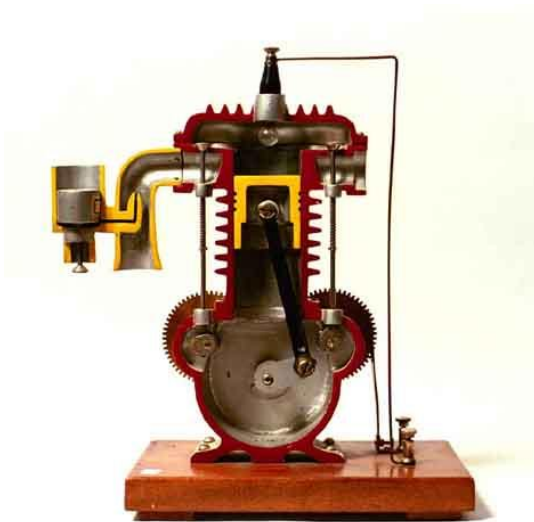
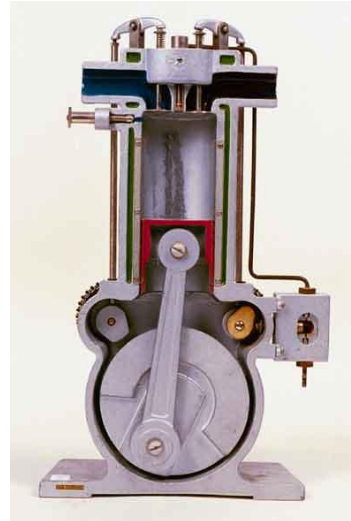


Διευκρίνιση των εννοιών

της

Θερμοδυναμικής



Θερμότητα

Το κεφάλαιο της θερμότητας ήταν παραδοσιακά (18^{ος} αιώνας) αντικείμενο των χημικών και περιελάμβανε μια σειρά από φαινόμενα όπως η τήξη και η πήξη, η διαστολή, η υγροποίηση, η εξάτμιση και η διάδοση της θερμότητας, που συνδέονται μεταξύ τους φαινομενολογικά και μόνον, ενώ υπήρχε σύγχυση μεταξύ των εννοιών της θερμοκρασίας και της θερμότητας.

Θερμοδυναμική

Μόνον στα μέσα του 19^{ου}, όταν έγινε κατανοητό ότι η θερμότητα είναι μια άλλη μορφή ενέργειας, που συνδέεται με τις άλλες μορφές και όχι κάποιο ρευστό υλικό, εντάχθηκε στο ενιαίο οικοδόμημα της φυσικής και άρχισε να αναπτύσσεται σαν νέος κλάδος της, γνωστός σήμερα ως **θερμοδυναμική** (όρος που χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1849 από τον λόρδο Kelvin).

Είναι η θεωρία που μελετά τα μακροσκοπικά συστήματα σε καταστάσεις ισορροπίας, όταν ο αριθμός των σωματιδίων και ο όγκος τείνουν στο άπειρο ($N, V \rightarrow \infty$, αλλά με πεπερασμένη σωματιδιακή συγκέντρωση ($\rho = N/V$). Στη μελέτη της κεντρικής είναι οι έννοιες του **συστήματος** και του **περιβάλλοντος**, της ενέργειας και της εντροπίας.

Αν και η συστηματική μελέτη της θερμοδυναμικής ξεκίνησε από την κατασκευή των πρώτων κινητήρων στα τέλη του 17ου αιώνα, σήμερα έχει αποκτήσει ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών σε άλλες επιστήμες πλην της μηχανικής και των εφαρμογών της όπως η χημεία, η βιολογία και η επιστήμη υλικών.

Το υπό μελέτη αντικείμενο ονομάζεται

Σύστημα

και είναι ένα μεγάλο πλήθος ομοειδών στοιχείων που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, πχ ένας κρύσταλλος, ένα μεταλλικό σύρμα, μια ποσότητα αερίου.

Μονωμένο

(απομονωμένο) είναι ένα σύστημα που δεν δέχεται καμία εξωτερική επίδραση από το περιβάλλον (δεν ανταλλάσσει ενέργεια και ύλη με το περιβάλλον).

Όλα τα συστήματα στη φύση είναι ανοικτά και το μόνο που θα μπορούσε να θεωρηθεί κλειστό είναι το σύμπαν.

Κλειστό

Το σύστημα ανταλλάσσει ενέργεια όχι όμως ύλη με το περιβάλλον.

Ανοικτό

Ονομάζουμε ένα σύστημα που αλληλεπιδρά με το περιβάλλον του, ανταλλάσσει δηλαδή ενέργεια και ύλη με το περιβάλλον.

πχ αέριο σε δοχείο με θερμικά διαπερατά τοιχώματα και έμβολο, που μπορούμε να το συμπιέσουμε (να του προσφέρουμε ενέργεια με τη μορφή έργου) ή να το θερμάνουμε (να του προσφέρουμε θερμότητα).

Το σύνολο (σύστημα + περιβάλλον) θεωρείται μονωμένο.

Το σύγχρονο ενδιαφέρον για τη θερμοδυναμική σαν επιστήμη ξεκινάει με την κατασκευή του πρώτου κινητήρα ατμού από τον Thomas **Savery** (το 1697) και τον Thomas **Newcomen** στην Αγγλία (το 1712).



Η ιδέα όμως για τη χρήση της θερμότητας για τη μετάδοση κίνησης υπάρχει από την αρχαιότητα, εντούτοις οι θερμικές μηχανές εκείνης της περιόδου δεν είχαν πρακτική χρήση.

Η πρώτη θερμική μηχανή είναι ο *αιολικός κινητήρας* του Ήρωνα.

Ο Ήρωνας περιγράφει και ένα σύστημα που έκλεινε τις πόρτες ενός ναού με χρήση της θερμότητας από τη φωτιά που άναβε το βωμό του ναού.

Θερμική μηχανή

Κάθε διάταξη που μετατρέπει θερμότητα σε κίνηση (μηχανικό έργο).

- Ατμοστρόβιλος του Ήρωνα του Αλεξανδρέα (100 μ.Χ.)
- Ατμομηχανή του Thomas Newcomen (1712) και βελτίωση της από τον Watt.
- Μηχανές Diesel (πετρελαιοκινητήρες)
- Μηχανές Otto (βενζινοκινητήρες)
- Ατμοστρόβιλοι (εργοστασίων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας)
- Αεριοστρόβιλοι (τουρμπίνες αεροπλάνων).



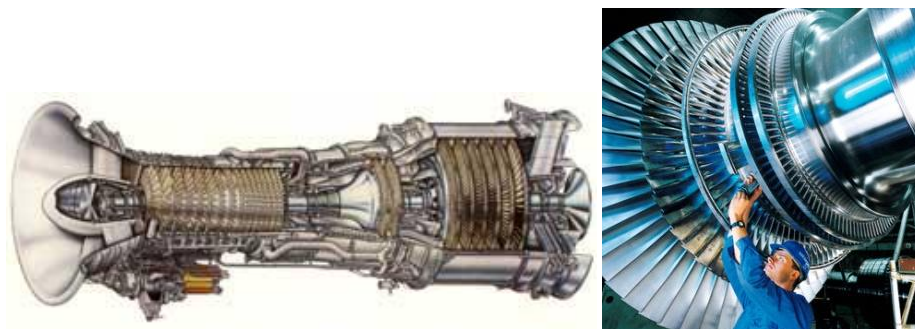
Locomotive "Sabine" of Morgan's Louisiana & Texas line

Αλλά και το αντίστροφο: οι **ψυκτικές μηχανές**,

- Ψυγεία
- Κλιματιστικά

που μετατρέπουν το μηχανικό έργο (την κίνηση του ανεμιστήρα) σε θερμότητα, είναι με την ευρύτερη έννοια θερμικές μηχανές.

