☎ 6932 946778
www.pmoiras.weebly.com

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ
ΘΕΩΡΙΑ & ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Περιεχόμενα

1. Θερμοδυναμική - Ορισμοί

Η θερμοδυναμική μελετάει τις ιδιότητες ενός αερίου (και γενικά ενός υλικού σώματος) με τη βοήθεια των μακροσκοπικών παραμέτρων (π.χ. P,V,T), χωρίς να εισέρχεται στους μικροσκοπικούς μηχανισμούς των φαινόμενων.

Θερμοδυναμικό σύστημα

Θερμοδυναμικό σύστημα είναι ένα μακροσκοπικό σύστημα μπορεί να αλληλεπιδράει και να ανταλλάσσει ενέργεια με το περιβάλλον του, είτε ερχόμενο σε θερμική επαφή με αυτό (διάδοση θερμότητας) είτε μέσω μηχανικού έργου.

Κατάσταση Θερμοδυναμικής Ισορροπίας

Ένα σύστημα βρίσκεται σε θερμοδυναμική Ισορροπία όταν βρίσκεται σε:

Μηχανική Ισορροπία
Δηλαδή δεν ασκούνται σε αυτό βαθμίδες πίεσης. ή βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας με τις εξωτερικές δυνάμεις.

Χημική Ισορροπία
Δηλαδή δεν υπάρχει διάχυση αλλά ούτε πραγματοποιούνται χημικές αντιδράσεις

Θερμική Ισορροπία
Η θερμοκρασία στο εσωτερικό του είναι παντού ίδια και αν δεν είναι απομονωμένο ίση με το περιβάλλον του.

Παρατήρηση

Όταν ένα θερμοδυναμικό σώμα δεν δέχεται επιδράσεις από το περιβάλλον, θα βρίσκεται πάντα σε κατάσταση θερμοδυναμικής Ισορροπίας.

Θερμοδυναμικά ή Καταστατικά Μεγέθη

Είναι οι παράμετροι που μπορούν να περιγράψουν απόλυτα μία θερμοδυναμική κατάσταση ισορροπίας και οι οποίες μπορούν να μετρηθούν πειραματικά (μακροσκοπικά). Τέτοιες μεταβλητές είναι η πίεση P, ο όγκος V, η θερμοκρασία T.

Εκτατικά Μεγέθη

Είναι αυτά που είναι ανάλογα με το μέγεθος του συστήματος (π.χ. μάζα, όγκος).

Εντατικά Μεγέθη

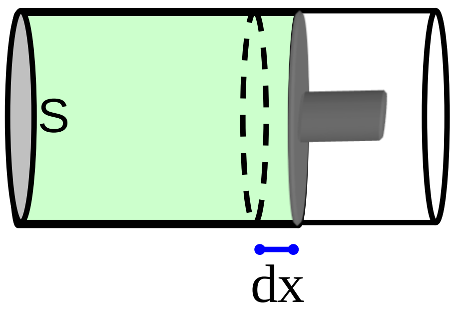
Είναι αυτά που είναι ανεξάρτητα από το μέγεθος του συστήματος (π.χ. πίεση ή θερμοκρασία).

Ένα εκτατικό μέγεθος μπορεί να γίνει εκτατικό αν διαιρεθεί με τον όγκο του συστήματος.

Το πηλίκο δύο εντατικών μεγεθών είναι επίσης εντατικό μέγεθος.

2. Έργο

$$dV = Sdx$$



Το έργο που παράγεται (απειροστή ποσότητα) από τη δύναμη που ασκείται στο έμβολο είναι:

$$\delta W = Fdx = PSdx = PdV$$

Όταν το αέριο αυξάνει τον όγκο του (εκτονώνεται), δηλαδή το έργο παράγεται από το σύστημα, θα το θεωρούμε **θετικό**

$$V \uparrow \Rightarrow \ dV > 0 \Rightarrow \delta W > 0$$

Όταν ο όγκος του αερίου ελαττώνεται (συμπιέζεται), δηλαδή προσφέρεται έργο στο σύστημα, θα το θεωρούμε **αρνητικό**

$$V \downarrow \Rightarrow \ dV < 0 \Rightarrow \delta W < 0$$

Παρατήρηση

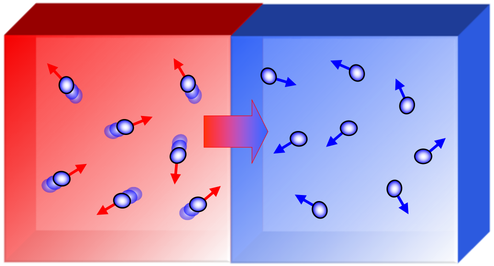
Το έργο δεν χαρακτηρίζει την κατάσταση ενός συστήματος απλά προφέρεται στο σύστημα η αφαιρείται από αυτό (ΔΕΝ είναι καταστατικό μέγεθος). Το σύμβολο που επιλέξαμε δ για το έργο σημαίνει απειροστή ποσότητα και όχι μεταβολή.

