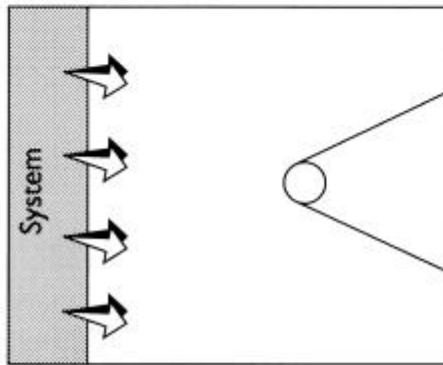
**Έργο** είναι η μεταφορά ενέργειας από το σύστημα στο περιβάλλον ή αντίθετα, μέσω της οργανωμένης κίνησης των σωματιδίων

Περιβάλλον



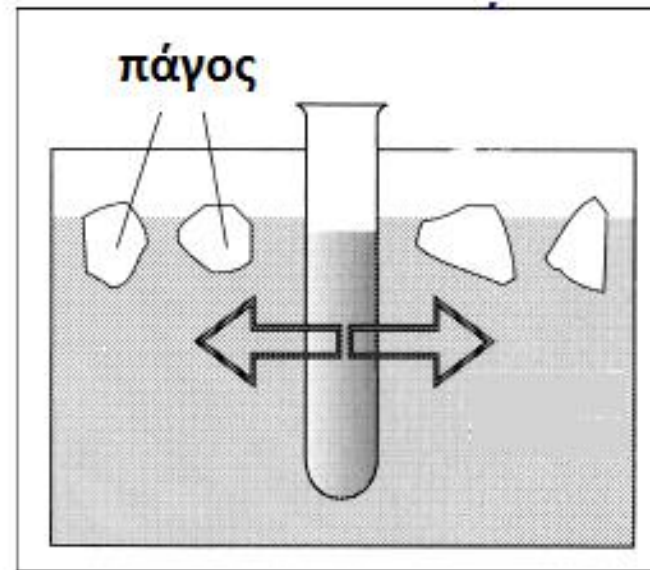
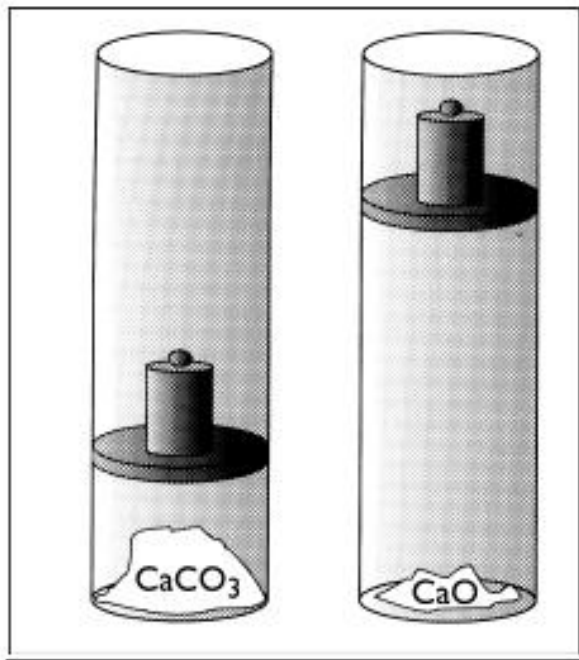
**Θερμότητα** είναι η μεταφορά ενέργειας από το σύστημα στο περιβάλλον ή αντίθετα μέσω της χαοτικής κίνησης των σωματιδίων

Περιβάλλον



## Έργο και Θερμότητα

Το ενεργειακό περιεχόμενο ενός κλειστού συστήματος μπορεί να αλλάξει μόνο μέσω της επιτέλεσης έργου ή/και μεταφοράς θερμότητας





## Έργο

Λέμε ότι έχουμε παραγωγή έργου, όταν μία δύναμη δρα πάνω σ' ένα σώμα και κατά τον ίδιο χρόνο το σώμα κινείται κατά τέτοιο τρόπο, ώστε η δύναμη να έχει μία συνισταμένη κατά μήκος της γραμμής κινήσεως του σημείου εφαρμογής της.

Στο SI ως μονάδα έργου είναι το **Joule (J)**, το οποίο ορίζεται ως το έργο που παράγει δύναμη 1 N, όταν μετατοπίζει το σημείο εφαρμογής της κατά 1 m.

$$1 \text{ J} = 1 \text{ N m}$$

Το έργο μπορεί να έχει θετική ή αρνητική τιμή αναλόγως του αν αυτό προσδίδεται στο εξεταζόμενο σύστημα από το περιβάλλον ή εάν το σύστημα προσδίδει έργο προς το περιβάλλον.

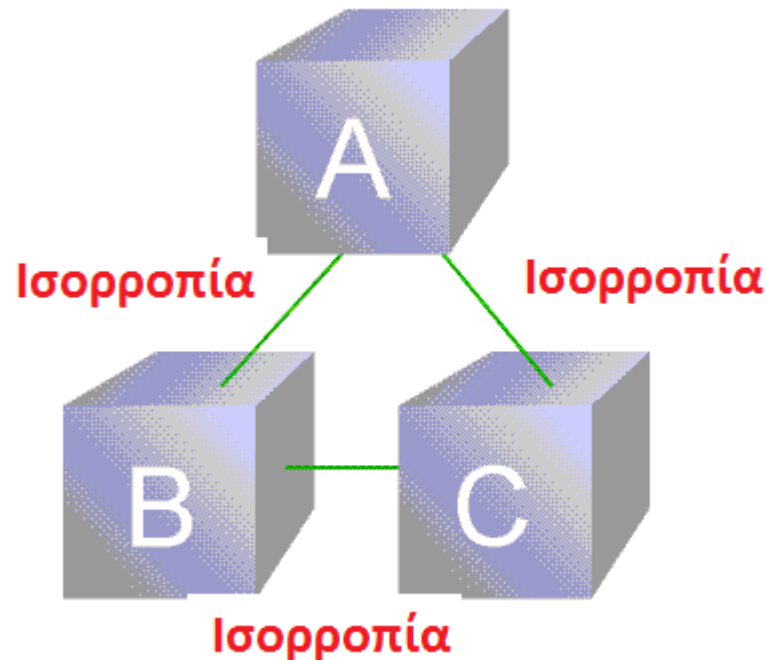
**Σύμφωνα με τη σύμβαση της I.U.P.A.C.:**

Θετική τιμή έργου σημαίνει ότι αυτό προσφέρεται στο εξεταζόμενο σύστημα και άρα έχουμε αύξηση της ενέργειάς του, ενώ αρνητική τιμή σημαίνει, ότι το σύστημα παρήγαγε έργο προς το εξωτερικό περιβάλλον, άρα επήλθε ελάττωση της ενέργειάς του.



## Μηδενικό θερμοδυναμικό αξίωμα

Όταν δύο συστήματα βρίσκονται σε θερμική ισορροπία με ένα τρίτο, τότε βρίσκονται και μεταξύ τους σε θερμική ισορροπία.





## 1<sup>ο</sup> Θερμοδυναμικό Αξίωμα

### Αρχή της διατήρησης της ενέργειας

Σε σύστημα σωμάτων που δεν ανταλλάσει ενέργεια οποιαδήποτε μορφής με το περιβάλλον (απομονωμένο), η ολική ενέργεια παραμένει σταθερή, ανεξαρτήτως των μεταβολών που συμβαίνουν μέσα σ' αυτό.

**Η θερμότητα είναι μορφή ενέργειας** που μπορεί να μετατραπεί σε μηχανικό έργο και αντίστροφα.

$$J = \frac{W}{q}$$

$$W = Jq$$

Μηχανικό ισοδύναμο της θερμότητας  $J = 4.184$  , **1 cal = 4.184 Joule**

**1<sup>ο</sup> Θερμοδυναμικό αξίωμα: Ισοδυναμία της θερμότητας με τις άλλες μορφές ενέργειας (αφθαρσία της ενέργειας).** Δίνει τη ποσοτική σχέση μεταξύ των μονάδων του μηχανικού έργου και της θερμότητας.



