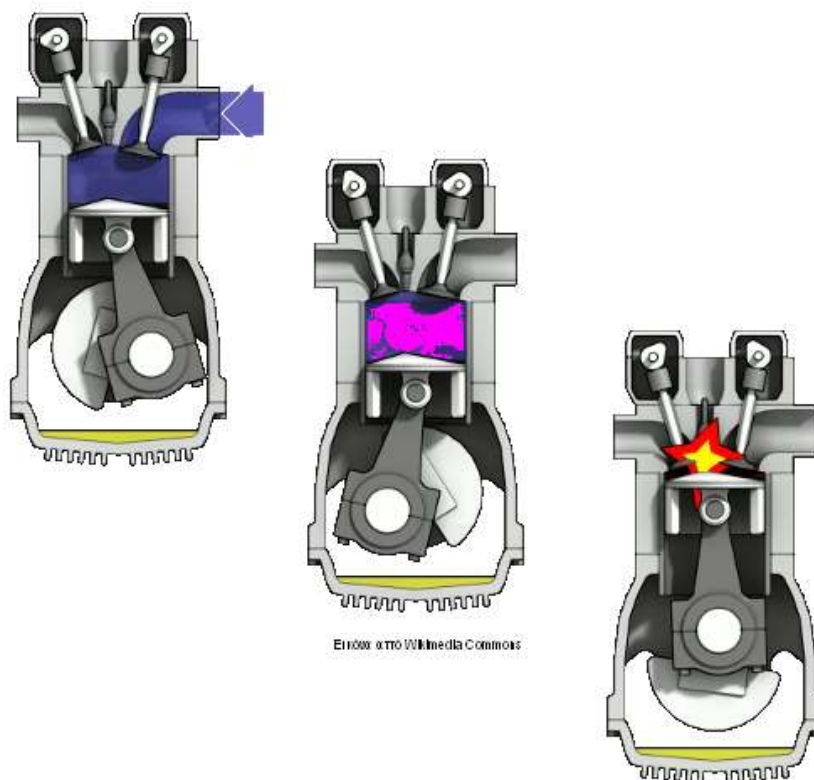


# ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΓΙΑ ΜΗΧΑΝΙΚΟΥΣ



**Δ. ΚΟΥΖΟΥΔΗΣ**

**Πολυτεχνική Σχολή**

**Πανεπιστήμιο Πατρών**

**2014**

## Περιεχόμενα

1	Κεφάλαιο 1. Βασικές έννοιες Θερμιδομετρίας.....	3
1.1	Θερμική αλληλεπίδραση.....	3
1.2	Θερμότητα.....	4
1.3	Θερμική ισορροπία .....	4
1.4	Θερμοκρασία.....	4
2	Θερμοδυναμικές ιδιότητες αερίων.....	8
2.1	Πίεση αερίου .....	8
2.2	Σχέση πίεσης – θερμοκρασίας. Η κλίμακα Κέλβιν. Το απόλυτο μηδέν. ....	10
2.3	Σχέση όγκου-θερμοκρασίας και όγκου-πίεσης.....	11
2.4	Ιδανικό αέριο-καταστατική εξίσωση.....	11
3	Επίδραση της θερμότητας στην ύλη .....	14
3.1	Ειδική θερμότητα – Ορισμός θερμίδας .....	14
3.2	Λανθάνουσα θερμότητα - Αλλαγές φάσης .....	16
3.3	Θερμική Διαστολή .....	17
3.4	Μεταφορά Θερμότητας στη 1 διάσταση .....	21
3.4.1	Αγωγή θερμότητας .....	21
3.4.2	Συναγωγή θερμότητας .....	25
3.4.3	Ακτινοβολία .....	28
3.5	Μεταφορά Θερμότητας σε Κυλινδρική Γεωμετρία .....	30
4	Ο πρώτος θερμοδυναμικός νόμος. ....	33
4.1	Ορισμός θερμοδυναμικού έργου.....	33
4.2	Διαγράμματα P-V. Καταστατικές και μη-καταστατικές ποσότητες .....	33
4.3	Εσωτερική ενέργεια αερίου .....	35
4.4	1ος θερμοδυναμικός νόμος .....	36
4.5	Χαρακτηριστικές θερμοδυναμικές διεργασίες .....	37
5	Ιδιότητες ιδανικού αερίου .....	42
5.1	Κινητική Θεωρία των Αερίων .....	42
5.2	Ειδική θερμότητα και θερμοχωρητικότητα αερίου. ....	46
5.3	Γραμμομοριακή ειδική θερμότητα υπό σταθερό όγκο .....	47
5.4	Γραμμομοριακή ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση.....	48
5.5	Εξίσωση αδιαβατικής μεταβολής.....	49
5.6	Θεώρημα ισοκατανομής της ενέργειας.....	50

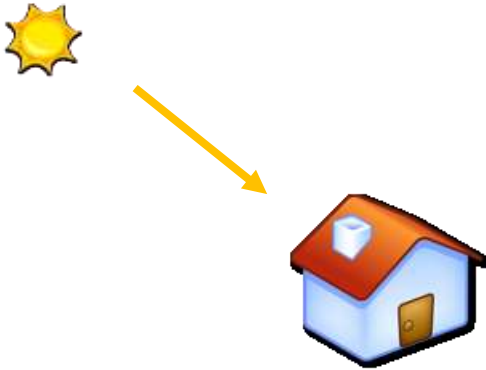
6	Ο δεύτερος θερμοδυναμικός νόμος .....	56
6.1	Αντιστρεπτές μεταβολές .....	56
6.2	Ορισμός εντροπίας.....	57
6.2.1	Ροή θερμότητας .....	61
6.2.2	β. Συνθήκη θερμικής ισορροπίας.....	62
6.2.3	γ. Συνθήκη μηχανικής ισορροπίας .....	62
6.3	Υπολογισμοί Εντροπίας.....	63
6.4	Θερμικές μηχανές .....	65
6.5	Αντλίες Θερμότητας..... <b>Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.</b>	
7	Κατανομή ταχυτήτων Maxwell.....	77
7.1	Βασικές έννοιες της Στατιστικής – διακριτές τιμές .....	77
7.2	Βασικές έννοιες της Στατιστικής – συνεχείς τιμές .....	78
7.3	Κατανομή Maxwell.....	80
	Παράρτημα Α – Ορισμός γραμμομορίου .....	86
	Παράρτημα Β – Σφαιρικές συντεταγμένες.....	87

# 1 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:

$$1 \text{ cal} = 4,18 \text{ Joules}$$

Μια άλλη μονάδα για τη θερμότητα που χρησιμοποιείται ειδικά στα κλιματιστικά, είναι το BTU (British Thermal Unit) του Αγγλικού συστήματος μονάδων με ισοδυναμία

$$1 \text{ BTU} = 1055 \text{ Joules}$$

## 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 θερμάνσαμε 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 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  $\Sigma_1$  και  $\Sigma_2$  με θερμοκρασίες  $\theta_1$  και  $\theta_2$ : Τα  $\Sigma_1$  και  $\Sigma_2$  βρίσκονται σε

Θερμική ισορροπία; Εάν ναι, τότε  $\theta_1 = \theta_2$  . Εάν όχι, τότε  $\theta_1 > \theta_2$  εάν θερμότητα ρέει από το  $\Sigma_1$  προς το  $\Sigma_2$  και  $\theta_2 > \theta_1$  εάν ρέει αντίστροφα.

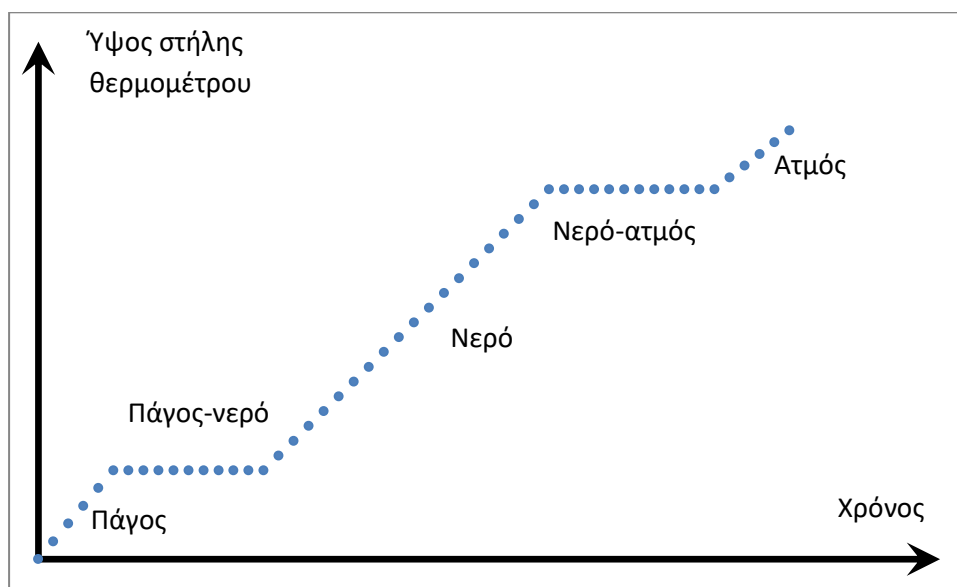
Ο παραπάνω ορισμός φαίνεται κάπως σχετικός επειδή ισχύει για δυο σώματα. Όμως η θερμοκρασία είναι μια γενικότερη ιδιότητα του χώρου. Αυτό το εξασφαλίζει ο λεγόμενος «μηδενικός» νόμος της θερμοδυναμικής ο οποίος μας λέει το εξής: Εάν ένα σώμα  $\Sigma_1$  βρίσκεται σε θερμική ισορροπία με το  $\Sigma_2$  και το  $\Sigma_2$  βρίσκεται σε θερμική ισορροπία με κάποιο άλλο σώμα  $\Sigma_3$ , τότε και τα  $\Sigma_1$  και  $\Sigma_2$  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 θερμομέτρο, μια συσκευή δηλαδή που κάποια ιδιότητά του να αλλάζει με την θερμοκρασία. Για αυτό τον σκοπό 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 θερμομέτρο 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 παρακάτω στην Εικόνα 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 φάσεις. 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  $\theta = 100$  °C.



Εικόνα 1-1

Το θερμόμετρο λοιπόν κατασκευάζεται από μια κατακόρυφη γυάλινη στήλη με υγρό στο οποίο σημειώνουμε την ένδειξη “0” εκεί όπου λιώνει (σχηματίζεται) ο πάγος και “100” εκεί όπου βράζει το νερό (ή υγροποιείται ο ατμός). Ενδιάμεσα χωρίζουμε την στήλη σε εκατό ισαπέχουσες υποδιαιρέσεις, η κάθε μια από τις οποίες αντιστοιχεί σε ένα βαθμό Κελσίου. Φυσικά τοποθετούμε παρόμοιες υποδιαιρέσεις και έξω από την περιοχή των 0-100°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 θερμόμετρο να είναι ευαίσθητο σε αλλαγές της θερμοκρασίας, δηλαδή να ανεβαίνει η στάθμη εύκολα.



-- 100 εκεί που βράζει το νερό

-- 0 εκεί που λιώνει ο πάγος

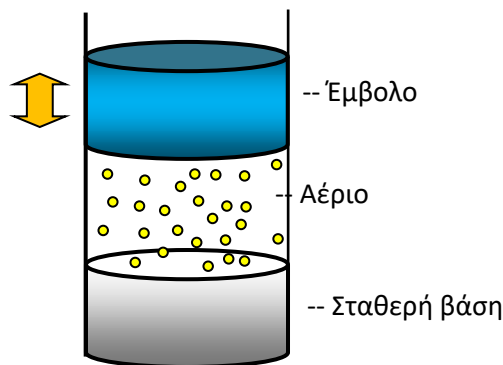
Τέλος ο αναγνώστης θα πρέπει να προσέχει να μη μπερδεύει τις έννοιες θερμότητα και θερμοκρασία. Πολλά σώματα που βρίσκονται σε επαφή μεταξύ τους στον χώρο που μας περιβάλλει (όπως π.χ. βιβλίο επάνω σε τραπέζι) δεν ανταλλάσσουν θερμότητα μεταξύ τους, δηλαδή  $Q = 0$ . Αντιθέτως για αυτά τα σώματα  $\theta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



## 2 Θερμοδυναμικές ιδιότητες αερίων.

### 2.1 Πίεση αερίου

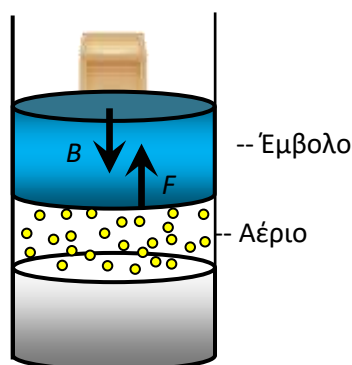
Τα αέρια γενικώς μπορούν να συμπιεστούν και να εκτονωθούν. Για παράδειγμα όλοι μας μικροί έχουμε επιχειρήσει να σκάσουμε ένα μπαλόνι με αέρα χρησιμοποιώντας ένα αιχμηρό αντικείμενο όπως π.χ. τη μύτη ενός μολυβιού. Θα παρατηρήσετε ότι εκεί που πιέζετε το μολύβι σας, η επιφάνεια του μπαλονιού βυθίζεται 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, μειώνονται. 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 την γειτονιά την ώρα που 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 με πιστόνι που φαίνεται παρακάτω στην Εικόνα 2-1. Ο κύλινδρος αποτελείται από δυο βάσεις, μια σταθερή και μια κινητή που ονομάζεται πιστόνι. Ο εσωτερικός κυλινδρικός χώρος περιέχει αέριο. Τα πλαϊνά τοιχώματα του πιστονιού εφάπτονται πολύ σφικτά 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 το  $h$  η απόσταση των δυο βάσεων. Μετακινώντας το πιστόνι μπορούμε να μεταβάλλουμε πολύ εύκολα το  $h$  και άρα και τον όγκο  $V$ .



Εικόνα 2-1

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 2-2, το αέριο μπορεί να συμπιεστεί εφαρμόζοντας μια δύναμη στο πιστόνι όπως π.χ. τοποθετώντας ένα βάρος  $B$  επάνω του. Από την εμπειρία μας γνωρίζουμε ότι το πιστόνι 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 πιστόνι. Η φυσική προέλευση αυτής της δύναμης είναι εξαιτίας της ταχύτητας των μορίων τα οποία προσπίπτουν και αναπηδούν συνεχώς στο πιστόνι μεταφέροντάς του ορμή. Απουσία τριβών στις πλαϊνές επιφάνειες του πιστονιού, 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 πιστονιού 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.



Εικόνα 2-2

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 πρακτική ποσότητα. Το  $Pa$  είναι πολύ μικρή μονάδα αφού αντιστοιχεί στην πίεση που ασκεί ένα μικρό ποτηράκι νερού ( $100\text{ g}$ ) επάνω σε ένα τραπέζι εμβαδού  $1\text{ m} \times 1\text{ m}$ . Στα αέρια οι πιέσεις φτάνουν τα  $10^5 - 10^7 Pa$ . Για αυτό στην πράξη χρησιμοποιούνται και άλλες μονάδες. Για παράδειγμα, η ατμόσφαιρα που μας περιβάλλει αποτελείται περίπου κατά 80% 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  $101.000 Pa = 101 kPa$ . Για προφανείς λόγους αυτή η πίεση ονομάζεται “1 ατμόσφαιρα” και συμβολίζεται ως 1 atm. Μια πιο στρογγυλοποιημένη μονάδα είναι το  $1 bar = 100.000 Pa = 100 kPa$  το οποίο για πρακτικούς λόγους ισούται με μια ατμόσφαιρα, δηλαδή  $1 bar \approx 1 atm$ . 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 τον προσδιορισμό 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 round (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

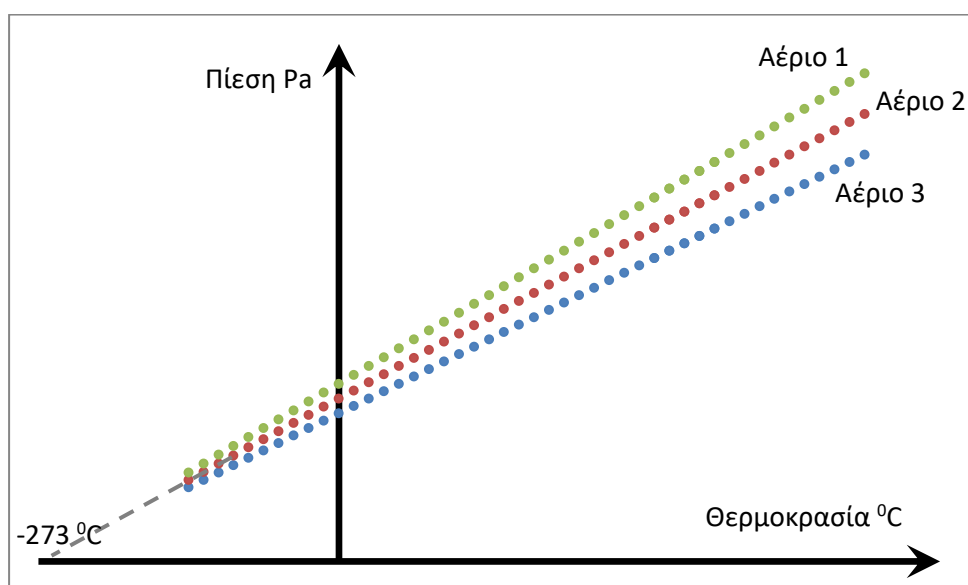
$$1 atm = 101 kPa = 1.01 bar = 760 mmHg = 760 Torr \approx 15 psi$$

## 2.2 Σχέση πίεσης – θερμοκρασίας. Η κλίμακα Κέλβιν. Το απόλυτο μηδέν.

Μέχρι τώρα συναντήσαμε τρεις θερμοδυναμικές μεταβλητές, την θερμοκρασία  $\theta$ , τον όγκο  $V$  και την πίεση  $P$ . Η τέταρτη και τελευταία μεταβλητή είναι ο αριθμός  $N$  των ατόμων (ή μορίων) του θερμοδυναμικού συστήματος 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  $\theta$ ,  $V$  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  $\theta$  στην πίεση  $P$  ενός αερίου, κρατώντας τον όγκο του σταθερό. Χρησιμοποιούμε για αυτό το πείραμα την διάταξη της Εικόνα 2-2. Εάν αυξήσουμε την θερμοκρασία του αερίου εφαρμόζοντας π.χ. μια φλόγα 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 την Εικόνα 2-3 παρακάτω.



Εικόνα 2-3

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**”. Εφόσον η πίεση αυξάνει σχεδόν γραμμικά με την θερμοκρασία  $\theta$  και μηδενίζεται στο απόλυτο μηδέν, τότε η σχέση που συνδέει αυτές τις δυο μεταβλητές είναι η

$$P = \lambda(\theta + 273) \quad (2.1)$$

όπου  $\lambda$  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  $\theta$  της κλίμακας Κελσίου μέσω της

$$T = \theta + 273 \quad (2.2)$$

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

$$P = \lambda T \quad (2.3)$$

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  $1^{\circ}\text{C}$  τότε αυξάνεται και κατά  $1\text{ K}$ .

### 2.3 Σχέση όγκου-θερμοκρασίας και όγκου-πίεσης

Όπως είδαμε στο παραπάνω πείραμα, όταν αυξήσουμε την θερμοκρασία του πιστονιού και δεν αυξήσουμε το 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

$$PV = NkT \quad (2.4)$$

όπου  $P$ ,  $V$ ,  $T$  και  $N$  οι τέσσερις θερμοδυναμικές μεταβλητές και  $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$  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 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 αλληλοεπιδρούν 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 αλληλοεπιδρούν 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 τιμή του όγκου (όπως τα  $\text{m}^3$  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 εάν 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  $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$  ο αριθμός Avogadro). Σε αυτή την περίπτωση η καταστατική εξίσωση μπορεί να γραφεί ως

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

όπου η  $R = kN_A = 8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$  είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων. Στο υπόλοιπο του παρόντος συγγράμματος, θα χρησιμοποιείται ως επί το πλείστον 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 4. Φιάλη οξυγόνου είναι συμπιεσμένη στις 200 ατμόσφαιρες και έχει θερμοκρασία  $20^\circ \text{C}$ . Ξαφνικά λόγω μιας διαρροής, χάνεται ένα μέρος του οξυγόνου και παράλληλα η πίεση αλλά και η θερμοκρασία πέφτουν στις 60 ατμόσφαιρες και  $2^\circ \text{C}$  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 (2.4) δίνει

$$P_1 V = N_1 k T_1$$

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

$$P_2 V = N_2 k T_2$$

Διαιρώντας κατά μέλη έχουμε

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

Επομένως το κλάσμα του οξυγόνου που διέφυγε στην ατμόσφαιρα είναι

$$\frac{N_1 - N_2}{N_1} = 1 - \frac{N_2}{N_1} = 1 - 0,32 = 0,68$$

ή 68% της αρχικής ποσότητας.

Παράδειγμα 5. 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 έχουμε  $P_1 = 200 \text{ atm} = 200 \times 101 \text{ kPa} = 20200 \text{ kPa}$ ,  $V_1 = 5 \text{ L} = 5 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ,  $T_1 = 20 + 273 = 293 \text{ K}$ . Τα έχουμε μετατρέψει όλα στο σύστημα S.I. γιατί η σταθερά  $k$  στην καταστατική εξίσωση

$$P_1 V_1 = N_1 k T_1$$

δίνεται σε αυτό το σύστημα ως  $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ . Όπως θα δούμε αργότερα, το γινόμενο  $PV$  εκφράζει έργο και επομένως οι μονάδες του στο S.I. είναι σε  $J$ . Έτσι  $PV = 20200 \text{ kPa} \times 5 \times 10^{-3} \text{ m}^3$  ή  $PV = 101 \text{ kJ}$ . Επιπλέον  $kT_1 = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \times 293 \text{ K} = 404 \times 10^{-23} \text{ J}$ . Από την καταστατική εξίσωση έχουμε  $N_1 = 250 \times 10^{23}$  μόρια οξυγόνου. Διαιρώντας αυτόν τον αριθμό με τον αριθμό του Avogadro  $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$  παίρνουμε για τον αριθμό των γραμμομορίων  $n \approx 40$ . Εξ' ορισμού το βάρος του γραμμομορίου σε γραμμάρια ισούται με το μοριακό βάρος της ουσίας υπό εξέταση. Το μόριο του οξυγόνου είναι  $O_2$  επομένως το γραμμομόριο ζυγίζει  $2 \times 16 = 32 \text{ g}$  και άρα τα 40 γραμμομόρια οξυγόνου ζυγίζουν  $1280 \text{ g}$ .

### 3 Επίδραση της θερμότητας στην ύλη

Όν 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 παχύρρευστου 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 18<sup>ου</sup> αιώνα για την βελτίωση της απόδοσης των πρώτων ατμομηχανών οι οποίες ονομάστηκαν έτσι γιατί το αέριο που χρησιμοποιήθηκε μέσα στα πιστόνια των μηχανών 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 της απέδωσαν 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 κατέληξαν πειραματικά στην αναλογία  $1\text{ cal} = 4,18\text{ J}$ .

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  $1\text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C}$  (ή ίσο με  $4.18\text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C}$ ). Η παραπάνω ποσότητα  $c$  ονομάζεται ειδική θερμότητα του νερού και είναι μια πολύ χρήσιμη ποσότητα για τον προσδιορισμό μεταβολών 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 Πίνακας 3-1.

Όπως θα δούμε στην περίπτωση των αερίων, η ειδική θερμότητα έχει διαφορετική τιμή όταν μετριέται υπό σταθερή πίεση από την τιμή υπό σταθερό όγκο. Στα υγρά και τα στερεά αυτό δεν έχει και τόση 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 ασήμαντες θερμικές διαστολές του όγκου της τάξης του  $10^{-3}$  ανά βαθμό Κελσίου. Ο τρόπος όμως που μετριοούνται οι περισσότερες ειδικές θερμότητες των στερεών και υγρών όπως αυτών που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3-1, είναι σε ανοικτή ατμόσφαιρα και έτσι μπορούμε να θεωρήσουμε ότι είναι ειδικές θερμότητες υπό σταθερή πίεση 1 ατμόσφαιρας.

Πίνακας 3-1

Ουσία	$c \text{ cal/g } ^\circ\text{C}$	Ουσία	$c \text{ cal/g } ^\circ\text{C}$
Αλουμίνιο	0.215	Ξύλο	0.41
Άμμος	0.192	Οινόπνευμα	0.58
Άργυρος	0.056	Ορείχαλκος	0.092
Βολφράμιο	0.032	Πάγος (-10 C)	0.49
Γρανίτης	0.19	Πετρέλαιο	0.51
Γυαλί	0.200	Σίδηρος	0.107
Λάδι	0.473	Τσιμέντο	0.37
Μάρμαρο	0.21	Υδράργυρος	0.033
Μόλυβδος	0.031	Χαλκός	0.092
Νερό	1	Χρυσός	0.03
Νικέλιο	0.011	Χώμα	0.22

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 είναι ο

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

όπου τα  $dQ$  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  $20^\circ \text{C}$  ποσότητας  $1 \text{ kg}$  αναμιγνύεται με νερό  $50^\circ \text{C}$  ποσότητας  $2 \text{ kg}$ . 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. Από την (3.1) έχουμε

$$Q = cm_1\Delta\theta_1 = cm_2\Delta\theta_2 \Rightarrow \Delta\theta_1 = 2\Delta\theta_2$$



όπου  $\Delta\theta_1 = \theta - 20$ ,  $\Delta\theta_2 = 50 - \theta$  και  $\theta$  η τελική θερμοκρασία του μίγματος. Λύνοντας έχουμε  $\theta = 40^\circ C$ .

