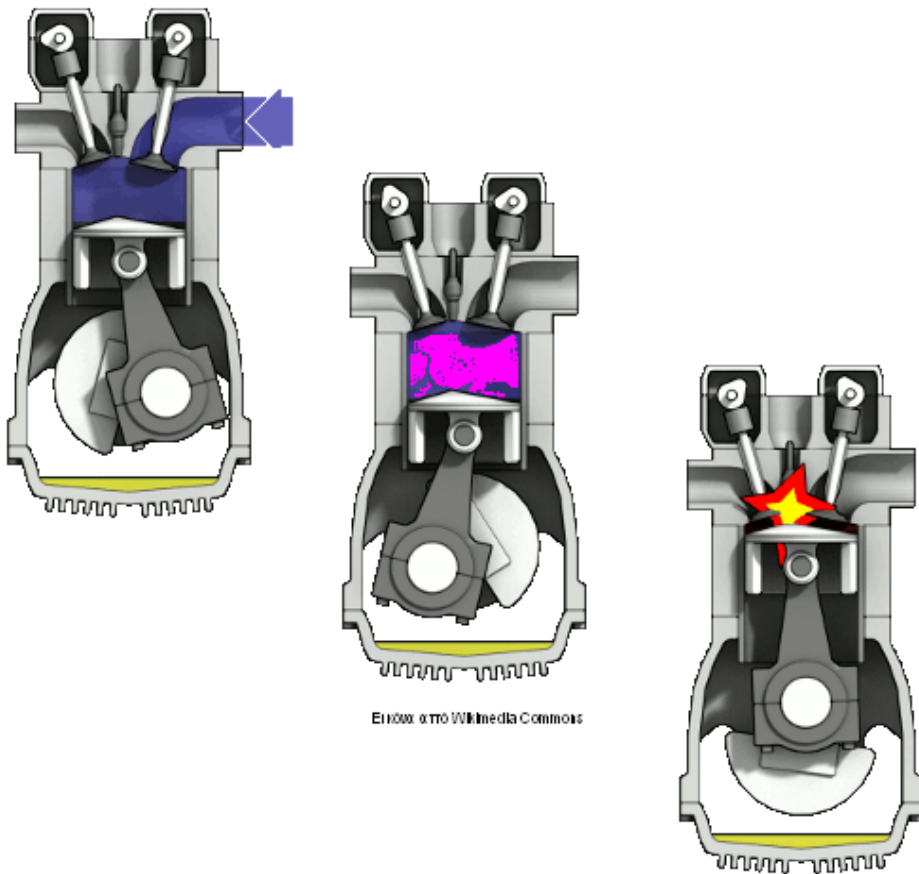


ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΓΙΑ ΜΗΧΑΝΙΚΟΥΣ

ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΚΟΥΖΟΥΔΗΣ

Γενικό Τμήμα Πολυτεχνικής Σχολής
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ

2 Σεπτεμβρίου 2011



Περιεχόμενα

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Βασικές έννοιες Θερμιδομετρίας | 5 |
| 1.1 | Θερμική Αλληλεπίδραση | 5 |
| 1.2 | Θερμότητα | 7 |
| 1.3 | Θερμική ισορροπία | 7 |
| 1.4 | Θερμοκρασία | 7 |
| 2 | Θερμοδυναμικές Ιδιότητες των Αερίων | 13 |
| 2.1 | Πίεση Αερίου | 13 |
| 2.2 | Σχέση Πίεσης - Θερμοκρασίας. Η κλίμακα Κέλβιν. Το Από- λυτο Μηδέν | 16 |
| 2.3 | Σχέση Όγκου-Θερμοκρασίας και Όγκου-Πίεσης | 18 |
| 2.4 | Ιδανικό Αέριο - Καταστατική Εξίσωση | 19 |
| 3 | Επίδραση της Θερμότητας στην Ύλη | 23 |
| 3.1 | Ειδική Θερμότητα - Ορισμός Θερμίδας | 23 |
| 3.2 | Λανθάνουσα Θερμότητα - Αλλαγές Φάσης | 26 |
| 4 | Ο Πρώτος Θερμοδυναμικός Νόμος. | 29 |
| 4.1 | Ορισμός Θερμοδυναμικού Έργου | 29 |
| 4.2 | Διαγράμματα $P - V$. Καταστατικές και Μη-Καταστατικές Ποσότητες | 29 |
| 4.3 | Εσωτερική Ενέργεια Αερίου | 33 |
| 4.4 | 1ος Θερμοδυναμικός Νόμος | 34 |
| 4.5 | Χαρακτηριστικές Θερμοδυναμικές Διεργασίες | 35 |
| 4.5.1 | Ισοβαρής Διεργασία | 36 |
| 4.5.2 | Ισόχωρη Διεργασία | 36 |
| 4.5.3 | Ισόθερμη Διεργασία | 37 |
| 4.5.4 | Αδιαβατική Διεργασία | 37 |
| 5 | Ιδιότητες Ιδανικού Αερίου | 43 |
| 5.1 | Κινητική Θεωρία των Αερίων | 43 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 5.2 | Ειδική Θερμότητα Αερίου | 47 |
| 5.3 | Γραμμομοριακή Θερμοχωρητικότητα υπό Σταθερό Όγκο | 48 |
| 5.4 | Γραμμομοριακή Θερμοχωρητικότητα υπό Σταθερή Πίεση | 48 |
| 5.5 | Εξίσωση Αδιαβατικής Διεργασίας | 49 |
| 5.6 | Θεώρημα της Ισοκατανομής της Ενέργειας | 51 |
| 6 | Ο Δεύτερος Θερμοδυναμικός Νόμος | 59 |
| 6.1 | Αντιστρεπτές και Μη-Αντιστρεπτές Μεταβολές | 59 |
| 6.2 | Τάξη - Αταξία. Ορισμός της Εντροπίας | 60 |
| 6.2.1 | α. Ροή θερμότητας | 65 |
| 6.2.2 | β. Συνθήκη θερμικής ισορροπίας | 66 |
| 6.2.3 | γ. Συνθήκη μηχανικής ισορροπίας | 67 |
| 6.3 | Υπολογισμοί Εντροπίας | 68 |
| 6.4 | Εντροπία Ιδανικού Αερίου | 70 |
| 6.5 | Θερμικές Μηχανές | 72 |
| 6.5.1 | Ο κύκλος του Carnot | 74 |
| 6.5.2 | Ο κύκλος του Otto | 78 |
| 6.6 | Αντλίες Θερμότητας | 82 |
| 7 | Κατανομή Ταχυτήτων του Maxwell | 87 |
| 7.1 | Βασικές έννοιες της Στατιστικής - Διακριτές Τιμές | 88 |
| 7.2 | Βασικές έννοιες της Στατιστικής - Συνεχείς Τιμές | 89 |
| 7.3 | Κατανομή του Maxwell | 91 |
| 7.4 | Μέση Ταχύτητα Μορίων Αερίου | 95 |
| A | Ορισμός Γραμμομορίου | 99 |
| B | Σφαιρικές Συντεταγμένες | 103 |

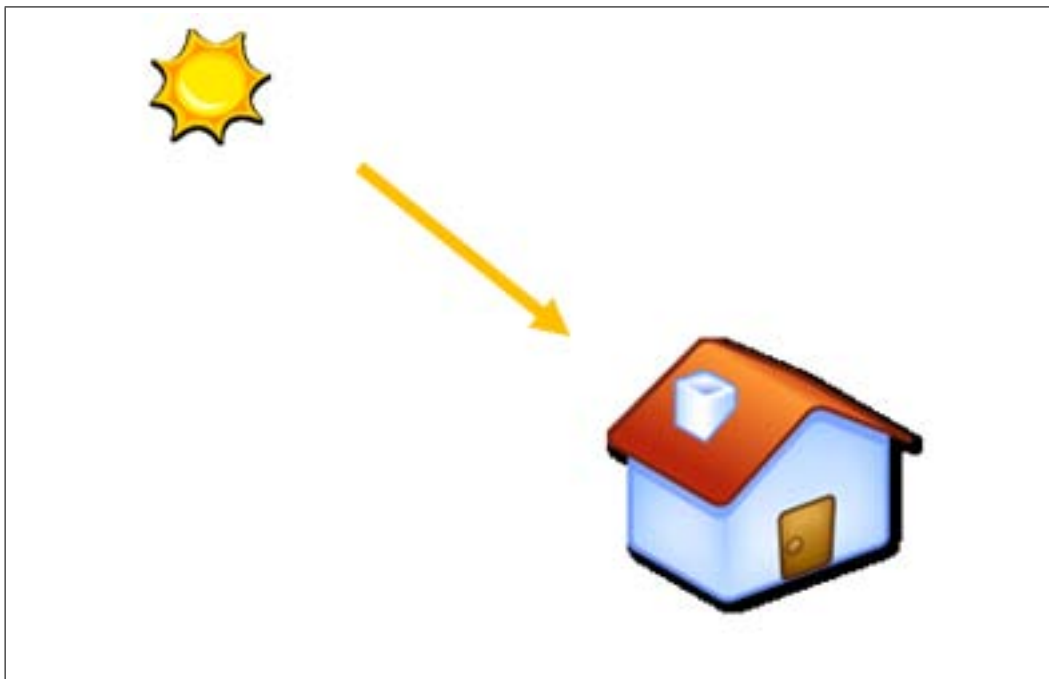
Κεφάλαιο 1

Βασικές έννοιες Θερμιδομετρίας

1.1 Θερμική Αλληλεπίδραση

Θερμική αλληλεπίδραση μεταξύ δυο σωμάτων έχουμε όταν υπάρχει μεταβίβαση ενέργειας από το ένα σώμα προς το άλλο χωρίς να παράγεται έργο.

Παράδειγμα 1. Σπίτι κάτω από καλοκαιρινό ήλιο



Ο ήλιος μεταβιβάζει συνεχώς ηλιακή ακτινοβολία στο σπίτι αλλά δεν

παράγεται έργο αφού αυτή η ακτινοβολία δεν θέτει σε κίνηση κάποιο αντικείμενο (π.χ. δεν ανοιγοκλείνει τα παράθυρα του σπιτιού).

Παράδειγμα 2. Το σφυρί χτυπάει το καρφί. Αρχικά η ενέργεια του σφυριού μετατρέπεται σε έργο αφού το καρφί εισχωρεί στην επιφάνεια. Μετά από λίγο όμως, εάν το καρφί σφηνώσει, περαιτέρω χτύπημα του σφυριού οδηγεί σε ζέσταμα του καρφιού. Τότε μιλάμε για θερμική επαφή αφού το σφυρί μεταβιβάζει ενέργεια στο καρφί ενώ το καρφί δεν μετακινείται.



Παράδειγμα 3. Η φλεγόμενη φιάλη υγραερίου (το «γκαζάκι») μεταβιβάζει ενέργεια στην κατσαρόλα με το νερό αλλά δεν παράγεται έργο αφού η κατσαρόλα δεν μετακινείται



1.2 Θερμότητα

Στις περιπτώσεις που έχουμε θερμική αλληλεπίδραση μεταξύ δυο σωμάτων, η ενέργεια που μεταβιβάζεται από το ένα σώμα στο άλλο ονομάζεται **θερμότητα** και συνήθως συμβολίζεται με το γράμμα Q . Η θερμότητα είναι ένα είδος "άτακτης" ενέργειας. Εφόσον είναι μια μορφή ενέργειας, μετριέται σε Joules αλλά ιστορικά προηγήθηκε το **cal (θερμίδα)** το οποίο θα ορισθεί παρακάτω. Η αντιστοιχία είναι:

$$1 \text{ cal} = 4,18 \text{ Joules} \quad (1.1)$$

1.3 Θερμική ισορροπία

Όταν δυο σώματα έρθουν σε επαφή τότε αλληλεπιδρούν θερμικά. Σε αυτή την περίπτωση θερμότητα μεταφέρεται μόνο προς τη μια κατεύθυνση, από το θερμότερο προς το ψυχρότερο σώμα. Γνωρίζουμε από την καθημερινή μας εμπειρία ότι αυτή η διαδικασία κάποτε λαμβάνει τέλος και τα δυο σώματα εμφανίζονται να είναι το ίδιο θερμά. Τότε λέμε ότι επέρχεται θερμική ισορροπία.

1.4 Θερμοκρασία

Την θερμοκρασία την εκλαμβάνουμε από την καθημερινή μας εμπειρία του κρύου-ζεστού. Έτσι για ένα πολύ ζεστό σώμα λέμε ότι έχει υψηλή θερμοκρασία ενώ αντιθέτως για ένα παγωμένο σώμα λέμε ότι έχει χαμηλή θερμοκρασία. Ο άνθρωπος έχει μια κάπως υποκειμενική αίσθηση της θερμοκρασίας και έτσι δεν μπορούμε να ορίσουμε την θερμοκρασία από την αίσθηση αυτή. Έστω για παράδειγμα ότι θέλουμε να χρησιμοποιήσουμε τα δυο μας χέρια για να προσδιορίσουμε την θερμοκρασία του νερού μιας λεκάνης η οποία βρίσκεται για πολύ ώρα αφημένη στο περιβάλλον. Εφόσον η λεκάνη βρίσκεται σε ισορροπία με το περιβάλλον, θα έχει μια σταθερή θερμοκρασία, αυτή του περιβάλλοντος. Βουτάμε αρχικά το δεξί μας χέρι σε παγωμένο νερό που μόλις βγάλαμε από το ψυγείο και ακολούθως το βουτάμε στο νερό της λεκάνης. Θα μας φανεί ότι το νερό της λεκάνης είναι πολύ ζεστό, ζεστότερο από το περιβάλλον. Ομοίως εάν βουτήξουμε το αριστερό μας χέρι πρώτα σε χλιαρό νερό που μόλις θερμάναμε σε μια κατσαρόλα και ακολούθως το τοποθετήσουμε μέσα στην λεκάνη, θα μας φανεί ότι το νερό της λεκάνης είναι πολύ ψυχρό, ψυχρότερο από το περιβάλλον. Έτσι τα δυο χέρια μας δίνουν διαφορετική αίσθηση της θερμοκρασίας του νερού της λεκάνης.

Επομένως γεννιέται η ανάγκη να ορισθεί η θερμοκρασία με κάποιο αντικειμενικότερο τρόπο. Κατά αρχάς πρέπει να ορισθεί ως έννοια και ακολούθως να ποσοτικοποιηθεί. Ο ορισμός της **θερμοκρασίας** είναι ο ακόλουθος: Θερμοκρασία θ είναι μια βαθμωτή ποσότητα που φέρουν τα σώματα και η οποία χαρακτηρίζει τον τρόπο που αλληλεπιδρούν θερμικά μεταξύ τους. Έτσι, όταν οι θερμοκρασίες δυο σωμάτων που βρίσκονται σε θερμική επαφή διαφέρουν, τότε θερμότητα μεταφέρεται από το σώμα υψηλότερης προς το σώμα χαμηλότερης θερμοκρασίας. Στην θερμική ισορροπία, τα δυο σώματα έχουν την ίδια θερμοκρασία. Δηλαδή μπορούμε να έχουμε κατά νου τον εξής αλγόριθμο για δυο σώματα A και B με θερμοκρασίες θ_A και θ_B : Τα A και B βρίσκονται σε θερμική ισορροπία; Εάν ναι, τότε $\theta_A = \theta_B$. Εάν όχι, τότε $\theta_A > \theta_B$ εάν θερμότητα ρέει από το A προς το B και $\theta_B > \theta_A$ εάν ρέει αντίστροφα.

Ο παραπάνω ορισμός φαίνεται κάπως σχετικός επειδή ισχύει για δυο σώματα. Όμως η θερμοκρασία είναι μια γενικότερη ιδιότητα του χώρου. Αυτό το εξασφαλίζει ο λεγόμενος «μηδενικός» νόμος της θερμοδυναμικής ο οποίος μας λέει το εξής: Εάν ένα σώμα A βρίσκεται σε θερμική ισορροπία με το A και το A βρίσκεται σε θερμική ισορροπία με κάποιο άλλο σώμα Γ, τότε και τα A και Γ βρίσκονται σε θερμική ισορροπία μεταξύ τους. Έτσι π.χ. όλα τα σώματα που βρίσκονται στο καθημερινό μας περιβάλλον, έχουν την ίδια θερμοκρασία και η θερμοκρασία αποκτάει μια γενικότερη έννοια.

Για πρακτικές εφαρμογές, πρέπει να ποσοτικοποιήσουμε την θερμοκρασία, να της δώσουμε δηλαδή αριθμητικές τιμές. Για τον σκοπό αυτό πρέπει να κατασκευάσουμε ένα θερμόμετρο, μια συσκευή δηλαδή που κάποια ιδιότητά του να αλλάζει με την θερμοκρασία. Μπορούμε να εκμεταλλευτούμε την θερμική διαστολή, την ιδιότητα δηλαδή πολλών ουσιών να διαστέλλονται όταν θερμαίνονται. Για την κατασκευή θερμομέτρου χρησιμοποιούμε κάποιο υγρό επειδή τα υγρά διαστέλλονται περισσότερο από τα στερεά και επειδή τα περισσότερα αέρια είναι διαφανή αλλά και δύσκολα στον χειρισμό τους. Έτσι κατασκευάζουμε μια κατακόρυφη γυάλινη στήλη και τοποθετούμε κάποιο υγρό μέσα όπως αιθανόλη ή υδράργυρος (ο οποίος είναι το μόνο μέταλλο που είναι λιωμένο σε θερμοκρασία δωματίου). Η θερμική διαστολή λαμβάνει χώρα και στις τρεις διαστάσεις αλλά περιορίζοντας το υγρό μέσα στη στήλη, το αναγκάζουμε να διασταλεί μόνο προς τα πάνω. Επομένως το ύψος της στήλης αποτελεί μια ένδειξη της θερμοκρασίας. Για να ολοκληρώσουμε τη κατασκευή του θερμομέτρου πρέπει να ορίσουμε μια κλίμακα θερμοκρασίας.

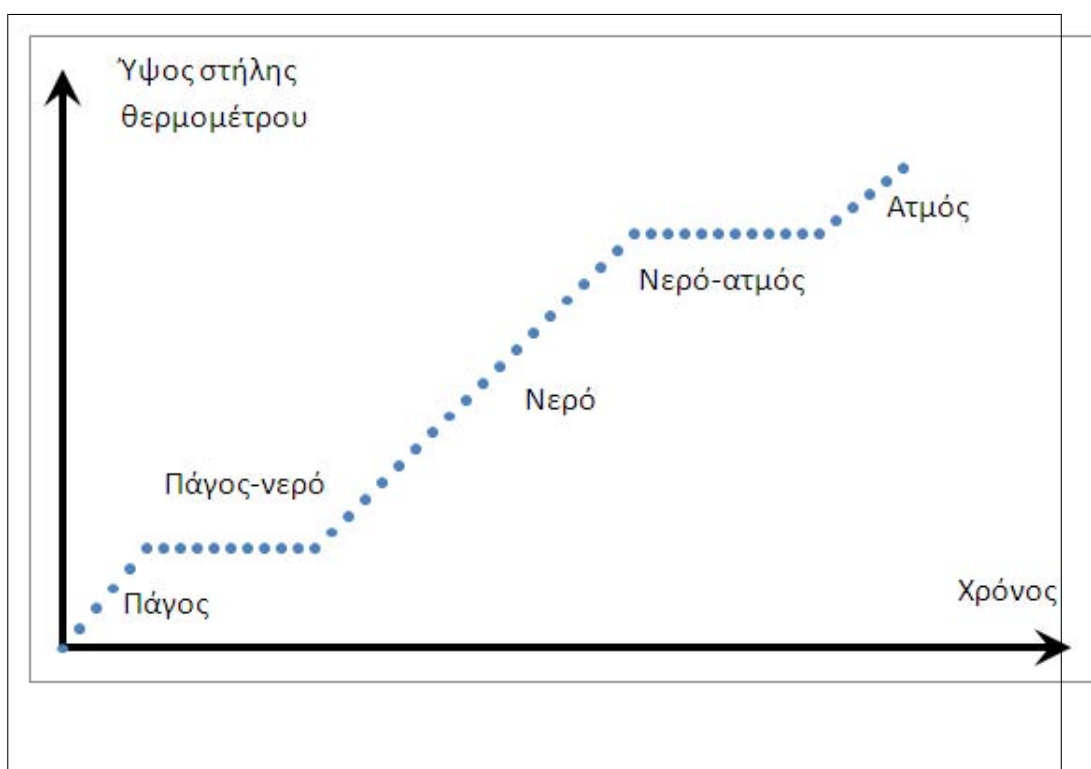
Για να το κάνουμε αυτό, εκτελούμε το παρακάτω πείραμα: Τοποθετούμε το θερμόμετρο σε επαφή με ένα κομμάτι πάγου μέσα ένα δοχείο που το θερμαίνουμε συνεχώς και καταγράφουμε το ύψος της στήλης του θερμομέτρου συναρτήσει του χρόνου. Εάν περιμένουμε αρκετή ώρα, στο



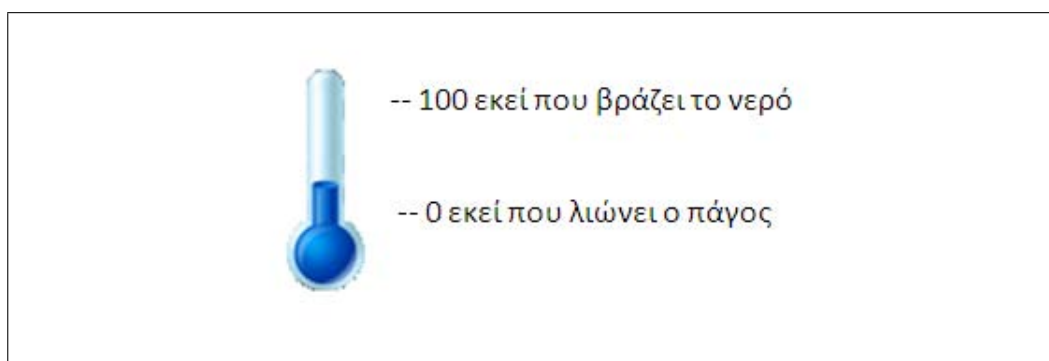
πείραμά μας θα λάβουν χώρα δυο αλλαγές φάσης. Πρώτα ο πάγος θα μετατραπεί σε νερό και ακολούθως το νερό μετατρέπεται σε ατμό. Η γραφική παράσταση των δεδομένων φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 1.1.

Σε αυτή διακρίνουμε τα εξής χαρακτηριστικά: α) Η θερμοκρασία αυξάνει με τον χρόνο όπως αναμένεται β) Υπάρχουν δυο περιπτώσεις όπου η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή, εκεί όπου πραγματοποιούνται αλλαγές φάσης. Δηλαδή παρόλο που η εξεταζόμενη ουσία δεν βρίσκεται σε θερμική ισορροπία με το περιβάλλον (η φλόγα μεταφέρει θερμότητα στην ουσία), η θερμοκρασία παραμένει σταθερή κατά την αλλαγή φάσης. Αυτό είναι μια γενική ιδιότητα της φύσης και ισχύει για όλες ανεξαιρέτως τις ουσίες. Επομένως οι αλλαγές φάσης είναι βολικά σημεία αναφοράς που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να ορισθούν κάποιες χαρακτηριστικές θερμοκρασίες. Με τον τρόπο αυτό κατασκευάζεται η **κλίμακα Κελσίου**:

Ορίζουμε αυθαίρετα ως $\theta=0$ την θερμοκρασία στην οποία λιώνει ο πάγος και ως $\theta=100$ την θερμοκρασία στην οποία βράζει το νερό. Προφανώς αυτές οι επιλογές έγιναν για λόγους ευκολίας και για αυτό η κλίμακα Κελσίου είναι τόσο διαδεδομένη. Οι μονάδες της είναι οι βαθμοί Κελσίου και συμβολίζονται με το λατινικό γράμμα C μαζί με ένα υπερυψωμένο κυκλάκι, π.χ. στον βρασμό $\theta=100^{\circ}\text{C}$. Το θερμομέτρο λοιπόν κατασκευάζεται από μια κατακόρυφη γυάλινη στήλη με υγρό στο οποίο σημειώνουμε την ένδειξη "0" εκεί όπου λιώνει (ή σχηματίζεται κατά την ψύξη) ο πάγος και "100" εκεί όπου βράζει το νερό (ή υγροποιείται ο ατμός). Ενδιάμεσα χωρίζουμε την στήλη σε εκατό ισαπέχουσες υποδιαίρέσεις, η κάθε μια από τις οποίες αντιστοιχεί σε ένα βαθμό Κελσίου. Φυσικά τοποθετούμε παρόμοιες



Σχήμα 1.1: Γραφική παράσταση δεδομένων θερμοκρασίας - χρόνου για πάγο που λιώνει. Η θερμοκρασία είναι σε αυθαίρετη κλίμακα



Σχήμα 1.2: Σχηματική αναπαράσταση θερμομέτρου με υγρή στήλη και κλίμακα Κελσίου

υποδιαιρέσεις και έξω από την περιοχή των $0-100^{\circ}\text{C}$ ώστε να μπορούμε να μετράμε και ψυχρά σώματα όπως το εσωτερικό των καταψυκτών που συνήθως λειτουργούν από -5 έως και -10°C , αλλά και ατμό σε θερμοκρασίες πάνω από 100°C . Συνήθως η στήλη κατασκευάζεται λεπτή ώστε το θερμομέτρο να είναι ευαίσθητο σε αλλαγές της θερμοκρασίας, δηλαδή να

ανεβαίνει η στάθμη εύκολα.

Τέλος ο αναγνώστης θα πρέπει να προσέχει να μη μπερδεύει τις έννοιες θερμότητα και θερμοκρασία. Πολλά σώματα π.χ. που βρίσκονται σε επαφή μεταξύ τους στον χώρο που μας περιβάλλει (όπως βιβλίο επάνω σε τραπέζι) δεν ανταλλάσσουν θερμότητα μεταξύ τους, δηλαδή $Q = 0$. Αντιθέτως για αυτά τα σώματα $\theta \neq 0$ (π.χ. συνήθεις θερμοκρασίες περιβάλλοντος είναι στους 25°C).

Κεφάλαιο 2

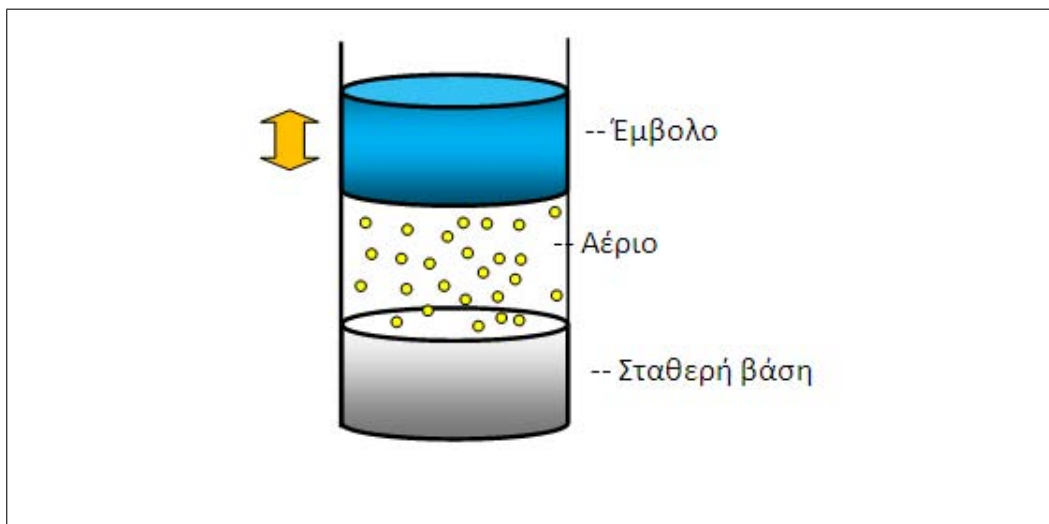
Θερμοδυναμικές Ιδιότητες των Αερίων

Τα αέρια κατέχουν ειδική θέση στη θερμοδυναμική επειδή ο όγκος τους μπορεί να μεταβληθεί κατά μεγάλα ποσοστά (σε αντίθεση με τα στερεά που δεν αλλάζουν σχήμα και τα υγρά που αλλάζουν σχήμα αλλά όχι όγκο, είναι δηλαδή ασυμπίεστα) πράγμα που βρίσκει μεγάλες εφαρμογές στις θερμικές μηχανές εσωτερικής καύσης αφού μπορούν να μετακινήσουν μηχανικά μέρη παράγοντας έτσι ωφέλιμο έργο. Επιπλέον είναι τα απλούστερα συστήματα πολλών σωματιδίων που μπορούν να μελετηθούν γιατί α) είναι αρκετά ομοιόμορφα και β) τα περισσότερα από αυτά μπορούν να περιγραφούν σε ικανοποιητικό βαθμό από ένα απλό μοντέλο, το λεγόμενο "ιδανικό αέριο".

2.1 Πίεση Αερίου

Τα αέρια γενικώς μπορούν να συμπιεστούν και να εκτονωθούν. Για παράδειγμα όλοι μας μικροί έχουμε επιχειρήσει να σκάσουμε ένα μπαλόνι με αέρα χρησιμοποιώντας ένα αιχμηρό αντικείμενο όπως π.χ. τη μύτη ενός μολυβιού. Θα παρατηρήσατε ίσως ότι εκεί που πιέζατε το μολύβι σας, η επιφάνεια του μπαλονιού βυθιζόταν προς τα μέσα σχηματίζοντας ένα αιχμηρό βαθούλωμα. Αυτό σημαίνει ότι ο όγκος του μπαλονιού, και κατ' ανάγκη και ο όγκος του αερίου στο εσωτερικό του, μπορεί να μεταβληθεί. Τα αέρια από την φύση τους έχουν την τάση να εκτονώνονται, καταλαμβάνοντας όλο τον διαθέσιμο όγκο που τους παρέχεται. Αυτός είναι ο λόγος που μια ποσότητα καπνού, μετά από κάποιο χρονικό διάστημα διαλύεται, επειδή προσπαθεί να καταλάβει όλη την ατμόσφαιρα, ή που η μυρωδιά ενός φαγητού γίνεται αντιληπτή από όλη την γειτονιά την ώρα που αυτό

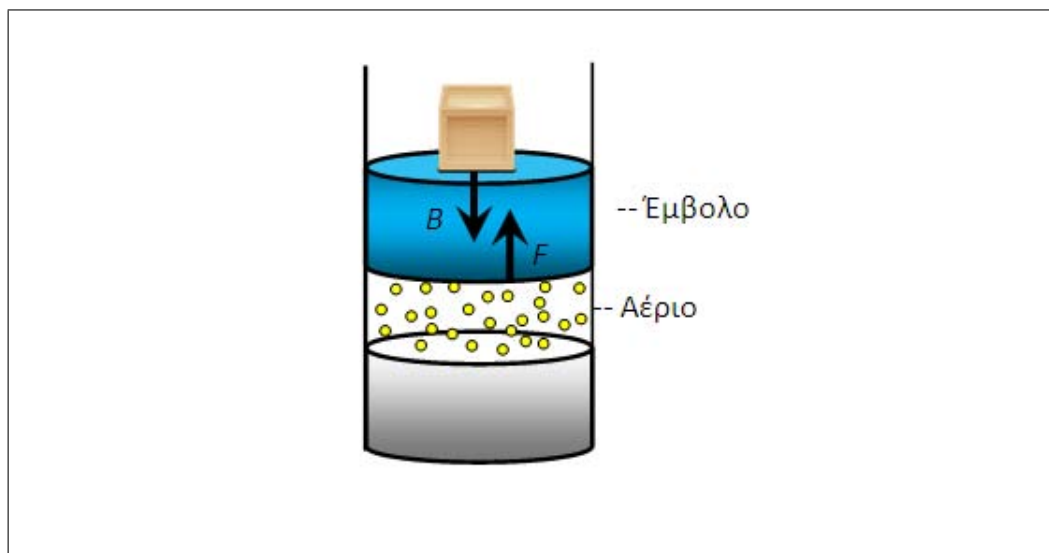
μαγειρεύεται. Επομένως για να επιτύχουμε ένα πεπερασμένο όγκο ενός αερίου, πρέπει να το περιορίσουμε σε ένα ερμητικά κλειστό χώρο όπως π.χ. μια φιάλη. Μια συσκευή που επιτρέπει την ελεγχόμενη μεταβολή του όγκου ενός αερίου είναι το σύστημα **κυλίνδρου - εμβόλου** που φαίνεται παρακάτω στο Σχήμα 2.1. Ο κύλινδρος αποτελείται από δυο βάσεις, μια σταθερή και μια κινητή που ονομάζεται **έμβολο** ή **πιστόνι**. Ο εσωτερικός κυλινδρικός χώρος περιέχει αέριο. Τα πλαϊνά τοιχώματα του εμβόλου εφάπτονται πολύ σφιχτά στα πλαϊνά κυλινδρικά τοιχώματα ώστε το αέριο να μη μπορεί να διαφύγει (για να αποφευχθούν οι τριβές αλλά και οι αντίστοιχες φθορές, οι επιφάνειες αυτές λιπαίνονται με μηχανικό λάδι). Ο διαθέσιμος όγκος του αερίου είναι $V = Ah$ όπου A είναι το εμβαδό της κυκλικής βάσης και h η απόσταση των δυο βάσεων. Μετακινώντας το έμβολο μπορούμε να μεταβάλλουμε πολύ εύκολα το h και άρα και τον όγκο V .



Σχήμα 2.1: Σχηματική αναπαράσταση του συστήματος κυλίνδρου - εμβόλου

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.2, το αέριο μπορεί να συμπιεστεί εφαρμόζοντας μια δύναμη στο έμβολο όπως π.χ. τοποθετώντας ένα βάρος B επάνω του. Από την εμπειρία μας γνωρίζουμε ότι το έμβολο αρχικά θα συμπιεστεί από την δύναμη αυτή αλλά μέχρι ενός σημείου γιατί το αέριο αντιστέκεται. Αυτό σημαίνει ότι το αέριο ασκεί μια δύναμη αντίδρασης F στο έμβολο. Η φυσική προέλευση αυτής της δύναμης είναι εξαιτίας της ταχύτητας των μορίων τα οποία προσπίπτουν και αναπηδούν συνεχώς στο έμβολο μεταφέροντάς του ορμή. Απουσία τριβών στις πλαϊνές επιφάνειες του εμβόλου, θα ισχύει $F = B$ στην ισορροπία. Ο λόγος $P = F/A$ ονομάζεται **πίεση του αερίου**. Το πείραμα δείχνει ότι η πίεση είναι ανεξάρτητη από το μέγεθος του εμβόλου και εξαρτάται μόνο από την θερμοκρασία και τον όγκο του

αερίου. Αυτός είναι και ο λόγος που από εδώ και πέρα θα χρησιμοποιείται η πίεση και όχι η δύναμη που ασκεί το αέριο στο πιστόνι.



Σχήμα 2.2: Σύστημα κυλίνδρου - εμβόλου με σταθερό βάρος επάνω στο έμβολο

Από τον ορισμό της πίεσης, προκύπτει ότι οι μονάδες της στο σύστημα SI είναι το **Pascal** = N/m^2 το οποίο γράφεται εν συντομία ως **Pa**. Η πίεση είναι ίσως η ποσότητα της Φυσικής με τις περισσότερες μονάδες λόγω του ότι είναι μια πολύ πρακτική ποσότητα. Το Pa είναι πολύ μικρή μονάδα αφού αντιστοιχεί στην πίεση που ασκεί ένα μικρό ποτηράκι νερού (100 g) επάνω σε ένα τραπέζι εμβαδού 1 m^2 . Στα αέρια οι πιέσεις φτάνουν τα $10^5 - 10^7 \text{ Pa}$. Για αυτό στην πράξη χρησιμοποιούνται και άλλες μονάδες. Για παράδειγμα, η ατμόσφαιρα που μας περιβάλλει αποτελείται περίπου κατά 79% από άζωτο N_2 , 20% οξυγόνο O_2 και κατά ένα μικρό ποσοστό από άλλα αέρια όπως ήλιο He και διοξείδιο του άνθρακα CO_2 . Λόγω του βάρους της αλλά και της θερμοκρασίας της, η ατμόσφαιρα ασκεί μια πίεση σε όλα τα αντικείμενα που βρίσκονται στην επιφάνεια της γης. Αυτή η πίεση είναι περίπου $101.000 \text{ Pa} = 101 \text{ kPa}$. Για προφανείς λόγους, αυτή η πίεση ονομάζεται "1 ατμόσφαιρα" και συμβολίζεται ως 1 atm . Μια πιο στρογγυλοποιημένη μονάδα είναι το $1 \text{ bar} = 100.000 \text{ Pa} = 100 \text{ kPa}$ το οποίο για πρακτικούς λόγους ισούται με μια ατμόσφαιρα, δηλαδή $1 \text{ bar} \approx 1 \text{ atm}$. Όταν μια διεργασία λαμβάνει χώρα ανοιχτή στο περιβάλλον, όπως π.χ. η θέρμανση του νερού με ανοικτή κατσαρόλα χωρίς καπάκι, ή η εξαγωγή καυσαερίου από την εξάτμιση, τότε μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η πίεση του αερίου είναι σταθερή και ίση με 1 ατμόσφαιρα.