## 1<sup>ο</sup> Θερμοδυναμικό Αξίωμα

Ενέργεια ενός θερμοδυναμικού συστήματος είναι το άθροισμα της μακροσκοπικώς αντιληπτής μηχανικής ενέργειας (δυναμική, κινητική) και της εσωτερικής ενέργειας.

**Εσωτερική ενέργεια** είναι το σύνολο όλων γενικά των μορφών ενέργειας στο σύστημα σε μία συγκεκριμένη κατάσταση (κινητικής, δυναμικής, ηλεκτρικής, πυρηνικής, χημικής, ενδοατομικής, κ.α).

Είναι **εκτατική ιδιότητα** και παριστάνεται με  $E$  ή  $U$ .

Κατά την μελέτη των συστημάτων από φυσικοχημικής πλευράς ενδιαφέρουν μόνο οι **μεταβολές** της εσωτερικής ενέργειας  $\Delta U$ .

$$\Delta U = U_A - U_B$$

**A:** Αρχική κατάσταση

**B:** Τελική κατάσταση



## 1<sup>ο</sup> Θερμοδυναμικό Αξίωμα

Έχει βρεθεί πειραματικά ότι, η εσωτερική ενέργεια ενός συστήματος μπορεί να μεταβληθεί είτε μέσω της εκτέλεσης κάποιου έργου ( $W$ ) επί του συστήματος, είτε μέσω της μεταφοράς ενέργειας υπό μορφή θερμότητας ( $q$ ). Δηλαδή η θερμότητα και το έργο είναι ισοδύναμοι τρόποι μεταβολής της  $\Delta U$ .

$$\Delta U = q + W$$

Η διαφορά της απορροφούμενης από ένα σύστημα θερμότητας και του συνολικά παραγόμενου μηχανικού έργου είναι ίση με την αύξηση της εσωτερικής ενέργειας.

- +q** θερμότητα απορροφούμενη από το σύστημα
- q** θερμότητα εκλυόμενη από το σύστημα
- +W** έργο παραγόμενο από το σύστημα
- W** έργο προσφερόμενο στο σύστημα





## 1<sup>ο</sup> Θερμοδυναμικό Αξίωμα

Κατά την μελέτη των συστημάτων από φυσικοχημικής πλευράς ενδιαφέρουν μόνο οι **μεταβολές** της εσωτερικής ενέργειας  $\Delta U$  που συνδέονται με τις μεταβολές της εσωτερικής κατάστασης του συστήματος

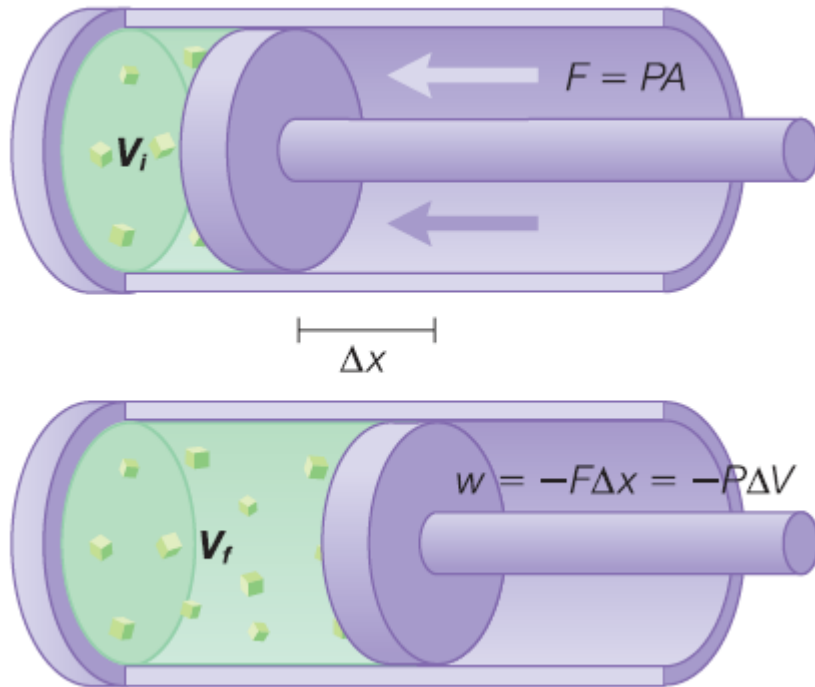
**Αύξηση της θερμοκρασίας ενός ιδανικού αερίου.** Μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας  $\Delta U$ , λόγω της άτακτης κίνησης των μορίων

**Αύξηση της θερμοκρασίας ενός στερεού κρυσταλλικού σώματος:** Μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας  $\Delta U$ , λόγω της αύξησης του πλάτους των δονήσεων στη θέση ισορροπίας

$$\Delta U = U_A - U_B$$

**A:** Αρχική κατάσταση

**B:** Τελική κατάσταση



$$w = -F\Delta x = -(PA)\Delta x = -P\Delta V$$

$$w = -F\Delta x = -P\Delta V$$



### Ενθαλπία

Εκτός από την εσωτερική ενέργεια  $U$  ενός θερμοδυναμικού συστήματος, μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει για τα χημικά και βιολογικά συστήματα και ένα άλλο καταστατικό μέγεθος το οποίο ονομάζουμε **ενθαλπία,  $H$** , που χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό των ενεργειών των χημικών δεσμών και της θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται κατά τις χημικές αντιδράσεις.

Η ενθαλπία ορίζεται σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση.

$$H = U + PV$$

Όπου  $U$ ,  $P$ ,  $V$  η εσωτερική ενέργεια, η πίεση και ο όγκος του συστήματος. Επειδή δε η εσωτερική ενέργεια, η πίεση και ο όγκος είναι καταστατικά μεγέθη, συνεπάγεται ότι και η ενθαλπία θα είναι καταστατικό μέγεθος, δηλαδή θα εξαρτάται μόνο από τη κατάσταση στην οποία βρίσκεται το σύστημα. Επιπλέον όπως και στην εσωτερική ενέργεια, ενδιαφέρον έχει η τιμή της κατά την μετάβαση από τη μια κατάσταση στην άλλη ( $\Delta H$ ) και η οποία είναι ανεξάρτητη του δρόμου, μεταξύ των δύο καταστάσεων και όχι η απόλυτος τιμή αυτής  $H$ .



## Ενθαλπία

$$H = U + PV$$

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

Ενθαλπία: **εκτατική ιδιότητα**

Η θερμότητα που αποβάλλεται ή προσροφάται από ένα σύστημα **υπό σταθερή πίεση** είναι ίση με τη μεταβολή της ενθαλπίας  $\Delta H$  του συστήματος, όταν το εκτελούμενο έργο είναι έργο μεταβολής όγκου.

**$\Delta H > 0$**  όταν απορροφάται από το σύστημα (ενδόθερμη διεργασία)

**$\Delta H < 0$**  όταν αποδίδεται από το σύστημα στο περιβάλλον (εξώθερμη διεργασία).

Στις περισσότερες βιοχημικές αντιδράσεις οι μεταβολές της πίεσης ή του όγκου είναι ελάχιστες με αποτέλεσμα να μην υπάρχει μεγάλη διαφορά μεταξύ της ενθαλπίας ( $\Delta H$ ) και της εσωτερικής ενέργειας ( $\Delta U$ ) του συστήματος.