3. Θερμότητα

Θερμότητα είναι η μεταδιδόμενη ενέργεια από ένα θερμό σε ένα ψυχρό σώμα.

Ουσιαστικά είναι ανταλλασσόμενη ενέργεια ενός συστήματος με το περιβάλλον του, απλά και μόνο επειδή υπάρχει διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ τους.

Μία απειροστά μικρή ποσότητα μεταδιδόμενης θερμότητας δQ θα είναι **θετική** δQ > 0 όταν προσφέρεται στο σύστημα ενέργεια και **αρνητική** δQ όταν αφαιρείται.



Παρατήρηση

Η Θερμότητα δεν χαρακτηρίζει την κατάσταση ενός συστήματος απλά προφέρεται στο σύστημα η αφαιρείται από αυτό. (ΔΕΝ είναι καταστατικό μέγεθος).

4. Εσωτερική ενέργεια

Εσωτερική ενέργεια είναι το σύνολο των ενεργειών που έχουν τα συστατικά ενός υλικού σώματος λόγω της χαοτικής κίνησης τους (κινητική ενέργεια (δεν περιλαμβάνεται η κινητική ενέργεια του κέντρου μάζας)) και λόγω της θέσης τους (δυναμική ενέργεια λόγω της μεταξύ τους αλληλεπίδρασης).

Για τα Ιδανικό αέριο θα υπάρχει μόνο η κινητική ενέργεια.

Μια απειροστή μεταβολή της εσωτερικής εσωτερικής ενέργειας dU θα είναι θετική όταν αυξάνεται $dU > 0$ και αρνητική όταν ελαττώνεται $dU < 0$.

5. Ο Πρώτος Θερμοδυναμικός Νόμος

Η θερμότητα που προσφέρεται ή αφαιρείται στο σε ένα θερμοδυναμικό σύστημα (δQ) οδηγεί τόσο στην μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας (dU) όσο στην εκτέλεση κάποιου έργου.

$$\delta Q = dU + \delta W$$

Παρατήρηση

1. Ο $1^{ος}$ Θερμοδυναμικός Νόμος ουσιαστικά είναι η Αρχή Διατήρησης Ενέργειας
2. Ο $1^{ος}$ Θερμοδυναμικός Νόμος δεν μπορεί να προβλέψει την κατεύθυνση μίας διαδικασίας (αυτό γίνεται από τον $2^{ο}$ Θερμοδυναμικό Νόμο).

6. Αντιστρεπτή μεταβολή

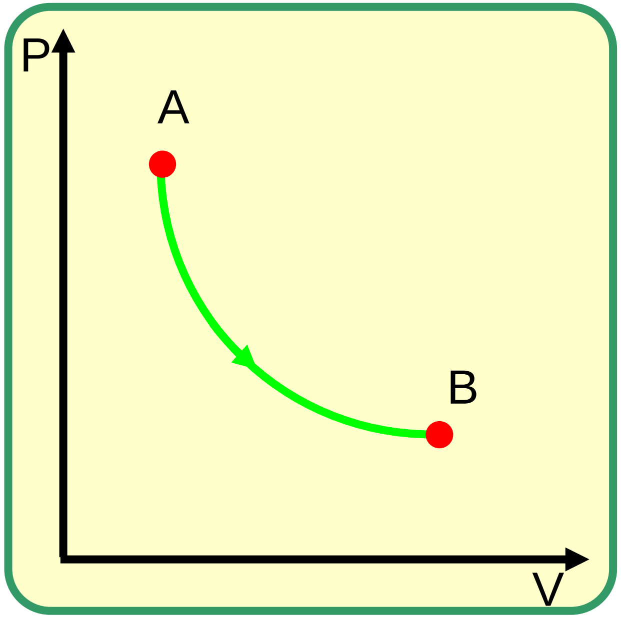
Αντιστρεπτή μεταβολή ονομάζουμε μία μεταβολή κατά την οποία ένα **Θ**ερμοδυναμικό **Σ**ύστημα διέρχεται από διαδοχικές καταστάσεις θερμοδυναμικής ισορροπίας και είναι δυνατή η πραγματοποίηση της κατά την αντίστροφη φορά, έτσι ώστε και το σύστημα και το περιβάλλον να βρεθούν στην αρχική κατάσταση.

