

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ

1. Τι ονομάζουμε σύστημα και τι περιβάλλον ενός φυσικού συστήματος;

Απάντηση:

Σύστημα είναι ένα τμήμα του φυσικού κόσμου που διαχωρίζεται από τον υπόλοιπο κόσμο με πραγματικά ή νοητά τοιχώματα. Ο υπόλοιπος φυσικός κόσμος αποτελεί το **περιβάλλον** του συστήματος.

2. Ποιο σύστημα σωμάτων ονομάζεται μηχανικό και ποιο θερμοδυναμικό;

Απάντηση:

Αν κατά τη μελέτη ενός συστήματος, για την περιγραφή του χρησιμοποιούμε μόνο μεγέθη της μηχανικής, π.χ. **δύναμη, ταχύτητα, επιτάχυνση, ορμή** κ.λ.π. το σύστημα χαρακτηρίζεται **μηχανικό**.

Στην περίπτωση που για την περιγραφή του χρησιμοποιούνται και θερμοδυναμικά μεγέθη, όπως **θερμότητα, θερμοκρασία, εσωτερική ενέργεια** και άλλα, το **σύστημα** χαρακτηρίζεται **θερμοδυναμικό**.

3. Ποιο θερμοδυναμικό σύστημα ονομάζεται μονωμένο;

Απάντηση:

Τα απλούστερα θερμοδυναμικά συστήματα, είναι τα **αέρια** που βρίσκονται στο εσωτερικό δοχείων και στα οποία **δε** γίνονται χημικές αντιδράσεις.

Ένα τέτοιο σύστημα ονομάζεται **θερμικά μονωμένο** ή απλά **μονωμένο** αν τα τοιχώματα του δοχείου **δεν** επιτρέπουν τη μεταφορά θερμότητας από το αέριο προς το περιβάλλον ή αντίστροφα.

ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

4. Τι ονομάζουμε θερμοδυναμικές μεταβλητές ενός θερμοδυναμικού συστήματος;

Απάντηση:

Για να περιγραφεί ένα θερμοδυναμικό σύστημα χρειάζεται να γνωρίζουμε κάποια στοιχεία του. Για παράδειγμα, **ορισμένη ποσότητα αερίου ($n \text{ mol}$)**, που βρίσκεται σε ένα δοχείο μπορεί να περιγραφεί αν γνωρίζουμε:

- α. τον όγκο του (V),**
- β. τη θερμοκρασία του (T) και**
- γ. την πίεσή του (P).**

Τα στοιχεία αυτά δηλαδή τα **P, V** και **T** ονομάζονται **θερμοδυναμικές μεταβλητές**.

Βέβαια επειδή η **μάζα** του αερίου και ο **όγκος** ορίζουν την **πυκνότητα** (ρ) μπορούμε να θεωρήσουμε σε θερμοδυναμική μεταβλητή και **την πυκνότητα του αερίου**.

Ανεξάρτητες θερμοδυναμικές μεταβλητές

Ο όγκος, η πίεση και η θερμοκρασία ορισμένης ποσότητας αερίου σχετίζονται μεταξύ τους με την **καταστατική εξίσωση**:

$$PV=nRT.$$

Για να περιγράψουμε την κατάσταση συγκεκριμένης ποσότητας αερίου αρκούν δύο από αυτά αφού το τρίτο προκύπτει από την καταστατική εξίσωση.

Οι δύο ποσότητες που είναι ικανές για την περιγραφή της κατάστασης ορισμένης ποσότητας αερίου αποτελούν τις ανεξάρτητες θερμοδυναμικές μεταβλητές του συστήματος.

5. Πότε λέμε ότι ένα θερμοδυναμικό σύστημα βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας;**Απάντηση:**

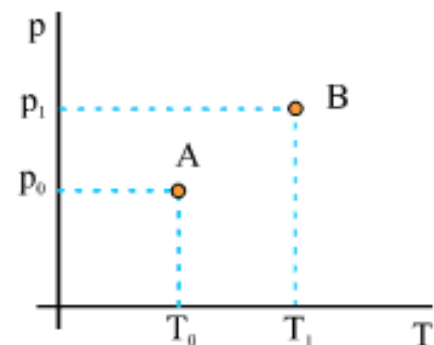
Όταν σ' ένα θερμοδυναμικό σύστημα οι θερμοδυναμικές μεταβλητές που το περιγράφουν διατηρούνται **σταθερές με το χρόνο**, το σύστημα βρίσκεται σε κατάσταση **θερμοδυναμικής ισορροπίας**. Σε αντίθετη περίπτωση το σύστημα μεταβάλλεται.

Ειδικότερα, λέμε ότι:

μια ποσότητα αερίου βρίσκεται σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας - ή απλά ισορροπίας - όταν η
 α) πίεση (p),
 β) η πυκνότητα (ρ) και
 γ) η θερμοκρασία του (T)
 έχουν την ίδια τιμή σε όλη την έκταση του αερίου.

6. Πως παριστάνεται γραφικά η κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας ενός αερίου;**Απάντηση:**

Η κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας ενός συστήματος μπορεί να παρασταθεί γραφικά με ένα σημείο. Ένα σύστημα που δε βρίσκεται σε ισορροπία δεν παριστάνεται γραφικά.

**ΑΝΤΙΣΤΡΕΠΤΕΣ ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ****7. Ποιες μεταβολές ονομάζονται αντιστρεπτές και ποιες μη αντιστρεπτές;****Απάντηση:**

Όταν σε ένα θερμοδυναμικό σύστημα πραγματοποιείται μια μεταβολή αλλάζουν τόσο το σύστημα όσο και το περιβάλλον του συστήματος.

- **Αντιστρεπτή ονομάζεται εκείνη η μεταβολή κατά την οποία υπάρχει η δυνατότητα επαναφοράς του συστήματος και του περιβάλλοντος στην αρχική τους κατάσταση.**

Μια τέτοια **εξιδανικευμένη** (θεωρητική) μεταβολή κατά την οποία ένα σύστημα μεταβαίνει από μια αρχική κατάσταση σε μια τελική μέσω διαδοχικών καταστάσεων ισορροπίας θα **την ονομάζουμε αντιστρεπτή**.

Μια τέτοια μεταβολή είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί και αντίστροφα.

Μια αντιστρεπτή μεταβολή παριστάνεται γραφικά με μια συνεχή γραμμή.

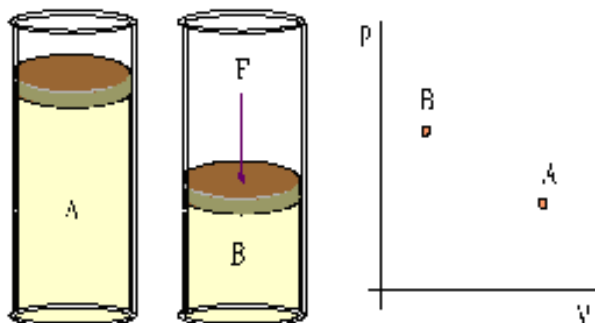
Οι μη αντιστρεπτές μεταβολές δε μπορούν να παρασταθούν γραφικά.