## Ενθαλπίες φυσικών και χημικών μεταβολών σε πρότυπη κατάσταση

- Οι μεταβολές της ενθαλπίας αναφέρονται κανονικά σε διεργασίες οι οποίες λαμβάνουν χώρα κάτω από πρότυπες συνθήκες.
- Θεωρούμε ως **πρότυπη μεταβολή της ενθαλπίας**, και τη συμβολίζουμε  $\Delta H^\circ$ , τη μεταβολή της σε μια διεργασία στην οποία οι αρχικές και τελικές ουσίες βρίσκονται στις πρότυπες καταστάσεις τους.
- Ως **πρότυπη κατάσταση** μιας ουσίας, σε συγκεκριμένη θερμοκρασία, ορίζουμε τη καθαρή της μορφή σε πίεση 1 bar ( $\sim 1$  atm).



## Ενθαλπίες φυσικών και χημικών μεταβολών σε πρότυπη κατάσταση

Η πρότυπη μεταβολή της ενθαλπίας που συνοδεύει μια αλλαγή της φυσικής κατάστασης μιας ουσίας (π.χ. τήξη, εξάτμιση) ονομάζεται πρότυπη **ενθαλπία μετάπτωσης**.

Π.χ. **πρότυπη ενθαλπία εξάτμισης**  $\Delta H^\circ$ , είναι η μεταβολή της ενθαλπίας ανά mole ουσίας, όταν καθαρό υγρό σε πίεση 1 bar εξατμίζεται προς αέριο με πίεση επίσης 1 bar, όπως στην παρακάτω περίπτωση



Στις περιπτώσεις των χημικών αντιδράσεων, η πρότυπη μεταβολή της ενθαλπίας μπορεί να ορισθεί ως ακολούθως



ισχύει:

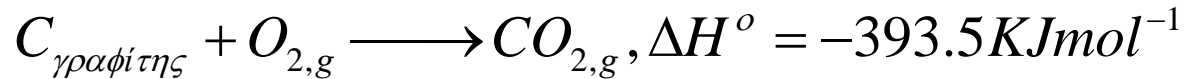
$$\Delta H_{\text{αντίδρασης}}^\circ = c\Delta H^\circ(C) + d\Delta H^\circ(D) - a\Delta H^\circ(A) - b\Delta H^\circ(B)$$

Η μεταβολή της **πρότυπης ενθαλπίας μιας αντίδρασης**, ισούται με το αλγεβρικό άθροισμα των προτύπων ενθαλπιών των προϊόντων και των αντιδρώντων, οι οποίες πολλαπλασιάζονται με τους στοιχειομετρικούς συντελεστές τους.



## Ενθαλπίες φυσικών και χημικών μεταβολών σε πρότυπη κατάσταση

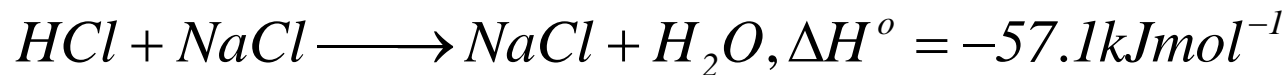
- Μερικές  $\Delta H$  έχουν ειδικά ονόματα και ιδιαίτερη σημασία, όπως οι ακόλουθες
- **Πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού ( $\Delta H^\circ$ )** μίας ένωσης ορίζεται, η μεταβολή της ενθαλπίας κατά το σχηματισμό 1 mol της ένωσης από τα συστατικά της στοιχεία, σε πρότυπη κατάσταση.



- Η  $\Delta H^\circ$  των στοιχείων στη σταθερότερη μορφή τους, συνήθως στους 25 °C (298 K) και σε 1 bar πίεση, θεωρείται μηδέν (0).
- **Πρότυπη ενθαλπία καύσης ( $\Delta H^\circ$ )**



- **Πρότυπη ενθαλπία εξουδετέρωσης ( $\Delta H^\circ$ )**





## Ενθαλπία

- $\Delta U = q - W$
- $q = \Delta U + W$  αύξηση του θερμικού περιεχομένου του συστήματος,
- όταν το μόνο παραγόμενο έργο είναι έργο μεταβολής όγκου (εκτονώσεως) ισχύει
- $q = \Delta U + p\Delta V$
- $q = \Delta U + p\Delta V = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1$
- $q = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H$





## Θερμοχημεία

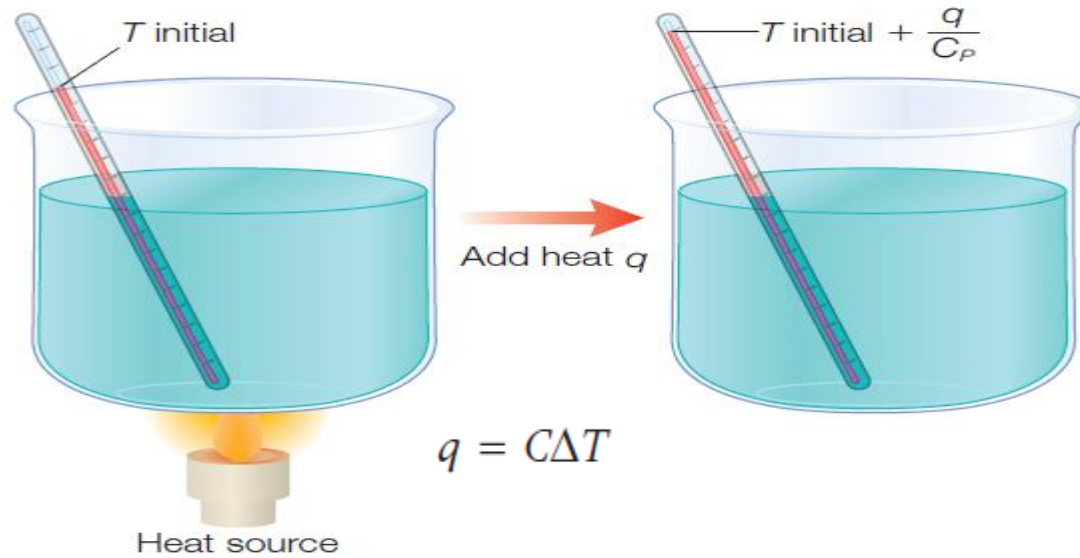
Μελέτη των μεταβολών της θερμότητας κατά την τέλεση μιας χημικής αντίδρασης

**Θερμοχωρητικότητα** ενός συστήματος είναι το ποσό της απορροφούμενης θερμότητας προς την αντίστοιχη αύξηση της θερμοκρασίας

$Q < 0$  **εξώθερμη**,  $\Delta H < 0$

$Q > 0$  **ενδόθερμη**,  $\Delta H > 0$

$$C = \frac{Q_1 - Q_2}{T_1 - T_2}$$





## Θερμοχημεία

**Γραμμομοριακή θερμότητα:** Ονομάζεται η ποσότητα θερμότητας που απαιτείται για την ανύψωση της θερμοκρασίας ενός mole της ουσίας κατά 1 °C.

Υπό **σταθερό όγκο ( $c_v$ )** ίση με το ρυθμό της μεταβολής της εσωτερικής ενέργειας

Υπό **σταθερή πίεση ( $c_p$ )** ίση με το ρυθμό της μεταβολής της ενθαλπίας

$$C_V = \frac{\Delta E}{\Delta T} \quad C_P = \frac{\Delta H}{\Delta T}$$

Για τα αέρια ισχύει

$$c_p = c_v + nR$$

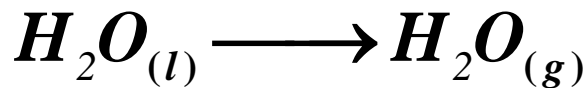
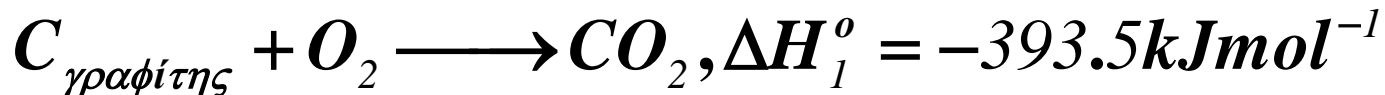
Για στερεά και υγρά ισχύει

$$c_p \sim c_v$$



## Νόμος (ή αρχή) Lavoisier - Laplace

- Το ποσό της θερμότητας που **εκλύεται** ή **απορροφάται** κατά την **σύνθεση 1 mol** μιας χημικής ένωσης από τα συστατικά της στοιχεία είναι **ίσο** με το ποσό θερμότητας που **απορροφάται** ή **εκλύεται** κατά την **διάσπαση 1 mol** της ίδιας χημικής ένωσης στα συστατικά της στοιχεία.
- Για παράδειγμα:

