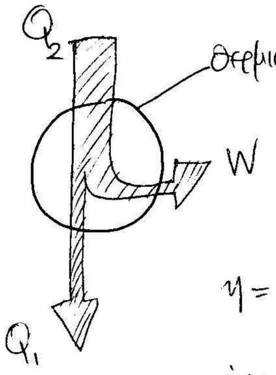
(1)

<u>Θερμικές Μηχανές</u>: Μια μηχανή η οποία χρησιμοποιεί θερμότητα για να παράγει έργο. Ιδανικώς θα θέλαμε όλη η θερμότητα να μετατραπεί σε έργο. Από όμως μας το απαγορεύει ο 2ος νόμος της Θερμοδυναμικής:

2ος ΝΟΜΟΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ — Διατύπωση Kelvin-Planck:

Είναι αδύνατον να κατασκευάσουμε μηχανή το μοναδικό αποτέλεσμα της οποίας είναι η μετατροπή θερμότητας εξ' ολοκλήρου σε έργο.

Επομένως οι θερμ. μηχανές μετατρέπουν μέρος μόνον της εισερχόμενης θερμότητας Q_2 σε έργο W και αποβάλλουν την υπόλοιπη θερμότητα Q_1 στο περιβάλλον (τα ποσά αναφέρονται σε ένα κύκλο της μηχανής)



Από τα παραπάνω $Q_2 = W + Q_1$

Η απόδοση της μηχανής είναι

$$\eta = \frac{\text{ωφέλιμη ενέργεια}}{\text{δαπανώμ. ενέργεια}} = \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}$$

όπου $Q_2 > Q_1$.

Δ. Κουζούδης

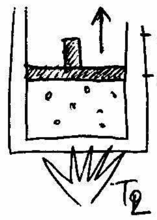
Μηχανή CARNOT.

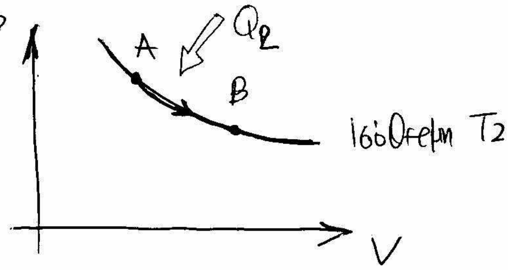
Είναι η μηχανή η οποία κάνει τις εξής 4 διεργασίες σε ένα κύκλο:

α) Ισόθερμη εκτόνωση A→B

Το πιστόνι φέρεται σε επαφή με δεξαμενή θερμότητας θερμοκρασίας T_2. Λόγω υψηλής θερμοκρασίας ⇒ υψηλή πίεση ⇒ το αέριο τείνει να εκτονωθεί.

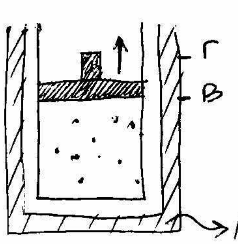
Απορροφάται θερμότητα Q_2

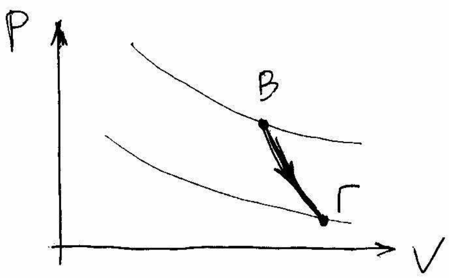




β) Αδιαβατική εκτόνωση B→Γ

Μονώνουμε το πιστόνι ώστε να μην ανταλλάσσει θερμότητα με το περιβάλλον. Το αέριο έχει ακόμα κάποια υψηλή πίεση ⇒ τείνει να εκτονωθεί ⇒ πέφτει η θερμοκρασία του