Έκτοτε, η ιστορία της θερμοδυναμικής είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την εικόνα που είχε ο άνθρωπος για τη θερμότητα. Αρχικά υπήρχε η αντίληψη ότι η θερμότητα ήταν ένα είδος ρευστού, και η θέρμανση ενός σώματος δεν ήταν παρά η μεταφορά αυτού του ρευστού από το ένα σώμα στο άλλο. Εντούτοις, αυτή η αντίληψη δεν απέτρεψε τον Sadi Carnot, τον "*πατέρα της θερμοδυναμικής*" να αντιληφθεί τους φυσικούς περιορισμούς της μετατροπής αυτού του "θερμικού ρευστού" σε έργο, και να διατυπώσει, μόλις το 1824, αυτό που σήμερα αποκαλούμε δεύτερο νόμο της θερμοδυναμικής. Θα έπρεπε να περάσουν άλλα 18 χρόνια μέχρι να ανακαλύψει ο R. J. Mayer την ισοδυναμία έργου και θερμότητας, και να διατυπώσει την αρχή διατήρησης της ενέργειας ενώ το πρώτο σύγγραμμα πάνω στο αντικείμενο γράφτηκε το 1859 από τον καθηγητή William Rankine.



General Electric LM2500 Gas Turbine

Οι πρώτες ατμομηχανές χρησιμοποιήθηκαν, όπως αναφέρθηκε στα προηγούμενα, για την κίνηση αντλιών σε ορυχεία, αλλά και σε διάφορες μονάδες παραγωγής με κλωστοϋφαντουργικές μηχανές, εργαλειομηχανές κ.ά. Η ιδέα να χρησιμοποιηθούν αυτές οι μηχανές για τη μεταφορά προσωπικού και αγαθών δεν ήταν μακριά. Οι πρώτες ατμομηχανές απέτελεσαν λοιπόν κίνητρο για την κατασκευή **αυτοκινούμενων οχημάτων**.

Μακροσκοπική εξέταση - περιγραφή

Είναι η μελέτη συστημάτων, με χοντρικές παρατηρήσιμες ποσότητες (όπως η πίεση, ο όγκος, η θερμοκρασία, η εσωτερική ενέργεια και η εντροπία), που αντιμετωπίζουν το σύστημα σαν ένα αντικείμενο και μετρώνται εργαστηριακά (μέσα 17ου)

Μακροσκοπικές μεταβλητές

Είναι η μάζα, η πυκνότητα, ο όγκος, η πίεση και η θερμοκρασία, που περιγράφουν τη μακροκατάσταση (macrostate) του συστήματος, χωρίς αναφορά στη μικροσκοπική δομή τους.

Οι φυσικές αυτές ποσότητες είναι **εκτατές** (extensive), όπως η ενέργεια, ο όγκος, ο αριθμός των σωματιδίων που περιέχει το σύστημα κλπ ή **εντατικές** (intensive), ανεξάρτητες του ποσού της ύλης, (όπως η θερμοκρασία).

Μικροσκοπική περιγραφή - εξέταση

Είναι η μελέτη του συστήματος, που γίνεται μέσα από ποσότητες που περιγράφουν τα άτομα και τα μόρια του, που δεν γίνονται άμεσα αντιληπτές από τις αισθήσεις μας, στη βάση των νόμων της Μηχανικής (τέλη 19ου).

Το τεράστιο πλήθος των σωματιδίων ($\sim 10^{23}$) που αποτελούν το σύστημα καθιστά αδύνατη (ανέφικτη) την επίλυση ενός τεράστιου αριθμού εξισώσεων, άρα η μόνη λύση είναι η εφαρμογή της **Στατιστικής**.

Μικροσκοπικές μεταβλητές

Είναι οι ποσότητες μικρής κλίμακας, που περιγράφουν τη μικροκατάσταση (micro-state) του συστήματος, όπως μεταξύ άλλων οι μάζες, οι ταχύτητες, οι ενέργειες τους, το ηλεκτρικό φορτίο, η στροφορμή και η συμπεριφορά τους στη διάρκεια των κρούσεων.

Σχέση μακρο- και μικρο- εξέτασης

Επειδή η μακροσκοπική και η μικροσκοπική μελέτη ενός συστήματος είναι απλά διαφορετικοί τρόποι περιγραφής της ίδιας κατάστασης, θα πρέπει να μπορούμε να εκφράσουμε τις μακροσκοπικές μεταβλητές ενός συστήματος, σαν συνάρτηση των μικροσκοπικών. (πχ την πίεση ή τη θερμοκρασία ενός αερίου σαν συνάρτηση της μέσης ταχύτητας των μορίων του).

Η μελέτη της συμπεριφοράς μακροσκοπικών ποσοτήτων αερίων με τη βοήθεια ποσοτήτων μικρής κλίμακας (μικροσκοπικές μεταβλητές), όπως οι ταχύτητες, οι ορμές και οι ενέργειες των μορίων, παρουσιάζει μεγάλη δυσκολία, λόγω του τεράστιου πλήθους των μορίων. Αυτή η δυσκολία αίρεται με τη βοήθεια της Στατικής Μηχανικής, με χρήση της οποίας υπολογίζονται οι μέσες τιμές των μικροσκοπικών μεταβλητών.

Η μεγάλη επιτυχία, ένα από τα μεγαλύτερα κατορθώματα της φυσικής, είναι ότι η πίεση ενός αερίου, μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελεί μέτρο του μέσου αριθμού κρούσεων των μορίων του αερίου, ανά μονάδα εμβαδού του δοχείου:

$$P = \frac{Nm v_{rms}^2}{3V} \quad P = \frac{1}{3} \rho v_{rms}^2$$

$$\text{όπου } U_{rms} = (U_1^2 + U_2^2 + \dots + U_v^2) / N$$

ή να θεωρηθεί η θερμοκρασία ως συνάρτηση της μέσης κινητικής ενέργειας (λόγω της μεταφορικής κίνησης). των μορίων.

$$PV = Nk_B T = \frac{Nm v_{rms}^2}{3} \implies T = \frac{m v_{rms}^2}{3k_B}$$

Με άλλα λόγια θα πρέπει οι νόμοι της θερμοδυναμικής να εξηγηθούν και να εκφραστούν ποσοτικά με τη γλώσσα της αφηρημένης επιστήμης της στατιστικής μηχανικής. Αυτό το μπλέξιμο μικροσκοπικής και μακροσκοπικής θεώρησης ενός συστήματος αποτελεί έκτοτε χαρακτηριστικό της σύγχρονης φυσικής.

Η τετραγωνική ρίζα του μέσου τετραγώνου των ταχυτήτων των μορίων ενός αερίου ονομάζεται **ενεργός ταχύτητα** και υπολογίζεται από τη σχέση:

$$U_{\text{εν}} = \sqrt{\overline{U^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

Ιδανικά αέρια

χαρακτηρίζονται τα αέρια που ακολουθούν επ' ακριβώς τους νόμους των αερίων και ικανοποιούν την καταστατική εξίσωση σε κάθε πίεση ή θερμοκρασία.

Τα αέρια που προσεγγίζουν την ιδανική συμπεριφορά είναι μονοατομικά (πχ He), αραιά και σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες, με μόρια που θεωρούμε σαν όμοιες, μικρές, συμπαγείς ελαστικές σφαίρες, αμελητέου όγκου, που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, άρα η μόνη μορφή ενέργειας τους είναι η κινητική (λόγω μεταφορικής και μόνον κίνησης).