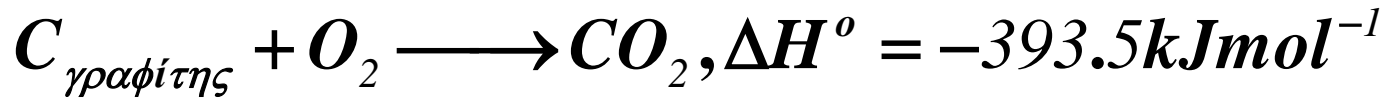




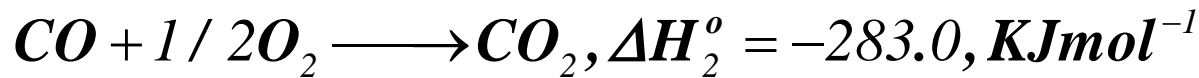
## Νόμος του Hess

- Η θερμότητα που απορροφάται ή εκλύεται κατά την τέλεση μιας χημικής αντίδρασης εξαρτάται μόνο από τα αρχικά αντιδραστήρια και τα τελικά προϊόντα, **είναι δε ανεξάρτητη από τα διάφορα στάδια που ενδεχομένως ακολουθεί η αντίδραση** (είναι ανεξάρτητα από το δρόμο που ακολουθεί η αντίδραση)

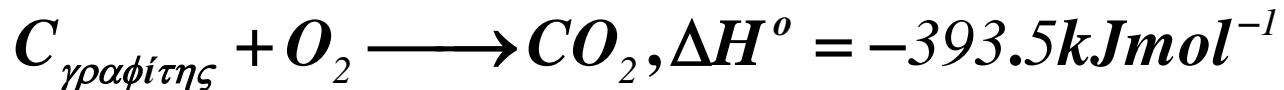
• Για παράδειγμα η αντίδραση:



Μπορεί να πραγματοποιηθεί σε δύο στάδια:



+ κατά μέλη :

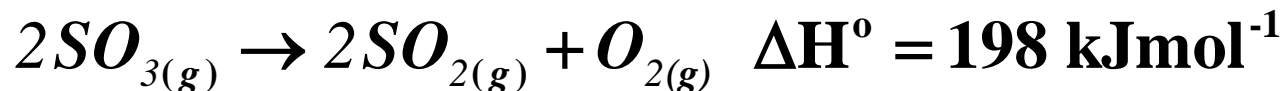
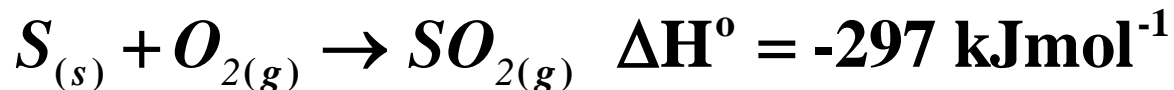


$$\text{Όπου: } \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = -110,5 - 283 = -393,5 \text{KJmol}^{-1}$$



## Νόμος του Hess

Από τα παρακάτω δεδομένα :

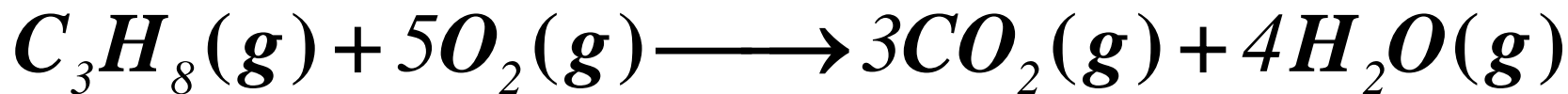


Υπολογίστε την μεταβολή της ενθαλπίας για την αντίδραση:



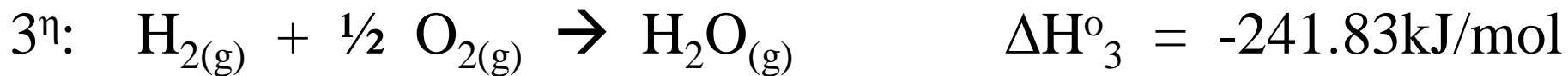
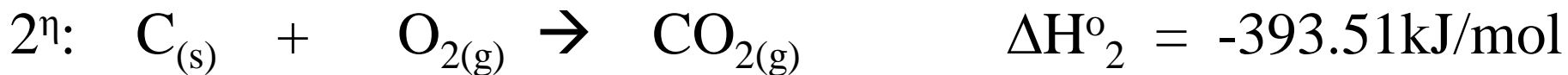
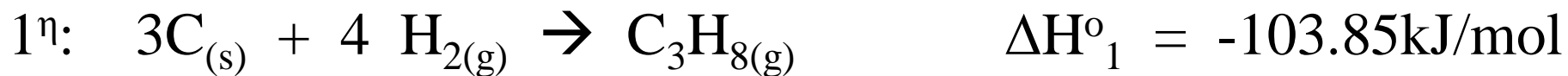


Να υπολογισθεί η μεταβολή της ενθαλπίας της παρακάτω αντίδρασης



$\Delta H^\circ = ?$

Δίνονται





## 2<sup>ο</sup> Θερμοδυναμικό αξίωμα

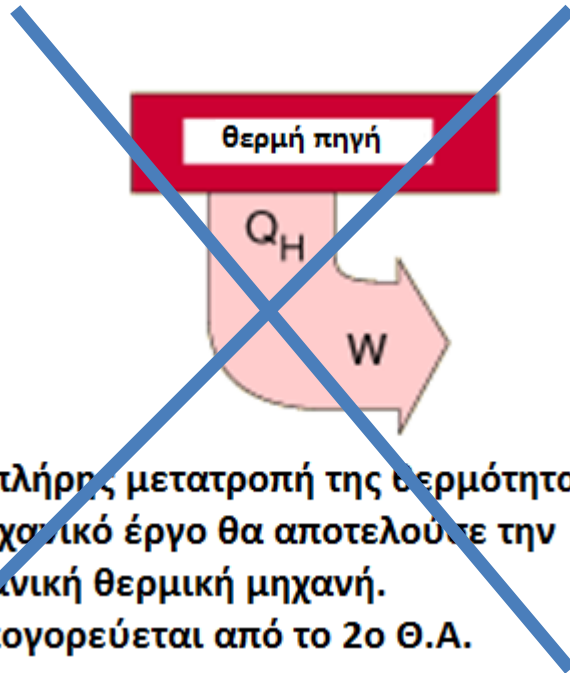
- **1<sup>ο</sup> Θερμοδυναμικό αξίωμα:** Ισοδυναμία της θερμότητας με τις άλλες μορφές ενέργειας (αφθαρσία της ενέργειας). Δίνει τη ποσοτική σχέση μεταξύ των μονάδων του μηχανικού έργου και της θερμότητας.
- **2<sup>ο</sup> Θερμοδυναμικό αξίωμα:** Δίνει τις συνθήκες υπό τις οποίες είναι δυνατή η μετατροπή της θερμικής ενέργειας σε μηχανικό έργο και θέτει τους απαραίτητους περιορισμούς. Επίσης καθορίζει και την κατεύθυνση προς την οποία λαμβάνουν χώρα τα φαινόμενα στη φύση.
- **Αρχή της υποβάθμισης της ενέργειας**  
Ενέργεια υψηλότερης ποιότητας μετατρέπεται σε ενέργεια χαμηλότερης ποιότητας.
- Όλες οι μορφές ενέργειας τείνουν αυθόρμητα να μετατραπούν σε θερμότητα, η οποία με τη σειρά της τείνει να μετατραπεί σε ενέργεια χαμηλότερης ποιότητας, δηλαδή σε θερμότητα χαμηλότερης θερμοκρασίας.