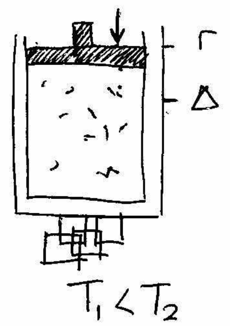
Δ. ΚΟΥΖΟΥΔΗΣ

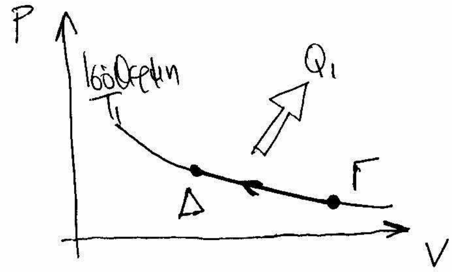
γ) Ισόθερμη συμπίεση Γ→Δ

Φέρουμε ξανά σε επαφή το πιστόνι με δεξαμενή θερμότητας αλλά χαμηλότερης θερμοκρασίας $T_1 < T_2$

⇒ μεγάλη πίεση ⇒ το αέριο τείνει να συμπιεστεί

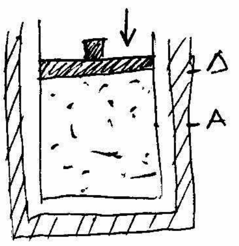
Αποβάλλεται θερμότητα Q_1

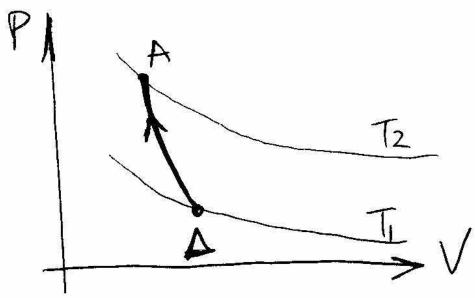




δ) Αδιαβατική συμπίεση. Δ→Α

Ξαναμονώνουμε το πιστόνι. Λόγω κεκτημένης ταχύτητας το πιστόνι συνεχίζει να συμπιέζει το αέριο ώσπου να επιστρέψει στο αρχικό σημείο Α





Δ. ΚΟΥΖΟΥΔΗΣ

Λαμβάνοντας υπόψιν ότι το έργο ισόθερμης είναι $W = nRT \ln \frac{V_{τελ}}{V_{αρχ}}$, τον πρώτο νόμο της θερμοδυναμικής $\Delta U = Q - W$ και ότι $\Delta U = 0$ στην ισόθερμη για ιδανικό αέριο, έχουμε:

Διεργασία	Q	W	ΔU
AB	Q_2	$nRT_2 \ln \frac{V_B}{V_A}$	0
ΒΓ	0	Άγνωστο	Άγνωστο
ΓΔ	$-Q_1$	$nRT_1 \ln \frac{V_Δ}{V_Γ}$	0
ΔA	0	Άγνωστο	Άγνωστο
Συνολική ΑΒΓΔΑ	$Q_2 - Q_1$	W	0

Όπου έχουμε γράψει την λέξη "Άγνωστο" γιατί δεν έχουμε δείξει ακόμα πόσο είναι το έργο σε μια αδιαβατική διεργασία. Η ολική ΔU πρέπει πάντως να είναι 0 αφού το ΔU δεν εξαρτάται από την διαδρομή αλλά μόνο από το αρχικό και τελικό σημείο ⇒ για κλειστή διαδρομή $\Delta U = 0$.

Δ. Κουζούδης

Από τον πρώτο νόμο της Θερμοδυναμικής έχουμε για τις διεργασίες ΑΒ και ΓΔ ότι

$$Q_2 = nRT_2 \ln\frac{V_B}{V_A} \qquad \text{και} \qquad Q_1 = -nRT_1 \ln\frac{V_\Delta}{V_\Gamma}$$

Βάσει των παραπάνω θα δείξουμε ότι για τον κύκλο Carnot ισχύει ότι $\eta = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$ δηλαδή ότι $\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$.