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

Λύση. Δουλεύουμε όπως στο προηγούμενο παράδειγμα χρησιμοποιώντας από τον Πίνακα 3-1 την ειδική θερμότητα του χαλκού  $c_2 = 0,092 \text{ cal/g} \cdot K$

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

όπου  $\Delta\theta_1 = \theta - 25$ ,  $\Delta\theta_2 = 900 - \theta$  και  $\theta$  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  $\theta = 28,2^\circ C$ . 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 κερδίσει η θάλασσα. Η θερμοκρασία της θάλασσας όμως δεν μεταβάλλεται! Αυτό γίνεται γιατί στην έκφραση

$$Q = c_1 m_1 \Delta\theta_1$$

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. Περιμένουμε ότι το ποσό θερμότητας που πρέπει να χρησιμοποιήσουμε για την μεταβολή της φάσης μιας ουσίας να είναι ανάλογο της μάζας  $m$  της ουσίας. Για παράδειγμα, λιώνουμε πολύ ευκολότερα μια μικρή κουταλιά παγωτού από ότι ένα ολόκληρο οικογενειακό πακέτο παγωτού. 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 κάθε ουσίας σε μια συγκεκριμένη αλλαγή φάσης. Ο παρακάτω Πίνακας 3-2 παραθέτει τιμές του  $L$  για διάφορες περιπτώσεις. Για παράδειγμα απαιτούνται περίπου 80 θερμίδες ανά γραμμάριο για την τήξη του πάγου και περίπου 540 θερμίδες ανά γραμμάριο για την εξάτμιση του νερού.

Πίνακας 3-2

Ουσία	$T(^{\circ}C)$ Τήξη	$L(cal/g)$	$T(^{\circ}C)$ Εξαέρωση	$L(cal/g)$
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

Συνοψίζοντας κατά την θέρμανση μιας φάσης της ύλης ισχύει  $Q = mc\Delta\theta$  ενώ κατά την αλλαγή φάσης ισχύει  $Q = mL$ .

**Παράδειγμα 4.** Πόσος χρόνος απαιτείται για να λιώσουμε κομμάτι πάγου 100 γραμμαρίων που μόλις βγάλαμε από καταψύκτη  $-5^{\circ}C$  και να το μετατρέψουμε σε νερό  $20^{\circ}C$  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  $-5^{\circ}C$  σε  $0^{\circ}C$ , το  $Q_2$  για την μετατροπή του σε νερό στους  $0^{\circ}C$ , και το  $Q_3$  για την θέρμανσή του από  $0^{\circ}C$  σε  $20^{\circ}C$ . Η ειδική θερμότητα του πάγου είναι  $0,5 cal/g \cdot K$  περίπου και έτσι  $Q_1 = c_1 m \Delta\theta_1 = 0,5 \times 100 \times 5 = 250 cal$ . Η λανθάνουσα θερμότητα για την τήξη του πάγου είναι  $80 cal/g$  και έτσι  $Q_2 = mL_2 = 100 \times 80 = 8000 cal$ . Η ειδική θερμότητα του νερού είναι  $1 cal/g \cdot K$  και έτσι  $Q_3 = c_3 m \Delta\theta_3 = 1 \times 100 \times 20 = 2000 cal$ . Έτσι συνολικά πρέπει να προσφερθούν  $Q = 250 + 8000 + 2000 = 10250 cal$  ή 42845 J. Εξ' ορισμού η ισχύς είναι ενέργεια ανά μονάδα χρόνου και έτσι απαιτούνται  $42845 J / 100 W = 428.45$  δευτερόλεπτα.

### 3.3 Θερμική Διαστολή

Όπως είδαμε, η προσφορά θερμότητας σε ένα σώμα οδηγεί είτε σε αύξηση της θερμοκρασίας του είτε σε αλλαγή φάσης. Στην πρώτη περίπτωση, ένα έμμεσο αποτέλεσμα της θέρμανσης είναι η "b", η αύξηση δηλαδή του όγκου με την μεταβολή (συνήθως αύξηση) της θερμοκρασίας. Το αντίστροφο φαινόμενο είναι η "θερμική συστολή", η μείωση δηλαδή του όγκου με τη μεταβολή (συνήθως μείωση) της θερμοκρασίας. Στα δε αέρια, η μεταβολή

του όγκου μπορεί να είναι μεγάλη, και περιγράφεται από την καταστατική εξίσωση η οποία συνδέει τις τρεις μεταβλητές  $P$ ,  $V$  και  $T$ , όπως είδαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Στα υγρά τα πράγματα είναι πιο πολύπλοκα και η μελέτη του φαινομένου είναι εκτός σκοπού του παρόντος συγγράμματος (ο ενδιαφερόμενος αναγνώστης μπορεί να ανατρέξει σε ειδικό κλάδο της μηχανικής ρευστών που ονομάζεται "Ρευστομηχανική"). Στα στερεά οι μεταβολές του όγκου είναι εξαιρετικά μικρές, πλην όμως σημαντικές για κατασκευαστικούς και τεχνολογικούς λόγους, και η μελέτη τους είναι σχετικά εύκολη. Είναι ευκολότερο να μελετήσουμε τη μια διάσταση πρώτα και να συζητήσουμε για μεταβολές του μήκους με τη θερμοκρασία. Θεωρήστε μια λεπτή ράβδο, με αμελητέα διατομή και μήκος  $L$ . Όταν η θερμοκρασία της αυξηθεί κατά  $\Delta\theta$ , τότε το μήκος της αυξάνει κατά ένα μικρό ποσό  $\Delta L$  το οποίο δίνεται από την σχέση C

$$\Delta L = \alpha L \Delta\theta \quad (3.5)$$

όπου ο συντελεστής  $\alpha$  είναι χαρακτηριστικός του κάθε υλικού και ονομάζεται "**συντελεστής θερμικής διαστολής μήκους**", έχει μονάδες αντιστρόφου βαθμού  $C^0$  και οι τιμές του για διάφορα συνήθη υλικά φαίνονται στον Πίνακα 3.3.

Πίνακας 3-3

Ουσία	$\alpha (\times 10^{-6}/^{\circ}C)$
Ορείχαλκος	19
Χάλυβας	11
Μόλυβδος	29
Γυαλί κοινό	9
Γυαλί Pyrex	3.2
Χαλαζίας	Πρακτικά μηδέν
Χαλκός	17
Invar(κράμα Fe-Ni)	0.9
Ψευδάργυρος	26
Μπετόν	12
Σίδηρος	12
Σκυρόδεμα	12

Παράδειγμα 5. Μια τσιμεντένια γέφυρα μήκους 25 m κτίζεται σε κάποια χώρα όπου οι θερμοκρασίες το καλοκαίρι φτάνουν τους  $45\ C^0$  και το χειμώνα δεν πέφτουν κάτω από τους  $5\ C^0$ . Να υπολογισθεί το ελάχιστο μήκος του διάκενου που πρέπει να ανοιχθεί στο κέντρο της γέφυρας ώστε η θερμική συστολή να μην προκαλέσει φθορές σε αυτή.

Λύση. Εάν η μεταβολή του μήκους της γέφυρας είναι μεγαλύτερη από το μήκος του διάκενου, τα δυο κομμάτια της γέφυρας θα τείνουν να εξαπλωθούν το ένα εις βάρος του άλλου και πιθανόν να προκληθούν ζημιές. Το ελάχιστο λοιπόν μήκος του διάκενου πρέπει να είναι ίσο με την μεταβολή του μήκους που προβλέπεται λόγω θερμικής διαστολής στα δυο θερμοκρασιακά όρια. Από τον Πίνακα 3.3 έχουμε για το μπετόν  $\alpha = 12 \times 10^{-6}$  και έτσι:

$$\Delta L = 12 \times 10^{-6} \times 25 \times (45 - 5) = 12\ mm$$

Παράδειγμα 6. Ένας φοιτητής θέλει να τοποθετήσει ένα ορειχάλκινο κυλινδρικό πείρο διαμέτρου  $1\text{ cm}$  σε μια κυκλική οπή ενός μεταλλικού στελέχους από χαλκό (δείτε Εικόνα 3-1). Λόγω κατασκευαστικού λάθους, η οπή είναι κατά  $0.01\text{ cm}$  μικρότερη και έτσι ο φοιτητής σκέφτηκε να θερμάνει το στέλεχος έτσι ώστε η διάμετρος της οπής να γίνει κατά  $0.02\text{ cm}$  μεγαλύτερη και ο πείρος να περάσει εύκολα μέσα στην οπή αλλά και να σφηνώσει εκεί όταν το στέλεχος επανέλθει στην αρχική του θερμοκρασία. Εάν η θερμοκρασία του περιβάλλοντος είναι  $25^{\circ}\text{C}$ , να βρεθεί η θερμοκρασία που πρέπει να θερμανθεί το στέλεχος και να σχολιασθεί εάν πρακτικώς μπορεί να υλοποιηθεί η ιδέα αυτή του φοιτητή.



Εικόνα 3-1

Λύση. Έστω  $\Delta\theta = \theta - 25$  η μεταβολή της θερμοκρασίας του στελέχους. Μπορούμε να εφαρμόσουμε τη συστολή του μήκους στη διάμετρο της οπής, επομένως  $L = 1\text{ cm}$  και  $\Delta L = 0.02\text{ cm}$ . Από τον Πίνακα 3.3 έχουμε για τον χαλκό  $\alpha = 17 \times 10^{-6}$ . Επομένως

$$\Delta\theta = \frac{\Delta L}{\alpha L} \Rightarrow \theta - 25 = \frac{0.02}{17 \times 10^{-6} \times 1} \Rightarrow \theta = 25 + 1176 = 1231^{\circ}\text{C}$$

Ενώ στην πράξη αυτή η θερμοκρασία μπορεί να επιτευχθεί με τη βοήθεια ειδικών φούρνων στο εργαστήριο, ο χαλκός τήκεται στους  $1085^{\circ}\text{C}$  και έτσι η ιδέα του φοιτητή δεν μπορεί να υλοποιηθεί

Όπως φαίνεται και από τα παραπάνω παραδείγματα αλλά και από τις τιμές του Πίνακα 3.3, οι μεταβολές του μήκους λόγω θερμικής διαστολής είναι μικρές οπότε τις λαμβάνουμε υπόψιν μόνο σε μεγάλες κατασκευές επειδή τότε είναι σημαντικές, όπως στην περίπτωση της γέφυρας παραπάνω.

Ας εξετάσουμε τώρα την διαστολή στις δυο διαστάσεις. Έστω μια ορθογώνια επιφάνεια ενός υλικού με διαστάσεις  $L_1 \times L_2$ . Μια μεταβολή της θερμοκρασίας κατά  $\Delta\theta$  θα έχει ως αποτέλεσμα να αλλάξουν τα μήκη σε  $L_1 + \Delta L_1$  και  $L_2 + \Delta L_2$  αντίστοιχα, και άρα και το εμβαδό  $A = L_1 L_2$  κατά ένα μικρό ποσό  $\Delta A$  που δίνεται από την

$$\Delta A = (L_1 + \Delta L_1)(L_2 + \Delta L_2) - L_1 L_2 = L_1 \Delta L_2 + L_2 \Delta L_1 + \Delta L_1 \Delta L_2$$

Αφού οι μεταβολές του μήκους είναι μικρές, της τάξης του  $10^{-5}$ , τότε το γινόμενο  $\Delta L_1 \Delta L_2$  είναι πολύ μικρό (της τάξης του  $10^{-10}$ ) και μπορεί να αγνοηθεί. Επομένως

$$\Delta A \approx L_1 \Delta L_2 + L_2 \Delta L_1$$

Εάν το υλικό είναι ομοιογενές, τότε ο συντελεστής θερμικής διαστολής θα είναι ο ίδιος και για τις δυο διαστάσεις και έτσι

$$\Delta A \approx L_1(\alpha L_2 \Delta \theta) + L_2(\alpha L_1 \Delta \theta) = 2\alpha L_1 L_2 \Delta \theta$$

Άρα μπορούμε να γράψουμε μια σχέση για τη συστολή του εμβαδού παρόμοια με την Εξ. 3.5

$$\Delta A = \beta A \Delta \theta$$

όπου  $\beta = 2\alpha$  είναι ο "συντελεστής θερμικής διαστολής επιφάνειας". Με την ίδια λογική, εάν ενδιαφερόμαστε για μεταβολές όγκου, τότε μπορούμε να πούμε ότι για ένα ομοιογενές υλικό ισχύει για την διαστολή του όγκου  $V$  ενός ομοιογενούς υλικού ότι

$$\Delta V = \gamma V \Delta \theta$$

όπου  $\gamma = 3\alpha$  είναι ο "συντελεστής θερμικής διαστολής όγκου"

Παράδειγμα 7. Σε θερμοκρασία δωματίου  $25^\circ C$ , ένα σφουγγάρι με διαστάσεις  $12\text{ cm} \times 5\text{ cm} \times 2\text{ cm}$  ζυγίζει  $10\text{ g}$  όταν είναι στεγνό και έχει ποροσιμότητα 9% (συνολικός όγκος πόρων δια όγκο σφουγγαριού). α) Εάν το εμβαπτίσουμε κουβά με νερό της ίδιας θερμοκρασίας, πόσο θα αυξηθεί η μάζα του εάν θεωρήσουμε ότι όλοι οι πόροι γεμίζουν τελείως με νερό; β) Πως θα αλλάξει το παραπάνω αποτέλεσμα εάν το νερό στον κουβά βρίσκεται σε θερμοκρασία  $65^\circ C$ ; Δίνεται ο συντελεστής θερμικής διαστολής μήκους του σφουγγαριού  $0.2 \times 10^{-3}/C^\circ$

Λύση: α) Από τα δεδομένα ο όγκος του σφουγγαριού ισούται με

$$V = 12\text{ cm} \times 5\text{ cm} \times 2\text{ cm} = 120\text{ cm}^3$$

Ο όγκος  $v$  του παγιδευμένου νερού ισούται με τον όγκο των πόρων που είναι μόλις το 9% του παραπάνω όγκου, δηλαδή

$$v = 0.09 \times V = 10.8\text{ cm}^3$$

Αφού η πυκνότητα του νερού είναι  $\rho = 1\text{ g}/m^3$  τότε το παγιδευμένο νερό θα ζυγίζει  $10.8\text{ g}$  και άρα το βάρος του σφουγγαριού σχεδόν διπλασιάζεται σε  $10 + 10.8 = 20.8\text{ g}$ .

β) Ο συντελεστής θερμικής διαστολής όγκου ισούται με  $\gamma = 3\alpha = 0.6 \times 10^{-3}/C^\circ$ . Η σχετική μεταβολή του όγκου του σφουγγαριού μεταξύ των δυο θερμοκρασιών δίνεται από την

$$\frac{\Delta V}{V} = \gamma \Delta \theta = 0.6 \times 10^{-3} \times (65 - 25) = 24 \times 10^{-3}$$

δηλαδή 2.4 %. Αφού οι πόροι γεμίζουν πλήρως με νερό, αυτή θα είναι και η αύξηση της μάζας του νερού δηλαδή τώρα το σφουγγάρι θα ροφήσει

$$24 \times 10^{-3} \times 10.8 = 259 \times 10^{-3} \approx 0.26$$

περισσότερα γραμμάρια επομένως η νέα του μάζα θα είναι  $10 + 10.8 + 0.26 = 21.06\text{ g}$

### 3.4 Μεταφορά Θερμότητας στη 1 διάσταση

Όπως προαναφέρθηκε στο πρώτο κεφάλαιο, όταν δυο σώματα βρίσκονται σε διαφορετική θερμοκρασία, τότε θερμότητα ρέει από το θερμό προς το ψυχρό σώμα. Γενικά το φαινόμενο κατά το οποίο ένα ποσό θερμότητας μεταβαίνει από μια θέση σε μια άλλη ονομάζεται "**Μεταφορά Θερμότητας**" και είναι βασικό πρόβλημα μελέτης για τους μηχανικούς γενικά, όπως στα συστήματα κλιματισμού, θέρμανσης, ψύξης κ.τ.λ.. Γενικά υπάρχουν τρεις περιπτώσεις μεταφοράς θερμότητας, οι οποίες εξετάζονται ξεχωριστά η καθεμία στα επόμενα υπο-εδάφια:

- Αγωγή: Είναι η περίπτωση μεταφοράς διαμέσου ενός στερεού σώματος.
- Συναγωγή: Είναι η περίπτωση μεταφοράς από ένα στερεό σώμα σε ένα ρευστό.
- Ακτινοβολία: Είναι η περίπτωση μεταφοράς διαμέσου του κενού με την βοήθεια ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων.

(Σημείωση: Η μεταφορά θερμότητας μέσω επαφής ανάγεται στην περίπτωση της αγωγής θερμότητας όπως θα δούμε στο επόμενο υπο-εδάφιο).

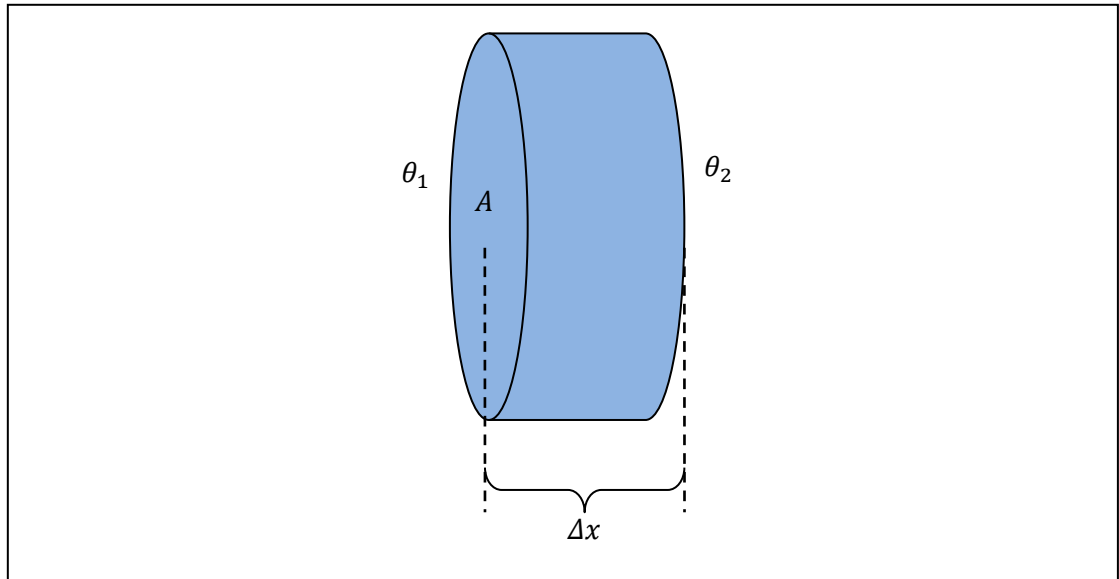
#### 3.4.1 Αγωγή θερμότητας

Μεταφορά θερμότητας υφίσταται όχι μόνο μεταξύ δυο σωμάτων διαφορετικής θερμοκρασίας αλλά και στην περίπτωση όπου έχουμε ένα μοναδικό σώμα, όταν δυο από τις επιφάνειές του διατηρούνται σε διαφορετική θερμοκρασία. Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται "**αγωγή θερμότητας**". Για παράδειγμα όταν βάζουμε ένα μεταλλικό κουτάλι μέσα σε ένα πολύ θερμό αφέψημα, μετά από λίγο η ελεύθερη άκρη του κουταλιού ζεσταίνεται επειδή θερμότητα μεταφέρεται από την θερμή εμβαπτισμένη άκρη του μέσω του κουταλιού στην άλλη άκρη. Επίσης κατά την διάρκεια μιας παγωμένης νύχτας του χειμώνα, η εσωτερική μεριά ενός τοίχου έχει την αίσθηση του κρύου επειδή προφανώς υπάρχει απώλεια θερμότητας διαμέσου του τοίχου.

Θεωρήστε ένα στερεό σώμα με δυο παράλληλες επιφάνειες εμβαδού  $A$  η καθεμία, όπως ο κύλινδρος του Σχήματος 3.1, οι οποίες απέχουν απόσταση  $\Delta x$  και διατηρούνται σε δυο διαφορετικές θερμοκρασίες  $\theta_1$  και  $\theta_2$  με την  $\theta_2$  να βρίσκεται πάντα από την δεξιά πλευρά (σε μεγαλύτερο  $x$ ). Τότε θα υφίσταται μεταφορά θερμότητας από τα αριστερά προς τα δεξιά με ρυθμό που δίνεται από την έκφραση:

$$\frac{Q}{\Delta t} = -\kappa A \frac{\theta_2 - \theta_1}{\Delta x} \quad (3.6)$$

όπου  $Q$  είναι το ποσό θερμότητας που μεταφέρεται σε χρόνο  $\Delta t$  και  $\kappa$  είναι μια σταθερά χαρακτηριστική για κάθε υλικό και ονομάζεται "**συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας**", οι τιμές της οποίας για διάφορα συνήθη υλικά φαίνονται στον Πίνακα 3.4.



Εικόνα 3-2

Παρατηρήστε ότι το μείον είναι συνεπές με την ροή της θερμότητας αφού όταν  $\theta_1 > \theta_2$  το  $Q/t$  γίνεται θετικό που σημαίνει πως η θερμότητα ρέει προς τα δεξιά. Στην αντίθετη περίπτωση το  $Q/t$  γίνεται αρνητικό που σημαίνει πως η θερμότητα ρέει προς τα αριστερά, όπως θα έπρεπε. Το φαινόμενο αυτό της διάδοσης θερμότητας ονομάζεται "**αγωγή θερμότητας**".

Πίνακας 3-4

Υλικό	$\kappa$ ( $W/m \cdot ^\circ C$ )	Υλικό	$\kappa$ ( $W/m \cdot ^\circ C$ )
Τούβλο	0.78	Μάρμαρο	3.5
Πέτρα	0.87	Πέτρα	0.87
Χυτοσίδηρος και χάλυβας	58.1	Άμμος και αμμοχάλικο υγρό	1.34
Αλουμίνιο	200	Χαλίκια	0.81
Χαλκός	372	Ασβεστοκονίαμα	0.87
Άμμος	0.33	Τσιμέντο	0.29
Άσφαλτος	0.74	Σκυρόδεμα	1.5-2.0
Πολυστερίνη (φελιζόλ)	0.032-0.037	Γυψοσανίδες	0.58
Γρανίτης	3.5	Γυαλί	0.81
Ξύλο	0.17	Υαλοβάμβακας	0.035

Παράδειγμα 8. Ένας φοιτητής θερμαίνει με φλόγα  $280^\circ$  το κάτω μέρος ενός αλουμινένιου μαγειρικού σκεύους με πάχος πυθμένα  $5\text{ mm}$ . Εάν η αρχική θερμοκρασία του εσωτερικού μέρους του πυθμένα είναι  $25^\circ$ , να βρεθεί ο αρχικός ρυθμός της μεταφοράς της θερμότητας διαμέσου του πυθμένα εάν έχει κυκλικό σχήμα με διάμετρο  $20\text{ cm}$ .

Λύση: Το εμβαδό του πυθμένα ισούται με

$$A = \pi R^2 = \pi 0.1^2 = 0.0314 \text{ m}^2$$

Από τον Πίνακα 3-4 βλέπουμε ότι για το Αλουμίνιο  $\kappa = 200 \text{ W/m} \cdot \text{C}$ . Η μεταφορά θερμότητας γίνεται κατά τον θετικό άξονα  $y$  και επομένως

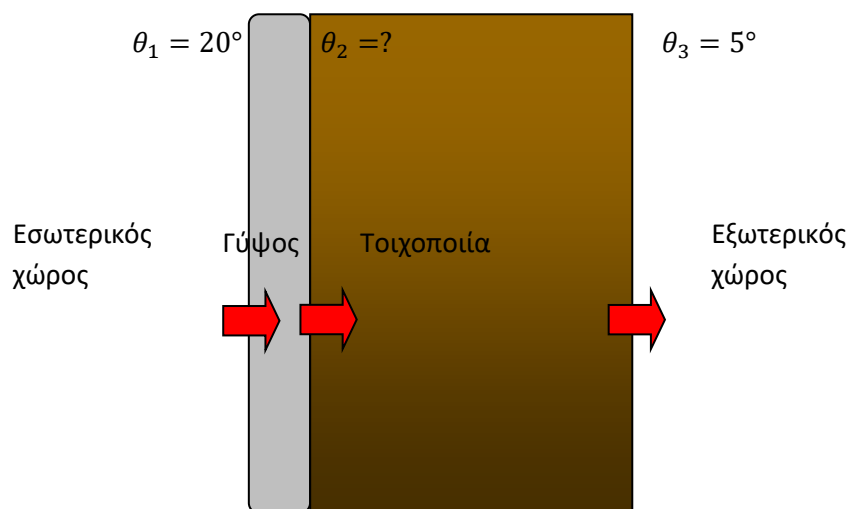
$$\frac{Q}{\Delta t} = -\kappa A \frac{\theta_2 - \theta_1}{\Delta x} = -200 \times 0.0314 \frac{25 - 280}{0.005} \approx 320 \text{ kW}$$

**Παράδειγμα 10.** Ένα ημιτελές τοίχωμα ύψους  $2 \text{ m}$  και πλάτους  $3 \text{ m}$  βρίσκεται σε δωμάτιο οικοδομής υπό ανέγερση και αποτελείται μόνο από δυο στρώματα, τον σοβά (ασβεστοκονίαμα) πάχους  $2 \text{ cm}$  από την εσωτερική μεριά και την τοιχοποιία από τούβλα πάχους  $12 \text{ cm}$  από την εξωτερική μεριά. Κατά την διάρκεια μιας κρύας ημέρας με θερμοκρασία  $5^\circ$ , οι εργάτες στο εσωτερικό χρησιμοποιούν κάποιο είδος φορητής θερμάστρας υγραερίου ώστε να διατηρούν την θερμοκρασία του δωματίου στους  $20^\circ$  για να μπορούν να απομακρύνουν την υγρασία από τις βαφές. Να υπολογισθεί ο ρυθμός μεταφοράς της θερμότητας διαμέσου του τοίχου αγνοώντας τις όποιες απώλειες, καθώς και η θερμοκρασία της εσωτερικής διεπιφάνειας γύψου-τουβλοποιείας.