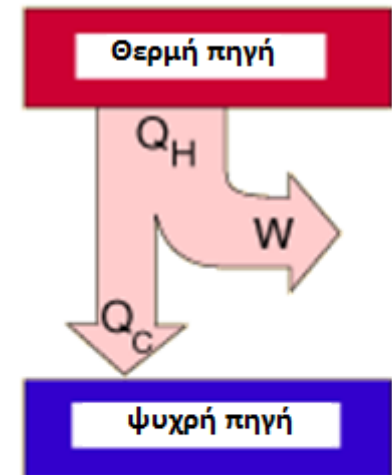


## 2<sup>ο</sup> Θερμοδυναμικό αξίωμα

Δεν μπορεί να κατασκευασθεί μηχανή η οποία να μετατρέπει τη θερμότητα εξ ολοκλήρου σε μηχανικό έργο. Για να μπορέσει μέρος της θερμότητας μιας πηγής να μετατραπεί σε μηχανικό έργο, πρέπει να συνδεθεί με μία εξ ίσου μεγάλη πηγή με μικρότερη θερμοκρασία.



Η πλήρης μετατροπή της θερμότητας σε μηχανικό έργο θα αποτελούσε την ιδανική θερμική μηχανή.  
Απογορεύεται από το 2ο Θ.Α.



Σε όλες τις θερμικές μηχανές μέρος της θερμότητας χάνεται στο περιβάλλον



## 2<sup>ο</sup> Θερμοδυναμικό αξίωμα

Είναι αδύνατον να μετατραπεί εξ ολοκλήρου η θερμότητα σε μηχανικό έργο. Μέρος μόνο αυτής, μιας θερμής πηγής που βρίσκεται σε επικοινωνία με μια ψυχρή πηγή, μπορεί να μετατραπεί σε μηχανικό έργο.

$$W = \eta q = \frac{T - T'}{T} q$$



Είναι αδύνατον να μετατραπεί εξ ολοκλήρου η θερμότητα σε μηχανικό έργο. Μέρος μόνο αυτής μιας θερμής πηγής που βρίσκεται σε **επικοινωνία με μια ψυχρή πηγή** μπορεί να μετατραπεί σε μηχανικό έργο.

Το 2<sup>ο</sup> θερμοδυναμικό αξίωμα **επιτρέπει την κατηγοροποίηση των διαφόρων μορφών ενέργειας**, καθώς και την αποδοχή της μονόπλευρης πορείας των αυθόρμητων φαινομένων στη φύση.

Π.χ. θερμότητα από υψηλή θερμοκρασία σε χαμηλότερη (αυθόρμητα), το αντίστροφο μόνο με κατανάλωση ενέργειας.

Ποσοτική ισοδυναμία των διαφόρων μορφών ενέργειας

Ποιοτική διαφοροποίηση.

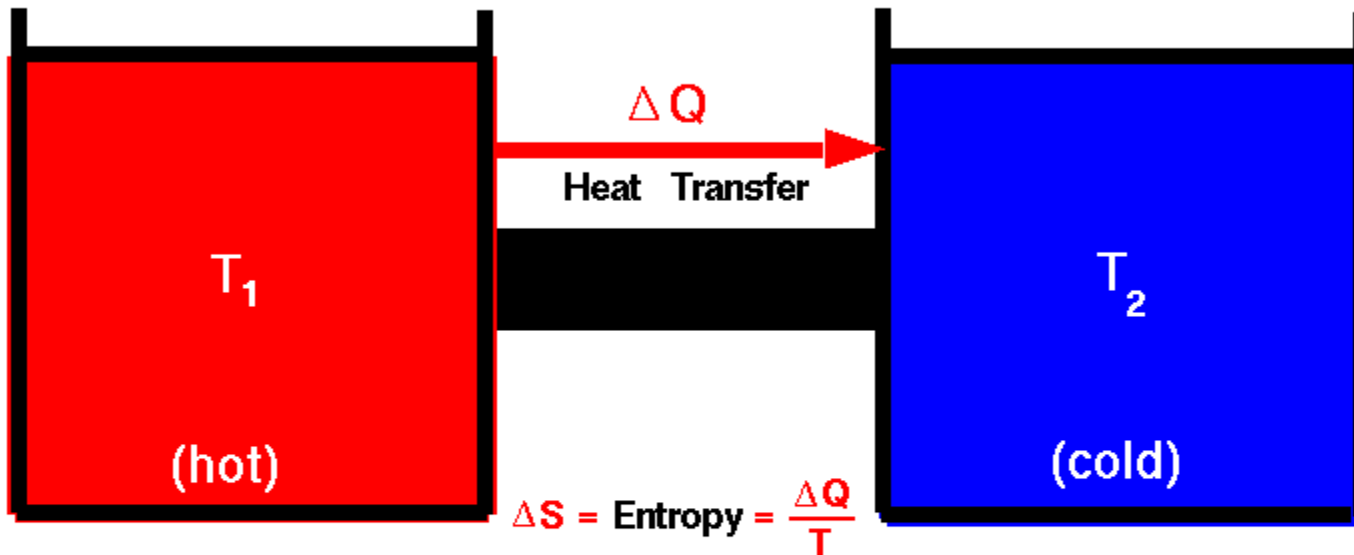
Πολυτιμότερη είναι η μηχανική ενέργεια, λιγότερο πολύτιμη η θερμική.

Λόγω τριβών, μέρος της πολύτιμης μετατρέπεται σε λιγότερο πολύτιμη.



# Second Law of Thermodynamics

Glenn  
Research  
Center



There exists a useful thermodynamic variable called entropy (S). A natural process that starts in one equilibrium state and ends in another will go in the direction that causes the entropy of the system plus the environment to increase for an irreversible process and to remain constant for a reversible process.

$$S_f = S_i \text{ (reversible)}$$

$$S_f > S_i \text{ (irreversible)}$$



### Εντροπία $S$ [ $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ]

Ο πρώτος νόμος της θερμοδυναμικής οδήγησε στην εισαγωγή της εσωτερικής ενέργειας  $U$ , η οποία είναι μια καταστατική συνάρτηση που μας βοηθά να εκτιμήσουμε κατά πόσο μια μεταβολή επιτρέπεται. Ενεργειακές μεταβολές είναι επιτρεπτές μόνον όταν η εσωτερική ενέργεια ενός απομονωμένου συστήματος είναι σταθερή. Ο δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής, **μας βοηθά να αναγνωρίσουμε την κατεύθυνση των αυθόρμητων μεταβολών**, και εκφράζεται μέσω μιας άλλης καταστατικής συνάρτησης, της εντροπίας, η οποία συμβολίζεται με  $S$ .