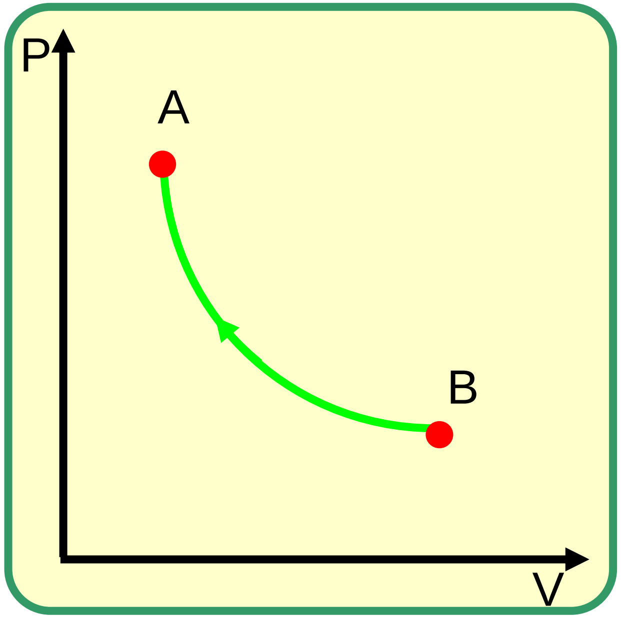
Παρατηρήσεις

✓ Η μεταβολή πρέπει να διέρχεται από διαδοχικές καταστάσεις.

✓ Θεωρούμε ότι δεν υπάρχουν τριβές.

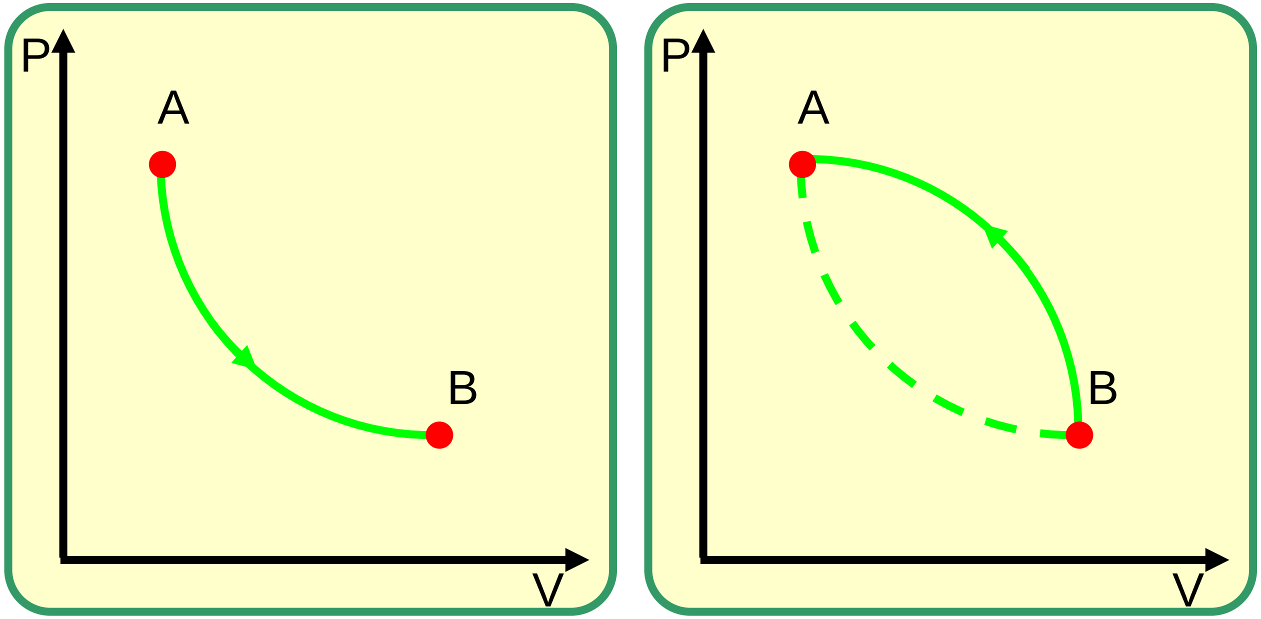
✓ Κατά τη διάρκεια της μεταβολής η οποιαδήποτε ροή θερμότητας να οφείλεται σε απειροστή διαφορά θερμότητας.