Λύση.

Εάν αγνοήσουμε τις απώλειες προς άλλα μέρη του δωματίου, τότε όλος ο ρυθμός μεταφοράς θερμότητας μέσω του σοβά, διατηρείται ο ίδιος και διαμέσου της τοιχοποιίας. Εάν χρησιμοποιήσουμε τους δείκτες 1, 2 και 3 για την εσωτερική επιφάνεια, την διεπιφάνεια και την εξωτερική επιφάνεια αντίστοιχα, και τους δείκτες "Σ" και "Τ" για τον σοβά και την τοιχοποιία αντίστοιχα, τότε μπορούμε να εξισώσουμε τους ρυθμούς μεταφοράς της θερμότητας ως εξής:

$$\frac{Q_\Sigma}{\Delta t} = \frac{Q_T}{\Delta t} \Rightarrow \kappa_\Sigma A \frac{\theta_2 - \theta_1}{\Delta x_\Sigma} = \kappa_T A \frac{\theta_3 - \theta_2}{\Delta x_T}$$





Από τον Πίνακα 3.4 βλέπουμε ότι για το σοβά (ασβεστοκονίαμα)  $\kappa_S = 0.87 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  ενώ για το τούβλο  $\kappa_T = 0.727 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ . Το εμβαδό  $A$  είναι το ίδιο και απλοποιείται. Αντικαθιστώντας όλες τις τιμές οδηγεί στην:

$$0.87 \frac{20 - \theta_2}{0.2} = 0.727 \frac{\theta_2 - 5}{12}$$

από όπου παίρνουμε  $\theta_2 = 19.794^\circ\text{C}$  (Ο αναγνώστης μπορεί να απορεί γιατί κρατήσαμε τόσα πολλά ψηφία για το  $\theta_2$  αλλά μας ενδιαφέρει παρακάτω η διαφορά  $20 - \theta_2 = 0.206$  η οποία έχει μόνο τρία ψηφία). Προσέξτε ότι χρησιμοποιήθηκαν για μονάδες μήκους τα  $\text{cm}$  και όχι τα μέτρα αφού οι μονάδες απλοποιούνται επειδή εμφανίζονται και στα δυο μέλη της εξίσωσης (αρκεί να είναι οι ίδιες). Για τον υπολογισμό του ρυθμού θερμότητας όμως πρέπει να είμαστε προσεκτικοί και να χρησιμοποιήσουμε μέτρα. Μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε οποιοδήποτε από τα δυο στρώματα αφού θεωρήσαμε ότι ο ρυθμός είναι ο ίδιος. Έτσι για το σοβά:

$$\frac{Q_S}{\Delta t} = -0.87 \times 2 \times 3 \frac{19.794 - 20}{0.002} = 538 \text{ W}$$

### Παραλληλισμός με Ηλεκτρισμό

Η Εξίσωση 3-6 που αναφέρεται στο Σχήμα 3-2 μπορεί να γραφτεί και ως (αλλάζουμε την σειρά των  $\theta_1$  και  $\theta_2$  ώστε να αλλάξει το πρόσημο)

$$\frac{Q}{\Delta t} = \kappa A \frac{\theta_1 - \theta_2}{\Delta x} = \frac{\theta_1 - \theta_2}{R}$$

όπου η  $R = \Delta x / \kappa A$  ονομάζεται "**θερμική αντίσταση**". Σε αυτή τη μορφή, η εξίσωση θυμίζει το νόμο του *Ohm* με τον ρυθμό  $Q/\Delta t$  να αντιστοιχεί στο ρεύμα και το  $\theta_1 - \theta_2$  να αντιστοιχεί στη διαφορά δυναμικού. Όπως δηλαδή σε ένα ηλεκτρικό κύκλωμα έχουμε ρεύμα, που είναι ο ρυθμός μεταφορά φορτίου, όταν υπάρχει διαφορά δυναμικού, έτσι και στα υλικά έχουμε μεταφορά θερμότητας όταν υπάρχει διαφορά θερμοκρασίας. Το πλεονέκτημα αυτής της σχέσης είναι ότι μπορούμε να δουλέψουμε όπως και στον νόμο του *Ohm*, δηλαδή όταν δυο πλάκες διαφορετικού υλικού και πάχους εν γένει, είναι σε σειρά, όπως στο προηγούμενο παράδειγμα, τότε θα έχουν το ίδιο  $Q/\Delta t$  (ίδιο ρεύμα στον ηλεκτρισμό) και η συνολική αντίστασή τους θα δίνεται από την

$$R = R_1 + R_2$$

Βέβαια αυτός ο νόμος εύκολα γενικεύεται και για περισσότερες των δυο πλακών. Η θερμική αντίσταση έχει μονάδες  $\text{C}^\circ/\text{W}$  (ή  $\text{K}/\text{W}$ )

Παράδειγμα 11. Να λυθεί το παραπάνω Παράδειγμα 10 με την χρήση της θερμικής αντίστασης.

Λύση.

Οι επιμέρους αντιστάσεις ισούνται με

$$R_S = \frac{\Delta x_S}{\kappa_S A} = \frac{2 \times 10^{-3}}{0.87 \times 6} = 0.00038 \times 10^{-4} \text{ } C^0/W$$

$$R_T = \frac{\Delta x_T}{\kappa_T A} = \frac{12 \times 10^{-6}}{0.727 \times 6} = 0.02751 \text{ } C^0/W$$

Η συνολική αντίσταση ισούται με

$$R = R_S + R_T = 0.02789 \text{ } C^0/W$$

Η συνολική διαφορά θερμοκρασίας ισούται με  $\Delta\theta = 20 - 5 = 15^0C$  και έτσι από τον "νόμο του Ohm" το "ρεύμα"  $Q/\Delta t$  ισούται με

$$\frac{Q}{\Delta t} = \frac{\Delta\theta}{R} = \frac{15}{0.02789} = 538 \text{ } W$$

Η πτώση θερμοκρασίας (κατά την πτώση τάσης) στην πρώτη αντίσταση ισούται με

$$\Delta\theta_S = \frac{Q}{\Delta t} R_S = 538 \times 0.00038 = 0.2^0$$

Επομένως η θερμοκρασία της διεπιφάνειας είναι

$$\theta_2 = \theta_1 - 0.4 = 20 - 0.2 = 19.8^0C$$

όπως βρήκαμε και με την παραπάνω μέθοδο (εάν επιθυμούμε περισσότερα ψηφία για την  $\theta_2$  πρέπει να κρατήσουμε και περισσότερα ψηφία στην  $R_S$ ).

### 3.4.2 Συναγωγή θερμότητας

Πολλές φορές ένα στερεό έρχεται σε επαφή με κάποιο ρευστό όπως τα περισσότερα αντικείμενα στο περιβάλλον που έρχονται σε επαφή με τον αέρα γύρω τους ή ένα σωλήνα νερού που ρέει στο εσωτερικό του νερό. Εάν το ρευστό βρίσκεται σε διαφορετική θερμοκρασία από την θερμοκρασία του στερεού, τότε υπάρχει μεταφορά θερμότητας μεταξύ τους. Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται "**συναγωγή θερμότητας**". Όταν το ρευστό είναι στάσιμο τότε μιλάμε για "φυσική συναγωγή" ενώ όταν το ρευστό τίθεται σε κίνηση (με παροχή ισχύος από κάποιο μηχανισμό) μιλάμε για "εξαναγκασμένη συναγωγή". Έτσι όταν αφήνουμε ένα πιάτο με ζεστή σούπα επάνω στο τραπέζι έχουμε φυσική συναγωγή ενώ όταν την φυσάμε την σούπα έχουμε εξαναγκασμένη συναγωγή.

Το φαινόμενο της συναγωγής είναι πολύπλοκο επειδή εξαρτάται από τις ιδιότητες του ρευστού όπως είναι η ταχύτητα των μορίων, η πυκνότητα, το ιξώδες, η θερμοκρασία, το είδος ροής (τυρβώδης – μη τυρβώδης) κ.τ.λ. και η ακριβής μελέτη του είναι αντικείμενο της

Ρευστομηχανικής που όπως αναφέρθηκε, δεν εξετάζεται στο παρόν σύγγραμμα. Παρόλα αυτά, υπάρχει μια πρακτική σχέση, παρόμοια με την Εξ. (3.6)

$$\frac{Q}{\Delta t} = hA(\theta - \theta_{\infty}) \quad (3.7)$$

όπου  $Q$  είναι το ποσό θερμότητας που μεταφέρεται από το στερεό προς το ρευστό σε χρόνο  $\Delta t$  μέσω της επιφάνειάς του  $A$  που είναι σε επαφή με το ρευστό,  $\theta$  είναι η θερμοκρασία του στερεού,  $\theta_{\infty}$  είναι η θερμοκρασία του ρευστού μακριά από το στερεό (στο άπειρο) και  $h$  είναι μια εμπειρική σταθερά γνωστή ως "**συντελεστής μεταφοράς**". Θετικό  $Q/\Delta t$  σημαίνει μεταφορά θερμότητας από το στερεό προς το ρευστό. Αντίθετα με την σταθερά  $k$ , η σταθερά  $h$  εξαρτάται από πολλούς παράγοντες και έτσι δεν υπάρχει πίνακας με τιμές, μόνο με εύρη τιμών. Συνήθως προσδιορίζεται εμπειρικά για κάθε περίπτωση ξεχωριστά. Οι μονάδες της είναι  $W/m^2 \cdot K$ .

Παράδειγμα 12. Ένα ηλεκτρονικό ολοκληρωμένο κύκλωμα (τσιπ) έχει ορθογώνια διατομή διαστάσεων  $8\text{ mm} \times 12\text{ mm}$  και όταν βρίσκεται σε πλήρη λειτουργία παράγει  $4\text{ mW}$  θερμικής ισχύος και η θερμοκρασία του φτάνει τους  $55^{\circ}$  χωρίς ψύξη. Για να προστατευθεί το ολοκληρωμένο από αυτή την υψηλή θερμοκρασία, ψύχεται με μικρό ανεμιστήρα που χρησιμοποιεί αέρα περιβάλλοντος  $25^{\circ}$ . Εάν η σταθερά μεταφοράς του αέρα είναι  $8\text{ W/m}^2\text{C}^{\circ}$ , να βρεθεί η νέα θερμοκρασία του ολοκληρωμένου.

Λύση.

Ο ρυθμός μεταφοράς θερμότητας σε αυτό το πρόβλημα είναι ίση με τη θερμική ισχύ που παράγει το ολοκληρωμένο, πρέπει δηλαδή ο αέρας να απομακρύνει αυτή την ισχύ. Έτσι

$$\frac{Q}{\Delta t} = 4 \times 10^{-3}\text{ W}$$

Η επιφάνεια του ολοκληρωμένου ισούται με

$$A = 8 \times 10^{-3} \times 12 \times 10^{-3} = 96 \times 10^{-6}\text{ m}^2$$

Από την Εξ. 3.7 έχουμε

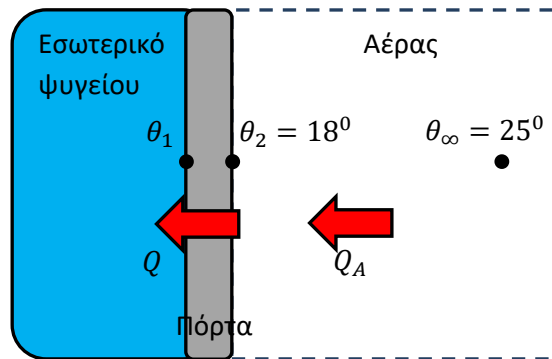
$$\frac{Q}{\Delta t} = hA(\theta - \theta_{\infty}) \Rightarrow 4 \times 10^{-3} = 8 \times 96 \times 10^{-6}(\theta - 25)$$

το οποίο οδηγεί στο  $\theta = 30.2^{\circ}$ .

Παράδειγμα 13. Ένα ψυγείο βρίσκεται σε δωμάτιο με θερμοκρασία περιβάλλοντος  $25^{\circ}$ . Η θερμοκρασία στην εξωτερική επιφάνεια της πόρτας ισούται με  $18^{\circ}$ , το πάχος της είναι  $2.5\text{ cm}$  και ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητάς του είναι  $0.15\text{ W/mC}^{\circ}$ . Εάν η σταθερά μεταφοράς του αέρα είναι  $8\text{ W/m}^2\text{C}^{\circ}$ , να βρεθεί η θερμοκρασία στο εσωτερικό του ψυγείου.

Λύση: Το παράδειγμα αυτό είναι παρόμοιο με το Παράδειγμα 10 παραπάνω. Έχουμε συνδυασμό συναγωγής, λόγω επαφής του αέρα με την εξωτερική επιφάνεια του ψυγείου, και αγωγής διαμέσου του τοιχώματος της πόρτας του ψυγείου. Έστω  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  και  $\theta_{\infty}$  οι

Θερμοκρασίες στο εσωτερικό του ψυγείου, στην εξωτερική του επιφάνεια και στον αέρα μακριά από το ψυγείο αντιστοίχα. Από τα δεδομένα  $\theta_2 = 18^0$  και  $\theta_\infty = 25^0$



Για την συναγωγή μέσω του αέρα σύμφωνα με την Εξ. 3.7 έχουμε

$$\frac{Q_A}{\Delta t} = hA(\theta_2 - \theta_\infty)$$

Για την αγωγή μέσω του τοιχώματος της πόρτας σύμφωνα με την Εξ. 3.6 έχουμε

$$\frac{Q_\Pi}{\Delta t} = -\kappa A \frac{\theta_2 - \theta_1}{\Delta x}$$

Επειδή η θερμότητα ρέει από το θερμό προς το ψυχρό, αυτό το πρόβλημα είναι μονοδιάστατο και η θερμότητα ρέει προς τα αριστερά. Έτσι δεν περιμένουμε διαρροή προς άλλες κατευθύνσεις και μπορούμε να πούμε ότι όση θερμότητα ανά μονάδα χρόνου προσπίπτει στην επιφάνεια της πόρτας από τον θερμό αέρα, τόση θα διαπεράσει το τοίχωμα και θα καταλήξει στο εσωτερικό του. Με άλλα λόγια

$$\frac{Q_A}{\Delta t} = \frac{Q_\Pi}{\Delta t} \Rightarrow hA(\theta_\infty - \theta_2) = \kappa A \frac{\theta_2 - \theta_1}{\Delta x} \Rightarrow 8(25 - 18) = 0.15 \frac{18 - \theta_1}{2.5 \times 10^{-2}}$$

Λύνοντας παίρνουμε  $\theta_1 = 8.67^0 C$

#### Θερμική Αντίσταση Συναγωγής:

Όπως και με τη θερμική αγωγιμότητα, μπορούμε να παραλληλίσουμε την Εξ. (3.7) παραπάνω με τον νόμο του Ohm και να την γράψουμε ως

$$\frac{Q}{\Delta t} = \frac{\Delta \theta}{R}$$

όπου  $R = 1/hA$ . Έτσι μπορούμε να συνδυάσουμε πολλά στρώματα μαζί τα οποία μεταφέρουν θερμότητα είτε με αγωγή είτε με συναγωγή χρησιμοποιώντας τον νόμο του Ohm.

Παράδειγμα 14. Να λυθεί το προηγούμενο παράδειγμα χρησιμοποιώντας τον νόμο του *Ohm* εάν η εξωτερική επιφάνεια του ψυγείου έχει διαστάσεις  $85\text{ cm} \times 55\text{ cm}$ .

Λύση:

Πρέπει πρώτα να υπολογίσουμε τις θερμικές αντιστάσεις. Για τον αέρα έχουμε

$$R_A = \frac{1}{hA} = \frac{1}{8 \times 0.85 \times 0.55} = 0.267\text{ }^\circ\text{C}/\text{W}$$

Για το τοίχωμα της πόρτας

$$R_{\Pi} = \frac{\Delta x}{\kappa A} = \frac{2.5 \times 10^{-2}}{0.15 \times 0.85 \times 0.55} = 0.356\text{ }^\circ\text{C}/\text{W}$$

Γνωρίζουμε την διαφορά θερμοκρασίας (η "διαφορά δυναμικού")  $\Delta\theta_A = 25 - 18 = 7^\circ\text{C}$  στον αέρα και άρα ο ρυθμός θερμότητας (το "ρεύμα") ισούται με

$$\frac{Q_A}{\Delta t} = \frac{\Delta\theta_A}{R_A} = \frac{7}{0.267} = 26.2\text{ W}$$

Ο νόμος του *Ohm* για το τοίχωμα δίνει

$$\Delta\theta_{\Pi} = R_{\Pi} \frac{Q_{\Pi}}{\Delta t}$$

Όμως αφού τα δυο στρώματα είναι σε σειρά, οι ρυθμοί θερμότητας είναι οι ίδιοι, δηλαδή  $Q_{\Pi}/\Delta t = Q_A/\Delta t$  οπότε

$$\Delta\theta_{\Pi} = R_{\Pi} \frac{Q_A}{\Delta t} = 0.356 \times 26.2 = 9.33^\circ\text{C}$$

Οπότε η εσωτερική θερμοκρασία του ψυγείου είναι

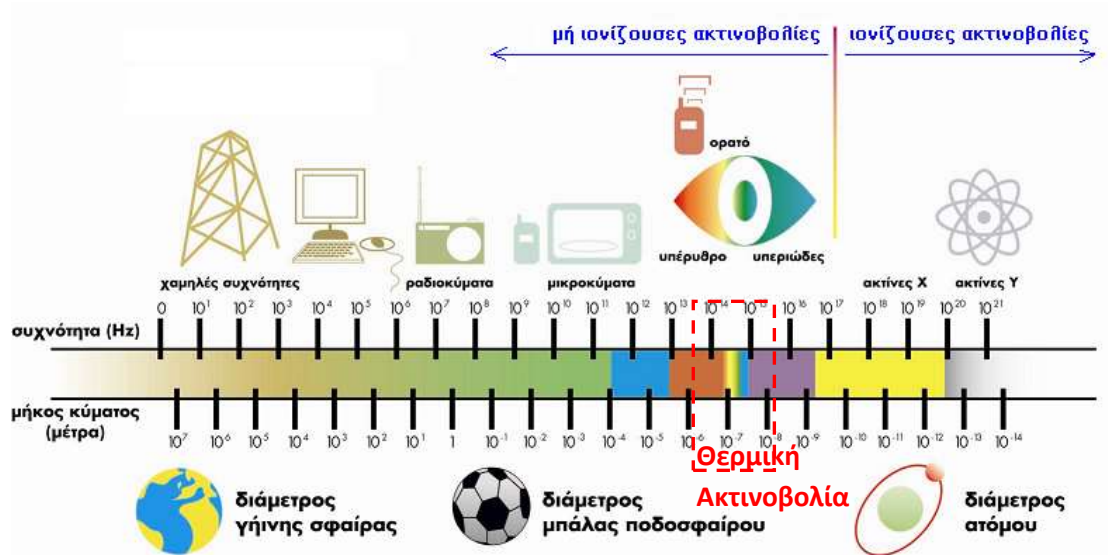
$$\theta_1 = 18 - 9.33 = 8.67^\circ\text{C}$$

δηλαδή το ίδιο όπως και με την προηγούμενη μέθοδο.

### 3.4.3 Ακτινοβολία

Η θερμότητα μπορεί να μεταφερθεί και μέσω ακτινοβολίας. Στην πραγματικότητα σε ένα θερμό σώμα, μέρος της θερμικής ενέργειας αναλώνεται για την παραγωγή ηλεκτρομαγνητικών (H/M) κυμάτων τα οποία ταξιδεύουν ακόμα και στο κενό και όταν απορροφηθούν από άλλα σώματα, ξαναμετατρέπονται σε θερμότητα. Επομένως η περίπτωση της ακτινοβολίας δεν είναι μεταφορά με την ακριβή σημασία της λέξης αλλά μετατροπή ενέργειας. Πρακτικώς όμως είναι σαν να έχουμε μεταφορά θερμότητας. Παράδειγμα τέτοιας μεταφοράς είναι φυσικά η περίπτωση του ήλιου ο οποίος θερμαίνει την γη με την βοήθεια του ορατού φωτός αλλά και της υπέρυθρης και υπεριώδους ακτινοβολίας που εκπέμπει καθημερινά. Επίσης ίσως να έχετε προσέξει σε κάποια εστιατόρια χρησιμοποιούν θερμάστρες υπέρυθρων για να διατηρήσουν το φαγητό ζεστό. Αλλά και από την καθημερινή μας εμπειρία γνωρίζουμε ότι ιδιαιτέρως θερμά αντικείμενα

όπως το ξύλο στο τζάκι ή ένα κομμάτι μέταλλο στη φωτιά, αποκτούν χρώμα ερυθρό, εκπέμπουν δηλαδή ακτινοβολία στο ορατό, εξ' ου και η έκφραση "ερυθροπυρωμένο σώμα".



Εικόνα 3-3

Η μεταφορά θερμότητας μέσω ακτινοβολίας έχει κάποιες ιδιαιτερότητες. Κατ' αρχάς συμβαίνει σε ορισμένο μόνο εύρος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα. Καλύπτει δηλαδή πλήρως το ορατό και μέρος της υπέρυθρης και υπεριώδους ακτινοβολίας που συνορεύει με το ορατό. Επίσης εξαρτάται μη γραμμικά από τη θερμοκρασία, όπως θα δούμε παρακάτω. Τέλος, λόγω της φύσης των Η/Μ κυμάτων, η μεταφορά αυτή δεν απαιτεί μέσο και έτσι διαδίδεται ακόμα και δια μέσω του κενού. Έτσι στις παλαιές λάμπες πυρακτώσεως, ο υάλινος γλόμπος που τις περιέβαλλε γινόταν πολύ θερμός παρόλο που στο εσωτερικό του η λυχνία πυρακτώσεως ήταν σε κενό. Αυτή η θέρμανση οφειλόταν στην ακτινοβολία της λυχνίας η οποία μέσω του κενού έφτανε στο γλόμπο.

Θερμική ακτινοβολία εκπέμπει ένα σώμα όταν η θερμοκρασία του  $T$  είναι υψηλότερη από την θερμοκρασία  $T_{\infty}$  του περιβάλλοντος χώρου. Ο ρυθμός μεταφοράς θερμότητας δίνεται από την έκφραση:

$$\frac{Q}{\Delta t} = \varepsilon \sigma A (T^4 - T_{\infty}^4) \quad (3.8)$$

όπου σε αυτή την εξίσωση οι θερμοκρασίες πρέπει να είναι σε βαθμούς Κέλβιν, το  $A$  είναι το εμβαδό της επιφάνειας που ακτινοβολεί, το  $\sigma$  είναι μια παγκόσμια σταθερά της Φυσικής με τιμή  $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4$ , και το  $\varepsilon$  είναι ένας εμπειρικός συντελεστής μεταξύ 0 και 1 ο οποίος χαρακτηρίζει την επιφάνεια εκπομπής όπως π.χ. το χρώμα, την τραχύτητα κ.λπ. Ιδανικώς πρέπει να είναι  $\varepsilon = 1$  αλλά αυτό είναι μια εξιδανικευμένη περίπτωση που

ονομάζεται "μελανό σώμα" αλλά συνήθως τα σώματα στην πράξη εμφανίζουν τιμές μεταξύ του 0.7 – 0.9.

Παράδειγμα 15. Μια θερμή καλοκαιρινή ημέρα, η ταράτσα μιας οικίας διαστάσεων  $12\text{ m} \times 20\text{ m}$  φτάνει τους  $40^\circ$  λίγο πριν να νυχτώσει. Εάν υποθέσουμε ότι η θερμοκρασία του περιβάλλοντος είναι  $30^\circ$  αμέσως μόλις νυχτώσει, να υπολογισθεί η αρχική εκπεμπόμενη θερμική ισχύς της ταράτσας εάν δίνεται ότι  $\varepsilon = 0.80$

Λύση: Το εμβαδό ισούται με  $A = 120\text{ m}^2$ . Μετατρέποντας τις θερμοκρασίες σε βαθμούς Κέλβιν,  $T = 40 + 273 = 313\text{ K}$ ,  $T_\infty = 30 + 273 = 303\text{ K}$  και η εκπεμπόμενη ακτινοβολία ισούται με

$$\frac{Q}{\Delta t} = \varepsilon \sigma A (T^4 - T_\infty^4) = 0.80 \times 5.67 \times 10^{-8} \times 120 (313^4 - 303^4) = 6363\text{ W}$$

Σημείωση: Λόγω του ότι οι θερμοκρασίες δεν εμφανίζονται γραμμικά στην Εξ. 3.8, δεν μπορούμε να την αντιστοιχίσουμε με τον νόμο του *Ohm* όπως έγινε στην περίπτωση της αγωγής και συναγωγής.