Η εντροπία ορίσθηκε από τον Clausius το 1865 μακροσκοπικά ως εξής:

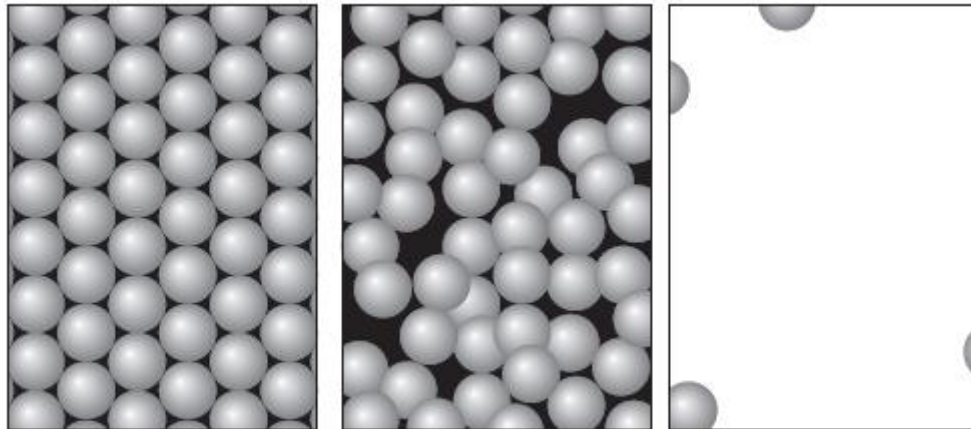
*Σε ισόθερμη αντιστρεπτή μεταβολή, σε θερμοκρασία  $T$ , κατά την οποία το σύστημα ανταλλάσει ποσό θερμότητας με το περιβάλλον, η μεταβολή της εντροπίας  $\Delta S$  ορίζεται ως το πηλίκο*

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$



## Εντροπία $S$ [ $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ]

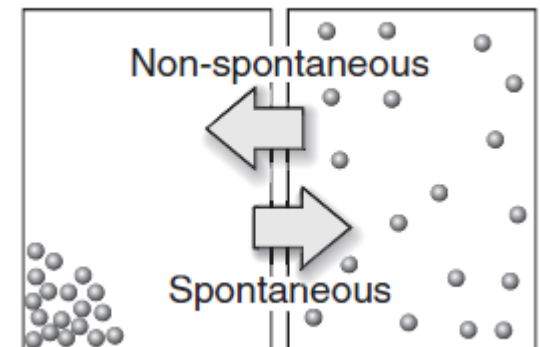
Η εντροπία αποτελεί **μέτρο της αταξίας** ενός συστήματος. Σε αντιστρεπές αντιδράσεις παραμένει σταθερή, ενώ σε μη αντιστρεπές (αυθόρμητες) αυξάνει. Όλα τα φαινόμενα στη φύση έχουν τη τάση αύξησης της εντροπίας.



(a)

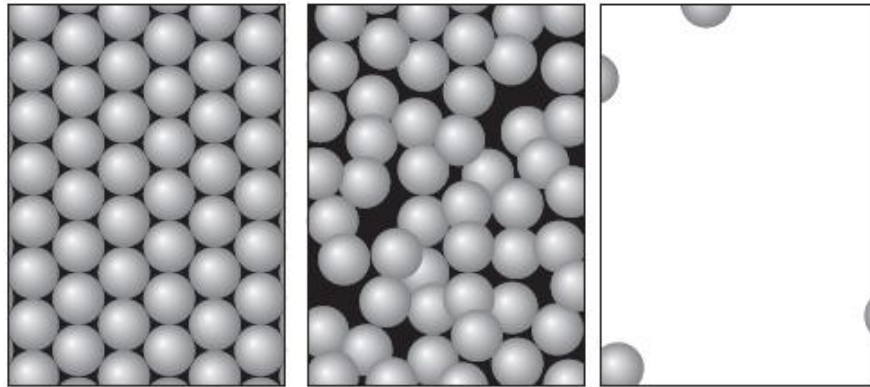
(b)

(c)





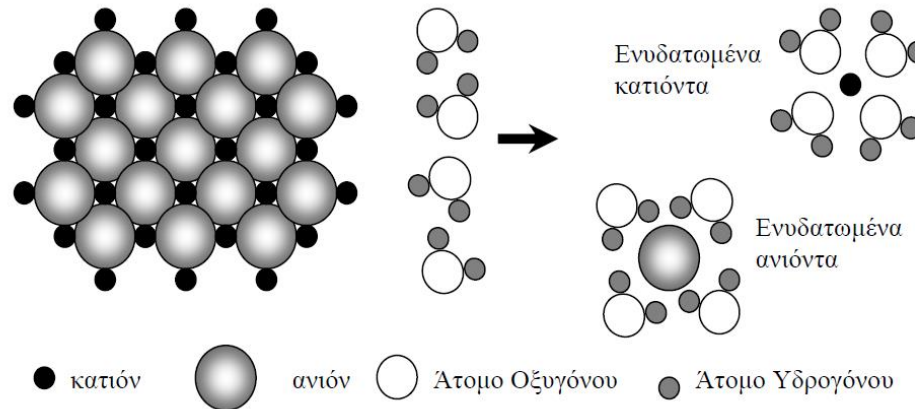
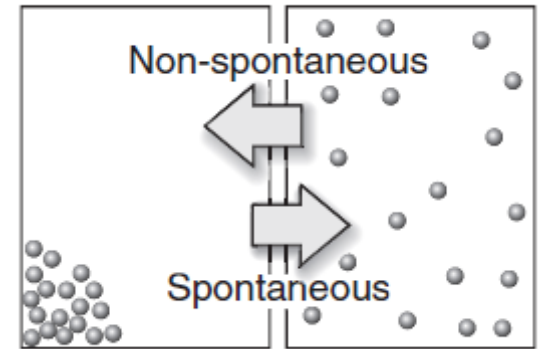
## καταστάσεις της ύλης



(a) στερεή

(b) υγρή

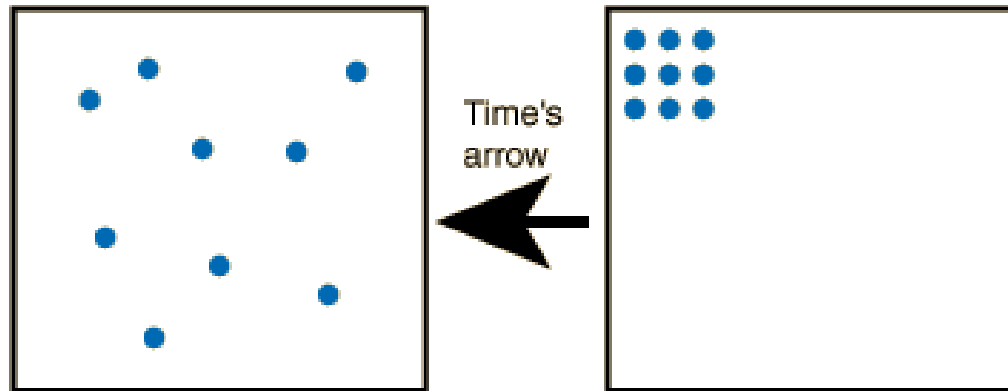
(c) αέρια



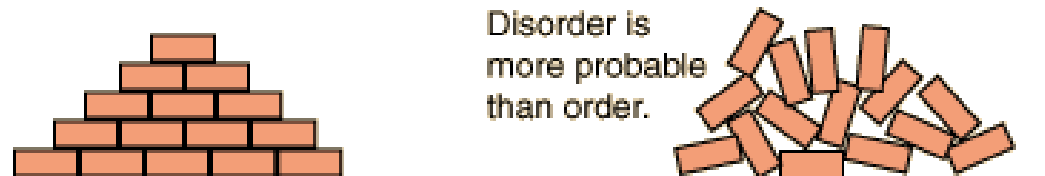
**Ηλεκτρολυτική διάσταση**  
**Αύξηση της αταξίας, αύξηση της εντροπίας**



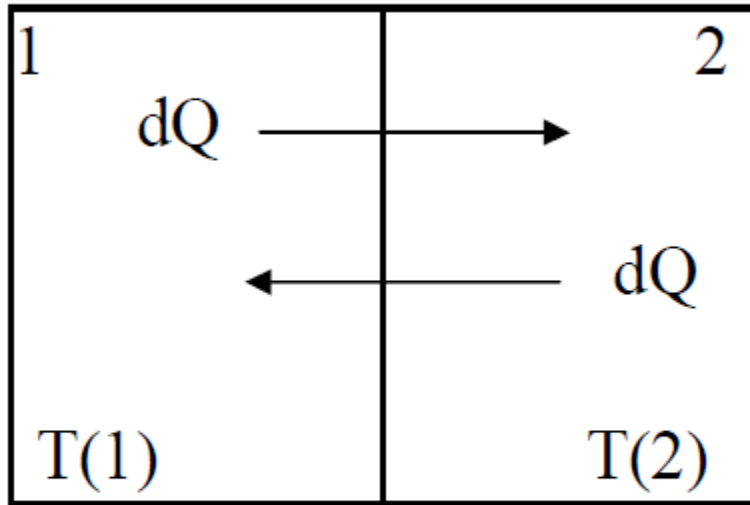
If the particles represent gas molecules at normal temperatures inside a closed container, which of the illustrated configurations came first?