Καταστατική εξίσωση (των ιδανικών αερίων)

$$PV = nRT = NkT$$

- n = ο αριθμός των moles του αερίου
- R = η παγκόσμια σταθερά = 8,3145 J/mol K (S.I.)
- N = ο αριθμός των μορίων
- k η σταθερά του Boltzmann (1.38×10^{-23} J/K = 8.61×10^{-5} eV/K) **$k = R/N_A$**
- N_A = ο αριθμός του Avogadro = 6.023×10^{23} /mol
- T = η απόλυτη θερμοκρασία (K) **$T = \theta + 273$**

Περιέχει τις μεταβλητές που περιγράφουν την κατάσταση ενός θερμοδυναμικού συστήματος (πχ ορισμένης ποσότητας αερίου σε συγκεκριμένες συνθήκες).

Ισορροπία συστήματος

Κάθε κατάσταση του συστήματος, στην οποία οι τιμές των μακροσκοπικών του μεταβλητών παραμένουν σταθερές σε όλη του την έκταση, σε σχέση με το χρόνο.

Μεταβολή

Κατάσταση του συστήματος, όπου οι τιμές των μακροσκοπικών του μεταβλητών μεταβάλλονται με το χρόνο.

Πραγματικά αέρια

Πυκνά και ψυχρά πολυατομικά αέρια (πχ H_2 ή O_3 ή NH_3), με μόρια όχι σφαιρικά, που έλκονται ισχυρά μεταξύ τους (αλληλεπιδρούν) και καταλαμβάνουν υπολογίσιμο όγκο.



Ικανοποιούν την εξίσωση του Ολλανδού φυσικού **Van der Waals** [\(1837-1923\)](#), Νόμπελ Φυσικής το 1910.

$$(P + a/V^2)(V-b) = RT$$

όπου **a** η ενδοπίεση, λόγω των ελκτικών δυνάμεων μεταξύ των μορίων του αερίου, όταν βρίσκονται σε μικρή απόσταση και **b** ο σύνογκος (ο όγκος που θα καταλάμβαναν τα μόρια του αερίου αν βρίσκονταν σε επαφή).

Αντιστρεπτή μεταβολή

Εξιδανικευμένη μεταβολή κατά την οποία το σύστημα μεταβαίνει από μια αρχική κατάσταση ισορροπίας σε μια τελική, μέσω διαδοχικών καταστάσεων ισορροπίας. Μια τέτοια μεταβολή θα μπορούσε να αντιστραφεί, δηλαδή ξεκινώντας από την τελική κατάσταση να φτάσουμε στην αρχική, περνώντας διαδοχικά από όλες τις προηγούμενες ενδιάμεσες καταστάσεις ισορροπίας.

Στη φύση δεν έχει παρατηρηθεί καμία αυθόρμητη αντιστρεπτή μεταβολή. Πρακτικά όμως θα μπορούσαμε να θεωρήσουμε σαν αντιστρεπτή μια πολύ αργή μεταβολή.

Οι αντιστρεπτές μεταβολές μπορούν να παρασταθούν σε διάγραμμα από μια γραμμή.

Μη αντιστρεπτή μεταβολή

Κάθε πραγματική (απότομη) μεταβολή, όπου το σύστημα μεταβαίνει από μια αρχική σε μια τελική κατάσταση ισορροπίας, χωρίς να περνάει από ενδιάμεσες καταστάσεις ισορροπίας.

Οι μη αντιστρεπτές μεταβολές δεν παρίσταται γραφικά σε διάγραμμα. Μπορούμε να παραστήσουμε μόνο την αρχική και την τελική κατάσταση ισορροπίας του συστήματος με δύο σημεία (που δεν ενώνονται όμως με γραμμή).

Πειραματική διάταξη

Έχω κλείσει μια ορισμένη ποσότητα αερίου σε ένα βαθμολογημένο (ογκομετρικό) κυλινδρικό δοχείο με άκαμπτα, θερμικά αγωγιμα και σταθερά πλευρικά τοιχώματα, που στο πάνω μέρος του εφαρμόζει αεροστεγώς έμβολο που μπορεί να κινείται χωρίς τριβές. Μπορώ να παρακολουθώ τις τιμές των μεταβλητών του, με ένα θερμόμετρο και ένα βαρόμετρο.

Ισοβαρής μεταβολή

Δοχείο με θερμικά διαπερατά τοιχώματα και έμβολο, που πάνω του τοποθετώ ένα βάρος. Μπορώ να θερμάνω ή να ψύξω το αέριο, προκαλώντας του εκτόνωση ή συμπίεση αντίστοιχα.

Ισόχωρη μεταβολή

Δοχείο με σταθερά και θερμικά διαπερατά τοιχώματα (χωρίς έμβολο). Μπορώ να θερμάνω ή να ψύξω το αέριο, υπό σταθερό όγκο.

Ισόθερμη μεταβολή

Δοχείο με θερμικά διαπερατά τοιχώματα και έμβολο, μέσα σε λουτρό ύδατος (που λόγω μεγάλης θερμοχωρητικότητας διατηρεί σταθερή τη θερμοκρασία). Μπορώ να προκαλέσω συμπίεση ή εκτόνωση του αερίου.

Αδιαβατική μεταβολή

Δοχείο με θερμικά μονωμένα τοιχώματα και έμβολο, με το οποίο μπορώ να προκαλέσω συμπίεση ή εκτόνωση του αερίου.

Αδιαβατική μπορούμε να θεωρήσουμε στην πράξη, κάθε απότομη μεταβολή, στη διάρκεια της οποίας το σύστημα δεν προλαβαίνει να ανταλλάξει θερμότητα με το περιβάλλον.

Ελεύθερη εκτόνωση

Είναι η εκτόνωση που μπορούμε να προκαλέσουμε σε ένα αέριο, χωρίς τη μεσολάβηση μηχανικού έργου ($W = 0$). Στην πράξη μπορούμε να την πετύχουμε σπάζοντας μια διαχωριστική μεμβράνη που χωρίζει το αέριο από έναν διπλανό κενό χώρο.

Κυκλική μεταβολή

Κάθε σύστημα μεταβολών, στο τέλος των οποίων το σύστημα επανέρχεται στην αρχική του κατάσταση (συνήθως πρόκειται για τρεις ή τέσσερις μεταβολές).

Θερμοκρασία

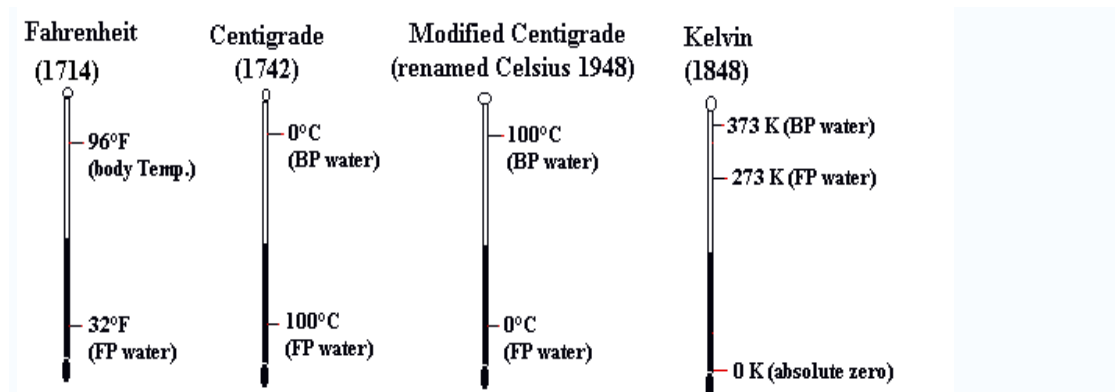
Το μέγεθος που μετράει το πόσο ζεστό ή κρύο είναι ένα σώμα.

Θερμική ισορροπία

Είναι η μακροσκοπική κατάσταση που αποκτά τελικά κάθε απομονωμένο σύστημα, δηλαδή ομοιόμορφη θερμοκρασία σε κάθε του περιοχή.

Κάθε αλλαγή μιας παραμέτρου προκαλεί διαταραχή της ισορροπίας του συστήματος.