### 3.5 Μεταφορά Θερμότητας σε Κυλινδρική Γεωμετρία

Στα προηγούμενα είδαμε μεταφορά θερμότητας στη μια διάσταση, η θερμότητα δηλαδή μετακινούταν κατά μήκος μιας ευθείας. Βέβαια υπάρχει περίπτωση η θερμότητα να μεταφέρεται και προς τις 3 διαστάσεις π.χ. τα θερμαντικά σώματα σε ένα δωμάτιο θερμαίνουν προς όλες τις κατευθύνσεις. Η μελέτη φαινομένων μεταφοράς είναι σχετικά δύσκολη και είναι πέραν του σκοπού του παρόντος συγγράμματος. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον όμως παρουσιάζει η περίπτωση όπου υπάρχει κυλινδρική γεωμετρία λόγω των ποικίλων σωληνώσεων που χρησιμοποιεί ο άνθρωπος στις κατασκευές. Συγκεκριμένα η συναγωγή από κυλινδρική επιφάνεια στερεού θερμοκρασίας  $\theta$  λόγω επαφής του με ρευστό θερμοκρασίας  $\theta_\infty$  δίνεται από την έκφραση

$$\frac{Q}{\Delta t} = 2\pi h L r (\theta - \theta_\infty)$$

όπου  $r$  και  $L$  η ακτίνα και το μήκος της κυλινδρικής επιφάνειας αντίστοιχα και  $h$  ο συντελεστής μεταφοράς. Παρομοίως, στην περίπτωση αγωγής από την εσωτερική επιφάνεια κυλίνδρου ακτίνας  $r_1$  και θερμοκρασίας  $\theta_1$  προς την εξωτερική του επιφάνεια ακτίνας  $r_2$  και θερμοκρασίας  $\theta_2$ , δίνεται από την έκφραση

$$\frac{Q}{\Delta t} = 2\pi \kappa L \frac{(\theta_2 - \theta_1)}{\ln \left( \frac{r_2}{r_1} \right)}$$

όπου  $L$  το μήκος του κυλίνδρου και  $\kappa$  η σταθερά θερμικής αγωγιμότητά του. Οι αντίστοιχες θερμικές αντιστάσεις δίνονται από τις εκφράσεις:

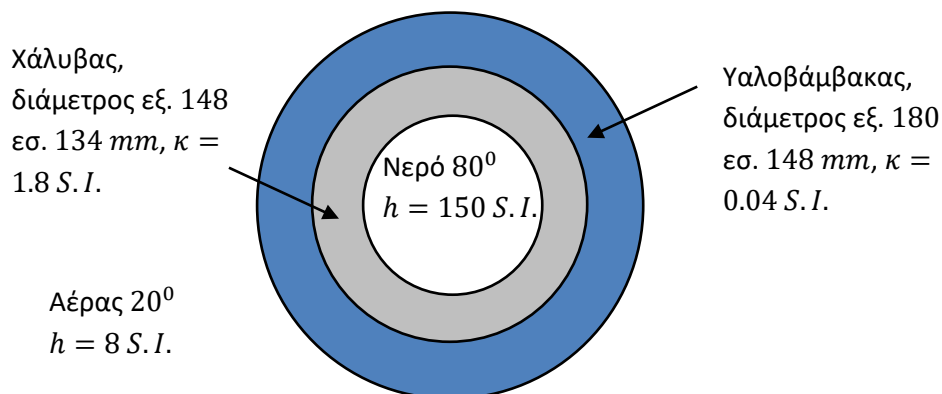
$$R = \frac{1}{2\pi h L r}$$

για τη συναγωγή και

$$R = \frac{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{2\pi\kappa L}$$

για την αγωγή. Λόγω της ιδιαιτερότητας της κυλινδρικής γεωμετρίας, στις σωληνώσεις η θερμότητα είναι αναγκασμένη να κινείται διαδοχικά από το ένα στρώμα στο επόμενο και έτσι οι αντιστάσεις είναι πάντοτε σε σειρά.

Παράδειγμα 16. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η τομή ενός μονωμένου χαλύβδινου σωλήνα που περιβάλλεται από υαλοβάμβακα θερμικής αγωγιμότητας  $0.4 \text{ W/m} \cdot \text{C}^0$ . Ο σωλήνας μήκους  $15 \text{ m}$  μεταφέρει θερμό νερό  $80^0$  με συντελεστή μεταφοράς  $150 \text{ W/m}^2 \cdot \text{C}^0$  από τον λέβητα στο υπόγειο μιας οικίας προς τον επάνω όροφο για τις ανάγκες θέρμανσης. Ο αέρας στο υπόγειο είναι σε θερμοκρασία  $20^0$  και έχει συντελεστή μεταφοράς  $8 \text{ W/m}^2 \cdot \text{C}^0$ . Να βρεθεί το ποσό της απολεσμένης θερμότητας του σωλήνα κατά τη διάρκεια μιας ώρας μεταφοράς νερού στον επάνω όροφο.



Λύση: Οι διαστάσεις και όλα τα δεδομένα φαίνονται στο σχήμα. Συνολικά υπάρχουν τέσσερα στρώματα και άρα έχουμε 4 αντιστάσεις σε σειρά. Η συνολική αντίσταση ισούται με:

$$R = \frac{1}{2\pi L} \left\{ \frac{1}{h_N r_1} + \frac{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{\kappa_X} + \frac{\ln\left(\frac{r_3}{r_2}\right)}{\kappa_Y} + \frac{1}{h_A r_3} \right\}$$

όπου  $L = 15 \text{ m}$  το μήκος του σωλήνα,  $r_1 = 134/2 = 67 \text{ mm}$ ,  $r_2 = 148/2 = 74 \text{ mm}$  και  $r_3 = 180/2 = 90 \text{ mm}$  οι ακτίνες της κυλινδρικής γεωμετρίας από μέσα προς τα έξω,  $h_N$  και  $h_A$  οι συντελεστές μεταφοράς του νερού και του αέρα αντίστοιχα και  $\kappa_X$  και  $\kappa_Y$  οι θερμικές αγωγιμότητες του χάλυβα και του υαλοβάμβακα αντίστοιχα. Αντικαθιστώντας



$$R = \frac{1}{2\pi \times 15} \left\{ \frac{1}{150 \times 0.067} + \frac{\ln\left(\frac{74}{67}\right)}{1.8} + \frac{\ln\left(\frac{80}{74}\right)}{0.04} + \frac{1}{8 \times 0.080} \right\} = 0.0389 \text{ } C^{\circ}/W$$

Η συνολική διαφορά θερμοκρασίας ισούται με  $\Delta\theta = 80^{\circ} - 20^{\circ} = 60^{\circ}$  επομένως από τον νόμο του *Ohm* ο ρυθμός θερμότητας ισούται με

$$\frac{Q}{\Delta t} = \frac{\Delta\theta}{R} = \frac{60}{0.0389} = 1540 \text{ } W$$

Μια ώρα ισοδυναμεί με 3600 s και επομένως το ποσό της θερμότητας που χάνει το νερό προς τον αέρα ισούται με

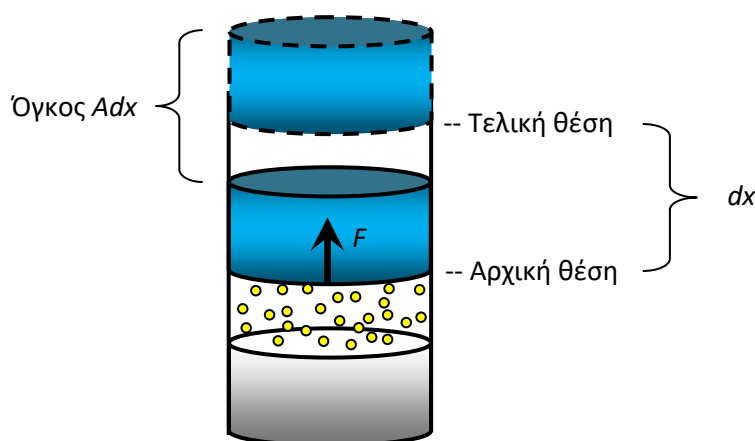
$$Q = 1540 \times 3600 = 5540 \text{ } J$$

## 4 Ο πρώτος θερμοδυναμικός νόμος.

### 4.1 Ορισμός θερμοδυναμικού έργου

Όπως είδαμε σε προηγούμενο κεφάλαιο, το αέριο ασκεί δύναμη  $F$  στο πιστόνι που βρίσκεται σε επαφή μαζί του (Εικόνα 4-1) και έτσι εάν κινηθεί το πιστόνι κατά απειροστό μήκος  $dx$  τότε το αέριο παράγει έργο  $dW = Fdx$ . Συναρτήσει της πίεσης του αερίου, το έργο γράφεται ως  $dW = PAdx = PdV$  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

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



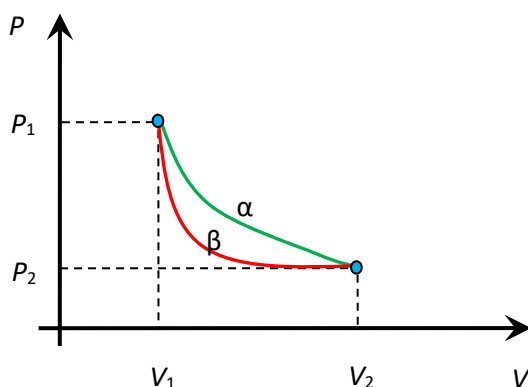
Εικόνα 4-1

### 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 αυτές ως ανεξάρτητες αφού η τρίτη μπορεί να υπολογισθεί από την καταστατική εξίσωση. Έτσι μπορούμε να δουλεύουμε σε δισδιάστατα 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. Θεωρήστε για παράδειγμα την μετακίνηση του πιστονιού στην Εικόνα 4-1 όπου το αέριο εκτονώνεται από αρχικές τιμές  $P_1, V_1$  σε τελικές τιμές  $P_2, V_2$ . Εάν το αέριο είναι ιδανικό, τότε  $T_1 = P_1V_1/nR$  και ομοίως και για την  $T_2$ .

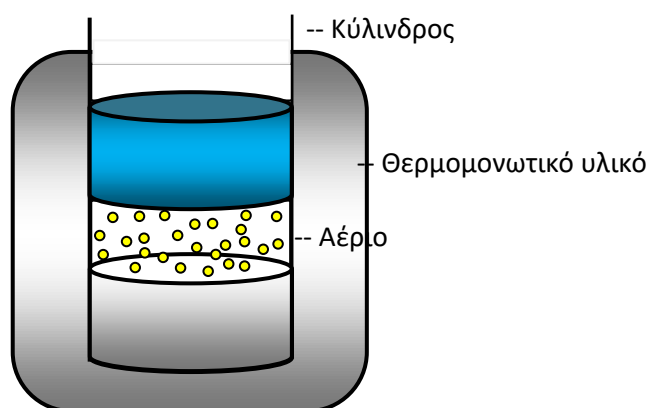
Όπως φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα της Εικόνα 4-2, αυτή η μεταβολή μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους, π.χ. στο σχήμα φαίνονται δυο διαφορετικές διαδρομές, η  $\alpha$  και η  $\beta$ . Υπάρχουν ορισμένες ποσότητες που δεν εξαρτώνται από την διαδρομή επάνω στο διάγραμμα  $P - V$ . Για παράδειγμα η συνολική μεταβολή της θερμοκρασίας είναι  $\Delta T = T_2 - T_1$  το οποίο όπως είδαμε εξαρτάται μέσω της καταστατικής εξίσωσης 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 αρχικό και το τελικό σημείο, εξαρτάται και από την ενδιάμεση διαδρομή. Για παράδειγμα εάν ανατρέξουμε στην γεωμετρική ερμηνεία του ορισμένου ολοκληρώματος στα μαθηματικά, το έργο  $W_\alpha = \int_{V_1}^{V_2} P dV$  κατά μήκος της διαδρομής  $\alpha$  ισούται με το εμβαδό που περικλείεται κάτω από την καμπύλη  $\alpha$  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  $\beta$  και επομένως  $W_\alpha > W_\beta$ .



Εικόνα 4-2

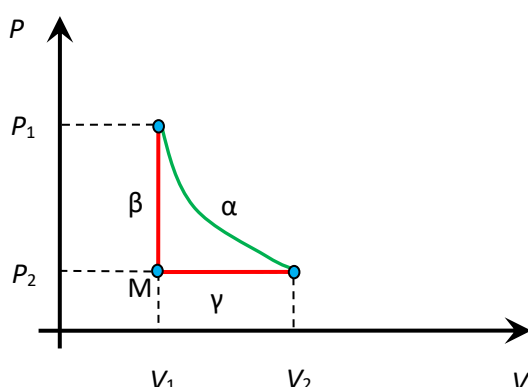
Ομοίως το ποσό της θερμότητας  $Q$  που προσφέρεται στο αέριο για μια διεργασία εξαρτάται από την διαδρομή. Θεωρήστε για παράδειγμα την παρακάτω Εικόνα 4-3 όπου αέριο βρίσκεται μέσα σε ένα κύλινδρο ο οποίος έχει τυλιχθεί με χοντρό θερμομονωτικό υλικό όπως φελιζόλ ή πετροβάμβακας. Το κενό είναι επίσης πολύ καλή επιλογή (όπως στα θερμό) αλλά είναι δύσκολο να επιτευχθεί.



Εικόνα 4-3

Έστω ότι αρχικά το αέριο περιγράφεται από το σημείο  $(P_1, V_1)$  στο παρακάτω διάγραμμα της Εικόνα 4-4, με  $P_1$  μια σχετικά υψηλή πίεση. Εάν αφήσουμε το πιστόνι 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  $\alpha$  στο παρακάτω διάγραμμα P-V

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 στην Εικόνα 4-3.



Εικόνα 4-4

Έστω τώρα ότι επιχειρούμε να ακολουθήσουμε μια διαφορετική διαδρομή  $\beta+\gamma$  που να συνδέει τα ίδια αρχικά και τελικά σημεία. Οι διεργασίες αυτές γίνονται αφού αφαιρεθεί το θερμομονωτικό υλικό της Εικόνα 4-3 και είναι οι εξής:

- Διαδρομή  $\beta$ : Κρατάμε τον όγκο σταθερό κλειδώνοντας το πιστόνι στην αρχική του θέση και αφαιρούμε ποσό θερμότητας  $Q_\beta$  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  $\gamma$ : Τώρα κρατάμε σταθερή την πίεση  $P_2$  τοποθετώντας π.χ. ένα κατάλληλο βαρίδιο επάνω στο πιστόνι, όπως δείξαμε σε προγενέστερα παραδείγματα, και ελευθερώνουμε το πιστόνι. Προσφέρουμε ένα ποσό θερμότητας  $Q_\gamma$  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 στην διαδρομή  $\beta$ .

Έτσι η συνολική θερμότητα που αποδόθηκε στο αέριο είναι  $Q_\gamma - Q_\beta$  κατά την σύνθετη διαδρομή  $\beta+\gamma$  και δεν ισούται με 0 όπως στην διαδρομή  $\alpha$  εκτός εάν  $c_P = c_V$  πράγμα το οποίο όπως είπαμε δεν ισχύει στα αέρια. 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). Στα πραγματικά αέρια, υπάρχουν και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων. Για παράδειγμα όταν το αέριο συμπιέζεται, τα μόρια εμφανίζουν ένα απωστικό δυναμικό μεταξύ τους, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της εσωτερικής ενέργειας  $U$ . Στις περισσότερες περιπτώσεις του παρόντος μαθήματος, η λεπτομερής δομή της εσωτερικής δομής των αερίων δεν θα μας απασχολήσει. Αυτό που είναι σημαντικό είναι ότι α) Το  $U$  είναι καταστατική ποσότητα και β) η  $U$  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

Ο πρώτος θερμοδυναμικός νόμος είναι στην ουσία μια άλλη διατύπωση της διατήρησης της ενέργειας για θερμικά 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 γενικότερη ισχύ και μπορεί π.χ. να εφαρμοστεί και σε στερεά μαγνητικά υλικά εάν συμπεριλάβουμε και το μαγνητικό έργο. Θεωρήστε ένα αέριο  $\Sigma$  το οποίο υπόκειται σε μια θερμική μεταβολή από μια αρχική κατάσταση 1 σε μια τελική κατάσταση 2. Όπως είδαμε, το  $\Sigma$  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 ή χάνει ενέργεια, δηλαδή μεταβάλλεται η εσωτερική του ενέργεια κατά  $\Delta U$ . Η διατήρηση της ενέργειας για το  $\Sigma$  απαιτεί

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

που είναι ο **1ος θερμοδυναμικός νόμος**. Παρατηρήστε ότι η εσωτερική ενέργεια γράφεται με το σύμβολο « $\Delta$ » 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  $Q - W$  είναι ανεξάρτητη της διαδρομής. Δηλαδή για τρεις τυχαίες διαδρομές  $\alpha$ ,  $\beta$  και  $\gamma$  από την 1 στην 2 θα έχουμε εν γένει τρία διαφορετικά ποσά θερμότητας  $Q_\alpha$ ,  $Q_\beta$  και  $Q_\gamma$  και τρία διαφορετικά έργα  $W_\alpha$ ,  $W_\beta$  και  $W_\gamma$ , 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

$$dU = \delta Q - \delta W = \delta Q - PdV \quad (4.3)$$

όπου η μικρή γραμμή 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  $dQ$  δίνει απλώς ένα πεπερασμένο ποσό  $Q$

$$\int_1^2 dQ = Q \quad (4.5)$$

#### 4.5 Χαρακτηριστικές θερμοδυναμικές διεργασίες

Στη θερμοδυναμική υπάρχουν τέσσερις βασικές διεργασίες οι οποίες ξεχωρίζουν λόγω της απλότητάς τους αλλά και λόγω της εύκολης πραγματοποίησής τους στην πράξη. Αυτές οι διεργασίες οι είναι η **ισοβαρής**, η **ισόχωρη**, η **ισόθερμη** και η **αδιαβατική** διεργασία και αναπαρίστανται στο παρακάτω διάγραμμα  $P$ - $V$  της Εικόνα 4-5 με τα γράμματα  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  και  $\delta$  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:

##### Ισοβαρής διεργασία

Κατά την ισοβαρή διεργασία, η πίεση διατηρείται σταθερή  $P = P_0$ . Στο παρακάτω διάγραμμα  $P$ - $V$  η ισοβαρής αναπαριστάται με μια οριζόντια ευθεία όπως η  $\alpha$ . 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 πιστόνι. Από τον ορισμό του έργου έχουμε για σταθερή πίεση

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

##### Ισόχωρη διεργασία

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

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

όπως αναμένεται αφού δεν υπάρχει κίνηση. Από τον 1<sup>ο</sup> 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.

### 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  $PV = nRT_0 = c =$  σταθερό οπότε  $P = c/V$ . Αυτή η μαθηματική σχέση αναπαριστάται σε διάγραμμα  $P$ - $V$  από μια υπερβολή (είναι δηλαδή της μορφής  $y = 1/x$ ) όπως η  $\gamma$  στο παρακάτω σχήμα. Για μεγάλα  $V$  το  $P$  τείνει στο μηδέν και αντιστρόφως. Από τον ορισμό του έργου έχουμε

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

Επίσης για ιδανικό αέριο, η εσωτερική ενέργεια είναι συνάρτηση μόνο του  $T$  και έτσι  $\Delta U = 0$  στην ισόθερμη. Από τον 1<sup>ο</sup> θερμοδυναμικό νόμο παίρνουμε

$$Q = W \quad (4.10)$$

δηλαδή όλη η προσφερόμενη θερμότητα μετατρέπεται σε έργο. Συνδυάζοντας τις δυο παραπάνω εξισώσεις, παίρνουμε για το ποσό θερμότητας της ισόθερμης ιδανικού αερίου

$$Q = nRT_0 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (4.11)$$

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

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = c \int_{V_1}^{V_2} V^{-\gamma} dV = \frac{c}{1-\gamma} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}) \quad (4.12)$$

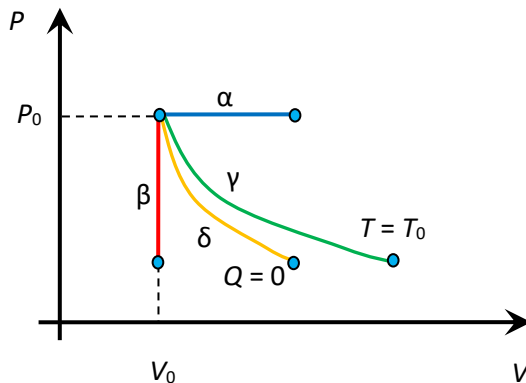
Όμως στην αρχική και τελική κατάσταση ισχύει  $P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma = c$  και οπότε μπορούμε να γράψουμε την  $c$  με δυο τρόπους. Έτσι

$$W = \frac{1}{1-\gamma} (P_2 V_2^\gamma V_2^{1-\gamma} - P_1 V_1^\gamma V_1^{1-\gamma}) = \frac{1}{1-\gamma} (P_2 V_2 - P_1 V_1) \quad (4.13)$$

Από τον 1<sup>ο</sup> θερμοδυναμικό νόμο παίρνουμε

$$\Delta U = -W \quad (4.14)$$

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)



Εικόνα 4-5

**Παράδειγμα 1.** Σε ένα κινητήρα εσωτερικής καύσης, το μείγμα αέρα-καυσίμου βρίσκεται αρχικά σε πίεση  $1 \text{ atm}$  και θερμοκρασία  $20^\circ \text{C}$ . 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  $V_2 = V_1/12$ . Έτσι  $P_2 = 12^\gamma P_1 = 12^{1,3} \times 1 = 25 \text{ atm}$ . Συνδυάζοντας την καταστατική εξίσωση  $P = nRT/V$  με την εξίσωση της αδιαβατικής έχουμε

$$\frac{nRT_1}{V_1} V_1^\gamma = \frac{nRT_2}{V_2} V_2^\gamma \Rightarrow T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

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

**Παράδειγμα 2.** Ιδανικό αέριο βρίσκεται αρχικά σε πίεση  $1 \text{ atm}$  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  $P = 1 \text{ atm} = 101 \text{ kPa}$ ,  $V = 2 \times 10^{-3} \text{ m}^3$  και  $n = 4$  έχουμε:

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

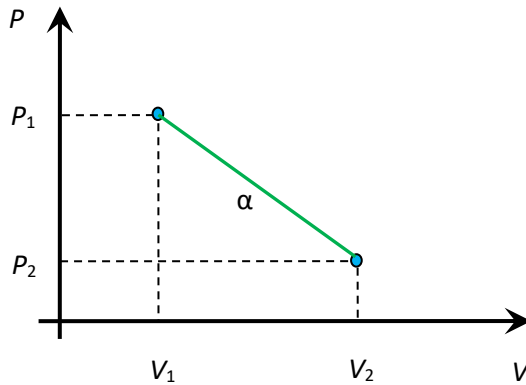
Το έργο ισόθερμης είναι



$$W = nRT_0 \ln \frac{V_2}{V_1} = 2020 \times \ln \left( \frac{1}{12} \right) = -5020 \text{ J}$$

Το έργο είναι αρνητικό γιατί πρέπει να το προσφέρει το περιβάλλον στο αέριο.

Παράδειγμα 3. Αέριο εκτελεί την διεργασία  $\alpha$  που φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα  $P$ - $V$ . Να υπολογισθεί το έργο που παράγει.



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  $\alpha$  και μεταξύ των δυο κατακόρυφων διακεκομμένων γραμμών στα  $V_1$  και  $V_2$ . Η  $\alpha$  μαζί με αυτές τις κατακόρυφες και τον οριζόντιο άξονα, σχηματίζουν ένα τραπέζιο με ύψος  $h = V_2 - V_1$  και μήκος βάσης 1 ίσο με  $P_1$  και βάσης 2 ίσο με  $P_2$ . Από την γεωμετρία γνωρίζουμε ότι το εμβαδό του τραπέζιου είναι το ημίαθροισμα των δυο βάσεων επί το ύψος του επομένως

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

Κατά τον αλγεβρικό τρόπο, προσπαθούμε να παράγουμε μια έκφραση για το  $P$  συναρτήσει του  $V$  επάνω στην  $\alpha$  ώστε να την αντικαταστήσουμε στο ολοκλήρωμα του  $W$ . 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

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

Από τον ορισμό του έργου

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

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

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

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

Ακριβώς το ίδιο όπως και στην πρώτη μέθοδο.