Υπάρχουν και άλλες δυο μονάδες που χρησιμοποιούνται συχνά για

την μέτρηση της πίεσης. Η μια είναι τα χιλιοστά υδραργύρου (mmHg) τα οποία είναι γνωστά και ως Torr. Μια ατμόσφαιρα είναι ίση με 760 mmHg. Η άλλη μονάδα είναι το psi, το οποίο συνήθως αναγράφεται επάνω στα ελαστικά των αυτοκινήτων ως η μέγιστη πίεση που μπορεί να αντέξει το ελαστικό. Το psi σημαίνει “pounds per square inch” και είναι το αντίστοιχο του Pa στο Αγγλικό σύστημα μονάδων, δηλαδή δύναμη ενός pound (το οποίο περιέργως συμβολίζεται ως lbs, δηλαδή λίμπρα!) ανά επιφάνεια μιας τετραγωνικής ίντσας. Πρακτικώς το μόνο που χρειάζεται να γνωρίζουμε είναι ότι 1 ατμόσφαιρα αντιστοιχεί περίπου σε 15 psi. Συνοψίζοντας

$$1 \text{ atm} = 101 \text{ kPa} = 1,01 \text{ bar} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ Torr} = 15 \text{ psi}. \quad (2.1)$$

Αντιθέτως για τον όγκο χρησιμοποιούνται συνήθως μόνο δυο μονάδες, το κυβικό μέτρο m^3 και το λίτρο το οποίο ισούται με το $1/1000$ του κυβικού μέτρου.

2.2 Σχέση Πίεσης - Θερμοκρασίας. Η κλίμακα Κέλβιν. Το Απόλυτο Μηδέν

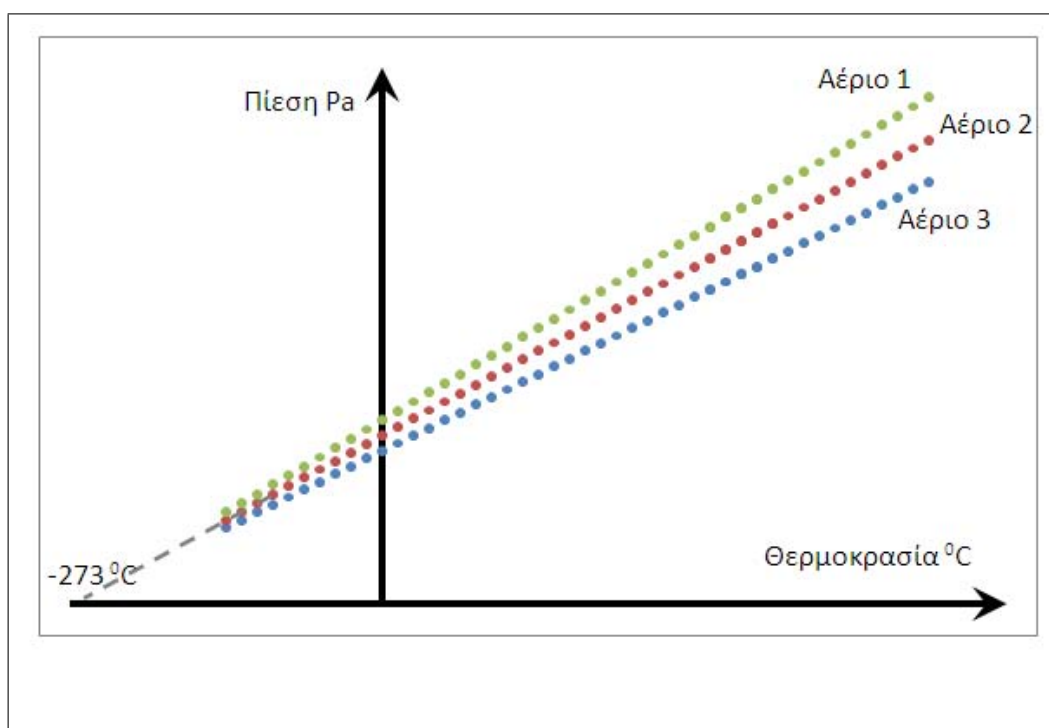
Μέχρι τώρα συναντήσαμε τρεις θερμοδυναμικές μεταβλητές, την θερμοκρασία θ , τον όγκο V και την πίεση P . Η τέταρτη και τελευταία μεταβλητή είναι ο αριθμός N των ατόμων (ή των μορίων) του θερμοδυναμικού συστήματος (εναλλακτικά χρησιμοποιείται και ο αριθμός n των γραμμομορίων, δείτε Παράρτημα Α) αλλά αυτός στην πράξη είναι σταθερός επειδή είτε δεν μεταβάλλεται, όπως σε ένα κλειστό σύστημα, είτε εμφανίζει απειροελάχιστες διακυμάνσεις, επειδή είναι πολύ μεγάλος της τάξης του αριθμού του Avogadro $\approx 10^{23} - 10^{24}$. Θεωρήστε για παράδειγμα μια ποσότητα 2-3 κιλών νερού μέσα σε μια κατσαρόλα που βράζει. Χρειάζεται περίπου 1 ώρα για να εξατμισθεί πλήρως το νερό και άρα σε μια θερμοδυναμική διεργασία που κρατά μερικά δευτερόλεπτα μπορούμε να πάρουμε $N \approx$ σταθερό.

Θα θέλαμε να μελετήσουμε την σχέση μεταξύ των τριών μεταβλητών θ , V και P . Είναι κάπως πολύπλοκο να σκεφτόμαστε τρεις μεταβλητές ταυτόχρονα οπότε θα μελετήσουμε δυο από αυτές την κάθε φορά, κρατώντας την τρίτη σταθερή. Έστω ότι επιλέγουμε να μελετήσουμε την επίδραση της θερμοκρασίας θ στην πίεση P ενός αερίου, κρατώντας τον όγκο του σταθερό. Χρησιμοποιούμε για αυτό το πείραμα την διάταξη του Σχήματος 2.2. Εάν αυξήσουμε την θερμοκρασία του αερίου εφαρμόζοντας π.χ. μια φλόγα

2.2. ΣΧΕΣΗ ΠΙΕΣΗΣ – ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ. Η ΚΛΙΜΑΚΑ ΚΕΛΒΙΝ. ΤΟ ΑΠΟΛΥΤΟ ΜΗΔΕΝ¹⁷

στο εξωτερικό του κυλίνδρου, θα παρατηρήσουμε ότι το πιστόνι ανυψώνεται. Για να κρατήσουμε τον όγκο σταθερό, πρέπει να τοποθετήσουμε επιπλέον βάρος B επάνω στο πιστόνι. Αυτό σημαίνει ότι η πίεση του αερίου αυξάνει με την θερμοκρασία. Το αντίθετο συμβαίνει εάν ψύξουμε το αέριο. Το πιστόνι τείνει να χαμηλώσει και πρέπει να μειώσουμε το B εάν θέλουμε να διατηρήσουμε τον όγκο σταθερό.

Εάν καταγράψουμε αρκετές τιμές της πίεσης και της θερμοκρασίας (τόσο θετικές όσο και αρνητικές) για τρία τυχαία διαφορετικά αέρια και τις απεικονίσουμε σε ένα διάγραμμα $P - \theta$, τότε η γραφική παράσταση θα μοιάζει κάπως με το Σχήμα 2.3 παρακάτω.



Σχήμα 2.3: Γραφική παράσταση δεδομένων Πίεσης-Θερμοκρασίας για τρία διαφορετικά αέρια

Στην παραπάνω γραφική παράσταση παρατηρούμε τα εξής χαρακτηριστικά: α) Η πίεση αυξάνει με την θερμοκρασία πρακτικώς γραμμικά β) οι διαφορές από αέριο σε αέριο είναι μικρές και γ) προεκτείνοντας τις ευθείες στο $P = 0$ όλα τα δεδομένα συγκλίνουν στο ίδιο ακριβώς σημείο! Το σημείο αυτό αντιστοιχεί σε θερμοκρασία $\theta = -273^{\circ}\text{C}$. Φαίνεται λοιπόν ότι η φύση έχει επιλέξει μια ελάχιστη θερμοκρασία στην οποία τα άτομα οποιουδήποτε αερίου πρακτικώς παγώνουν και δεν ασκούν καμία δύναμη στο πιστόνι. Η θερμοκρασία αυτή ονομάζεται “**το απόλυτο μηδέν**”. Εφό-

σον η πίεση αυξάνει σχεδόν γραμμικά με την θερμοκρασία θ και μηδενίζεται στο απόλυτο μηδέν, τότε η σχέση που συνδέει αυτές τις δυο μεταβλητές είναι η

$$P = \lambda(\theta + 273) \quad (2.2)$$

όπου λ είναι η κλίση της ευθείας, διαφορετική εν γένει για κάθε αέριο αλλά με μικρές μόνο αποκλίσεις. Για να απλοποιηθεί η παραπάνω σχέση, χρησιμοποιείται μια άλλη κλίμακα θερμοκρασίας, η λεγόμενη **κλίμακα Κέλβιν** στην οποία η θερμοκρασία συμβολίζεται με το γράμμα T και συνδέεται με την θ της κλίμακας Κελσίου μέσω της

$$T = \theta + 273 \quad (2.3)$$

Οι αντίστοιχες μονάδες είναι τα Κέλβιν που συμβολίζονται με το λατινικό γράμμα K. Έτσι στο απόλυτο μηδέν έχουμε $T = 0$ K και σε θερμοκρασία δωματίου $\theta = 23^\circ\text{C}$ έχουμε $T = 300$ K. Με την βοήθεια της κλίμακας Κέλβιν, η σχέση πίεσης - θερμοκρασίας απλοποιείται σε

$$P = \lambda T \quad (2.4)$$

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι παρόλο που αριθμητικώς οι δυο κλίμακες διαφέρουν, οι μεταβολές τους συμπίπτουν αφού για μια μεταβολή $\Delta\theta = \theta_2 - \theta_1$ παίρνουμε από την παραπάνω σχέση $\Delta T = T_2 - T_1 = \theta_2 + 273 - \theta_1 - 273 = \theta_2 - \theta_1 = \Delta\theta$. Έτσι όταν η θερμοκρασία αυξηθεί κατά 1°C τότε αυξάνεται και κατά 1 K.

2.3 Σχέση Όγκου-Θερμοκρασίας και Όγκου-Πίεσης

Όπως είδαμε στο παραπάνω πείραμα, όταν αυξήσουμε την θερμοκρασία του πιστονιού στο Σχήμα 2.2 και δεν αυξήσουμε ταυτόχρονα και το εφαρμοζόμενο βάρος B , το πιστόνι ανασηκώνεται. Αυτό σημαίνει ότι για σταθερή πίεση (σταθερό B) ο όγκος του αερίου αυξάνει με την θερμοκρασία, δηλαδή περιμένουμε $V = cT$ όπου c μια σταθερά. Επίσης όπως προαναφέρθηκε, όσο προσπαθούμε να συμπιέσουμε ένα αέριο τόσο αυξάνει η αντίστασή του (για σταθερή θερμοκρασία). Έτσι περιμένουμε $P = c'/V$ όπου c' μια σταθερά. Θα δούμε ότι οι τρεις παραπάνω σχέσεις $P-T$, $V-T$ και $P-V$ ισχύουν στα περισσότερα αέρια και ότι ενοποιούνται σε μια και μόνο σχέση, την λεγόμενη “καταστατική εξίσωση”

2.4 Ιδανικό Αέριο - Καταστατική Εξίσωση

Κοινά αέρια όπως το άζωτο, το οξυγόνο, το ήλιο, το μεθάνιο κ.ά. σε όχι πολύ υψηλές πιέσεις ή πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, συμπεριφέρονται θερμοδυναμικώς σχεδόν παρόμοια και ικανοποιούν την λεγόμενη “**καταστατική εξίσωση του ιδανικού αερίου**” η οποία είναι η

$$PV = NkT \quad (2.5)$$

όπου P , V , T και N οι τέσσερις θερμοδυναμικές μεταβλητές και $k=1,38 \times 10^{-23}$ J/K η λεγόμενη **σταθερά του Boltzmann**. Η παραπάνω εξίσωση συμπεριλαμβάνει και τις τρεις παραπάνω σχέσεις $P-T$, $V-T$ και $P-V$ των προηγούμενων εδαφίων οι οποίες αποτελούν ειδικές περιπτώσεις της όταν κρατούμε σταθερή τη μια από τις τρεις μεταβλητές P , V ή T . Το ιδανικό αέριο είναι ένα αέριο του οποίου τα μόρια βρίσκονται μακριά το ένα από το άλλο (π.χ. σε θερμοκρασία δωματίου η μέση απόσταση μεταξύ των ατόμων των περισσότερων αερίων είναι περίπου 30 φορές η διάμετρος τους) και έτσι μπορούμε να δεχτούμε με πολύ μεγάλη προσέγγιση ότι δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, εκτός από πολύ σύντομα χρονικά διαστήματα όπου συγκρούονται ελαστικώς μεταξύ τους και ανταλλάσσουν ταχύτητες (οπότε κατά μέσο όρο είναι σαν να μην συγκρούονται). Επομένως τα μόρια έχουν μόνο κινητική ενέργεια και όχι δυναμική ενέργεια αφού δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Η δυναμική ενέργεια της βαρύτητας είναι σχεδόν μηδενική λόγω της πολύ μικρής μάζας των μορίων (η μικρή μάζα δεν επηρεάζει τόσο πολύ την κινητική ενέργεια επειδή οι ταχύτητες των μορίων είναι πολύ μεγάλες σε συνήθεις θερμοκρασίες). Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι κατά την χρήση της καταστατικής εξίσωσης μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε οποιαδήποτε μονάδα πίεσης (όπως τα Torr ή τις atm) και οποιαδήποτε μονάδα του όγκου (όπως τα m^3 ή τα λίτρα). Αντιθέτως για την θερμοκρασία πρέπει *πάντοτε* να χρησιμοποιούνται οι μονάδες Κέλβιν γιατί εισάγονται προσθετικά και όχι πολλαπλασιαστικά. Τέλος πρέπει να σημειωθεί ότι αντί για τον αριθμό των μορίων N μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο αριθμός των γραμμομορίων $n = N/N_A$ της ουσίας (δείτε Παράρτημα Α για ορισμό του γραμμομορίου), όπου $N_A = 6,023 \times 10^{23}$ **ο αριθμός Avogadro**. Σε αυτή την περίπτωση η καταστατική εξίσωση μπορεί να γραφεί ως

$$PV = nRT \quad (2.6)$$

όπου

$$R = kN_A = 8,31 \text{ J/(mole K)} \quad (2.7)$$

είναι η **παγκόσμια σταθερά των αερίων**. Στο υπόλοιπο του παρόντος συγγράμματος, θα χρησιμοποιείται ως επί το πλείστο αυτή η έκφραση της καταστατικής εξίσωσης.

Το ιδανικό αέριο είναι μια αρκετά καλή προσέγγιση για τα περισσότερα αέρια σε κανονικές συνθήκες. Παρόλα αυτά, σε ορισμένες περιπτώσεις απαιτούνται πιο ρεαλιστικά μοντέλα εκεί όπου η παραπάνω προσέγγιση δεν είναι ικανοποιητική. Ακόμα όμως και σε αυτά τα μοντέλα, υπάρχει κάποιου είδους καταστατική εξίσωση $f(P, V, T) = 0$ η οποία εν γένει είναι μια σχέση μεταξύ των τριών μεταβλητών P , V και T .

Παράδειγμα 1. Φιάλη οξυγόνου είναι συμπιεσμένη στις 200 ατμόσφαιρες και έχει θερμοκρασία 20°C . Ξαφνικά λόγω μιας διαρροής, χάνεται ένα μέρος του οξυγόνου και παράλληλα η πίεση αλλά και η θερμοκρασία πέφτουν στις 60 ατμόσφαιρες και 2°C αντίστοιχα. Να βρεθεί το ποσοστό της ποσότητας του οξυγόνου που χάθηκε.

Λύση Αρχικά έχουμε $P_1 = 200\text{ atm}$, $T_1 = 20 + 273 = 293\text{ K}$ και η καταστατική εξίσωση 2.6 δίνει

$$P_1 V = N_1 k T_1 \quad (2.8)$$

όπου V ο όγκος της φιάλης ενώ τελικά $P_2 = 60\text{ atm}$, $T_2 = 2 + 273 = 275\text{ K}$ και

$$P_2 V = N_2 k T_2 \quad (2.9)$$

Διαιρώντας κατά μέλη έχουμε

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{P_2 T_1}{P_1 T_2} = \frac{60 \cdot 293}{200 \cdot 275} = 0,32 \quad (2.10)$$

Επομένως το κλάσμα του οξυγόνου που διέφυγε στην ατμόσφαιρα είναι

$$\frac{N_1 - N_2}{N_1} = 1 - \frac{N_2}{N_1} = 1 - 0,32 = 0,68 \quad (2.11)$$

ή 68% της αρχικής ποσότητας.

Παράδειγμα 2. Εάν στο παραπάνω παράδειγμα η φιάλη του οξυγόνου ήταν χωρητικότητας 5 λίτρων, να βρεθεί ο αρχικός αριθμός των μορίων του οξυγόνου μέσα στην φιάλη. Σε πόσα γραμμομόρια αντιστοιχεί αυτή η ποσότητα οξυγόνου; Πόσο ζυγίζει αυτή η ποσότητα οξυγόνου;

Λύση: Σύμφωνα με τα αρχικά δεδομένα έχουμε $P_1 = 200\text{ atm} = 200 \times 101\text{ kPa} = 20200\text{ kPa}$, $V_1 = 5\text{ λίτρα} = 5 \times 10^{-3}\text{ m}^3$, $T_1 = 20 + 273 = 293\text{ K}$. Τα έχουμε μετατρέψει όλα στο σύστημα SI γιατί η σταθερά k στην καταστατική εξίσωση $P_1 V_1 = N_1 k T_1$ δίνεται σε αυτό το σύστημα ως $k = 1,38 \times 10^{-23}$

J/K. Όπως θα δούμε αργότερα, το γινόμενο PV εκφράζει έργο και επομένως οι μονάδες του στο SI είναι σε J. Έτσι $PV = 20200 \text{ kPa} \times 5 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ή $PV = 101 \text{ kJ}$. Επιπλέον $kT_1 = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \times 293 \text{ K} = 4,04 \times 10^{-21} \text{ J}$. Από την καταστατική εξίσωση έχουμε $N_1 = 2,5 \times 10^{25}$ μόρια οξυγόνου. Διαιρώντας αυτόν τον αριθμό με τον αριθμό του Avogadro $N_A = 6,023 \times 10^{23}$ παίρνουμε για τον αριθμό των γραμμομορίων $n = 41,5$. Εξ' ορισμού το βάρος του γραμμομορίου σε γραμμάρια ισούται με το μοριακό βάρος της ουσίας υπό εξέταση. Το μόριο του οξυγόνου είναι O_2 και επομένως το γραμμόμωριο ζυγίζει $2 \times 16 = 32 \text{ g}$ και άρα τα 41,5 γραμμομόρια οξυγόνου ζυγίζουν 1330 g.

Κεφάλαιο 3

Επίδραση της Θερμότητας στην Ύλη

Ως γνωστό η θερμότητα έχει σημαντική επίδραση στην ύλη. Κατά την θέρμανσή των μορίων της ύλης αυξάνεται η μέση ενέργειά τους. Αυτή η αύξηση μπορεί να οδηγήσει σε αλλαγές των μακροσκοπικών ιδιοτήτων της ύλης. Για παράδειγμα το ιξώδες ενός παχύρευστου υγρού όπως το λάδι, μπορεί να μειωθεί αισθητά με την θερμοκρασία. Ο πάγος τήκεται (λιώνει) και η ηλεκτρική αντίσταση αυξάνει κατά την θέρμανση των μεταλλικών αγωγών. Εδώ θα μελετήσουμε μόνο το ποσό της ενέργειας που απορροφούν διάφορα υλικά κατά την θέρμανσή τους.

3.1 Ειδική Θερμότητα - Ορισμός Θερμίδας

Από πολύ νωρίς στην ιστορία του ο άνθρωπος είχε έρθει σε επαφή με θερμικές διεργασίες. Απλά παραδείγματα είναι το μαγείρεμα, η καύση ξύλου για τις ανάγκες της θέρμανσής του, η κατασκευή εργαλείων από χύτευση μετάλλων κλπ. Διάφοροι μηχανικοί όπως ο Carnot, ο Joules και ο Watt επέδειξαν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την κατανόηση της θερμοδυναμικής κατά την βιομηχανική επανάσταση του 18ου αιώνα για την βελτίωση της απόδοσης των πρώτων ατμομηχανών, οι οποίες ονομάστηκαν έτσι γιατί το αέριο που χρησιμοποιήθηκε μέσα στους κυλίνδρους ήταν ο ατμός του νερού. Η πηγή της θερμότητας ήταν η καύση του κάρβουνου. Αυτοί οι μηχανικοί συνειδητοποίησαν ότι κάποια φυσική ποσότητα μεταφέρεται από το θερμό κάρβουνο στο νερό για την μετατροπή του σε ατμό και της έδωσαν το όνομα θερμότητα αλλά δεν κατανόησαν αμέσως ότι η θερμότητα είναι μια άλλη μορφή ενέργειας. Για τον λόγο αυτό δεν χρησιμοποίησαν το Joule ως την μονάδα μέτρησής της αλλά όρισαν μια εύκολη

και πρακτική μονάδα, την **θερμίδα cal**. Η θερμίδα ορίζεται ως η ποσότητα θερμότητας Q που πρέπει να προσφερθεί σε νερό μάζας $m = 1 \text{ g}$ για να αυξηθεί η θερμοκρασία του κατά $\Delta\theta = 1^\circ\text{C}$ (ή ένα βαθμό Κέλβιν). Αργότερα που έγινε η σύνδεση μεταξύ θερμότητας και ενέργειας, οι Φυσικοί κατάληξαν στην αναλογία $1 \text{ cal} = 4,2 \text{ J}$ (περίπου). Να σημειωθεί ότι η διατροφική θερμίδα που αναγράφεται στις συσκευασίες των τροφίμων ισούται με 1 kcal .

Καταλαβαίνει κανείς ότι απαιτούνται $Q = 2$ θερμίδες για να αυξηθεί η θερμοκρασία ποσότητας νερού $m = 2 \text{ g}$ κατά $\Delta\theta = 1^\circ\text{C}$. Ομοίως απαιτούνται $Q = 3$ θερμίδες για να αυξηθεί η θερμοκρασία ποσότητας νερού $m = 1 \text{ g}$ κατά $\Delta\theta = 3^\circ\text{C}$. Επομένως για το **νερό** μπορούμε να γράψουμε ότι το κλάσμα

$$c = \frac{Q}{m\Delta\theta} \quad (3.1)$$

είναι σταθερό και ίσο με $1 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$ (ή ίσο με $4.2 \text{ J/g}^\circ\text{C}$). Ο παραπάνω λόγος ονομάζεται ειδική θερμότητα του νερού και είναι μια πολύ χρήσιμη ποσότητα για τον προσδιορισμό των μεταβολών της θερμοκρασίας του νερού. Όλες οι ουσίες δεν θερμαίνονται το ίδιο δεδομένων των ίδιων συνθηκών θέρμανσης που σημαίνει ότι η κάθε ουσία έχει την δικιά της ειδική θερμότητα, όπως φαίνεται και στον παρακάτω Πίνακα 3.1. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της ειδικής θερμότητας για ένα υλικό, τόσο δυσκολότερο είναι να αυξηθεί η θερμοκρασία του. Έτσι απαιτείται λιγότερη θερμότητα για να θερμάνουμε κατά 1°C ένα κιλό χαλκού από ότι ένα κιλό γυαλιού.

Πίνακας 3.1: Ειδικές θερμότητες διαφόρων ουσιών

| Ουσία | c (cal/gK) |
|-------------------------------|--------------|
| Χαλκός | 0.0923 |
| Ορείχαλκος | 0.092 |
| Χρυσός | 0.0301 |
| Μόλυβδος | 0.0305 |
| Ασήμι | 0.0558 |
| Υδράργυρος | 0.033 |
| Αλκοόλη | 0.58 |
| Νερό | 1.00 |
| Πάγος (-10°C) | 0.49 |
| Γυαλί | 0.20 |

Όπως θα δούμε στην περίπτωση των αερίων, η ειδική θερμότητα έχει διαφορετική τιμή όταν μετρείται υπό σταθερή πίεση από την αντίστοιχη

τιμή υπό σταθερό όγκο. Στα υγρά και στα στερεά αυτό δεν έχει και τόσο σημασία αφού ο όγκος τους δεν μεταβάλλεται αισθητά και έτσι ακόμα και οι μεταβολές υπό σταθερή πίεση μπορούν να θεωρηθούν προσεγγιστικά ότι είναι ταυτόχρονα και μεταβολές υπό σταθερό όγκο. Π.χ. τα μεν υγρά θεωρούνται ασυμπίεστα, τα δε στερεά εμφανίζουν ασημαντες θερμικές διαστολές του όγκου τους της τάξης του 10^{-5} ανά βαθμό Κελσίου. Ο τρόπος όμως που μετριοούνται οι περισσότερες ειδικές θερμότητες των στερεών και των υγρών όπως αυτές που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1, είναι σε ανοικτή ατμόσφαιρα και έτσι μπορούμε να θεωρήσουμε ότι είναι ειδικές θερμότητες υπό σταθερή πίεση 1 ατμόσφαιρας.

Στην παραπάνω ανάλυση έχει θεωρηθεί ότι η ειδική θερμότητα για τις περισσότερες ουσίες είναι ένας σταθερός αριθμός. Αυτό στην πράξη είναι σωστό γιατί όντως το c δεν μεταβάλλεται αισθητά σε σχετικά μικρές μεταβολές της θερμοκρασίας. Παρόλα αυτά, εάν η θερμοκρασία παρουσιάζει μεγάλες μεταβολές, μπορεί το c να είναι μια ασθενής συνάρτηση του T η οποία πρέπει να ληφθεί υπόψη. Σε αυτή την περίπτωση ο ορισμός της ειδικής θερμότητας (3.1) τροποποιείται σε

$$c(T) = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT} \quad (3.2)$$

όπου το dQ είναι το απειροστό ποσό θερμότητας που πρέπει να δοθεί σε ένα σώμα μάζας m για να αυξηθεί η θερμοκρασία του κατά ένα απειροστό ποσό dT . Για να βρούμε το ολικό ποσό θερμότητας Q που απορροφήθηκε κατά την θέρμανση του σώματος από θερμοκρασία T_1 έως T_2 , λύνουμε την παραπάνω σχέση και έχουμε:

$$dQ = mc(T)dT \quad (3.3)$$

$$Q = m \int_{T_1}^{T_2} c(T)dT \quad (3.4)$$

Παράδειγμα 1. Νερό 20°C ποσότητας 1 kg αναμιγνύεται με νερό 50°C ποσότητας 2 kg. Να βρεθεί η τελική θερμοκρασία του μίγματος.

Λύση. Το ζεστό με το κρύο νερό έρχονται σε θερμική επαφή και άρα το πρώτο θα συνεισφέρει ένα ποσό θερμότητας Q στο δεύτερο μέχρι να επέλθει θερμική ισορροπία σε τελική θερμοκρασία θ . Από την (3.1) έχουμε

$$Q = cm_1\Delta\theta_1 = cm_2\Delta\theta_2 \Rightarrow \Delta\theta_1 = 2\Delta\theta_2 \quad (3.5)$$

όπου $\Delta\theta_1 = \theta - 20$, $\Delta\theta_2 = 50 - \theta$. Λύνοντας έχουμε $\theta = 40^\circ\text{C}$.

Παράδειγμα 2. Πυρωμένο κομμάτι χαλκού 2 γραμμαρίων και θερμοκρασίας $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, εμβαπτίζεται ξαφνικά σε ποτήρι που περιέχει 50 g νερό θερμοκρασίας $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Να βρεθεί η τελική θερμοκρασία του νερού.

Λύση. Δουλεύουμε όπως και στο προηγούμενο παράδειγμα χρησιμοποιώντας από τον Πίνακα 3.1 την ειδική θερμότητα του χαλκού $c_2 = 0,092\text{ cal/g-K}$

$$Q = c_1 m_1 \Delta\theta_1 = c_2 m_2 \Delta\theta_2 \Rightarrow 1 \times 50 \times \Delta\theta_1 = 0,092 \times 2 \times \Delta\theta_2 \quad (3.6)$$

όπου $\Delta\theta_1 = \theta - 25$, $\Delta\theta_2 = 900 - \theta$ και θ η τελική θερμοκρασία του νερού η οποία φυσικά ισούται και με την τελική θερμοκρασία του χάλκινου κομματιού αφού αυτό βρίσκεται σε ισορροπία με το νερό. Λύνοντας $\theta = 28,2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Βέβαια σε αυτό το παράδειγμα αγνοήσαμε το γεγονός ότι κάποιο μέρος του νερού στην επιφάνειά του θα εξατμιστεί ακαριαία κατά την είσοδο του χάλκινου κομματιού.

Παράδειγμα 3. Το πυρωμένο κομμάτι χαλκού του προηγούμενου παραδείγματος εμβαπτίζεται στην θάλασσα. Εξηγήστε τι συμβαίνει στην θάλασσα.

Λύση. Όπως και παραπάνω, το ζεστό πυρωμένο κομμάτι χαλκού θα χάσει ένα ποσό θερμότητας Q το οποίο θα το κερδίσει η θάλασσα. Η θερμοκρασία της θάλασσας όμως δεν μεταβάλλεται! Αυτό γίνεται γιατί στην έκφραση

$$Q = c_1 m_1 \Delta\theta_1 \quad (3.7)$$

η μάζα της θάλασσας m_1 είναι άπειρη και έτσι $\Delta\theta_1 = 0$ ώστε το Q να είναι πεπερασμένο. Το χάλκινο κομμάτι θα έρθει τελικά σε θερμική ισορροπία με την θάλασσα αποκτώντας την θερμοκρασία της. Σώματα όπως η θάλασσα που έχουν άπειρη μάζα, ονομάζονται **λουτρά θερμότητας** επειδή απορροφούν ή εκλύουν ποσά θερμότητας χωρίς να μεταβάλλεται αισθητά η θερμοκρασία τους. Έτσι ένας βολικός τρόπος για να κρατήσουμε ένα μικρό σύστημα σε σταθερή θερμοκρασία, είναι να το φέρουμε σε επαφή με ένα λουτρό θερμότητας.

3.2 Λανθάνουσα Θερμότητα - Αλλαγές Φάσης

Όπως προαναφέρθηκε και σε προηγούμενο κεφάλαιο, κατά την αλλαγή κάποιας φάσης της ύλης, η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή. Προφανώς η σχέση $Q = cm\Delta\theta$ οδηγεί σε λάθος αποτελέσματα σε αυτή την περίπτωση αφού $\Delta\theta = 0$ ενώ για να επιτύχουμε αλλαγή φάσης πρέπει να

δώσουμε ή να αφαιρέσουμε ένα ποσό θερμότητας Q σε μια ουσία, π.χ. για να λιώσουμε πλήρως ένα κομμάτι πάγου. Σε αυτή την περίπτωση η παραπάνω σχέση δεν ισχύει γιατί το Q καταναλώνεται για το σπάσιμο των δεσμών μεταξύ των ατόμων του πάγου και όχι για την θέρμανσή του.

Ποιά είναι όμως η αντίστοιχη έκφραση του Q κατά την αλλαγή φάσης; Περιμένουμε ότι το ποσό θερμότητας που πρέπει να χρησιμοποιήσουμε για την μεταβολή της φάσης μιας ουσίας να είναι ανάλογη της μάζας m της ουσίας. Για παράδειγμα, λιώνουμε πολύ ευκολότερα μια μικρή κουταλιά παγωτού από ότι ένα ολόκληρο οικογενειακό παγωτό. Επίσης, λόγω της διαφορετικής φύσης της κάθε ουσίας, περιμένουμε κατά την αλλαγή φάσης να απαιτούνται διαφορετικά ποσά θερμότητας για διαφορετικές ουσίες της ίδιας μάζας. Για παράδειγμα είναι ευκολότερο να τήξουμε (λιώσουμε) στερεά με ασθενείς δεσμούς όπως τα πολυμερή από ότι τα μέταλλα όπως το ατσάλι. Το πείραμα δείχνει ότι η ποσότητα $L = Q/m$ η οποία ονομάζεται "**λανθάνουσα θερμότητα**" είναι χαρακτηριστική της κάθε ουσίας σε μια συγκεκριμένη αλλαγή φάσης. Ο παρακάτω Πίνακας 3.2 παραθέτει τιμές του L για διάφορες περιπτώσεις. Έτσι απαιτούνται περίπου 80 θερμίδες ανά γραμμάριο για την τήξη του πάγου και περίπου 540 θερμίδες ανά γραμμάριο για την εξάτμιση του νερού. Συνοψίζοντας κατά την θέρμανση μιας φάσης της ύλης ισχύει $Q = mc\Delta\theta$ ενώ κατά την αλλαγή φάσης ισχύει $Q = mL$.

Πίνακας 3.2: Λανθάνουσες θερμότητες διαφόρων ουσιών

| Ουσία | $T(^{\circ}\text{C})$ Τήξη | $L(\text{cal/g})$ | $T(^{\circ}\text{C})$ Εξαέρωση | $L(\text{cal/g})$ |
|------------|----------------------------|-------------------|--------------------------------|-------------------|
| Νερό | 0 | 80,0 | 100 | 543 |
| Αλουμίνιο | 659 | 95,3 | 2327 | 2516 |
| Χαλκός | 1083 | 49,5 | 2595 | 1130 |
| Αλκοόλη | -114 | 25,8 | 78 | 204 |
| Υδρογόνο | -259 | 13,9 | -253 | 109 |
| Μόλυβδος | 328 | 5,5 | 1750 | 205 |
| Υδράργυρος | -39 | 2,6 | 357 | 70 |
| Άζωτο | -210 | 6,2 | -196 | 48 |
| Οξυγόνο | -219 | 3,3 | -183 | 51 |
| Άργυρος | 962 | 26,5 | 1950 | 563 |

Παράδειγμα 4. Πόσος χρόνος απαιτείται για να λιώσουμε κομμάτι πάγου 100 γραμμαρίων που μόλις βγάλαμε από καταψύκτη θερμοκρασίας -5°C και να το μετατρέψουμε σε νερό 20°C με την βοήθεια "ηλεκτρικού ματιού" ισχύος 100 W;

Λύση. Πρέπει να προσφέρουμε στον πάγο τρία ποσά θερμότητας: Το

Q_1 για την θέρμανσή του από -5° σε 0°C , το Q_2 για την μετατροπή του σε νερό στους 0°C , και το Q_3 για την θέρμανσή του από 0° σε 20°C . Η ειδική θερμότητα του πάγου είναι περίπου 0.5 cal/g-K και έτσι $Q_1 = c_1 m \Delta\theta_1 = 0,5 \times 100 \times 5 = 250 \text{ cal}$. Η λανθάνουσα θερμότητα για την τήξη του πάγου είναι 80 cal/g και έτσι $Q_2 = mL_2 = 100 \times 80 = 8000 \text{ cal}$. Η ειδική θερμότητα του νερού είναι 1 cal/g-K και έτσι $Q_3 = c_3 m \Delta\theta_3 = 1 \times 100 \times 20 = 2000 \text{ cal}$. Έτσι συνολικά πρέπει να προσφερθούν $Q = 250 + 8000 + 2000 = 10250 \text{ cal}$ ή 2440 J . Εξ' ορισμού η ισχύς είναι ενέργεια ανά μονάδα χρόνου και έτσι απαιτούνται $2440 \text{ J} / 100 \text{ W} = 24,4$ δευτερόλεπτα.

Κεφάλαιο 4

Ο Πρώτος Θερμοδυναμικός Νόμος.

Ο πρώτος θερμοδυναμικός νόμος είναι στην ουσία η εφαρμογή της διατήρησης της ενέργειας στις διάφορες θερμοδυναμικές διεργασίες. Πριν να διατυπωθεί ο νόμος όμως, πρέπει πρώτα να ορισθεί το θερμοδυναμικό έργο και η εσωτερική ενέργεια.

