ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

Συγγραφή – Επιμέλεια: Παναγιώτης Φ. Μοίρας

EMC²

ΣΟΛΩΜΟΥ 29 - ΑΘΗΝΑ ☎ 6932 946778

www.pmoiras.weebly.com

1. ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ

1.1 Θερμοκρασία

Όπως γνωρίζουμε η ενέργεια παρουσιάζεται στη Φύση με πολλές μορφές, όπως Μηχανική, Ηλεκτρική, Θερμότητα και άλλες. Στη συνέχεια θ' ασχοληθούμε με την θερμότητα καθώς επίσης και με τα φαινόμενα, τα οποία παρουσιάζονται, όταν ένα σώμα την ανταλλάσσει με το περιβάλλον του ή όταν αυτή μετατρέπεται σε άλλες μορφές ενέργειας.

Στη μελέτη όλων αυτών των φαινομένων πρωταρχικό ρόλο παίζει η έννοια της θερμοκρασίας, που παρουσιάζει δυσκολία στον ορισμό της, όμως από την καθημερινή ζωή έχουμε αρκετά καλές εμπειρίες γύρω από αυτήν. Έτσι την έννοια αυτή την έχουμε είτε με υποκειμενικές παρατηρήσεις, με την αίσθηση της αφής, είτε με αντικειμενικές παρατηρήσεις, με την βοήθεια οργάνων, που ονομάζονται θερμόμετρα.

Γενικά μπορούμε να διαπιστώσουμε, ότι, όταν ένα σώμα παίρνει ένα ποσό θερμότητας, τότε αυξάνεται η θερμοκρασία του. Από αυτή τη γενική διαπίστωση μπορούμε να έχουμε μια πρώτη προσέγγιση και έναν πρώτο ορισμό της θερμοκρασίας ως εξής : Όλα τα σώματα αποτελούνται από στοιχειώδη δομικά συστατικά (άτομα, μόρια, ιόντα) που βρίσκονται σε μια συνεχή κίνηση που λέγεται θερμική κίνηση. Όταν η θερμοκρασία ενός υλικού είναι πολύ χαμηλή τα συστατικά αυτά είναι σχεδόν ακίνητα. Όσο μεγαλώνει η θερμοκρασία του σώματος, αυτά αρχίζουν να κινούνται και η θερμική αυτή κίνηση γίνεται περισσότερο ζωηρή, όσο μεγαλώνει η θερμοκρασία του σώματος. Έτσι στα μεν στερεά τα συστατικά αυτά εκτελούν ταλαντώσεις, που έχουν συνεχώς μεγαλύτερο πλάτος, ενώ στα υγρά και τα αέρια κινούνται όλο και με μεγαλύτερη ταχύτητα. Παρατηρούμε λοιπόν, ότι όταν μεγαλώνει η θερμοκρασία , μεγαλώνει και η θερμική κίνηση των δομικών συστατικών των διαφόρων σωμάτων.

Κατ' αυτό τον τρόπο μπορούμε να δώσουμε τον παρακάτω ορισμό : «Θερμοκρασία είναι το μέτρο της μέσης κινητικής ενέργειας των ατόμων ή μορίων, εξ' αιτίας της θερμικής κίνησης».

Μονάδα θερμοκρασίας στο S.I. είναι $1^{o}K$ (Kelvin).

1.2 Διαστολή των σωμάτων

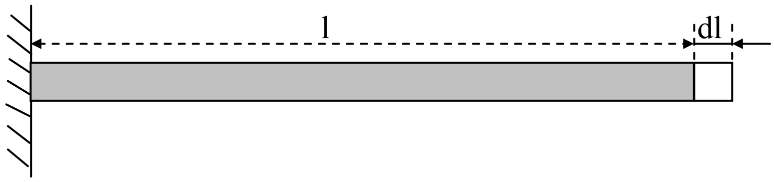
Ονομάζουμε **διαστολή** το φαινόμενο κατά το οποίο όταν μεγαλώνει η θερμοκρασία των σωμάτων, μεγαλώνουν και οι διαστάσεις τους.

Το φαινόμενο της διαστολής παρουσιάζεται και στις τρεις καταστάσεις της ύλης, στερεή, υγρή και αέρια. Είναι όμως πολύ έντονο στα αέρια, λιγότερο στα υγρά και ακόμα λιγότερο έντονο στα στερεά.

Ακόμα στα στερεά διακρίνουμε **γραμμική**, **επιφανειακή** και **κυβική** διαστολή ανάλογα με το αν εξετάζουμε την αύξηση της μιας διάστασης (μήκους) του σώματος ή των δύο διαστάσεων (επιφάνειας) ή και των τριών διαστάσεων (όγκου) του σώματος.

Γραμμική διαστολή

Έστω ότι έχουμε μια μεταλλική ράβδο, που σε θερμοκρασία θ έχει μήκος l.



Σχήμα 1

Αν μεταβληθεί η θερμοκρασία της ράβδου κατά dθ, το μήκος της θα μεταβληθεί κατά dl.
Αποδεικνύεται πειραματικά ότι η μεταβολή αυτή του μήκους της ράβδου είναι :
α) ανάλογη του αρχικού μήκους l της ράβδου
β) ανάλογη της μεταβολής dθ της θερμοκρασίας
γ) εξαρτάται από το υλικό από το οποίο είναι κατασκευασμένη η ράβδος.

Έτσι γράφουμε :

$$dl = \alpha l d\theta \quad (1)$$

όπου η σταθερή αναλογίας α, ονομάζεται συντελεστής γραμμικής διαστολής και είναι διαφορετικός για τα διάφορα υλικά.
Από την παραπάνω σχέση έχουμε :

$$\alpha = \frac{dl}{l\,d\theta}$$

Παρατηρούμε ότι το α εκφράζει μια σχετική μεταβολή του μήκους όταν η θερμοκρασία μεταβάλλεται κατά ένα βαθμό. Επειδή τα l και dl μετρώνται με τις ίδιες μονάδες, το α μετριέται σε grad^{-1}.