Θερμομετρικές κλίμακες



Απόλυτο μηδέν

της θερμοκρασίας είναι η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στην κατάσταση εκείνη ενός συστήματος με τη χαμηλότερη ενέργεια. Στην κλίμακα του Κέλσιου αντιστοιχεί στη θερμοκρασία των -273°C .



Θερμόμετρο

Κάθε διάταξη που μας επιτρέπει να μετρήσουμε τη θερμοκρασία ενός σώματος.

Ιστορική αναδρομή

Τα πρώτα θερμόμετρα ονομάστηκαν θερμοσκόπια από τους αρχαίους Έλληνες **Ήρων** και **Φίλων**, που φέρονται να είχαν επινοήσει τέτοια όργανα για τη μέτρηση της θερμοκρασίας. Ως νεότεροι εφευρέτες του σύγχρονου θερμομέτρου αναφέρονται πολλοί, χωρίς να προσδιορίζεται και ο πρώτος. Αναφέρονται πάντως αρκετοί που επινόησαν, σχεδόν ταυτόχρονα, θερμοσκόπιο. Πολλοί αποδίδουν το θερμόμετρο στον **Γαλιλαίο**, άλλοι στον **Βάκωνα** και άλλοι στον Ολλανδό φυσικό **Drebbel**, που φέρεται να κατασκεύασε τέτοιο όργανο το 1621.

Επίσης ο Ιταλός Σαντόριο **Σαντόριο** ήταν ο πρώτος που σκέφθηκε να προσαρμόσει μια αριθμητική κλίμακα στο θερμοσκόπιο, η οποία είχε σαν πρακτική αξία μόνο την επισήμανση θερμοκρασιακής διαφοράς, μια και εκείνη την εποχή δεν υπήρχε μονάδα και κλίμακα μέτρησης.

Το 1709 ο Γερμανός Γκάμπριελ **Φαρενάιτ** (Fahrenheit) επινόησε ένα θερμοσκόπιο με οινόπνευμα, το οποίο αντικατέστησε αργότερα με υδράργυρο (1714). Αυτό ήταν το πρώτο όργανο που έφερε το όνομα "θερμόμετρο" και δε διέφερε σημαντικά από το σύγχρονο υδραργυρικό θερμόμετρο. Για να αποκτήσει το όργανο που είχε εφεύρει και πρακτική σημασία, ο Φαρενάιτ επινόησε την κλίμακα μέτρησης που φέρει το όνομά του, τη θερμοκρασιακή κλίμακα Φαρενάιτ (1724). Όπως συμβαίνει σε όλες τις κλίμακες μέτρησης, ο Φαρενάιτ αυθαίρετα απέδωσε την τιμή 32 στο σημείο που το νερό μετατρέπεται σε πάγο και την τιμή 212 στο σημείο που το νερό μετατρέπεται σε ατμό. Και για τις δύο τιμές προϋπέθεσε ότι τα φαινόμενα συμβαίνουν σε ατμοσφαιρική πίεση στην επιφάνεια της θάλασσας.

Το 1742 ο Σουηδός αστρονόμος Άντερς **Κέλσιους** (Anders Celsius) επινόησε μια εκατοντάβαθμη κλίμακα. Επίσης αυθαίρετα, απέδωσε στο σημείο πήξης του νερού την τιμή 0 και στο σημείο βρασμού την τιμή 100. Γι' αυτό και η κλίμακά του ονομάστηκε

"εκατοντάβαθμη" και πήρε το όνομά του μόλις το 1948 σε μια διεθνή σύνοδο του Διεθνούς Γραφείου Μέτρων και Σταθμών.

Το 1867 ο Βρετανός ιατρός Σερ Τόμας Άλμπυτ (Sir Thomas Allbutt) επινόησε ένα θερμόμετρο, στο οποίο μια στένωση στο σωλήνα εμποδίζει την κάθοδο της υδραργυρικής στήλης στο δοχείο υποδοχής, όταν η θερμοκρασία κατέβαινε. Αυτό ήταν το πρώτο ιατρικό θερμόμετρο.

Το 1848 ο Λόρδος **Κέλβιν** (William Thomson Kelvin) πρότεινε την κλίμακα της απόλυτης θερμοκρασίας:

"... Η χαρακτηριστική ιδιότητα της κλίμακας που προτείνω είναι ότι όλες οι διαβαθμίσεις της έχουν την ίδια τιμή, δηλαδή αν μια μονάδα θερμότητας μεταβαίνει από ένα σώμα Α, θερμοκρασίας T° αυτής της κλίμακας, σε ένα σώμα Β θερμοκρασίας $(T-1)^{\circ}$, θα έχει το ίδιο μηχανικό αποτέλεσμα, ανεξάρτητα από την τιμή της T . Αυτό δικαιολογεί την ονομασία "απόλυτη κλίμακα", εφόσον τα χαρακτηριστικά της είναι τελείως ανεξάρτητα από τις φυσικές ιδιότητες οποιασδήποτε χημικής ουσίας ή στοιχείου..."^[1]

Η κλίμακα υιοθετήθηκε και πήρε το όνομά του (κλίμακα Κέλβιν ή απόλυτη κλίμακα). Σύμφωνα με αυτήν, το νερό παγώνει στους 273°K και βράζει στους 373°K . Στο σημείο 0°K , που ονομάζεται και απόλυτο μηδέν, σύμφωνα με το 2ο Θερμοδυναμικό Νόμο, σταματά η θερμική κίνηση των ατόμων ή μορίων που απαρτίζουν ένα χημικό στοιχείο ή μια χημική ένωση.

Σχέση Θερμοδυναμικής και θεωρίας των αερίων

Η Θερμοδυναμική εξετάζει τις **ενεργειακές μεταβολές** σε αφηρημένα συστήματα (όπως πχ ένα χημικό διάλυμα.), τα οποία μπορεί να παριστάνουν εντελώς διαφορετικά φυσικά αντικείμενα. Τα πιο ενδιαφέροντα όμως φυσικά συστήματα στα οποία εφαρμόστηκε η Θερμοδυναμική είναι τα αέρια. Όταν έγινε γενικά παραδεκτή η ατομική φύση της ύλης και, συνακόλουθα, ο τεράστιος αριθμός των μορίων που περιέχονται σε ένα γραμμομόριο (10^{23} , ο αριθμός του Αβογκάντρο), οι φυσικοί προσπάθησαν να περιγράψουν τη συμπεριφορά τους με τη βοήθεια της Στατιστικής Φυσικής. Έτσι γρήγορα κατάλαβαν ότι υπήρχε στενή σχέση μεταξύ της Στατιστικής Φυσικής και της Θερμοδυναμικής, και τα αέρια έγιναν το εργαλείο με το οποίο οι Φυσικοί προσπάθησαν να κατανοήσουν τη σχέση της Θερμοδυναμικής με την υπόλοιπη Φυσική.

Κινητική θεωρία

Η κινητική θεωρία των αερίων είναι η θεωρία που εξάγει τις σχέσεις ανάμεσα στις μακροσκοπικές και στις μικροσκοπικές μεταβλητές (ή παραμέτρους). Οι νόμοι των αερίων ερμηνεύονται από την **κινητική θεωρία**. Αν θερμανθεί ένα αέριο, τα μόριά του θα κινηθούν ταχύτερα. Έτσι αν αυτό βρίσκεται σ' ένα δοχείο, οι συγκρούσεις των μορίων στα τοιχώματα του δοχείου θα γίνουν πιο συχνές με επακόλουθο την αύξηση της πίεσης, του όγκου ή και των δύο μαζί. Αν μειωθεί ο όγκος του δοχείου (περιοριστεί έτσι ο χώρος) οι κρούσεις των μορίων με τα τοιχώματα θα γίνουν συχνότερες και επομένως θα μεγαλώσει η πίεση.