7. Μη αντιστρεπτή μεταβολή

Μη αντιστρεπτή μεταβολή ονομάζεται μια διαδικασία όταν η επιστροφή από την τελική κατάσταση στην αρχική, μέσω των ίδιων ενδιάμεσων καταστάσεων είναι αδύνατη.



8. Θερμοχωρητικότητα

Η **θερμοχωρητικότητα** είναι το πηλίκο της ενέργεια που πρέπει να προσφέρουμε σε ένα σώμα ώστε να αυξηθεί η θερμοκρασία κατά dT προς τη μεταβολή αυτή, dT

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \Rightarrow \delta Q = CdT$$

Παρατηρήσεις

• Η θερμοχωρητικότητα εξαρτάται από την μάζα του σώματος.

•Η θερμοχωρητικότητα που αναφέρεται στην μονάδα της μάζας του υλικού ονομάζεται ειδική θερμοχωρητικότητα.

•Η θερμοχωρητικότητα που αναφέρεται σε ένα mole υλικού ονομάζεται γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα.

•Στο εξής όταν θα αναφερόμαστε σε θερμοχωρητικότητα θα εννοούμε τη γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα, δηλαδή για 1 mole.

Θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο C_V

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

Διότι από τον πρώτο θερμοδυναμικό Νόμο έχουμε:

$$\delta Q = dU + \delta W$$

$$= dU + PdV \quad \text{(V = σταθερό)}$$

$$= dU$$

Θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση C_p

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

Διότι από τον πρώτο θερμοδυναμικό Νόμο έχουμε:

$$\delta Q = dU + \delta W$$

$$= dU + PdV \quad \text{(P = σταθερή)}$$

$$= d(U + PV)_P \quad \text{(Ορίζουμε ενθαλπία H = U + PV)}$$

☎ 6932 946778
www.pmoiras.weebly.com

Άσκηση 1

Αρχίζοντας από τον πρώτο θερμοδυναμικό Νόμο και τον ορισμό των C_P, C_V να δείξετε ότι:

$$C_P = C_V + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Αν η εσωτερική ενέργεια εξαρτάται από τις ανεξάρτητες μεταβλητές V και T δηλαδή U = U(V,T) το ολικό διαφορικό της θα είναι :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{dV}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{dT}\right)_V dT \qquad (1)$$

Παρατήρηση $\left(\frac{\partial U}{dV}\right)_T \neq \left(\frac{\partial U}{dT}\right)_V$

Από τον πρώτο θερμοδυναμικό Νόμο έχουμε:

$$\delta Q = dU + \delta W$$

$$= dU + PdV \qquad (2)$$

☎ 6932 946778
www.pmoiras.weebly.com

Άρα η θερμοχωρητικότητα θα είναι

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \overset{\delta Q = dU + PdV \; (2)}{=} \frac{dU + PdV}{dT} = \frac{dU}{dT} + P\frac{dV}{dT} =$$

$$\overset{(1)}{=} \left(\frac{\partial U}{dV}\right)_T \frac{dV}{dT} + \left(\frac{dU}{dT}\right)_V \frac{dT}{dT} + P\frac{dV}{dT} =$$

$$= \left(\frac{\partial U}{dT}\right)_V + \left[P + \left(\frac{dU}{dV}\right)_T\right]\frac{dV}{dT}$$

$$\boxed{C = \left(\frac{\partial U}{dT}\right)_V + \left[P + \left(\frac{dU}{dV}\right)_T\right]\frac{dV}{dT}} \quad (3)$$

Όμως $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ και όταν η P είναι σταθερή η (3) γίνεται

$$\boxed{C_P = C_V + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}$$

☎ 6932 946778
www.pmoiras.weebly.com

Άσκηση 2

Να βρείτε τη σχέση που συνδέει τα C_P, C_V για:
α) Ιδανικό αέριο PV = RT (ν = 1mole)
β) Αέριο Van der Walls όπου η καταστατική του εξίσωση είναι:

$$\left(P+\frac{\alpha}{V^2}\right)(V-b)=RT \text{ ενώ ισχύει: } P+\left[\frac{\partial U}{\partial V}\right]_T=T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