Παράδειγμα 4. Μια καταστατική εξίσωση για πραγματικά αέρια που δεν προσεγγίζονται ικανοποιητικά από την προσέγγιση του ιδανικού αερίου είναι η λεγόμενη εξίσωση “Van der Waals”

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

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  $T = \text{σταθερό}$  οπότε μπορούμε να γράψουμε  $nRT = c$  όπου  $c = \text{σταθερά}$ . Λύνοντας ως προς  $P$  έχουμε:

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

Από τον ορισμό του έργου

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

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

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

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 στην ισόθερμη το έργο δίνεται από την

$$W = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = 2RT_1 \ln 4 = 4RT_1 \ln 2$$

β) Στην ισοβαρή το έργο δίνεται από την

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

Από την καταστατική εξίσωση όμως στο αρχικό σημείο έχουμε

$$P_1V_1 = nRT_1 = 2RT_1$$

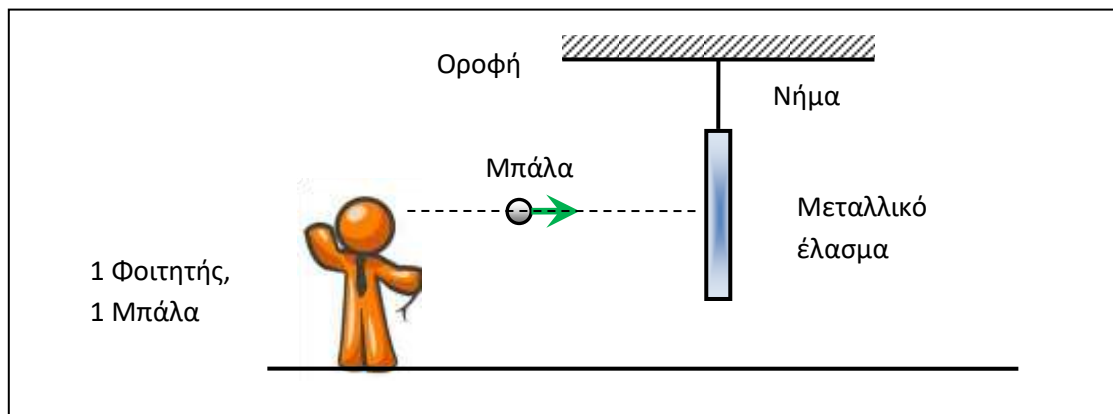
Έτσι  $W = 6RT_1$ .

## 5 Ιδιότητες ιδανικού αερίου

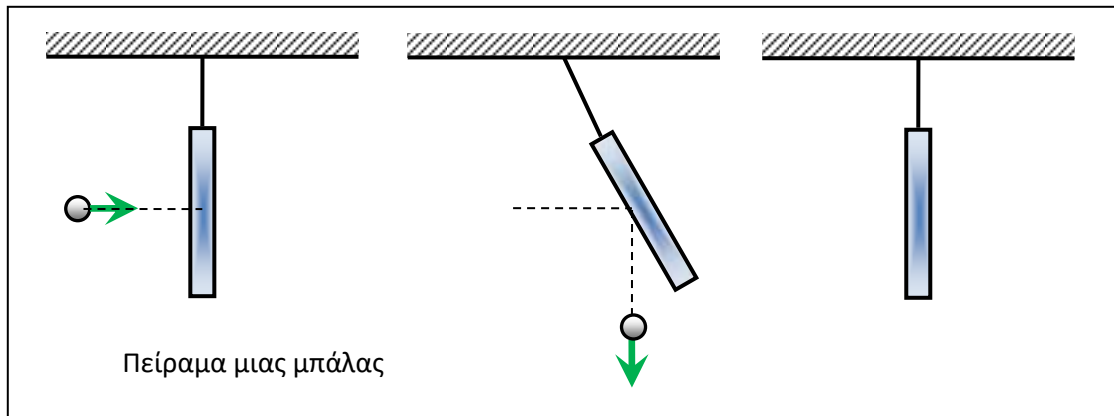
Όπως είδαμε στα προηγούμενα κεφάλαια, το ιδανικό αέριο είναι μια εξιδανίκευση αλλά κατέχει μια ειδική θέση στην θερμοδυναμική γιατί σε πολλές περιπτώσεις μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μια ικανοποιητική προσέγγιση για ένα μεγάλο αριθμό αερίων. Σε αυτή την ενότητα θα υπολογισθεί η πίεση του ιδανικού αερίου 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 και θα συζητηθεί το θεώρημα της ισοκατανομής της ενέργειας.

### 5.1 Κινητική Θεωρία των Αερίων

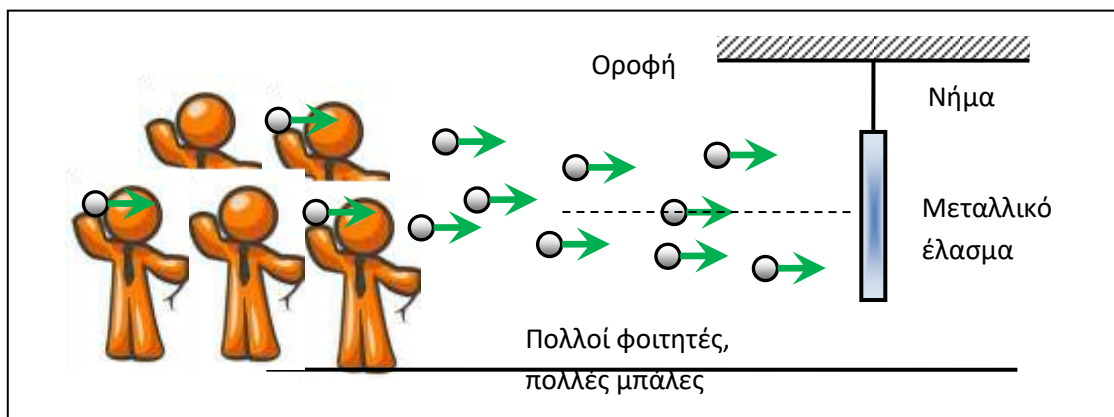
Σε αυτό το εδάφιο θα υπολογισθεί η πίεση του αερίου μέσω της δύναμης  $F$  που ασκεί επάνω σε πιστόνι. Ποια είναι όμως η φύση της δύναμης αυτής; Είναι μια σταθερή δύναμη ή μεταβαλλόμενη; Για την καλύτερη κατανόησή της, θεωρήστε το παραπάνω απλό σχήμα όπου ένας φοιτητής πετάει μια μπάλα του τένις σε ένα μεταλλικό έλασμα που είναι κατακόρυφα αναρτημένο μέσω νήματος από την οροφή.



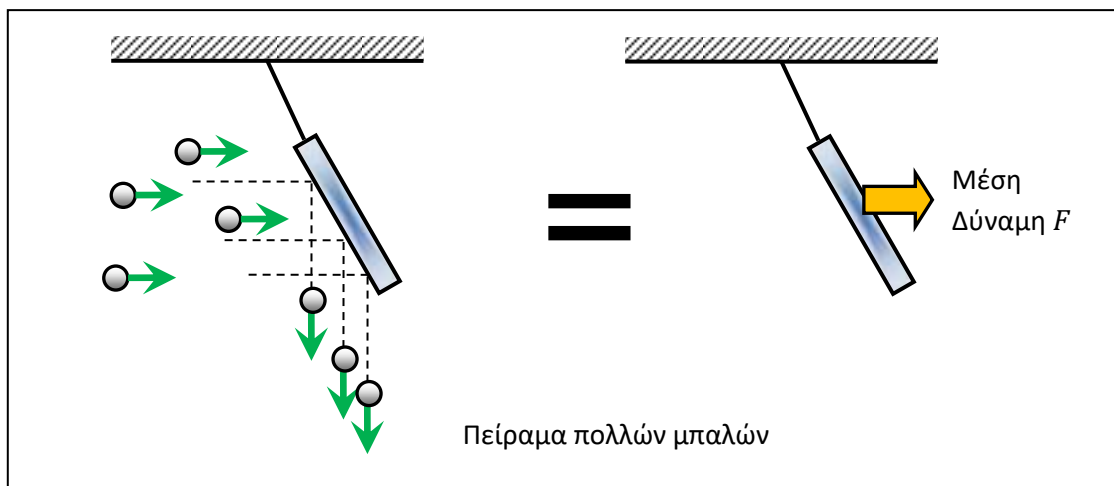
Τότε όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα, η μπάλα θα ασκήσει μια δύναμη ενόσω βρίσκεται σε επαφή με το έλασμα και θα το παρασύρει για λίγο προς τα δεξιά. Η δύναμη αυτή θα μηδενισθεί βέβαια όταν η μπάλα φύγει μακριά από το έλασμα και το έλασμα θα επανέλθει στην αρχική του κατακόρυφη θέση. Αυτή η δύναμη δηλαδή είναι στιγμιαία.



Τώρα θεωρήστε το ίδιο πείραμα αλλά με πολλούς φοιτητές να πετούν πολλές μπάλες στο έλασμα όπως στο παρακάτω σχήμα.

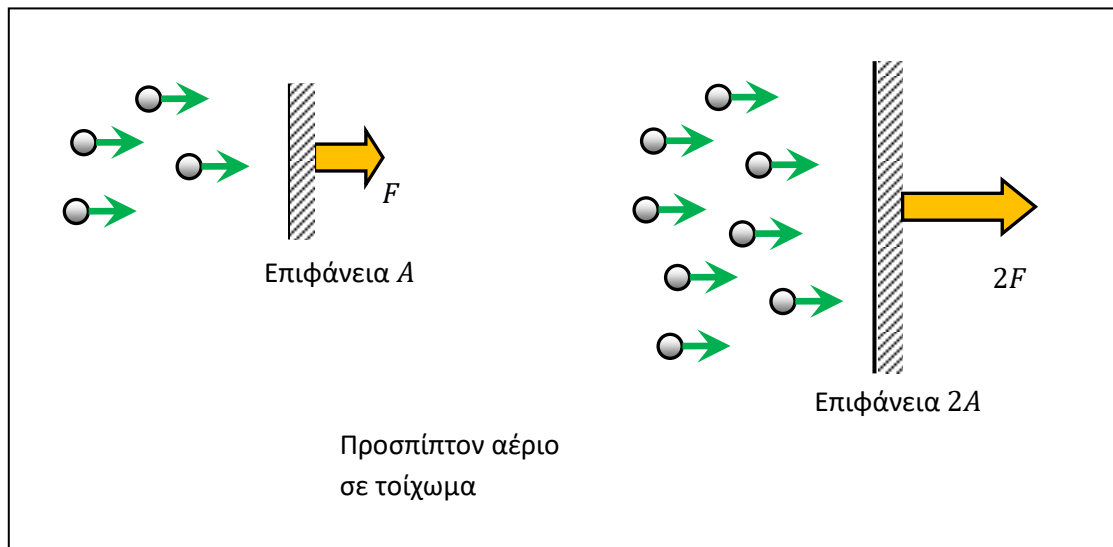


Σε αυτή την περίπτωση οι μπάλες του τένις σχηματίζουν ένα ρεύμα ροής. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα που ακολουθεί, αυτό που συμβαίνει είναι ότι το έλασμα σχεδόν θα παραμείνει σε μια σταθερή γωνία και ποτέ δεν έχει την ευκαιρία να επιστρέψει πίσω στην αρχική του θέση, γιατί τη στιγμή που μια μπάλα πέφτει κάτω στο έδαφος, μια άλλη έρχεται και χτυπά την επιφάνεια του ελάσματος, και ούτω καθεξής. Υπάρχει δύναμη σε αυτήν την περίπτωση; Σίγουρα ναι. Είναι στιγμιαία; Σίγουρα όχι. Υπάρχει μια μέση δύναμη που δρα πάνω στο έλασμα και στατιστικώς είναι μια σταθερή δύναμη όσο κρατάμε την ροή σταθερή.



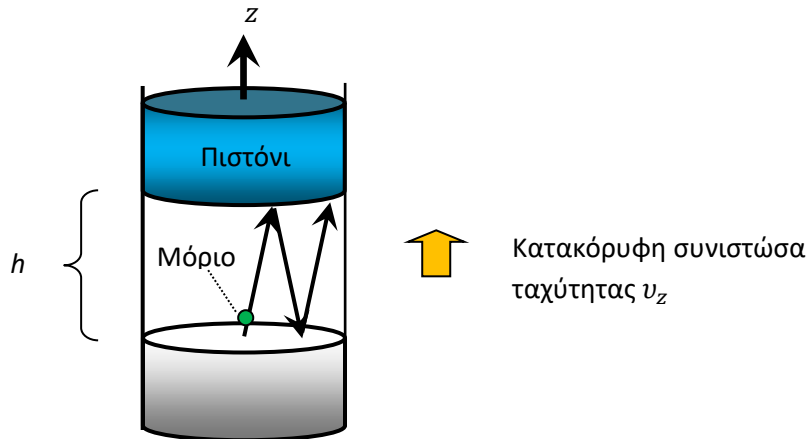
Αυτό που περιγράψαμε παραπάνω είναι αυτό ακριβώς που συμβαίνει στο εσωτερικό ενός κλειστού χώρου που περιέχει αέριο όπως το πιστόνι. Τα μόρια του αερίου χτυπούν συνεχώς ασταμάτητα τα πλαίνα τοιχώματα και ασκούν μια μέση δύναμη. Αυτό γίνεται επειδή έχουν μεγάλες ταχύτητες.

Γιατί όταν μιλάμε για αέρια χρησιμοποιούμε την πίεση  $P$  και όχι την δύναμη  $F$ ; Ας πούμε ότι τα μόρια του αερίου προσπίπτουν σε μια επιφάνεια  $A$  ενός τοιχώματος και ασκούν μια δύναμη  $F$  σε αυτή. Καταλαβαίνει κανείς ότι εάν διπλασιάσουμε την επιφάνεια τότε και η δύναμη θα διπλασιαστεί εφόσον τώρα θα προσπίπτει διπλάσιος αριθμός μορίων αερίου. Επομένως εάν πάρουμε τον λόγο  $P = F/A$  που είναι φυσικά η πίεση του αερίου, τότε αυτός ο λόγος είναι ανεξάρτητος του μεγέθους του τοιχώματος και εξαρτάται μόνο από τις ιδιότητες του αερίου.



Θεωρήστε τώρα το αέριο μέσα στον κύλινδρο στην παρακάτω Εικόνα 5-1. Έστω ότι το έμβολο βρίσκεται σε ύψος  $h$  και ο όγκος του αερίου είναι  $V = Ah$  όπου  $A$  είναι το εμβαδό του κυκλικού πιστονιού. Στο σχήμα φαίνεται ένα μόριο το οποίο αναπηδά στις δυο βάσεις του κυλίνδρου επειδή η ταχύτητά του έχει μη μηδενική κατακόρυφη συνιστώσα  $v_z$  (ο άξονας  $z$  είναι κατά μήκος του άξονα του κυλίνδρου). Οι αναπηδήσεις αυτές θεωρούνται ελαστικές και έτσι η ταχύτητα του αερίου δεν μεταβάλλεται κατά μέτρο αλλά βέβαια η  $v_z$  αλλάζει πρόσημο σε κάθε αναπήδηση. Απαιτείται χρόνος  $t = h/v_z$  για να μετακινηθεί το μόριο από τη μια βάση έως την άλλη και επομένως το μόριο προσπίπτει στην πάνω επιφάνεια μια φορά ανά χρόνο  $\Delta t = 2t = 2h/v_z$  (ώστε να πάει από πάνω κάτω και πάλι πίσω). Η μεταβολή της ορμής του μορίου σε κάθε αναπήδηση είναι  $\Delta p_z = (-mv_z) - mv_z = -2mv_z$ , όπου  $m$  είναι η μάζα του μορίου. Από τη διατήρηση της ορμής αυτή η ορμή μεταφέρεται στο έμβολο, δηλαδή η ορμή του εμβόλου αυξάνει κατά  $\Delta p_z' = 2mv_z$  και επομένως η δύναμη που ασκεί το μόριο στο έμβολο ισούται με

$$f = \frac{\Delta p_z'}{\Delta t} = \frac{2mv_z}{2h/v_z} = \frac{m}{h}v_z^2 \quad (5.1)$$



Εικόνα 5-1

Αυτή είναι η δύναμη ενός μορίου. Εάν υπάρχουν  $N$  μόρια με ταχύτητες  $v_{z1}, v_{z2}, \dots, v_{zN}$ , τότε η συνολική δύναμη που ασκείται στο έμβολο ισούται με

$$F = \frac{m}{h} (v_{z1}^2 + v_{z2}^2 + \dots + v_{zN}^2) \quad (5.2)$$

Γνωρίζουμε από την απλή στατιστική ότι η ποσότητα  $(\alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_N)/N = \sum \alpha/N$  είναι η μέση τιμή  $\langle \alpha \rangle$  των τιμών  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N$  και  $\sum \alpha$  είναι το άθροισμά τους. Επομένως η συνολική δύναμη  $F$  που ασκεί το αέριο στο πιστόνι μπορεί να γραφτεί και ως

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

όπου  $\langle v_z^2 \rangle$  είναι η μέση τιμή του τετραγώνου της κατακόρυφης συνιστώσας  $v_z$  της ταχύτητας  $v$  του μορίου. Συναρτήσει όλων των συνιστωσών του, το μέτρο  $v$  δίνεται από το Πυθαγόρειο θεώρημα  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ . Παίρνοντας μέσες τιμές έχουμε  $\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$ . Το αέριο είναι ιστροπικό 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  $\langle v_x^2 \rangle = \langle v^2 \rangle / 3$ . Επομένως η πίεση  $P$  που ασκείται στο έμβολο ισούται με

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

όπου  $V = Ah$  είναι ο όγκος του αερίου. Η ποσότητα  $\varepsilon = \langle mv^2/2 \rangle$  είναι η μέση κινητική ενέργεια ενός μορίου η οποία πολλαπλασιαζόμενη με 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 (5.4) και χρησιμοποιώντας και την καταστατική εξίσωση (2.5) έχουμε

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

που αποδεικνύει τον ισχυρισμό που έγινε σε προηγούμενα κεφάλαια ότι η εσωτερική ενέργεια ενός 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 του μέσου τετραγώνου της ταχύτητας 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) Γράφοντας  $nR = Nk$ , χρησιμοποιώντας το μοριακό βάρος  $M = mN_A$  και λύνοντας 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

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

Σημειώστε ότι η μάζα  $M$  πρέπει να είναι σε  $kg$  (ώστε η αντίστοιχη ταχύτητα να είναι σε μονάδες S.I. δηλαδή  $m/s$ ). Συνήθως τα μοριακά βάρη δίνονται σε  $g$  οπότε σε αυτή την περίπτωση πρέπει να τα μετατρέπουμε σε  $kg$ . Όλες οι παραπάνω εκφράσεις ισχύουν για μονοατομικό αέριο. Για πολυατομικά αέρια υπάρχει μια μικρή διαφοροποίηση όπως θα δούμε στο εδάφιο "ισοκατανομή της ενέργειας"

## 5.2 Ειδική θερμότητα και θερμοχωρητικότητα αερίου.

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

$$c = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT} \quad (5.8)$$

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 προαναφέρθηκε, στα υγρά και στα στερεά οι αλλαγές του  $c$  σε διαφορετικές διαδρομές είναι μικρές και έτσι σπάνια αναφέρεται η διαδρομή που ακολουθήθηκε. Συνήθως οι τιμές της βιβλιογραφίας έχουν μετρηθεί σε σταθερή πίεση  $1 \text{ atm}$ , σε ανοικτό δηλαδή περιβάλλον. Στα αέρια όμως οι διαφορές είναι μεγάλες και για αυτό αναφέρεται συνήθως 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 (5.8) τροποποιείται σε

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

και ονομάζεται «**γραμμομοριακή ειδική θερμότητα**». Καμιά φορά η λέξη «γραμμομοριακή» παραλείπεται χάριν συντομίας. Επίσης πολλοί συγγραφείς χρησιμοποιούν καταχρηστικά την λέξη «θερμοχωρητικότητα» για το  $c$  οπότε ο αναγνώστης θα πρέπει να είναι προσεκτικός με τις μονάδες.

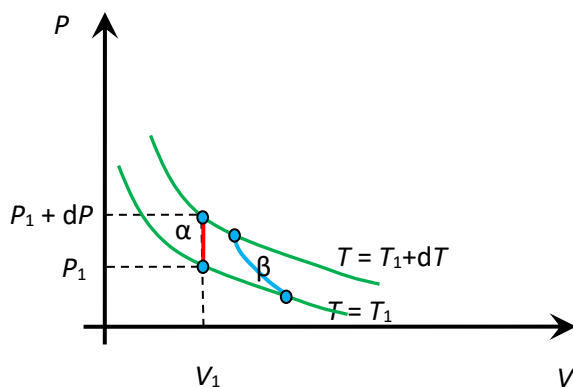
### 5.3 Γραμμομοριακή ειδική θερμότητα υπό σταθερό όγκο

Θεωρήστε μια ισόχωρη μετάβαση. Εφόσον  $dW = PdV = 0$ , ο πρώτος θερμοδυναμικός νόμος (4.3) δίνει  $dQ = dU$  και έτσι η γραμμομοριακή ειδική θερμότητα υπό σταθερό όγκο Εξ. 5.10 γίνεται

$$c_V = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} \quad (5.10)$$

Αυτή η έκφραση έχει ένα μεγάλο πλεονέκτημα για την περίπτωση ιδανικού αερίου επειδή όπως είδαμε η  $U$  είναι συνάρτηση μόνο της θερμοκρασίας. Θεωρήστε το παρακάτω διάγραμμα  $P$ - $V$  στην Εικόνα 5-2 όπου απεικονίζονται δυο ισόθερμες σε θερμοκρασίες  $T_1$  και  $T_1 + dT$ . Εξ' ορισμού το  $c_V$  ορίζεται επάνω στην ισόχωρη  $\alpha$  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  $dU_\alpha$  επάνω στην  $\alpha$  εξαρτάται μόνο από τις θερμοκρασίες  $T_1$  και  $T_1 + dT$  και είναι ίση με την μεταβολή  $dU_\beta$  επάνω σε μια οποιαδήποτε τυχαία διαδρομή όπως η  $\beta$  μεταξύ αυτών των δυο θερμοκρασιών. Άρα το  $c_V$  δίνεται από την παραπάνω έκφραση (5.10) 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

$$dU = nc_V dT \Rightarrow \Delta U = nc_V \Delta T \quad (5.11)$$



Εικόνα 5-2



## 5.4 Γραμμομοριακή ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση

Σε τυχαία μεταβολή από τον 1<sup>ο</sup> νόμο (4.3) έχουμε  $dQ = dU + PdV$  και η ειδική θερμότητα υπό σταθερό όγκο γίνεται

$$c_P = \frac{1}{n} \frac{dQ}{dT} = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} + \frac{P}{n} \frac{dV}{dT} = c_V + \frac{P}{n} \frac{dV}{dT} \quad (5.12)$$

Θεωρήστε μια ισοβαρή μεταβολή. Εάν το αέριο είναι ιδανικό ισχύει η καταστατική εξίσωση  $PV = nRT$  από την οποία με σταθερή πίεση παίρνουμε  $PdV = nRdT$ . Έτσι μπορούμε να γράψουμε

$$c_P = c_V + \frac{P}{n} \frac{nR}{P} \quad (5.13)$$

δηλαδή

$$c_P = c_V + R \quad (5.14)$$

Όντως βλέπουμε ότι η γραμμομοριακή ειδική θερμότητα εξαρτάται από την διαδρομή και είναι διαφορετική για μια ισόχωρη από ότι για μια ισοβαρή μεταβολή.

Ορισμός Ενθαλπίας. Μια χρήσιμη ποσότητα στις ισοβαρείς διεργασίες είναι η **ενθαλπία** η οποία ορίζεται ως εξής:

$$H = U + PV \quad (5.15)$$

Το διαφορικό της ισούται με

$$dH = dU + VdP + PdV$$

Στην ισοβαρή  $dP = 0$  και έτσι

$$dH = dU + PdV$$

Όμως η εσωτερική ενέργεια ισούται με τη θερμότητα μείον το έργο και η παραπάνω σχέση γίνεται:

$$dH = dQ - PdV + PdV = dQ$$

Δηλαδή κατά τη διάρκεια μιας ισοβαρούς μεταβολής οι μεταβολές της θερμότητας ισούνται με τις μεταβολές της ενθαλπίας. Επομένως μπορούμε να γράψουμε για την η ειδική θερμότητα υπό σταθερό όγκο:

$$c_P = \frac{1}{n} \frac{dQ}{dT} = \frac{1}{n} \frac{dH}{dT} \quad (5.16)$$

Η παραπάνω σχέση είναι χρήσιμη επειδή συνήθως η ενθαλπία μετριέται σχετικά εύκολα και έτσι υπάρχουν διαθέσιμοι πίνακες στη βιβλιογραφία από όπου μπορούμε να υπολογίσουμε τις μεταβολές της θερμότητας αλλά και το  $c_p$ .