Οι νόμοι των αερίων

- αποτελούν ειδικές περιπτώσεις της καταστατικής εξίσωσης των αερίων -

Νόμος του Boyle (Μπόιλ¹)

«Ο όγκος ενός αερίου είναι **αντιστρόφως ανάλογος** της πίεσης του, σε σταθερή θερμοκρασία».

Επομένως όταν η θερμοκρασία αερίου παραμένει σταθερά το γινόμενο μιας πίεσης του αερίου επί του αντίστοιχου ειδικού όγκου του είναι πάντοτε σταθερός αριθμός.

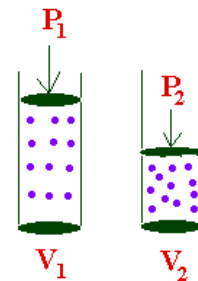
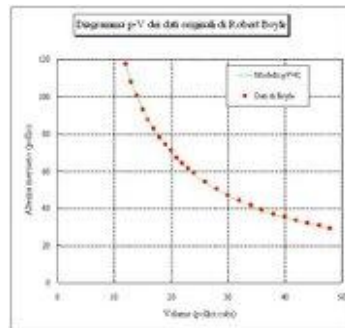
$$PV = k$$

Η δε μαθηματική διατύπωση αυτού είναι:

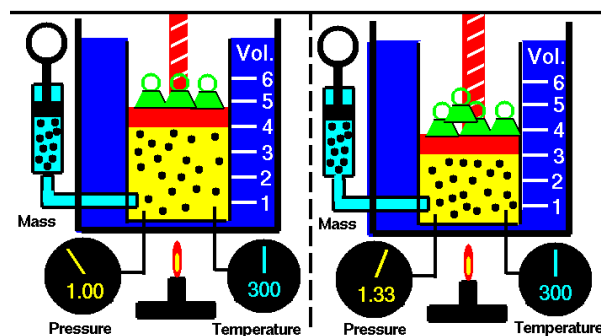
$$P_1V_1 = P_2V_2$$



Robert **Boyle** (1627-1691)



Πειραματική διάταξη



Για τις μεταβολές πίεσης και θερμοκρασίας αν P_1 η αρχική πίεση του αερίου, V_1 ο αρχικός ειδικός όγκος του και T η σταθερή θερμοκρασία του και προκληθεί μεταβολή της πίεσης και του όγκου του σε P_2 και V_2 κατά τρόπο που η θερμοκρασία μείνει αμετάβλητη, τότε μεταξύ των παραπάνω στοιχείων του αερίου θα ισχύει η μαθηματική σχέση

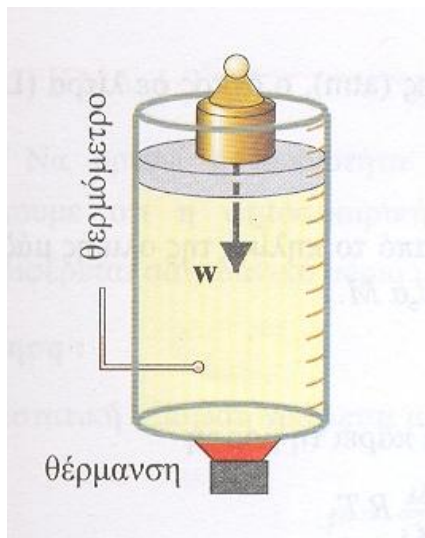
¹ πήρε το όνομά του αρχικά από τον Ιρλανδό φυσικό φιλόσοφο Ρόμπερτ Μπόιλ (Robert Boyle), που πρώτος τον διατύπωσε το 1662. Οι Γάλλοι θέλουν ακόμα να τον αποδίδουν στον Mariotte κι ας αποδείχθηκε ότι τον διατύπωσε 10 χρόνια αργότερα, έτσι είναι γνωστός και σαν νόμος Μπόιλ-Μαριότ.

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1}$$

Αυτό σημαίνει πως αν διπλασιαστεί η πίεση ενός αερίου ο όγκος του θα υποδιπλασιαστεί και αντίστροφα, φθάνει μόνο η θερμοκρασία του να παραμένει σταθερή. Σύμφωνα με τον νόμο αυτό όταν σπρώχνεται η λαβή της αεραντλίας ποδηλάτου προς τα μέσα, μειώνεται ο όγκος του αέρα με αποτέλεσμα ν' αυξάνεται η πίεσή του και να διοχετεύεται πλέον με πίεση στο λάστιχο του ποδηλάτου ώστε να το αναγκάζει τούτο να φουσκώνει.

Νόμος του Σαρλ (Charles)²

(ή νόμος της **ισόχωρης** μεταβολής)



$$P_1 T_2 = P_2 T_1$$

Ο **νόμος του Charles** λέει πως «η πίεση P μιας ορισμένης ποσότητας ιδανικού αερίου, είναι ανάλογη της απόλυτης θερμοκρασίας T υπό την προϋπόθεση ο όγκος να είναι σταθερός» ($V=\text{σταθ.}$).

$$\frac{P}{T} = \frac{nR}{V}$$

Αν ορισμένη ποσότητα ιδανικού αερίου μεταβαίνει ισόχωρα από την θερμοδυναμική κατάσταση $A(P_A, V, T_A)$ στην κατάσταση $B(P_B, V, T_B)$, τότε ισχύει η σχέση:

$$\frac{P_A}{T_A} = \frac{P_B}{T_B}$$

Ισοβαρής θέρμανση ή ψύξη
(και **όχι** εκτόνωση-συμπίεση)

Νόμος του Γκέι-Λουσάκ³

(ή **νόμος της ισοβαρούς** μεταβολής)

«υπό σταθερή πίεση P και για ορισμένη μάζα αερίου, ο όγκος V είναι ανάλογος της απόλυτης θερμοκρασίας T ».

Αν ορισμένη ποσότητα ιδανικού αερίου μεταβαίνει ισοβαρώς ($P=\text{σταθ.}$) από την

θερμοδυναμική κατάσταση $A(P, V_A, T_A)$ στην κατάσταση $B(P, V_B, T_B)$ τότε ισχύει η

² Ανακαλύφθηκε νωρίτερα, το 1702, από τον Γάλλο Guillaume Amontons.

³ Τον ανακάλυψε ταυτόχρονα και ο Ντάλτον και μάλιστα 15 χρόνια νωρίτερα από τον Charles, αλλά όμως δεν τον δημοσίευσε.

σχέση:

$$\frac{V}{T} = \frac{nR}{P} = \text{σταθ} \quad \frac{V_A}{T_A} = \frac{V_B}{T_B}$$

Νόμος του Poisson

της αδιαβατικής μεταβολής: $\{ Q = 0, W = -\Delta U \}$

$$PV^\gamma = \text{σταθ}$$

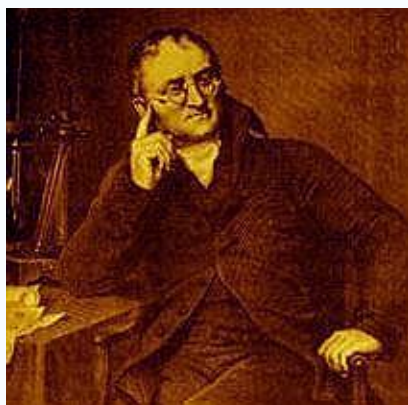
$$W = P_2V_2 - P_1V_1 / 1-\gamma$$

όπου $\gamma = C_p/C_v$

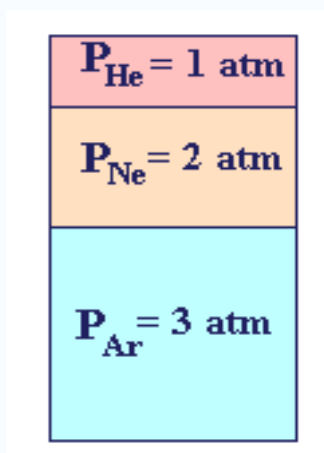
(για τα ιδανικά αέρια είναι $\gamma = 5/3$)