Οι μεταβολές στη φύση δεν είναι αντιστρεπτές. Η αντίστροφη πορεία ενός φαινομένου είναι αυτό που θα βλέπαμε εάν κινηματογραφούσαμε το φαινόμενο και παίζαμε την ταινία ανάποδα -προς τα πίσω. Η αντίστροφη πορεία στην ανάπτυξη ενός φυτού θα ήταν το φυτό να μικραίνει μέχρι να ξαναγίνει σπόρος.

Όμως, **η έννοια της αντιστρεπτής μεταβολής είναι χρήσιμη.** Έστω λοιπόν, ένα αέριο που βρίσκεται μέσα σε κύλινδρο. Ο κύλινδρος κλείνεται στο πάνω μέρος του με εφαρμοστό έμβολο. Το αέριο μέσα στο δοχείο βρίσκεται σε ισορροπία. Η θερμοκρασία του είναι T_A , ο όγκος που καταλαμβάνει V_A και η πίεση που ασκεί p_A . Θα μεταβάλλουμε την κατάσταση του αερίου ώστε ο όγκος του να μειωθεί σε V_B και η πίεση και η θερμοκρασία να πάρουν τελικά τις τιμές p_B και T_B .

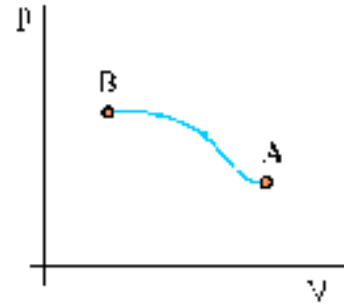
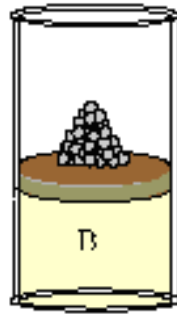
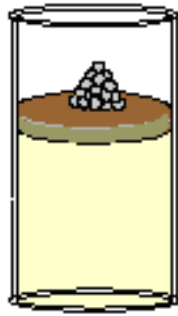
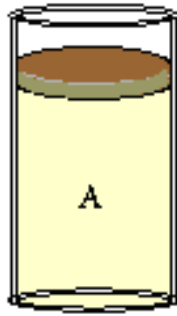
Από τους πολλούς τρόπους με τους οποίους μπορεί να πραγματοποιηθεί η μεταβολή επιλέγουμε δυο ακραίες περιπτώσεις:

Στην **πρώτη** πιέζουμε απότομα το έμβολο ώστε ο όγκος του αερίου να μειωθεί στην επιθυμητή τιμή και περιμένουμε μέχρι να αποκατασταθεί ισορροπία στο αέριο. Στη διάρκεια της μεταβολής αυτής το αέριο βρίσκεται σε αναταραχή, η πίεση και η θερμοκρασία του δεν είναι ίδιες σε όλη την έκτασή του και επομένως δε μπορούμε να παραστήσουμε τη μεταβολή σε διάγραμμα. Σε διάγραμμα μπορεί να παρασταθεί μόνο η αρχική και η τελική κατάσταση του αερίου, που είναι καταστάσεις ισορροπίας.



Στη **δεύτερη** περίπτωση ρίχνουμε πρώτα λίγους κόκκους άμμου πάνω στο έμβολο. Αυτό θα μειώσει ελάχιστα τον όγκο του αερίου. Περιμένουμε λίγο ώστε να ισορροπήσει το αέριο. Η νέα κατάσταση ισορρο-

πίας βρίσκεται πολύ κοντά στη αρχική. Αν απεικονίζαμε γραφικά τη νέα κατάσταση ισορροπίας θα προέκυπτε ένα σημείο πολύ κοντά στο σημείο που απεικονίζει την αρχική κατάσταση ισορροπίας. Στη συνέχεια ρίχνουμε πάλι λίγους κόκκους άμμου πάνω στο έμβολο, μειώνοντας ακόμα λίγο τον όγκο, περιμένουμε πάλι να αποκατασταθεί κατάσταση ισορροπίας, κ.ο.κ. Επαναλαμβάνοντας συνεχώς αυτή τη διαδικασία φέρνουμε το σύστημα στην τελική κατάσταση.



Κατά τη διάρκεια αυτής της μεταβολής το σύστημα περνάει από διαδοχικές καταστάσεις που μπορούμε να τις θεωρήσουμε καταστάσεις ισορροπίας.

Κάθε μια από αυτές μπορεί να παρασταθεί γραφικά με ένα σημείο. Εφόσον η μια κατάσταση ισορροπίας διαδέχεται την άλλη, τα σημεία στο διάγραμμα θα βρίσκονται το ένα δίπλα στο άλλο με αποτέλεσμα να δημιουργείται μια γραμμή που ξεκινάει από την αρχική κατάσταση και οδηγεί στην τελική. Με αντίστροφους χειρισμούς, αφαιρώντας δηλαδή άμμο από το έμβολο, το σύστημα θα οδηγηθεί πάλι στην αρχική του κατάσταση.

Η μεταβολή που περιγράψαμε αποτελεί μια εξιδανίκευση, δεν είναι δυνατόν ένα σύστημα να βρίσκεται διαρκώς σε ισορροπία και ταυτόχρονα σιγά - σιγά να μεταβάλλεται.

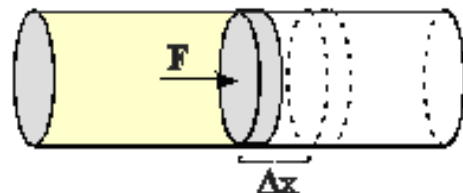
ΕΡΓΟ (W) ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΟ ΑΠΟ ΑΕΡΙΟ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΜΕΤΑΒΟΛΩΝ ΟΓΚΟΥ

8. Πως υπολογίζεται το μηχανικό έργο W στις αντιστρεπτές μεταβολές του ιδανικού αερίου;

Απάντηση:

Έστω ένα αέριο σε κύλινδρο που κλείνεται από εφαρμοστό έμβολο.