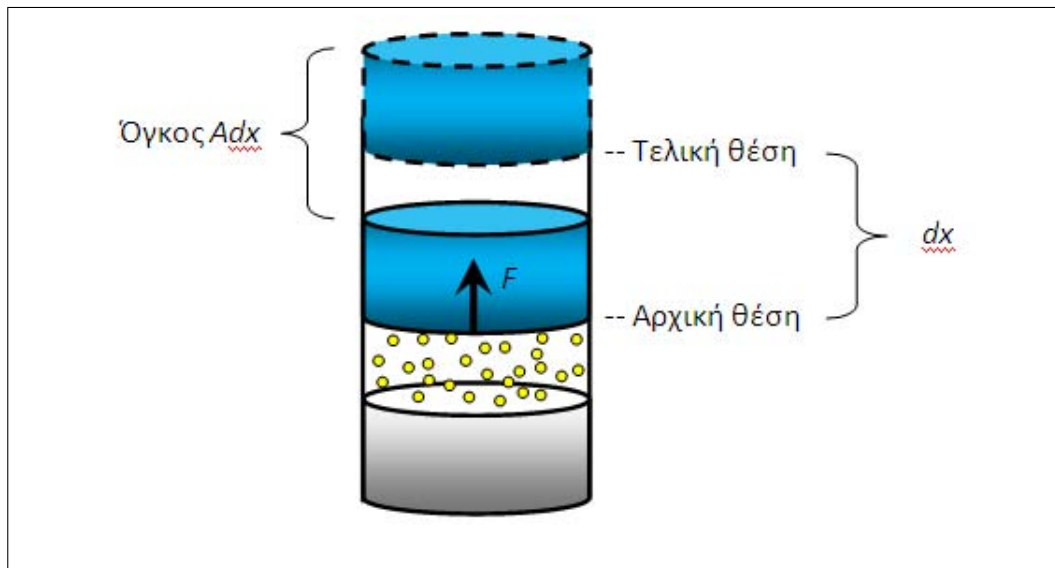
4.1 Ορισμός Θερμοδυναμικού Έργου

Όπως είδαμε και σε προηγούμενο κεφάλαιο, το αέριο ασκεί δύναμη F στο πιστόνι που βρίσκεται σε επαφή μαζί του και έτσι εάν κινηθεί το πιστόνι κατά απειροστό μήκος dx όπως στο Σχήμα 4.1 παρακάτω, τότε το αέριο παράγει έργο $dW = Fdx$. Συναρτήσει της πίεσης $P = F/A$ του αερίου, το έργο γράφεται ως $dW = PA dx = PdV$ όπου A είναι το εμβαδό της κυκλικής βάσης και $dV = Adx$ είναι ο στοιχειώδης όγκος που σάρωσε το πιστόνι κατά την μετακίνησή του κατά dx . Για πεπερασμένες μεταβολές από αρχικό όγκο V_1 σε τελικό όγκο V_2 , το έργο ισούται με

$$W = \int_{V_1}^{V_2} dW = \int_{V_1}^{V_2} PdV \quad (4.1)$$

4.2 Διαγράμματα $P - V$. Καταστατικές και Μη-Καταστατικές Ποσότητες

Όπως είδαμε σε προηγούμενο κεφάλαιο, οι θερμοδυναμικές μεταβλητές είναι βασικά τρεις, οι P , V και T . Μπορούμε να θεωρήσουμε δυο από



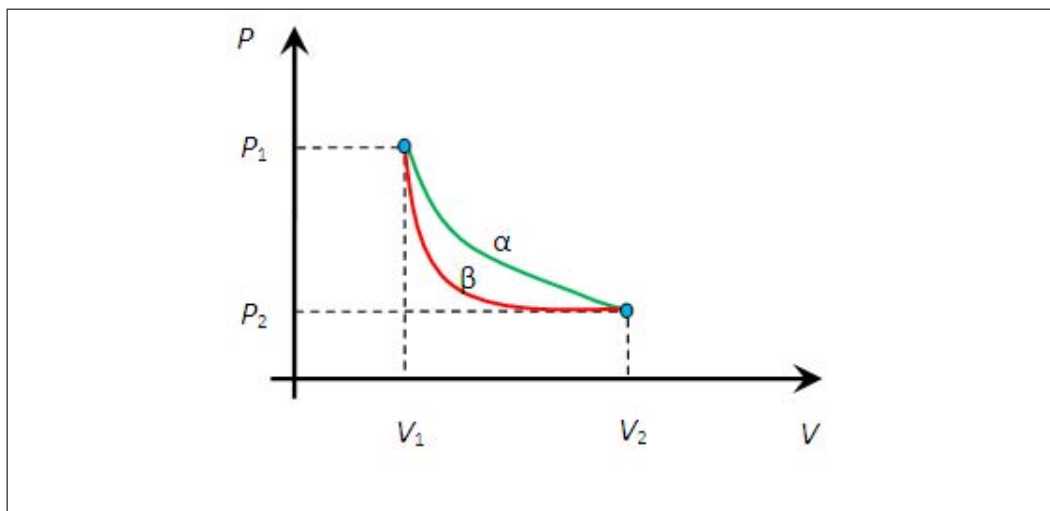
Σχήμα 4.1: Σύστημα κυλίνδρου - εμβόλου για τον υπολογισμό του θερμοδυναμικού έργου

αυτές ως ανεξάρτητες αφού η τρίτη μπορεί να υπολογισθεί από την καταστατική εξίσωση. Έτσι μπορούμε να δουλεύουμε σε διδιάστατα διαγράμματα τοποθετώντας δυο από τις μεταβλητές αυτές στους άξονες συντεταγμένων. Το δημοφιλέστερο διάγραμμα στη θερμοδυναμική είναι το $P - V$ επειδή όπως είδαμε στο προηγούμενο εδάφιο, το γινόμενο PV αντιπροσωπεύει έργο και έτσι το διάγραμμα $P - V$ δίνει ενεργειακές πληροφορίες. Έστω για παράδειγμα ότι το αέριο στο Σχήμα 4.1 εκτονώνεται από αρχικές τιμές P_1, V_1 σε τελικές τιμές P_2, V_2 . Εάν το αέριο είναι ιδανικό, τότε βρίσκουμε εύκολα την T_1 από την καταστατική εξίσωση $T_1 = P_1 V_1 / nR$ και ομοίως $T_2 = P_2 V_2 / nR$.

Όπως φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα $P - V$ του Σχήματος 4.2, αυτή η μεταβολή μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους, π.χ. στο σχήμα φαίνονται δυο διαφορετικές διαδρομές, η a και η β . Υπάρχουν ορισμένες ποσότητες που δεν εξαρτώνται από την διαδρομή επάνω στο διάγραμμα $P - V$. Για παράδειγμα η συνολική μεταβολή της θερμοκρασίας είναι $\Delta T = T_2 - T_1$ η οποία όπως είδαμε υπολογίζεται από την καταστατική εξίσωση και εξαρτάται μόνο από τα αρχικά και τελικά σημεία. Οι ποσότητες που είναι ανεξάρτητες της διαδρομής και εξαρτώνται μόνο από το αρχικό και το τελικό σημείο λέγονται **καταστατικές ποσότητες**. Αντιθέτως το έργο είναι μη καταστατική ποσότητα γιατί εκτός από το αρχικό και το τελικό σημείο, εξαρτάται και από την ενδιάμεση διαδρομή. Για παράδειγμα, εάν ανατρέξουμε στην γεωμετρική ερμηνεία του ορισμένου ολοκληρώματος στα μα-

4.2. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ P-V. ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΜΗ-ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΕΣ ΠΟΣΟΤΗΤΕΣ 31

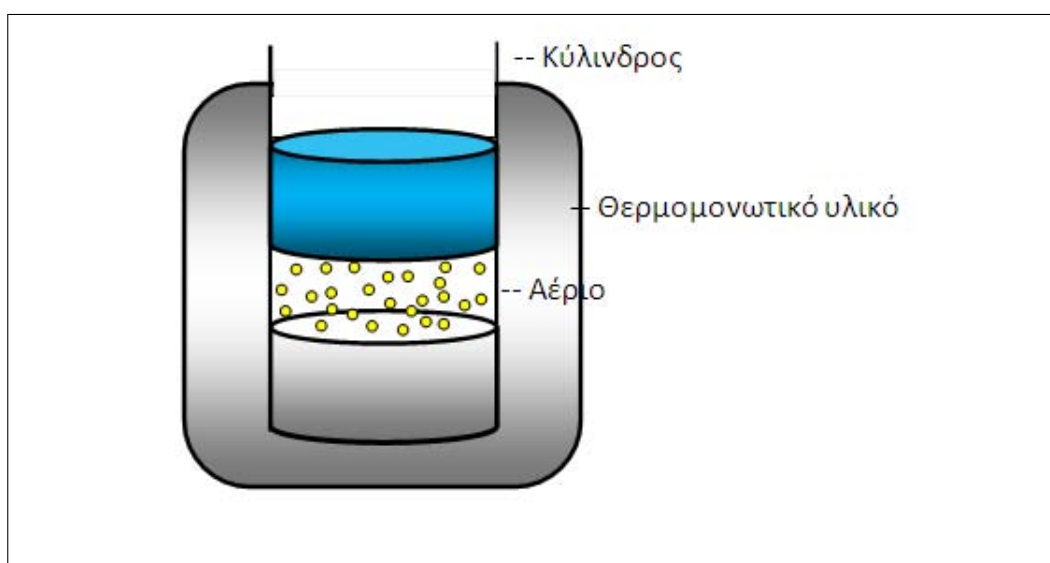
θηματικά, το έργο $W_\alpha = \int_{V_1}^{V_2} P dV$ κατά μήκος της διαδρομής α ισούται με το εμβαδό που περικλείεται κάτω από την καμπύλη α και μεταξύ των δυο κατακόρυφων διακεκομμένων γραμμών στα V_1 και V_2 . Αυτό το εμβαδό είναι κατά τι μεγαλύτερο από το αντίστοιχο εμβαδό που περικλείεται κάτω από την καμπύλη β και επομένως $W_\alpha > W_\beta$.



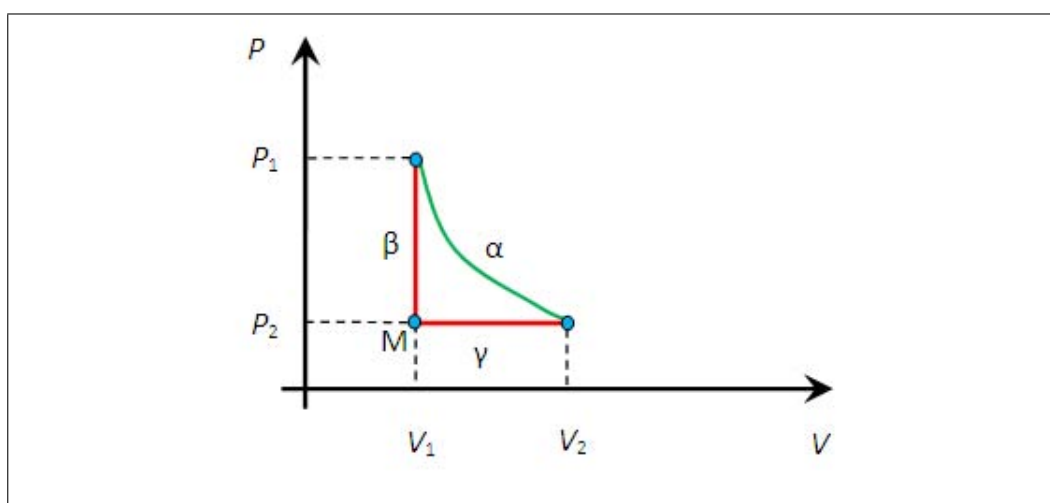
Σχήμα 4.2: Διάγραμμα $P - V$ για δυο διαφορετικές διαδρομές με ίδια αρχικά και τελικά σημεία

Ομοίως το ποσό της θερμότητας Q που προσφέρεται στο αέριο σε μια τυχαία διεργασία εξαρτάται από την διαδρομή. Θεωρήστε για παράδειγμα το παρακάτω Σχήμα 4.3 όπου αέριο βρίσκεται μέσα σε ένα κύλινδρο ο οποίος έχει τυλιχθεί με χοντρό θερμομονωτικό υλικό όπως φελιζόλ ή πετροβάμβακας. Το κενό είναι επίσης πολύ καλή επιλογή για θερμομόνωση (όπως στα θερμό) αλλά είναι δύσκολο να επιτευχθεί. Έστω ότι αρχικά το αέριο βρίσκεται στο σημείο (P_1, V_1) στο διάγραμμα $P - V$ του Σχήματος 4.4, με P_1 μια σχετικά υψηλή πίεση. Εάν αφήσουμε το έμβολο ελεύθερο, η πίεση θα το ωθήσει προς τα πάνω. Αυτό συνεπάγεται μια αύξηση του όγκου του αερίου και αφού όγκος και πίεση συνδέονται αντιστρόφως ανάλογα, σε μια αντίστοιχη μείωση της πίεσης. Έτσι το αέριο εκτονώνεται μειώνοντας την πίεσή του και αυξάνοντας ταυτοχρόνως τον όγκο του. Έστω ότι η διαδρομή που ακολουθεί το αέριο είναι η α στο Σχήμα 4.4 με τελικό σημείο το (P_2, V_2) . Το χαρακτηριστικό αυτής της διαδρομής είναι ότι γίνεται με $Q = 0$ εφόσον το αέριο δεν μπορεί να αλληλεπιδράσει θερμικά με το περιβάλλον του λόγω του θερμομονωτικού υλικού στο Σχήμα 4.3.

Έστω τώρα ότι επιχειρούμε να ακολουθήσουμε μια διαφορετική διαδρομή $\beta + \gamma$ στο Σχήμα 4.4 που να συνδέει τα ίδια αρχικά και τελικά σημεία.



Σχήμα 4.3: Μονωμένος κύλινδρος

Σχήμα 4.4: Διάγραμμα $P - V$ για δυο διαφορετικές διαδρομές με ίδια αρχικά και τελικά σημεία

Οι διεργασίες αυτές γίνονται αφού αφαιρεθεί το θερμομονωτικό υλικό του Σχήματος 4.3 και είναι οι εξής:

- Διαδρομή β: Κρατάμε τον όγκο σταθερό κλειδώνοντας το έμβολο στην αρχική του θέση και αφαιρούμε ποσό θερμότητας Q_β ώστε να ψύξουμε το αέριο. Η ισόχωρη ψύξη όπως είδαμε, οδηγεί σε μείωση της πίεσης του αερίου. Έτσι η πίεση αλλάζει από P_1 σε P_2 . Σύμφωνα με τον ορισμό της ειδικής θερμότητας $Q_\beta = mc_V(T_1 - T_M)$ όπου T_M η

θερμοκρασία του ενδιάμεσου σημείου M . Ο δείκτης “ V ” στην ειδική θερμότητα είναι απαραίτητος στα αέρια γιατί όπως προαναφέρθηκε (και θα αποδειχθεί σε επόμενο κεφάλαιο) η ειδική θερμότητα είναι διαφορετική όταν μετριέται υπό σταθερό όγκο από αυτή που μετριέται υπό σταθερή πίεση.

- Διαδρομή γ : Τώρα κρατάμε σταθερή την πίεση P_2 τοποθετώντας π.χ. ένα κατάλληλο βαρίδιο επάνω στο έμβολο, όπως δείξαμε σε προγενέστερα παραδείγματα, και ελευθερώνουμε το πιστόνι. Προσφέρουμε ένα ποσό θερμότητας Q_γ στο αέριο ώστε να θερμανθεί. Όπως είδαμε, η θέρμανση αερίου υπό σταθερή πίεση οδηγεί σε αύξηση του όγκου του. Έτσι ο όγκος αλλάζει από V_1 σε V_2 . Σύμφωνα με τον ορισμό της ειδικής θερμότητας $Q_\gamma = mc_p(T_M - T_2)$ όπου T_M η θερμοκρασία του ενδιάμεσου σημείου M . Ο δείκτης της ειδικής θερμότητας σε αυτή την περίπτωση αλλάζει σε “ P ” για τους λόγους που εξηγήθηκαν παραπάνω.

Έτσι η συνολική θερμότητα που αποδόθηκε στο αέριο είναι $Q_\gamma - Q_\beta$ κατά την σύνθετη διαδρομή $\beta+\gamma$ και δεν ισούται γενικά με 0 όπως στην διαδρομή a . Έτσι και η θερμότητα όπως και το έργο είναι μη καταστατική ποσότητα.

4.3 Εσωτερική Ενέργεια Αερίου

Το αέριο αποτελείται από μόρια (ή άτομα) τα οποία ξεχωριστά το καθένα έχει την δική του ενέργεια και οι οποίες όλες μαζί αθροίζονται σε μια συνολική ενέργεια του αερίου που ονομάζεται “**εσωτερική ενέργεια**” και συμβολίζεται με το κεφαλαίο λατινικό γράμμα U . Στην απλούστερη περίπτωση του ιδανικού αερίου, τα μόρια δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και έτσι έχουν μόνο κινητική ενέργεια. Λόγω της πολύ μικρής μάζας τους, η βαρυτική δυναμική ενέργεια είναι συνήθως αμελητέα. Το ίδιο δεν ισχύει και για την κινητική ενέργεια επειδή οι συνήθεις ταχύτητες των μορίων είναι πολύ υψηλές της τάξης των 400-500 m/s (γρηγορότερο από σφαίρα ή μαχητικό αεροσκάφος). Στο επόμενο κεφάλαιο θα δοθούν αναλυτικές εκφράσεις για την εσωτερική ενέργεια του ιδανικού αερίου συναρτήσει της θερμοκρασίας. Στα πραγματικά αέρια, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων συνεισφέρουν επίσης στην εσωτερική ενέργεια. Για παράδειγμα όταν το αέριο συμπιέζεται, τα μόρια εμφανίζουν ένα απωστικό δυναμικό μεταξύ τους, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της εσωτερικής ενέργειας του αερίου U . Εκτός από την περίπτωση του ιδανικού αερίου, στις περισσότερες περιπτώσεις του παρόντος μαθήματος, η λεπτομερής εσωτερική δομή των αερίων δεν θα μας απασχολήσει. Αυτό που είναι σημαντικό

είναι ότι α) Το U είναι καταστατική ποσότητα και β) το U του ιδανικού αερίου εξαρτάται μόνο από την θερμοκρασία του, δηλαδή είναι της μορφής $U(T)$. Στο κεφάλαιο "Κινητική Θεωρία των Αερίων" θα δοθεί μια ακριβής έκφραση για το $U(T)$.

4.4 1ος Θερμοδυναμικός Νόμος

Όπως προαναφέρθηκε, ο πρώτος θερμοδυναμικός νόμος είναι στην ουσία μια άλλη διατύπωση της διατήρησης της ενέργειας για συστήματα που υπόκεινται σε θερμικές μεταβολές και παράγουν έργο. Συνήθως εφαρμόζεται σε αέρια γιατί σε αυτά έχουμε μεγάλες μεταβολές όγκου και άρα και σημαντική παραγωγή έργου. Αλλά έχει και γενικότερη ισχύ και μπορεί π.χ. να εφαρμοστεί και σε στερεά μαγνητικά υλικά εάν συμπεριλάβουμε και το μαγνητικό έργο. Θεωρήστε ένα αέριο Σ το οποίο υπόκειται σε μια θερμική μεταβολή από μια αρχική κατάσταση 1 σε μια τελική κατάσταση 2. Όπως είδαμε, το Σ μπορεί να αλληλεπιδράσει μέσω δυο τρόπων με το περιβάλλον του, είτε θερμικά απορροφώντας ένα ποσό θερμότητας Q , είτε μηχανικά εκτελώντας έργο W . Κατά την μεταβολή αυτή το αέριο εν γένει κερδίζει η χάνει ενέργεια, δηλαδή μεταβάλλεται η εσωτερική του ενέργεια κατά ΔU . Η διατήρηση της ενέργειας για το Σ απαιτεί

$$\Delta U = Q - W \quad (4.2)$$

που είναι ο **1ος θερμοδυναμικός νόμος**. Παρατηρήστε ότι η εσωτερική ενέργεια γράφεται με το σύμβολο " Δ " της μεταβολής το οποίο σημαίνει $\Delta U = U_2 - U_1$. Αυτό γίνεται επειδή η εσωτερική ενέργεια είναι καταστατική ποσότητα και έτσι εξαρτάται μόνο από την τελική και την αρχική κατάσταση, δηλαδή από τις τιμές της U σε αυτές τις καταστάσεις και μόνο. Αντιθέτως δεν μπορούμε να πούμε το ίδιο για τα Q και W και για αυτό τα συμβολίζουμε με ένα γράμμα μόνο ώστε να μας θυμίζουν ότι εξαρτώνται από την συγκεκριμένη διαδρομή που ακολουθήθηκε για την μετάβαση από την 1 στην 2. Είναι αξιοσημείωτο ότι παρόλο που τα Q και W εξαρτώνται το καθένα ξεχωριστά από την διαδρομή, η διαφορά τους $\Delta U = Q - W$ είναι ανεξάρτητη της διαδρομής. Δηλαδή για τρεις τυχαίες διαδρομές α , β και γ από την 1 στην 2 θα έχουμε εν γένει τρία διαφορετικά ποσά θερμότητας Q_α , Q_β και Q_γ και τρία διαφορετικά έργα W_α , W_β και W_γ , αλλά αναγκαστικά $Q_\alpha - W_\alpha = Q_\beta - W_\beta = Q_\gamma - W_\gamma$. Για απειροστές μεταβολές ο 1ος νόμος μπορεί να γραφτεί και ως

$$dU = \tilde{d}Q - \tilde{d}W = \tilde{d}Q - PdV \quad (4.3)$$

όπου η περισπωμένη στα διαφορικά των Q και W μας θυμίζουν ότι δεν είναι τέλεια διαφορικά αλλά απλώς απειροελάχιστες ποσότητες οι οποίες εξαρτώνται από το είδος της μεταβολής. Δηλαδή ενώ η ολοκλήρωση του dU δίνει

$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1 \quad (4.4)$$

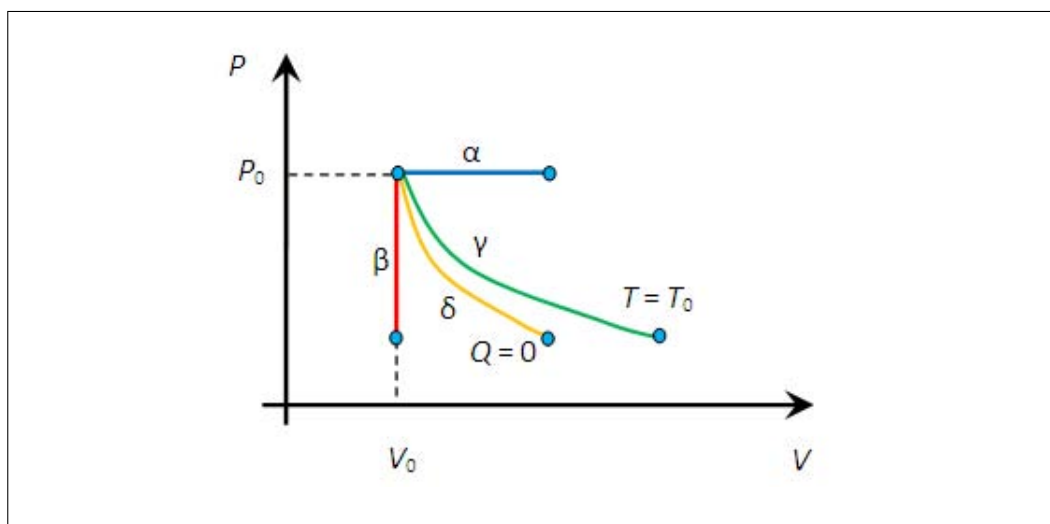
(τέλειο διαφορικό), η αντίστοιχη ολοκλήρωση π.χ. του $\tilde{d}Q$ δίνει απλώς ένα πεπερασμένο ποσό Q

$$\int_1^2 \tilde{d}Q = Q \quad (4.5)$$

(δηλαδή το παραπάνω είναι ένα επικαμπύλιο ολοκλήρωμα επάνω στο διάγραμμα $P - V$ και όχι ένα απλό ορισμένο ολοκλήρωμα).

4.5 Χαρακτηριστικές Θερμοδυναμικές Διεργασίες

Στη θερμοδυναμική υπάρχουν τέσσερις βασικές διεργασίες οι οποίες ξεχωρίζουν λόγω της απλότητάς τους αλλά και λόγω της εύκολης πραγματοποίησης τους στην πράξη. Αυτές οι διεργασίες οι είναι **η ισοβαρής, η ισόχωρη, η ισόθερμη και η αδιαβατική** διεργασία και αναπαρίστανται στο παρακάτω διάγραμμα $P - V$ του Σχήματος 4.5 με τα γράμματα a , β , γ και δ αντίστοιχα. Πολλές τυχαίες διεργασίες μπορούν να προσεγγισθούν σε ικανοποιητικό βαθμό από μια από αυτές τις βασικές διεργασίες. Η κάθε μια από αυτές εξετάζεται ξεχωριστά παρακάτω:



Σχήμα 4.5: Τέσσερις χαρακτηριστικές θερμοδυναμικές διαδικασίες: α) ισοβαρής, β) ισόχωρη, γ) ισόθερμη και δ) αδιαβατική

4.5.1 Ισοβαρής Διεργασία

Κατά την ισοβαρή διεργασία, η πίεση διατηρείται σταθερή $P = P_0$. Στο Σχήμα 4.5 η ισοβαρής διεργασία αναπαριστάται με μια οριζόντια ευθεία όπως η α . Η σταθερή πίεση στην πράξη επιτυγχάνεται με δυο τρόπους: Είτε πραγματοποιώντας την διεργασία σε ανοικτό περιβάλλον οπότε $P = 1 \text{ atm}$, είτε τοποθετώντας ένα σταθερό βάρος επάνω στο έμβολο. Από τον ορισμό του έργου (??) έχουμε για σταθερή πίεση

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P_0 dV = P_0 \int_{V_1}^{V_2} dV = P_0(V_2 - V_1) = P_0 \Delta V \quad (4.6)$$

4.5.2 Ισόχωρη Διεργασία

Κατά την ισόχωρη διεργασία, ο όγκος διατηρείται σταθερός $V = V_0$. Στο Σχήμα 4.5 η ισόχωρη αναπαριστάται με μια κατακόρυφη ευθεία όπως η β . Σταθερό όγκο έχουμε σε κλειστές φιάλες (σπρέι, αναπνευστικές φιάλες οξυγόνου κλπ.) ή σε κυλίνδρους με ασφαλισμένο το έμβολο. Για σταθερό όγκο έχουμε $dV = 0$ οπότε από τον ορισμό του έργου έχουμε

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P_0 dV = 0 \quad (4.7)$$

όπως αναμένεται αφού δεν υπάρχει κίνηση. Από τον 1ο θερμοδυναμικό νόμο (??) παίρνουμε

$$\Delta U = Q \quad (4.8)$$

δηλαδή όλη η προσφερόμενη θερμότητα στο σύστημα αποθηκεύεται ως εσωτερική ενέργεια το οποίο είναι λογικό αφού το σύστημα δεν μπορεί να εκτελέσει έργο.

4.5.3 Ισόθερμη Διεργασία

Κατά την ισόθερμη διεργασία, η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή $T = T_0$. Στη πράξη αυτό επιτυγχάνεται φέρνοντας το σύστημα σε επαφή είτε με ένα λουτρό θερμότητας το οποίο έχει σταθερή θερμοκρασία λόγω του τεράστιου μεγέθους του, είτε με ουσία η οποία βρίσκεται επάνω σε αλλαγή φάσης η οποία όπως είδαμε λαμβάνει χώρα σε σταθερή θερμοκρασία. Για ιδανικό αέριο, η καταστατική εξίσωση γίνεται $PV = nRT_0 = c = \text{σταθερό}$ οπότε $P = c/V$. Αυτή η μαθηματική σχέση αναπαριστάνεται στο διάγραμμα $P-V$ από μια υπερβολή (είναι δηλαδή της μορφής $y = 1/x$) όπως η γ στο Σχήμα 4.5. Για μεγάλα V το P τείνει στο μηδέν και αντιστρόφως. Από τον ορισμό του έργου έχουμε

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = c \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT_0 (\ln V_2 - \ln V_1) = nRT_0 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (4.9)$$

Επίσης, για ιδανικό αέριο, η εσωτερική ενέργεια είναι συνάρτηση μόνο του T και έτσι $\Delta U = 0$ στην ισόθερμη. Από τον 1ο θερμοδυναμικό νόμο παίρνουμε σε αυτή την περίπτωση

$$Q = W = nRT_0 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (4.10)$$

δηλαδή όλη η προσφερόμενη θερμότητα μετατρέπεται σε έργο.

4.5.4 Αδιαβατική Διεργασία

Κατά την αδιαβατική διεργασία, το σύστημα δεν επιτρέπεται να αλληλεπιδράει θερμικά με το περιβάλλον του, δηλαδή $Q = 0$. Έτσι ποσό θερμότητας δεν ρέει ούτε από το περιβάλλον προς το σύστημα ούτε αντιστρόφως. Στην πράξη αυτό επιτυγχάνεται με δυο τρόπους: Είτε χρησιμοποιώντας χονδρό θερμομονωτικό υλικό για την ελαχιστοποίηση των απωλειών, είτε πραγματοποιώντας μια διεργασία τόσο γρήγορα (θα δούμε τέτοιες διεργασίες σε μηχανές εσωτερικής καύσης), που το σύστημα δεν προλαβαίνει

να αλληλεπιδράσει θερμικά. Βασικά ο όρος "αδιαβατική μετάβαση" χρησιμοποιείται σε διάφορες περιπτώσεις στην Φυσική για να δηλώσει απότομες μεταβάσεις μη ισορροπίας. Όπως θα αποδειχθεί σε επόμενο κεφάλαιο, κατά την αδιαβατική διεργασία ικανοποιείται η εξίσωση $PV^\gamma = c$ όπου c μια σταθερά και γ μια παράμετρος του αερίου μεγαλύτερη του 1. Σε διάγραμμα $P - V$ η αδιαβατική αναπαριστάνεται με μια καμπύλη πολύ πιο απότομη από την ισόθερμη (επειδή $\gamma > 1$) όπως η δ στο Σχήμα 4.5. Από τον ορισμό του έργου έχουμε

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV = c \int_{V_1}^{V_2} V^{-\gamma} dV = \frac{c}{1-\gamma} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}) \quad (4.11)$$

Όμως στην αρχική και τελική κατάσταση ισχύει $P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma = c$ και οπότε μπορούμε να γράψουμε την σταθερά c με δυο τρόπους. Έτσι

$$W = \frac{1}{1-\gamma} ((P_2 V_2^\gamma) V_2^{1-\gamma} - (P_1 V_1^\gamma) V_1^{1-\gamma}) = \frac{1}{1-\gamma} (P_2 V_2 - P_1 V_1) \quad (4.12)$$

Θέτοντας $Q = 0$ στον 1ο θερμοδυναμικό νόμο παίρνουμε

$$\Delta U = -W \quad (4.13)$$

δηλαδή όλη η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας του αερίου οδηγεί σε παραγωγή έργου (και αντίστροφα όλο το προσφερόμενο έργο στο αέριο αποθηκεύεται ως εσωτερική ενέργεια του αερίου)

Παράδειγμα 1. Σε ένα κινητήρα εσωτερικής καύσης, το μείγμα αέρα-καυσίμου βρίσκεται αρχικά σε πίεση 1 atm και θερμοκρασία 20 °C. Εάν το μείγμα συμπιέζεται στο 1/12 του αρχικού του όγκου, ποια είναι η τελική του πίεση και θερμοκρασία; Θεωρήστε ιδανικό αέριο με $\gamma = 1,3$.

Λύση. Η εξίσωση της αδιαβατικής είναι $PV^\gamma = c$ όπου η c είναι σταθερά. Έτσι μπορούμε να γράψουμε για την αρχική και την τελική κατάσταση $P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$ όπου από τα δεδομένα $V_2 = V_1/12$. Επομένως $P_2 = 12^\gamma P_1 = 12^{1,3} \times 1 = 25 \text{ atm}$. Συνδυάζοντας την καταστατική εξίσωση $P = nRT/V$ με την εξίσωση της αδιαβατικής έχουμε

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \Rightarrow \frac{nRT_1}{V_1} V_1^\gamma = \frac{nRT_2}{V_2} V_2^\gamma \Rightarrow T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \quad (4.14)$$

Επομένως $T_2 = 12^{\gamma-1} T_1 = 12^{0,3} (20 + 273) = 617 \text{ K}$ δηλαδή 344 °C.

Παράδειγμα 2. Ιδανικό αέριο βρίσκεται αρχικά σε πίεση 1 atm και είναι περιορισμένο σε όγκο 20 λίτρων. Πόσο έργο απαιτείται για να συμπιεστεί ισόθερμα στο 1/12 του αρχικού του όγκου;

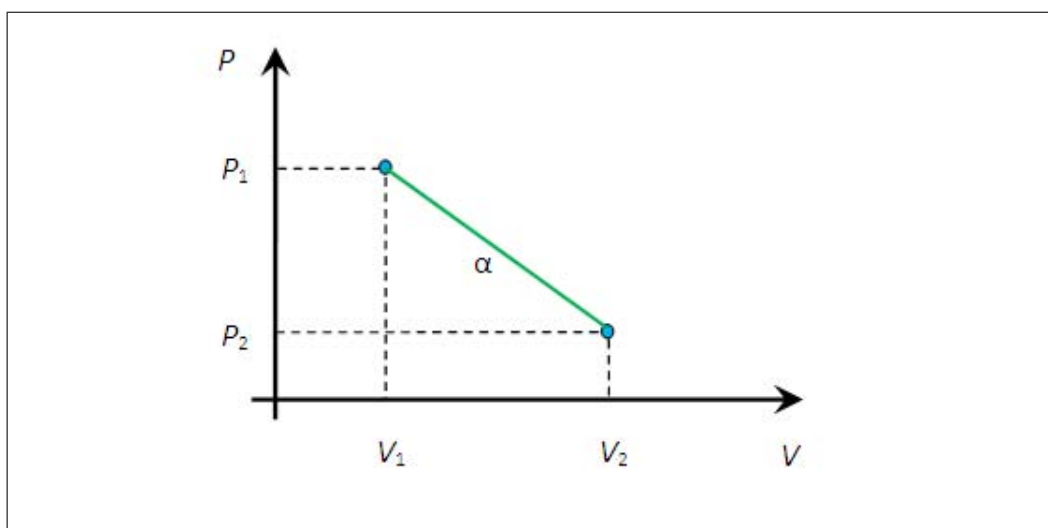
Λύση. Από την καταστατική εξίσωση με $P = 1 \text{ atm} = 101 \text{ kPa}$ και $V = 20 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ έχουμε:

$$nRT = PV = 101 \times 10^3 \times 20 \times 10^{-3} = 2020\text{J} \quad (4.15)$$

Από την Εξ. (4.9), το έργο της ισόθερμης είναι

$$W = nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = 2020 \times \ln(1/12) = -5020\text{J} \quad (4.16)$$

Παράδειγμα 3. Αέριο εκτελεί την διεργασία a που φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 4.6. Να υπολογισθεί το έργο που παράγει.



Σχήμα 4.6: Διάγραμμα $P - V$

Λύση. Το έργο αυτό μπορεί να υπολογισθεί με δυο τρόπους, τον γραφικό και τον αλγεβρικό. Κατά τον γραφικό τρόπο κάνουμε χρήση της γεωμετρικής ερμηνεία του έργου που ισούται με το εμβαδό που περικλείεται κάτω από την διαδρομή a και μεταξύ των δυο κατακόρυφων διακεκομμένων γραμμών στα V_1 και V_2 . Η a μαζί με αυτές τις κατακόρυφες και τον οριζόντιο άξονα, σχηματίζουν ένα τραπέζιο με ύψος $h = V_2 - V_1$, μήκος βάσης 1 ίσο με P_1 και μήκος βάσης 2 ίσο με P_2 . Από την γεωμετρία γνωρίζουμε ότι το εμβαδό του τραπέζιου ισούται με το ημιάθροισμα των δυο βάσεων επί το ύψος του επομένως

$$W = \frac{P_1 + P_2}{2}(V_2 - V_1) \quad (4.17)$$

Κατά τον αλγεβρικό τρόπο, προσπαθούμε να παράγουμε μια έκφραση για το P συναρτήσει του V επάνω στην a ώστε να την αντικαταστήσουμε στο

ολοκλήρωμα του W στην (4.1). Η έκφραση αυτή πρέπει να είναι εξίσωση ευθείας η οποία να περνάει από τα σημεία (P_1, V_1) και (P_2, V_2) . Μετά από λίγη σκέψη καταλήγουμε στην

$$P = P_1 + \frac{P_2 - P_1}{V_2 - V_1}(V - V_1) \quad (4.18)$$

Από τον ορισμό του έργου (4.1) έχουμε

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P_1 \int_{V_1}^{V_2} dV + \frac{P_2 - P_1}{V_2 - V_1} \int_{V_1}^{V_2} (V - V_1) dV \quad (4.19)$$

$$W = P_1(V_2 - V_1) + \frac{P_2 - P_1}{V_2 - V_1} \left\{ \frac{V_2^2 - V_1^2}{2} - V_1(V_2 - V_1) \right\} \quad (4.20)$$

$$W = P_1(V_2 - V_1) + (P_2 - P_1) \left\{ \frac{V_2 + V_1}{2} - V_1 \right\} \quad (4.21)$$

$$W = P_1(V_2 - V_1) + (P_2 - P_1) \frac{V_2 - V_1}{2} = (V_2 - V_1) \left(P_1 + \frac{P_2 - P_1}{2} \right) = (V_2 - V_1) \frac{P_1 + P_2}{2} \quad (4.22)$$

Ακριβώς το ίδιο όπως και στην πρώτη μέθοδο.