Αν τη σχέση (1) τη γράψουμε με τη μορφή :

$$\frac{dl}{l} = \alpha d\theta$$

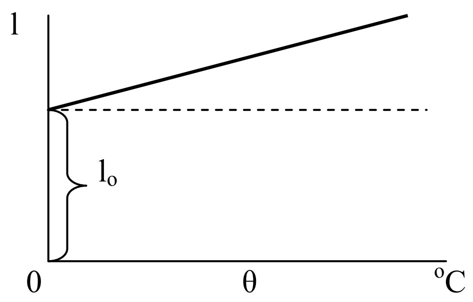
και ολοκληρώσουμε θα έχουμε :

$$\int_{l_o}^{l} \frac{dl}{l} = \alpha \int_{0}^{\theta} d\theta \Rightarrow \ln l - \ln l_o = \alpha\theta \Rightarrow \ln \frac{l}{l_o} = \alpha\theta \Rightarrow \frac{l}{l_o} = e^{\alpha\theta} \Rightarrow l = l_o e^{\alpha\theta}$$

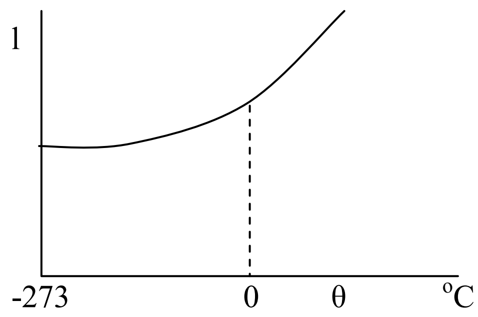
Προσεγγιστικά ισχύει :

$e^{\alpha\theta} \cong 1 + \alpha\theta$, οπότε : $\boxed{l = l_o(1+\alpha\theta)}$ (2)

Επειδή ο συντελεστής γραμμικής διαστολής είναι ανεξάρτητος της θερμοκρασίας, η γραφική παράσταση της σχέσης (2) δίνεται στο σχήμα 2α και είναι ευθεία γραμμή.



Σχήμα 2α



Σχήμα 2β

Στην πραγματικότητα όμως, το πείραμα δείχνει ότι η σχέση l=f(θ) δεν είναι ευθεία (Σχήμα 2β), γεγονός που συνηγορεί στο ότι ο συντελεστής γραμμικής διαστολής δεν είναι σταθερός, αλλά μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία.

Έτσι η σχέση (1) ισχύει μόνο για μικρές περιοχές θερμοκρασίας που ο συντελεστής γραμμικής διαστολής πρακτικά θεωρείται σταθερός και οι τιμές του συντελεστή γραμμικής διαστολής που δίνονται για τα διάφορα υλικά, είναι η μέση τιμή για τη περιοχή θερμοκρασιών από 0- 100 ^oC.

Εφαρμογές της γραμμικής διαστολής έχουμε σε πολλές περιπτώσεις, όπως π.χ. στα διμεταλλικά ελάσματα.

Αυτά αποτελούνται από δυο διαφορετικά μέταλλα Α και Β που είναι καλά συγκολλημένα μεταξύ τους.

Τα δυο μέταλλα έχουν διαφορετικούς συντελεστές γραμμικής διαστολής. Άρα κατά τη θέρμανση τους επιμηκύνονται διαφορετικά, με αποτέλεσμα το αρχικό, στη συνηθισμένη θερμοκρασία, ευθύ σύστημα των δύο μετάλλων να καμπυλώνεται.

Τα διμεταλλικά ελάσματα χρησιμοποιούνται συχνότατα σε θερμοστατικές διατάξεις ηλεκτρικών φούρνων, ηλεκτρικών ψυγείων, ηλεκτρικών καμινιών κ.λ.π.

Επιφανειακή και κυβική διαστολή

Παρόμοιες με τις σχέσεις (1) και (2) ισχύουν όταν εξετάζουμε το σώμα κατά τις δυο ή τις τρεις διαστάσεις του, οπότε μιλάμε για επιφανειακή ή για κυβική διαστολή. Έτσι έχουμε για την επιφανειακή διαστολή

$$\boxed{A = A_o(1+\beta\theta)}$$

όπου A_o το εμβαδόν του σώματος στη θερμοκρασία 0^o C
A το εμβαδόν του στη θερμοκρασία θ ^{o}C και
β ο συντελεστής της επιφανειακής διαστολής που αποδεικνύεται ότι είναι :

$$\beta=2\alpha$$

Επίσης έχουμε για την κυβική διαστολή

$$\boxed{V = V_o(1+\gamma\theta)}$$

όπου V_o ο όγκος του σώματος στη θερμοκρασία 0^o C
V ο όγκος του στη θερμοκρασία θ ^{o}C και
γ ο συντελεστής της κυβικής διαστολής που αποδεικνύεται ότι είναι :

$$\gamma=3\alpha$$

Παρατηρούμε ότι ο όγκος των στερεών και υγρών μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να μεταβάλλεται η πυκνότητά τους. Πραγματικά :

$$\rho_\theta = \frac{m}{V_\theta} = \frac{m}{V_o(1+\gamma\theta)} \quad \text{και επειδή}$$

$$\frac{m}{V_o} = \rho_o \quad \text{έχουμε τελικά}$$

$$\boxed{\rho_\theta = \frac{\rho_o}{1+\gamma\theta}}$$

1.3 Ειδική θερμότητα και θερμοχωρητικότητα

Η εξίσωση της θερμιδομετρίας είναι :

$$dQ=Cmd\theta \quad (1)$$

α. Ειδική θερμότητα ενός σώματος, ορίζεται ως:

$$C=\frac{dQ}{md\theta} \quad (2)$$

με μονάδα $\text{cal g}^{-1}\text{ grad}^{-1}$

Στα αέρια έχουμε ειδική θερμότητα υπό σταθερό όγκο,

$$C_v=\left(\frac{dQ}{md\theta}\right)_v$$

και ειδική θερμότητα υπό σταθερά πίεση,

$$C_p=\left(\frac{dQ}{md\theta}\right)_p$$

Η ειδική θερμότητα υπό σταθερά πίεση είναι μεγαλύτερη εκείνης υπό σταθερό όγκο,
$C_p>C_v$, διότι στην πρώτη περίπτωση έχουμε παραγωγή έργου ενώ στη δεύτερη όχι.

β. Θερμοχωρητικότητα ενός σώματος, ορίζεται ως το γινόμενο της μάζας και της ειδικής
θερμότητας του σώματος:

$$k=mC=\frac{dQ}{d\theta}$$

με μονάδα 1cal grad^{-1}.