Καθώς τα μόρια του αερίου μέσα στον κύλινδρο συγκρούονται με τα τοιχώματα του κυλίνδρου ασκούν δυνάμεις σ' αυτά. Έστω F η ολική δύναμη που ασκεί το αέριο στο έμβολο. Αν το έμβολο μετακινηθεί προς τα έξω κατά την πολύ μικρή απόσταση Δx , το έργο που παράγει η δύναμη που ασκεί το αέριο είναι:



$$\Delta W = F \Delta x \quad (1)$$

Αν το εμβαδόν του εμβόλου είναι A και η πίεση του αερίου p , ισχύει

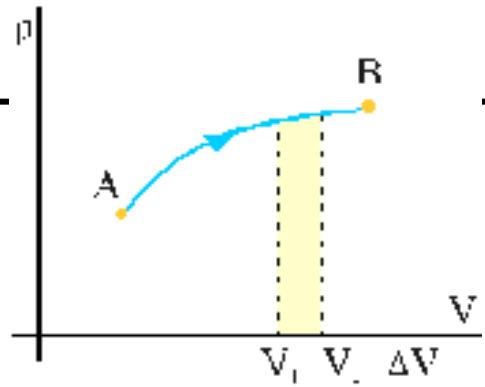
$$p = \frac{F}{A} \quad \text{ή} \quad F = p A$$

και η σχέση (1) γίνεται:

$$\Delta W = p A \Delta x \quad (2)$$

Όμως $A \Delta x = \Delta V$

όπου ΔV η πολύ μικρή μεταβολή του όγκου του αερίου. Έτσι μπορούμε να εκφράσουμε το έργο που παράγει το αέριο



$$\Delta W = p \Delta V$$

(3)

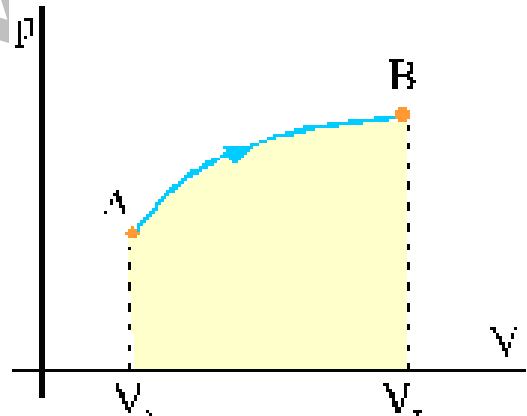
Σύμφωνα με τη σχέση (3) το έργο είναι:

- **θετικό ($W > 0$)** αν το αέριο εκτονώνεται $\Delta V > 0$ (αυξάνει ο όγκος του) δηλαδή όταν μεταφέρεται μηχανικό έργο από το σύστημα (ιδανικό αέριο) στο περιβάλλον και
- **αρνητικό ($W < 0$)** αν το αέριο συμπιέζεται $\Delta V < 0$ δηλαδή όταν μεταφέρεται έργο από το περιβάλλον στο σύστημα.
- **μηδέν ($W = 0$)** αν $\Delta V = 0$.

Προσοχή: στο έμβολο μπορεί να ασκούνται και πολλές άλλες δυνάμεις. Η σχέση (3) δίνει το έργο της δύναμης που ασκεί το αέριο.

Έστω τώρα μια τυχαία αντιστρεπτή μεταβολή κατά την οποία το αέριο μεταβαίνει από την αρχική κατάσταση A στην τελική κατάσταση B.

Το έργο ενός αερίου σε μια αντιστρεπτή μεταβολή είναι αριθμητικά ίσο με το εμβαδόν της επιφάνειας από την γραμμή του διαγράμματος μέχρι τον άξονα V, στο διάγραμμα p-V.



ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ (Q)

9. Ποια ενέργεια ονομάζεται θερμότητα;

Απάντηση:

Αν έρθουν σε επαφή δύο σώματα με διαφορετικές θερμοκρασίες T_1 και T_2 ($T_1 > T_2$), μετά από κάποιο χρόνο θα αποκτήσουν ίδια θερμοκρασία T , μεταξύ των θερμοκρασιών T_1 και T_2 ($T_1 > T > T_2$).

Η ενέργεια που μεταφέρεται λόγω της διαφοράς θερμοκρασίας δύο σωμάτων ονομάζεται θερμότητα και συμβολίζεται με Q.

Η θερμότητα, ως μορφή ενέργειας, στο SI μετριέται σε Joule. Πιο συνηθισμένη μονάδα της είναι η θερμίδα (**cal από το calorie**). $1 \text{ cal} = 4,186 \text{ J}$.

Προσοχή: Η θερμότητα δεν πρέπει να συγχέεται με τη θερμοκρασία. Η θερμότητα είναι ενέργεια ενώ η θερμοκρασία είναι το μέγεθος που επινοήσαμε για να μετράμε αντικειμενικά πόσο ζεστό ή κρύο είναι ένα σώμα.

Ισχύει ότι:

$Q > 0$ όταν η θερμότητα προσφέρεται από το περιβάλλον στο σύστημα

$Q < 0$ όταν η θερμότητα προσφέρεται από το σύστημα (ιδανικό αέριο) στο περιβάλλον.

$Q = 0$ όταν το σύστημά μου δεν ανταλλάσσει θερμότητα με το περιβάλλον.

ΕΣΩΤΕΡΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ (U)

10. Τι ονομάζουμε εσωτερική ενέργεια του ιδανικού αερίου;

Απάντηση:

Ένα αέριο σε υψηλή πίεση έχει τη δυνατότητα να παράγει έργο, επομένως το αέριο εμπεριέχει ενέργεια. Την ενέργεια αυτή θα την ονομάσουμε **εσωτερική ενέργεια** (συμβολίζεται με **U**).

Από μικροσκοπική άποψη, τα μόρια, τα άτομα ή τα ιόντα οποιουδήποτε σώματος, σε όποια φάση και αν βρίσκεται (στερεή, υγρή ή αέρια) διαρκώς κινούνται. Έχουν επομένως **κινητική ενέργεια**. Επιπλέον, στα **στερεά και στα υγρά** τα σωματίδια αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, επομένως έχουν **και δυναμική ενέργεια**.

Κάθε σώμα εμπεριέχει ενέργεια, που είναι το άθροισμα των ενεργειών των σωματιδίων που το απαρτίζουν, ως αποτέλεσμα της σχετικής τους κίνησης ως προς το κέντρο μάζας του σώματος και των αλληλεπιδράσεων μεταξύ τους. Αυτή την ενέργεια την ονομάζουμε εσωτερική ενέργεια.

Η εσωτερική ενέργεια ιδανικού αερίου

Τα μόρια του ιδανικού αερίου **δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους**, επομένως **δεν έχουν δυναμική ενέργεια**.

Η εσωτερική ενέργεια ενός ιδανικού αερίου οφείλεται μόνο στις κινητικές ενέργειες που έχουν τα μόριά του και είναι ίση με το άθροισμα αυτών των ενεργειών.

11. Πως υπολογίζεται η εσωτερική ενέργεια του ιδανικού αερίου;

Απάντηση:

Η εσωτερική ενέργεια ενός ιδανικού αερίου είναι δυνατό να υπολογιστεί.

Η μέση κινητική ενέργεια ενός μορίου ιδανικού αερίου βρέθηκε $\frac{1}{2} m\overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$.