If you tossed bricks off a truck, which kind of pile of bricks would you more likely produce?



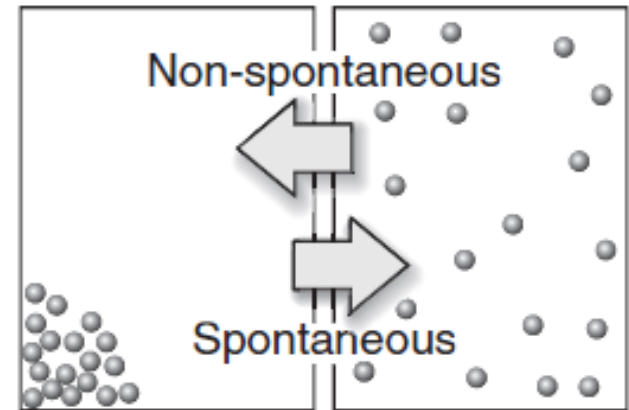




$$T(1) < T(2)$$

αδύνατον

δυνατόν





## Εντροπία

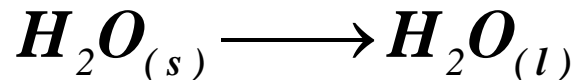
**Εξαέρωση υγρού:** Αύξηση της εντροπίας λόγω αύξησης της αταξίας

**Διάλυση μιας ουσίας** συνοδεύεται με αύξηση της εντροπίας, ενώ η κρυστάλλωση ή η καθίζηση οδηγεί σε μείωση της εντροπίας.

**Κατά την τέλεση μιας αντίδρασης** η μεταβολή του αριθμού των διακριτών μονάδων επιφέρει μεταβολή της εντροπίας



Μεταβολή της εντροπίας κατά την τήξη 1 mol πάγου προς 1 mol νερού, σύμφωνα με την αντίδραση



$$\text{είναι } \Delta S = S_{\text{νερού}} - S_{\text{πάγου}} = (63 - 41) \text{ JK}^{-1} = 22 \text{ JK}^{-1}$$

Δομές με μεγαλύτερη αταξία (π.χ. νερό) έχουν και μεγαλύτερη εντροπία, από τις αντίστοιχες με μικρότερη αταξία (π.χ. πάγος).



## Εντροπία

Ένας άλλος τρόπος ορισμού της εντροπίας δόθηκε με τη βοήθεια της στατιστικής θερμοδυναμικής από τον Boltzman, ο οποίος όρισε την εντροπία στηριζόμενος στην σύνδεση της εντροπίας με την κατανομή των μορίων σε ενεργειακά επίπεδα σύμφωνα με την σχέση

$$S = k \ln W$$

αποτελεί το στατιστικό ορισμό της εντροπίας.

Η εξίσωση είναι γνωστή ως **τύπος του Boltzman** και η εντροπία ονομάζεται **στατιστική εντροπία**. Όπου  $k=1.38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ , σταθερά Boltzman και  $W$  ο αριθμός των μικροκαταστάσεων, δηλαδή των τρόπων με τους οποίους τα μόρια ενός συστήματος μπορούν να διαταχθούν διατηρώντας την ολική ενέργεια σταθερή.

**Δηλαδή ο πρώτος νόμος χρησιμοποιεί την εσωτερική ενέργεια για να αναγνωρίσει τις επιτρεπτές ενεργειακές μεταβολές, ενώ ο δεύτερος νόμος χρησιμοποιεί την εντροπία για να αναγνωρίσει, μεταξύ των επιτρεπτών, τις αυθόρμητες μεταβολές.**



$$W = \eta q = \frac{T - T'}{T} q = \frac{\Delta T}{T} q = \frac{q}{T} \Delta T$$

$$\Delta S = \frac{q}{T}$$

Για ορισμένη διαφορά θερμοκρασίας ( $\Delta T$ ) το έργο που παράγεται είναι αντιστρόφως ανάλογο της θερμοκρασίας της θερμής πηγής.

Για ορισμένη διαφορά θερμοκρασίας το πηλίκο  $q/T$  παρέχει το μέτρο του έργου που παράγεται (ανηγμένη θερμότητα).

## 2<sup>ο</sup> Θερμοδυναμικό αξίωμα

Όλες οι μορφές ενέργειας τείνουν αυθόρμητα να μετατραπούν σε θερμότητα, που είναι η ευτελέστερη μορφή ενέργειας και η θερμότητα με τη σειρά της σε θερμότητα με χαμηλότερη θερμοκρασία, δηλαδή σε χαμηλότερης ποιότητας ενέργεια.

Η διατύπωση αυτή είναι γνωστή ως **Αρχή της Υποβάθμισης της Ενέργειας**.

Ενέργεια υψηλότερης ποιότητας μετατρέπεται αυθόρμητα σε ενέργεια χαμηλότερης ποιότητας.



## 2<sup>ο</sup> Θερμοδυναμικό αξίωμα

Σε ένα απομονωμένο ή κλειστό σύστημα σε κάθε αντιστρεπτή μεταβολή η εντροπία παραμένει σταθερή ( $\Delta S=0$ ), ενώ σε κάθε μη αντιστρεπτή μεταβολή η εντροπία του συστήματος αυξάνεται ( $\Delta S>0$ )

(R. Clausius)

Η ενέργεια του σύμπαντος είναι σταθερή.

Η εντροπία του σύμπαντος τείνει σε ένα μέγιστο

(Άλλη διατύπωση του 2<sup>ου</sup> θερμοδυναμικού αξιώματος)



## 3<sup>ο</sup> Θερμοδυναμικό αξίωμα

Η εντροπία των στερεών σωμάτων στη θερμοκρασία του απόλυτου μηδενός ( $T=0\text{ K}$ ) είναι μηδέν



- Τα ζωντανά κύτταρα πρέπει να επιτελούν έργο (βιολογικό) για να επιβιώνουν, να αυξάνουν και να αναπαράγονται. Η τιθάσευση της ενέργειας και η διοχέτευσή της για παραγωγή βιολογικού έργου είναι θεμελιώδης ιδιότητα όλων των ζώντων οργανισμών, η οποία αποκτήθηκε σε πρώιμα σταδια της κυτταρικής εξέλιξης.
- Η **τάξη** που παράγεται μέσα στα κύτταρα καθώς αυξάνουν και διαιρούνται αντισταθμίζεται από την **αταξία** που δημιουργούν στο περιβάλλον κατά την αύξηση και διαίρεσή τους.
- Οι ζωντανοί μηχανισμοί διατηρούν την εσωτερική τάξη τους προσλαμβάνοντας ελεύθερη ενέργεια από το περιβάλλον υπό μορφή θρεπτικών συστατικών ή φωτός και επιστρέφουν στο περιβάλλον μία ίση ποσότητα ενέργειας υπό μορφή **θερμότητας** και **εντροπίας**.
- Οι ζωντανοί οργανισμοί βρίσκονται σε σταθερή δυναμική κατάσταση και **δεν** **έρχονται ποτέ σε ισορροπία με το περιβάλλον τους.**





- Τα κύτταρα είναι ισόθερμα συστήματα, δηλαδή λειτουργούν υπό σταθερή θερμοκρασία. Η ροή της θερμότητας δεν αποτελεί πηγή ενέργειας, διότι για να επιτελέσει έργο χρειάζεται μια άλλη πηγή με χαμηλότερη θερμοκρασία. Η ενέργεια την οποία τα κύτταρα μπορούν και πρέπει να χρησιμοποιούν είναι η **ελεύθερη ενέργεια κατά Gibbs ( $\Delta G$ )**. Τα ετερότροφα κύτταρα αποκτούν ελεύθερη ενέργεια από τα μόρια των τροφών, ενώ τα φωτοσυνθετικά από την απορροφούμενη ηλιακή ενέργεια. Και τα δύο είδη κυττάρων μετασχηματίζουν αυτή την ελεύθερη ενέργεια σε ATP και άλλες ενώσεις πλούσιες σε ενέργεια, ικανές να παρέχουν ενέργεια για βιολογικό έργο υπό σταθερή θερμοκρασία