## 5.5 Εξίσωση αδιαβατικής μεταβολής

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

$$PdV = -nc_v dT \quad (5.17)$$

Διαφορίζοντας την καταστατική εξίσωση (2.5) (η οποία ισχύει για ιδανικό αέριο σε οποιαδήποτε μεταβολή) έχουμε

$$PdV + VdP = nRdT \quad (5.18)$$

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 ανααιρεθούν τα δεύτερα μέλη:

$$RPdV + c_v PdV + c_v VdP = 0 \quad (5.19)$$

Λαμβάνοντας υπόψη την  $c_p = c_v + R$  έχουμε:

$$c_p PdV + c_v VdP = 0 \quad (5.20)$$

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

$$\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0 \quad (5.21)$$

όπου  $\gamma = c_p/c_v$ . Η παραπάνω έκφραση μπορεί να γραφτεί ως (θυμηθείτε ότι η διαφόριση ακολουθεί τους ίδιους νόμους όπως η παραγώγιση)

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

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

$$PV^\gamma = \text{σταθερό σε αδιαβατική μεταβολή} \quad (5.22)$$

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

$$TV^{\gamma-1} = \text{σταθερό.} \quad (5.23)$$

Παρομοίως

$$TP^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{σταθερό.} \quad (5.24)$$

## 5.6 Θεώρημα ισοκατανομής της ενέργειας

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

$$U = \frac{3}{2}nRT \quad (5.25)$$

Στην απόδειξη θεωρήθηκε ότι το αέριο έχει μόνο τρεις βαθμούς ελευθερίας, την μεταφορική κίνηση κατά  $x$ ,  $y$  και  $z$ . Αυτό συμβαίνει σε μονοατομικά αέρια. Σε διατομικά αέρια εκτός από την μεταφορά υπάρχουν και άλλοι βαθμοί ελευθερίας λόγω περιστροφών και ορισμένες φορές και λόγω ταλαντώσεων. Έτσι εάν συμπεριλάβουμε π.χ. και επιπλέον δυο βαθμούς ελευθερίας λόγω περιστροφών σε δυο διαφορετικούς άξονες συμμετρίας 1 και 2, η κινητική ενέργεια ενός μορίου γίνεται

$$\frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 + \frac{1}{2}I_1\omega_1^2 + \frac{1}{2}I_2\omega_2^2 \quad (5.26)$$

όπου  $I_1$  και  $I_2$  είναι οι ροπές αδράνειας και  $\omega_1$  και  $\omega_2$  οι γωνιακές ταχύτητες γύρω από τους δυο άξονες. Σε αυτή την περίπτωση αποδεικνύεται (η απόδειξη είναι έξω από τον σκοπό του παρόντος συγγράμματος) ότι η εσωτερική ενέργεια ισούται με  $5nRT/2$  οπότε γενικεύοντας μπορούμε να γράψουμε για την εσωτερική ενέργεια του ιδανικού αερίου

$$U = \frac{q}{2}nRT \quad (5.27)$$

όπου  $q$  ο αριθμός των βαθμών ελευθερίας (στην ουσία ο αριθμός των όρων στην ανάπτυξη της κινητικής ενέργειας όπως αυτή παραπάνω). Έτσι αντιστοιχεί ενέργεια  $nRT/2$  σε κάθε βαθμό ελευθερίας του μορίου του αερίου. Αυτή το θεώρημα είναι γνωστό ως το «**θεώρημα της ισοκατανομής της ενέργειας**». Η αντίστοιχη ειδική θερμότητα  $c_V$  ισούται με

$$c_V = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} = \frac{q}{2}R \quad (5.28)$$

Π.χ. για μονοατομικό αέριο  $c_V = 3R/2$ . Όντως μετρήσεις με μονοατομικά αέρια όπως το ήλιο He, το Νέο Ne, το Αργό Ar κλπ. σε όχι πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (μακριά από το απόλυτο μηδέν) δίνουν με αρκετά ικανοποιητική προσέγγιση  $c_V = 12,5 \text{ J K}^{-1}$  που είναι ίσο αριθμητικώς με το  $3R/2$ . Ομοίως για τα διατομικά αέρια όπως το Υδρογόνο  $\text{H}_2$ , το Άζωτο  $\text{N}_2$ , το Οξυγόνο  $\text{O}_2$  κλπ. παρατηρούνται τιμές του  $c_V$  πολύ κοντά στο  $5R/2$ . Με την ίδια λογική, η σχέση 5.7 πρέπει να τροποποιηθεί σε:

$$v_{RMS} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{qRT}{M}} \quad (5.29)$$

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

Πίνακας 5-1

Μόριο	$q$	$M$ (g)	$v_{RMS}$ (m/s)
H <sub>2</sub>	5	2	1579
He	3	4	789
H <sub>2</sub> O	7*	18	985
Ne	3	20	353
N <sub>2</sub>	5	28	422

\* 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  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  και αφεθεί να εκτονωθεί αδιαβατικά μέχρι τους  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , να υπολογισθεί το έργο που παράγει.

**Λύση:** Από τον 1<sup>ο</sup> θερμοδυναμικό νόμο παίρνουμε για μια αδιαβατική διεργασία

$$\Delta U = Q - W = -W$$

Για να υπολογίσουμε το  $\Delta U$  καταφεύγουμε στον ορισμό του  $c_V$  ως εξής:

$$c_V = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} \Rightarrow dU = n c_V dT$$

Για σταθερό  $c_V$  έχουμε

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

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  $1950 \text{ }^\circ\text{C}$  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  $kT = 1,38 \cdot 10^{-23} \times 2223 = 3,07 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ . Το μοριακό βάρος του υδρατμού H<sub>2</sub>O είναι  $2 + 16 = 18 \text{ g}$  δηλαδή  $18 \times 10^{-3} \text{ kg}$ . Το νερό είναι τριατομικό αλλά είναι σχετικά πολύπλοκο μόριο. Το οξυγόνο βρίσκεται στο κέντρο και οι δεσμοί του με τα δυο υδρογόνα σχηματίζουν γωνία  $104^\circ$ . Όπως φαίνεται στον παραπάνω πίνακα, 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 ταλαντωτικό (το μόριο ανοιγοκλείνει σαν ψαλίδι μεταβάλλοντας την γωνία των  $104^\circ$ ). Έτσι

$$v_{H_2O} = \sqrt{\frac{7RT}{M}} = \sqrt{\frac{7 \times 8,31 \times 2223}{18 \times 10^{-3}}} = 2680 \text{ m/s}$$

Αυτή είναι μια τεράστια ταχύτητα. Συγκρινόμενη π.χ. με το  $1 \text{ Mach} = 340 \text{ m/s}$  που είναι η ταχύτητα του ήχου,  $v_{H_2O} \approx 8 \text{ Mach}$ . Για σύγκριση η ταχύτητα ενός μαχητικού αεροσκάφους είναι στα  $2 \text{ Mach}$ . Αυτό εξηγεί γιατί η καύση αερίου μπορεί να προσφέρει πολύ μεγάλη προώθηση σε αεριωθούμενους κινητήρες.

Παράδειγμα 3. Σε αδιαβατική διεργασία μονοατομικού αερίου  $5$  γραμμομορίων, υπολογίστε το παραγόμενο έργο κατά την ψύξη του από  $400^\circ\text{C}$  στους  $300^\circ\text{C}$ .

Λύση: Από τον  $1^\circ$  θερμοδυναμικό νόμο για αδιαβατική μεταβολή έχουμε  $dU = -dW$ . Το  $dU$  μπορεί να υπολογισθεί από το  $c_V$  το οποίο για μονοατομικό αέριο ισούται με  $c_V = 3R/2$ . Έτσι

$$dW = -dU = -nc_V dT = -\frac{3}{2}nRdT$$

Ολοκληρώνοντας

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

Παράδειγμα 4: Για μονοατομικό ιδανικό αέριο υπολογίστε το  $\gamma$

Λύση: Στο μονοατομικό αέριο έχουμε  $q = 3$  βαθμούς ελευθερίας, αυτούς της μεταφορικής κίνησης κατά τους τρεις άξονες συντεταγμένων. Από την (5.28) έχουμε

$$c_V = \frac{3}{2}R$$

και από την (5.14)

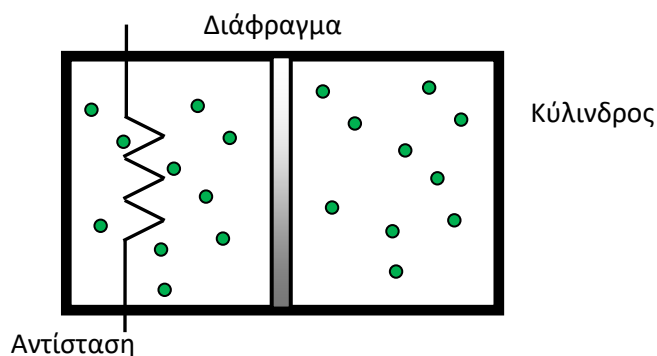
$$c_P = c_V + R = \frac{5}{2}R$$

Έτσι  $\gamma = c_P/c_V = 5/3$

Παράδειγμα 5: Στο παρακάτω σχήμα 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 δωματίου  $25^\circ\text{C}$  στο κάθε διαμέρισμα. Με την εφαρμογή μεγάλου ρεύματος στην αντίσταση για πολύ σύντομο χρονικό διάστημα, η θερμοκρασία του αριστερού διαμερίσματος ανέρχεται ακαριαία στους  $325^\circ\text{C}$ . Να υπολογισθεί το ποσοστό μετακίνησης  $x$  του κινητού εμβόλου εάν αυτό μπορεί να μετακινείται ελεύθερα χωρίς τριβές.

Λύση: Σε συνήθεις θερμοκρασίες και πιέσεις, τα διατομικά αέρια έχουν  $3$  μεταφορικούς και  $2$  περιστροφικούς βαθμούς ελευθερίας και έτσι  $q = 5$ ,  $c_V = 5R/2$ ,

$c_p = c_v + R = 7R/2$  και  $\gamma = c_p/c_v = 7/5$ . Αρχικά το πιστόνι 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 έμβολο 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) Αρχικά η θερμοκρασία του αερίου στο αριστερό διαμέρισμα αυξάνει ακαριαία. Επομένως το διάφραγμα δεν προλαβαίνει να κινηθεί πολύ και έτσι μπορούμε να πάρουμε προσεγγιστικά την διεργασία ως ισόχωρη.

β) Ακολούθως η αντίσταση παύει να μεταφέρει θερμότητα στο σύστημα και εφόσον τόσο τα τοιχώματα του κυλίνδρου αλλά και του διαφράγματος είναι από μονωτικό υλικό, η διεργασία είναι αδιαβατική και στις δυο πλευρές του διαφράγματος. (Η περίπτωση α δεν είναι αδιαβατική παρόλο που υπάρχει μονωτικό υλικό αφού η αντίσταση εισάγει θερμότητα στο σύστημα και άρα  $Q \neq 0$ ). Αναλυτικά έχουμε:

Διεργασία α) Από την καταστατική εξίσωση για σταθερό όγκο στο αριστερό διαμέρισμα

$$\frac{P_{A1}}{T_{A1}} = \frac{P_{A2}}{T_{A2}}$$

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

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

Στο δεξί διαμέρισμα δεν πραγματοποιείται καμιά αλλαγή και έτσι  $P_{A2} = P_{A1} = 1 \text{ atm}$

Διεργασία β) Από την (5.22) έχουμε για τις δυο πλευρές

$$P_{A2}V_{A2}^\gamma = P_{A3}V_{A3}^\gamma$$

$$P_{A2}V_{A2}^\gamma = P_{A3}V_{A3}^\gamma$$

Οι αρχικοί όγκοι είναι ίσοι  $V_{A2} = V_{\Delta 2} = V_0$  (εφόσον περιέχουν την ίδια ποσότητα του αερίου στην ίδια θερμοκρασία και πίεση). Στην τελική του θέση, όπως προαναφέρθηκε, το διάφραγμα σταματάει επειδή οι δυο πιέσεις εξισώνονται  $P_{A3} = P_{\Delta 3}$  και έτσι εάν διαιρέσουμε κατά μέλη τις παραπάνω δυο εξισώσεις έχουμε

$$\frac{2}{1} = \frac{V_{A3}^\gamma}{V_{\Delta 3}^\gamma}$$

Ο όγκος του αριστερού διαμερίσματος αυξάνει κατά  $xV_0$  δηλαδή από  $V_0$  σε  $V_0 + xV_0$  ενώ ο όγκος του δεξιού διαμερίσματος μειώνεται ταυτόχρονα από  $V_0$  σε  $V_0 - xV_0$ . Η παραπάνω εξίσωση γίνεται

$$\frac{2}{1} = \left( \frac{V_0 + xV_0}{V_0 - xV_0} \right)^\gamma$$

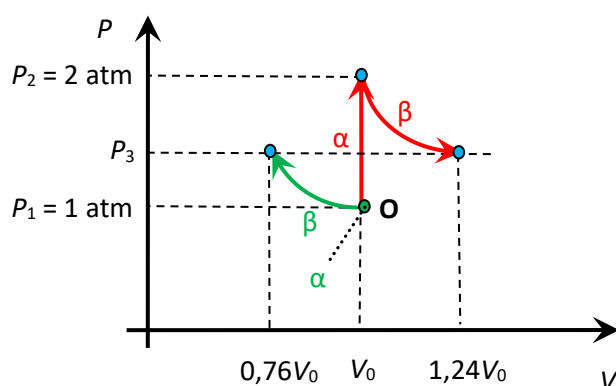
Κάνοντας χρήση του  $\gamma = 7/5$  έχουμε:

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

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

**Παράδειγμα 5:** Να σχεδιασθούν τα διαγράμματα  $P$ - $V$  του παραπάνω παραδείγματος

**Λύση:** 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  $(1 + 0,24)V_0 = 1,24V_0$ . Οι διαδικασίες αυτές δείχνονται με κόκκινο χρώμα. Αντιθέτως το αέριο στα αριστερά αρχικά α) παραμένει στο σημείο  $O$  χωρίς μεταβολή και στη συνέχεια β) ακολουθεί μια αδιαβατική μέχρι τον τελικό όγκο  $(1 - 0,24)V_0 = 0,76V_0$ . Οι διαδικασίες αυτές δείχνονται με πράσινο χρώμα.



Προσέξτε ότι οι δυο διαδρομές τελειώνουν όταν εξισωθούν οι πιέσεις των δυο αερίων στην τιμή  $P_3$





## 6 Ο δεύτερος θερμοδυναμικός νόμος

### 6.1 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!

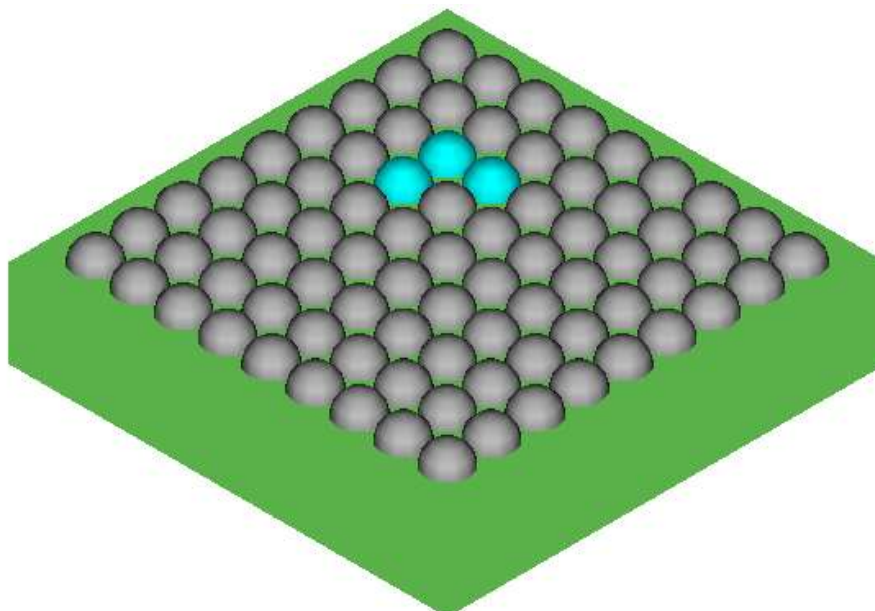
Τι αποτρέπει όμως την αντίστροφη διαδικασία μιας μη-αντιστρεπτής διαδικασίας από το να συμβεί; Πάρτε για παράδειγμα την προσθήκη μιας σταγόνας γάλακτος στο τσάι μας. Από την καθημερινή μας εμπειρία γνωρίζουμε ότι η σταγόνα σιγά-σιγά θα διαλυθεί μέσα στο τσάι και ότι αυτή η διαδικασία είναι μη-αντιστρεπτή. 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 σκορπίζουν 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.

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;

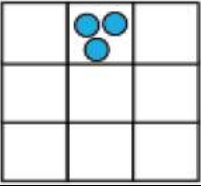
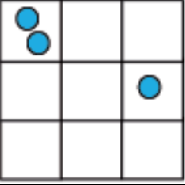
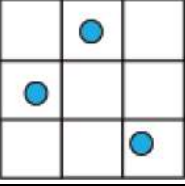
## 6.2 Ορισμός εντροπίας

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. Χάριν απλότητας, 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.



Εικόνα 6-1

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  $3 \times 3$  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:

	Συνδυασμοί	Συσσωρευμένα μόρια	Αριθμός καταστάσεων $\Omega$
Πλήρης <u>τάξη</u>		3	9
Μερική τάξη		2	$9 \times 8 = 72$
Πλήρης <u>αταξία</u>		1	$9 \times 8 \times 7 = 504$
			Σύνολο: 585

Εικόνα 6-2

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 (μια στο κάθε τετράγωνο).

β) Δυο μόρια στο ίδιο τετράγωνο και το τρίτο 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 δυάδα + 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  $\alpha$  ή τύπου  $\beta$  ή τύπου  $\gamma$  παραπάνω, είναι ανάλογος του αντίστοιχου αριθμού των δυνατών τρόπων  $\Omega$  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  $\beta$ ) 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 (μεταπηδώντας από την μια κατάσταση στην άλλη) αφού αυτές έχουν τη μέγιστη πιθανότητα να συμβούν. Μπορεί στατιστικώς κάποια στιγμή να ξανασηματιστεί 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 Αυστριακός 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

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

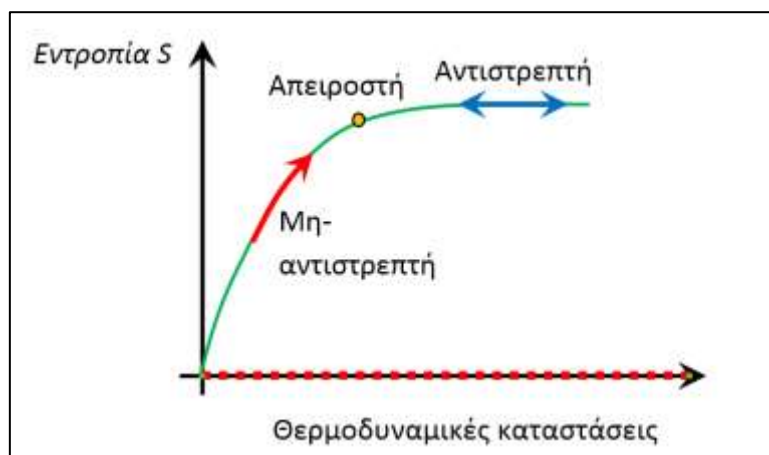
Τη σταθερά  $k = 1.38 \times 10^{23}$  του Boltzmann την είδαμε σε προηγούμενο κεφάλαιο. Ο Boltzmann έδωσε μια άλλη διατύπωση του 2ου νόμου της θερμοδυναμικής η οποία είναι η εξής:

Εναλλακτικός ορισμός του 2ου νόμου (διατύπωση κατά Boltzmann): "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 ψευδο-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. Θεωρήστε για παράδειγμα το δάνειο σε φίλο σας. Εάν το ποσό είναι μικρό, έχετε ελπίδα να το ξαναπάρτε πίσω!



Εικόνα 6-3

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 μειώνεται. 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 η οποία είναι μια άλλη καταστατική ποσότητα, δηλαδή οι μεταβολές της δεν εξαρτούνται από την διαδρομή που ακολουθεί η διαδικασία αλλά μόνο από την αρχική και την τελική της κατάσταση.

Αποδεικνύεται ότι όταν ένα θερμοδυναμικό σύστημα θερμοκρασίας  $T$  ανταλλάσσει ποσό θερμότητας  $dQ$  με το περιβάλλον του κατά την διάρκεια μιας απειροστής μεταβολής, η εντροπία του  $S$  όπως ορίσθηκε στην (6.1) μεταβάλλεται κατά

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (6.3)$$

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, αντί για την απόδειξη της παραπάνω σχέσης, θα επιχειρήσουμε 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 κάποιων 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. Αυτές οι τρεις περιπτώσεις θα εξετασθούν στα παρακάτω υποεδάφια. Λύνοντας την (6.3) ως προς  $dQ$  και αντικαθιστώντας την στον 1ο θερμοδυναμικό νόμο (4.3), αυτός μεταβάλλεται σε:

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

### 6.2.1 Ροή θερμότητας

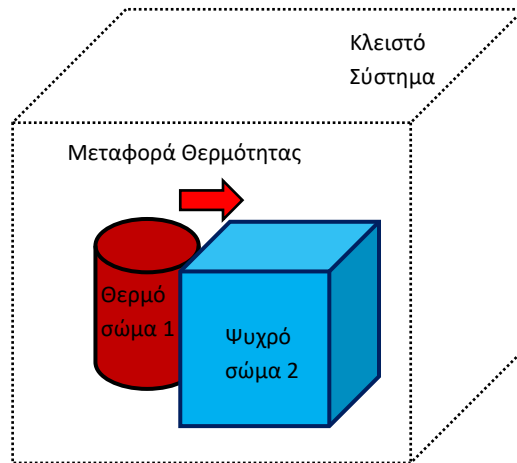
Στο παρόν εδάφιο θα αποδειχθεί ότι κατά την θερμική αλληλεπίδραση δυο σωμάτων, η θερμότητα ρέει πάντα από το θερμότερο προς το ψυχρότερο σώμα και όχι αντίστροφα, πράγμα το οποίο είναι γνωστό και από την καθημερινή μας εμπειρία, επειδή έτσι αυξάνεται η εντροπία (αλλιώς θα μειώνονταν). Θεωρήστε τα δυο σώματα διαφορετικής θερμοκρασίας  $T_1$  και  $T_2$  του Σχήματος 6.4 τα οποία αλληλεπιδρούν θερμικά. Εφόσον δεν υπάρχει μεταβολή του όγκου των δυο σωμάτων τότε  $dV_1 = dV_2 = 0$  και ο πρώτος θερμοδυναμικός 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 αλληλοεπιδρούν μόνο θερμικά μεταξύ τους, η ενέργεια που χάνει το ένα, αποδίδεται στο άλλο, δηλαδή  $dU_1 = -dU_2$ . 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). Αντιθέτως εάν είχαμε  $T_1 < T_2$  τότε η παρένθεση θα ήταν θετική που θα σήμαινε ότι  $dU_1 > 0$  δηλαδή το ψυχρό σώμα θα λάμβανε ενέργεια, σε συμφωνία με την πραγματικότητα.



Εικόνα 6-4

### 6.2.2 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 ισορροπία. Σε αυτή την περίπτωση η θερμότητα μπορεί να ρέει προς οποιαδήποτε κατεύθυνση και η διαδικασία είναι τελείως αντιστρεπτή.

### 6.2.3 Συνθήκη μηχανικής ισορροπίας

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 1<sup>ο</sup> 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

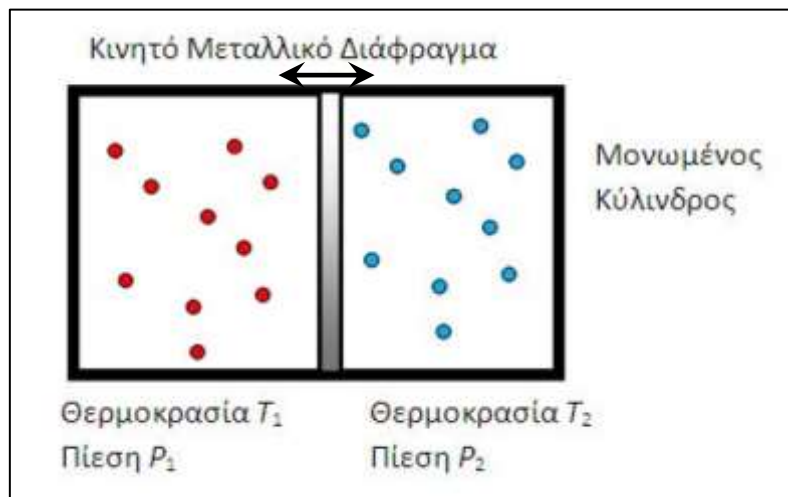
οποίος προβλέπει ότι στην ισορροπία η εντροπία του συστήματος δεν θα μεταβληθεί άλλο. Θέτοντας  $dS = 0$  στην παραπάνω καταλήγουμε στην

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

Όπως όμως είδαμε, στην θερμική ισορροπία 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 ισορροπία.