γ) Τι συμβαίνει όταν $V\to\infty$ για την περίπτωση;

Ισχύει

$$C_P=C_V+\left[P+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

α) Από την καταστατική εξίσωση του ιδανικού αερίου για ν = 1 mole έχουμε:

$$PV=RT\Rightarrow V=\frac{RT}{P}\Rightarrow\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P=\frac{R}{P} \qquad (1)$$

Στο ιδανικό αέριο η εσωτερική ενέργεια είναι ουσιαστικά η μέση κινητική ενέργεια των μορίων αφού έχουμε θεωρήσει ότι δεν υπάρχει δυναμικό αλληλεπίδρασης και έτσι U = U(T) και συνεπώς

$$\frac{\partial U}{\partial V}=0$$

☎ 6932 946778
www.pmoiras.weebly.com

Άρα $C_P = C_V + [P+0]\frac{R}{P} \Rightarrow C_P = C_V + R$

β) αφού $P + \left[\frac{\partial U}{\partial V}\right]_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ θα έχουμε $C_P = C_V + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

όμως $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}$ $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{\frac{RT}{V-b} - \frac{2\alpha(V-b)}{V^3}}$

Και τελικά μετά από απλές πράξεις καταλήγουμε: $C_P = C_V + \frac{R}{1 - \frac{2\alpha\left(1-\frac{b}{V}\right)^2}{VRT}}$

Όταν $V \to \infty \Rightarrow C_P = C_V + R$

Δηλαδή όταν ο όγκος είναι πολύ μεγάλος η σχέση συμπίπτει με αυτή του ιδανικού αερίου.

9. Η θερμοχωρητικότητα ιδανικού αερίου

Η εσωτερική ενέργεια 1 mole ($kN_A = R$) αερίου από το θεώρημα της ισοκατανομής της ενέργειας θα είναι:

$$U = \frac{i}{2} N_A kT = \frac{i}{2} RT$$

Όπου i οι βαθμοί ελευθερίας.

i = 3	Στην περίπτωση που έχουμε μονοατομικό μόριο (δηλαδή έχουμε 3 βαθμούς ελευθερίας λόγω μεταφορικής κίνησης) είτε διατομικό μόριο σε χαμηλές θερμοκρασίες.	$U = \frac{3}{2} RT$
i = 5	Στην περίπτωση που έχουμε διατομικό μόριο σε θερμοκρασία που αποτελείται από σημειακά άτομα, ενώ οι αποστάσεις τους είναι σταθερές (δηλαδή έχουμε 3 βαθμούς ελευθερίας λόγω μεταφορικής κίνησης και 2 περιστροφικούς) θερμοκρασία σωματίου.	$U = \frac{5}{2} RT$
i = 7	Σε αυτή την περίπτωση τα άτομα μπορούν να ταλαντώνονται και συνεπώς έχουμε ακόμα 2 ταλαντωτικούς βαθμούς ελευθερίας (αυτό συμβαίνει σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες)	$U = \frac{7}{2} RT$

☎ 6932 946778
www.pmoiras.weebly.com

Σε κάθε περίπτωση επειδή $$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

θα έχουμε $$C_V = \frac{i}{2}R$$

ενώ από τη σχέση $$C_P = C_V + R$$

θα έχουμε $$C_P = \frac{i+2}{2}R$$

ενώ ορίζουμε λόγω Poisson ίσο με $$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{i+2}{i}$$

Για μονοατομικό ιδανικό αέριο

$$C_p = \frac{3}{2}R \quad C_V = \frac{5}{2}R \quad \gamma = \frac{5}{3}$$

☎ 6932 946778
www.pmoiras.weebly.com

Άσκηση 3

Να υπολογιστεί η εσωτερική ενέργεια αραιού αερίου H_e που βρίσκεται σε δοχείο με όγκο V = 1L και P = 9,8 10^4 Pa.

Το αέριο είναι μονοατομικό και εφόσον είναι αραιό μπορούμε να θεωρήσουμε ότι είναι ιδανικό.

Αν έχουμε N μόρια He τότε η εσωτερική ενέργεια θα είναι:

$$U = N\frac{3}{2}kT \overset{PV=NkT}{=} \frac{PV}{kT}\frac{3}{2}kT = \frac{3}{2}PV = \frac{3}{2}9{,}8 10^4 Pa \cdot 10^{-3} m = 147J$$