Παράδειγμα 4. Μια καταστατική εξίσωση για πραγματικά αέρια που δεν προσεγγίζονται ικανοποιητικά από το μοντέλο του ιδανικού αερίου είναι η λεγόμενη εξίσωση "Van der Waals"

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad (4.23)$$

όπου a και b σταθερές. Να υπολογισθεί το έργο ενός αερίου που ικανοποιεί αυτή την καταστατική εξίσωση επάνω σε μια ισόθερμη από όγκο V_1 σε τελικό όγκο V_2 .

Λύση. Επάνω στην ισόθερμη $T =$ σταθερό οπότε μπορούμε να γράψουμε $nRT = c$ όπου $c =$ σταθερά. Λύνοντας ως προς P έχουμε:

$$P + \frac{an^2}{V^2} = \frac{c}{V - nb} \Rightarrow P = \frac{c}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2} \quad (4.24)$$

Από τον ορισμό του έργου (4.1) προκύπτει ότι

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = c \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V - nb} - an^2 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^2} \quad (4.25)$$

$$W = c \ln(V_2 - nb) - c \ln(V_1 - nb) + an^2 \frac{1}{V_2} - an^2 \frac{1}{V_1} \quad (4.26)$$

$$W = nRT \ln \frac{V_2 - nb}{V_1 - nb} + an^2 \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) \quad (4.27)$$

Παράδειγμα 5. Δυο mole ενός ιδανικού μονοατομικού αερίου εκτονώνεται από όγκο V_1 σε όγκο $V_2 = 4V_1$. Εάν η αρχική του θερμοκρασία είναι T_1 , να βρεθεί το έργο W που παράγεται εάν η εκτόνωση γίνεται α) ισόθερμα και β) ισοβαρώς

Λύση. α) Όπως είδαμε το έργο της ισόθερμης δίνεται από την

$$W = nRT_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = 2RT_1 \ln 4 = 4RT_1 \ln 2 \quad (4.28)$$

β) Στην ισοβαρή το έργο δίνεται από την (4.6). Θέτοντας $P_0 = P_1 =$ σταθερό έχουμε:

$$W = P_1(V_2 - V_1) = P_1(4V_1 - V_1) = 3P_1V_1 \quad (4.29)$$

Από την καταστατική εξίσωση όμως στο αρχικό σημείο έχουμε

$$P_1V_1 = nRT_1 = 2RT_1 \quad (4.30)$$

Έτσι $W = 6RT_1$.

Κεφάλαιο 5

Ιδιότητες Ιδανικού Αερίου

Όπως είδαμε στα προηγούμενα κεφάλαια, το ιδανικό αέριο είναι μια εξιδανίκευση αλλά κατέχει μια ειδική θέση στην θερμοδυναμική γιατί σε πολλές περιπτώσεις μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μια ικανοποιητική προσέγγιση για ένα μεγάλο αριθμό αερίων. Σε αυτή την ενότητα θα υπολογισθεί η πίεση του ιδανικού αερίου θεωρώντας το μικροσκοπικό μοντέλο του ιδανικού αερίου. Από την παραγόμενη σχέση θα υπολογισθεί η εσωτερική ενέργεια του ιδανικού αερίου. Η αντίστοιχη θεωρία που θα αναπτυχθεί ονομάζεται "**κινητική θεωρία των αερίων**". Στο υπόλοιπο της ενότητας θα υπολογισθεί επίσης η ειδική θερμότητα του ιδανικού αερίου για τις διεργασίες ισόχωρη και ισοβαρής, θα αποδειχθεί η εξίσωση της αδιαβατικής διεργασίας και θα συζητηθεί το θεώρημα της ισοκατανομής της ενέργειας.

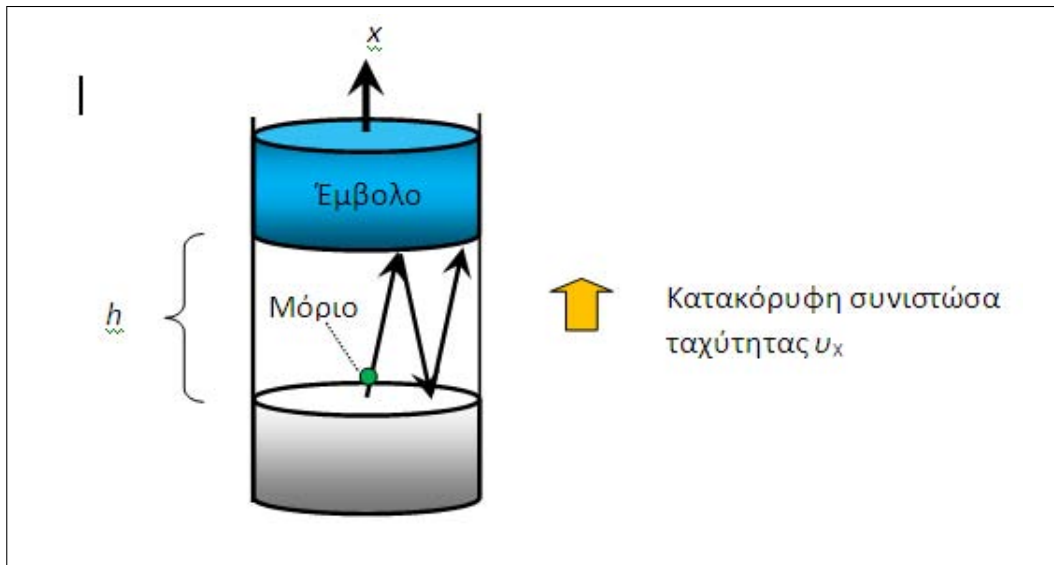
5.1 Κινητική Θεωρία των Αερίων

Σε αυτό το εδάφιο θα υπολογισθεί η πίεση του αερίου μέσω της δύναμης F που ασκεί επάνω σε έμβολο. Θεωρήστε το αέριο μέσα στον κύλινδρο στο παρακάτω Σχήμα 5.1. Έστω ότι το έμβολο βρίσκεται σε ύψος h και ο όγκος του αερίου είναι $V = Ah$ όπου A είναι το εμβαδό της βάσης του κυλίνδρου. Στο σχήμα φαίνεται ένα μόριο το οποίο αναπηδά στις δυο βάσεις του κυλίνδρου επειδή η ταχύτητά του έχει μη μηδενική κατακόρυφη συνιστώσα v_x . Οι αναπηδήσεις αυτές θεωρούνται ελαστικές και έτσι η ταχύτητα του αερίου δεν μεταβάλλεται κατά μέτρο αλλά βέβαια η v_x αλλάζει πρόσημο σε κάθε αναπήδηση. Απαιτείται χρόνος $t = h/v_x$ για να μετακινηθεί το μόριο από τη μια βάση έως την άλλη και επομένως το μόριο προσπίπτει στην πάνω επιφάνεια μια φορά ανά χρόνο $\Delta t = 2t = 2h/v_x$ (ώστε να πάει από πάνω κάτω και πάλι πίσω). Η μεταβολή της ορμής του μορίου σε κάθε αναπήδηση είναι $\Delta p_x = (-mv_x) - mv_x = -2mv_x$, όπου m είναι η μάζα του

μορίου. Αυτή η ορμή μεταφέρεται στο έμβολο, δηλαδή η ορμή του εμβόλου αυξάνει κατά $\Delta P_x = 2mv_x$ και επομένως η δύναμη που ασκεί το μόριο στο έμβολο ισούται με

$$f = \frac{\Delta P_x}{\Delta t} = \frac{2mv_x}{2h/v_x} = \frac{m}{h}v_x^2 \quad (5.1)$$

Αυτή είναι η δύναμη ενός μορίου. Εάν υπάρχουν N μόρια με ταχύτητες $v_{x1}, v_{x2}, \dots, v_{xN}$, τότε η συνολική δύναμη που ασκείται στο έμβολο ισούται με



Σχήμα 5.1: Διαγραμματική αναπαράσταση της πίεσης που ασκεί το αέριο στο έμβολο

$$F = \frac{m}{h}(v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + \dots + v_{xN}^2) \quad (5.2)$$

Γνωρίζουμε από την απλή στατιστική ότι η ποσότητα $(a_1 + a_2 + \dots + a_N)/N = \sum a/N$ είναι η μέση τιμή $\langle a \rangle$ των τιμών a_1, a_2, a_N και $\sum a$ είναι το άθροισμά τους. Επομένως η συνολική δύναμη F που ασκεί το αέριο στο πιστόνι μπορεί να γραφτεί ως

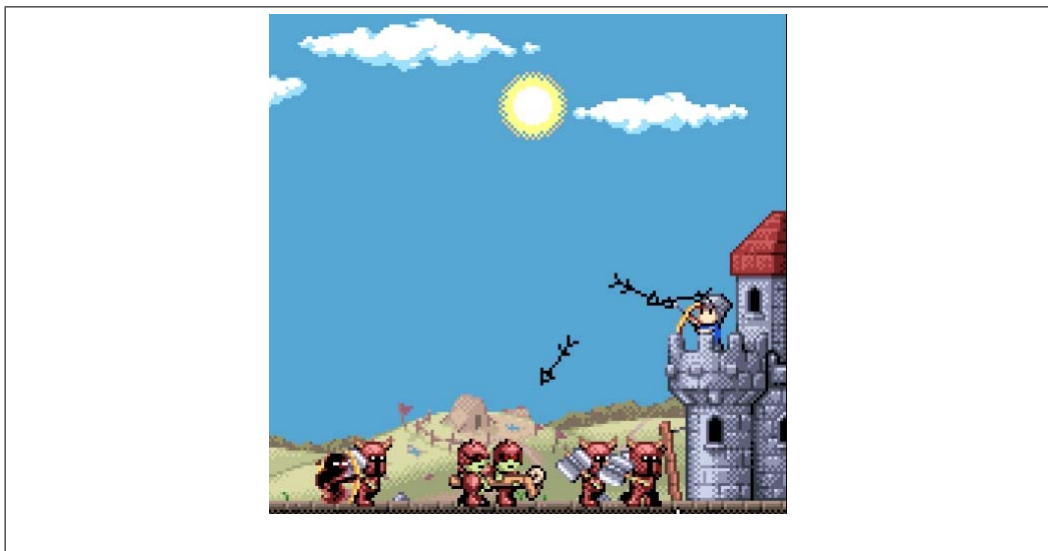
$$F = \frac{mN}{h}\langle v_x^2 \rangle \quad (5.3)$$

όπου $\langle v_x^2 \rangle$ είναι η μέση τιμή του τετραγώνου της κατακόρυφης συνιστώσας v_x της ταχύτητας v του μορίου. Συναρτήσεσι των τριών συνιστωσών του, το μέτρο v δίνεται από το Πυθαγόρειο θεώρημα $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$. Παίρνοντας μέσες τιμές (ως προς όλα τα μόρια) έχουμε $\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$. Το αέριο

είναι ισοτροπικό προς όλες τις κατευθύνσεις και επομένως περιμένουμε ότι $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$ το οποίο σημαίνει ότι $\langle v_x^2 \rangle = \langle v^2 \rangle / 3$. Από την (5.3) η πίεση P που ασκείται στο έμβολο ισούται με

$$P = \frac{F}{A} = \frac{mN}{3V} \langle v^2 \rangle = \frac{2N}{3V} \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = \frac{2N}{3V} \varepsilon \quad (5.4)$$

Η ποσότητα $\varepsilon = \langle 1/2 m v^2 \rangle$ είναι η μέση κινητική ενέργεια ενός μορίου. Βλέπουμε ότι η πίεση που ασκεί το αέριο σε ένα έμβολο ή στα τοιχώματα μιας φιάλης που το περιέχει, εξαρτάται από δυο παράγοντες, την πυκνότητα των μορίων N/V , και την μέση κινητική τους ενέργεια ε . Αυτό το αναμένουμε αφού η πίεση προέρχεται από τις αναπληρώσεις των μορίων επάνω στις επιφάνειες των τοιχωμάτων. Η κατάσταση είναι ανάλογη με μια ομάδα υποτών που προσπαθούν να εφαρμόσουν πίεση στην πόλη ενός κάστρου για να την παραβιάσουν όπως στο Σχήμα 5.2 παρακάτω. Η πίεση αυτή είναι τόσο μεγαλύτερη όσο πιο πυκνή είναι η ομάδα και όσο πιο ενεργητική είναι! Όπως θα δούμε παρακάτω, το ε εξαρτάται από την θερμοκρασία και μόνο και έτσι η πίεση για σταθερή θερμοκρασία εξαρτάται από την πυκνότητα των μορίων N/V . Αυτό εξηγεί γιατί όταν ένα μπαλόνι χάσει αέρα, αμέσως συρρικνώνεται. Η πίεση στο εσωτερικό του πέφτει και έτσι μειώνονται στο εσωτερικό του οι δυνάμεις που έτειναν να αυξήσουν τον όγκο του. Ή όταν έχουμε διαρροή σε ένα κλειστό σύστημα όπως το σύστημα κυκλοφορίας του νερού για την θέρμανση ενός σπιτιού ή το σύστημα λίπανσης ενός κινητήρα, βλέπουμε στο μανόμετρο (αισθητήρας πίεσης) να πέφτει η πίεση.



Σχήμα 5.2: Πίεση από επίθεση σε κάστρο!

Αφού το ε είναι η μέση κινητική ενέργεια ενός μορίου, τότε πολλαπλασιαζόμενη επί τον συνολικό αριθμό των μορίων N δίνει την συνολική κινητική ενέργεια του αερίου. Όμως στο ιδανικό αέριο, η κινητική ενέργεια είναι η μόνη ενέργεια και έτσι το $U = N\varepsilon$ είναι η εσωτερική ενέργεια του αερίου. Από την Εξ. (5.4) και χρησιμοποιώντας και την καταστατική εξίσωση (2.6) έχουμε

$$U = N\varepsilon = N\left\langle\frac{1}{2}mv^2\right\rangle = N\frac{1}{2}m\langle v^2\rangle = \frac{3}{2}PV = \frac{3}{2}nRT \quad (5.5)$$

που αποδεικνύει τον ισχυρισμό που έγινε σε προηγούμενα κεφάλαια ότι η εσωτερική ενέργεια του ιδανικού αερίου είναι συνάρτηση μόνο της θερμοκρασίας του. Η παραπάνω έκφραση είναι πολύ σημαντική και μπορούν να γίνουν οι εξής παρατηρήσεις:

α) Η θερμοκρασία T είναι ανάλογη της μέσης κινητικής ενέργειας των μορίων. Αυτό μας δίνει μια κάπως πιο χειροπιαστή ερμηνεία της θερμοκρασίας από ότι ο πιο αφηρημένος αλλά γενικότερος ορισμός που δόθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο.

β) Για $T = 0$ παίρνουμε $\langle v^2\rangle = 0$ που σημαίνει ότι όντως στο απόλυτο μηδέν τα μόρια είναι εντελώς παγωμένα. Επομένως η επιλογή της κλίμακας Κέλβιν πηγάζει από καθαρά φυσικούς λόγους.

γ) Από τις Εξισώσεις (2.7) και (Α□.3) του Παραρτήματος Α έχουμε $nR = nN_A k = Nk$. Επίσης από την Εξ. (Α□.5), η μάζα ενός μορίου μπορεί να γραφεί ως $m = M/N_A$ όπου M είναι το μοριακό βάρος του μορίου σε g (συμβολίζεται με MB στο Παράρτημα Α). Λύνοντας την (5.5) ως προς $\langle v^2\rangle$ παίρνουμε

$$\langle v^2\rangle = \frac{3N_A kT}{M} \quad (5.6)$$

Έτσι μπορούμε να έχουμε μια εκτίμηση για το μέγεθος της ταχύτητας των μορίων σε διάφορες θερμοκρασίες. Ορίζουμε για αυτό το σκοπό την **ενεργό ταχύτητα** ως

$$v_{\text{RMS}} = \sqrt{\langle v^2\rangle} = \sqrt{\frac{3N_A kT}{M}} \quad (5.7)$$

Σημειώστε ότι εάν χρησιμοποιηθεί το $k = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K τότε η μάζα M πρέπει να είναι σε kg (ώστε η αντίστοιχη ενέργεια kT να είναι σε J). Συνήθως τα μοριακά βάρη δίνονται σε g οπότε σε αυτή την περίπτωση η ενεργός ταχύτητα πρέπει να γραφτεί ως

$$v_{\text{RMS}} = \sqrt{\frac{3000N_A kT}{M(\text{g})}} = \sqrt{\frac{3000RT}{M(\text{g})}} \quad (5.8)$$

(σε m/s). Όλες οι παραπάνω εκφράσεις ισχύουν για μονοατομικό αέριο. Για πολυατομικά αέρια υπάρχει μια μικρή διαφοροποίηση όπως θα δούμε στο εδάφιο "Θεώρημα της Ισοκατανομής της Ενέργειας".

5.2 Ειδική Θερμότητα Αερίου

Όπως προαναφέρθηκε, η ειδική θερμότητα είναι διαφορετική όταν μετρείται υπό σταθερό όγκο από αυτή που μετρείται υπό σταθερή πίεση. Στην περίπτωση των υγρών και στερεών, η ειδική θερμότητα είχε οριστεί ως

$$c = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT} \quad (5.9)$$

όπου m είναι η μάζα του στερεού ή του υγρού. Το γινόμενο $C = cm$ είναι γνωστό και ως "θερμοχωρητικότητα". Επειδή το Q είναι μη καταστατική ποσότητα, το ίδιο ισχύει και για το c , εξαρτάται δηλαδή από την διαδρομή επάνω στο διάγραμμα $P - V$. Όπως είδαμε, στα υγρά και στα στερεά οι αλλαγές του c σε διαφορετικές διαδρομές είναι μικρές (1-5 %) και έτσι σπάνια αναφέρεται η διαδρομή που ακολουθήθηκε. Συνήθως οι τιμές της βιβλιογραφίας έχουν μετρηθεί σε σταθερή πίεση 1 atm, σε ανοικτό δηλαδή περιβάλλον. Στα αέρια όμως οι διαφορές είναι μεγάλες και για αυτό το λόγο αναφέρεται συνήθως και η διαδρομή που ακολουθείται. Για παράδειγμα γράφουμε c_V για διεργασία σταθερού όγκου και c_P για διεργασία σταθερής πίεσης. Επίσης στα αέρια συνήθως χρησιμοποιείται ο αριθμός των γραμμομορίων n αντί της μάζας m (Δες Παράρτημα Α για ορισμό του γραμμομορίου) και η αντίστοιχη ειδική θερμότητα (5.9) τροποποιείται σε

$$c = \frac{1}{n} \frac{dQ}{dT} \quad (5.10)$$

και ονομάζεται "**γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα**". Πολλοί συγγραφείς χρησιμοποιούν καταχρηστικά την λέξη «θερμοχωρητικότητα» για το c οπότε ο αναγνώστης θα πρέπει να είναι κάπως προσεκτικός με τις μονάδες.

5.3 Γραμμομοριακή Θερμοχωρητικότητα υπό Σταθερό Όγκο

Θεωρήστε μια ισόχωρη μετάβαση. Εφόσον $\tilde{d}W = PdV = 0$, ο πρώτος θερμοδυναμικός νόμος (4.3) δίνει $\tilde{d}Q = dU$ και έτσι η γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα (5.10) υπό σταθερό όγκο γίνεται

$$c_V = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} \quad (5.11)$$

Αυτή η έκφραση έχει ένα μεγάλο πλεονέκτημα για την περίπτωση του ιδανικού αερίου επειδή όπως είδαμε η U είναι συνάρτηση μόνο της θερμοκρασίας. Θεωρήστε το παρακάτω διάγραμμα $P - V$ στο Σχήμα 5.3 όπου απεικονίζονται δυο ισόθερμες σε θερμοκρασίες T_1 και $T_1 + dT$. Εξ' ορισμού το c_V ορίζεται επάνω στην ισόχωρη a η οποία περιγράφει την μετάβαση $(P_1, V_1, T_1) \rightarrow (P_1 + dP, V_1, T_1 + dT)$. Η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας όμως dU_α επάνω στην a εξαρτάται μόνο από τις θερμοκρασίες T_1 και $T_1 + dT$ και είναι ίση με την μεταβολή dU_β επάνω σε μια οποιαδήποτε τυχαία διαδρομή όπως η β μεταξύ αυτών των δυο θερμοκρασιών. Άρα το c_V δίνεται από την παραπάνω έκφραση (5.11) για οποιαδήποτε μεταβολή, είτε αυτή είναι ισόχωρη είτε όχι. Θα δούμε παρακάτω ότι το c_V για ιδανικό αέριο είναι σταθερό. Λύνοντας την παραπάνω εξίσωση ως προς την εσωτερική ενέργεια έχουμε

$$dU = nc_V dT \Rightarrow \Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} c_V dT \quad (5.12)$$

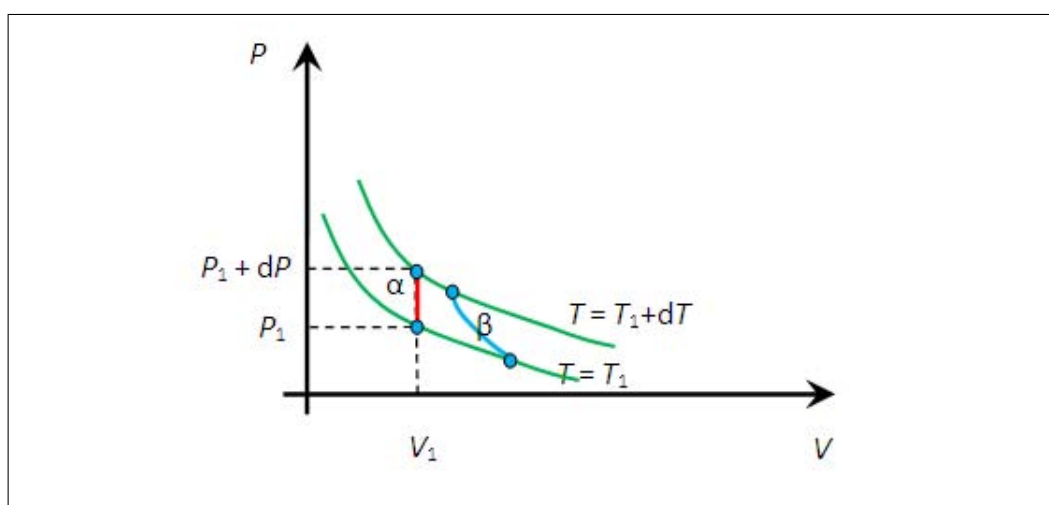
Έτσι εάν το c_V είναι γνωστό, μπορούμε εύκολα από την παραπάνω σχέση να υπολογίσουμε μεταβολές της εσωτερικής ενέργειας.

5.4 Γραμμομοριακή Θερμοχωρητικότητα υπό Σταθερή Πίεση

Για μια τυχαία απειροστή μεταβολή από τον 1ο νόμο (4.3) έχουμε $\tilde{d}Q = dU + PdV$ και η ειδική θερμότητα (5.10) γίνεται

$$c = \frac{1}{n} \frac{\tilde{d}Q}{dT} = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} + \frac{P}{n} \frac{dV}{dT} = c_V + \frac{P}{n} \frac{dV}{dT} \quad (5.13)$$

όπου έγινε χρήση της (5.11). Εάν το αέριο είναι ιδανικό τότε ισχύει η καταστατική εξίσωση $PV = nRT$ από την οποία με σταθερή πίεση παίρνουμε $PdV = nRdT$. Έτσι η (5.13) γίνεται



Σχήμα 5.3: Διάγραμμα $P - V$ με δυο ισόθερμες διεργασίες

$$c_p = c_v + \frac{nRdT}{ndT} \quad (5.14)$$

δηλαδή

$$c_p = c_v + R \quad (5.15)$$

Βλέπουμε ότι όντως η γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα εξαρτάται από την διαδρομή και είναι διαφορετική για μια ισόχωρη από ότι για μια ισοβαρή μεταβολή.

5.5 Εξίσωση Αδιαβατικής Διεργασίας

Σε αυτήν την ενότητα θα αποδειχθεί ότι για ένα ιδανικό αέριο που εκτελεί μια αδιαβατική διεργασία ισχύει ότι $PV^\gamma = \text{σταθερό}$ όπου $\gamma = c_p/c_v$. Από τον 1ο νόμο (4.3) έχουμε για μια αδιαβατική διεργασία $dU = -PdV$ το οποίο από την (5.12) γίνεται

$$PdV = -nc_v dT \quad (5.16)$$

Διαφορίζοντας την καταστατική εξίσωση (2.6) (η οποία ισχύει για ιδανικό αέριο σε οποιαδήποτε μεταβολή) έχουμε

$$PdV + VdP = nRdT \quad (5.17)$$

Στις τελευταίες δυο εξισώσεις θέλουμε να απαλείψουμε την θερμοκρασία οπότε πολλαπλασιάζουμε την πρώτη με R , την δεύτερη με c_V και τις προσθέτουμε ώστε να αναιρεθούν τα δεύτερα μέλη:

$$RPdV + c_V PdV + c_V VdP = 0 \quad (5.18)$$

Λαμβάνοντας υπόψη την (5.15) έχουμε:

$$c_P PdV + c_V VdP = 0 \quad (5.19)$$

Διαιρώντας με το γινόμενο $c_V PV \neq 0$ έχουμε:

$$\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0 \quad (5.20)$$

όπου

$$\gamma = c_P/c_V. \quad (5.21)$$

Η παραπάνω έκφραση μπορεί να γραφτεί ως (θυμηθείτε ότι η διαφορία ακολουθεί τους ίδιους νόμους όπως και η παραγωγήση):

$$\gamma d(\ln V) + d(\ln P) = 0 \Rightarrow d(\ln P) + d(\ln V^\gamma) = 0 \Rightarrow d\{\ln(PV^\gamma)\} = 0 \quad (5.22)$$

Αφού το διαφορικό της συνάρτησης $\ln(PV^\gamma)$ είναι μηδέν, τότε η συνάρτηση είναι σταθερή και άρα

$$PV^\gamma = \text{σταθερό σε αδιαβατική μεταβολή} \quad (5.23)$$

Σημείωση: Με την βοήθεια της καταστατικής εξίσωσης μπορούμε να παράξουμε ανάλογες εκφράσεις και για τα άλλα ζεύγη μεταβλητών. Για παράδειγμα αφού το P είναι ανάλογο του T/V , η παραπάνω έκφραση γίνεται

$$TV^{\gamma-1} = \text{σταθερό σε αδιαβατική μεταβολή} \quad (5.24)$$

Παρομοίως

$$TP^\delta = \text{σταθερό σε αδιαβατική μεταβολή} \quad (5.25)$$

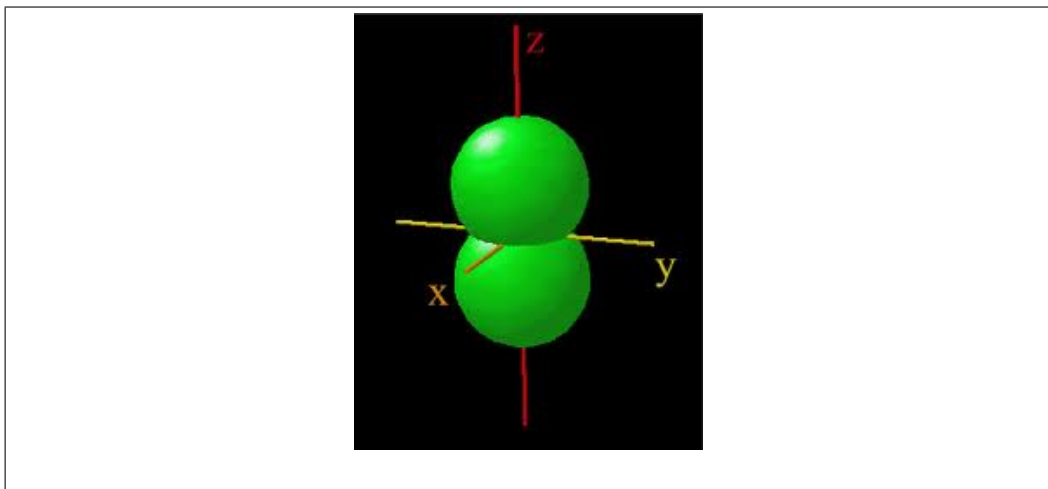
όπου $\delta = (\gamma - 1)/\gamma$.

5.6 Θεώρημα της Ισοκατανομής της Ενέργειας

Σε προηγούμενο εδάφιο είδαμε ότι η εσωτερική ενέργεια (5.5) δίνεται από την

$$U = \frac{3}{2}nRT \quad (5.26)$$

Στην απόδειξη θεωρήθηκε ότι το αέριο έχει μόνο τρεις βαθμούς ελευθερίας, τις μεταφορικές κινήσεις κατά x , y και z . Αυτό συμβαίνει σε μονοατομικά αέρια. Σε διατομικά αέρια εκτός από τις μεταφορικές κινήσεις υπάρχουν και άλλοι δυο βαθμοί ελευθερίας λόγω περιστροφών (και σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες υπάρχουν και ταλαντωτικοί βαθμοί ελευθερίας). Θεωρήστε για παράδειγμα το διατομικό μόριο του Σχήματος 5.4. Υπάρχουν τρεις διαφορετικοί άξονες συμμετρίας οι x , y και z . Όσον αφορά την περιστροφική κίνηση, υπάρχουν μόνο δυο ανεξάρτητοι άξονες περιστροφής επειδή οι x και y είναι ισοδύναμοι (ως προς την ροπή αδράνειας). Έτσι εάν συμπεριλάβουμε μαζί με τους τρεις μεταφορικούς βαθμούς ελευθερίας και δυο επιπλέον περιστροφικούς βαθμούς ελευθερίας, η κινητική ενέργεια του μορίου γίνεται



Σχήμα 5.4: Διατομικό γραμμικό μόριο

$$\frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 + \frac{1}{2}I_1\omega_1^2 + \frac{1}{2}I_2\omega_2^2 \quad (5.27)$$

όπου I_1 και I_2 είναι οι ροπές αδράνειας και ω_1 και ω_2 οι γωνιακές ταχύτητες γύρω από τους δυο άξονες x και z αντίστοιχα. Σε αυτή την περίπτωση αποδεικνύεται (η απόδειξη είναι έξω από τον σκοπό του παρόντος συγγράμματος) ότι ο κάθε όρος στο παραπάνω ανάπτυγμα συνεισφέρει ακριβώς το

ίδιο κατά μέσο όρο στην εσωτερική ενέργεια (5.5) η οποία έτσι αλλάζει από $3nRT/2$ για 3 βαθμούς ελευθερίας σε $5nRT/2$ για 5 βαθμούς ελευθερίας. Γενικεύοντας μπορούμε να γράψουμε την εσωτερική ενέργεια του ιδανικού πολυατομικού αερίου ως

$$U = \nu \times \frac{1}{2}nRT \quad (5.28)$$

όπου ν ο αριθμός των βαθμών ελευθερίας (στην ουσία ο αριθμός των όρων στην ανάπτυξη της κινητικής ενέργειας όπως αυτή παραπάνω). Έτσι αντιστοιχεί ενέργεια $1/2nRT$ σε κάθε βαθμό ελευθερίας του μορίου του αερίου. Αυτή το θεώρημα είναι γνωστό ως το "**θεώρημα της ισοκατανομής της ενέργειας**". Η αντίστοιχη γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα (5.11) ισούται με

$$c_V = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} = \frac{\nu}{2}R \quad (5.29)$$

Π.χ. για μονοατομικό αέριο $c_V = 3R/2$. Όντως μετρήσεις σε μονοατομικά αέρια όπως το ήλιο He, το νέο Ne, το αργό Ar κλπ. δίνουν με αρκετά ικανοποιητική προσέγγιση $c_V = 3R/2 = 12,5 \text{ J K}^{-1}$ σε όχι πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (μακριά από το απόλυτο μηδέν). Ομοίως για τα διατομικά αέρια όπως το υδρογόνο H_2 , το άζωτο N_2 , το οξυγόνο O_2 κλπ. παρατηρούνται τιμές του c_V πολύ κοντά στο $5R/2$. Με την ίδια λογική, η σχέση (5.8) πρέπει να τροποποιηθεί σε:

$$v_{\text{RMS}} = \sqrt{\frac{1000\nu N_A kT}{M(\text{g})}} = \sqrt{\frac{1000\nu RT}{M(\text{g})}} \quad (5.30)$$

Ο παρακάτω πίνακας δίνει χαρακτηριστικές τιμές του v_{RMS} και βαθμούς ελευθερίας για διάφορα αέρια σε θερμοκρασία δωματίου

Πίνακας 5.1: Ταχυτητες RMS διαφόρων αερίων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος

| Μόριο | ν | M (g) | v_{RMS} (m/s) |
|----------------------|-------|-------|------------------------|
| H_2 | 5 | 2 | 1579 |
| He | 3 | 4 | 789 |
| H_2O | 7* | 18 | 985 |
| Ne | 3 | 20 | 353 |
| N_2 | 5 | 28 | 422 |
| O_2 | 5 | 32 | 395 |

* Στον ατμό επιπλέον των μεταφορικών υπάρχουν και 3 περιστροφικοί και 1 ταλαντωτικός βαθμός ελευθερίας.

Παράδειγμα 1. Για ένα συγκεκριμένο αέριο μετρήθηκε $c_V = 20,8 \text{ J K}^{-1}$. Εάν 5 mole αυτού του αερίου βρίσκεται αρχικά σε 200°C και αφηθεί να εκτονωθεί αδιαβατικά μέχρι τους 25°C , να υπολογισθεί το έργο που παράγει.

Λύση: Από τον 1ο θερμοδυναμικό νόμο παίρνουμε για μια αδιαβατική διεργασία

$$\Delta U = Q - W = -W \quad (5.31)$$

Από την (5.12) έχουμε

$$dU = nc_V dT \quad (5.32)$$

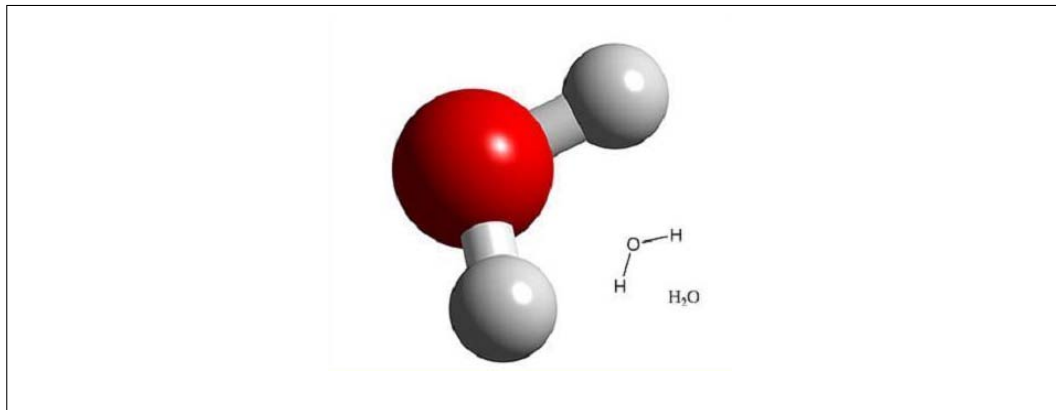
η οποία για σταθερό c_V οδηγεί στην

$$\Delta U = nc_V \int_{T_1}^{T_2} dT = nc_V(T_2 - T_1) = 5 \times 20,8 \times (25 - 200) = -18200 \text{ J} \quad (5.33)$$

Επομένως το έργο είναι $W = -\Delta U = 18200 \text{ J}$

Παράδειγμα 2. Το κύριο συστατικό του φυσικού αερίου είναι το μεθάνιο του οποίου η φλόγα στην ατμόσφαιρα φτάνει τους 1950°C μετατρέπόμενο κυρίως σε διοξείδιο του άνθρακα. Υπολογίστε την ταχύτητα των μορίων του υδρατμού που βρίσκονται κοντά στην καύση.