1.4 Ιδανικά αέρια

Ονομάζουμε εκείνα στα οποία δεν λαμβάνεται υπ' όψιν το μέγεθος των μορίων και η ενδοπίεση. Τα ιδανικά αέρια διέπονται από το νόμο των Boyle – Mariotte και Gay – Lussac :

$$\frac{P_1V_1}{T_1}=\frac{P_2V_2}{T_2}=\ldots=\frac{P_nV_n}{T_n} \qquad (1)$$

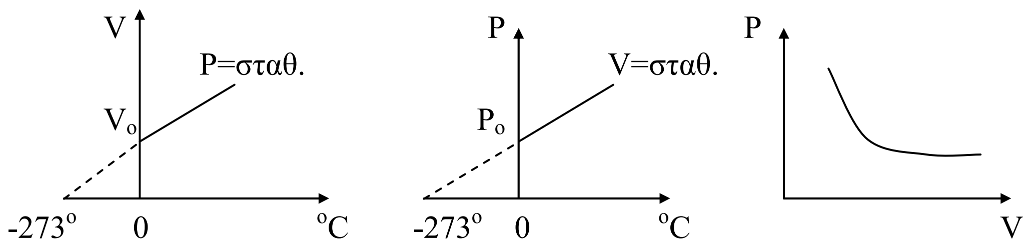
Από την εξίσωση (1) προκύπτει ότι, εάν :

α.. $P=\sigma\tau\alpha\theta.\Rightarrow\frac{V_1}{T_1}=\frac{V_2}{T_2}\Rightarrow\frac{V_1}{V_2}=\frac{T_1}{T_2}$ και $V=V_o(1+\gamma\theta)$ (2)

β. $V=\sigma\tau\alpha\theta.\Rightarrow\frac{P_1}{T_1}=\frac{P_2}{T_2}\Rightarrow\frac{P_1}{P_2}=\frac{T_1}{T_2}$ και $P=P_o(1+\gamma\theta)$ (3)

γ. $T=\sigma\tau\alpha\theta.\Rightarrow P_1V_1=P_2V_2=\ldots.=P_nV_n$ (4)

δ. Καταστατική εξίσωση



Από την εξίσωση (1) προκύπτει

$$\frac{PV}{T}=\frac{P_oV_o}{T_o}=R\Rightarrow PV=RT \qquad \text{ή} \qquad \boxed{PV=nRT} \qquad (5)$$

όπου R είναι η σταθερά των τέλειων ή ιδανικών αερίων και έχει τιμή R=8.31 J K^{-1} $mole^{-1}$
και n είναι η μάζα του αερίου σε moles.

Πραγματικά αέρια

Είναι εκείνα στα οποία λαμβάνεται υπ' όψη το μέγεθος των μορίων και η ενδοπίεση. Η εξίσωση που τα εκφράζει είναι:

$$\left(P + \frac{n^2\alpha}{V^2}\right)(V - n\beta) = nRT \qquad \textbf{(1)}$$

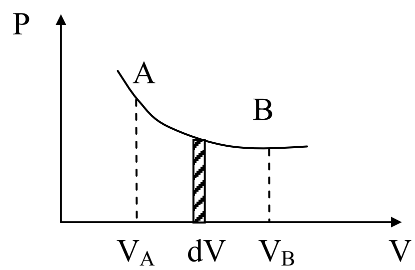
εξίσωση Van der Waals, στην οποία n είναι η μάζα του αερίου σε moles, α είναι ο συντελεστής ενδοπίεσης και β είναι ο όγκος του μορίου, $\frac{n^2\alpha}{V^2}$ είναι η ενδοπίεση και nβ είναι ο ίδιος όγκος των μορίων.

1.5 Μεταβολές της καταστάσεως ιδανικού αερίου

Η κατάσταση ενός αερίου μεταβάλλεται όταν έστω και μια από τις μεταβλητές P,V,T μεταβάλλεται.

Έργο κατά τη μεταβολή της καταστάσεως αερίου

Κατά την μεταβολή της καταστάσεως, το αέριο όταν εκτονώνεται παράγει έργο οπότε έχουμε dV>0 ή όταν συμπιέζεται καταναλίσκει έργο, οπότε έχουμε dV<0.
Το παραγόμενο ή καταλισκόμενο έργο είναι :



$$dW=Fdx=PSdx=PdV \Rightarrow W = \int_{V_A}^{V_B} PdV \qquad (1)$$

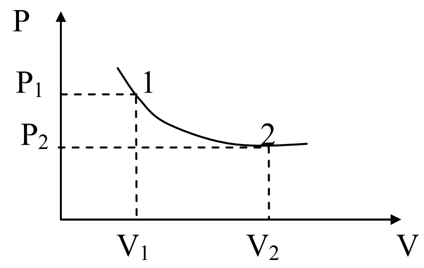
Με βάση την εξίσωση (5) η πίεση είναι $P = \frac{nRT}{V}$, οπότε η εξίσωση (1) γίνεται :

$$W = \int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (2)$$

Ανάλογα με το μέγεθος που διατηρείται σταθερό, κατά τη μεταβολή στο αέριο, έχουμε τις ακόλουθες μεταβολές.

α. Ισόθερμη μεταβολή

Στην ισόθερμη μεταβολή έχουμε :

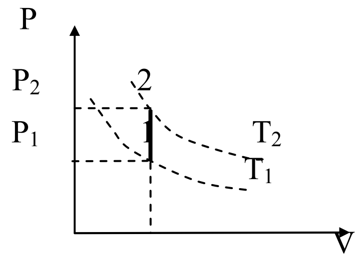


T=σταθ.$\Rightarrow PV =$ σταθ.

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3)$$

β. Ισόχωρη μεταβολή

Στη μεταβολή αυτή έχουμε :



V=σταθ.$\Rightarrow \frac{P}{T} =$ σταθ.