Νόμος των μερικών πιέσεων : $P_{\text{ολ}} = P_{\text{He}} + P_{\text{Ne}} + P_{\text{Ar}}$

(του Dalton)



John Dalton (1766-1844)

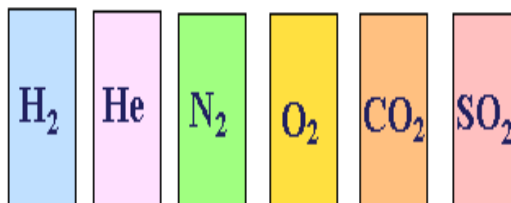


υπόθεση του Avogadro:

στους 0° C και πίεση 1 atm, 22,4 L
οποιοδήποτε αερίου περιέχουν **1mol**



Amedeo Avogadro



Ενεργειακή μελέτη των μεταβολών

Εσωτερική ενέργεια (U)

ενός συστήματος είναι το άθροισμα των (κινητικών και δυναμικών) ενεργειών των σωματιδίων του (μορίων, ατόμων ή ιόντων), που του δίνει τη δυνατότητα παραγωγής έργου και διακρίνεται από την εξωτερική ενέργεια που μπορεί να έχει το σύστημα λόγω της μεταφορικής πχ κίνησης που εκτελεί το δοχείο μέσα στο οποίο βρίσκεται.

$$U = \frac{3}{2} nRT \quad (\text{σε όλες τις μεταβολές})$$

Η εσωτερική ενέργεια ενός ιδανικού αερίου (του οποίου τα μόρια θεωρούμε ότι δεν αλληλεπιδρούν) είναι το άθροισμα των κινητικών ενεργειών των μορίων του και εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία του.

Θερμότητα (Q)

Είναι η ενέργεια που μεταβιβάζεται από ένα σώμα σε ένα άλλο, λόγω διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ τους. Δεν έχει νόημα να μιλάμε για τη θερμότητα ενός συστήματος, αλλά μόνον για την εσωτερική του ενέργεια⁴.

Μηχανικό Έργο (W)

Έργο ονομάζουμε την ενέργεια που μεταφέρεται λόγω των μηχανικών αλληλεπιδράσεων συστήματος-περιβάλλοντος (ενώ θερμότητα είναι η ενέργεια που μεταφέρεται λόγω της χαοτικής κίνησης των μορίων).

$$W = P\Delta V = P(V_2 - V_1) = nR(T_2 - T_1) \quad \text{ή} \quad W = nRT \ln V_2/V_1 \quad (\text{στην ισόθερμη})$$

Τα πρόσημα τους:

$Q > 0$	θέρμανση
$Q < 0$	ψύξη
$W > 0$	εκτόνωση (παραγωγή)
$W < 0$	συμπύεση (κατανάλωση)
$\Delta U > 0$	αύξηση (θέρμανση)
$\Delta U < 0$	ελάττωση (ψύξη)

⁴ Τα ποσά θερμότητας και έργου εξαρτώνται από τον τρόπο παραγωγής τους και για αυτό οι απειροστές ποσότητες δQ και δW δεν είναι τέλεια διαφορικά (συμβολίζονται με δ , αντί για d).

Αντιθέτως, τα dU και dS (μεταβολή της εντροπίας) είναι **τέλεια διαφορικά** και οι τιμές των συναρτήσεων U και S δεν εξαρτώνται από τον τρόπο που το σύστημα φτάνει σε αυτές, αλλά μόνον από την αρχική και την τελική κατάσταση. Τα U και S είναι **συναρτήσεις καταστάσεων**.

Οι Νόμοι της Θερμοδυναμικής

-που είναι δύο, οι εξής τέσσερις-

Ο 1^{ος} νόμος⁵ :

$$Q = \Delta U + W$$

Ισχύει για κάθε διεργασία στη φύση που γίνεται μεταξύ δύο καταστάσεων ισορροπίας, ανεξάρτητα αν η διεργασία αυτή περιλαμβάνει καταστάσεις ισορροπίας ή όχι.

Η διατύπωση του: **‘Η ενέργεια δεν δημιουργείται, ούτε καταστρέφεται’**

είναι ανάλογη με εκείνη του Εμπεδοκλή «ουδέν εκ του μη όντος γίνεταί,...»

Μπορεί δηλαδή να μεταφέρεται ενέργεια από το ένα σώμα στο άλλο ή να μετασχηματίζεται (να αλλάζει μορφές), αλλά δεν μπορεί να δημιουργηθεί ή να καταστραφεί

Ο 2^{ος} νόμος:

Ασχολείται με το αν είναι δυνατόν να συμβαίνουν στη φύση όλες οι διεργασίες που δεν αποκλείει ο 1^{ος} νόμος (πχ μετατροπή της θερμότητας 100% σε μηχανικό έργο) και καθορίζει την **κατεύθυνση των διαδικασιών**.

Με άλλα λόγια, ο δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής απαγορεύει (μεταξύ των άλλων) σε δύο σώματα ίσης θερμοκρασίας, που είναι σε επαφή μεταξύ τους και απομονωμένα από το περιβάλλον, από το να εξελιχθούν σε μια κατάσταση στην οποία το ένα από τα δύο να έχει μια σημαντικά υψηλότερη θερμοκρασία από το άλλο.

Μελέτη της ατμομηχανής, που η απόδοση της ήταν μόλις 5% στην εποχή του, από τον Γάλλο μηχανικό Carnot, που το 1824 καταλήγει μόνος του στο 2^ο θερμοδυναμικό αξίωμα (πριν διατυπωθεί το 1^ο).

η μαθηματική του έκφραση είναι:

$$e = \frac{Q_H - Q_C}{Q_H} = 1 - \frac{Q_C}{Q_H}$$

Υπάρχουν τρεις ισοδύναμες **διατυπώσεις**:

α. «Δεν μπορούμε να κατασκευάσουμε αεικίνητο 2^{ου} είδους»⁶.

είναι δηλαδή αδύνατον για οποιοδήποτε σύστημα που εργάζεται με κυκλικές μεταβολές, να δίνει έργο στο περιβάλλον του, ευρισκόμενο σε επαφή αποκλειστικά με μία μόνον θερμική δεξαμενή.

β. «Δεν υπάρχει τέλειο ψυγείο»⁷

⁵ ή για απειροστές μεταβολές της κατάστασης του συστήματος : $dU = dQ - dW$

⁶ Διατύπωση του Kelvin

⁷ Διατύπωση του Clausius

Η παρατήρηση δείχνει ότι η ροή θερμότητας γίνεται πάντα (αυθόρμητα) από τα θερμά προς τα ψυχρά αντικείμενα, και ποτέ αντίστροφα. Άρα είναι αδύνατον για οποιοδήποτε σύστημα που εργάζεται με κυκλικές μεταβολές (μια θερμική μηχανή δηλαδή), να μεταφέρει θερμότητα από μια ψυχρή δεξαμενή σε μια θερμή δεξαμενή, χωρίς συγχρόνως να προσφέρουμε μηχανικό έργο. Με άλλα λόγια δεν μπορεί να υπάρξει ψυγείο χωρίς ανεμιστήρα.

γ. «Σε ένα απομονωμένο σύστημα, η εντροπία δεν μειώνεται ποτέ».

Ο 3^{ος} νόμος:

απλά βάζει τα όρια των διαδικασιών. Η διατύπωση του είναι:

«Είναι αδύνατον να φθάσουμε την θερμοκρασία του απολύτου μηδενός».

Κάτι που απέδειξε με μια σειρά πειραμάτων ο Γερμανός φυσικός Βάλτερ Χέρμαν Νέρνστ (Walter Nernst, βραβείο Νόμπελ Φυσικής το 1920), δίνοντας οριστικά τέλος στις άκαρπες μέχρι τότε προσπάθειες κατασκευής αεικίνητης μηχανής.