<u>Απόδειξη</u>:

Έχουμε ότι

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{-\cancel{n}RT_1 \ln\left(\frac{V_\Delta}{V_\Gamma}\right)}{\cancel{n}RT_2 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)} = \frac{T_1}{T_2}\,\frac{-\ln\left(\frac{V_\Delta}{V_\Gamma}\right)}{\ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)}$$

δηλαδή

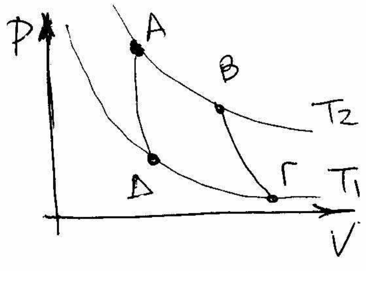
$$\boxed{\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}\,\frac{\ln\left(\frac{V_\Gamma}{V_\Delta}\right)}{\ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)}} \quad (1).$$

Για την αδιαβατική διεργασία γνωρίζουμε ότι PV^γ=σταθ και εάν χρησιμοποιήσουμε και την καταστατική εξίσωση μπορούμε να καταλήξουμε σε μια ισοδύναμη έκφραση $TV^{\gamma-1}$=σταθ (κάντε το ως άσκηση!).

Επομένως για την αδιαβ. ΒΓ ισχύει:

$T_2 V_B^{\gamma-1} = T_1 V_\Gamma^{\gamma-1}$ όμοια για ΔΑ:

$T_2 V_A^{\gamma-1} = T_1 V_\Delta^{\gamma-1}$



Διαιρώντας κατά μέλη έχουμε

$$\left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_\Gamma}{V_\Delta}\right)^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_\Gamma}{V_\Delta}$$ και αντικαθιστώντας

στην εξίσωση 1 έχουμε

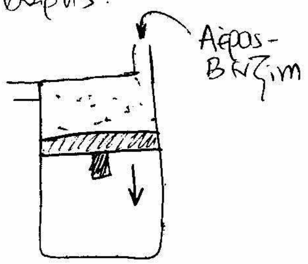
$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

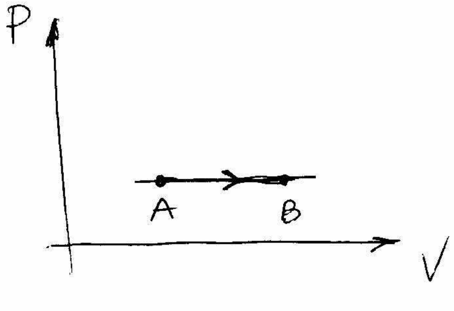
Δ. ΚΟΥΖΟΥΔΗΣ

ΚΥΚΛΟΣ OTTO

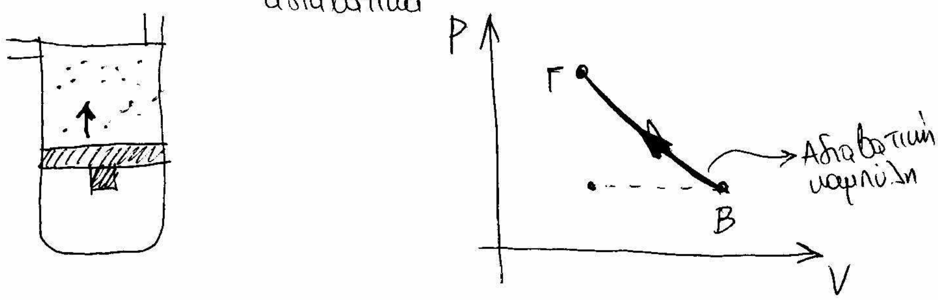
Ενώ η μηχανή Carnot είναι μια σχετικώς θεωρητική μηχανή, οι βενζινοκινητήρες στα αυτοκίνητα χρησιμοποιούν ένα κάπως πιο περίπλοκο κύκλο, γνωστό και ως κύκλο του Otto, ο οποίος περιλαμβάνει τις εξής 6 επι-μέρους διεργασίες:

α) Εισρόφηση AB: Μίγμα αέρα - βενζίνης (σε μορφή μικρών σταγονιδίων) εισέρχεται στον θάλαμο καύσης. Εφόσον ο θάλαμος είναι ανοικτός, η πίεση είναι σταθερή και ίση με την ατμοσφαιρική. Άρα η διαδικασία είναι ισοβαρής:



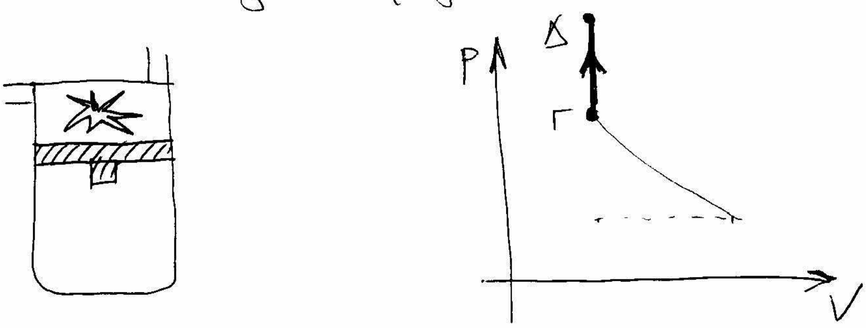


β) Συμπίεση ΒΓ: Ο θάλαμος κλείνει και συμπιέζεται αδιαβατικά

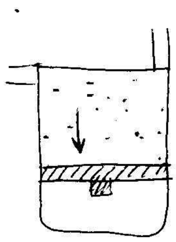


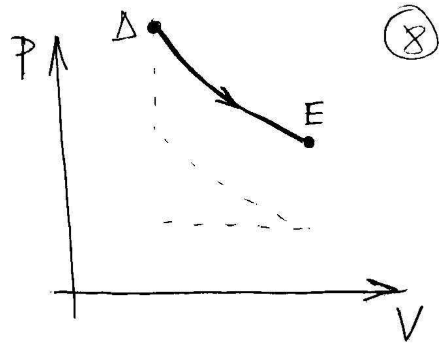
γ) Ανάφλεξη ΓΔ: Στο υψηλότερο σημείο του εμβόλου λαμβάνει χώρα η ανάφλεξη της βενζίνης (λόγω εκφόρτισης του αναφλεκτήρα από ηλεκτρονικά κυκλώματα της μηχανής). Η ανάφλεξη γίνεται στιγμιαία οπότε δεν προλαβαίνει το πιστόνι να κινηθεί ⇒ ισόχωρη διαδικασία. Λόγω έκρηξης η πίεση αυξάνει ραγδαία

Δ κροτούσης



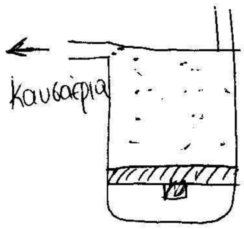
δ) Εκτόνωση ΔΕ: Λόγω της αύξησης της πίεσης το αέριο τείνει να εκτονωθεί σπρώχνοντας το έμβολο προς τα κάτω. Η διαδικασία γίνεται αδιαβατικά

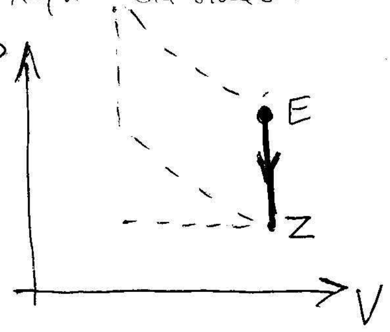




Δ. Κοτζόγλης

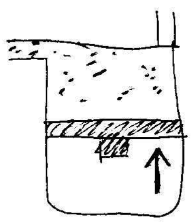
ε) Άνοιγμα βαλβίδας εξαγωγής ΕΖ. Στο χαμηλότερο σημείο της διαδρομής του εμβόλου ανοίγει η βαλβίδα εξαγωγής. Επειδή ο θάλαμος είναι ανοιχτός η πίεση πέφτει στιγμιαία χωρίς να προλάβει να κινηθεί το έμβολο ⇒ ισόχωρη διαδικασία