Λύση: Η θερμοκρασία της καύσης είναι $T = 1950 + 273 = 2223 \text{ K}$ και $kT = 1.38 \times 10^{-23} \times 2223 = 3.07 \times 10^{-20} \text{ J}$. Το μοριακό βάρος του υδρατμού H_2O είναι $2+16 = 18 \text{ g}$. Το νερό είναι τριατομικό αλλά είναι σχετικά πολύπλοκο μόριο. Όπως φαίνεται και στο παρακάτω Σχήμα 5.5, το οξυγόνο βρίσκεται στο κέντρο του μορίου και οι δεσμοί του με τα δυο υδρογόνα σχηματίζουν γωνία 104° μεταξύ τους. Από τον Πίνακα 5.1 βλέπουμε ότι το μόριο του νερού στην αέρια φάση έχει 7 βαθμούς ελευθερίας, 3 μεταφορικούς, 3 περιστροφικούς (επειδή το μόριο δεν είναι γραμμικό, υπάρχουν 3 διαφορετικοί άξονες περιστροφής) και 1 ταλαντωτικός (το μόριο ανοιγοκλείνει σαν ψαλίδι μεταβάλλοντας την γωνία των 104°). Έτσι από την Εξ. (5.30) έχουμε



Σχήμα 5.5: Σχηματική αναπαράσταση του μόριου του νερού

$$v_{\text{H}_2\text{O}} = \sqrt{\frac{7000RT}{M(g)}} = \sqrt{\frac{7000 \times 8,31 \times 2223}{18}} = 2680\text{m/s} \quad (5.34)$$

Αυτή είναι μια τεράστια ταχύτητα. Συγκρινόμενη π.χ. με το 1 Mach = 340 m/s που είναι η ταχύτητα του ήχου, $v_{\text{H}_2\text{O}} \approx 8$ Mach. Για σύγκριση η ταχύτητα ενός μαχητικού αεροσκάφους είναι στα 2-3 Mach. Αυτό εξηγεί γιατί η καύση αερίου μπορεί να προσφέρει πολύ μεγάλη προώθηση σε αεριωθούμενους κινητήρες.

Παράδειγμα 3. Σε αδιαβατική διεργασία μονοατομικού αερίου 5 γραμμομοριών, υπολογίστε το παραγόμενο έργο κατά την ψύξη του από 400 °C στους 300 °C.

Λύση: Από τον 1ο θερμοδυναμικό νόμο για αδιαβατική μεταβολή έχουμε $dU = -dW$. Το dU μπορεί να υπολογισθεί από την Εξ. (5.12) αφού γνωρίζουμε ότι για μονοατομικό αέριο ισχύει $c_V = 3R/2$. Έτσι

$$dW = -dU = -nc_V dT = -\frac{3}{2}nRdT \quad (5.35)$$

Ολοκληρώνοντας

$$W = -\frac{3}{2}nR(T_2 - T_1) = -\frac{3}{2} \times 5 \times 8,31 \times (400 - 300) = 6230\text{J} \quad (5.36)$$

Παράδειγμα 4: Για μονοατομικό ιδανικό αέριο υπολογίστε το γ της (5.21)

Λύση: Στο μονοατομικό αέριο έχουμε $\nu = 3$ βαθμούς ελευθερίας, αυτούς της μεταφορικής κίνησης κατά τους τρεις άξονες συντεταγμένων. Από την (5.29) έχουμε

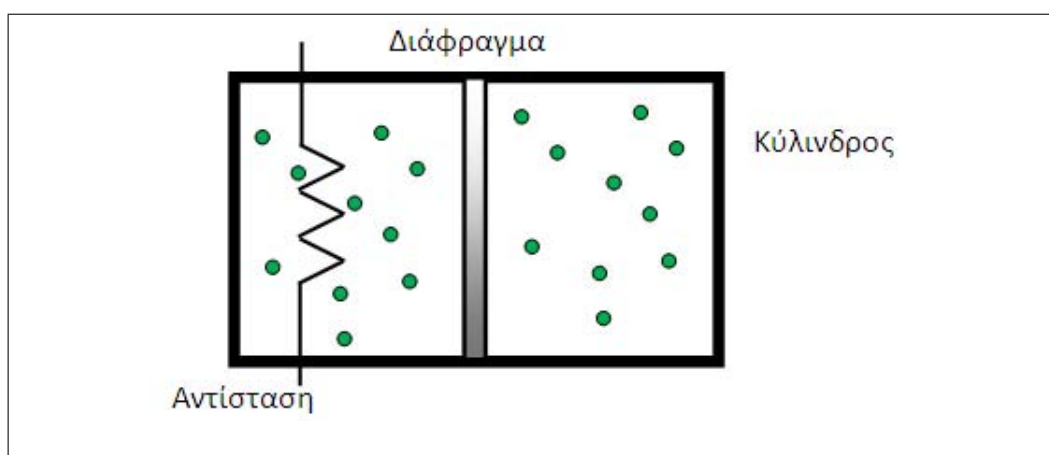
$$c_V = \frac{3}{2}R \quad (5.37)$$

και από την (5.15)

$$c_P = c_V + R = \frac{5}{2}R \quad (5.38)$$

Έτσι $\gamma = c_P/c_V = 5/3$

Παράδειγμα 5: Στο παρακάτω Σχήμα 5.6 τόσο ο κύλινδρος όσο και το κινητό διάφραγμα είναι κατασκευασμένα από μονωτικό υλικό. Αρχικά υπάρχει η ίδια ποσότητα του ίδιου διατομικού αερίου με ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία περιβάλλοντος 25°C στο κάθε διαμέρισμα. Με την εφαρμογή μεγάλου ρεύματος στην αντίσταση για πολύ σύντομο χρονικό διάστημα, η θερμοκρασία του αριστερού διαμερίσματος ανέρχεται ακαριαία στους 325°C . Να υπολογισθεί το ποσοστό μετακίνησης x του κινητού διαφράγματος εάν αυτό μπορεί και μετακινείται ελεύθερα χωρίς τριβές.



Σχήμα 5.6: Αντίσταση μέσα σε κύλινδρο με αέριο που χωρίζεται σε δυο διαφορετικά διαμερίσματα με τη βοήθεια κινητού διαφράγματος. Ο κύλινδρος και το κινητό διάφραγμα είναι θερμικά μονωμένα

Λύση: Σε συνήθεις θερμοκρασίες και πιέσεις, τα διατομικά αέρια έχουν 3 μεταφορικούς και 2 περιστροφικούς βαθμούς ελευθερίας και έτσι $\nu = 5$, $c_V = 5R/2$, $c_P = c_V + R = 7R/2$ και $\gamma = c_P/c_V = 7/5$. Αρχικά το διάφραγμα ισορροπεί εφόσον η πίεση και στις δυο μεριές είναι η ίδια και άρα και οι δυνάμεις. Όταν η θερμοκρασία αυξηθεί στο αριστερό διαμέρισμα, αυξάνει ταυτόχρονα και η πίεση η οποία θα ωθήσει και το διάφραγμα προς τα δεξιά. Η μείωση του όγκου στα δεξιά έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της πίεσης. Έτσι το έμβολο θα σταθεί σε μια κρίσιμη θέση όπου οι δυο πιέσεις θα

ισορροπήσουν ξανά. Μπορούμε να πούμε ότι λαμβάνουν δυο ξεχωριστές διεργασίες μέσα στον κύλινδρο: α) Η ακαριαία αύξηση της θερμοκρασίας και β) Η μετακίνηση του διαφράγματος προς τα δεξιά. Αναλυτικά έχουμε:

Διεργασία α): Επειδή η θερμοκρασία του αερίου στο αριστερό διαμέρισμα αυξάνει ακαριαία, το διάφραγμα δεν προλαβαίνει να κινηθεί πολύ και έτσι μπορούμε να λάβουμε προσεγγιστικά την διεργασία ως ισόχωρη. Από την καταστατική εξίσωση για σταθερό όγκο έχουμε

$$\frac{P_{A1}}{T_{A1}} = \frac{P_{A2}}{T_{A2}} \quad (5.39)$$

όπου ο δείκτης "A" σημαίνει αριστερά και τα "1" και "2" δηλώνουν αρχική και τελική κατάσταση. Από τα δεδομένα έχουμε

$$\frac{1}{25 + 273} = \frac{P_{A2}}{325 + 273} \Rightarrow P_{A2} = 2 \text{ atm} \quad (5.40)$$

Στο δεξί διαμέρισμα δεν πραγματοποιείται καμιά αλλαγή και έτσι $P_{\Delta 2} = P_{\Delta 1} = 1 \text{ atm}$, όπου ο δείκτης "Δ" σημαίνει δεξιά.

Διεργασία β): Επειδή τόσο τα τοιχώματα του κυλίνδρου αλλά και του διαφράγματος είναι από μονωτικό υλικό, η διεργασία είναι αδιαβατική και στις δυο πλευρές του διαφράγματος. Από την Εξίσωση (5.23) της αδιαβατικής έχουμε για τις δυο πλευρές

$$P_{A2} V_{A2}^\gamma = P_{A3} V_{A3}^\gamma \quad (5.41)$$

$$P_{\Delta 2} V_{\Delta 2}^\gamma = P_{\Delta 3} V_{\Delta 3}^\gamma \quad (5.42)$$

όπου οι δείκτες "2" και "3" δηλώνουν αρχική και τελική κατάσταση. Στις παραπάνω εξισώσεις οι αρχικοί όγκοι είναι ίσοι, δηλαδή $V_{A2} = V_{\Delta 2}$ (εφόσον περιείχαν αρχικά την ίδια ποσότητα του ίδιου αερίου στην ίδια θερμοκρασία και πίεση). Όπως προαναφέρθηκε, το διάφραγμα σταματάει στην τελική του θέση επειδή οι δυο πιέσεις εξισώνονται, δηλαδή $P_{A3} = P_{\Delta 3}$ και έτσι εάν διαιρέσουμε κατά μέλη τις παραπάνω δυο εξισώσεις έχουμε

$$\frac{2}{1} = \frac{V_{A3}^\gamma}{V_{\Delta 3}^\gamma} \quad (5.43)$$

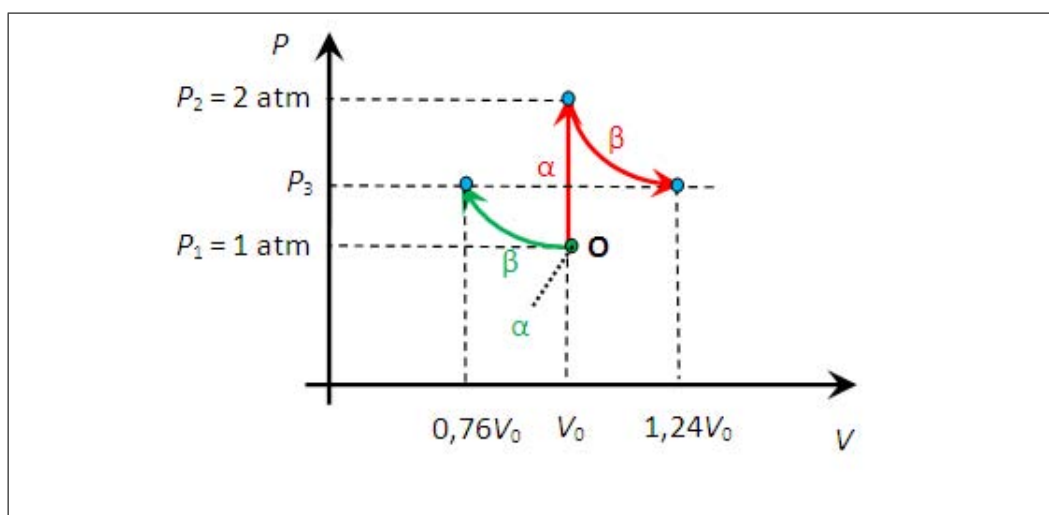
Εάν x είναι το ποσοστό μετακίνησης του διαφράγματος, τότε $V_{A3} = (1 + x)V_0$ όπου V_0 ο αρχικός όγκος του ενός διαμερίσματος και ομοίως $V_{\Delta 3} = (1 - x)V_0$. Κάνοντας χρήση του $\gamma = 7/5$ έχουμε:

$$\frac{2}{1} = \left(\frac{1+x}{1-x}\right)^{7/5} \Rightarrow \frac{1+x}{1-x} = 1,64 \Rightarrow x = 0,24 \quad (5.44)$$

Άρα το διάφραγμα κινήθηκε προς τα δεξιά ώστε ο όγκος του αριστερού διαμερίσματος να αυξηθεί κατά 24% .

Παράδειγμα 6: Να σχεδιασθούν τα διαγράμματα $P - V$ του παραπάνω παραδείγματος.

Λύση: Οι διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα φαίνονται στο παρακάτω Σχήμα 5.7 με κόκκινο και πράσινο χρώμα για τα διαμερίσματα στα αριστερά και στα δεξιά αντίστοιχα. Και τα δυο αέρια βρίσκονται αρχικά στο ίδιο σημείο O με πίεση 1 atm και όγκο V_0 . Το αέριο στα αριστερά εκτελεί α) μια ισόχωρη διαδικασία μέχρι η πίεση του να γίνει 2 atm και ακολούθως β) μια αδιαβατική μέχρι τον τελικό όγκο $(1 + 0,24)V_0 = 1,24V_0$. Αντιθέτως το αέριο στα δεξιά αρχικά α) παραμένει στο σημείο O χωρίς μεταβολή και στη συνέχεια β) ακολουθεί μια αδιαβατική μέχρι τον τελικό όγκο $(1 - 0,24)V_0 = 0,76V_0$. Προσέξτε ότι οι δυο διαδρομές τελειώνουν όταν εξισωθούν οι πιέσεις των δυο αερίων στην τιμή P_3 .



Σχήμα 5.7: Διάγραμμα $P - V$ του προηγούμενου παραδείγματος

Κεφάλαιο 6

Ο Δεύτερος Θερμοδυναμικός Νόμος

6.1 Αντιστρεπτές και Μη-Αντιστρεπτές Μεταβολές

Στην καθημερινή μας ζωή υπάρχουν διαδικασίες που είναι αντιστρεπτές και διαδικασίες μη-αντιστρεπτές. Αντιστρεπτή είναι μια διαδικασία $1 \rightarrow 2$ που τόσο η ίδια όσο και η αντίστροφή της $2 \rightarrow 1$, μπορούν να εκτελεστούν το ίδιο καλά. Για παράδειγμα η αναπήδηση μιας ελαστικής μπάλας από πλήρως ελαστικό δάπεδο είναι μια τελείως αντιστρεπτή διαδικασία αφού η μπάλα μπορεί να κάνει μια παρόμοια αναπήδηση με αντίθετη φορά. Ομοίως η αδιαβατική εκτόνωση ενός εμβόλου. Η αντίστροφή της θα ήταν μια αδιαβατική συμπίεση. Το αντίθετο συμβαίνει με τις μη-αντιστρεπτές διαδικασίες, ορισμένες από τις οποίες τις έχουμε πληρώσει πολύ ακριβά στη ζωή μας όπως π.χ. το τρακάρισμα του αυτοκινήτου, το θρυμματίσμα ενός βάζου κτλ. Και φυσικά μη ξεχνάτε το δάνειο που δίνετε σε φίλο σας! Εντελώς μη-αντιστρεπτή διαδικασία! Σύμφωνα με τον Σαίξπηρ (στο έργο του "ο Άμλετ") όταν δανείτε χρήματα σε φίλο, χάνετε τόσο τα χρήματά σας όσο και τον φίλο σας!

Τι αποτρέπει όμως την αντίστροφη διαδικασία μιας μη-αντιστρεπτής διαδικασίας από το να συμβεί; Πάρτε για παράδειγμα την προσθήκη μιας σταγόνας γάλακτος στο τσάι μας. Από την καθημερινή μας εμπειρία γνωρίζουμε ότι η σταγόνα σιγά-σιγά θα διαλυθεί μέσα στο τσάι και ότι αυτή η διαδικασία είναι μη-αντιστρεπτή. Όσο δηλαδή και εάν περιμένουμε, δεν θα δούμε ποτέ τα μόρια του διαλυμένου γάλακτος να συγκεντρωθούν ξανά στην αρχική σταγόνα. Όσον αφορά την Φυσική, δεν υπάρχουν δυνάμεις που να δρουν μεταξύ του τσαγιού και του γάλακτος. Η σταγόνα διαλύεται

γιατί τόσο τα μόρια του τσαγιού όσο και του γάλακτος έχουν μη μηδενικές ταχύτητες και έτσι σιγά-σιγά σκορπίζονται σε όλο τον χώρο. Από πλευράς Φυσικής λοιπόν, δεν παραβιάζεται κανένας φυσικός νόμος σε μικροσκοπικό επίπεδο εάν πραγματοποιηθεί η αντίστροφη διαδικασία, απλά είναι στατιστικώς απίθανο να συμβεί κάτι τέτοιο.

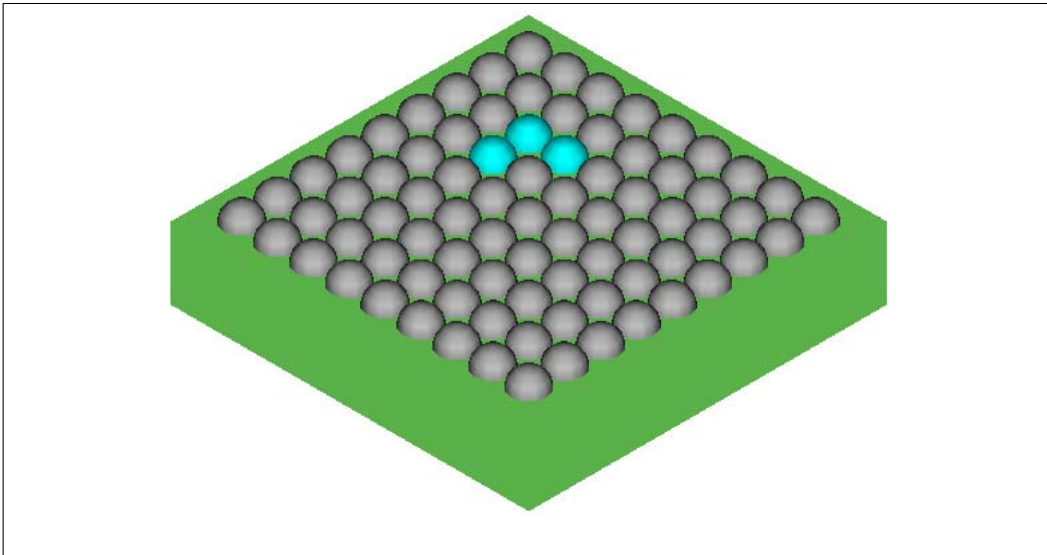
Σαν δεύτερο παράδειγμα θεωρήστε την κυκλοφορία σε μια μικρή πόλη. Τίποτε δεν αποτρέπει όλα τα αυτοκίνητα σε μια χρονική στιγμή να βρεθούν π.χ. σε μια μεγάλη οδική αρτηρία της πόλης (θεωρήστε ότι ο δρόμος είναι κεντρικός οπότε υπάρχει αρκετός χώρος για όλους) αλλά αυτό είναι μάλλον απίθανο. Το πιο πιθανό είναι να βρίσκονται συνεχώς διασκορπισμένα τα αυτοκίνητα σε όλη την έκταση της πόλης ανά πάσα στιγμή.

Επομένως η βασική αποτρεπτική δύναμη που περιορίζει την αντίστροφη διαδικασία μιας μη-αντιστρεπτής διαδικασίας να συμβεί, είναι η στατιστική πιθανότητα. Θα μπορούσε κάλλιστα οποιαδήποτε διαδικασία να πραγματοποιηθεί, απλά μερικές διαδικασίες έχουν πολύ μικρή πιθανότητα να συμβούν. Επειδή η θερμοδυναμική ασχολείται με συστήματα με μεγάλο αριθμό μορίων, το απίθανο γίνεται αυτομάτως και αδύνατο. Μια άλλη παρατήρηση που μπορούμε να κάνουμε στα παραπάνω παραδείγματα είναι ότι η φύση στις μη-αντιστρεπτές διαδικασίες οδεύει από καταστάσεις πλήρους τάξης προς καταστάσεις πλήρους χάους, και ποτέ αντίστροφα. Έτσι εάν όλοι παρκάραμε τα αυτοκίνητά μας επάνω στην οδική αρτηρία του παραπάνω παραδείγματος, αυτή θα ήταν μια κατάσταση τάξης (όπως η παρέλαση) γιατί θα γνωρίζαμε που βρίσκονται όλα τα αυτοκίνητα. Αντιθέτως, μόλις αρχίσουν οι μετακινήσεις των αυτοκινήτων, αυτά θα σκορπίσουν σε όλη την πόλη και έτσι επικρατεί μια κατάσταση χάους για το που βρίσκονται τα αυτοκίνητα ανά πάσα χρονική στιγμή. Αυτή είναι και μια από τις διατυπώσεις του λεγόμενου **2ου νόμου της θερμοδυναμικής: Σε ένα απομονωμένο σύστημα η αταξία αυξάνει**. Πως μπορούμε όμως να ορίσουμε μια τόσο αφηρημένη έννοια όπως η αταξία;

6.2 Τάξη - Αταξία. Ορισμός της Εντροπίας

Στο παρόν εδάφιο θα γίνει μια προσπάθεια να ποσοτικοποιηθεί η έννοια της αταξίας και θα αποδειχθεί με την βοήθεια ενός απλού παραδείγματος ότι όντως η φύση από μόνη της οδεύει προς την αταξία. Επανερχόμαστε στο παράδειγμα με τη σταγόνα γάλακτος μέσα στο τσάι. Χάρη στην απλότητα, θεωρήστε στο παρακάτω Σχήμα 6.1 ένα πολύ μικρό και ρηχό πιατάκι με τετραγωνική διατομή. Μέσα στο πιατάκι χωράνε πολύ λίγα μόρια τα οποία σχηματίζουν μια μονοστρωματική επιφάνεια έτσι ώστε τα μόρια να κινούνται μόνο κατά μήκος αυτής της επιφάνειας. Έστω επίσης

για απλότητα ότι υπάρχουν μόνο τρία μόρια του γάλακτος, τα οποία δείχνονται με γαλάζιο χρώμα. Στο Σχήμα 6.2 φαίνονται σε κάτοψη διάφοροι πιθανοί σχηματισμοί των μορίων του γάλακτος. Για ευκολία χωρίζουμε σε αυτό το σχήμα το πιατάκι σε ένα νοητό μωσαϊκό 3×3 τετραγώνων και δεν δείχνουμε τα μόρια του τσαγιού. Επίσης θεωρούμε ότι αυτά τα νοητά τετράγωνα δρουν ως κουτιά ώστε τα μόρια είτε να είναι τελείως μέσα τους είτε καθόλου. Παρακάτω θα καταμετρήσουμε όλους τους πιθανούς συνδυασμούς που μπορούν να βρεθούν τα 3 μόρια του γάλακτος μέσα στα νοητά τετράγωνα του Σχήματος 6.2. Σε αυτή την καταμέτρηση θα θεωρήσουμε ότι δεν μπορούμε να διακρίνουμε τα μόρια του γάλακτος μεταξύ τους, δηλαδή ότι είναι ταυτόσημα (δεν μπορούμε να βάλουμε ετικέτες "1", "2" και "3" επάνω τους ώστε να τα ξεχωρίζουμε). Όσον αφορά τους σχηματισμούς των μορίων του γάλακτος, έχουμε τρεις περιπτώσεις:



Σχήμα 6.1: Μικροσκοπικό πιατάκι με μόρια υγρού που σχηματίζουν ένα λεπτό ατομικό στρώμα

α) Και τα τρία μόρια του γάλακτος να βρίσκονται στο ίδιο τετράγωνο όπως στο επάνω στιγμιότυπο του Σχήματος 6.2. Σε αυτή την περίπτωση, θεωρούμε ότι αυτά σχηματίζουν μια αδιάλυτη σταγόνα και αυτή είναι η κατάσταση πλήρους τάξης. Εφόσον έχουμε 9 τετράγωνα, τότε αναγκαστικά υπάρχουν και $\Omega = 9$ περιπτώσεις να έχουμε μια σχηματισμένη σταγόνα γάλακτος (μία στο κάθε τετράγωνο).

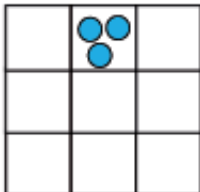
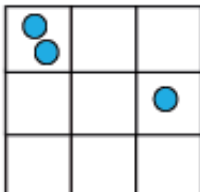
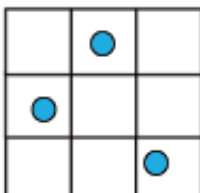
β) Ένας άλλος σχηματισμός είναι να έχουμε 2 μόρια στο ίδιο τετράγωνο και 1 σε κάποιο άλλο, όπως στο μεσαίο στιγμιότυπο του Σχήματος 6.2. Εδώ θεωρούμε ότι η σταγόνα είναι στη μεταβατική διαδικασία διάλυσης. Σε

αυτή την περίπτωση, η δυάδα των μορίων μπορεί να καταλάβει ένα από τα 9 τετράγωνα. Σε κάθε τετράγωνο που καταλαμβάνει, αφήνει ως διαθέσιμο χώρο τον χώρο των άλλων 8 τετραγώνων για το τρίτο μοναχικό μόριο. Επομένως υπάρχουν $\Omega = 9 \times 8 = 72$ δυνατοί τρόποι να έχουμε τα μόρια του γάλακτος σε σχηματισμό της μορφής "μια διάδα + ένα μοναχικό μόριο".

γ) Ο τελευταίος δυνατός σχηματισμός είναι αυτός στον οποίο το κάθε μόριο να βρίσκεται στο δικό του τετράγωνο, όπως στο κάτω στιγμιότυπο του Σχήματος 6.2. Εδώ θεωρούμε ότι η σταγόνα είναι πλήρως διαλυμένη και αυτή είναι η κατάσταση πλήρους αταξίας. Ακολουθώντας την λογική της προηγούμενης περίπτωσης, το 1ο μόριο μπορεί να βρίσκεται σε οποιοδήποτε από τα 9 τετράγωνα, το 2ο σε οποιοδήποτε από τα 8 τετράγωνα που του απομένουν, και τελικά το 3ο σε οποιοδήποτε από τα 7 τετράγωνα που του απομένουν. Επομένως υπάρχουν $\Omega = 9 \times 8 \times 7 = 504$ δυνατοί τρόποι να έχουμε τα μόρια του γάλακτος με σχηματισμό της μορφής "τρία μοναχικά μόρια".

Συνολικά υπάρχουν $\Sigma\Omega = 9 + 72 + 504 = 585$ δυνατοί σχηματισμοί. Λογικό είναι να υποθέσει κανείς ότι η πιθανότητα του να παρατηρήσουμε τους σχηματισμούς τύπου α ή τύπου β ή τύπου γ παραπάνω, είναι ανάλογος του αντίστοιχου αριθμού των δυνατών τρόπων Ω που μπορεί να βρεθεί ο κάθε σχηματισμός. Έτσι η πιθανότητα να έχουμε μια πλήρη σταγόνα είναι 9 στις 585, δηλαδή κοντά στο 1,5%. Ομοίως η πιθανότητα να έχουμε τη σταγόνα υπό διάλυση (περίπτωση β) είναι κοντά στο 12,5% ενώ η πιθανότητα του να έχει διαλυθεί πλήρως η σταγόνα παίρνει την μερίδα του λέοντος 86%! Γίνεται επομένως φανερό ότι εάν τα μόρια της σταγόνας του γάλακτος έχουν μη μηδενικές ταχύτητες, τότε θα κινηθούν και καθαρά για λόγους στατιστικής πιθανότητας, θα βρεθούν σε μια από τις καταστάσεις μέγιστης αταξίας και θα παραμείνουν σε αυτές (μεταπιδώντας από την μια κατάσταση στην άλλη) αφού αυτές έχουν τη μέγιστη πιθανότητα να συμβούν. Μπορεί στατιστικώς κάποια στιγμή να ξανασχηματιστεί μια σταγόνα αλλά ακόμα και να γίνει αυτό, θα ξαναδιαλυθεί και πάλι περνώντας σε μια άλλη κατάσταση αταξίας. Για ένα ρεαλιστικό μοντέλο με 10^{23} μόρια γάλακτος, η πιθανότητα του να σχηματισθεί ξανά η σταγόνα είναι 10^{-12} ! Ευτυχώς που γίνεται και κάτι παρόμοιο με τον αέρα που αναπνέουμε! Τα μόρια στατιστικώς διασκορπίζονται σε όλο τον περιβάλλοντα χώρο και όχι σε μια γωνιά αυτού, προκαλώντας ασφυξία σε όσους δεν βρίσκονται κοντά σε αυτή τη γωνιά. Βέβαια μικρές διακυμάνσεις πάντοτε παρατηρούνται όπως τα κενά αέρος κατά την διάρκεια μιας πτήσης αλλά και σε αυτή την περίπτωση, αισίως για τους επιβάτες και το πλήρωμα, η πιθανότητα εμφάνισής τους είναι μικρή.

Σε μια προσπάθεια να εκφράσει με ένα απλό νόμο της Φυσικής την αύξηση της αταξίας ενός απομονωμένου θερμοδυναμικού συστήματος, ο Au-

| | Συνδυασμοί | Συσσωρευμένα μόρια | Αριθμός καταστάσεων Ω |
|----------------------|---|--------------------|------------------------------|
| Πλήρης <u>τάξη</u> |  | 3 | 9 |
| Μέση τάξη |  | 2 | 9×8 |
| Πλήρης <u>αταξία</u> |  | 1 | $9 \times 8 \times 7$ |

Σχήμα 6.2: Διάφοροι σχηματισμοί των μορίων γάλακτος μέσα στο τσάι. Το πατάκι έχει χωρισθεί σε ένα νοητό μωσαϊκό 3×3 τετραγώνων

στριακός φυσικός Boltzmann όρισε μια νέα φυσική ποσότητα, την **Εντροπία** η οποία συμβολίζεται με το γράμμα " S " και η οποία εκφράζει το μέτρο της αταξίας μέσα από την σχέση

$$S = k \ln \Omega \quad (6.1)$$

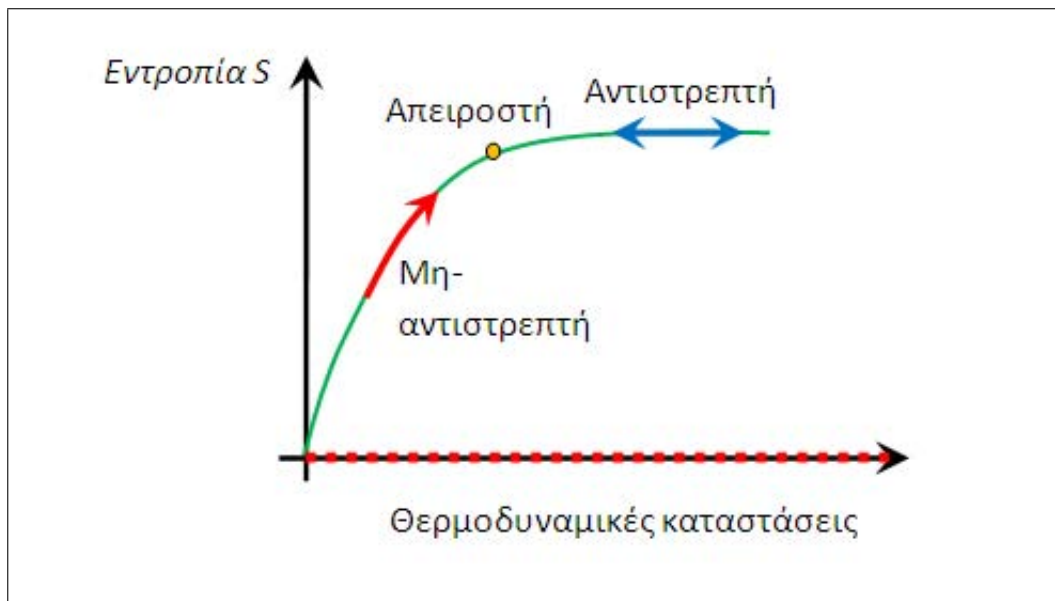
Η $k = 1,38 \times 10^{23}$ J/K είναι η σταθερά του Boltzmann που είδαμε σε προηγούμενα κεφάλαια. Ο Boltzmann έδωσε μια άλλη διατύπωση του 2ου νόμου

της θερμοδυναμικής η οποία είναι η εξής:

Εναλλακτικός ορισμός του 2ου νόμου (διατύπωση κατά Boltzman): "**Σε ένα απομονωμένο θερμοδυναμικό σύστημα, η εντροπία του συστήματος είτε αυξάνει είτε παραμένει σταθερή**". Μαθηματικώς η παραπάνω διατύπωση εκφράζεται με την παρακάτω ανισότητα

$$\Delta S \geq 0 \quad (6.2)$$

Σχηματικώς η παραπάνω διατύπωση αναπαρίσταται στο Σχήμα 6.3 όπου φαίνονται δυο ειδών μεταβολές: Οι μη-αντιστρεπτές οδεύουν πάντοτε προς τα πάνω, αυξάνοντας την εντροπία τους. Αντιθέτως οι αντιστρεπτές διαδικασίες βρίσκονται ήδη στο μέγιστο της εντροπίας και έτσι μπορούν να κινηθούν και προς τις δυο κατευθύνσεις χωρίς να μειώνουν την εντροπία. Τέλος οι απειροστές μεταβολές μπορούν να θεωρηθούν προσεγγιστικά ως αντιστρεπτές επειδή δεν μεταβάλλουν αισθητά το S . Αυτό είναι γνωστό και από την καθημερινή μας εμπειρία όπου σχεδόν πάντα μπορούμε να αντιστρέψουμε μια πολύ μικρή διεργασία.



Σχήμα 6.3: Εντροπία συνάρτηση του χρόνου για απομονωμένο σύστημα

Θα πρέπει να τονισθεί ότι ο 2ος νόμος ισχύει για **απομονωμένα συστήματα** που δεν αλληλεπιδρούν δηλαδή ούτε θερμικά αλλά ούτε και μηχανικά με το περιβάλλον τους. Η εντροπία ενός μη απομονωμένου συστήματος μπορεί κάλλιστα να αυξάνεται. Για παράδειγμα τα πράγματά μας που συνήθως είναι διάσπαρτα μέσα στο σπίτι μας. Εάν παρέμβουμε σε αυτό το σύστημα, μπορούμε να το τακτοποιήσουμε μειώνοντας την αταξία και

επομένως και την εντροπία. Επίσης θα πρέπει να σημειωθεί ότι η εντροπία είναι μια άλλη καταστατική ποσότητα, δηλαδή οι μεταβολές της δεν εξαρτώνται από την διαδρομή που ακολουθεί η διαδικασία αλλά μόνο από την αρχική και την τελική κατάσταση.

Αποδεικνύεται ότι όταν ένα θερμοδυναμικό σύστημα θερμοκρασίας T ανταλλάσει ποσό θερμότητας $\tilde{d}Q$ με το περιβάλλον του κατά την διάρκεια μιας απειροστής μεταβολής, η εντροπία του S όπως ορίστηκε στην (6.1) μεταβάλλεται κατά

$$dS = \frac{\tilde{d}Q}{T} \quad (6.3)$$

Η απόδειξη είναι πέρα από τα πλαίσια του περιεχομένου ενός μαθήματος απλής θερμοδυναμικής και δίνεται συνήθως σε συγγράμματα της "Στατιστικής Μηχανικής" που έχουν μεγαλύτερο βαθμό δυσκολίας. Σημειώστε ότι το dS είναι ένα τέλειο διαφορικό επειδή η S είναι καταστατική ποσότητα. Στο παρόν σύγγραμμα, ελπίζουμε να πείσουμε τον αναγνώστη για την ισχύ της (6.3) δείχνοντας ότι η χρήση της σε συνδυασμό με τον 2ο νόμο όπως διατυπώθηκε από τον Boltzmann παραπάνω, οδηγεί φυσιολογικά στην εξέλιξη διαφόρων θερμοδυναμικών διεργασιών όπως α) η ροή θερμότητας από ένα θερμό προς ένα ψυχρό σώμα (και ποτέ αντίστροφα), β) η εξισορρόπηση των θερμοκρασιών στην θερμική ισορροπία και γ) η εξισορρόπηση των πιέσεων στην μηχανική ισορροπία.