$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV$ και επειδή είναι :

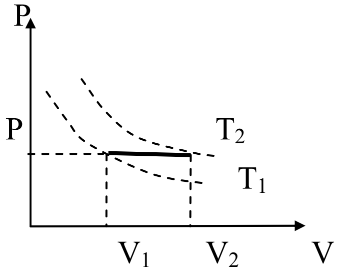
$dV=0 \Rightarrow W = 0 \quad (4)$

γ. Ισοβαρής μεταβολή

Στην μεταβολή αυτή έχουμε :

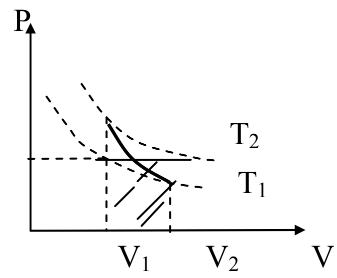
$P=\text{σταθ.} \Rightarrow \frac{V}{T}=\text{σταθ.}$

$$W=\int_{V_1}^{V_2} PdV = P(V_2-V_1) \qquad (5)$$



δ. Αδιαβατική μεταβολή

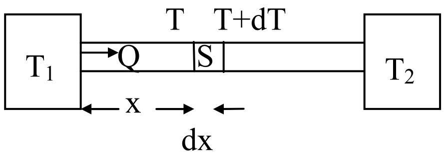
Κατά την αδιαβατική μεταβολή το αέριο είναι θερμικά μονωμένο, δηλαδή δεν ανταλλάσσει θερμότητα με το περιβάλλον, οπότε είναι $dQ=0$ και $PV^{\gamma}=\text{σταθ.}$ $(\gamma=c_p/c_v)$. Το έργο είναι :



$$W=\int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{PV^{\gamma}}{V^{\gamma}} dV = \frac{P_2V_2-P_1V_1}{\gamma-1} \qquad (6)$$

1.6 Διάδοση της θερμότητας με αγωγή και μεταφορά

α. Με αγωγή



Η μεταφορά της θερμότητας με αγωγή γίνεται στα στερεά, μέσω των μορίων δια ταλαντώσεως, από σημεία υψηλής σε σημεία χαμηλής θερμοκρασίας, $T_1>T_2$. Η εξίσωση που ακολουθείται για τη μεταφορά της θερμότητας είναι :

$$\frac{dQ}{dt} = -kS\frac{dT}{dx} \qquad (1)$$

στην οποία $\frac{dQ}{dt}$ είναι η θερμική ροή, $\frac{dT}{dx}$ είναι η θερμοβαθμίδα και k είναι ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας ο οποίος εξαρτάται από τη φύση του σώματος. Το σημείο πλην είναι συμβολικό και σημαίνει ότι για θετική αύξηση του χρόνου έχουμε ελάττωση της αρχικής τιμής της θερμοκρασίας.

β. Με μεταφορά

Μεταβίβαση της θερμότητας με μεταφορά γίνεται στα ρευστά στα οποία τα μόρια κινούνται από θέση σε θέση και μεταφέρουν θερμική ενέργεια . Στην περίπτωση που έχουμε μεταφορά της θερμότητας από στερεά σε ρευστά, ακολουθείται η εξίσωση :

$$\frac{dQ}{dt} = hSdT \qquad (2)$$

Στην οποία h είναι ο συντελεστής θερμικής μεταβιβάσεως εξαρτώμενος από τη φύση του ρευστού, το είδος της ροής, τη μορφή και τον προσανατολισμό του τοιχώματος του στερεού και από το σύστημα των μονάδων μετρήσεως.

1.7 Θερμική ακτινοβολία

Είναι η θερμική ενέργεια την οποία εκπέμπουν τα μόρια των σωμάτων ένεκα της θερμικής τους κινήσεως, θεωρούμενα ως γραμμικοί αρμονικοί ταλαντωτές.

Συντελεστής απορροφήσεως α_λ , ενός σώματος, λέγεται το πηλίκο της απορροφούμενης P_α και της προσπίπτουσας P_π ισχύος της ακτινοβολίας, από το σώμα :

$$\alpha_\lambda=\frac{P_\alpha}{P_\pi} \quad (1)$$

Ο συντελεστής απορροφήσεως α_λ εξαρτάται από τη φύση του σώματος , την ποιότητα της απορροφώσης επιφάνειας και το μήκος κύματος της ακτινοβολίας.

Μέλαν σώμα

Μέλαν χαρακτηρίζεται κάθε σώμα που έχει συντελεστή απορροφήσεως $\alpha_\lambda=1$, δηλαδή $P_\alpha=P_\pi$. Το μέλαν σώμα απορροφά πλήρως κάθε ακτινοβολία που προσπίπτει σ΄αυτό, ανεξάρτητα από το μήκος κύματός της.

Αφετική ικανότητα ή ικανότητα εκπομπής μέλανος σώματος

Το μέλαν σώμα παρουσιάζει την ικανότητα να αφήνει να φεύγει (αφετική ικανότητα) απ΄αυτό ακτινοβολία, δηλαδή να εκπέμπει ακτινοβολία. Η ικανότητα αυτή λέγεται αφετική ικανότητα ή ικανότητα εκπομπής του μέλανος σώματος και ορίζεται ως το πηλίκο της ακτινοβολούμενης ισχύος dP και της ακτινοβολούσας επιφάνειας dS, ανεξάρτητα από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας,

$$A=\frac{dP}{dS} \quad \mathbf{(2)}$$

Συνάρτηση φασματικής κατανομής αφετικής ικανότητας μέλανος σώματος.

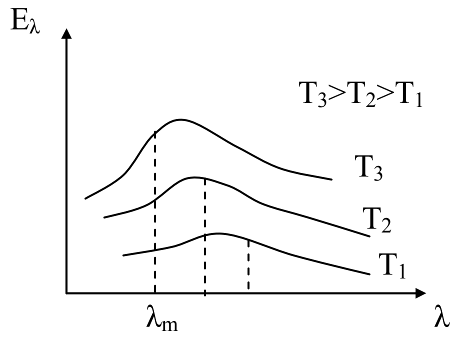
Το μέλαν σώμα ακτινοβολεί σε μια πολύ ευρεία περιοχή μηκών κύματος και έχει διαφορετική τιμή αφετικής ικανότητας για κάθε μήκος κύματος. Εάν η ακτινοβολούσα επιφάνεια είναι S και η εκπεμπόμενη ισχύς, μεταξύ των μήκων κύματος λ και λ+dλ, είναι dP τότε η αφετική ικανότητα θα είναι :

$$dA=\frac{dP}{S} \quad (3)$$

Ονομάζεται συνάρτηση φασματικής κατανομής αφετικής ικανότητας μέλανος σώματος E_λ, το πηλίκο της αφετικής ικανότητας dA και του εύρους της περιοχής μηκών κύματος dλ στην οποία λαμβάνεται η dA:

$$E_\lambda=\frac{dA}{d\lambda} \quad (4)$$

Η E_λ εξαρτάται από την τιμή της απόλυτης θερμοκρασίας Τ του μέλανος σώματος και από το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας.