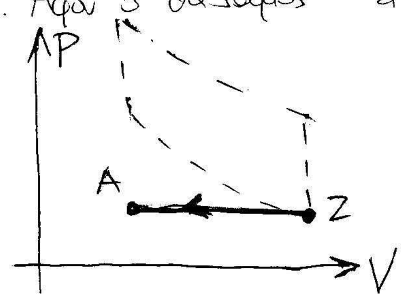




στ) Εξαγωγή καυσαερίων ΖΑ:

Το έμβολο κινείται προς τα πάνω και τα καυσαέρια διαφεύγουν προς την εξάτμιση. Αφού ο θάλαμος είναι ανοιχτός βρίσκεται υπό πίεση μιας ατμόσφαιρας ⇒ διεργασία ισοβαρής.





(1)

α) ΕΝΤΡΟΠΙΑ

όπως είδαμε σε μια μεταβολή $A \to B$

Το ΔW εξαρτάται από την διαδρομή
Το ΔQ —"— —"— —"— —"—

Το ΔU ΔΕΝ εξαρτάται από την διαδρομή αλλά μόνο από την τελική και αρχική κατάσταση του συστήματος.

Δ Γι' αυτό και είναι πιο σωστό να γράφουμε W και Q αντί για ΔW και ΔQ, ενώ το $\Delta U = U_B - U_A$ εκφράζει μαθηματικώς την παραπάνω πρόταση.

ΣΟΥΖΟΥΝΟΓΟΥ ΔΗΣ

Αποδεικνύεται ότι υπάρχει ακόμη μια ~~ποσότητα~~ θερμοδυναμ. ποσότητα η εντροπία S η οποία επίσης ΔΕΝ εξαρτάται από την διαδρομή, δηλαδή μπορούμε επίσης να γράφουμε $\Delta S = S_B - S_A$ για μια μεταβολή ~~από~~ $A \to B$. Η εντροπία ορίζεται μέσω του διαφορικού της σε μια αντιστρεπτή μεταβολή ως:

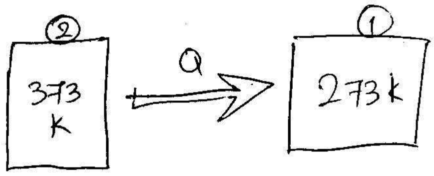
$$dS = \frac{dQ}{T}$$

όπου dQ το ποσό της θερμότητας που αντάλλαξε το σύστημα με το περιβάλλον και T η απόλυτη θερμοκρασία που έλαβε χώρα η αντιστρεπτή αυτή μεταβολή.

ο) Παράδειγμα:

Μια ψυχρή δεξαμενή 273 K ανταλλάσσει θερμότητα 8J με μια θερμή δεξαμενή 373K. Να υπολογισθούν οι μεταβολές της εντροπίας για το κάθε σύστημα:

Χ. ΚΟΥΖΟΥΔΗΣ



Προφανώς η ροή θερμότητας είναι απ' το θερμό προς το ψυχρό. Έτσι

Ψυχρή $\quad \Delta S_1 = \frac{\Delta Q_1}{T_1} = \frac{+8\,J}{273\,K} = 0{,}0293 \ J/K$

Θερμή $\quad \Delta S_2 = \frac{\Delta Q_2}{T_2} = -\frac{\Delta Q_1}{T_2} = \frac{-8\,J}{373\,K} = -0{,}0214 \ \frac{J}{K}$

ο) Παράδειγμα

Υπολογίστε την μεταβολή της εντροπίας όταν τήκονται 0.3 kg μολύβδου σε θερμοκρασία 327 °C. Η λανθάνουσα θερμότητα τήξεως του μολύβδου ισούται με 24.5 kJ/kg

③

Λύση: Για την Τήξη (λιώσιμο) του σχηματισμένου κομματιού του μολύβδου απαιτείται ποσό θερμότητας

$$\Delta Q = mL = 0{,}3\ kg \times 24{,}5\ \frac{kJ}{kg} = 7{,}35\ kJ$$

Αυτό το ποσό το απορροφάει το κομμάτι άρα είναι θετικό. Επομένως

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{7{,}35\ kJ}{327 + 273\ K} = \frac{7{,}35\ kJ}{600\ K} = 0{,}0123\ \frac{kJ}{K}$$

ή $\Delta S = 12{,}3\ J/K$.