Οι αποδείξεις των παραπάνω θα δοθούν στα παρακάτω υποεδάφια. Λύνοντας την (6.3) ως προς $\tilde{d}Q$ και αντικαθιστώντας την στον 1ο θερμοδυναμικό νόμο (4.3), αυτός μεταβάλλεται σε:

$$dU = TdS - PdV \quad (6.4)$$

6.2.1 α. Ροή θερμότητας

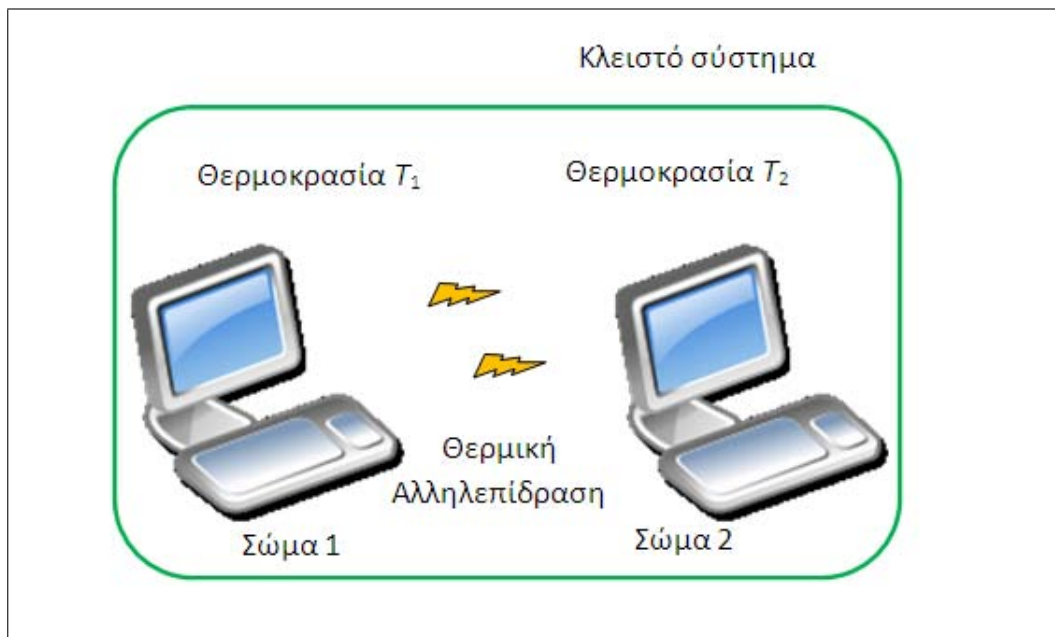
Στο παρόν εδάφιο θα δοθεί μια απόδειξη ότι κατά την θερμική αλληλεπίδραση δυο σωμάτων, η θερμότητα ρέει πάντα από το θερμότερο προς το ψυχρότερο σώμα και όχι αντίστροφα, πράγμα το οποίο είναι γνωστό και από την καθημερινή μας εμπειρία. Θεωρήστε τα δυο σώματα διαφορετικής θερμοκρασίας T_1 και T_2 στο Σχήμα 6.4 τα οποία αλληλεπιδρούν θερμικά. Εφόσον δεν υπάρχει μεταβολή του όγκου των δυο σωμάτων τότε $dV_1 = dV_2 = 0$ και ο πρώτος νόμος (6.4) οδηγεί σε $dU_1 = T_1 dS_1$ και $dU_2 = T_2 dS_2$. Η ολική εντροπία του συστήματος των δυο σωμάτων ισούται με

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{dU_1}{T_1} + \frac{dU_2}{T_2} \quad (6.5)$$

Αφού τα δυο συστήματα αλληλεπιδρούν μόνο μεταξύ τους, η ενέργεια που χάνει το ένα, αποδίδεται στο άλλο, δηλαδή $dU_2 = -dU_1$. Μπορούμε να θεωρήσουμε τα δυο σώματα ως ένα κλειστό σύστημα για το οποίο ισχύει ο 2ος θερμοδυναμικός νόμος. Στην ανισότητα (6.2) θα αφήσουμε το "ίσον" απέξω γιατί εδώ έχουμε μια μη αντιστρεπτή διαδικασία. Η ανισότητα σε διαφορική μορφή γίνεται

$$dS > 0 \Rightarrow \frac{dU_1}{T_1} + \frac{dU_2}{T_2} > 0 \Rightarrow dU_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0 \quad (6.6)$$

Έτσι εάν το σώμα 1 είναι θερμότερο τότε $T_1 > T_2$ και η παρένθεση γίνεται αρνητική το οποίο συνεπάγεται $dU_1 < 0$, δηλαδή όντως το θερμό σώμα χάνει θερμότητα (στις ισόχωρες η θερμότητα ισούται με την μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας).



Σχήμα 6.4: Θερμική αλληλεπίδραση δυο σωμάτων διαφορετικής θερμοκρασίας

6.2.2 β. Συνθήκη θερμικής ισορροπίας

Εάν στο παράδειγμα του προηγούμενου εδαφίου επέλθει τελικά θερμική ισορροπία, τότε σύμφωνα με αυτά που είπαμε, η εντροπία του συστήματος δεν μεταβάλλεται άλλο (έχει φτάσει στην μέγιστη τιμή της). Θέτοντας $dS = 0$ και δουλεύοντας όπως και παραπάνω καταλήγουμε στην

$$dU_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = 0 \quad (6.7)$$

από το οποίο συνεπάγεται η συνθήκη $T_1 = T_2$ όπως αναμένεται για θερμική ισοροπία. Σε αυτή την περίπτωση η θερμότητα μπορεί να ρέει προς οποιαδήποτε κατεύθυνση και η διαδικασία είναι τελείως αντιστρεπτή.

6.2.3 γ. Συνθήκη μηχανικής ισοροπίας

Θεωρήστε τα δυο υποσυστήματα διαφορετικής θερμοκρασίας T_1, T_2 και πίεσης P_1, P_2 στο Σχήμα 6.5 τα οποία αλληλεπιδρούν τόσο θερμικά όσο και μηχανικά διαμέσου ενός μεταλλικού κινητού διαφράγματος. Από τον πρώτο νόμο (6.4) η ολική εντροπία του συστήματος των δυο σωμάτων ισούται με

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{dU_1}{T_1} + \frac{dU_2}{T_2} + \frac{P_1 dV_1}{T_1} + \frac{P_2 dV_2}{T_2} \quad (6.8)$$

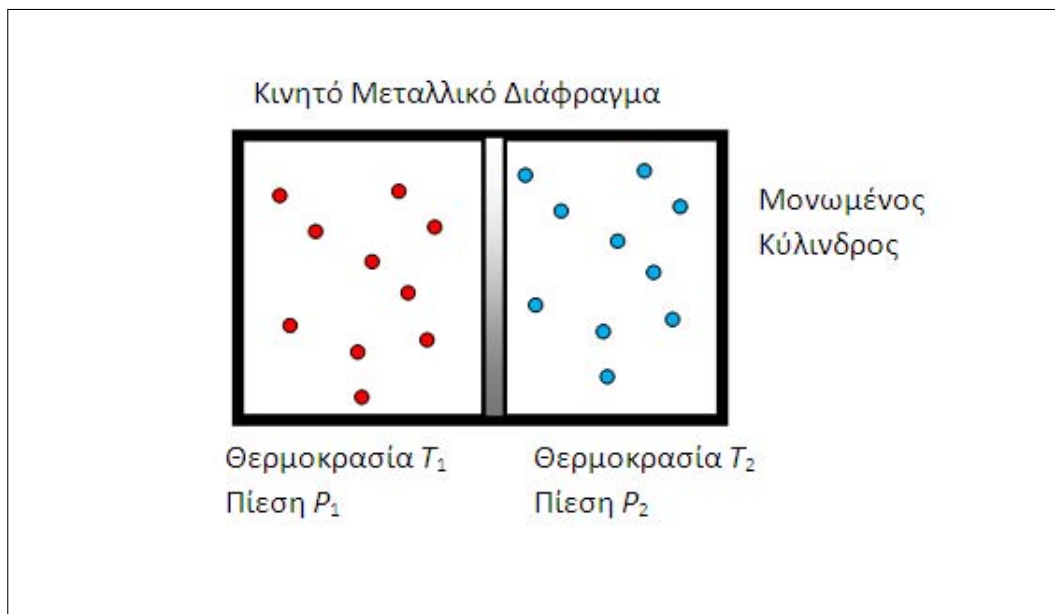
Είδαμε ότι στην θερμική αλληλεπίδραση τα δυο συστήματα ανταλλάσσουν ενέργειες και έτσι $dU_1 = -dU_2$. Ομοίως στην μηχανική αλληλεπίδραση, το ένα υποσύστημα παράγει έργο σε βάρος του άλλου υποσυστήματος μετακινώντας το διάφραγμα. Αυτό συνεπάγεται για τους όγκους ότι $dV_1 = -dV_2$. Θεωρώντας ότι το ολικό σύστημα είναι μονωμένο, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τον 2ο θερμοδυναμικό νόμο, ο οποίος προβλέπει ότι στην ισοροπία η εντροπία του συστήματος δεν θα μεταβληθεί άλλο. Θέτοντας $dS = 0$ στην παραπάνω καταλήγουμε στην

$$dU_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + dV_1 \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) = 0 \quad (6.9)$$

Όπως όμως είδαμε, στην θερμική ισοροπία ισχύει $T_1 = T_2$ και έτσι η πρώτη παρένθεση μηδενίζεται. Τότε η παραπάνω σχέση οδηγεί στην

$$\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} = 0 \quad (6.10)$$

η οποία με την βοήθεια και πάλι της $T_1 = T_2$ δίνει $P_1 = P_2$ όπως αναμένεται για μηχανική ισοροπία.



Σχήμα 6.5: Μονωμένο σύστημα που αποτελείται από δυο υποσυστήματα που αλληλεπιδρούν θερμικά και μηχανικά μέσω κινητού διαφράγματος

6.3 Υπολογισμοί Εντροπίας

Η εγκυρότητα της (6.3) αποδείχθηκε στα τρία προηγούμενα εδάφια αφού σε συνδυασμό με τον 2ο θερμοδυναμικό νόμο οδηγεί σε γνωστά αποτελέσματα. Ολοκληρώνοντάς την καταλήγουμε στην

$$\Delta S = S - S_0 = \int dS = \int \frac{dQ}{T} \quad (6.11)$$

από την οποία μπορούμε να υπολογίσουμε πεπερασμένες μεταβολές της εντροπίας. Η εντροπία είναι ποσότητα που δεν μετράται άμεσα, δεν υπάρχουν δηλαδή "εντροπισιόμετρα" που θα μπορούσαμε να χρησιμοποιήσουμε για τον σκοπό αυτό. Η εντροπία λοιπόν προσδιορίζεται έμμεσα από άλλες μετρήσιμες ποσότητες. Η ευκολότερη περίπτωση είναι η ισόθερμη μετάβαση. Σε αυτήν έχουμε $T = \text{σταθερό}$ και η (6.11) απλοποιείται σε

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \quad (6.12)$$

Για την περίπτωση του ιδανικού αερίου η εντροπία περιγράφεται από μια αναλυτική έκφραση, δεξ επόμενο εδάφιο. Στις άλλες περιπτώσεις πρέπει να γίνει χρήση της (6.11). Τα παρακάτω παραδείγματα ελπίζουμε να διασαφηνίσουν κάπως αυτές τις έννοιες.

Παράδειγμα 1: Υπολογίστε την μεταβολή της εντροπίας μιας ισόθερμης εκτόνωσης n mol ιδανικού αερίου από όγκο V_1 σε όγκο V_2 .

Λύση: Όπως είδαμε στο ιδανικό αέριο $U = U(T)$ οπότε στην ισόθερμη $dU = 0$ και $dQ = dW = PdV$. Από την καταστατική εξίσωση $P = nRT/V$ και έτσι

$$\frac{dQ}{T} = nR \frac{dV}{V} \quad (6.13)$$

Ολοκληρώνοντας έχουμε

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 nR \frac{dV}{V} = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (6.14)$$

Εναλλακτικά μπορούμε να φτάσουμε στο ίδιο αποτέλεσμα χρησιμοποιώντας την (6.12) αφού το ποσό θερμότητας σε μια ισόθερμη σύμφωνα με την (4.10) δίνεται από την $Q = nRT \ln(V_2/V_1)$.

Παράδειγμα 2: Μικρό μεταλλικό αντικείμενο θερμοκρασίας δωματίου 25°C τοποθετείται μέσα σε μίγμα νερού-πάγου το οποίο βρίσκεται μέσα σε θερμομονωμένο δοχείο. Εάν παρατηρείται ότι κατά την ψύξη του αντικειμένου λιώνει ένα παγάκι μάζας 10 g , υπολογίστε την μεταβολή της εντροπίας του μίγματος νερού-πάγου.

Λύση: Το μίγμα νερού-πάγου βρίσκεται επάνω σε αλλαγή φάσης οπότε η θερμοκρασία του διατηρείται σταθερή στους 0°C δηλαδή $T = 273\text{ K}$. Από τον ορισμό της εντροπίας για σταθερή θερμοκρασία έχουμε

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 dQ = \frac{Q}{T} \quad (6.15)$$

όπου Q το ποσό θερμότητας που απορρόφησε το μίγμα νερού-πάγου από το αντικείμενο. Από τον Πίνακα 3.2 για τον πάγο έχουμε $L = 80\text{ cal/g}$ οπότε απαιτούνται $80 \times 10 = 800\text{ cal}$ για να λιώσουν 10 g πάγου. Έτσι

$$\Delta S = 800/273 = 2,93\text{ cal/K} = 12,3\text{ J/K} \quad (6.16)$$

Παράδειγμα 3: Στο παραπάνω παράδειγμα υπολογίστε την μεταβολή της εντροπίας του αντικειμένου εάν αυτό είναι ορειχάλκινο και η ψύξη του μπορεί να θεωρηθεί ότι γίνεται σχετικώς αργά.

Λύση: Όπως είδαμε το αντικείμενο χάνει 800 cal κατά την ψύξη του από 25 σε 0°C . Από τον Πίνακα 3.1 παίρνουμε για την ειδική θερμότητα c του ορειχάλκου $0,092\text{ cal/g}\cdot\text{K}$. Έτσι βρίσκουμε ότι η μάζα του νομίσματος είναι

$$m = \frac{Q}{c\Delta\theta} = \frac{800}{0,092 \times 25} = 348\text{g} \quad (6.17)$$

Από τον ορισμό της εντροπίας για το αντικείμενο έχουμε

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} \quad (6.18)$$

Το dQ μπορεί να υπολογισθεί από τον ορισμό της ειδικής θερμότητας (5.9)

$$c = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT} \Rightarrow dQ = cmdT \quad (6.19)$$

Επομένως

$$\Delta S = \int_1^2 cm \frac{dT}{T} = cm \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = 0,092 \times 348 \times \ln\left(\frac{273}{25 + 273}\right) \quad (6.20)$$

Οπότε $\Delta S = -2,80 \text{ cal/K}$

Παράδειγμα 4: Για τα παραπάνω δυο παραδείγματα, σχολιάστε για την εντροπία του ολικού συστήματος.

Λύση: Το μίγμα νερού-πάγου μαζί με το μεταλλικό αντικείμενο αποτελούν ένα κλειστό σύστημα αφού δεν εκτελούν έργο στο περιβάλλον και λόγω του θερμομονωτικού δοχείου δεν αλληλεπιδρούν θερμικά με αυτό. Η συνολική μεταβολή της εντροπίας ισούται με

$$\Delta S_{\text{ολ}} = 2,93 - 2,80 = 0,13 \text{ cal/K} \quad (6.21)$$

Όπως αναμένεται η εντροπία ενός απομονωμένου συστήματος αυξάνει.

6.4 Εντροπία Ιδανικού Αερίου

Στην περίπτωση του ιδανικού αερίου μπορεί να γίνει χρήση της (5.11) και της (4.3) από τις οποίες προκύπτει

$$\frac{dQ}{T} = \frac{dU + PdV}{T} = \frac{nc_V dT}{T} + \frac{PdV}{T} \quad (6.22)$$

Από την καταστατική εξίσωση έχουμε $P/T = nR/V$ οπότε

$$\frac{dQ}{T} = \frac{nc_V dT}{T} + \frac{nRdV}{V} \quad (6.23)$$

Εάν το c_V είναι σταθερό όπως γίνεται με το ιδανικό αέριο τότε η (6.11) με την βοήθεια της (6.23) γίνεται

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = nc_V \int_1^2 \frac{dT}{T} + nR \int_1^2 \frac{dV}{V} = nc_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (6.24)$$

Παράδειγμα 5: Στο παρακάτω Σχήμα 6.6 το μεταλλικό κινητό διάφραγμα χωρίζει ένα ιδανικό αέριο γραμμομοριακής θερμοχωρητικότητας c_V σε δυο διαφορετικά τμήματα με αριθμό γραμμομορίων n_1 και n_2 και όγκους V_1 και V_2 αντίστοιχα. Στο σύστημα δίνεται αρκετός χρόνος για να ισορροπήσει τόσο θερμικά όσο και μηχανικά οπότε και τα δυο τμήματα βρίσκονται στην ίδια θερμοκρασία T και πίεση P . Το διάφραγμα κάποια στιγμή αφαιρείται και τα δυο τμήματα αναμιγνύονται πλήρως. Να βρεθεί η μεταβολή της εντροπίας του συστήματος λόγω της αφαίρεσης του διαφράγματος και να σχολιασθεί το αποτέλεσμα.

Λύση: Σύμφωνα με το αποτέλεσμα (6.24), το τμήμα 1 του αερίου στα αριστερά του διαφράγματος έχει εντροπία

$$S_1 = n_1 c_V \ln T + n_1 R \ln V_1 + S_{01} \quad (6.25)$$

όπου V_1 είναι ο όγκος του τμήματος 1 και S_{01} μια αυθαίρετη σταθερά. Η εντροπία είναι σαν την δυναμική ενέργεια, μόνο οι μεταβολές της έχουν σημασία και όχι οι απόλυτες τιμές. Ομοίως για το άλλο τμήμα

$$S_2 = n_2 c_V \ln T + n_2 R \ln V_2 + S_{02} \quad (6.26)$$

Επομένως η συνολική εντροπία πριν την αφαίρεση του διαφράγματος ισούται με

$$S = S_1 + S_2 = n_1 c_V \ln T + n_1 R \ln V_1 + n_2 c_V \ln T + n_2 R \ln V_2 + S_0 \quad (6.27)$$

όπου $S_0 = S_{01} + S_{02}$. Τα συνολικά moles n είναι ανάλογα του αριθμού των μορίων του αερίου και επομένως $n = n_1 + n_2$. Έτσι

$$S = n c_V \ln T + n_1 R \ln V_1 + n_2 R \ln V_2 + S_0 \quad (6.28)$$

Όταν αφαιρεθεί το διάφραγμα, το αέριο των n moles καταλαμβάνει όλο τον όγκο V και έτσι η (6.24) δίνει

$$S' = n c_V \ln T + n R \ln V + S'_0 \quad (6.29)$$

Εφόσον μιλάμε για το ίδιο σύστημα πριν και μετά την αφαίρεση του διαφράγματος, η σταθερά S_0 είναι η ίδια (όπως και με την δυναμική ενέργεια, δεν μπορεί πριν και μετά από μια φυσική διεργασία να μετράμε την

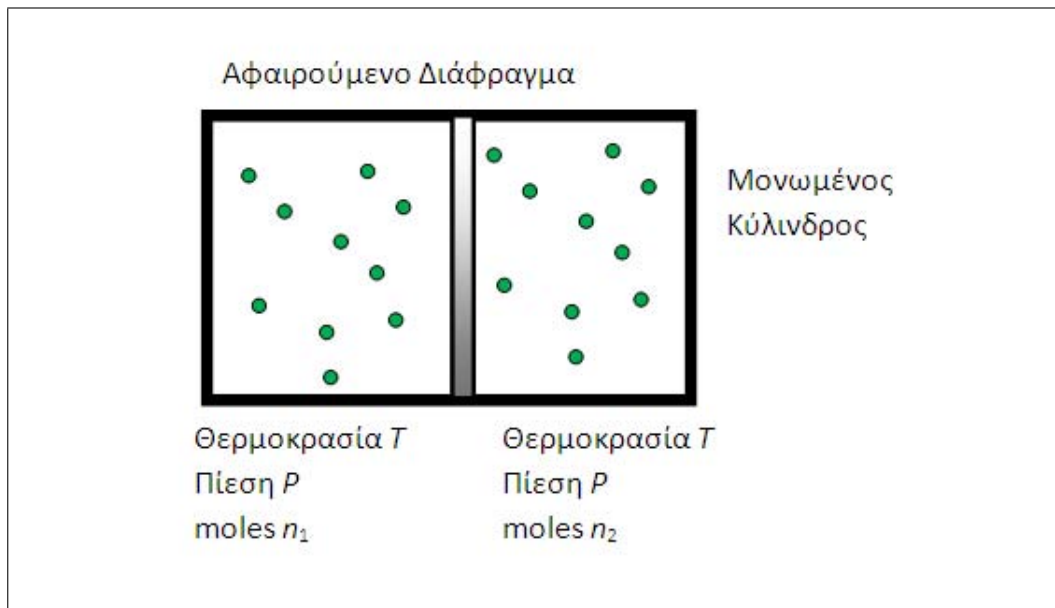
στάθμη του δυναμικού από διαφορετικό επίπεδο αναφοράς), δηλαδή $S'_0 = S_0$. Αφαιρώντας τις δυο εντροπίες έχουμε

$$S' - S = nR \ln V - n_1 R \ln V_1 - n_2 R \ln V_2 \quad (6.30)$$

Αυτό είναι το ζητούμενο αποτέλεσμα. Αφού $V_1 < V$ και $V_2 < V$ συνεπάγεται ότι $\ln V_1 < \ln V$ και $\ln V_2 < \ln V$ (ο λογάριθμος είναι αύξουσα συνάρτηση) και έτσι $-\ln V_1 > -\ln V$ και $-\ln V_2 > -\ln V$. Επομένως

$$S' - S > nR \ln V - n_1 R \ln V - n_2 R \ln V = nR \ln V - (n_1 + n_2) R \ln V = 0 \quad (6.31)$$

δηλαδή $S' - S > 0$ που σημαίνει ότι η εντροπία αυξάνει πράγμα που είναι σύμφωνο με τον 2ο θερμοδυναμικό νόμο αφού το ολικό σύστημα είναι απομονωμένο.

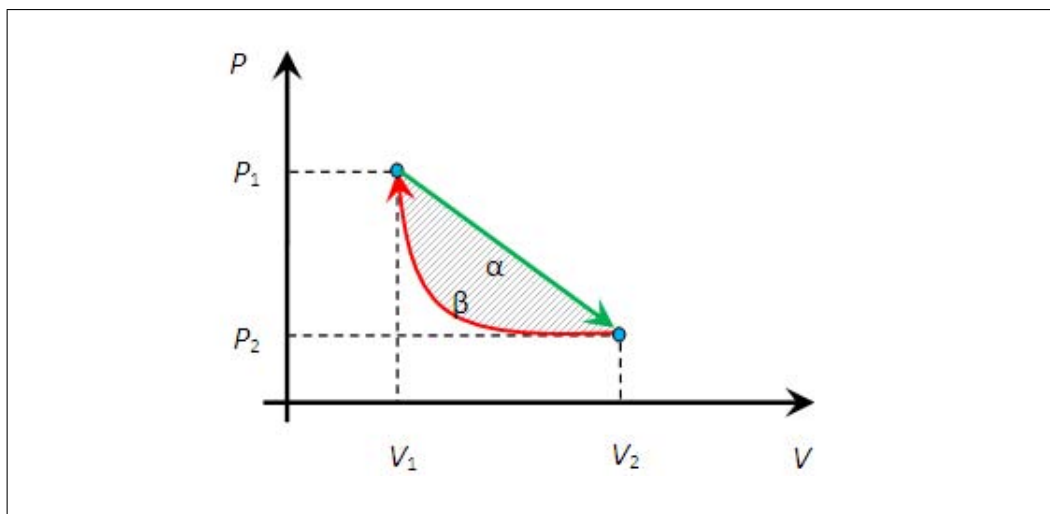


Σχήμα 6.6: Διαχωρισμός δυο διαφορετικών ιδανικών αερίων με την βοήθεια μεταλλικού κινητού διαφράγματος. Τα δυο αέρια βρίσκονται σε θερμοκή και μηχανική ισορροπία

6.5 Θερμικές Μηχανές

Ένα σύστημα που αποτελείται από αέριο το οποίο εκτελεί κυκλικές μεταβολές παράγοντας έργο, ονομάζεται **θερμική μηχανή**. Θεωρήστε για απλότητα μια μηχανή που εκτελεί τον κλειστό κύκλο α - β στο παρακάτω

διάγραμμα $P - V$ του Σχήματος 6.7. Το έργο στην a είναι θετικό γιατί έχουμε εκτόνωση $dV > 0$ και $dW = PdV > 0$. Αντιθέτως το έργο στην β είναι αρνητικό. Το έργο της a ισούται με το εμβαδό κάτω από αυτή και μέχρι και τον άξονα V . Ομοίως το έργο της β ισούται (κατ' απόλυτη τιμή) με το εμβαδό από την β μέχρι και τον άξονα V . Αφαιρώντας τα δυο εμβαδά (επειδή το δεύτερο έργο είναι αρνητικό) καταλήγουμε στο εμβαδό της γραμμοσκιασμένης περιοχής μεταξύ της a και β το οποίο είναι ίσο με το συνολικό έργο W της κλειστής διαδρομής. Αυτός είναι και ο λόγος που επιλέγουμε διαγράμματα $P - V$ επειδή φαίνεται αμέσως το παραγόμενο έργο σε μια κυκλική μεταβολή. Τι μπορούμε να πούμε για την μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας U του αερίου κατά την διάρκεια ενός κύκλου; Αφού η U είναι καταστατική ποσότητα και εξ' ορισμού στον κύκλο επιστρέφουμε στο ίδιο σημείο, τότε $\Delta U = 0$. Από τον 1ο θερμοδυναμικό νόμο τότε παίρνουμε $W = Q$ όπου Q το συνολικό ποσό θερμότητας που απαιτείται για τον κύκλο. Η παραπάνω σχέση μοιάζει ελκυστική στο να σκεφτεί κανείς ότι θα μπορούσαμε να μετατρέψουμε εξ' ολοκλήρου ένα ποσό θερμότητας σε έργο. Αυτό όμως μας το απαγορεύει ο 2ος νόμος της θερμοδυναμικής του οποίου ένας εναλλακτικός ορισμός είναι ο εξής:



Σχήμα 6.7: Μια απλή κυκλική μεταβολή στο διάγραμμα $P - V$

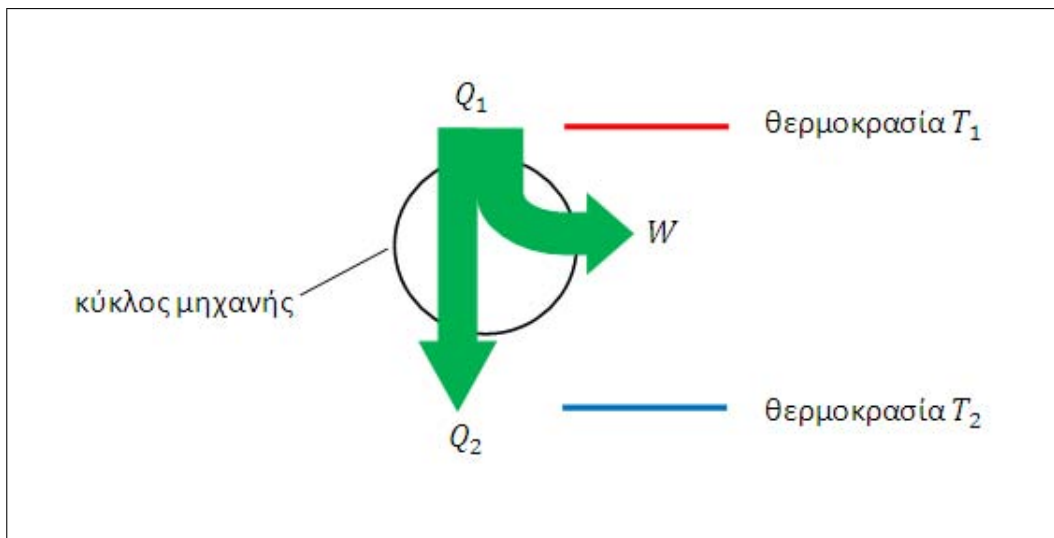
Εναλλακτικός ορισμός του 2ου νόμου (διατύπωση Kelvin-Planck): Είναι αδύνατο να κατασκευασθεί μια θερμική μηχανή της οποίας το μοναδικό αποτέλεσμα σε ένα κύκλο να είναι η πλήρης μετατροπή ενός ποσού θερμότητας σε έργο.

Έτσι σε μια μηχανή πρέπει να έχουμε κατά την διάρκεια ενός κύκλου ένα ποσό θερμότητας Q_1 που να εισέρχεται στο σύστημα από κάποια πηγή

θερμότητας και ένα ποσό θερμότητας Q_2 που να αποβάλλεται πίσω στο περιβάλλον ώστε να μην παραβιάζεται ο 2ος νόμος, δηλαδή θα ισχύει

$$W = Q_1 - Q_2 \quad (6.32)$$

Σχηματικώς μια θερμική μηχανή φαίνεται στο Σχήμα 6.8 παρακάτω. Αποδεικνύεται ότι οι δυο ορισμοί του 2ου νόμου είναι ισοδύναμοι. Υπάρχουν και άλλοι εναλλακτικοί ορισμοί οι οποίοι δεν παραθέτονται στο παρόν σύγγραμμα χάριν συντομίας. Από όλους τους κύκλους των θερμικών μηχανών, ο πιο βασικός από θεωρητικής πλευράς είναι ο κύκλος του Carnot και ο πιο χρήσιμος ίσως στην πράξη είναι ο κύκλος του Otto γιατί περιγράφει τους βενζινοκινητήρες. Θα εξετασθούν και οι δυο παρακάτω.

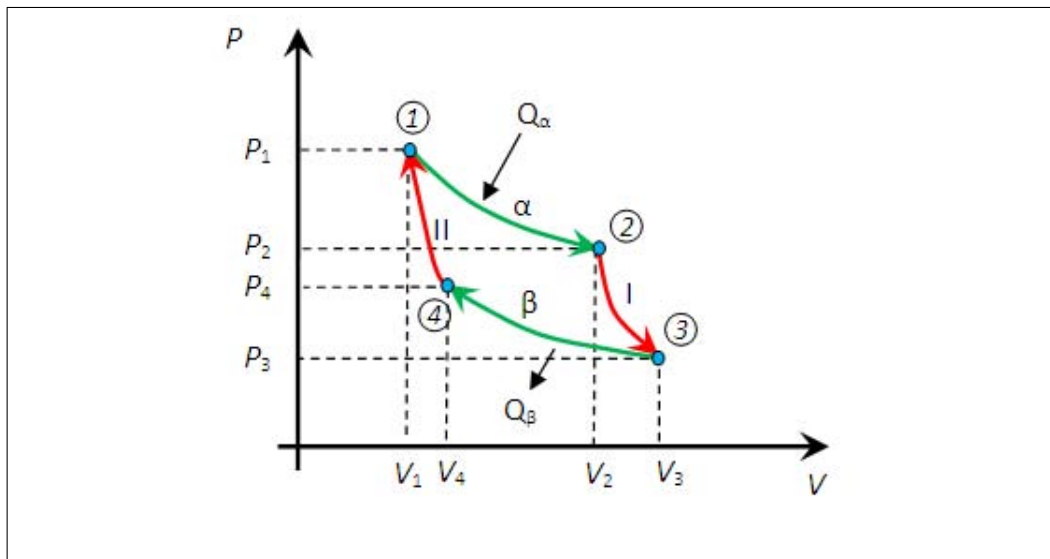


Σχήμα 6.8: Ενεργειακός κύκλος μιας μηχανής

6.5.1 Ο κύκλος του Carnot

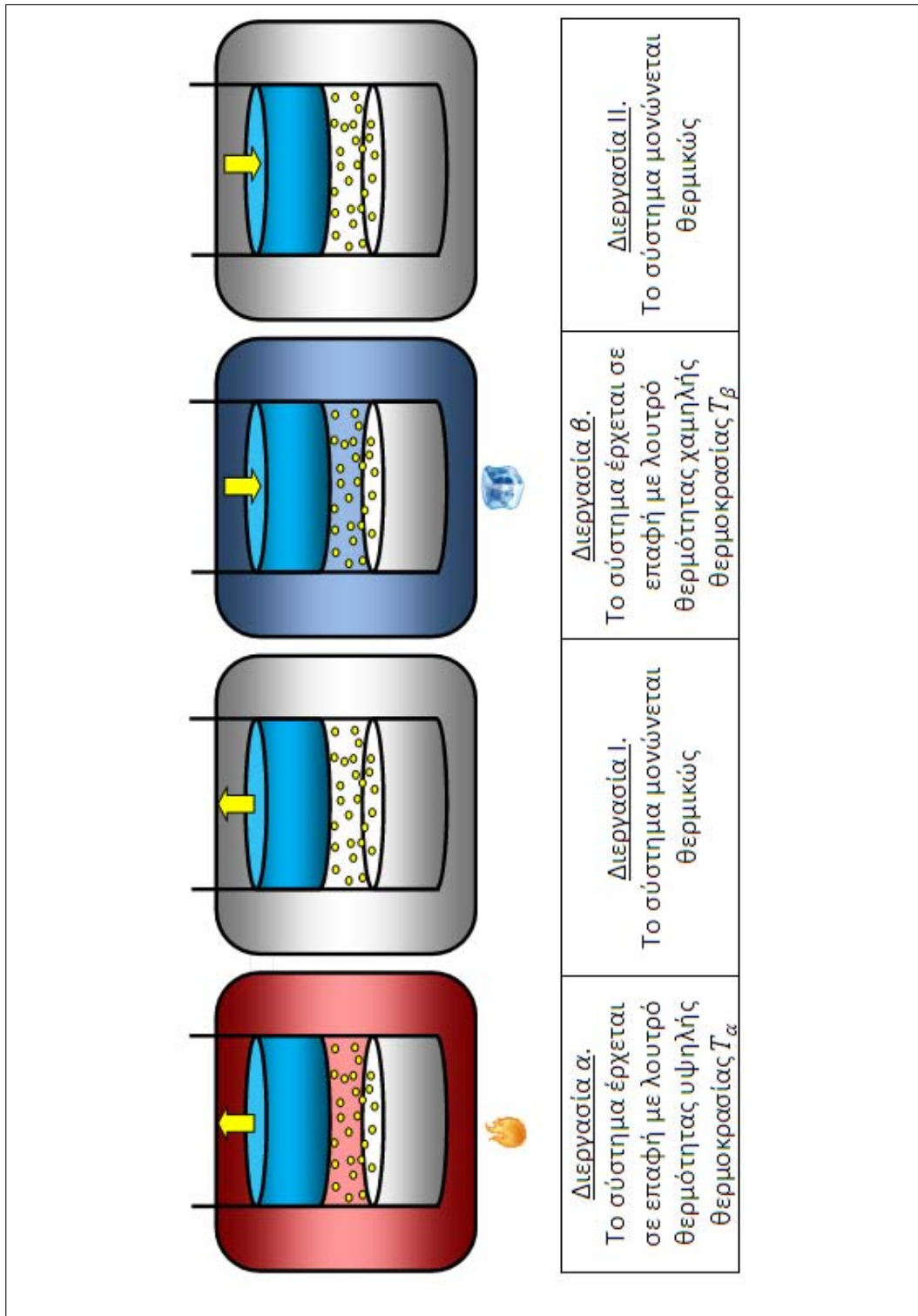
Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 6.9, ο κύκλος Carnot αποτελείται από δυο ισόθερμες a, β και δυο αδιαβατικές διεργασίες I, II . Εφόσον στις αδιαβατικές εξ' ορισμού το αέριο δεν ανταλλάσει θερμότητα με το περιβάλλον, ποσά θερμότητας Q_a και Q_β ανταλλάσσονται μόνο στις δυο ισόθερμες. Όταν ο κύκλος διαγράφεται με την φορά που φαίνεται στο Σχήμα 6.9, ο κύκλος λειτουργεί για την παραγωγή έργου ενώ όταν διαγράφεται αντίθετως, λειτουργεί ως αντλία θερμότητας (δηλαδή ψυγεία και κλιματιστικά, δείτε παρακάτω).

Στην διεργασία a το αέριο έρχεται σε επαφή με λουτρό θερμότητας υψηλής θερμοκρασίας T_a . Αυτή η θερμοκρασία συνήθως προέρχεται από την



Σχήμα 6.9: Ο κύκλος του Carnot επάνω στο διάγραμμα $P - V$

κάυση κάποιας καύσιμης ύλης όπως το κάρβουνο στις πρώτες ατμομηχανές ή το πετρέλαιο και η βενζίνη στους μοντέρνους κινητήρες. Παρόλο που οι θερμοκρασίες καύσης μπορούν να είναι αρκετά υψηλές μέσα στον κύλινδρο (π.χ. περίπου 1000°C για το κάρβουνο και 2200°C για βενζίνη και πετρέλαιο σε 15-40 atm) συνήθως χρησιμοποιούνται συστήματα ψύξης για να κρατήσουν τις επιφάνειες των κυλίνδρων κάτω από τους 200°C για την προφύλαξη τους από τις απότομες θερμικές συστολές αλλά και τη προφύλαξη της λιπαντικής ουσίας στα τοιχώματα του πιστονιού. Το αέριο (που είναι ο υδρατμός στις ατμομηχανές και ο αέρας στους μοντέρνους κινητήρες) απορροφάει ποσό θερμότητας Q_{α} κατά την διαδρομή α . Αντιθέτως η T_{β} είναι πολύ χαμηλότερη από την T_{α} και συνήθως είναι η θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Στην διαδρομή β το αέριο αποβάλλει ένα ποσό θερμότητας Q_{β} . Για ευκολία θα παίρνουμε το Q_{β} ως θετική ποσότητα και όπου χρειάζεται θα βάζουμε ένα μείον από μπροστά του. Έτσι το ολικό ποσό θερμότητας Q που ανταλλάσσει η μηχανή με το περιβάλλον σε ένα κύκλο είναι $Q = Q_{\alpha} - Q_{\beta}$. Οι τέσσερις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα μέσα στο σύστημα πιστονιού-κυλίνδρου φαίνονται στο παρακάτω Σχήμα 6.10.