Έχει την αναλυτική έκφραση :

$$E_\lambda=\frac{c_1}{\lambda^5}\frac{1}{e^{c_2/\lambda T}-1} \quad (5)$$

η οποία είναι γνωστή **ως νόμος του Plank**.
c_1 και c_2 είναι σταθερές.
Νόμος Stefan – Boltzmann. Από την εξίσωση (4) προκύπτει, για την αφετική ικανότητα μέλανος σώματος:

$$dA=E_\lambda d_\lambda \Rightarrow A=\int_{\lambda=0}^{\lambda=\infty} E_\lambda d\lambda=\sigma T^4 \quad (6)$$

σ είναι η σταθερά των Stefan – Boltzmann και έχει τιμή $\sigma=5{,}67\cdot 10^{-5}\,erg\cdot cm^{-2}\cdot s^{-1}\cdot K^{-4}$

Νόμος του Wien. Κατά τον Wien το μήκος κύματος λ_m, για το οποίο η E_λ μέλανος σώματος θερμοκρασίας T, παρουσιάζει μέγιστη τιμή, εξαρτάται από τη θερμοκρασία αυτή και ακολουθεί τη σχέση :

λ_m T=σταθ. (7)

Η τιμή της σταθεράς είναι 0,2897 cm K.

Αφετική ικανότητα μέλανος σώματος που περιβάλλεται από άλλο μέλαν σώμα.

Εάν η θερμοκρασία του μέλανος σώματος είναι T και η θερμοκρασία του περιβάλλοντος αυτό μέλανος σώματος είναι T_o, η αφετική του ικανότητα είναι :

$$A=\sigma(T^4-T_o^4) \quad (8)$$

σ είναι η σταθερά των Stefan – Boltzmann

Μη μέλαν σώμα

Για το μη μέλαν σώμα ισχύουν οι ακόλουθοι νόμοι.

Νόμος του Kirchhoff. Κατ' αυτόν, η συνάρτηση φασματικής κατανομής E_λ, ενός μη μέλανος σώματος με συντελεστή απορρόφησης α_λ, συνδέεται με τη συνάρτηση φασμασματικής κατανομής E_λ μέλανος σώματος, της αυτής θερμοκρασίας, με τη σχέση

$$E'_\lambda=\alpha_\lambda E_\lambda \quad (9)$$

Νόμος των Stefan – Boltzmann. Η αφετική ικανότητα μη μέλανος σώματος που βρίσκεται στη θερμοκρασία T και έχει συντελεστή απορρόφησης α, παρέχεται από τη σχέση

$$A'=\alpha\sigma T^4 \quad (10)$$

2. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

2.1 Γενικά

Η θερμοδυναμική ασχολείται με τη διατύπωση των νόμων, οι οποίοι διέπουν τη μετατροπή της θερμότητας σε άλλες μορφές ενέργειας και αντιστρόφως.
Για τη διατύπωση των νόμων αυτών, χρησιμοποιεί τρεις βασικές αρχές οι οποίες λέγονται θερμοδυναμικά αξιώματα. Το πρώτο θερμοδυναμικό αξίωμα αποτελεί γενίκευση της αρχής διατηρήσεως της ενέργειας.
Το δεύτερο θερμοδυναμικό αξίωμα καθορίζει, κατά τρόπο γενικό, τους όρους κάτω από τους οποίους ένα φαινόμενο μπορεί να εξελιχθεί μόνο του, δηλαδή χωρίς να επιδράσει κάποια άλλη εξωτερική αιτία ή να γίνει κάποια μεταβολή στο περιβάλλον του (π.χ. μετατροπή της θερμότητας σε έργο).
Το τρίτο θερμοδυναμικό αξίωμα λέει ότι στο απόλυτο μηδέν όλοι οι συντελεστές, ειδική θερμότητα, συντελεστής θερμικής διαστολής κ.λ.π. μηδενίζονται.

2.2 Έργο

Κατά τη μεταβολή του όγκου ενός αερίου(εκτόνωση ή συμπίεση) παράγεται έργο. Το έργο αυτό παρέχεται από τη σχέση:

$$dW=Fdx \qquad ή \qquad W=\int F dx \quad (1)$$

και επειδή είναι $P=\frac{F}{S}\Rightarrow F=P\cdot S$, η σχέση (1) γίνεται

$$W=\int PSdx=\int P\,dV \quad (2)$$

Το έργο μπορεί να είναι:

$$W=\int PdV \quad \text{θετικό ή παραγόμενο}$$

ή $$W=-\int PdV \quad \text{αρνητικό ή καταναλισκόμενο}$$

2.3 Πρώτο θερμοδυναμικό αξίωμα

Το πρώτο θερμοδυναμικό αξίωμα εκφράζει την αρχή διατηρήσεως της ενέργειας με την ευρύτερή της έννοια, γιατί περιλαμβάνει όλες τις μορφές της ενέργειας.
Για την θερμότητα, εκφράζει την μετατροπή του έργου σε θερμότητα. Εκφράζεται με την εξίσωση :

$$dQ=dU+dW \quad (1)$$

και επειδή για τα αέρια είναι $dW=PdV$ η εξίσωση (1) γράφεται:

$$dQ=dU+PdV \quad (2)$$

Στην εξίσωση (1) dQ είναι η προσφερόμενη ή η επαγόμενη θερμότητα (μεταβολή της θερμότητας), dU είναι η αύξηση ή ελάττωση της εσωτερικής ενέργειας του σώματος (μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας) και dW είναι το παραγόμενο ή το καταναλισκόμενο έργο (μεταβολή του έργου).
Εάν η προσφερόμενη ή επαγόμενη, στο σώμα, θερμότητα δεν είναι απειροστή, τότε η εξίσωση (1) γράφεται,

$$Q=(U_2-U_1)+W \quad (3)$$

Από την εξίσωση (1) προκύπτει ότι, για να αποδώσει ένα σώμα ενέργεια ή έργο, πρέπει να καταναλώσει ίσο πόσο ενέργειας άλλης μορφής η οποία να παρέχεται από το εξωτερικό του περιβάλλον ή να λαμβάνεται από την εσωτερική του ενέργεια. Έτσι αποκλείεται η κατασκευή αεικίνητου του πρώτου είδους, δηλ. η παραγωγή ενέργειας εκ του μηδενός. Για το αποκλεισμένο σύστημα σωμάτων είναι $U_{\text{αποκλ. συστ.}}=\text{σταθ.}$

2.4 Ιδιότητες των διαφορικών dU, dW, dQ.