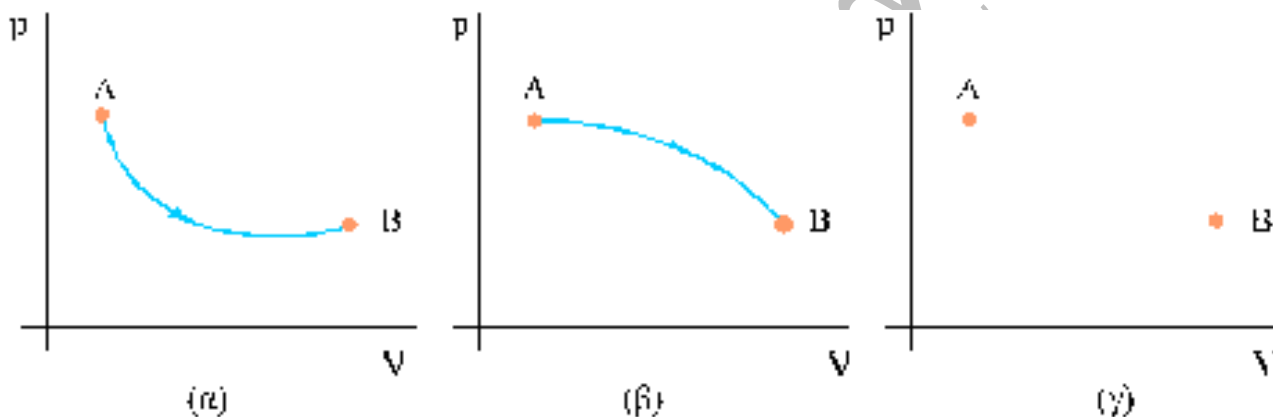
Αν το αέριο περιέχει N μόρια, η εσωτερική του ενέργεια θα είναι

$$U = N \frac{1}{2} m\overline{v^2} = N \frac{3}{2} kT \quad (4)$$

Αλλά $N = nN_A$ όπου n ο αριθμός των mol του αερίου. Επομένως $U = nN_A \frac{3}{2} kT$ και, αν λάβουμε υπόψη ότι $N_A k = R$, τελικά:

$$U = \frac{3}{2} nRT \quad (5)$$

Η παραπάνω σχέση δείχνει ότι η εσωτερική ενέργεια ορισμένης ποσότητας ιδανικού αερίου εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία του.



Η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας ενός θερμοδυναμικού συστήματος εξαρτάται μόνο από την αρχική και την τελική κατάσταση του συστήματος και όχι από τον τρόπο που πραγματοποιήθηκε η μεταβολή.

Έστω ένα ιδανικό αέριο που βρίσκεται αρχικά σε ισορροπία στην κατάσταση A. Αν το αέριο μεταβεί σε μια άλλη κατάσταση ισορροπίας B, η εσωτερική του ενέργεια θα μεταβληθεί.

Σύμφωνα με τη σχέση (5) η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας του αερίου εξαρτάται μόνο από την αρχική και τελική θερμοκρασία και όχι από τον τρόπο που πραγματοποιήθηκε η μεταβολή.

Ισχύει:

$$\Delta U > 0 \text{ αν } \Delta T > 0$$

$$\Delta U < 0 \text{ αν } \Delta T < 0$$

$$\Delta U = 0 \text{ αν } \Delta T = 0$$

ΠΡΩΤΟΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΣ ΝΟΜΟΣ

12. Να διατυπώσετε τον πρώτο θερμοδυναμικό νόμο.

Απάντηση:

Ένα αέριο μεταβαίνει από μια αρχική κατάσταση σε μια άλλη. Έστω ότι κατά τη διάρκεια αυτής της μεταβολής το αέριο απορρόφησε ποσό θερμότητας Q και ότι το έργο που παράγει το αέριο κατά τη μεταβολή αυτή είναι W .

Η θερμότητα που προσφέρθηκε στο αέριο μετασχηματίζεται σε ενέργεια άλλης μορφής. Συγκεκριμένα, ένα μέρος της μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να αυξήσει την εσωτερική ενέργεια του αερίου και το υπόλοιπο μετατρέπεται σε μηχανικό έργο.

Το ποσό της θερμότητας που προσφέρεται στο αέριο, η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας του αερίου και το έργο που παράγει το αέριο συνδέονται μεταξύ τους με τη σχέση:

$$Q = \Delta U + W \quad (6)$$

Η σχέση (6) αποτελεί τον πρώτο θερμοδυναμικό νόμο.

Το ποσό θερμότητας (Q) που απορροφά ή αποβάλλει ένα θερμοδυναμικό σύστημα είναι ίσο με το αλγεβρικό άθροισμα της μεταβολής της εσωτερικής του ενέργειας και του έργου που παράγει ή δαπανά το σύστημα.

Ο πρώτος θερμοδυναμικός νόμος είναι η εφαρμογή της αρχής διατήρησης της ενέργειας στη θερμοδυναμική.

- Αν το σύστημα (ιδανικό αέριο) απορροφά θερμότητα, το Q στην σχέση (6) είναι θετικό, αν αποβάλλει θερμότητα είναι αρνητικό.
- Η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας είναι θετική όταν αυξάνει η θερμοκρασία του συστήματος και αρνητική όταν μειώνεται.
- Το έργο του αερίου είναι θετικό όταν το αέριο εκτονώνεται και αρνητικό όταν συμπιέζεται.

ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΠΡΩΤΟΥ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΝΟΜΟΥ ΣΕ ΕΙΔΙΚΕΣ ΠΕΡΙΠΤΩΣΕΙΣ

13. Να εφαρμόσετε τον 1^ο Θερμοδυναμικό νόμο στις γνωστές σας αντιστρεπτές μεταβολές.

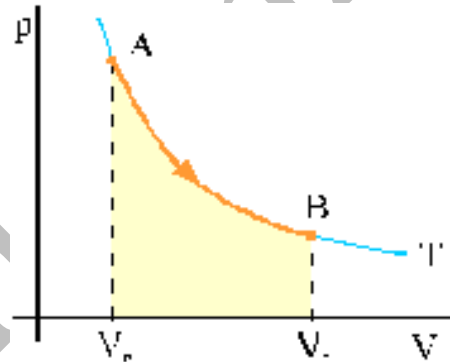
Απάντηση:

A) Ισόθερμη αντιστρεπτή μεταβολή

Έστω μια ισόθερμη αντιστρεπτή μεταβολή ορισμένης ποσότητας αερίου από την αρχική κατάσταση A, στην τελική κατάσταση B.

Το εμβαδόν κάτω από την γραμμή του διαγράμματος είναι ίσο με το έργο που παράγει το αέριο. Από τον υπολογισμό του εμβαδού, που δεν είναι δυνατόν να γίνει χωρίς τη χρήση ολοκληρωμάτων, προκύπτει ότι:

$$W = nRT \ln \frac{V_{\tau}}{V_{\alpha}}$$



Επειδή η θερμοκρασία του αερίου δε μεταβάλλεται, $U_A = U_B$ επομένως $\Delta U = 0$, οπότε ο πρώτος θερμοδυναμικός νόμος, στην ισόθερμη μεταβολή, παίρνει τη μορφή

$$Q = W$$

ή

$$Q = nRT \ln \frac{V_{\tau}}{V_{\alpha}}$$

Στην ισόθερμη εκτόνωση όλο το ποσό θερμότητας που απορροφά το αέριο μετατρέπεται σε μηχανικό έργο.