Σχήμα 6.10: Τα τέσσερα στάδια που εκτελούνται σε ένα κύκλο Carnot

Η απόδοση η μιας μηχανής ορίζεται ως η ωφέλιμη ενέργεια προς την δαπανώμενη ενέργεια. Προσέξτε ότι ο ορισμός αυτός είναι συνεπής με αυτό που εκλαμβάνουμε στην αντίληψή μας ως αποδοτική μηχανή, εκείνης δηλαδή που παράγει πολύ έργο καίγοντας τα λιγότερα καύσιμα. Στην περίπτωση που ο κύκλος Carnot χρησιμοποιείται ως μηχανή για την παραγωγή έργου, η δαπανώμενη ενέργεια είναι η Q_α και η ωφέλιμη ενέργεια είναι το έργο W που όπως είπαμε για κλειστό κύκλο ισούται με Q . Συνεπώς

$$n = \frac{W}{Q_\alpha} = \frac{Q}{Q_\alpha} = \frac{Q_\alpha - Q_\beta}{Q_\alpha} = 1 - \frac{Q_\beta}{Q_\alpha} \quad (6.33)$$

Εφόσον η a είναι ισόθερμη διεργασία ιδανικού αερίου, ισχύει η (4.10)

$$Q_\alpha = nRT_\alpha \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (6.34)$$

Ομοίως

$$Q_\beta = nRT_\beta \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right) \quad (6.35)$$

(Σημείωση: Στην Εξ. (4.10) στον αριθμητή και παρανομαστή του ορισματος της λογαριθμικής συνάρτησης βρίσκονται αντίστοιχα ο τελικός και ο αρχικός όγκος της διεργασίας. Στην (6.35) η σειρά αυτή έχει αναστραφεί ώστε ο λογάριθμος να αλλάξει πρόσημο. Αυτό έγινε επειδή όπως είπαμε παραπάνω, το Q_β έχει ληφθεί ως θετική ποσότητα αλλιώς ο λογάριθμος θα ήταν αρνητικός αφού $V_4 < V_3$). Ο συντελεστής απόδοσης (6.33) με την βοήθεια των (6.34) και (6.35) γίνεται:

$$n = 1 - \frac{nRT_\beta \ln(V_3/V_4)}{nRT_\alpha \ln(V_2/V_1)} \quad (6.36)$$

Επειδή οι διαδικασίες I και II είναι αδιαβατικές, ισχύει η Εξίσωση (5.24) και επομένως $T_\alpha V_2^{\gamma-1} = T_\beta V_3^{\gamma-1}$ για την I και $T_\alpha V_1^{\gamma-1} = T_\beta V_4^{\gamma-1}$ για την II . Διαιρώντας κατά μέλη αυτές τις δυο σχέσεις παίρνουμε την

$$\frac{T_\alpha V_2^{\gamma-1}}{T_\alpha V_1^{\gamma-1}} = \frac{T_\beta V_3^{\gamma-1}}{T_\beta V_4^{\gamma-1}} \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad (6.37)$$

με την βοήθεια της οποίας η (6.36) γίνεται:

$$n = 1 - \frac{nRT_\beta}{nRT_\alpha} = 1 - \frac{T_\beta}{T_\alpha} \quad (6.38)$$

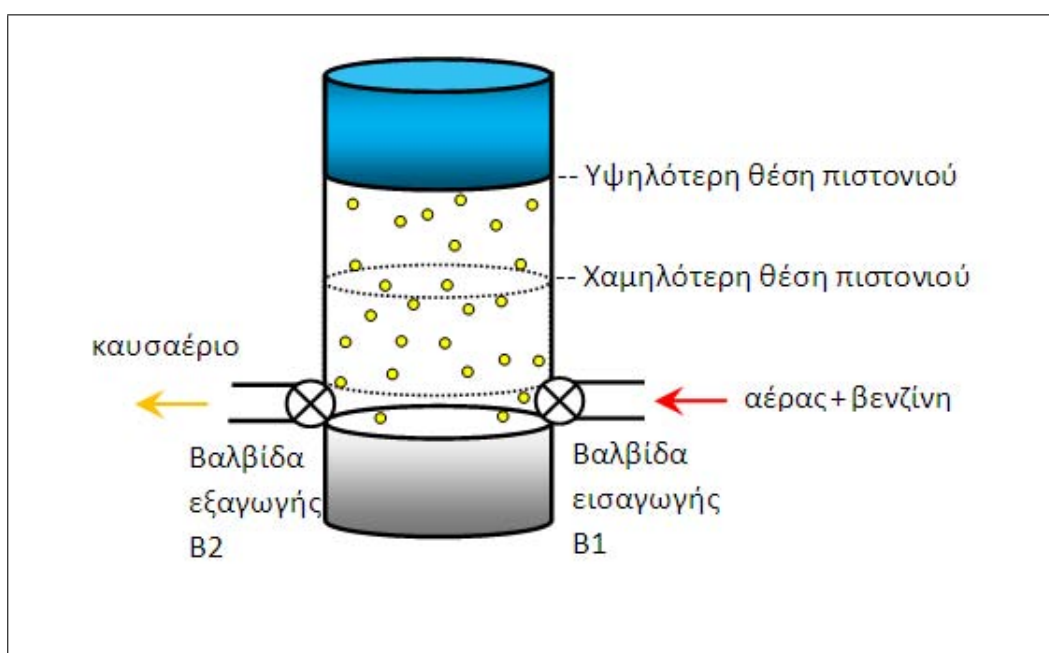
Συγκρίνοντας με τον αρχικό ορισμό του συντελεστή απόδοσης (6.33), βλέπουμε ότι στον κύκλο του Carnot ισχύει

$$\frac{Q_{\beta}}{Q_{\alpha}} = \frac{T_{\beta}}{T_{\alpha}} \quad (6.39)$$

δηλαδή ο λόγος των θερμοτήτων στις δυο ισόθερμες ισούται με τον λόγο των θερμοκρασιών

6.5.2 Ο κύκλος του Otto

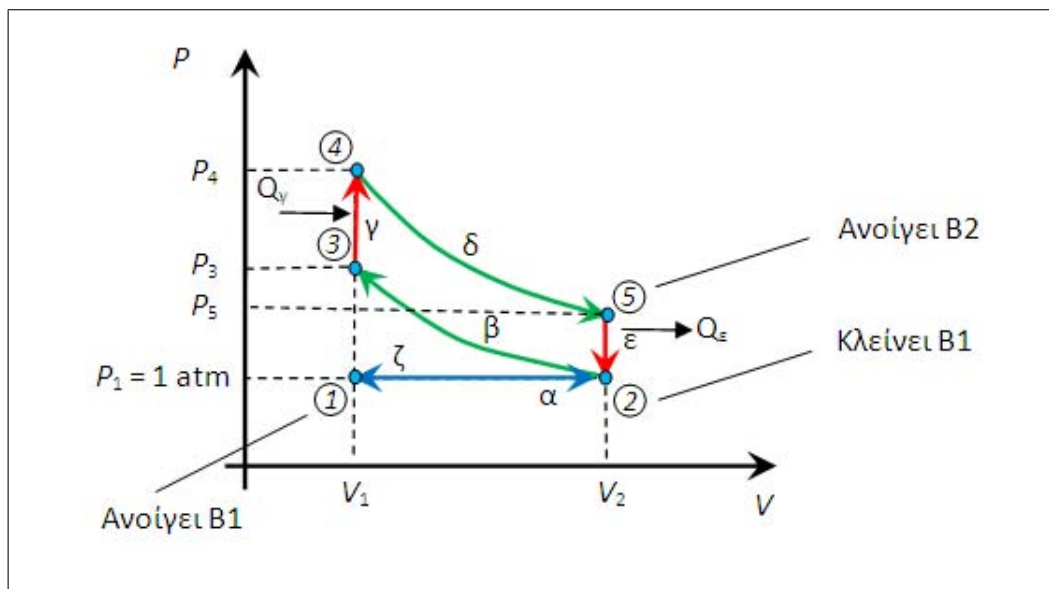
Στο παρακάτω Σχήμα 6.11, φαίνεται σχηματικώς ένα σύστημα κυλίνδρου-εμβόλου το οποίο εκτελεί τον κύκλο του Otto που χρησιμοποιείται στους βενζινοκινητήρες. Στην πράξη οι βαλβίδες είναι στην κορυφή του κυλίνδρου (κεφαλή) και όχι κάτω όπως δείχνεται εδώ (δες εξώφυλλο για μια πιο ρεαλιστική αναπαράσταση).



Σχήμα 6.11: Σχηματική αναπαράσταση του συστήματος κυλίνδρου-εμβόλου που χρησιμοποιείται στον κύκλο του Otto

Στον κύλινδρο εισάγεται μίγμα αέρα-βενζίνης μέσω μιας ανοιγοκλειόμενης βαλβίδας η οποία είναι γνωστή ως "βαλβίδα εισαγωγής" και την οποία θα συμβολίζουμε ως "B1". Τα καυσαέρια μετά την καύση εξέρχονται από μια άλλη ανοιγοκλειόμενη βαλβίδα, την "βαλβίδα εξαγωγής" και την

οποία θα συμβολίζουμε ως "B2". Όπως φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα $P - V$ του Σχήματος 6.12, ο κύκλος του Otto αποτελείται από έξι διεργασίες που συμβολίζονται με τα γράμματα $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$ και ζ και περιγράφονται αναλυτικώς παρακάτω:



Σχήμα 6.12: Ο κύκλος του Otto επάνω στο διάγραμμα $P - V$

Περιγραφή του κύκλου. Αναφερόμενοι στα Σχήματα 6.11 και 6.12 οι διεργασίες είναι οι εξής: α) Εισαγωγή αέρα-βενζίνης. Το πιστόνι βρίσκεται στην χαμηλότερη θέση του (ελάχιστος όγκος) και η B1 ανοίγει. Το πιστόνι μετακινείται προς τα πάνω τραβώντας έτσι προς τα μέσα το μίγμα αέρα-βενζίνης (με ανάλογο τρόπο που μια σύριγγα τραβάει κάποιο υγρό φάρμακο με αναρόφηση). Εφόσον ο κύλινδρος είναι ανοικτός στην ατμόσφαιρα, η διεργασία είναι ισοβαρής με πίεση 1 atm. Μόλις το πιστόνι φτάσει στο υψηλότερο σημείο της διαδρομής του, η B1 κλείνει. β) Συμπίεση: Το πιστόνι αρχίζει την καθοδική πορεία του. Επειδή και οι δυο βαλβίδες είναι κλειστές, το μίγμα συμπιέζεται. Αυτή η διαδικασία θεωρείται προσεγγιστικώς αδιαβατική επειδή είναι πολύ απότομη στο διάγραμμα $P - V$. Το πιστόνι φτάνει στο χαμηλότερο σημείο της διαδρομής του. Ο λόγος $r = V_1/V_2$ ονομάζεται λόγος συμπίεσης και τυπικά φτάνει στο 1:10. γ) Ανάφλεξη. Με τις βαλβίδες ακόμα κλειστές και το πιστόνι στο χαμηλότερο σημείο, το μίγμα αναφλέγεται με την βοήθεια ειδικών εξαρτημάτων που λέγονται σπινθηριστές (τα γνωστά "μπουζί" τα οποία δεν δείχνονται στο σχήμα χάριν λιτότητας). Η ανάφλεξη του μίγματος έχει ως αποτέλεσμα την ακαριαία και ραγδαία αύξηση της πίεσης πριν καλά-καλά το πιστόνι

προλάβει να κινηθεί. Έτσι η διεργασία αυτή μπορεί να θεωρηθεί ως ισοβαρής. δ) Εκτόνωση. Λόγω των υψηλών πιέσεων της καύσης, το πιστόνι ωθείται προς τα πάνω αυξάνοντας τον όγκο του. Αυτή η διαδικασία μπορεί να θεωρηθεί κατά προσέγγιση αδιαβατική επειδή είναι αρκετά απότομη στο διάγραμμα $P - V$. Η διαδικασία αυτή ολοκληρώνεται όταν το πιστόνι φτάσει στο υψηλότερο σημείο. ε) Αποβολή καυσαερίων. Η Β2 ανοίγει σε αυτό το σημείο και συνδέει το εσωτερικό του κυλίνδρου με το εξωτερικό περιβάλλον. Αποτέλεσμα αυτού είναι να πέσει η πίεση στα επίπεδα της ατμοσφαιρικής πίεσης. Η πίεση πέφτει σχεδόν ακαριαία όπως όταν έχουμε οποιαδήποτε διαρροή και έτσι θεωρούμε ότι το πιστόνι δεν προλαβαίνει να κινηθεί και επομένως η διαδικασία είναι ισόχωρη. ζ) Το πιστόνι κινείται από το υψηλότερο στο χαμηλότερο σημείο με την Β2 ανοικτή και συμπιέζει τα καυσαέρια προς τα έξω. Εφόσον ο κύλινδρος είναι ανοικτός στην ατμόσφαιρα, η διεργασία είναι ισοβαρής με ατμοσφαιρική πίεση. Στο τέλος της διεργασίας κλείνει η Β2.

Υπολογισμός της απόδοσης. Εφόσον οι διαδικασίες β και δ είναι αδιαβατικές, ποσά θερμότητας ανταλλάσσονται μόνο στις άλλες τέσσερις διεργασίες. Στις α και ζ ο 1ος νόμος δίνει

$$\Delta U_\alpha = Q_\alpha - P_1(V_2 - V_1) \quad (6.40)$$

$$\Delta U_\zeta = Q_\zeta - P_1(V_1 - V_2) \quad (6.41)$$

όπου έγινε χρήση της (4.7) αφού η πίεση είναι σταθερή. Εφόσον η εσωτερική ενέργεια είναι καταστατική ποσότητα ισχύει $\Delta U_\zeta = -\Delta U_\alpha$ και από τις παραπάνω παίρνουμε $Q_\zeta = -Q_\alpha$. Επομένως αθροιστικά οι α και ζ δεν συνεισφέρουν ποσό θερμότητας αλλά ούτε και έργο. Όσον αφορά λοιπόν στον υπολογισμό της απόδοσης, οι διαδικασίες α και ζ δεν λαμβάνονται υπόψη. Για τις υπόλοιπες τέσσερις διαδικασίες βλέπουμε ότι στις γ και ϵ έχουμε ανταλλαγή θερμότητας αλλά όχι και έργου αφού είναι ισόχωρες, ενώ στις β και δ έχουμε μόνο παραγωγή έργου και όχι ανταλλαγή θερμότητας όπως προαναφέρθηκε.

Εάν τα Q_γ και Q_ϵ είναι τα ποσά θερμότητας που ανταλλάσσονται στις γ και ϵ τότε το ολικό ποσό θερμότητας ανά κύκλο είναι το

$$Q = Q_\gamma + Q_\epsilon \quad (6.42)$$

(σε αντίθεση με τον κύκλο Carnot, εδώ τα ποσά θερμότητας δεν λαμβάνονται ως απόλυτες τιμές αλλά έχουν την αλγεβρική τους τιμή). Αφού αυτές οι διεργασίες είναι ισόχωρες τότε από τον 1ο νόμο έχουμε:

$$\Delta U_\gamma = Q_\gamma - 0 = Q_\gamma \quad (6.43)$$

$$\Delta U_\varepsilon = Q_\varepsilon - 0 = Q_\varepsilon \quad (6.44)$$

Όπως είδαμε από τον ορισμό του c_V στην Εξ. (5.11) θεωρώντας το σταθερό έχουμε $\Delta U_\gamma = nc_V(T_4 - T_3)$ και $\Delta U_\varepsilon = nc_V(T_2 - T_5)$ όπου T_2, T_3, T_4 και T_5 οι αντίστοιχες θερμοκρασίες στα σημεία 2, 3, 4 και 5 του διαγράμματος $P - V$ στο Σχήμα 6.12. Έτσι

$$Q_\gamma = nc_V(T_4 - T_3) \quad (6.45)$$

και ομοίως για το Q_ε . Με την ίδια λογική, εάν τα W_β και W_δ είναι τα έργα που ανταλλάσσονται στις β και δ τότε το ολικό έργο ανά κύκλο είναι

$$W = W_\delta + W_\beta \quad (6.46)$$

Αφού αυτές οι διεργασίες είναι αδιαβατικές, τότε από τον 1ο νόμο έχουμε:

$$\Delta U_\delta = 0 - W_\delta = -W_\delta \quad (6.47)$$

$$\Delta U_\beta = 0 - W_\beta = -W_\beta \quad (6.48)$$

Όπως και παραπάνω, από τον ορισμό του c_V έχουμε $\Delta U_\delta = nc_V(T_5 - T_4)$ και $\Delta U_\beta = nc_V(T_3 - T_2)$ και επομένως

$$W = nc_V(T_2 - T_3) + nc_V(T_4 - T_5) \quad (6.49)$$

Όπως και στον κύκλο του Carnot η απόδοση η ορίζεται ως

$$\eta = \frac{W}{Q_\gamma} \quad (6.50)$$

η οποία με την βοήθεια των (6.45) και (6.49) γίνεται:

$$\eta = \frac{nc_V(T_2 - T_3) + nc_V(T_4 - T_5)}{nc_V(T_4 - T_3)} = \frac{T_2 - T_3 + T_4 - T_5}{T_4 - T_3} = 1 - \frac{T_5 - T_2}{T_4 - T_3} \quad (6.51)$$

Όμως η εξίσωση της αδιαβατικής (5.24) για τις β και δ μας δίνει αντίστοιχα:

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_3 V_1^{\gamma-1} \Rightarrow T_2 = T_3 r^{\gamma-1} \quad (6.52)$$

$$T_5 V_2^{\gamma-1} = T_4 V_1^{\gamma-1} \Rightarrow T_5 = T_4 r^{\gamma-1} \quad (6.53)$$

όπου όπως προαναφέρθηκε, το $r = V_1/V_2$ είναι ο λόγος συμπίεσης και κυμαίνεται συνήθως κοντά στο 1:10 για πραγματικούς βενζινοκινητήρες. Ο συντελεστής απόδοσης (6.51) γίνεται:

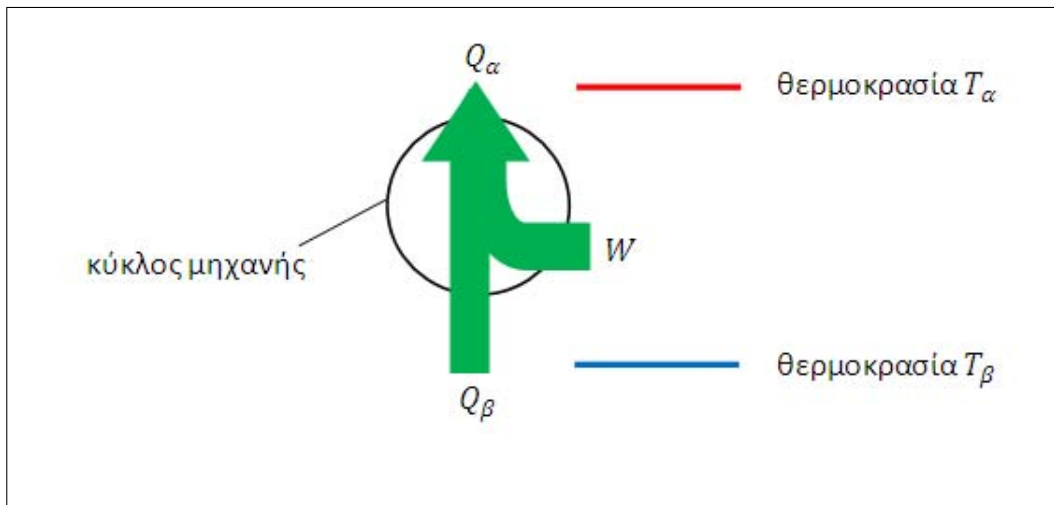
$$\eta = 1 - \frac{T_4 r^{\gamma-1} - T_3 r^{\gamma-1}}{T_4 - T_3} \quad (6.54)$$

Τελικά

$$\eta = 1 - r^{\gamma-1} \quad (6.55)$$

6.6 Αντλίες Θερμότητας

Για την παραγωγή χαμηλών θερμοκρασιών (ψυγεία και κλιματιστικά) χρησιμοποιείται ο κύκλος του Carnot με αντίθετη φορά από ότι δείχνεται στο Σχήμα 6.9. Σχηματικώς η διεργασία φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 6.13 όπου ποσό θερμότητας Q_β αφαιρείται συνεχώς από την κρύα δεξαμενή ώστε να παραμένει κρύα. Στη διαδικασία αυτή πρέπει να δαπανηθεί έργο W αλλιώς θα είχαμε αυθόρμητη μεταφορά θερμότητας από κρύο σε ζεστό σώμα το οποίο παραβιάζει τον 2ο νόμο. Ένα ποσό θερμότητας Q_α πρέπει να αποβληθεί στο ζεστό περιβάλλον. Από την διατήρηση της ενέργειας έχουμε $Q_\alpha = Q_\beta + W$.



Σχήμα 6.13: Ενεργειακός κύκλος σε αντλία θερμότητας (ψυγείο)

Η απόδοση της μηχανής η ορίζεται όπως και παραπάνω ως η ωφέλιμη ενέργεια προς την δαπανώμενη ενέργεια. Εδώ όμως η δαπανώμενη ενέργεια είναι το W ενώ η ωφέλιμη ενέργεια είναι το Q_β . Έτσι

$$n = \frac{Q_\beta}{W} = \frac{Q_\beta}{Q_\alpha - Q_\beta} \quad (6.56)$$

Τώρα οι (6.34) και (6.35) πρέπει να αλλάξουν πρόσημο εάν θέλουμε να τις θεωρούμε ως θετικές ποσότητες. Για να γίνει αυτό πρέπει να αλλάξουν οι αριθμητές με τους παρανομαστές μέσα στους λογάριθμους. Έτσι

$$Q_\alpha = nRT_\alpha \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) \quad (6.57)$$

και

$$Q_\beta = nRT_\beta \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) \quad (6.58)$$

Παίρνοντας τον λόγο των δυο παραπάνω σχέσεων και χρησιμοποιώντας και την (6.37), καταλήγουμε και πάλι στην (6.39) οπότε και η (6.56) γίνεται

$$n = \frac{T_\beta}{T_\alpha - T_\beta} \quad (6.59)$$

Σημείωση: Η σχέση (6.39) ισχύει γενικά στον κύκλο του Carnot. Πολλοί χρησιμοποιούν αυτή τη σχέση για τον ορισμό της θερμομετρικής κλίμακας Kelvin.

Παράδειγμα 6: Για μονοατομικό ιδανικό αέριο υπολογίστε την απόδοση του κύκλου Otto για λόγο συμπίεσης $r = 1/8$.

Λύση: Όπως είδαμε σε ένα παράδειγμα του προηγούμενου κεφαλαίου, για μονοατομικό ιδανικό αέριο έχουμε $c_V = 3R/2$ και επομένως $c_P = c_V + R = 5R/2$ οπότε $\gamma = 5/3$. Ο συντελεστής απόδοσης ισούται με

$$\eta = 1 - \frac{1}{8^{5/3-1}} = 1 - \frac{1}{8^{2/3}} = 1 - \frac{1}{2^2} = 0,75 \quad (6.60)$$

δηλαδή 75%. Στην πράξη οι συντελεστές απόδοσης είναι πολύ χαμηλότεροι λόγω απωλειών και δεν ξεπερνούν το 40%.

Παράδειγμα 7: Για την διαδρομή Πάτρα-Αθήνα ένα αυτοκίνητο με τετρακύλινδρο κινητήρα μέσου κυβισμού χρησιμοποιεί περίπου 18 λίτρα βενζίνης (επί 1,7 ευρώ το λίτρο κατά την σύνταξη του παρόντος συγγραμματος ίσον περίπου με 30 ευρώ) εάν κινείται σύμφωνα με τα όρια ταχύτητας της τροχαίας. Εάν η μέση ταχύτητα του κινητήρα είναι 3000 rpm (στροφές / λεπτό), πόση ποσότητα βενζίνης εγχέεται μέσα σε ένα κύλινδρο ανά κύκλο; Χρησιμοποιήστε για τους υπολογισμούς σας προσεγγιστικές εκτιμήσεις.

Λύση: Η απόσταση Πάτρα-Αθήνα είναι χονδρικά 200 km και μια λογική ταχύτητα σύμφωνα με τα όρια της τροχαίας είναι περίπου 100 km/h

και έτσι η διάρκεια της διαδρομής είναι περίπου 2 ώρες ή $2 \times 60 = 120$ λεπτά. Από την ταχύτητα του κινητήρα βλέπουμε ότι ο κινητήρας έχει εκτελέσει $3000 \times 120 = 360.000$ κύκλους. Διαιρώντας τα 18 λίτρα βενζίνης με τον αριθμό των κύκλων παίρνουμε $18/360.000 = 0,05$ ml ανά κύκλο μηχανής. Αυτή την ποσότητα βενζίνης την μοιράζονται τέσσερις κύλινδροι και άρα εγχέονται μέσα σε ένα κύλινδρο 0,0125 ml βενζίνης ανά κύκλο

Παράδειγμα 8: Στο παραπάνω παράδειγμα να βρεθεί πόσο αυξάνεται η θερμοκρασία του αέρα μέσα στον κύλινδρο κατά την καύση της βενζίνης σε ένα κύκλο. Το ενεργειακό περιεχόμενο της βενζίνης είναι περίπου 35 MJ/lit. Πάρτε κινητήρα 1600 cc.

Λύση: Όπως είδαμε εγχέονται 0,0125 ml βενζίνης και άρα παράγεται ενέργεια ίση με $35000 \text{ J/ml} \times 0,0125 \text{ ml} = 437 \text{ J}$ σε μορφή θερμότητας Q . Όπως είδαμε στον κύκλο του Otto η ανάφλεξη θεωρείται ως ισόχωρη διαδικασία (διεργασία γ στο Σχήμα 6.12) και έτσι από τον 1ο νόμο έχουμε

$$\Delta U = Q - W = Q - 0 = Q = 437\text{J} \quad (6.61)$$

και άρα όλη η παραγόμενη θερμότητα αποθηκεύεται ως εσωτερική ενέργεια του αέρα. Από την Εξ. (5.12) με σταθερό c_V έχουμε $\Delta U = nc_V\Delta T$. Ο αέρας κυρίως αποτελείται από 80% μόρια αζώτου N_2 και 20% οξυγόνου O_2 τα οποία και τα δύο είναι διατομικά και επομένως μπορούμε να πάρουμε $\nu = 5$ βαθμούς ελευθερίας. Από το θεώρημα ισοκατανομής της ενέργειας (5.29) έχουμε

$$c_V = \frac{5R}{2} = \frac{5 \times 8,31}{2} = 20,8 \text{ J/(mole K)} \quad (6.62)$$

Για να βρούμε τον αριθμό των moles n , χρησιμοποιούμε την καταστατική εξίσωση $PV = nRT$ στο σημείο 2 του Σχήματος 6.12 με

1. Πίεση 1 ατμόσφαιρας που σε μονάδες SI είναι $P = 101 \text{ kPa}$
2. Όγκο: Πρόκειται για τετρακύλινδρο 1600 cc κινητήρα άρα 400 cc/κύλινδρο $= 0,4 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ανά κύλινδρο
3. Θερμοκρασία $T = 300 \text{ K}$ περιβάλλοντος αφού ο αέρας εισέρχεται από έξω
4. Σταθερά $R = 8,31 \text{ J/mole-K}$

Έτσι έχουμε $n = (101 \times 0,4) / (8,31 \times 300) = 0,016 \text{ mole}$ (θυμηθείτε $1 \text{ J} = 1 \text{ Pa} \times 1 \text{ m}^3$). Επομένως

$$\Delta T = \frac{\Delta U}{nc_V} = \frac{437 \text{ J}}{0,016 \times 20,8 \text{ J/mole-K}} = 1310\text{K} \quad (6.63)$$

Παράδειγμα 9: Στο παραπάνω παράδειγμα να βρεθεί η μέγιστη θερμοκρασία του αέρα μέσα στον κύλινδρο εάν ο λόγος συμπίεσης είναι 1:10

Λύση: Θεωρήστε την διεργασία β στην Σχήμα 6.12. Στο σημείο 2 έχουμε $T_2 = 300 \text{ K}$ και από τον λόγο συμπίεσης $V_2/V_1 = 10$. Η Εξίσωση (5.24) της αδιαβατικής δίνει

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_3 V_1^{\gamma-1} \Rightarrow T_3 = T_2 \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} \quad (6.64)$$

Όπως είδαμε στο προηγούμενο παράδειγμα

$$c_V = \frac{5R}{2} \Rightarrow c_P = c_V + R = \frac{7R}{2} \Rightarrow \gamma = \frac{c_P}{c_V} = \frac{7}{5} \Rightarrow \gamma - 1 = \frac{2}{5} \quad (6.65)$$

Έτσι

$$T_3 = 300 \times 10^{2/5} = 750\text{K} \quad (6.66)$$

Η μέγιστη θερμοκρασία συμβαίνει στο σημείο 4. Χρησιμοποιώντας το αποτέλεσμα του προηγούμενου παραδείγματος έχουμε

$$T_4 = T_3 + \Delta T = 750 + 1310 = 2060\text{K} \quad (6.67)$$

Κεφάλαιο 7

Κατανομή Ταχυτήτων του Maxwell

Στο μοντέλο του ιδανικού αερίου δεχθήκαμε ότι τα άτομα εν γένει έχουν διαφορετικές ταχύτητες και δουλέψαμε μόνο με μέσες τιμές αλλά πέρα από αυτό δεν αναρωτηθήκαμε ποια είναι η κατανομή αυτών των ταχυτήτων. Για να γίνει πιο κατανοητή η έννοια της κατανομής, θεωρήστε για παράδειγμα τις βαθμολογίες πέντε φοιτητών που έλαβαν 2, 4, 5, 6 και 8 στο μάθημα της Θερμοδυναμικής. Ο μέσος όρος της βαθμολογίας τους είναι $(2 + 4 + 5 + 6 + 8)/5 = 25/5 = 5$. Οι ίδιοι φοιτητές στο μάθημα της Μηχανικής έλαβαν όλοι 5. Και τώρα ο μέσος όρος είναι 5 αλλά η κατανομή είναι πολύ πιο στενή από ότι η προηγούμενη. Η ερώτηση είναι τι γίνεται με τις ταχύτητες των μορίων ενός αερίου; Έχουν όλες λίγο πολύ την ίδια ταχύτητα ή οι ταχύτητες είναι απλωμένες σε ένα ευρύ φάσμα τιμών; Το μόνο που γνωρίζουμε είναι ότι υπάρχει ένα ελάχιστο όριο το 0 και επίσης δεν περιμένουμε να υπάρχουν πολλά μόρια με απείρως μεγάλες ταχύτητες γιατί τότε δεν θα έμενε και πολύ διαθέσιμη ενέργεια για τα άλλα μόρια που θα ήταν σχεδόν ακίνητα. Επιπλέον γνωρίζουμε από την κινητική θεωρία των αερίων ότι η ενεργός τιμή (5.7) της ταχύτητας των μορίων εξαρτάται από την θερμοκρασία και εάν θεωρήσουμε ότι χονδρικά η ενεργός τιμή είναι κάτι σαν το κέντρο βάρους της κατανομής, περιμένουμε η κατανομή να μετακινείται με την θερμοκρασία. Την απάντηση στα παραπάνω ερωτήματα την έδωσε ο Maxwell προτείνοντας την γνωστή **κατανομή Maxwell** για τις ταχύτητες των αερίων (ιδανικών και μη). Αρχικά θα εξεταστούν μερικές βασικές έννοιες της στατιστικής και ακολούθως θα αποδειχθεί η κατανομή του Maxwell.

7.1 Βασικές έννοιες της Στατιστικής - Διακριτές Τιμές

Επανερχόμαστε στο παράδειγμα με τις βαθμολογίες. Για να υπολογίσουμε τον μέσο βαθμό, αθροίζουμε όλους τους βαθμούς και διαιρούμε με τον συνολικό αριθμό των φοιτητών $N = 5$. Σε μεγαλύτερα δείγματα, π.χ. για $N = 200$ φοιτητές, είναι ασύμφορο για μια απλή στατιστική ανάλυση να κρατάμε αρχείο με όλους τους βαθμούς. Σε αυτή την περίπτωση είναι ευκολότερο να πούμε ότι π.χ. 10 φοιτητές έλαβαν τον βαθμό 1, 25 φοιτητές τον βαθμό 2, 50 φοιτητές τον βαθμό 3 ... και 2 φοιτητές τον βαθμό 10. Οι αριθμοί αυτοί $N_1 = 10$, $N_2 = 25$, $N_3 = 50$... και $N_{10} = 2$ ονομάζονται συχνότητες και το άθροισμά τους πρέπει να ισούται με τον αριθμό των φοιτητών N , δηλαδή

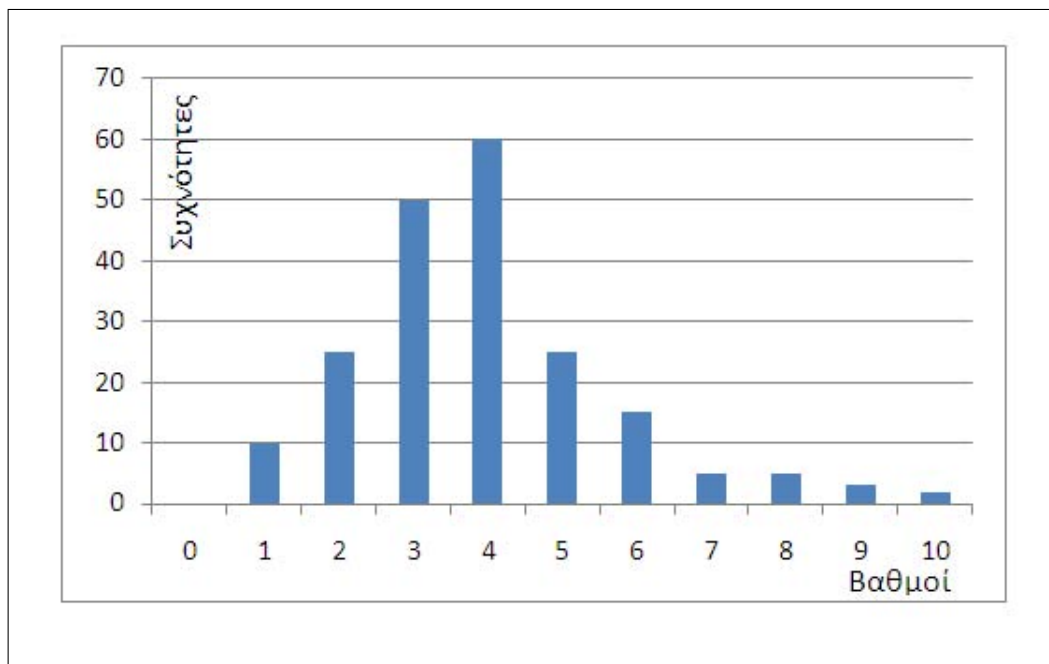
$$\sum_{\beta=0}^{10} N_{\beta} = N \quad (7.1)$$

όπου ο δείκτης β σαρώνει τους δέκα πιθανούς βαθμούς $\beta = 0, 1, 2, \dots, 10$. Όπως και προηγουμένως, για να υπολογίσουμε τον μέσο όρο, πρέπει να αθροίσουμε τους βαθμούς όλων των 200 φοιτητών. Αφού N_1 φοιτητές έλαβαν 1, N_2 φοιτητές έλαβαν 2 κ.ό.κ., το άθροισμα όλων των βαθμών είναι $N_1 + 2N_2 + 3N_3 + \dots + 10N_{10}$ και επομένως ο μέσος όρος των βαθμών είναι

$$\langle \beta \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\beta=0}^{10} \beta N_{\beta} \quad (7.2)$$

Τις συχνότητες μπορούμε να τις αναπαραστήσουμε σε γραφική παράσταση όπως στο Σχήμα 7.1. Από αυτή τη γραφική παράσταση μπορούν να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα όπως α) Οι περισσότεροι φοιτητές είναι κοντά στο 3 με 4, β) Η καμπύλη παρουσιάζει ομαλότητα β) Υπάρχουν λίγοι φοιτητές στα άκρα 0 και 10.