Χ. ΚΟΥΖΟΥΔΗΣ

α) Ο ορισμός $dS = \frac{dQ}{T}$ ισχύει για αντιστρεπτές μεταβολές. Βέβαια τον χρησιμοποιήσαμε παραπάνω για μη αντιστρεπτές μεταβολές αλλά θεωρήσαμε ότι ήταν αρκετά μικρές ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο παραπάνω τύπος. Η εντροπία είναι μια κάπως "ιδιόμορφη" ποσότητα και για να την συμπληρώσουμε ισχύουν κάποιοι περιορισμοί:

$$\Delta S = \int_A^B dS = \int_A^B \frac{dQ}{T} \quad \text{για αντιστρεπτή διεργασία}$$

$$\Delta S = \int_A^B dS > \int_A^B \frac{dQ}{T} \quad \text{για μη αντιστρεπτή διεργασία}$$

Δηλαδή η ανισότητα ισχύει για μη αντιστρεπτές μεταβολές ενώ το ίσον για αντιστρεπτές. Τι σημαίνει όμως αντιστρεπτή μεταβολή; Μια μεταβολή που μπορεί να πραγματοποιηθεί τόσο κατά την φορά Α→Β όσο και κατά την φορά Β→Α. Αλλοιώς η μεταβολή είναι μη αντιστρεπτή. Παραδείγματα:

<u>Μη αντιστρεπτές:</u>

✓ Σπάσιμο γυαλιού

✓ Έκρηξη

✓ Ανάμιξη 2 λαδομπογιών διαφορ. χρώματος

✓ Ελεύθερη εκτόνωση αερίου από όγκο V σε 2V

<u>Αντιστρεπτές</u>

✓ Λιώσιμο πάγου (Σχηματισμός πάγου)

✓ Ισόθερμη συμπίεση (Ισόθερμη αποσυμπίεση)

σ) Οπότε η αρχική μας πρόταση ότι η εντροπία είναι ανεξάρτητη της διαδρομής της μεταβολής πρέπει να επαναδιατυπωθεί ως: Η εντροπία είναι ανεξάρτητη της διαδρομής <u>μόνο</u> για αντιστρεπτές μεταβολές

Δ. ΚΟΤΖΟΡΔΗΣ

(5)

σ) Τι μπορούμε να κάνουμε για μια μη αντιστρεπτή μεταβολή; Πρακτικώς προσπαθούμε να προσεγγίσουμε την μεταβολή με μια παρόμοια αντιστρεπτή (εάν αυτό είναι δυνατόν) για την οποία ισχύει

$$\Delta S_{αντιστρ} = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

Έτσι για την μη αντιστρεπτή μπορούμε να γράψουμε

$$\Delta S_{μη\ αντιστρ} > \int_A^B \frac{dQ}{T} = \Delta S_{αντιστρ}$$

και να πάρουμε έτσι ένα ελάχιστο κάτω όριο της $\Delta S_{μη\ αντιστρ}$

Χ. ΚΟΥΖΟΥΤΔΗΣ

σ) 2ος ΝΟΜΟΣ της Θερμοδυναμικής.

Είδαμε μια διατύπωση του 2ου νόμου της Θερμοδυναμικής μέσω των Θερμικών Μηχανών. Αποδεικνύεται ότι αυτή είναι απλά μια ειδική διατύπωση της πιο γενικής διατυπώσεως που λέει ότι:

Σε οποιοδήποτε απομονωμένο θερμοδ. σύστημα (δηλ. κάποιο σύστημα υπό εξέταση + το περιβάλλον του) ισχύει $\Delta S \geq 0$ για οποιαδήποτε μεταβολή

2ος ΘΕΡΜΟΔ. ΝΟΜΟΣ