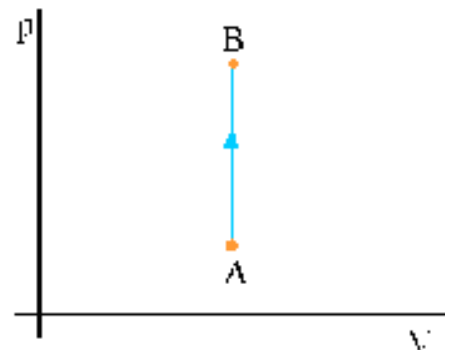
B) Ισόχωρη αντιστρεπτή μεταβολή

Έστω η ισόχωρη αντιστρεπτή μεταβολή μιας ποσότητας αερίου, από την κατάσταση A στην κατάσταση B.

Από το σχήμα φαίνεται ότι το έργο του αερίου είναι μηδέν $W=0$. Αυτό είναι αναμενόμενο γιατί έργο έχουμε μόνο όταν ο όγκος του αερίου μεταβάλλεται.

Έτσι από τον πρώτο θερμοδυναμικό νόμο προκύπτει

$$Q = \Delta U$$



Στην ισόχωρη θέρμανση όλο το ποσό θερμότητας που απορρόφησε το αέριο χρησιμοποιήθηκε για την αύξηση της εσωτερικής του ενέργειας.

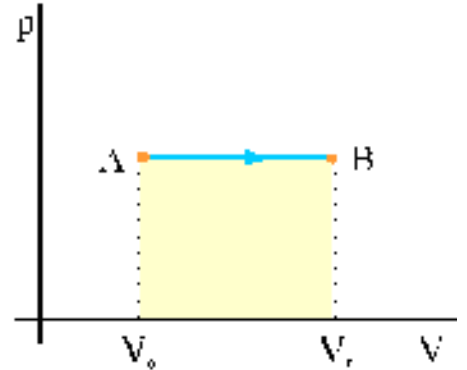
Γ) Ισοβαρής αντιστρεπτή μεταβολή

Ένα αέριο θερμαίνεται ισοβαρώς από την αρχική κατάσταση Α, όγκου V_α , στην τελική κατάσταση Β, όγκου V_τ . Το διπλανό σχήμα παριστάνει γραφικά τη μεταβολή. Το εμβαδόν κάτω από την γραμμή του διαγράμματος δίνει το έργο του αερίου.

$$W = p(V_\tau - V_\alpha) \quad \text{ή} \quad W = nR(T_\tau - T_\alpha)$$

Ο πρώτος θερμοδυναμικός νόμος παίρνει τη μορφή

$$Q = \Delta U + p(V_\tau - V_\alpha)$$



Στην ισοβαρή θέρμανση ένα μέρος από το ποσό θερμότητας που απορρόφησε το αέριο από το περιβάλλον χρησιμοποιήθηκε για την αύξηση της εσωτερικής του ενέργειας και το υπόλοιπο αποδόθηκε εκ νέου στο περιβάλλον με τη μορφή έργου.

Δ) Αδιαβατική μεταβολή

Αδιαβατική ονομάζουμε τη μεταβολή κατά την οποία δε συντελείται μεταφορά θερμότητας από το περιβάλλον προς το σύστημα ή αντίστροφα δηλαδή ισχύει $Q=0$.

Έστω ένα αέριο που εκτονώνεται με αντιστρεπτό τρόπο μέσα σε δοχείο με έμβολο από την κατάσταση Α (p_α, V_α) στην κατάσταση Β (p_τ, V_τ).

Το δοχείο και το έμβολο είναι κατασκευασμένα έτσι ώστε να μην επιτρέπουν την ανταλλαγή θερμότητας ανάμεσα στο αέριο και στο περιβάλλον (ένα τέτοιο δοχείο είναι το θερμός που χρησιμοποιούμε στα σπίτια μας). Η μεταβολή αυτή είναι μια αντιστρεπτή αδιαβατική μεταβολή.

Ο νόμος που διέπει τη μεταβολή είναι:

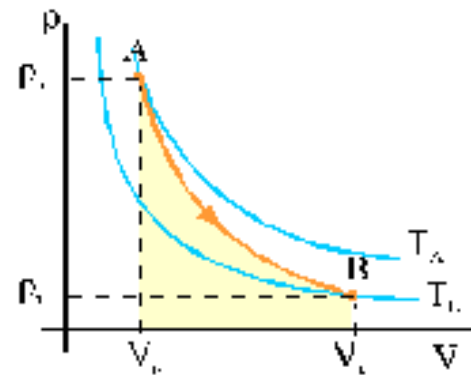
$$pV^\gamma = \text{σταθ.}$$

[Νόμος του Poisson (Πουασόν)]

όπου γ ένας καθαρός αριθμός, μεγαλύτερος της μονάδας, που εξαρτάται από την ατομικότητα του αερίου και από το είδος των δεσμών που συγκρατούν τα άτομα στο μόριο.

Εφαρμόζοντας τον πρώτο θερμοδυναμικό νόμο και λαμβάνοντας υπόψη ότι $Q=0$ προκύπτει

$$0 = \Delta U + W \quad \text{ή} \quad W = -\Delta U \quad (7)$$



Στην αδιαβατική μεταβολή το έργο είναι ίσο με το αντίθετο της μεταβολής της εσωτερικής ενέργειας.

Επειδή στη μεταβολή που περιγράψαμε το έργο είναι θετικό, από τη σχέση (7) προκύπτει ότι η εσωτερική ενέργεια μειώνεται, επομένως το αέριο ψύχεται.

Επειδή στην αδιαβατική αντιστρεπτή μεταβολή που παριστάνεται στο παραπάνω σχήμα η τελική θερμοκρασία είναι μικρότερη από την αρχική, η καμπύλη της έχει μεγαλύτερη κλίση από την ισόθερμη που περνάει από το σημείο Α. Στην αδιαβατική μεταβολή το έργο μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση:

$$W = \frac{p_{\tau} V_{\tau} - p_{\alpha} V_{\alpha}}{1 - \gamma}$$

Στην πράξη όταν ένα αέριο συμπιέζεται (ή εκτονώνεται) πολύ γρήγορα, πολύ μικρό ποσό θερμότητας μετακινείται από το αέριο προς το περιβάλλον ή αντίστροφα. Η διεργασία αυτή είναι σχεδόν αδιαβατική.