Είναι βολικό να ορίσουμε τις λεγόμενες σχετικές συχνότητες $f_{\beta} = N_{\beta}/N$. Αυτοί οι αριθμοί είναι όπως λέμε "κανονικοποιημένοι" και καταλαβαίνει κανείς άμεσα το ποσοστό του βαθμού που αντιπροσωπεύουν. Π.χ. στο παραπάνω παράδειγμα το $N_3 = 50$ δεν μας λέει και πολλά εάν δεν γνωρίζουμε τον ολικό αριθμό των φοιτητών που είναι 200. Αντιθέτως, από το $f_3 = 50/200 = 0,25$ καταλαβαίνουμε άμεσα ότι το 25% των φοιτητών είχαν βαθμό 3. Φυσικά τα f_{β} είναι αριθμοί μικρότεροι από την μονάδα. Διαιρώντας την (7.1) με N βρίσκουμε ότι το άθροισμα τους ισούται με 1:



Σχήμα 7.1: Συχνότητα βαθμών σε μάθημα Φυσικής

$$\sum_{\beta=0}^{10} f_{\beta} = 1 \quad (7.3)$$

Επίσης η (7.2) γίνεται

$$\langle \beta \rangle = \sum_{\beta=0}^{10} \beta f_{\beta} \quad (7.4)$$

7.2 Βασικές έννοιες της Στατιστικής - Συνεχείς Τιμές

Όταν οι τιμές της υπό εξέταση ποσότητας δεν είναι ακέραιοι αλλά συνεχείς αριθμοί, όπως για παράδειγμα η ταχύτητα v των μορίων του αερίου, τότε δεν έχει νόημα να πούμε ότι π.χ. $N_1 = 10$ άτομα έχουν ταχύτητα $v_1 = 304,781$ m/s γιατί δεν υπάρχει τρόπος να αριθμήσουμε όλες τις τιμές της v . Αυτό γίνεται επειδή αυτή μεταβάλλεται κατά συνεχή τρόπο και έτσι έχουμε άπειρες ενδιάμεσες τιμές όπως για παράδειγμα η $v_2 = 304,7811$, η

$v_3 = 304,7812567$ κ.λ.π. Εκείνο που έχει περισσότερο νόημα είναι να χωρίσουμε το εύρος των τιμών του v σε διαστήματα και να δούμε πόσα μόρια έχουν ταχύτητες μέσα σε κάθε διάστημα. Έστω Δv_1 το εύρος του πρώτου διαστήματος (π.χ. από 0 έως κάποια τιμή v_1), Δv_2 του δεύτερου διαστήματος (π.χ. από v_1 έως και v_2 , όχι αναγκαστικά ίσο με το πρώτο διάστημα) κ.ό.κ. Ο αριθμός ΔN_i των μορίων με ταχύτητες μέσα στο διάστημα Δv_i περιμένουμε να είναι ανάλογος με το Δv_i , (π.χ. εάν κάποιος επιλέξει στενό διάστημα θα συμπεριλάβει λιγότερα μόρια από ότι ένας με μεγαλύτερο διάστημα). Επίσης όπως είναι φυσικό, το ΔN_i θα είναι ανάλογο του ολικού αριθμού N των μορίων. Τέλος το ΔN_i θα είναι ανάλογο ενός αριθμού f_i που θα περιγράφει το είδος της κατανομής. Π.χ. $f_i = 1$ για μια ομοιόμορφη κατανομή ή $f_1 = 1$ και όλα τα άλλα $f_i = 0$ εάν όλες οι ταχύτητες είναι συνωστισμένες μέσα στο πρώτο διάστημα κ.ό.κ. Επομένως

$$\Delta N_i = N f_i \Delta v_i \quad (7.5)$$

Αθροίζοντας τον αριθμό των μορίων σε όλα τα διαστήματα Δv_i θα πρέπει να πάρουμε τον συνολικό αριθμό των μορίων N , δηλαδή

$$\Delta N_1 + \Delta N_2 + \Delta N_3 + \dots = N \quad (7.6)$$

$$N f_1 \Delta v_1 + N f_2 \Delta v_2 + N f_3 \Delta v_3 + \dots = N \quad (7.7)$$

ή

$$\sum_i f_i \Delta v_i = 1 \quad (7.8)$$

Αυτή η έκφραση είναι σε πλήρη αναλογία με την (7.3) στις διακριτές τιμές παραπάνω, αφού εάν το v ήταν ακέραιος θα είχαμε $\Delta v_i = 1$. Στο όριο που το $\Delta v_i \rightarrow 0$, το παραπάνω άθροισμα γίνεται ολοκλήρωμα και έχουμε

$$\int f(v) dv = 1 \quad (7.9)$$

όπου η ολοκλήρωση γίνεται σε όλο το εύρος των τιμών του v (π.χ. για ταχύτητες από 0 έως ∞). Το γινόμενο $f(v)dv$ παίζει τον ρόλο της σχετικής συχνότητας στο διάστημα dv και το $f(v)$ ονομάζεται “**συνάρτηση κατανομής**”. Σε αναλογία με την (7.4), η μέση τιμή του v πρέπει να δίνεται από το ολοκλήρωμα

$$\langle v \rangle = \int v f(v) dv \quad (7.10)$$

Αυτό βέβαια ισχύει για την μέση τιμή οποιαδήποτε συνάρτησης του v όπως για παράδειγμα της v^2 δηλαδή

$$\langle v^2 \rangle = \int v^2 f(v) dv \quad (7.11)$$

Παρακάτω θα δούμε πως ο Maxwell υπολόγισε την συνάρτηση κατανομής $f(v)$ για τα ιδανικά αέρια.

7.3 Κατανομή του Maxwell

Ο Maxwell ανέλυσε την ταχύτητα v του κάθε μορίου στις τρεις συνιστώσες της v_x, v_y, v_z . Γενικεύοντας τα παραπάνω στις τρεις διαστάσεις, μπορούμε να πούμε ότι υπάρχουν τρεις συναρτήσεις, οι $f_x(v_x), f_y(v_y)$ και $f_z(v_z)$, τέτοιες ώστε το $f_x(v_x)dv_x$ να δίνει την σχετική συχνότητα να υπάρχουν μόρια με ταχύτητες στο διάστημα v_x και $v_x + dv_x$ και ομοίως για τις άλλες συνιστώσες. Έτσι μέσα στο τρισδιάστατο διάστημα $dv_x dv_y dv_z$ θα υπάρχει αριθμός μορίων dN που σε αναλογία με την Εξ. (7.5) δίνεται από την

$$dN = N f_x(v_x) dv_x f_y(v_y) dv_y f_z(v_z) dv_z \quad (7.12)$$

Ο Maxwell υπέθεσε πολύ σωστά ότι το αέριο είναι ισοτροπικό σε κάθε διεύθυνση και επομένως η ίδια συνάρτηση f πρέπει να περιγράφει την κατανομή των ταχυτήτων ως προς x , ως προς y και ως προς z . Αυτό είναι λογικό αφού γνωρίζουμε ότι οι φυσικές ιδιότητες ενός αερίου όπως η πυκνότητα ή η πίεση είναι οι ίδιες σε όλο το αέριο, ανεξαρτήτου κατεύθυνσης. Έτσι η Εξ. (7.12) γράφεται

$$dN = N f(v_x) dv_x f(v_y) dv_y f(v_z) dv_z \quad (7.13)$$

με την ίδια συνάρτηση f και στις τρεις συνιστώσες. Από την άλλη μεριά, αφού τα αέρια είναι ισοτροπικά, θα μπορούσε κάποιος να ασχοληθεί μόνο με το μέτρο της ταχύτητας $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ και να κατασκευάσει μια νέα συνάρτηση $F(v)$ τέτοια ώστε το γινόμενο $F(v)dv_x dv_y dv_z$ να ισούται με την σχετική συχνότητα να υπάρχουν μόρια με ταχύτητα v και συνιστώσες v_x, v_y και v_z μέσα στο τρισδιάστατο διάστημα $dv_x dv_y dv_z$. Σύμφωνα με αυτό τον ορισμό, ο αριθμός των μορίων μέσα σε αυτό το διάστημα θα ισούται με

$$dN = N F(v) dv_x dv_y dv_z \quad (7.14)$$

Η σύγκριση των (7.13) και (7.14) οδηγεί στην:

$$F(v) = f(v_x) f(v_y) f(v_z) \quad (7.15)$$

Επειδή είναι δύσκολο να δουλεύουμε με ρίζες όπως αυτή που υπάρχει στον ορισμό της v , ορίζουμε νέες συναρτήσεις των τετραγώνων των ταχυτήτων έτσι ώστε $F(v) = G(v^2)$, $f(v_x) = g(v_x^2)$ και ομοίως και για τις άλλες δυο συνιστώσες. Όταν όμως χρησιμοποιούμε ρίζες, χρειάζεται κάποια προσοχή με τα πρόσημα. Π.χ. στο $\sqrt{4} = \pm 2$ ποιο πρόσημο κρατάμε; Ευτυχώς εδώ δεν χρειάζεται να ανησυχούμε για αυτό γιατί περιμένουμε από συμμετρία να έχουμε την ίδια συνεισφορά από την v_x και την $-v_x$ οπότε η $f(v_x)$ δεν πρέπει να εξαρτάται από το πρόσημο της v_x αλλά μόνο από την απόλυτη τιμή της. Ομοίως στην $F(v)$ η v παίρνει μόνο θετικές τιμές αφού είναι μέτρο. Από την Εξ. (7.15) παίρνουμε

$$G(v^2) = G(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = g(v_x^2)g(v_y^2)g(v_z^2) \quad (7.16)$$

Βλέπουμε δηλαδή ότι πολλαπλασιάζοντας τρεις ίδιες συναρτήσεις αλλά με διαφορετικά ορίσματα, καταλήγουμε σε μια νέα συνάρτηση με όρισμα το άθροισμα των ορισμάτων των τριών αρχικών συναρτήσεων. Αυτή την ιδιότητα όμως την κατέχει η εκθετική συνάρτηση αφού όπως είναι γνωστό $e^\alpha e^\beta e^\gamma = e^{\alpha+\beta+\gamma}$. Έτσι περιμένουμε ότι

$$g(v_x^2) = Ae^{-Bv_x^2} \quad (7.17)$$

και ομοίως για τις άλλες δυο συνιστώσες, όπου οι σταθερές A και B πρέπει να προσδιορισθούν. Ο λόγος που πήραμε μείον στο εκθετικό είναι γιατί αλλιώς η g θα έτεινε στο άπειρο για άπειρες ταχύτητες. Έτσι από την (7.16) παίρνουμε

$$G(v^2) = A^3 e^{-Bv^2} \quad (7.18)$$

και η (7.14) δίνει

$$dN = NA^3 e^{-Bv_x^2} dv_x e^{-Bv_y^2} dv_y e^{-Bv_z^2} dv_z \quad (7.19)$$

Ολοκληρώνοντας έχουμε

$$N = \int dN = NA^3 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-Bv_x^2} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-Bv_y^2} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-Bv_z^2} dv_z \Rightarrow 1 = A^3 \left(\frac{\pi}{B}\right)^{3/2} \quad (7.20)$$

όπου χρησιμοποιήθηκε το ολοκλήρωμα

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-a\xi^2} d\xi = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (7.21)$$

Έτσι:

$$A = \left(\frac{B}{\pi}\right)^{1/2} \quad (7.22)$$

Αυτή είναι μια σχέση μεταξύ των δυο σταθερών A και B . Βεβαίως χρειαζόμαστε ακόμα μια σχέση για να τις προσδιορίσουμε. Αυτή η σχέση είναι η μέση τιμή του τετραγώνου της ταχύτητας (5.7) που βρήκαμε στο κεφάλαιο "κινητική θεωρία των αερίων".

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3N_A kT}{M} = \frac{3kT}{m} \quad (7.23)$$

όπου m είναι η μάζα του ενός μορίου και M το αντίστοιχο μοριακό βάρος. Για απλότητα μπορούμε να δουλέψουμε στη μια διάσταση αφού όπως είδαμε $\langle v_x^2 \rangle = \langle v^2 \rangle / 3$. Η Εξ. (7.11) στη μια διάσταση δίνει

$$\langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 f(v_x) dv_x \Rightarrow \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 g(v_x^2) dv_x \quad (7.24)$$

Θυμηθείτε ότι το $f(v_x) dv_x$ είναι η σχετική συχνότητα να έχουμε ταχύτητες μέσα στο διάστημα dv_x . Από τις (7.17), (7.21) και (7.23) έχουμε

$$\frac{kT}{m} = A \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 e^{-Bv_x^2} dv_x \quad (7.25)$$

$$\frac{kT}{m} = -A \frac{\partial}{\partial B} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-Bv_x^2} dv_x \quad (7.26)$$

$$\frac{kT}{m} = -A \sqrt{\pi} \frac{\partial}{\partial B} B^{-1/2} = \frac{A \sqrt{\pi}}{2B^{3/2}} \quad (7.27)$$

(ο αναγνώστης που δεν είναι εξοικειωμένος με την έννοια της μερικής παραγωγίσης που χρησιμοποιήσαμε παραπάνω για τον υπολογισμό του ολοκληρώματος, μπορεί να αγνοήσει τον υπολογισμό και να καταφύγει σε πίνακες γνωστών ορισμένων ολοκληρωμάτων). Από την (7.22) όμως έχουμε

$$\frac{kT}{m} = \frac{\sqrt{\pi}}{2B^{3/2}} \left(\frac{B}{\pi}\right)^{1/2} = \frac{1}{2B} \quad (7.28)$$

Δηλαδή

$$B = \frac{m}{2kT} \quad (7.29)$$

και η (7.22) γίνεται

$$A = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \quad (7.30)$$

Έτσι οι σταθερές A και B προσδιορίστηκαν. Η (7.18) γίνεται

$$G(v^2) = F(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}v^2} \quad (7.31)$$

η οποία όταν αντικατασταθεί στην (7.14) παίρνουμε

$$dN = N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}v^2} dv_x dv_y dv_z \quad (7.32)$$

Στις σφαιρικές συντεταγμένες η ταχύτητα περιγράφεται από τρεις αριθμούς (δες Παράρτημα Β) οι οποίοι είναι το μέτρο της v και οι δυο γωνίες θ και φ που σχηματίζει με τους άξονες των συντεταγμένων. Σε αυτές τις συντεταγμένες το στοιχείο όγκου $dv_x dv_y dv_z$ ισούται με $v^2 \sin\theta dv d\theta d\varphi$. Επειδή όμως η $F(v)$ δεν εξαρτάται από τις γωνίες, η ολοκλήρωση $\int \sin\theta d\theta d\varphi$ ως προς τις γωνίες δίνει 4π . Έτσι η (7.32) γίνεται

$$dN = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}v^2} v^2 dv \quad (7.33)$$

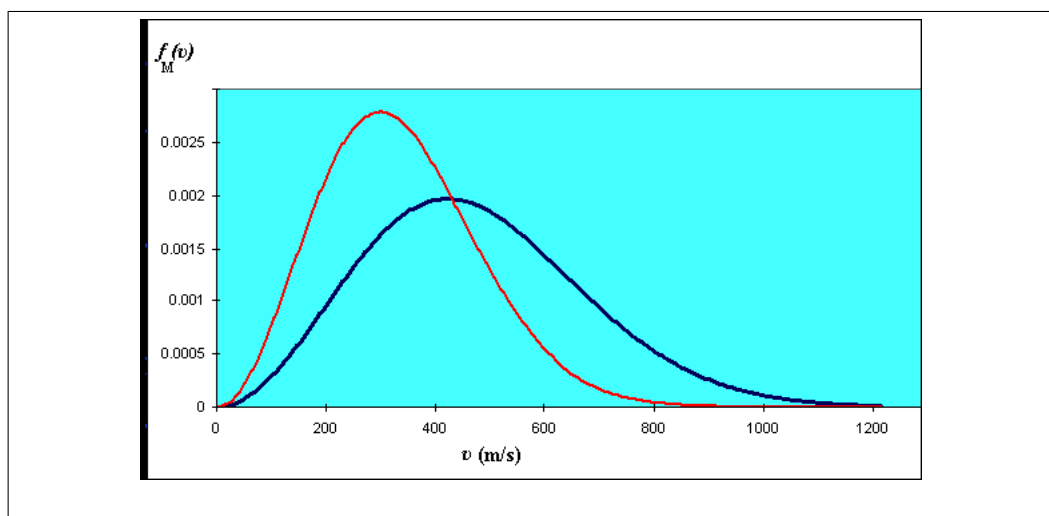
Ορίζουμε την συνάρτηση κατανομής ταχυτήτων Maxwell ως

$$f_M(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}v^2} v^2 \quad (7.34)$$

Η $f_M(v)$ παίζει τον ρόλο που παίζει π.χ. η $f(v_x)$ στην μια διάσταση, δηλαδή το $f_M(v)$ είναι η σχετική συχνότητα να έχουν τα μόρια μέτρο ταχύτητας μέσα στο διάστημα από v έως $v + dv$. Έτσι η μέση τιμή μιας οποιαδήποτε τυχαίας συνάρτησης $A(v)$ του v μπορεί να υπολογισθεί από την

$$\langle A(v) \rangle = \int_0^\infty A(v) f_M(v) dv \quad (7.35)$$

σε αναλογία με τις (7.10) και (7.11). Αφήνεται στον χρήστη να αποδείξει ότι $\int f_M(v) dv = 1$ σε αναλογία με την (7.9) και επίσης να παραχθεί η (7.23) χρησιμοποιώντας την (7.34). Η γραφική παράσταση της $f_M(v)$ έχει την μορφή που φαίνεται στο Σχήμα 7.2 με χαρακτηριστικό μέγιστο και με μηδενική τιμή στα όρια 0 και ∞ . Οι δυο καμπύλες που εμφανίζονται στο σχήμα, αντιστοιχούν σε δυο διαφορετικές θερμοκρασίες. Όπως προαναφέρθηκε, η καμπύλη κινείται προς τα δεξιά με την αύξηση της θερμοκρασίας T επειδή το $\langle v^2 \rangle$ είναι ανάλογο του T . Λόγω του $\int f_M(v) dv = 1$, το ολικό εμβαδό κάτω από την καμπύλη είναι σταθερό και ίσο με 1. Έτσι όσο αυξάνονται οι θερμοκρασίες, η καμπύλη χαμηλώνει και απλώνει. Δηλαδή σε χαμηλές θερμοκρασίες η καμπύλη είναι στενότερη που σημαίνει ότι οι ταχύτητες είναι σχετικώς κοντά μεταξύ τους. Αντίθετα, στις υψηλές θερμοκρασίες υπάρχει ένα μεγάλο φάσμα ταχυτήτων με ίση σχεδόν εκπροσώπηση.



Σχήμα 7.2: Η κατανομή ταχυτήτων Maxwell για δυο διαφορετικές θερμοκρασίες. Η κόκκινη καμπύλη αντιστοιχεί στη χαμηλή θερμοκρασία ενώ η γαλάζια στην υψηλή

7.4 Μέση Ταχύτητα Μορίων Αερίου

Στην κινητική θεωρία των αερίων υπολογίσαμε την ενεργό ταχύτητα δηλαδή το $v_{\text{RMS}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$. Ποια είναι η αντίστοιχη μέση ταχύτητα $\langle v \rangle$ που προβλέπει η κατανομή $f_M(v)$ και πόσο κοντά είναι στην ενεργό τιμή; Σύμφωνα με την (7.10) και την (7.34) έχουμε

$$\langle v \rangle = \int v f_M(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty e^{-\frac{m}{2kT} v^2} v^3 dv \quad (7.36)$$

ή

$$\langle v \rangle = 4\pi \left(\frac{2kT}{\pi^3 m} \right)^{1/2} \int_0^\infty e^{-\xi^2} \xi^3 d\xi \quad (7.37)$$

όπου

$$\xi^2 = \frac{m}{2kT} v^2 \quad (7.38)$$

Όμως

$$\int_0^\infty e^{-\xi^2} \xi^3 d\xi = \frac{1}{2} \int_0^\infty e^{-\xi^2} \xi^2 d\xi^2 = \frac{1}{2} \int_0^\infty e^{-\omega} \omega d\omega = \frac{-1}{2} \int_0^\infty \omega de^{-\omega} \quad (7.39)$$

όπου

$$\omega = \xi^2 \quad (7.40)$$

Με ολοκλήρωση κατά παράγοντες το ολοκλήρωμα (7.39) γίνεται

$$[\omega e^{-\omega}]_0^\infty + \frac{1}{2} \int_0^\infty e^{-\omega} d\omega = \frac{1}{2} \int_0^\infty e^{-\omega} d\omega = \frac{-1}{2} [e^{-\omega}]_0^\infty = \frac{1}{2} \quad (7.41)$$

Επομένως η (7.37) γίνεται

$$\langle v \rangle = 2\pi \left(\frac{2kT}{\pi^3 m} \right)^{1/2} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8N_A kT}{\pi M}} \approx \sqrt{\frac{2,5N_A kT}{M}} \quad (7.42)$$

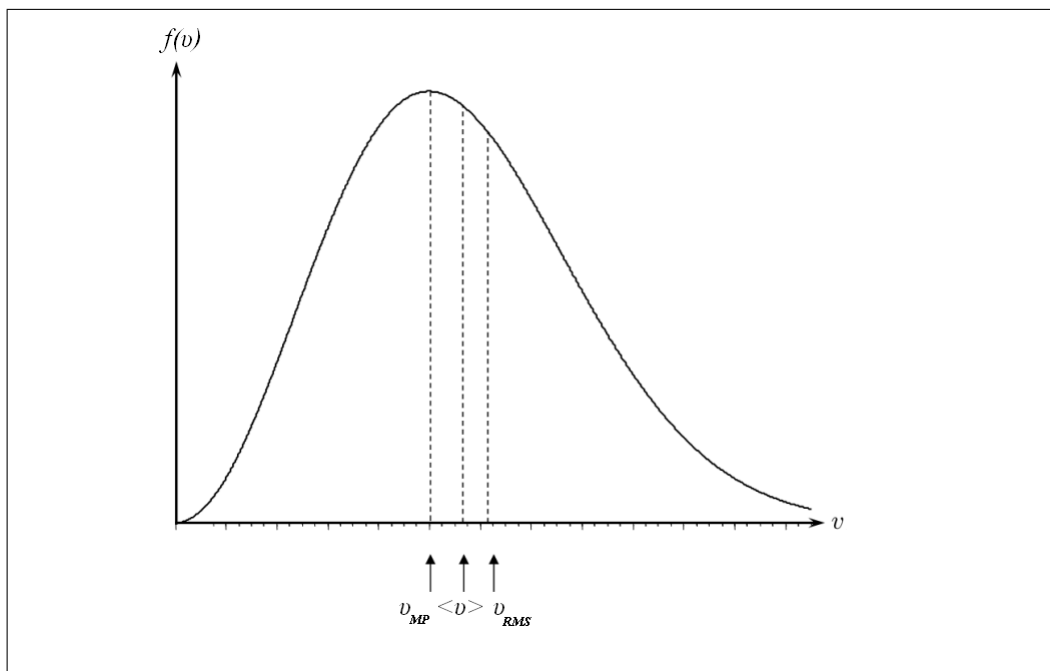
όπου χρησιμοποιήθηκε η σχέση $M = mN_A$ από το Παράρτημα Α. Συγκρίνοντας με την ενεργό τιμή (5.7)

$$v_{\text{RMS}} = \sqrt{\frac{3N_A kT}{M}} \quad (7.43)$$

βλέπουμε ότι οι δυο τιμές είναι αρκετά κοντά. Αφήνεται στον χρήστη να αποδείξει ότι η πιο πιθανή ταχύτητα στο μέγιστο της κατανομής είναι η

$$v_{\text{MP}} = \sqrt{\frac{2N_A kT}{M}} \quad (7.44)$$

και είναι επίσης κοντά στην μέση τιμή. Για τις τρεις τιμές ισχύει $v_{\text{MP}} < \langle v \rangle < v_{\text{RMS}}$ και σχηματικώς οι θέσεις τους φαίνονται στο παρακάτω Σχήμα 7.3:



Σχήμα 7.3: Η κατανομή ταχυτήτων Maxwell όπου γίνεται σύγκριση της ενεργής και της μέσης ταχύτητας με την πιο πιθανή ταχύτητα

Παράρτημα Α □




Ορισμός Γραμμομορίου

Το **γραμμομόριο** ή **mole** όπως είναι διεθνώς γνωστό είναι μια πολύ χρήσιμη έννοια στην Χημεία αλλά και σε άλλους επιστημονικούς κλάδους όπου χρησιμοποιούνται μεγάλοι αριθμοί μορίων. Το γραμμομόριο μετράει ποσότητες όπως η μάζα αλλά έχει κάποιες ξεχωριστές ιδιότητες όπως θα δούμε παρακάτω. Το γραμμομόριο είναι κάτι σαν την "ντουζίνα" που λέγανε οι παλιοί που περιείχε πάντοτε 12 ίδια αντικείμενα, μόνο που το γραμμομόριο περιέχει πολύ περισσότερα.

Ως γνωστόν τα άτομα αποτελούνται από τα ηλεκτρόνια και τους πυρήνες τους. Επειδή οι πυρήνες είναι τουλάχιστον 2000 φορές βαρύτεροι από τα ηλεκτρόνια, τα ηλεκτρόνια θα αγνοούνται από εδώ και πέρα στους υπολογισμούς του βάρους των ατόμων. Οι πυρήνες αποτελούνται από τα φορτισμένα πρωτόνια και τα ουδέτερα νετρόνια τα οποία έχουν σχεδόν ίσες μάζες μεταξύ τους. Και τα δυο αυτά είδη σωματιδίων ονομάζονται νουκλεόνια. Επομένως το βάρος ενός πυρήνα και κατ' επέκταση και του αντίστοιχου ατόμου που απαρτίζουν, είναι απευθείας ανάλογο με τον αριθμό των νουκλεονίων ο οποίος είναι γνωστός και ως "**μαζικός αριθμός**" και είναι (κατά μεγάλη προσέγγιση) ίσος με το **ατομικό βάρος** A_B . Θεωρήστε για παράδειγμα τον πυρήνα των ατόμων Υδρογόνου, Ηλίου και Λιθίου τα οποία έχουν αντίστοιχα 1, 4 και 6 νουκλεόνια στους πυρήνες τους, όπως φαίνεται σχηματικώς και στον παρακάτω πίνακα.

Είναι λογικό να ισχυριστούμε ότι εάν πάρουμε ίση ποσότητα π.χ. $N = 100$ άτομα από το κάθε είδος και τα ζυγίσουμε, θα πάρουμε αναλογία βαρών $H : He : Li = 1 : 4 : 6$. Έστω τώρα ότι ρίχνουμε σε τρεις παρόμοιες ζυγαριές τον ίδιο αριθμό ατόμων H, He και Li ώστε να διατηρείται η παραπάνω αναλογία μέχρι να δούμε τις ενδείξεις 1, 4 και 6 g αντίστοιχα. Ο αριθμός αυτός τυγχάνει να είναι ίσος με

$$N_A = 6,023 \times 10^{23} \quad (A \square .1)$$

| Στοιχείο | Υδρογόνο | Ήλιο | Λίθιο |
|----------|---|---|--|
| | H | He | Li |
| M | 1 | 4 | 6 |
| Πυρήνας |  |  |  |

Σχήμα Α□.1: Σύγκριση πυρήνων Υδρογόνου, Ήλιου και Λιθίου

και ονομάζεται "**αριθμός Avogadro**". Οι αντίστοιχες ποσότητες των στοιχείων μέσα στην κάθε ζυγαριά λέγονται 1 γραμμομόριο. Δηλαδή ένα 1 γραμμομόριο Li ισούται με 6 γραμμάρια, 1 γραμμομόριο He ισούται με 4 γραμμάρια κ.ό.κ. Δηλαδή *εξ' ορισμού* το **γραμμομόριο** ενός στοιχείου είναι ποσότητα του στοιχείου τόσο ώστε να ζυγίζει σε γραμμάρια ακριβώς όσο το ατομικό βάρος AB του στοιχείου και περιέχει ακριβώς N_A άτομα του στοιχείου.

Εάν έχουμε μια τυχαία ποσότητα ενός στοιχείου π.χ. $M = 36$ g άνθρακα, τότε διαιρούμε με το ατομικό βάρος $AB = 12$ αυτού και παίρνουμε $n = 3$ γραμμομόρια (ή moles). Δηλαδή ο αριθμός των γραμμομορίων ισούται με

$$n = \frac{M}{AB} \quad (\text{A}\square.2)$$

όπου M η υπό εξέταση μάζα και AB το ατομικό βάρος. Με την ίδια λογική εάν έχουμε N άτομα μιας ουσίας τότε ο αριθμός των γραμμομορίων ισούται με

$$n = \frac{N}{N_A} \quad (\text{A}\square.3)$$

Η έννοια του γραμμομορίου γενικεύεται και στα μόρια. Για παράδειγμα το Υδρογόνο δεν εμφανίζεται μόνο του αλλά συνήθως ως μόριο H_2 με μοριακό βάρος $MB = 2$. Τότε το γραμμομόριο του μορίου του Υδρογόνου ζυγίζει 2 γραμμάρια ενώ αυτό του μορίου του νερού ζυγίζει 18 γραμμάρια αφού έχει χημική σύνθεση H_2O . Η (A□.2) στην περίπτωση των μορίων γενικεύεται σε

$$n = \frac{M}{MB}. \quad (\text{A}\square.4)$$

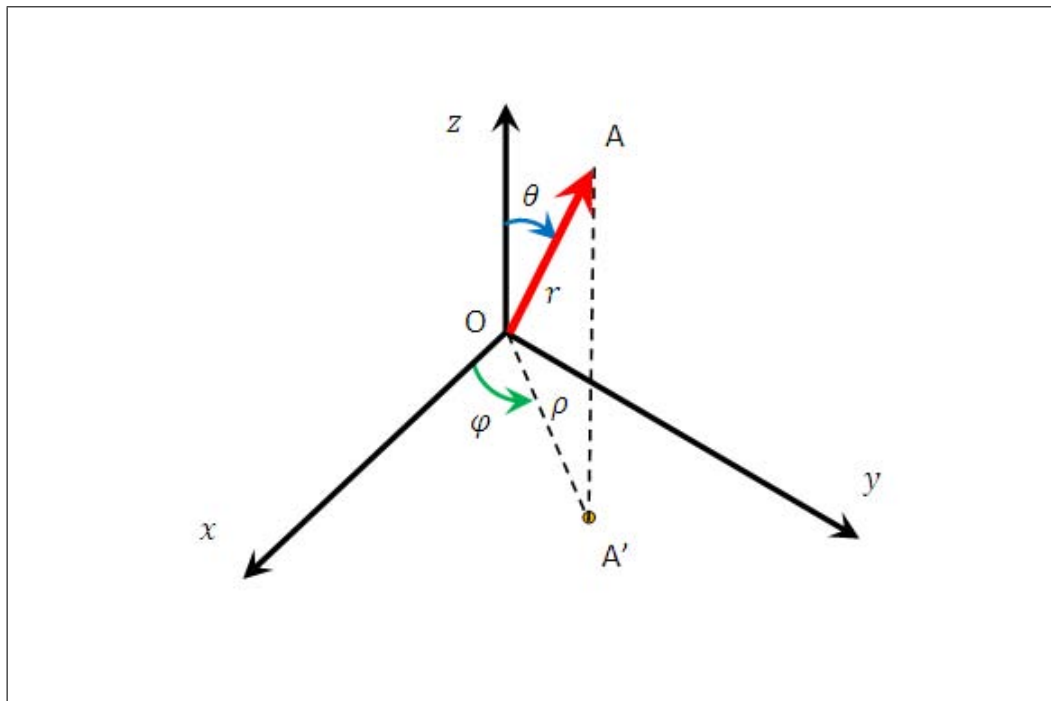
Έτσι 4 g Υδρογόνου περιέχει 2 mole μορίων H_2 ή 4 mole ατόμων H, εξαρτάται πως θεωρούμε το πρόβλημα. Τέλος εάν η μάζα του κάθε μορίου είναι m (της τάξης του 10^{-24} g), τότε εάν την πολλαπλασιάσουμε με τον αριθμό Avogadro που είναι ο αριθμός των μορίων που περιέχει το ένα γραμμομόριο, θα πάρουμε μάζα ίση με το μοριακό βάρος

$$MB = N_A m \quad (A \square .5)$$

Παράρτημα Β □

Σφαιρικές Συντεταγμένες

Ένα σημείο στο χώρο όπως το A στο παρακάτω Σχήμα Β□.1, μπορεί να προσδιορισθεί πλήρως εάν δοθούν οι τρεις συντεταγμένες του x , y και z . Εναλλακτικά μπορούμε να το προσδιορίσουμε και με μια άλλη τριάδα αριθμών, τα r , θ και φ . Το r είναι η απόσταση OA του σημείου A από το την αρχή των συντεταγμένων. Το θ είναι η γωνία που σχηματίζει το OA με τον άξονα z . Και τέλος το φ είναι η γωνία που σχηματίζει η προβολή OA' του OA στο επίπεδο $x - y$ με τον άξονα x .



Σχήμα Β□.1: Ορισμός σφαιρικών συντεταγμένων

Εάν γνωρίζουμε την μια τριάδα μπορούμε να βρούμε την άλλη τριάδα από τις

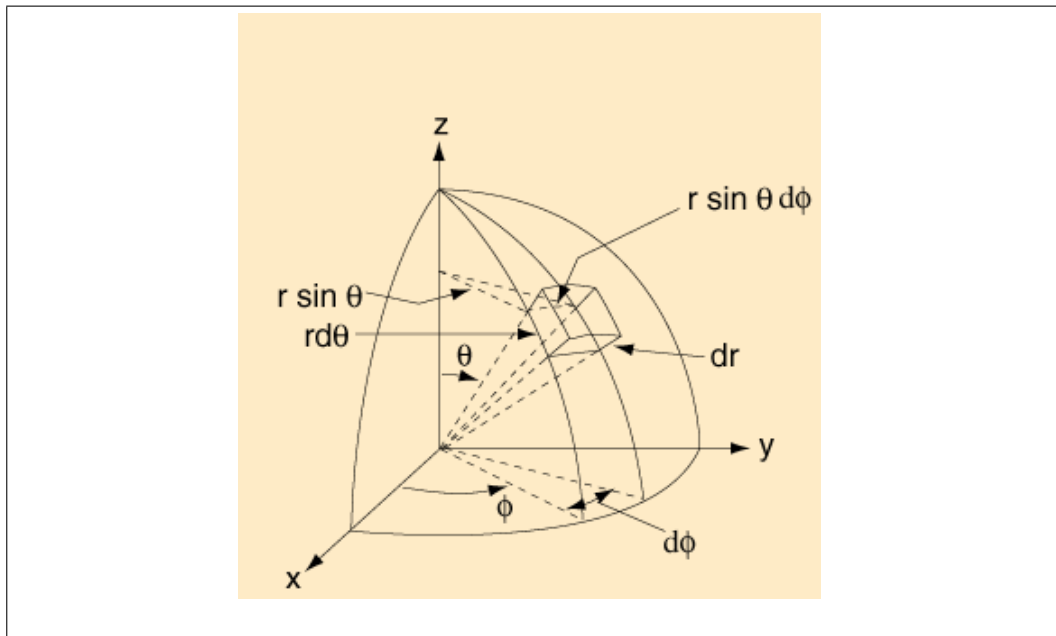
$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad (\text{B}\square.1)$$

$$\tan\theta = \frac{z}{r} \quad (\text{B}\square.2)$$

$$\tan\varphi = \frac{y}{x} \quad (\text{B}\square.3)$$

Επίσης η προβολή OA' του OA στο επίπεδο $x - y$ (Σχήμα Β□.1) έχει μήκος $\rho = r \sin\theta$. Όσον αφορά τις γωνίες, για να σαρώσουμε όλο τον χώρο, αρκεί να μεταβάλλουμε την φ από 0 έως 2π και την θ από 0 έως π (και όχι έως 2π).

Όπως φαίνεται και στο παρακάτω Σχήμα Β□.2, εάν μεταβληθεί η γωνία θ κατά ένα απειροστό ποσό $d\theta$ τότε το OA διαγράφει τόξο με μήκος $r d\theta$ (από απλή γεωμετρία γνωρίζουμε ότι το μήκος τόξου = γωνία του τόξου \times ακτίνα του κύκλου). Ομοίως εάν μεταβληθεί η γωνία φ κατά $d\varphi$ τότε το OA' διαγράφει τόξο με μήκος $\rho d\varphi = r \sin\theta d\varphi$. Επίσης το r μπορεί να μεταβληθεί κατά dr . Αυτές οι τρεις στοιχειώδεις μετατοπίσεις είναι κάθετες μεταξύ τους και οπότε σχηματίζουν ένα στοιχειώδες ορθογώνιο παραλληλεπίπεδο με όγκο



Σχήμα Β□.2: Στοιχειώδης όγκος στις σφαιρικές συντεταγμένες

$$dV = dr(rd\theta)(r\sin\theta d\varphi) = r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi \quad (\text{B}\square.4)$$

Σε εφαρμογές όπου απαιτείται ολοκλήρωση, τα όρια της ολοκλήρωσης για το r είναι από το 0 έως το ∞ ενώ για τη γωνία φ είναι από το 0 έως 2π . Θα φανταζόταν κάποιος ότι και τα όρια του θ θα πρέπει να είναι από 0 έως 2π αλλά στην πραγματικότητα είναι από 0 έως π γιατί αλλιώς σαρώνουμε την σφαιρική επιφάνεια (σε συνδυασμό με την ολοκλήρωση ως προς φ) δυο φορές. Σε πολλούς υπολογισμούς απαιτείται ολοκλήρωση ως προς τον όγκο αλλά δεν υπάρχει εξάρτηση από τις γωνίες και έτσι η ολοκλήρωση ως προς αυτές ξεχωρίζεται στο ακόλουθο ολοκλήρωμα:

$$\int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} \sin\theta d\theta d\varphi = 4\pi \quad (\text{B}\square.5)$$