Ο 4^{ος} ή μηδενικός νόμος

διασαφηνίζει την βασική έννοια της θερμοκρασίας, που μέχρι τότε (1930) παρέμενε ασαφής. Δηλώνει πως η θερμοκρασία είναι χαρακτηριστικό όλων των σωμάτων που βρίσκονται σε θερμική ισορροπία με το περιβάλλον τους (δεν παρατηρείται δηλαδή μεταφορά θερμότητας μεταξύ τους).

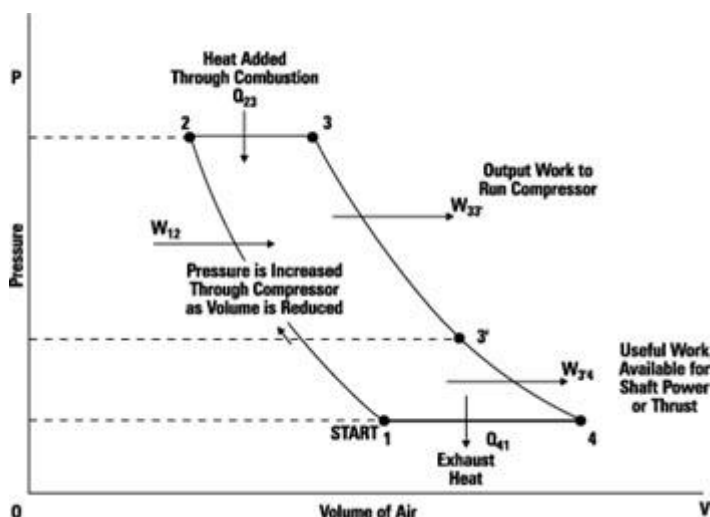
Η διατύπωση του είναι:

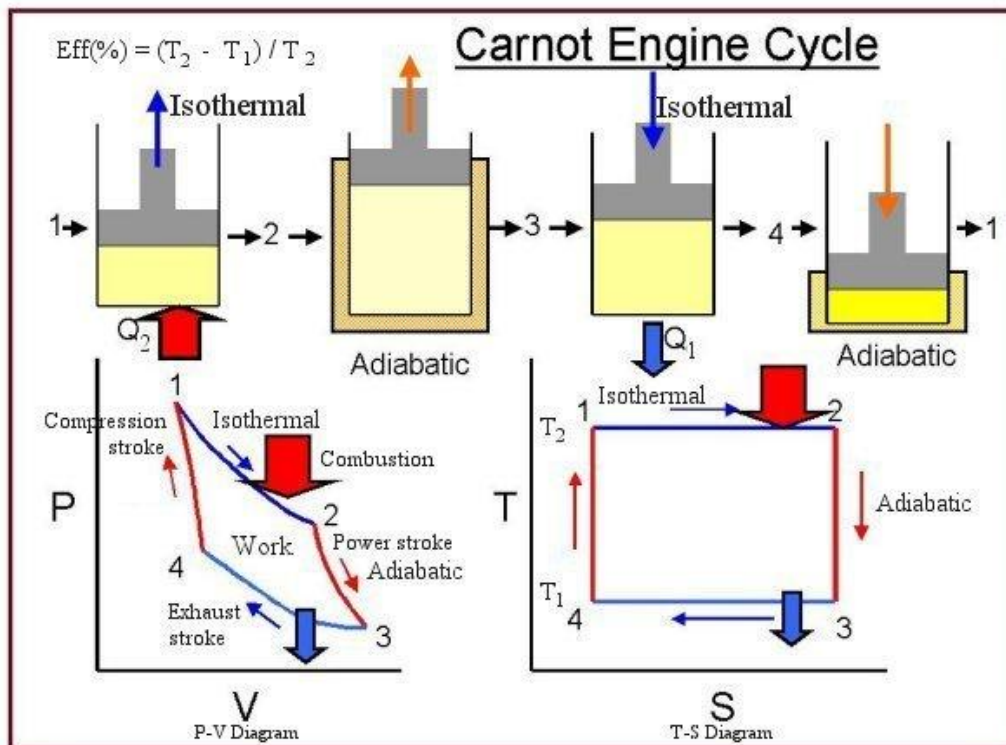
«Αν ανάμεσα σε δύο σώματα που βρίσκονται σε επαφή δεν μεταφέρεται ενέργεια από το ένα στο άλλο, αυτά έχουν την ίδια θερμοκρασία και αντίστροφα».

ή

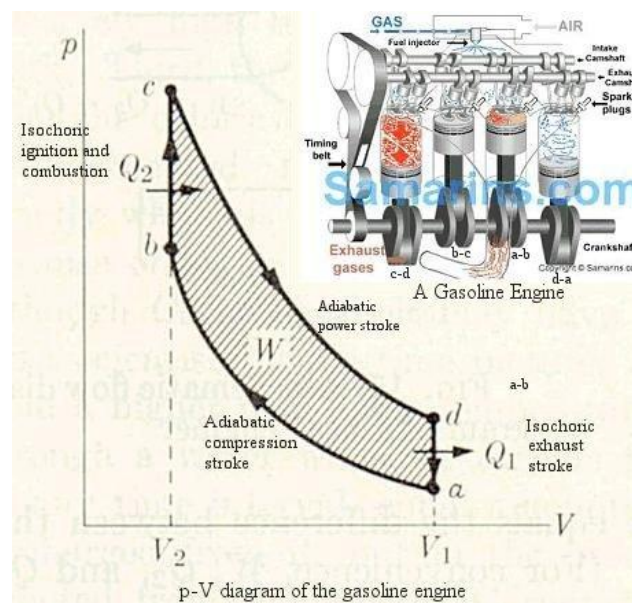
«Αν δύο σώματα βρίσκονται, το καθένα ξεχωριστά, σε θερμική ισορροπία με τρίτο σώμα, τότε βρίσκονται και μεταξύ τους σε θερμική ισορροπία (έχουν την ίδια θερμοκρασία)».