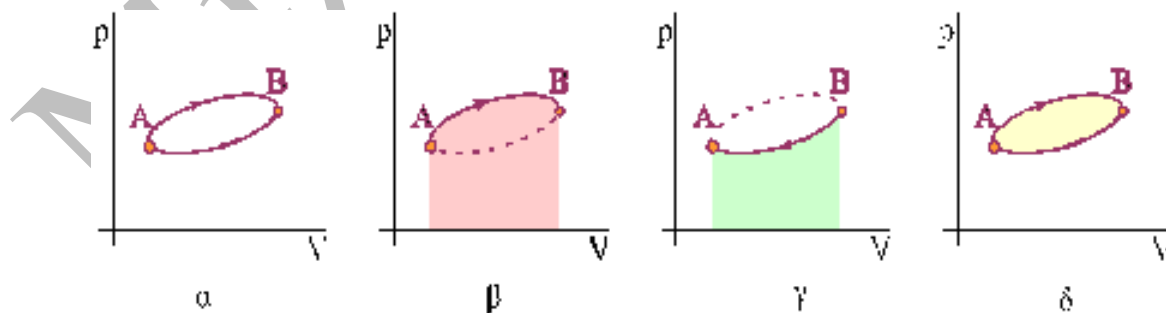
Τέτοιες διεργασίες συμβαίνουν στον κύλινδρο του βενζινοκινητήρα.

Ε) Κυκλική αντιστρεπτή μεταβολή

Κυκλική ονομάζουμε μια μεταβολή στην οποία το σύστημα μετά από μια διεργασία επιστρέφει στην ίδια κατάσταση.

Το παρακάτω σχήμα παριστάνει μια κυκλική αντιστρεπτή μεταβολή ορισμένης ποσότητας αερίου. Το αέριο αρχικά βρισκόταν στην κατάσταση Α και μετά από μια διεργασία επιστρέφει πάλι στην αρχική κατάσταση Α.

Το ολικό έργο σε μια κυκλική αντιστρεπτή μεταβολή είναι ίσο με το εμβαδόν που περικλείεται από τη γραμμή του διαγράμματος, στη γραφική παράσταση p-V.



Εάν η κυκλική μεταβολή διαγραφόταν κατά την αντίθετη φορά, για να υπολογίσουμε το έργο θα αφαιρούσαμε από το μικρό εμβαδόν το μεγάλο. Έτσι, το συνολικό έργο θα ήταν αρνητικό.

Επομένως σε μια αντιστρεπτή κυκλική μεταβολή, το έργο:

είναι θετικό όταν η γραφική παράσταση της μεταβολής διαγράφεται με την φορά των δεικτών του ρολογιού και

αρνητικό όταν διαγράφεται με την αντίθετη φορά.

Επειδή το αέριο επιστρέφει στην αρχική του κατάσταση, η μεταβολή στην εσωτερική του ενέργεια είναι μηδέν.

$$\Delta U = 0$$

Εφαρμόζοντας τον πρώτο θερμοδυναμικό νόμο στην κυκλική μεταβολή έχουμε:

$$Q = W$$

Στην κυκλική μεταβολή η θερμότητα που απορροφά ή αποδίδει το αέριο ισούται με το έργο που παράγει ή δαπανά.

ΓΡΑΜΜΟΜΟΡΙΑΚΕΣ ΕΙΔΙΚΕΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΕΣ ΑΕΡΙΩΝ

14. Τι ονομάζεται γραμμομοριακή ειδική θερμότητα (C) ενός σώματος και πως ορίζεται;

Απάντηση:

Έχει βρεθεί πειραματικά ότι το ποσό θερμότητας που απαιτείται για να αυξηθεί η θερμοκρασία ενός σώματος μάζας m , κατά ΔT δίνεται από τη σχέση

$$Q = m c \Delta T \quad (8)$$

όπου c είναι η ειδική θερμότητα του υλικού. Στα υγρά και στα στερεά η ειδική θερμότητα του σώματος εξαρτάται μόνο από το υλικό του.

Αν αντί για τη μάζα του σώματος χρησιμοποιήσουμε την ποσότητά του σε mol, επειδή $m = n M$, όπου M η γραμμομοριακή μάζα, μπορούμε να γράψουμε τη σχέση (2.8) με τη μορφή

$$Q = n M c \Delta T \quad (9)$$

Το γινόμενο $M c$ ονομάζεται **γραμμομοριακή ειδική θερμότητα** και συμβολίζεται με C . Αντικαθιστώντας το γινόμενο $M c$ με το C η σχέση (9) γίνεται

$$Q = n C \Delta T$$

Η γραμμομοριακή ειδική θερμότητα C , στο SI, μετριέται σε $\text{J}/(\text{mol K})$ και εκφράζει το ποσό θερμότητας που πρέπει να προσφερθεί σε 1 mol του σώματος για να αυξηθεί η θερμοκρασία του κατά ένα βαθμό.

Ενώ η ειδική θερμότητα στα υγρά και στα στερεά εξαρτάται μόνο από το υλικό, στα αέρια η γραμμομοριακή ειδική θερμότητα εξαρτάται και από τον τρόπο με τον οποίο θερμαίνεται το αέριο δηλαδή από το είδος της αντιστρεπτής μεταβολής.

Και στα στερεά όμως η γραμμομοριακή ειδική θερμότητα είναι σταθερή και ίση περίπου με $C=3R=25\text{J/mol}\cdot\text{K}$ ανεξάρτητη από το είδος του στερεού. Νόμος των **Dulong – Petit**.

15. Πως ορίζονται

- α. η γραμμομοριακή ειδική θερμότητα με σταθερό όγκο c_V και πως**
β. η γραμμομοριακή ειδική θερμότητα με σταθερή πίεση c_p ;

Απάντηση:

Από όλους του δυνατούς τρόπους με τους οποίους μπορεί να θερμανθεί ένα αέριο, και τις αντίστοιχες γραμμομοριακές ειδικές θερμότητες που προκύπτουν, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν δύο, η θέρμανση με σταθερό όγκο και η θέρμανση με σταθερή πίεση.

α. Θέρμανση αερίου με σταθερό όγκο

Έστω ότι το ιδανικό αέριο (θερμοδυναμικό σύστημα) βρίσκεται μέσα σε δοχείο σταθερού όγκου και θερμαίνεται ώστε η θερμοκρασία του να αυξηθεί κατά ΔT . Αν συμβολίσουμε με Q_V το ποσό θερμότητας που απορροφά το αέριο και με C_V τη γραμμομοριακή ειδική θερμότητα κατά την ισόχωρη αυτή θέρμανση έχουμε

$$Q_V = nC_V \Delta T \quad (10)$$

Αφού ο όγκος του αερίου δε μεταβάλλεται το έργο του αερίου είναι μηδέν $W=0$. Εφαρμόζοντας τον πρώτο θερμοδυναμικό νόμο έχουμε

$$Q_V = \Delta U \quad (11)$$

Η σχέση (11), λόγω της (10), γίνεται

$$\Delta U = n C_V \Delta T \quad (12)$$

Επειδή η εσωτερική ενέργεια ενός αερίου είπαμε πως εξαρτάται μόνο από την αρχική και τελική θερμοκρασία του αερίου η σχέση (12) μπορεί να αποδείχτηκε για την ισόχωρη μεταβολή όμως δίνει τη μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας **σε κάθε περίπτωση** δηλαδή για οποιαδήποτε μεταβολή που η θερμοκρασία ενός αερίου μεταβάλλεται κατά ΔT , με όποιον τρόπο και αν πραγματοποιείται αυτή η μεταβολή.