## Ελεύθερη ενέργεια ή ενέργεια Gibbs, $\Delta G$ [ $\text{J mol}^{-1}$ ]

$$G = H - TS$$

- Εκφράζει την ποσότητα της ενέργειας που μπορεί να διατεθεί για την εκτέλεση έργου κατά τη διάρκεια μιας χημικής αντίδρασης ή διεργασίας, σε σταθερή πίεση και θερμοκρασία.
- Καταστατικό μέγεθος και εκτατική ιδιότητα.
- Δίνει επίσης και την κατεύθυνση προς την οποία λαμβάνει χώρα μια αντίδραση.
- Μονάδες Joule ή
- Γραμμομοριακή ελεύθερη ενέργεια, εντατική ιδιότητα, με μονάδες  $\text{J mol}^{-1}$



## Ελεύθερη ενέργεια ή ενέργεια Gibbs, $\Delta G$ [ $\text{J mol}^{-1}$ ]

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

Η εξίσωση αποτελεί τη σπουδαιότερη σχέση της χημικής θερμοδυναμικής και μας πληροφορεί ότι η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας  $\Delta G$  εξαρτάται από τη μεταβολή της ενθαλπίας και της εντροπίας του συστήματος και παριστάνει το μέγιστο ποσό ενέργειας, άλλου εκτός από το έργο μεταβολής του όγκου του συστήματος, που είναι διαθέσιμο για την παραγωγή έργου. Η  $\Delta G$  όπως φαίνεται από την εξίσωση αποτελείται από έναν ενεργειακό ( $\Delta H$ ) και έναν εντροπικό ( $\Delta S$ ) όρο και σε σταθερή πίεση και θερμοκρασία **υπάρχει ένα ισοζύγιο μεταξύ της τάσης του συστήματος να μεγιστοποιήσει την εντροπία του και να ελαχιστοποιήσει της ενέργειά του, στη συγκεκριμένη περίπτωση την ενθαλπία του.**

Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας  $\Delta G$  ενός συστήματος (π.χ. χημικής αντίδρασης) αποτελεί **άριστο κριτήριο προσδιορισμού της αυθόρμητης ή μη πορείας μιας διεργασίας, καθώς και της θέσης ισορροπίας της.**

Σύμφωνα με τα προαναφερθέντα

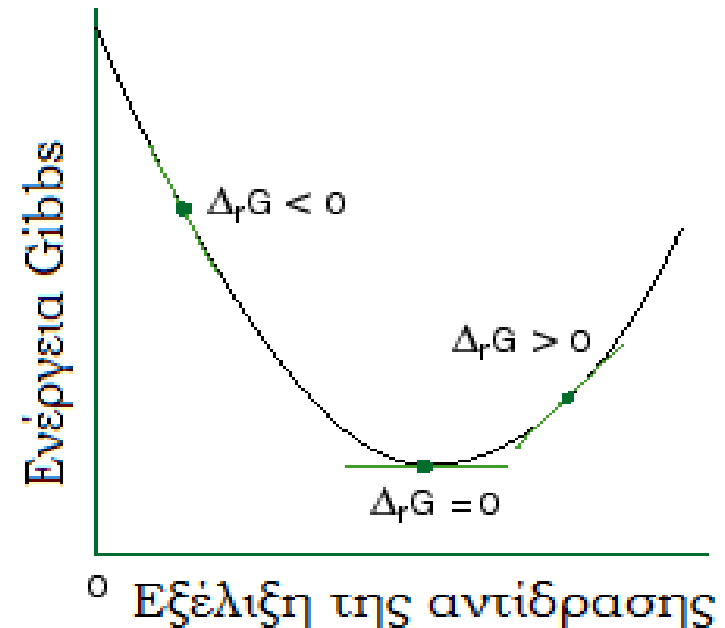
**Η αυθόρμητη κατεύθυνση οποιασδήποτε διεργασίας είναι εκείνη που ελαχιστοποιεί την ελεύθερη ενέργεια  $\Delta G$  του συστήματος.**



## Ελεύθερη ενέργεια $\Delta G$ μιας αντίδρασης

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

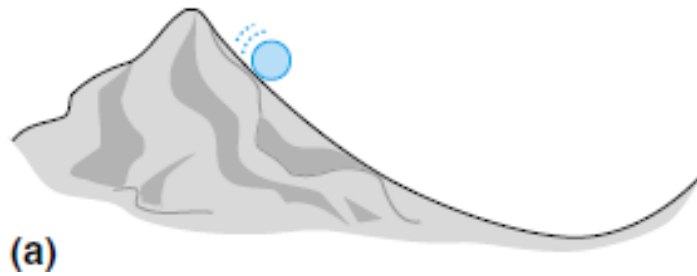
- $\Delta G < 0$  αυθόρμητη αντίδραση (εξώεργη)
- $\Delta G = 0$  αντίδραση σε ισορροπία
- $\Delta G > 0$  η αντίδραση δεν μπορεί να λάβει χώρα αυθόρμητα (ενδόεργη, η αρχική κατάσταση είναι πιο σταθερή)



Το  $\Delta G$ , κατά τη διάρκεια μιας αντίδρασης μεταβάλλεται συνεχώς και μηδενίζεται, όταν το σύστημα φτάσει στην κατάσταση (θέση) ισορροπίας του. Όσο μεγαλύτερη και αρνητικότερη είναι η διαφορά μεταξύ της κατάστασης αφετηρίας και της κατάστασης ισορροπίας, τόσο μεγαλύτερη είναι και η χημική συγγένεια των ουσιών που αντιδρούν.



## ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ





## Πρότυπες γραμμομοριακές ενέργειες Gibbs

Η τιμή της ελεύθερης ενέργειας  $G$  μιας ουσίας στην κανονική της κατάσταση (υπό πίεση 1 bar) συμβολίζεται με το  $G^\circ$ . Ο ορισμός δεν περιλαμβάνει τη θερμοκρασία, άρα μπορούμε να έχουμε πρότυπες καταστάσεις σε διάφορες θερμοκρασίες, όταν η πίεση είναι 1 bar.

Στην περίπτωση μιας αντίδρασης, οι πρότυπες γραμμομοριακές ενθαλπίες και εντροπίες μπορούν να συνδυαστούν και να δώσουν την πρότυπη γραμμομοριακή ενέργεια Gibbs της αντίδρασης  $\Delta G^\circ$ .

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

$$\Delta G^\circ(\text{αντίδρασης}) = G^\circ(\text{προϊόντων}) - G^\circ(\text{αντιδρώντων})$$

Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας,  $\Delta G$ , θα πρέπει να υπολογίζεται για τις συνθήκες στις οποίες λαμβάνει χώρα η αντίδραση. Αν τα αντιδρώντα είναι σε πρότυπες συνθήκες και δίνουν προϊόντα σε πρότυπες συνθήκες, η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας που πρέπει να κοιτάξουμε είναι η  $\Delta G^\circ$ . Ο υπολογισμός αυτός είναι απλός. Για συνθήκες όμως διαφορετικές από τις πρότυπες, θα πρέπει να βρούμε την κατάλληλη τιμή της  $\Delta G$ .



Η τάση ή αλλιώς η ολίσθηση των διαφόρων φαινομένων στη φύση προς μία κατάσταση ισορροπίας καθορίζεται από τους εξής δύο παράγοντες

✚ Τάση προς την απόκτηση της ελάχιστης ενέργειας και

✚ Τάση προς τη μέγιστη εντροπία