$$A \sim B \wedge B \sim C \Rightarrow A \sim C$$

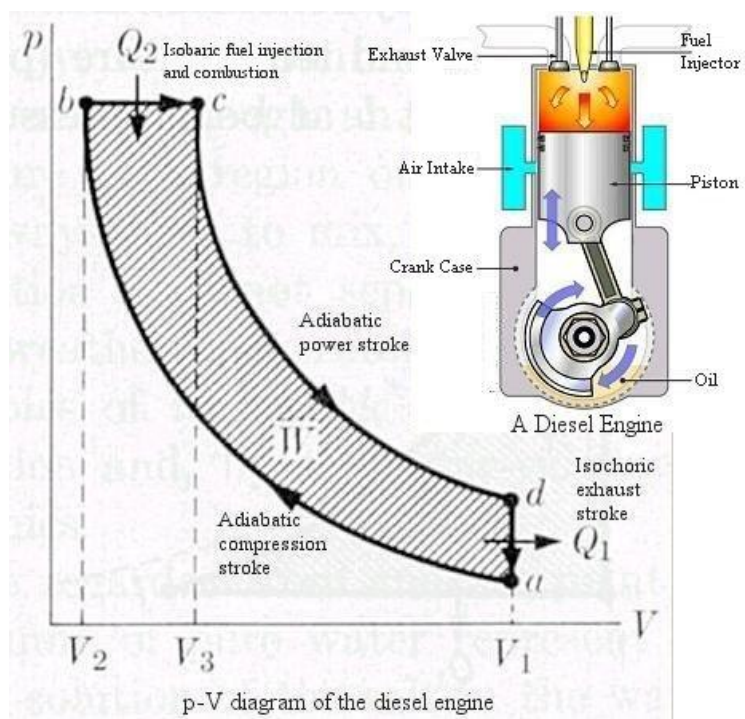
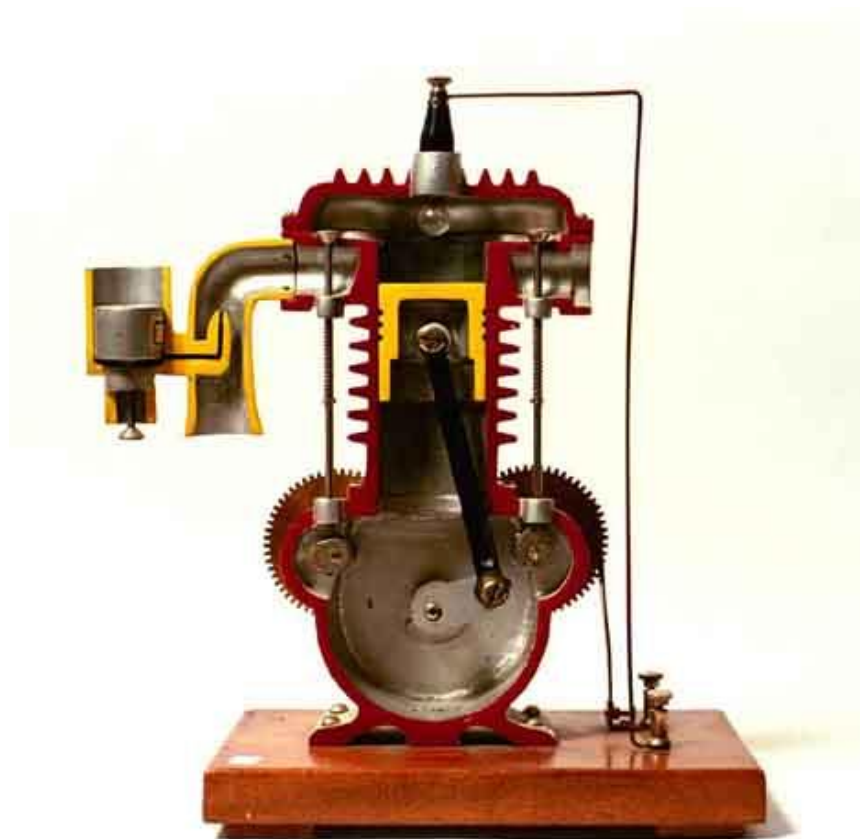




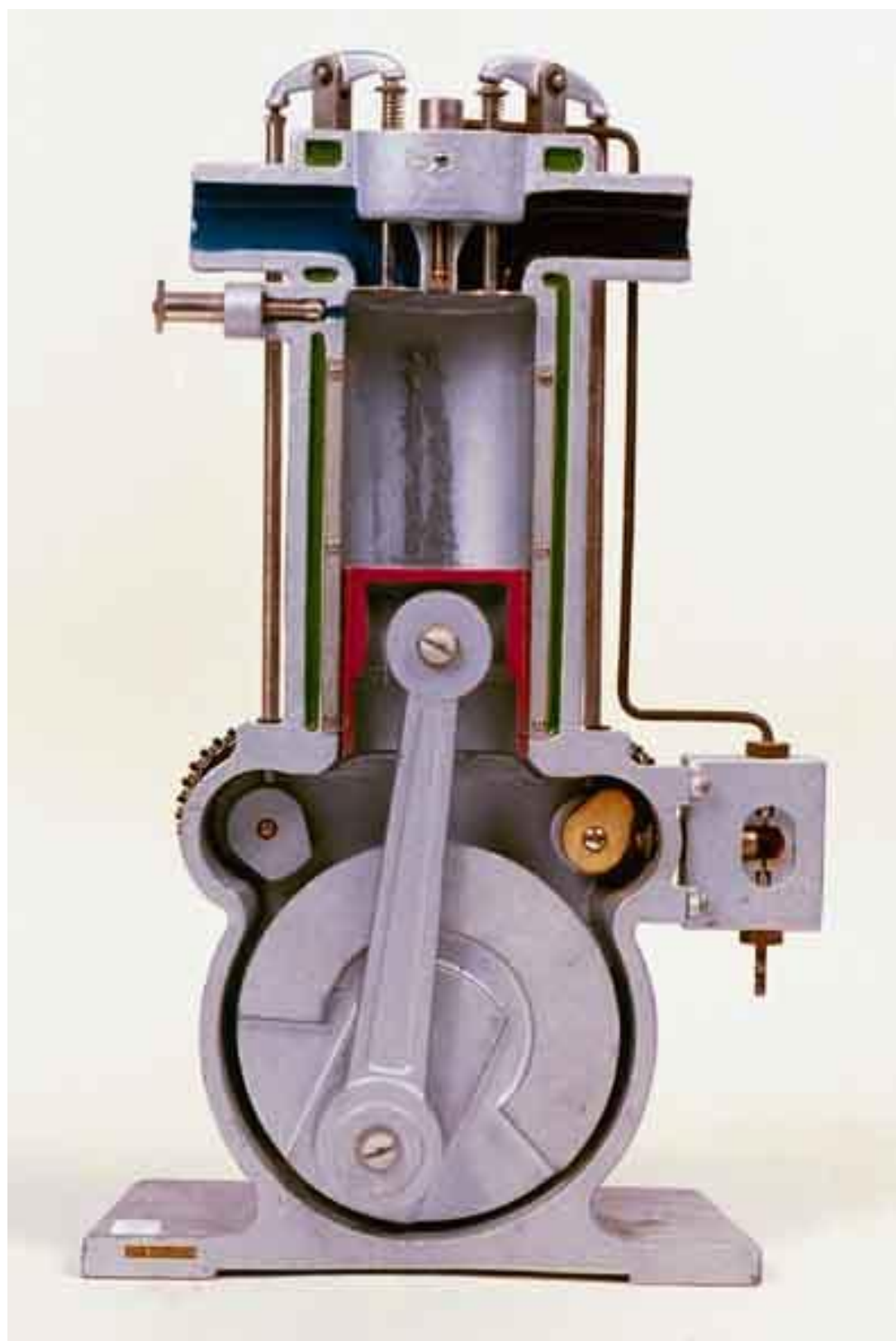
Κύκλος του Carnot

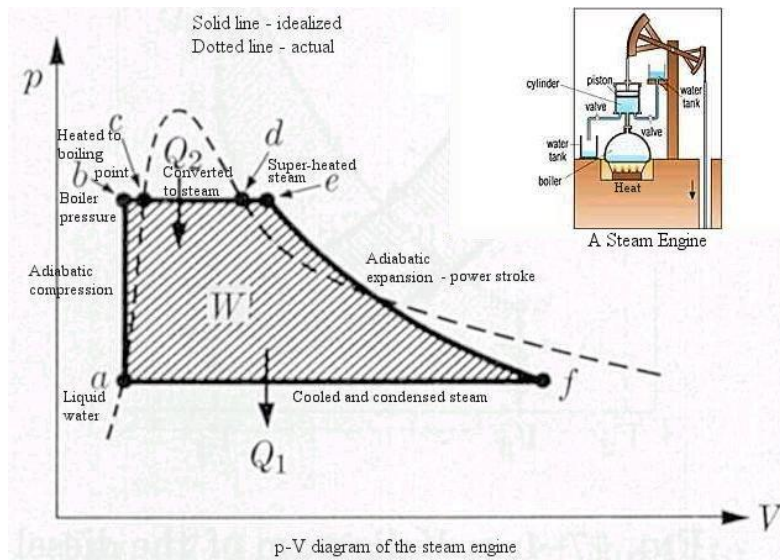


Τετράχρονος Βενζινοκινητήρας (μηχανή του Otto)



πετρελαιοκινητήρας
(μηχανή του Diesel)





ατμομηχανή