β. Θέρμανση αερίου με σταθερή πίεση

Έστω ότι η ίδια ποσότητα αερίου θερμαίνεται ισοβαρώς ώστε η θερμοκρασία του να μεταβληθεί κατά το ίδιο ποσό ΔT . Αν συμβολίσουμε με Q_p και C_p τη θερμότητα και τη γραμμομοριακή ειδική θερμότητα του αερίου στην ισοβαρή θέρμανση, μπορούμε να γράψουμε

$$Q_p = n C_p \Delta T$$

Το έργο που παράγει το αέριο είναι $W = p \Delta V$.

Από την καταστατική εξίσωση έχουμε $p \Delta V = n R \Delta T$, οπότε η σχέση που δίνει το έργο γίνεται

$$W = n R \Delta T \quad (13)$$

Από τον πρώτο θερμοδυναμικό νόμο $Q = \Delta U + W$, αν λάβουμε υπόψη τις (12) και (13), προκύπτει

$$n C_p \Delta T = n C_v \Delta T + n R \Delta T$$

ή

$$C_p = C_v + R \quad (14)$$

Η σχέση (14) δείχνει ότι η C_p είναι μεγαλύτερη από τη C_v κατά την ποσότητα R .

16) Να υπολογίσετε τις γραμμομοριακές ειδικές θερμότητες C_p και C_v του ιδανικού μονοατομικού αερίου.

Απάντηση:

Υπολογισμός των C_p και C_v

Η εσωτερική ενέργεια ιδανικού αερίου δίνεται από τη σχέση $U = \frac{3}{2} n R T$. Όταν η θερμοκρασία του αερίου μεταβάλλεται κατά ΔT η εσωτερική του ενέργεια μεταβάλλεται κατά $\Delta U = \frac{3}{2} n R \Delta T$. Από τη σχέση (12) προκύπτει

$$n C_v \Delta T = \frac{3}{2} n R \Delta T$$

άρα

$$C_v = \frac{3}{2} R = 12,47 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \quad (15)$$

Για τη C_p ισχύει :

$$C_p = C_v + R = \frac{3}{2} R + R$$

οπότε

$$C_p = \frac{5}{2} R = 20,78 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \quad (16)$$

Η ποσότητα γ που συναντήσαμε στο νόμο της αδιαβατικής μεταβολής είναι ο λόγος των δύο γραμμομοριακών ειδικών θερμοτήτων.

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

το γ είναι καθαρός αριθμός μεγαλύτερος της μονάδας και στα ιδανικά αέρια σύμφωνα με τις σχέσεις (15) και (16) έχει την τιμή $\gamma = \frac{5}{3}$.

Για τα πραγματικά αέρια η τιμή του λόγου $\frac{C_p}{C_v}$ εξαρτάται από την ατομικότητά του και το είδος των δεσμών που συγκρατούν τα άτομα στο μόριο.

ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΜΗΧΑΝΕΣ

17. Ποιες μηχανές ονομάζονται θερμικές και πως υπολογίζεται ο συντελεστής απόδοσης (e) μιας θερμικής μηχανής;

Απάντηση:

Θερμικές μηχανές ονομάζουμε τις διατάξεις που μετατρέπουν τη θερμότητα σε μηχανικό έργο.

Θα μπορούσαμε να πούμε ότι η θερμική μηχανή είναι μια διάταξη που υποβάλλει ένα «μέσον» σε μια μεταβολή.

Επειδή η μηχανή μετατρέπει συνεχώς τη θερμότητα σε έργο πρέπει η μεταβολή στην οποία υποβάλλεται το μέσον να είναι κυκλική, ώστε, όταν ολοκληρωθεί η μεταβολή, η μηχανή να επιστρέψει στην αρχική της κατάσταση και να επαναλάβει την ίδια διαδικασία ξανά και ξανά.

Κατά τη διάρκεια της κυκλικής μεταβολής του μέσου, η μηχανή

1. απορροφά θερμότητα (Q_h) από μια δεξαμενή υψηλής θερμοκρασίας T_h .
2. παράγει έργο.
3. αποβάλλει θερμότητα (Q_c) σε μια δεξαμενή χαμηλότερης θερμοκρασίας T_c .

Ο συντελεστής απόδοσης (e) οποιασδήποτε μηχανής είναι ο λόγος του ωφέλιμου έργου που μας δίνει η μηχανή προς την ενέργεια που δαπανούμε για να λειτουργήσει.

Στη θερμική μηχανή η ενέργεια που δαπανούμε είναι η θερμότητα Q_h με την οποία τροφοδοτούμε τη μηχανή από τη δεξαμενή υψηλής θερμοκρασίας.

$$e = \frac{W}{Q_h}$$

Επομένως

(17)

Το καθαρό ποσό θερμότητας Q που απορροφά το μέσον είναι το ποσό θερμότητας που παίρνει από τη δεξαμενή υψηλής θερμοκρασίας μείον αυτό που αποβάλλει στη δεξαμενή χαμηλής θερμοκρασίας,

$Q_h - |Q_c|$. Στην κυκλική μεταβολή το έργο που παράγει το αέριο ισούται με το καθαρό ποσό θερμότητας που απορροφά δηλαδή $W = Q_h - |Q_c|$.

Αντικαθιστώντας στη (17) βρίσκουμε

$$e = \frac{Q_h - |Q_c|}{Q_h} \quad \text{ή} \quad e = 1 - \frac{|Q_c|}{Q_h} \quad (18)$$

Ο ΔΕΥΤΕΡΟΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΣ ΝΟΜΟΣ

18. Να διατυπώσετε τον 2^ο θερμοδυναμικό νόμο.

Απάντηση:

α. Διατύπωση των Kelvin και Planck (Κέλβιν και Πλανκ):

Είναι αδύνατο να κατασκευαστεί θερμική μηχανή που να μετατρέπει εξ ολοκλήρου τη θερμότητα σε ωφέλιμο έργο.

β. Διατύπωση του Clausius (Κλαούζιους):

Μιλώντας για τη θερμότητα, είπαμε ότι, από μόνη της, μεταφέρεται πάντα από τα θερμότερα προς τα ψυχρότερα σώματα. Η αντίστροφη πορεία απαιτεί δαπάνη ενέργειας. Το ψυγείο και το κλιματιστικό είναι μηχανήματα που αναγκάζουν τη θερμότητα να μεταφερθεί από ψυχρά σώματα σε θερμότερα. Το ψυγείο, για παράδειγμα, μεταφέρει θερμότητα από τα τρόφιμα στο περιβάλλον, που είναι θερμότερο. Όμως για τη λειτουργία αυτών των μηχανών δαπανούμε ενέργεια. Δεν είναι δυνατόν να κατασκευαστεί ψυγείο που να λειτουργεί χωρίς να δαπανάται ενέργεια. Αυτή η διαπίστωση οδήγησε σε μια άλλη διατύπωση του δεύτερου θερμοδυναμικού νόμου από τον Clausius (Κλαούζιους):

Είναι αδύνατο να κατασκευαστεί μηχανή που να μεταφέρει θερμότητα από ένα ψυχρό σώμα σε ένα θερμότερο χωρίς να δαπανάται ενέργεια για τη λειτουργία της.