1. Ιδιότητες του dU. U είναι το άθροισμα των πάσης μορφής ενεργειών, των σωματίων εκ των οποίων αποτελείται ένα σώμα. Δηλαδή είναι η ολική εσωτερική ενέργεια του σώματος. Η ενέργεια U εξαρτάται μόνο από την κατάσταση ή τη θέση στην οποία βρίσκεται το σώμα και όχι από τον τρόπο με τον οποίο έχει έρθει στην κατάσταση ή τη θέση αυτή.
Δηλαδή η ενέργεια U είναι μονότιμη συνάρτηση της κατάστασης του σώματος.

$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1 \quad (1)$$

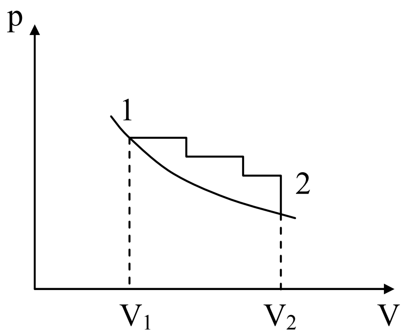
Εάν η μεταβολή είναι κυκλική, τότε είναι $U_2=U_1$, οπότε είναι :

$$\oint dU = 0 \quad (2)$$

Δηλαδή η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας dU είναι τέλειο διαφορικό.

2. Ιδιότητες του dW

Αντίθετα με την ενέργεια , το έργο δεν εξαρτάται μόνο από την αρχική και την τελική κατάσταση του σώματος (Σχ.1), αλλά και από τις ενδιάμεσες καταστάσεις ή θέσεις αυτού .



Σχήμα 1

$$W_{1,2} = \int_{V_1}^{V_2} dW = \int_{V_1}^{V_2} PdV \quad (3)$$

Εάν η μεταβολή είναι κυκλική τότε θα είναι :

$$\oint dW \neq 0 \quad (4)$$

Δηλαδή η μεταβολή του έργου θα είναι μη τέλειο διαφορικό.

3. Ιδιότητες του dQ

Η θερμότητα έχει ανάλογες ιδιότητες με το έργο . Στην περίπτωση κυκλικής μεταβολής είναι μη τέλειο διαφορικό

$$\oint dQ \neq 0$$

Τονίζεται ιδιαίτερα ότι η ενέργεια U αναφέρεται στην κατάσταση ή θέση του σώματος , ενώ η θερμότητα Q και το έργο W αναφέρονται στις μεταβολές της κατάστασης αυτού .

2.5 ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΣΧΕΣΕΩΣ dQ = dU + dW

Από τη διερεύνηση της σχέσεως $dQ = dU + dW$ προκύπτει , για κάθε σώμα ή σύστημα σωμάτων ότι :

1 . Εάν είναι $dU = 0 \Rightarrow dQ = dW$. Αυτό σημαίνει ότι στην εσωτερική ενέργεια δεν επέρχεται καμία μεταβολή και ότι όλο το προσφερόμενο ποσό της θερμότητας μετατρέπεται σε έργο . Η περίπτωση ανήκει στην **ισόθερμη μεταβολή.**

2. Εάν είναι $dW = 0 \Rightarrow dQ = dU$. Αυτό σημαίνει ότι στην περίπτωση αυτή δεν παράγεται έργο και ότι όλο το προσφερόμενο ποσό της θερμότητας καταναλίσκεται στη μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας . Η μεταβολή είναι **ισόχωρη**. Ειδικά προκειμένου περί αερίων σωμάτων, παίζει ρόλο και η ειδική θερμότητα υπό σταθερό όγκο C_v, οπότε έχουμε :

$$dQ = nC_v dT \Rightarrow Q = \int_1^2 nC_v dT \Rightarrow Q = nC_v (T_2 - T_1) \quad (1)$$

3. Εάν είναι $dQ=0 \Rightarrow dW = - dU$. Αυτό σημαίνει ότι το σώμα ή το σύστημα είναι θερμικά μονωμένο , οπότε ούτε προσφέρεται ούτε απάγεται θερμότητα σ' αυτό , το δε έργο παράγεται σε βάρος της εσωτερικής του ενέργειας η οποία μεταβάλλεται . Η περίπτωση ανήκει στην **αδιαβατική μεταβολή**.

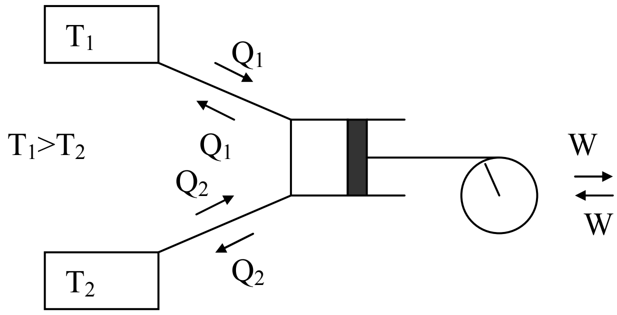
4. Εάν η διερευνούμενη σχέση αναφέρεται σε αέριο ή σε σύστημα αερίων με σταθερή πίεση P=σταθ. η περίπτωση θα ανήκει στην **ισοβαρή μεταβολή**. Επειδή όμως παίζει ρόλο και η ειδική θερμότητα υπό σταθερά πίεση C_p , έχουμε επί πλέον :

$$dQ = nC_p dT \Rightarrow Q = \int_1^2 dQ = \int_1^2 nC_p dT = nC_p (T_2 - T_1) \quad (2)$$

2.6 Δεύτερο θερμοδυναμικό αξίωμα

Το δεύτερο θερμοδυναμικό αξίωμα αναφέρεται στη μετατροπή της θερμότητας σε μηχανικό έργο .

Η μετατροπή αυτή γίνεται με τις θερμικές μηχανές . Στις θερμικές μηχανές απαιτούνται δύο δεξαμενές θερμότητας, μία δεξαμενή με υψηλή θερμοκρασία T_1 και με μία με χαμηλή θερμοκρασία T_2 . Αντιπροσωπευτικοί τύποι των θερμικών μηχανών είναι η θερμική και η ψυκτική μηχανή .



Σχήμα 2

α . Θερμική μηχανή. Είναι εκείνη που μετατρέπει τη θερμότητα σε έργο . Το έργο θα είναι $W= Q_1 – Q_2$, σύμφωνα με το αξίωμα διατηρήσεως της ενέργειας . Τούτο σημαίνει ότι δεν μετατρέπεται ,από τη μηχανή , σε έργο όλη η προσφερόμενη, σ' αυτή θερμική ενέργεια .