Εικόνα 6-5

### 6.3 Υπολογισμοί Εντροπίας

Όπως είδαμε, το ποσό της θερμότητας  $Q$  σε μια διεργασία δεν είναι καταστατική ποσότητα, δηλαδή εξαρτάται από την διαδρομή επάνω στο διάγραμμα  $P-V$  και επομένως το  $dQ$  δεν είναι τέλειο διαφορικό. Παρόλα αυτά, αποδεικνύεται ότι το  $dS = dQ/T$  είναι τέλειο διαφορικό. Έτσι μπορούμε να ορίσουμε το  $dS$  ως την απειροστή μεταβολή μιας καταστατικής ποσότητας  $S$  την οποία ονομάζουμε **εντροπία**. Για μια πεπερασμένη διαδικασία ισχύει

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dQ}{T} \quad (6.11)$$

από την οποία μπορούμε να υπολογίσουμε πεπερασμένες μεταβολές της εντροπίας. Βέβαια από τον παραπάνω ορισμό δεν φαίνεται η σύνδεση της εντροπίας με το μέτρο της



αταξίας του συστήματος αλλά όπως προαναφέρθηκε, η σύνδεση αυτή γίνεται στο πλαίσιο της ύλης της "Στατιστικής Φυσικής". Εδώ απλά θα το δεχθούμε ως *de facto* ότι η  $S$  όπως ορίστηκε στην (6.11) είναι όντως το μέτρο της αταξίας του συστήματος. Η εντροπία είναι ποσότητα που δεν μετριέται 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, δες 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

$$\frac{dQ}{T} = nR \frac{dV}{V}$$

Ολοκληρώνοντας έχουμε

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

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

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

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

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  $100\text{ g}$  πάγου. Έτσι

$$\Delta S = \frac{800}{273} = 2.93 \frac{\text{cal}}{\text{K}} = 12.3 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

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

Λύση: Όπως είδαμε το αντικείμενο χάνει 800 cal Από την ειδική θερμότητα  $c$  του ορειχάλκου  $0.092 \text{ cal/g} \cdot K$  βρίσκουμε ότι η μάζα του νομίσματος είναι

$$m = \frac{Q}{c\Delta\theta} = \frac{800}{0.092 \times 25} = 348 \text{ g}$$

Από τον ορισμό της εντροπίας για το αντικείμενο έχουμε

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

Το  $dQ$  μπορεί να υπολογισθεί από τον ορισμό της ειδικής θερμότητας

$$c = \frac{dQ}{mdT} \Rightarrow dQ = cmdT$$

Επομένως

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{cmdT}{T} = cmln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = 0.092 \times 348 \times \ln\left(\frac{273}{25 + 273}\right)$$

Οπότε  $\Delta S = -2.80 \text{ cal/K}$

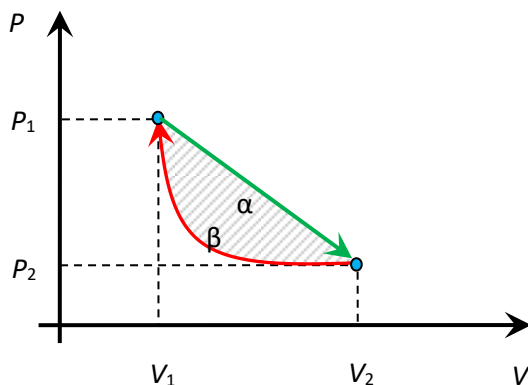
Παράδειγμα 4: Για τα παραπάνω δυο παραδείγματα, σχολιάστε για την εντροπία του ολικού συστήματος. Το μίγμα πάγου-νερού μαζί με το μεταλλικό αντικείμενο αποτελούν ένα κλειστό σύστημα αφού δεν εκτελούν έργο στο περιβάλλον και λόγω του θερμομονωτικού συστήματος δεν επιδρούν θερμικά με αυτό. Η συνολική μεταβολή της εντροπίας ισούται με

$$\Delta S_{OA} = 2.93 - 2.80 = 0.13 \text{ cal/K}$$

Αυτό αποδεικνύει ότι η εντροπία ενός απομονωμένου συστήματος αυξάνει.

## 6.4 Θερμικές μηχανές

Ένα σύστημα το οποίο αποτελείται από αέριο το οποίο εκτελεί κυκλικές μεταβολές παράγοντας έργο, ονομάζεται **θερμική μηχανή**. Θεωρήστε για απλότητα μια μηχανή που εκτελεί τον κλειστό κύκλο  $\alpha$ - $\beta$  στο παρακάτω διάγραμμα  $P$ - $V$  της Εικόνα 6-6.



Εικόνα 6-6

Το έργο στην  $\alpha$  είναι θετικό γιατί έχουμε εκτόνωση  $dV > 0$  και  $dW = PdV > 0$ . Αντιθέτως το έργο στην  $\beta$  είναι αρνητικό. Το έργο της  $\alpha$  ισούται με το εμβαδό κάτω από αυτή και μέχρι και τον άξονα  $V$ . Ομοίως το έργο της  $\beta$  ισούται (κατ' απόλυτη τιμή) με το εμβαδό από την  $\beta$  μέχρι και τον άξονα  $V$ . Αφαιρώνοντας τα δυο εμβαδά (επειδή το δεύτερο έργο είναι αρνητικό) βλέπουμε ότι το συνολικό έργο  $W$  της κλειστής διαδρομής ισούται με το εμβαδό της γραμμοσκιασμένης περιοχής στο διάγραμμα που περικλείεται μεταξύ της  $\alpha$  και  $\beta$ . 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 1<sup>ο</sup> 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 σε έργο ένα ποσό θερμότητας. Αυτό όμως μας το απαγορεύει ο 2<sup>ος</sup> νόμος της θερμοδυναμικής του οποίου ένας εναλλακτικός ορισμός είναι ο εξής:

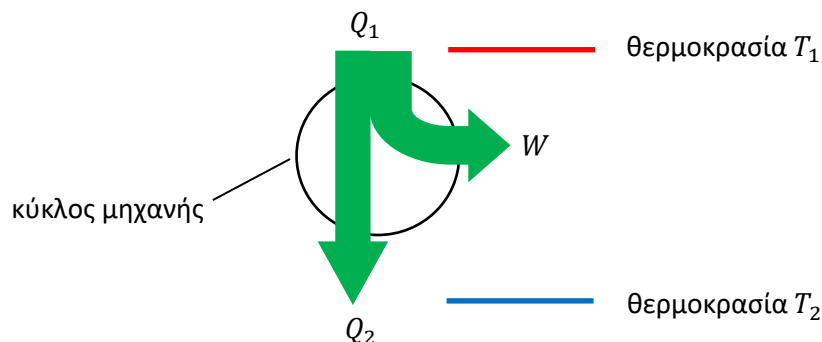
Εναλλακτικός ορισμός 2<sup>ου</sup> νόμου (διατύπωση Kelvin-Planck): Είναι αδύνατο να κατασκευασθεί θερμική μηχανή της οποίας το μοναδικό αποτέλεσμα σε ένα κύκλο να είναι η πλήρης μετατροπή ενός ποσού θερμότητας σε έργο.

Έτσι σε μια μηχανή πρέπει να έχουμε κατά την διάρκεια ενός κύκλου, όπως αυτός που φαίνεται σχηματικώς στην Εικόνα 6-7 παρακάτω, ένα ποσό θερμότητας  $Q_1$  που εισέρχεται στο σύστημα από κάποιο εξωτερικό παράγοντα (π.χ. καύση) που βρίσκεται σε κάποια υψηλή θερμοκρασία  $T_1$ , ενώ ένα ποσό θερμότητας  $Q_2$  που αποβάλλεται πίσω σε ψυχρότερο περιβάλλον θερμοκρασίας  $T_2 < T_1$ . Με αυτό τον τρόπο δεν παραβιάζεται ο 2<sup>ος</sup> νόμος και θα ισχύει

$$W = Q_1 - Q_2 \quad (6.13)$$

Άρα από το διαθέσιμο ποσό θερμότητας  $Q_1$  μόνο ένα μέρος αυτού  $Q_1 - Q_2$  μετατρέπεται σε ωφέλιμο έργο. Αποδεικνύεται ότι οι δυο ορισμοί του 2<sup>ου</sup> νόμου είναι ισοδύναμοι. Υπάρχουν και άλλοι εναλλακτικοί ορισμοί οι οποίοι δεν παρατίθενται στο παρόν

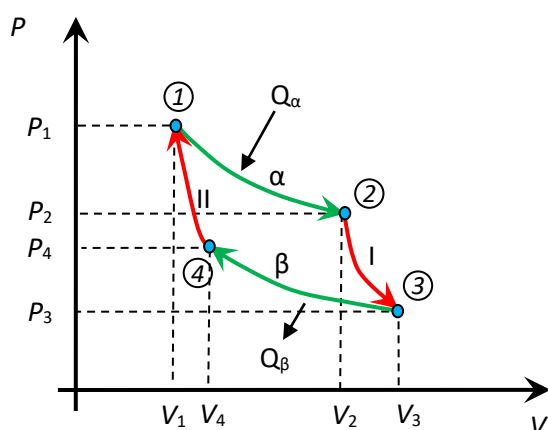
σύγγραμμα χάριν συντομίας. Από όλους τους κύκλους των θερμικών μηχανών, ο πιο βασικός από θεωρητικής πλευράς είναι ο κύκλος Carnot και ο πιο χρήσιμος ίσως στην πράξη είναι ο κύκλος του Otto γιατί περιγράφει τους βενζινοκινητήρες. Θα εξετασθούν και οι δυο παρακάτω.



Εικόνα 6-7

### Ο κύκλος Carnot

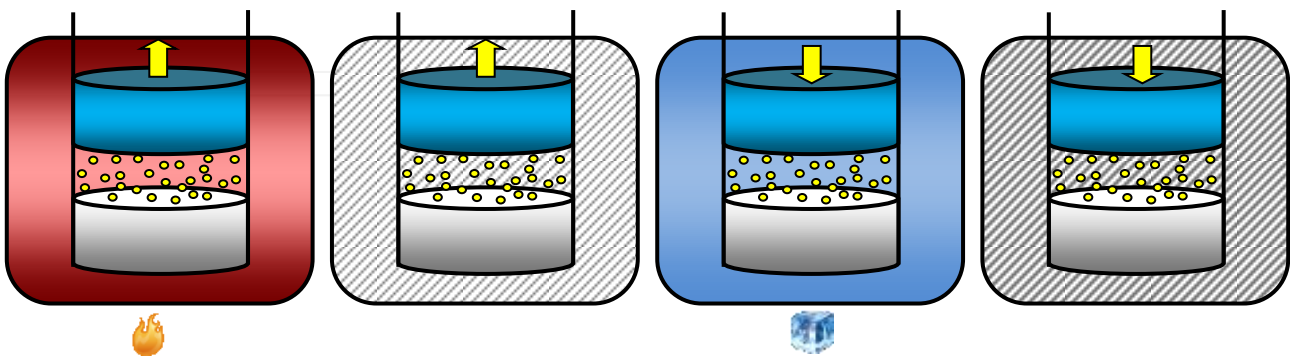
Όπως φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα στην Εικόνα 6-8, ο κύκλος Carnot αποτελείται από δυο ισόθερμες  $\alpha$ ,  $\beta$  και δυο αδιαβατικές διεργασίες I, II. Εφόσον στις αδιαβατικές εξ' ορισμού το αέριο δεν ανταλλάσσει θερμότητα με το περιβάλλον, ποσά θερμότητας  $Q_\alpha$  και  $Q_\beta$  ανταλλάσσονται μόνο στις δυο ισόθερμες. Όταν ο κύκλος διαγράφεται με την φορά που φαίνεται στην Εικόνα 6-8, ο κύκλος λειτουργεί για την παραγωγή έργου ενώ όταν διαγράφεται αντιθέτως, λειτουργεί ως αντλία θερμότητας (δηλαδή ψυγεία και κλιματιστικά, δεξ παρακάτω).



Εικόνα 6-8

Στην διεργασία  $\alpha$  το αέριο έρχεται σε επαφή με λουτρό θερμότητας υψηλής θερμοκρασίας  $T_\alpha$ . Αυτή η θερμοκρασία συνήθως προέρχεται από την καύση 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 προφύλαξή 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  $Q_\alpha$  κατά την διαδρομή α. Αντιθέτως η  $T_\beta$  είναι πολύ χαμηλότερη από την  $T_\alpha$  και συνήθως είναι η θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Στην διαδρομή β το αέριο αποβάλλει ένα ποσό θερμότητας  $Q_\beta$ . Για ευκολία θα παίρνουμε το  $Q_\beta$  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 στη παρακάτω Εικόνα 6-9.



<p><u>Διεργασία 1.</u> Το σύστημα έρχεται σε επαφή με λουτρό θερμότητας υψηλής θερμοκρασίας <math>T_1</math></p>	<p><u>Διεργασία I.</u> Το σύστημα μονώνεται θερμικώς αλλά αφήνεται να εκτονωθεί</p>	<p><u>Διεργασία 2.</u> Το σύστημα έρχεται σε επαφή με λουτρό θερμότητας χαμηλής θερμοκρασίας <math>T_2</math></p>	<p><u>Διεργασία II.</u> Το σύστημα μονώνεται θερμικώς αλλά συμπιέζεται</p>
--	---	---	--

Εικόνα 6-9

Η απόδοση μιας μηχανής  $\eta$  ορίζεται ως η ωφέλιμη ενέργεια προς την δαπανώμενη ενέργεια. Στην περίπτωση του κύκλου Carnot για παραγωγή έργου, η δαπανώμενη ενέργεια είναι η  $Q_\alpha$  και η ωφέλιμη ενέργεια είναι το έργο  $W$  που όπως είπαμε για κλειστό κύκλο ισούται με  $Q$ . Έτσι

$$n = \frac{W}{Q_\alpha} = \frac{Q}{Q_\alpha} = \frac{Q_\alpha - Q_\beta}{Q_\alpha} = 1 - \frac{Q_\beta}{Q_\alpha} \quad (6.14)$$

Εφόσον η α είναι ισόθερμη διεργασία ιδανικού αερίου, ισχύει η (4.11)

$$Q_\alpha = nRT_\alpha \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (6.15)$$

Ομοίως

$$Q_\beta = nRT_\beta \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right) \quad (6.16)$$

(Σημείωση: Στην Εξ. (4.11) στον αριθμητή και παρανομαστή του ορίσματος της λογαριθμικής συνάρτησης πρέπει να βρίσκονται ο τελικός και ο αρχικός όγκος αντίστοιχα. Εδώ η σειρά αυτή έχει αναστραφεί ώστε ο λογάριθμος να αλλάξει πρόσημο. Αυτό έγινε επειδή όπως είπαμε παραπάνω, λάβαμε το  $Q_\beta$  ως θετική ποσότητα αλλιώς ο λογάριθμος θα ήταν αρνητικός αφού  $V_4 < V_3$ ). Ο συντελεστής απόδοσης (6.14) με την βοήθεια των (6.15) και (6.16) γίνεται:

$$n = 1 - \frac{nRT_\beta \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right)}{nRT_\alpha \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)} \quad (6.17)$$

Επειδή οι διαδικασίες I και II είναι αδιαβατικές, ισχύει η Εξίσωση (5.23) και επομένως έχουμε  $T_\alpha V_2^{\gamma-1} = T_\beta V_3^{\gamma-1}$  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

$$\frac{T_\alpha V_2^{\gamma-1}}{T_\alpha V_1^{\gamma-1}} = \frac{T_\beta V_3^{\gamma-1}}{T_\beta V_4^{\gamma-1}} \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad (6.18)$$

Με την βοήθεια της (6.18) ο συντελεστής απόδοσης (6.17) γίνεται:

$$n = 1 - \frac{nRT_\beta}{nRT_\alpha} = 1 - \frac{T_\beta}{T_\alpha} \quad (6.19)$$

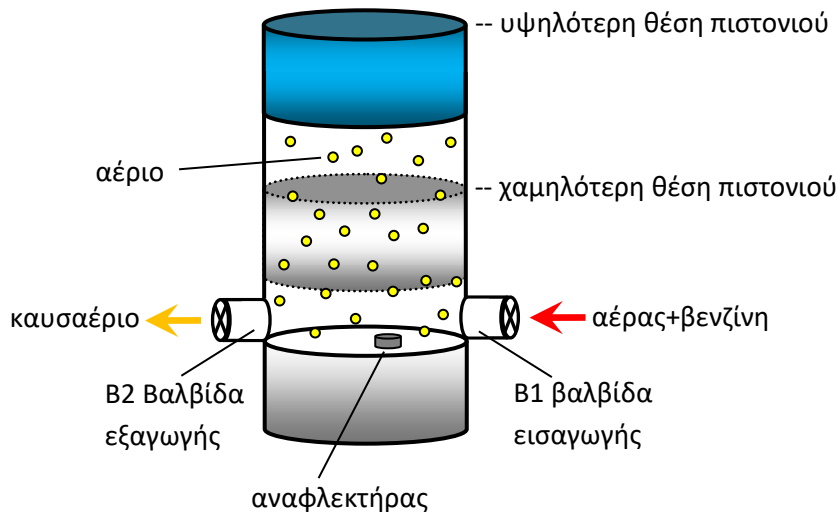
Συγκρίνοντας με τον αρχικό ορισμό του συντελεστή απόδοσης Εξ. (6.14), βλέπουμε ότι στον κύκλο Carnot ισχύει

$$\frac{Q_\beta}{Q_\alpha} = \frac{T_\beta}{T_\alpha} \quad (6.20)$$

Επομένως η απόδοση του κύκλου Carnot εξαρτάται μόνο από τις δυο θερμοκρασίες μεταξύ των οποίων εργάζεται. Σε άλλους κύκλους, όπως ο κύκλος του Otto που εξετάζεται στο επόμενο εδάφιο, υπεισέρχονται και άλλες μεταβλητές στην απόδοση όπως ο λόγος συμπίεσης (λόγος όγκων). Η σημασία του κύκλου Carnot είναι ότι για δεδομένες δυο ακραίες θερμοκρασίες που εργάζεται μια θερμική μηχανή, ο κύκλος Carnot είναι ο κύκλος με την μεγαλύτερη απόδοση (η απόδειξη παραλείπεται για λόγους ευκολίας).

### **Ο κύκλος του Otto**

Στη παρακάτω Εικόνα 6-10, φαίνεται σχηματικώς ένα σύστημα κυλίνδρου-πιστονιού 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 (δείτε το εξώφυλλο για μια πιο ρεαλιστική αναπαράσταση).



Εικόνα 6-10

Στον κύλινδρο εισάγεται μείγμα 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  $P-V$  της Εικόνα 6-11, ο κύκλος του Otto αποτελείται από έξι διεργασίες που συμβολίζονται με τα γράμματα  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$  και  $\zeta$ :

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 μείγμα αέρα-βενζίνης (με ανάλογο τρόπο που μια σύριγγα τραβάει κάποιο υγρό φάρμακο με αναρρόφηση). 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 μείγμα 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.

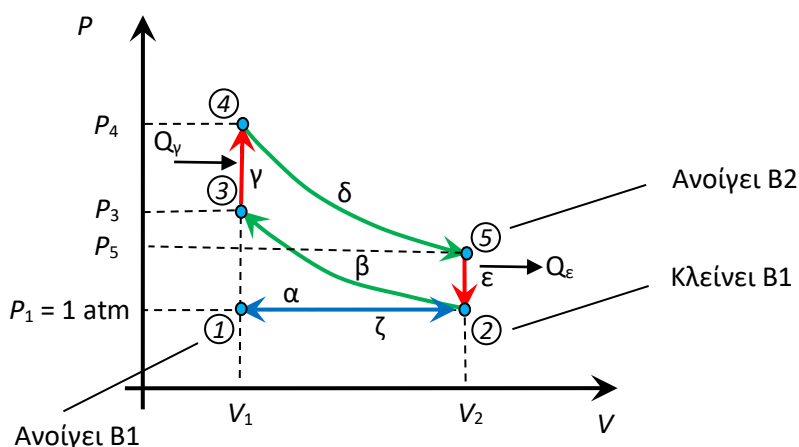
γ) Ανάφλεξη. Με τις βαλβίδες ακόμα κλειστές και το πιστόνι στο χαμηλότερο σημείο, το μείγμα αναφλέγεται με την βοήθεια του αναφλεκτήρα. Η ανάφλεξη του μίγματος έχει ως

αποτέλεσμα την ακαριαία και ραγδαία αύξηση της πίεσης πριν καλά-καλά το πιστόνι προλάβει να κινηθεί. Έτσι η διεργασία αυτή μπορεί να θεωρηθεί ως ισόχωρη.

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  $B2$  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 άρα η διαδικασία είναι ισόχωρη

ζ) Το πιστόνι κινείται από το υψηλότερο στο χαμηλότερο σημείο με την  $B2$  ανοικτή και συμπιέζει τα καυσαέρια προς τα έξω. Εφόσον ο κύλινδρος είναι ανοικτός στην ατμόσφαιρα, η διεργασία είναι ισοβαρής με πίεση την ατμοσφαιρική πίεση. Στο τέλος της διεργασίας κλείνει η  $B2$ .



Εικόνα 6-11

Υπολογισμός της απόδοσης. Εφόσον οι διεργασίες  $\beta$  και  $\delta$  είναι αδιαβατικές, ποσά θερμότητας ανταλλάσσονται μόνο στις άλλες τέσσερις διεργασίες. Στις  $\alpha$  και  $\zeta$  ο  $1^{\text{ος}}$  νόμος δίνει

$$\Delta U_{\alpha} = Q_{\alpha} - P_1(V_2 - V_1) \quad (6.21)$$

$$\Delta U_{\zeta} = Q_{\zeta} - P_1(V_1 - V_2) \quad (6.22)$$

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  $\alpha$  και  $\zeta$  δεν συνεισφέρουν ποσό θερμότητας αλλά ούτε και έργο. Όσον αφορά λοιπόν τον υπολογισμό της απόδοσης, οι διεργασίες  $\alpha$  και  $\zeta$  δεν λαμβάνονται υπόψη. Για τις υπόλοιπες τέσσερις διεργασίες βλέπουμε ότι στις  $\gamma$  και  $\epsilon$  έχουμε ανταλλαγή θερμότητας αλλά όχι έργου αφού είναι ισόχωρες, ενώ στις  $\beta$  και  $\delta$  έχουμε μόνο παραγωγή έργου και όχι ανταλλαγή θερμότητας όπως είπαμε.



Εάν τα  $Q_\gamma$  και  $Q_\varepsilon$  είναι τα ποσά θερμότητας που ανταλλάσσονται στις  $\gamma$  και  $\varepsilon$  τότε το ολικό ποσό θερμότητας ανά κύκλο είναι το

$$Q = Q_\gamma + Q_\varepsilon \quad (6.23)$$

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

$$\Delta U_\gamma = Q_\gamma - 0 = Q_\gamma \quad (6.24)$$

$$\Delta U_\varepsilon = Q_\varepsilon - 0 = Q_\varepsilon \quad (6.25)$$

Όπως είδαμε από τον ορισμό του  $c_V$  στην Εξ. (5.11) 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  $P$ - $V$  της Εικόνα 6-11. Έτσι

$$Q_\gamma = nc_V(T_4 - T_3) \quad (6.26)$$

και ομοίως για το  $Q_\varepsilon$ . Με την ίδια λογική, εάν τα  $W_\beta$  και  $W_\delta$  είναι τα έργα που ανταλλάσσονται στις  $\beta$  και  $\delta$  τότε το ολικό έργο ανά κύκλο είναι

$$W = W_\delta + W_\beta \quad (6.27)$$

Αφού αυτές οι διεργασίες είναι αδιαβατικές, τότε από τον 1<sup>ο</sup> νόμο έχουμε:

$$\Delta U_\delta = 0 - W_\delta = -W_\delta \quad (6.28)$$

$$\Delta U_\beta = 0 - W_\beta = -W_\beta \quad (6.29)$$

Όπως και παραπάνω, από τον ορισμό του  $c_V$  στην Εξ. (5.11) έχουμε  $\Delta U_\delta = nc_V(T_5 - T_4)$  και  $\Delta U_\beta = nc_V(T_3 - T_2)$  και επομένως

$$W = nc_V(T_2 - T_3) + nc_V(T_4 - T_5) \quad (6.30)$$

Όπως και στον κύκλο Carnot η απόδοση  $\eta$  ορίζεται ως

$$\eta = \frac{W}{Q_\gamma} \quad (6.31)$$

Χρησιμοποιώντας τις (6.26) και (6.30) στην παραπάνω έχουμε:

$$\eta = \frac{nc_V(T_2 - T_3) + nc_V(T_4 - T_5)}{nc_V(T_4 - T_3)} = \frac{T_2 - T_3 + T_4 - T_5}{T_4 - T_3} \quad (6.32)$$

Όμως η εξίσωση της αδιαβατικής (5.23) για τις  $\beta$  και  $\delta$  μας δίνει αντίστοιχα:

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_3 V_1^{\gamma-1} \Rightarrow T_2 = T_3 r^{\gamma-1} \quad (6.33)$$

$$T_5 V_2^{\gamma-1} = T_4 V_1^{\gamma-1} \Rightarrow T_5 = T_4 r^{\gamma-1} \quad (6.34)$$

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 (6.32) γίνεται:

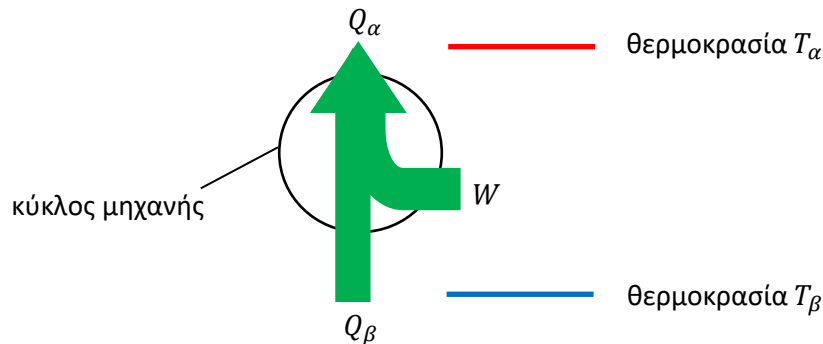
$$\eta = \frac{T_3 r^{\gamma-1} - T_3 + T_4 - T_4 r^{\gamma-1}}{T_4 - T_3} = \frac{T_4 - T_3}{T_4 - T_3} - \frac{T_4 r^{\gamma-1} - T_3 r^{\gamma-1}}{T_4 - T_3}$$

Τελικά

$$\eta = 1 - r^{\gamma-1} \quad (6.35)$$

## 6.5 Ψυκτικές Μηχανές

Για την παραγωγή χαμηλών θερμοκρασιών (ψυγεία και κλιματιστικά) ο κύκλος διαγράφεται αντίθετα από ότι δείχνεται στην Εικόνα 6-8. Σχηματικώς η διεργασία φαίνεται στη παρακάτω Εικόνα 6-12 όπου ποσό θερμότητας  $Q_\beta$  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 2<sup>ο</sup> νόμο. Ένα ποσό θερμότητας  $Q_\alpha$  πρέπει να αποβληθεί στο ζεστό περιβάλλον. Από την διατήρηση της ενέργειας έχουμε  $Q_\alpha = Q_\beta + W$ .