- Οι δύο διατυπώσεις του δεύτερου θερμοδυναμικού νόμου, είναι ισοδύναμες. Αν αληθεύει η μία από αυτές θα αληθεύει και η άλλη.
- Ο πρώτος θερμοδυναμικός νόμος δεν θέτει περιορισμούς στις μετατροπές της ενέργειας.
- Σύμφωνα με το δεύτερο, όμως, η φύση θέτει περιορισμούς στη μετατροπή ενέργειας από τη μια μορφή στην άλλη. Η θερμότητα δε μπορεί να μετασηματιστεί κατά 100% σε μηχανική ενέργεια. Επίσης ο δεύ-

τερος θερμοδυναμικός νόμος, καθορίζοντας ότι η θερμότητα μεταφέρεται πάντα από τα θερμότερα προς τα ψυχρότερα σώματα, **καθορίζει την κατεύθυνση προς την οποία τα φαινόμενα συμβαίνουν αυθόρμητα στη φύση.**

Η ΜΗΧΑΝΗ ΤΟΥ CARNOT

19. Να περιγράψετε τη μηχανή του Carnot.

Σύμφωνα με το δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο, μια θερμική μηχανή δε μπορεί να έχει απόδοση 100%.

Ποιος είναι όμως ο μεγαλύτερος συντελεστής απόδοσης που μπορεί να έχει μια μηχανή, όταν δίνονται οι θερμοκρασίες T_h και T_c , των δεξαμενών θερμότητας της μηχανής;

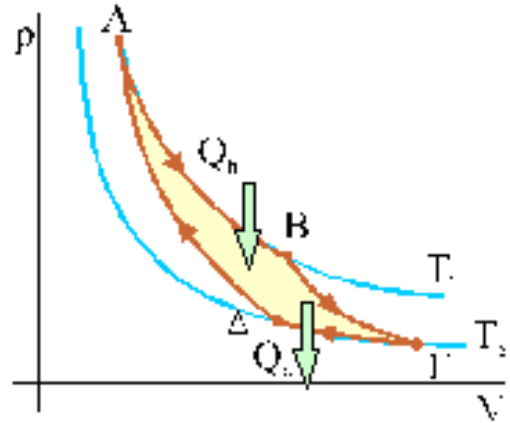
Το ερώτημα αυτό απαντήθηκε το 1824 από το Γάλλο μηχανικό Carnot (Καρνό).

Ο Carnot περιέγραψε μια κυκλική αντιστρεπτή μεταβολή, που ονομάστηκε **κύκλος Carnot**, και απέδειξε ότι μια θερμική μηχανή που θα ακολουθούσε αυτόν τον αντιστρεπτό κύκλο θα είχε τη μεγαλύτερη δυνατή απόδοση. Μια τέτοια, υποθετική, εξιδανικευμένη μηχανή ονομάζεται **μηχανή Carnot** και η απόδοσή της αποτελεί το ανώτερο όριο για την απόδοση όλων των άλλων μηχανών. Το συμπέρασμα αυτό είναι γνωστό ως θεώρημα Carnot:

Δεν μπορεί να υπάρξει θερμική μηχανή που να έχει μεγαλύτερη απόδοση από μια μηχανή Carnot η οποία λειτουργεί ανάμεσα στις ίδιες θερμοκρασίες.

Ο κύκλος Carnot αποτελείται από τέσσερις μεταβολές, δύο ισόθερμες και δύο αδιαβατικές. Θα περιγράψουμε τον κύκλο Carnot για ιδανικό αέριο που βρίσκεται μέσα σε κύλινδρο, που φράσσεται με έμβολο.

- Κατά τη μεταβολή $A \rightarrow B$, το αέριο βρίσκεται σε επαφή με τη θερμή δεξαμενή και εκτονώνεται ισόθερμα σε θερμοκρασία T_h , απορροφώντας θερμότητα Q_h .
- Κατά τη μεταβολή $B \rightarrow \Gamma$, το αέριο είναι θερμικά μονωμένο και εκτονώνεται αδιαβατικά μέχρι η θερμοκρασία του να πάρει την τιμή T_c .
- Κατά τη μεταβολή $\Gamma \rightarrow \Delta$, το αέριο βρίσκεται σε επαφή με τη δεξαμενή χαμηλής θερμοκρασίας T_c και συμπιέζεται ισόθερμα σε θερμοκρασία T_c , αποβάλλοντας θερμότητα Q_c .
- Κατά τη μεταβολή $\Delta \rightarrow A$, το αέριο είναι θερμικά μονωμένο και συμπιέζεται αδιαβατικά ώστε να επανέλθει στην αρχική του κατάσταση.



Ο συντελεστής απόδοσης μιας θερμικής μηχανής είναι

$$e = 1 - \frac{|Q_c|}{Q_h} \quad (23)$$

Αποδεικνύεται ότι για τον κύκλο Carnot ισχύει

$$\frac{|Q_c|}{Q_h} = \frac{T_c}{T_h} \quad (24)$$

Αντικαθιστώντας τη (2.24) στη (2.23) βρίσκουμε ότι ο συντελεστής απόδοσης της μηχανής Carnot είναι

$$e_{Carnot} = 1 - \frac{T_c}{T_h} \quad (25)$$

- Η προηγούμενη σχέση ισχύει **μόνο** στη μηχανή Carnot.
- Το αποτέλεσμα δηλώνει, ότι ο συντελεστής απόδοσης μια μηχανής Carnot **εξαρτάται μόνο από τις θερμοκρασίες των δύο δεξαμενών θερμότητας**.
- Η απόδοση είναι μεγάλη όταν η διαφορά θερμοκρασίας είναι μεγάλη και είναι πολύ μικρή όταν οι θερμοκρασίες διαφέρουν λίγο.
- Επειδή οι περισσότερες πρακτικές εφαρμογές έχουν σαν ψυχρή δεξαμενή το περιβάλλον, δηλαδή θερμοκρασία περίπου 300 K, όσο μεγαλύτερη θερμοκρασία έχει το σώμα που "δίνει" θερμότητα τόσο πιο αποδοτική μπορεί να είναι η εκμετάλλευσή της.
- Επίσης το αποτέλεσμα επιβεβαιώνει το δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο. Για να έχουμε απόδοση 100% πρέπει $T_c=0$, που είναι αδύνατον.