Ο θερμικός συντελεστής της θερμικής μηχανής είναι :

$$n = \frac{W_{αποδ}}{W_{δαπαν}} \Rightarrow n = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \quad ή \quad n = \frac{T_1 - T_2}{T_1} < 1 \qquad (1)$$

η τιμή n =1 δεν είναι δυνατή διότι τότε θα είναι $Q_2=0$.

β. Ψυκτική μηχανή . Είναι εκείνη στην οποία καταναλίσκεται έργο , διότι απορροφάται θερμότητα Q_2 από την δεξαμενή χαμηλής θερμοκρασίας και αποδίδεται ,από τη μηχανή, στη δεξαμενή υψηλής θερμοκρασίας, οπότε είναι $Q_1=Q_2+W$.

Ο θερμοδυναμικός συντελεστής αποδόσεως ψυκτικής μηχανής είναι :

$$n = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} \quad \text{ή} \quad n = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \qquad \textbf{(2)}$$

Για το δεύτερο θερμοδυναμικό αξίωμα έχουμε τις ακόλουθες εκφράσεις .

α . Είναι αδύνατο να κατασκευασθεί θερμική μηχανή η οποία να μετατρέπει θερμότητα σε έργο , χωρίς να παρέχει θερμότητα σε δεξαμενή χαμηλότερης θερμοκρασίας .(Έκφραση Kelvin-Plank).

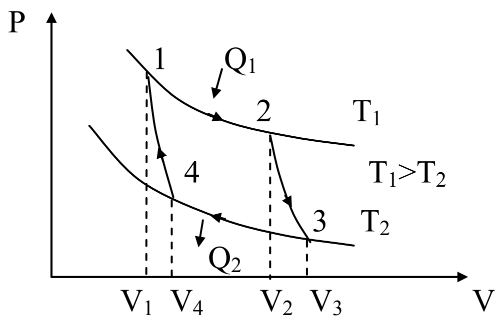
β. Είναι αδύνατο να κατασκευασθεί το αεικίνητο του δεύτερου είδους (απόδοση 100%).

γ. Είναι αδύνατο να μεταβιβασθεί θερμότητα από σώμα χαμηλότερης σε σώμα υψηλότερης θερμοκρασίας χωρίς να καταναλωθεί έργο .

δ. Σε κάθε αντιστρεπτή μεταβολή η τιμή του ολοκληρώματος $\int_1^2 \frac{dQ_{αντ}}{T}$ εξαρτάται μόνο από την αρχική και την τελική κατάσταση. Εάν η μεταβολή είναι κυκλική τότε είναι $\oint \frac{dQ_{αντ}}{T} = 0$ ή $\oint dS = 0$, δηλαδή το dS είναι τέλειο διαφορικό.

2.7 Κύκλος του Carnot

Η μηχανή του Carnot είναι μία μηχανή θεωρητική που λειτουργεί ιδανικά δηλ. χωρίς απώλειες θερμότητας εσωτερικές ή εξωτερικές . Ο κύκλος της μηχανής αυτής περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια (Σχήμα 3).



Σχήμα 3

1 . Ισόθερμη εκτόνωση 1,2 . Παραλαμβάνει θερμότητα Q_1 , από θερμή δεξαμενή και παράγει έργο W_1.

2. Αδιαβατική εκτόνωση 2,3. Ούτε προσφέρεται ούτε απάγεται θερμότητα , παράγεται από το αέριο , έργο W_2.

3. Ισόθερμη συμπίεση 3,4. Καταναλίσκεται έργο W_3 το οποίο μετατρέπεται σε θερμότητα Q_2 ,η οποία αποδίδεται στην ψυχρή δεξαμενή .

4. Αδιαβατική συμπίεση 4,1. Ούτε προσφέρεται ούτε απάγεται θερμότητα, καταναλίσκεται όμως έργο W_4 για την επαναφορά της μηχανής στην αρχική της θέση 1 .

Ο θερμοδυναμικός συντελεστής αποδόσεως ως θερμικής μηχανής του Carnot είναι:

$$n = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Εάν τεθεί $T_1 = T_2 \Rightarrow n = 0$.Τούτο σημαίνει ότι δεν είναι δυνατή η παραγωγή έργου με μια μόνο δεξαμενή.
Εάν η μηχανή του Carnot λειτουργεί κατά την ανάδρομη φορά, τότε λειτουργεί σαν ψυκτική μηχανή με $n = \frac{Q_2}{W} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$.

Θεώρημα του Carnot. Δεν υπάρχει θερμική μηχανή η οποία να έχει θερμοδυναμικό συντελεστή αποδόσεως μεγαλύτερο εκείνου της μηχανής του Carnot, λειτουργούσα μεταξύ δύο δεξαμενών.

2.8 Θεώρημα του Clausius

α. Αντιστρεπτή μεταβολή. Από τις σχέσεις 1 της παρ. 2.6 προκύπτει :

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (1)$$

$$\Rightarrow 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

$$\text{ή} \quad \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad \text{ή} \quad \sum_{i=1}^{i=n} \frac{Q_i}{T_i} = 0 \quad (2)$$

Εάν η μεταβολή είναι κυκλική και αντιστρεπτή η εξίσωση (2) γίνεται : $\oint_{\alpha\nu\tau} \frac{dQ}{T} = 0$ (3)

Η εξίσωση (3) είναι γενική και ισχύει όχι μόνο για τον κύκλο του Carnot αλλά και για κάθε κυκλική μεταβολή αρκεί αυτή να είναι αντιστρεπτή.
Από τις εξισώσεις (2),(3) προκύπτει ότι, σε κάθε κυκλική αντιστρεπτή μεταβολή το αλγεβρικό άθροισμα των πηλίκων, των προσφερομένων ή απαγομένων, ποσοτήτων θερμότητας και των αντίστοιχων θερμοκρασιών, στις οποίες γίνεται η προσφορά ή η απαγωγή αυτών, είναι ίσο με μηδέν (θεωρ. Clausius).