Εικόνα 6-12

Η απόδοση της μηχανής  $\eta$  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  $Q_\beta$ . Έτσι

$$n = \frac{Q_\beta}{W} = \frac{Q_\beta}{Q_\alpha - Q_\beta} \quad (6.36)$$

Τώρα οι (6.15) και (6.16) 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

$$Q_\alpha = nRT_\alpha \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) \quad (6.37)$$

και

$$Q_\beta = nRT_\beta \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) \quad (6.38)$$

Παίρνοντας τον λόγο των δυο παραπάνω σχέσεων και χρησιμοποιώντας και την (6.18), καταλήγουμε και πάλι στην (6.20) οπότε και η (6.36) γίνεται

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

Σημείωση: Η σχέση (6.20) ισχύει γενικά στον κύκλο του Carnot. Πολλοί χρησιμοποιούν αυτή τη σχέση για τον ορισμό της θερμομετρικής κλίμακας Kelvin.

Παράδειγμα 1: 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

$$c_V = \frac{3}{2}R$$

και επομένως

$$c_P = c_V + R = \frac{5}{2}R$$

οπότε  $\gamma = 5/3$ . Ο συντελεστής απόδοσης ισούται με

$$\eta = 1 - \frac{1}{8^{2/3}} = 1 - \frac{1}{2^2} = 0.75$$

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

Παράδειγμα 2: 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 συγγράμματος ίσον περίπου 30 ευρώ) εάν κινείται σύμφωνα με τα όρια ταχύτητας της τροχαίας. Εάν η μέση ταχύτητα του κινητήρα είναι 3000 rpm (στροφές ανά 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  $3000 \times 120 = 360000$  κύκλους. Διαιρώντας τα 18 λίτρα

βενζίνης με τον αριθμό των κύκλων παίρνουμε  $18/360000 = 0.05 \text{ ml}$  ανά κύκλο μηχανής. Αυτή την ποσότητα βενζίνης την μοιράζονται τέσσερις κύλινδροι και άρα εγχέονται μέσα σε ένα κύλινδρο  $0.0125 \text{ ml}$  βενζίνης ανά κύκλο

Παράδειγμα 3: 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  $35 \text{ MJ/lit}$ . Πάρτε κινητήρα  $1600 \text{ cc}$ .

Λύση: Όπως είδαμε εγχέονται  $0.0125 \text{ ml}$  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  $\gamma$  στην Εικόνα 6-11) και έτσι από τον 1<sup>ο</sup> νόμο έχουμε

$$\Delta U = Q - W = Q - 0 = Q = 437 \text{ J}$$

και άρα όλη η παραγόμενη θερμότητα αποθηκεύεται ως εσωτερική ενέργεια του αέρα. Από την (5.11) έχουμε

$$\Delta U = n c_V \Delta T$$

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  $\gamma = 5$  βαθμούς ελευθερίας. Από το θεώρημα ισοκατανομής της ενέργειας (5.28) έχουμε

$$c_V = \frac{5}{2} R = \frac{5}{2} 8.31 = 20.8 \text{ J/mole} \cdot K$$

Για να βρούμε τον αριθμό  $n$  των mole, χρησιμοποιούμε την καταστατική εξίσωση  $PV = nRT$  στο σημείο 2 της Εικόνα 6-11 με

- Πίεση 1 ατμόσφαιρας που σε μονάδες SI είναι  $P = 101 \text{ kPa}$
- Όγκος: Τετρακύλινδρος  $1600 \text{ cc}$  άρα  $400 \text{ cc/κύλινδρο} = 0.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3$  ανά κύλινδρο
- Θερμοκρασία  $T = 300 \text{ K}$  περιβάλλοντος αφού ο αέρας εισέρχεται από έξω
- Σταθερά  $R = 8.31 \text{ J/mole} \cdot K$

Παίρνουμε  $n = (101 \times 0,4)/(8.31 \times 300) = 0.016$  (θυμηθείτε  $1 \text{ J} = 1 \text{ Pa} \times 1 \text{ m}^3$ ). Επομένως έχουμε

$$\Delta T = \frac{\Delta U}{n c_V} = \frac{437}{0.016 \times 20.8} = 1310 \text{ K}$$

Παράδειγμα 4: Στο παραπάνω παράδειγμα να βρεθεί η μέγιστη θερμοκρασία του αέρα μέσα στον κύλινδρο εάν ο λόγος συμπίεσης είναι 1: 10

Λύση: Θεωρήστε την διεργασία  $\beta$  στην Εικόνα 6-11. Στο σημείο 2 έχουμε  $T_2 = 300 \text{ K}$  και από τον λόγο συμπίεσης  $V_2/V_1 = 10$ . Η Εξίσωση (5.23) της αδιαβατικής δίνει

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

Όπως είδαμε στο προηγούμενο παράδειγμα

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

Έτσι

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

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

$$T_4 = T_3 + \Delta T = 750 + 1310 = 2060 \text{ K}$$

## 7 Κατανομή ταχυτήτων 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  $(2 + 4 + 5 + 6 + 8) = 25/5 = 5$ . Οι ίδιοι φοιτητές στο μάθημα της μηχανικής έλαβαν όλοι 5. Και τώρα ο μέσος όρος είναι 5 αλλά τώρα η κατανομή είναι πολύ πιο στενή από ότι η προηγούμενη. Η ερώτηση είναι τι γίνεται με τις ταχύτητες των μορίων του 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 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 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

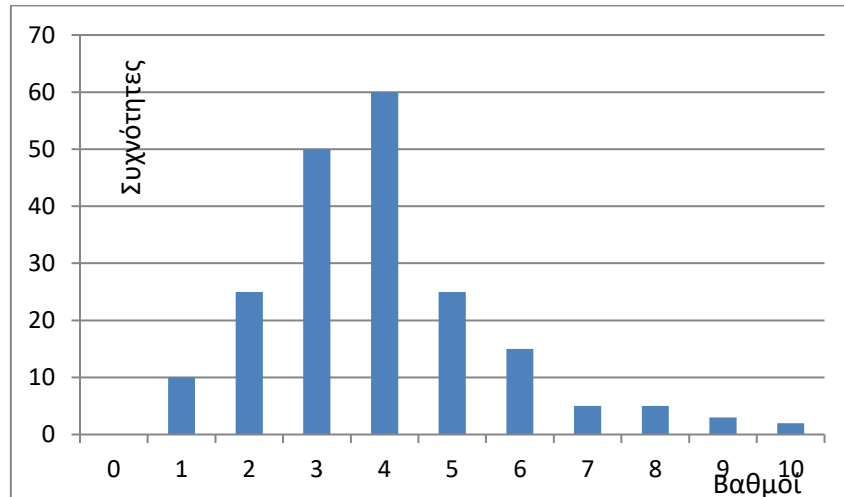
Επανερχόμαστε στο παράδειγμα με τις βαθμολογίες. Για να υπολογίσουμε τον μέσο βαθμό, αθροίζουμε όλους τους βαθμούς και διαιρούμε με τον συνολικό αριθμό των φοιτητών  $N = 5$ . Σε μεγαλύτερα δείγματα, πχ. για  $N = 200$  φοιτητές, είναι ασύμφορο για μια απλή στατιστική ανάλυση να κρατάμε αρχείο με όλους 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  $\beta$  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. Όπως είπαμε  $N_1$  φοιτητές έλαβαν 1,  $N_2$  φοιτητές έλαβαν 2 κ.ό.κ. οπότε το άθροισμα όλων των βαθμών είναι  $N_1 + 2N_2 + 3N_3 + \dots + 10N_{10}$  και επομένως ο μέσος όρος των βαθμών είναι

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

Είναι βολικό να αναπαραστήσουμε τις συχνότητες σε γραφική παράσταση όπως φαίνεται παρακάτω. 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.



Εικόνα 7-1

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  $f_{\beta}$  είναι αριθμοί μικρότεροι από την μονάδα. Διαιρώντας την (7.1) με  $N$  βρίσκουμε ότι το άθροισμα τους ισούται με 1:

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

Επίσης η (7.2) γίνεται

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

## 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  $\Delta v_1$  το εύρος του πρώτου διαστήματος (π.χ. από 0 έως κάποια τιμή  $v_1$ ),  $\Delta v_2$  του δεύτερου διαστήματος (π.χ. από  $v_1$  έως και  $v_2$ , όχι αναγκαστικά ίσο με το πρώτο διάστημα) κ.ό.κ. Ο αριθμός  $\Delta N_i$  των μορίων με ταχύτητες μέσα στο διάστημα  $\Delta v_i$  περιμένουμε να είναι ανάλογος με το  $\Delta v_i$ , (π.χ. εάν κάποιος επιλέξει στενό διάστημα θα συμπεριλάβει λιγότερα μόρια από ότι ένας με μεγαλύτερο διάστημα). Επίσης όπως είναι φυσικό, το  $\Delta N_i$  θα είναι ανάλογο του ολικού αριθμού  $N$  των μορίων. Τέλος το  $\Delta N_i$  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 συσσωσμένες μέσα στο πρώτο διάστημα. Επομένως

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

Αθροίζοντας τον αριθμό των μορίων σε όλα τα διαστήματα  $\Delta v_i$  θα πρέπει να μας δώσει τον συνολικό αριθμό των μορίων  $N$ , δηλαδή

$$\begin{aligned} \Delta N_1 + \Delta N_2 + \Delta N_3 + \dots &= N \\ N f_1 \Delta v_1 + N f_2 \Delta v_2 + N f_3 \Delta v_3 + \dots &= N \end{aligned}$$

ή

$$\sum_i f_i \Delta v_i = 1 \quad (7.6)$$

Αυτή η έκφραση είναι σε πλήρη αναλογία με την  $\sum f_\beta = 1$  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

$$\int f(v) dv = 1 \quad (7.7)$$

όπου η ολοκλήρωση γίνεται σε όλο το εύρος των τιμών του  $v$  (π.χ. για ταχύτητες από 0 έως άπειρο). 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

$$\langle v \rangle = \int v f(v) dv \quad (7.8)$$

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

$$\langle v^2 \rangle = \int v^2 f(v) dv \quad (7.9)$$



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

### 7.3 Κατανομή 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

$$dN = N f_x(v_x) dv_x f_y(v_y) dv_y f_z(v_z) dv_z \quad (7.10)$$

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. (7.10) γράφεται

$$dN = N f(v_x) dv_x f(v_y) dv_y f(v_z) dv_z \quad (7.11)$$

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  $v$  με συνιστώσες 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

$$dN = N F(v) dv_x dv_y dv_z \quad (7.12)$$

Φυσικά τα μόρια της Εξ. (7.12) είναι τα ίδια με αυτά της Εξ. (7.11) και έτσι συγκρίνοντας τις δυο εξισώσεις παίρνουμε

$$F(v) = f(v_x) f(v_y) f(v_z) \quad (7.13)$$

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 της τιμή. Ομοίως στην  $F(v)$  η  $v$  παίρνει μόνο θετικές τιμές αφού είναι μέτρο. Από την Εξ. (7.13) παίρνουμε

$$G(v^2) = G(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = g(v_x^2) g(v_y^2) g(v_z^2) \quad (7.14)$$

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

$$g(v_x^2) = Ae^{-Bv_x^2} \quad (7.15)$$

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 (7.14) παίρνουμε

$$G(v^2) = A^3 e^{-Bv^2} \quad (7.16)$$

και η (7.11) δίνει

$$dN = NA^3 e^{-Bv_x^2} dv_x e^{-Bv_y^2} dv_y e^{-Bv_z^2} dv_z \quad (7.17)$$

Ολοκληρώνοντας έχουμε

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

όπου χρησιμοποιήθηκε το ολοκλήρωμα

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

Έτσι:

$$A = \left(\frac{B}{\pi}\right)^{1/2} \quad (7.18)$$

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 που βρήκαμε στο κεφάλαιο «κινητική θεωρία των αερίων»

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3N_A kT}{M} = \frac{3kT}{m} \quad (7.19)$$

Για απλότητα μπορούμε να δουλέψουμε σε μια διάσταση αφού όπως είδαμε  $\langle v_x^2 \rangle = \langle v^2 \rangle / 3$ . Η Εξ. (7.9) στη μια διάσταση δίνει

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

Θυμηθείτε ότι το  $f(v_x) dv_x$  είναι η σχετική συχνότητα να έχουμε ταχύτητες μέσα στο διάστημα  $dv_x$ . Από τις (7.19) και (7.15) έχουμε

$$\frac{1}{3}\langle v^2 \rangle = A \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 e^{-Bv_x^2} dv_x$$

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

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

Από την (7.18) όμως έχουμε

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

Δηλαδή

$$B = \frac{M}{2RT} = \frac{m}{2kT} \quad (7.20)$$

και από την (7.18)

$$A = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \quad (7.21)$$

Έτσι οι σταθερές προσδιορίστηκαν. Η (7.16) γίνεται

$$G(v^2) = F(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}v^2} \quad (7.22)$$

η οποία όταν αντικατασταθεί στην (7.12) παίρνουμε

$$dN = N \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}v^2} dv_x dv_y dv_z \quad (7.23)$$

Στις σφαιρικές συντεταγμένες  $v$ ,  $\theta$  και  $\varphi$  (δες Παράρτημα Β) όπου  $v$  είναι το μέτρο της ταχύτητας και  $\theta$  και  $\varphi$  δυο γωνίες που σχηματίζει με τους άξονες συντεταγμένων, 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 ως προς τις γωνίες  $\theta$  και  $\varphi$  δίνουν  $4\pi$ . Έτσι η (7.23) γίνεται

$$dN = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}v^2} v^2 dv \quad (7.24)$$

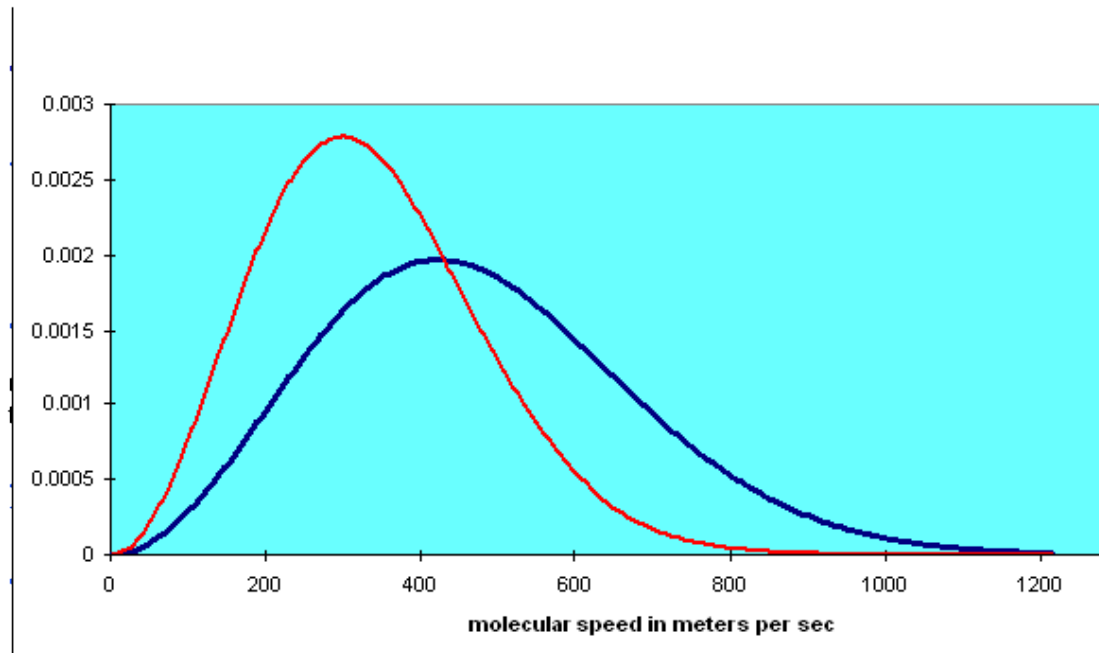
Ορίζουμε την συνάρτηση κατανομής ταχυτήτων Maxwell ως

$$f_M(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}v^2} v^2 \quad (7.25)$$

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

$$\langle A(v) \rangle = \int_0^{\infty} A(v) f_M(v) dv \quad (7.26)$$

σε αναλογία με τις (7.8) και (7.9). Αφήνεται στον χρήστη να αποδείξει ότι  $\int f_M(v) dv = 1$  σε αναλογία με την (7.7) και επίσης να παραχθεί η (7.19) χρησιμοποιώντας την (7.25). Η γραφική παράσταση της  $f_M(v)$  έχει την παρακάτω μορφή με χαρακτηριστικό μέγιστο και με μηδενική τιμή στα όρια 0 και άπειρο.



Εικόνα 7-2

Οι δυο καμπύλες 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.

Μέση ταχύτητα. Στην κινητική θεωρία των αερίων υπολογίσαμε την ενεργό ταχύτητα δηλαδή το  $v_{RMS} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$ . 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 (7.8) έχουμε

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

ή

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

όπου

$$\xi^2 = \frac{m}{2kT} v^2$$

Όμως

$$I = \int_0^\infty e^{-\xi^2} \xi^3 d\xi = \frac{1}{2} \int_0^\infty e^{-\xi^2} \xi^2 d\xi^2 = \frac{1}{2} \int_0^\infty e^{-\omega} \omega d\omega = \frac{-1}{2} \int_0^\infty \omega d e^{-\omega}$$

όπου

$$\omega = \xi^2$$

Με ολοκλήρωση κατά παράγοντες έχουμε

$$I = [\omega e^{-\omega}]_0^\infty + \frac{1}{2} \int_0^\infty e^{-\omega} d\omega = \frac{1}{2} \int_0^\infty e^{-\omega} d\omega = \frac{-1}{2} [e^{-\omega}]_0^\infty = \frac{1}{2}$$

Επομένως

$$\langle v \rangle = 2\pi \left( \frac{2kT}{\pi^3 m} \right)^{1/2} = \left( \frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} \quad (7.27)$$

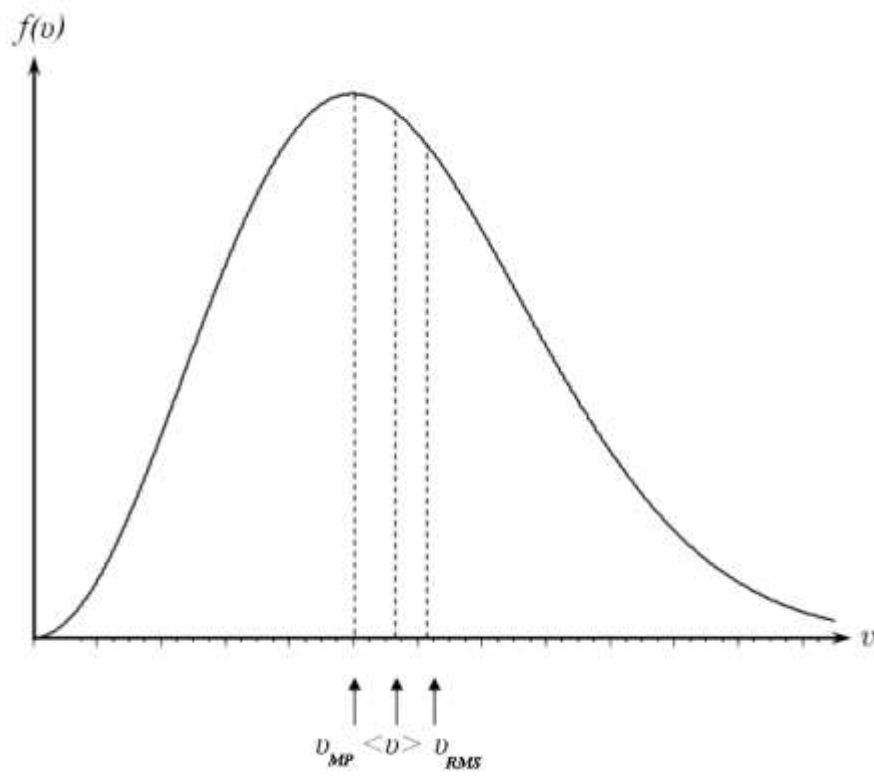
Συγκρίνοντας με την ενεργό τιμή (5.7)

$$v_{RMS} = \left( \frac{3kT}{m} \right)^{1/2} \quad (7.28)$$

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

$$v_{MP} = \left( \frac{2kT}{m} \right)^{1/2} \quad (7.29)$$

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




Εικόνα

7-3

## 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.

Ως γνωστόν τα άτομα αποτελούνται από τα ηλεκτρόνια και τους πυρήνες. 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**  $A$ . Θεωρήστε για παράδειγμα τον πυρήνα των ατόμων Υδρογόνου, Ηλίου και Λιθίου τα οποία έχουν αντίστοιχα 1, 4 και 6 νουκλεόνια στους πυρήνες τους.

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

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 τυχάνει να είναι ίσος με

$$N_A = 6,023 \times 10^{23}$$

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 τέτοια ώστε να ζυγίζει σε γραμμάρια ακριβώς όσο το ατομικό βάρος του στοιχείου.

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

$$n = \frac{m}{A}$$

Με την ίδια λογική εάν έχουμε  $N$  άτομα μιας ουσίας τότε ο αριθμός των γραμμομορίων ισούται με

$$n = \frac{N}{N_A}$$

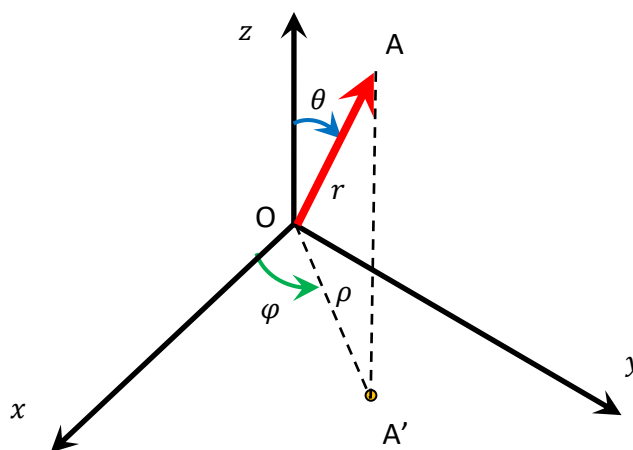
Η έννοια του γραμμομορίου γενικεύεται και στα μόρια. Για παράδειγμα το Υδρογόνο δεν εμφανίζεται μόνο του αλλά συνήθως ως μόριο  $H_2$  με μοριακό βάρος  $M = 2$ . Τότε το γραμμομόριο του μορίου Υδρογόνου ζυγίζει 2 γραμμάρια ενώ αυτό του μορίου του νερού ζυγίζει 18 γραμμάρια αφού έχει χημική σύνθεση  $H_2O$ . Ο παραπάνω τύπος γενικεύεται σε

$$n = \frac{m}{M}$$

στην περίπτωση των μορίων. Έτσι 4 g Υδρογόνου περιέχει 2 mole μορίων  $H_2$  ή 4 mole ατόμων H, εξαρτάται πως θεωρούμε το πρόβλημα.

## Παράρτημα Β - Σφαιρικές συντεταγμένες

Ένα σημείο στο χώρο όπως το A 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  $r$ ,  $\theta$  και  $\varphi$ . Το  $r$  είναι η απόσταση OA του σημείου A από το την αρχή των συντεταγμένων. Το  $\theta$  είναι η γωνία που σχηματίζει το OA με τον άξονα  $z$ . Και τέλος το  $\varphi$  είναι η γωνία που σχηματίζει η προβολή OA' του OA στο επίπεδο  $x - y$  με τον άξονα  $x$ .



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

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$



$$\tan\theta = \frac{z}{r}$$

$$\tan\varphi = \frac{y}{x}$$

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

Όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα, εάν μεταβληθεί η γωνία  $\theta$  κατά ένα απειροστό ποσό  $d\theta$  τότε το  $OA$  διαγράφει τόξο με μήκος  $rd\theta$  (από απλή γεωμετρία γνωρίζουμε ότι το μήκος τόξου = γωνία του τόξου  $\times$  ακτίνα του κύκλου). Ομοίως εάν μεταβληθεί η γωνία  $\varphi$  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 ορθογώνιο στοιχειώδες παραλληλεπίπεδο με όγκο

$$dV = dr(rd\theta)(r\sin\theta d\varphi) = r^2\sin\theta drd\theta d\varphi$$