β. Μη αντιστρεπτή μεταβολή. Για την μη αντιστρεπτή μεταβολή ισχύει ότι :

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (4)$$

$$\text{και} \quad \oint_{\mu\eta\ \alpha\nu\tau\iota\sigma\tau} \frac{dQ}{T} < 0 \quad (5)$$

2.9 Εντροπία

Εντροπία είναι το μέτρο της αταξίας των μορίων , ενός σώματος , κατά τη θερμική τους κίνηση , είτε ως προς τις θέσεις είτε ως προς τις ταχύτητές τους . Σε απειροστή αντιστρεπτή μεταβολή κατά την οποία προσφέρεται θερμότητα dQ σε ένα σώμα σε θερμοκρασία T ορίζουμε ως αύξηση της εντροπίας dS το πηλίκο:

$$dS = \frac{dQ_{\alpha\nu\tau}}{T} \Rightarrow S = \int \frac{dQ_{\alpha\nu\tau}}{T} \qquad (1)$$

Εάν η αντιστρεπτή μεταβολή δεν είναι απειροστή, τότε η ολική μεταβολή της εντροπίας βρίσκεται ως άθροισμα των απειροστών μεταβολών $\frac{dQ_{\alpha\nu\tau}}{T}$ στις οποίες υποδιαιρείται αυτή.

$$S_{o\lambda} = \frac{dQ_{1\,\alpha\nu\tau}}{T_1} + \frac{dQ_{2\,\alpha\nu\tau}}{T_2} + \ldots + \frac{dQ_{n\,\alpha\nu\tau}}{T_n} = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{dQ_{i\,\alpha\nu\tau}}{T_i} \qquad (2)$$

Η εντροπία ενός σώματος είναι μέγεθος που εξαρτάται μόνο από την κατάσταση στην οποία βρίσκεται το σώμα και όχι από τον τρόπο με τον οποίο αυτό έχει αχθεί στην κατάσταση αυτή . Δηλαδή η εντροπία είναι μονότιμη συνάρτηση της κατάστασεως του σώματος .
Προκειμένου για κυκλική αντιστρεπτή μεταβολή η ολική μεταβολή της εντροπίας είναι ίση με μηδέν και το dS είναι τέλειο διαφορικό,

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad ή \quad \oint dS = 0 \qquad (3)$$

Πρέπει να σημειωθεί ότι και στην περίπτωση της μη αντιστρεπτής μεταβολής η εντροπία διατηρεί την ιδιότητα της να είναι μονότιμη συνάρτηση συνάρτηση της καταστάσεως του σώματος

Μονάδα εντροπίας : Είναι το 1cal $grad^{-1}$ και 1Clausius=Joule $grad^{-1}$

Ειδική εντροπία . Ορίζεται ως το πηλίκο της εντροπίας S και της μάζας m του σώματος,

$$s = \frac{S}{m} \quad (4)$$

Ως μονάδα αυτής λαμβάνεται, cal $g^{-1}grad^{-1}$ ή cal $mole^{-1}$ $grad^{-1}$

Η εντροπία αποκλεισμένου συστήματος παραμένει σταθερή όταν η μεταβολή είναι αντιστρεπτή , ενώ όταν η μεταβολή είναι μη αντιστρεπτή αυτή αυξάνεται .
Όταν σε ένα αποκλεισμένο σύστημα δεν παρατηρείται καμία μεταβολή ,οπότε επικρατεί θερμοδυναμική ισορροπία , σημαίνει ότι η εντροπία του έχει λάβει τη μέγιστη δυνατή τιμή .

2.10 Τρίτο θερμοδυναμικό αξίωμα

Το αξίωμα αυτό αναφέρεται στο απόλυτο μηδέν όπου παύει να υπάρχει κίνηση των μορίων και επομένως τα μόρια δεν μπορούν να προσανατολισθούν . Στο απόλυτο μηδέν η μεταβολή της εντροπίας είναι ίση με μηδέν $dS = 0$

2.11 Ενθαλπία

Εάν ένα σώμα έχει όγκο V , πίεση P και εσωτερική ενέργεια U λέγεται **ενθαλπία** η έκφραση $H=U+PV$ (1)

Η ενθαλπία είναι μονότιμη συνάρτηση της καταστάσεως του σώματος, διότι και τα τρία μεγέθη U, P, V από τα οποία εξαρτάται είναι μονότιμες συναρτήσεις της καταστάσεως αυτού .
Προκειμένου για κυκλική μεταβολή, η μεταβολή της ενθαλπίας είναι ίση με μηδέν:

$$\oint dH = 0 \quad (2)$$

Η ενθαλπία έχει διαστάσεις ενέργειας και μετρείται σε cal και kcal.

Φυσική σημασία της ενθαλπίας.

Από την εξίσωση (1) προκύπτει :

$H=U+PV \Rightarrow dH=dU+PdV+VdP$ (3)

και επειδή είναι $dQ=dU+PdV$ η εξισ. (3) γίνεται :

$$dH=dQ+VdP \quad (4)$$

Εάν είναι P = σταθ. (ισοβαρής μεταβολή) συνεπάγεται ότι $dP = 0$, οπότε η εξίσωση (4) γράφεται : $dH= dQ$ (5)
Από την εξίσωση (5) προκύπτει ότι κατά τις ισοβαρείς μεταβολές , η μεταβολή της ενθαλπίας είναι ίση με την έξωθεν προσφερόμενη θερμότητα .
Επίσης για τις ισοβαρείς μεταβολές είναι : $dH=nC_pdT$ (6)

Ειδική ενθαλπία . Ορίζεται ως το πηλίκο της ενθαλπίας H και της μάζας m του σώματος.

$$h=\frac{H}{m} \quad (7)$$

Μονάδα αυτής είναι: cal g^{-1}, cal kg^{-1}, kcalg^{-1}, kcalkg^{-1}

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

1. Ιδανικό αέριο έχει όγκο V_1=0.4 m^3 και πίεση $P=3\cdot10^6\ Nm^{-2}$. Το αέριο διαστέλλεται υπό σταθερά πίεση (ισοβαρώς)μέχρις ότου ο όγκος του διπλασιαστεί. Να βρεθεί το παραγόμενο έργο.

2. Να αποδειχθεί ότι για τα ιδανικά αέρια ισχύει η σχέση, C_p-C_v=R.

3. Να υπολογισθεί το έργο που παράγεται κατά την ισόθερμη εκτόνωση ιδανικού αερίου όταν ο όγκος του μεταβάλλεται από V_1 σε V_2.

4. 1kg πάγου 0^oC τήκεται και μετατρέπεται σε νερό 0^oC. Να υπολογιστεί η μεταβολή της εντροπίας. ($\lambda_{πάγου}$=80kcal g^{-1}).

5. 1 kg ύδατος θερμαίνεται από τους 0^oC στους 100^oC. Να υπολογιστεί η μεταβολή της εντροπίας (C=1 calg^{-1} grad^{-1}).