

# **ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ**

*Θεωρία και ασκήσεις*

*Αθήνα 2012*

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ – ΙΣΤΟΡΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Η ιστορία της θερμοδυναμικής, με τη μοντέρνα έννοια, μπορεί να θεωρηθεί ότι αρχίζει το πρώτο ήμισυ του XIX αιώνα.

Στην πραγματικότητα είναι μια ιστορία που διαρκεί από πολύ παλαιά, συνδεδεμένη με εκείνη της θερμότητας με την οποία ασχολήθηκαν φιλόσοφοι και φυσικοί.

Οι ιδέες των αρχαίων για τη θερμότητα ήταν πολύ συγκεκριμένες : οι Έλληνες φιλόσοφοι θεωρούσαν τη φωτιά σαν τέταρτο στοιχείο και λανθασμένα "μπέρδευαν" τη φωτιά με τη θερμότητα, θεωρώντας την σαν μια ουσία. Άλλες σχολές, θεωρούσαν τη θερμότητα ως κατάσταση των σωμάτων.

Άλλη πηγή "σύγχυσης" ήταν ο διαχωρισμός μεταξύ ΖΕΣΤΟΥ και ΚΡΥΟΥ :

Οι περιπατητικοί φιλόσοφοι (Η περιπατητική Σχολή ιδρύθηκε στην Αθήνα το 335 π.Χ. από τον φιλόσοφο Αριστοτέλη και οι φιλόσοφοι αυτοί συνήθιζαν να περπατούν στο κτήμα της Σχολής δίπλα στο δάσκαλο Αριστοτέλη, εξ ου και η σχετική ονομασία) θεωρούσαν ότι ζεστό και κρύο ήταν ιδιότητες εσωτερικές και ξεχωριστές της ύλης και μόνο το 1623 ο Γαλιλαίος είπε ότι "το κρύο δεν είναι μια θετική ποιότητα των σωμάτων αλλά αντιθέτως μια έλλειψη ζεστού και δεν είναι έμφυτο στην ύλη".

Μέσα από τη γενική σύγχυση των ιδεών, πολλές φορές τροφοδοτούμενη από μη επιστημονικές δεσμεύσεις, με τις παραδοσιακές φιλοσοφικές θεωρίες, τον XVII αιώνα γεννάται το ερώτημα :

"τί είναι η θερμότητα ;"

Οι Bacon και Kepler υποστηρίζουν ότι η θερμότητα είναι μια κατάσταση του σώματος που οφείλεται στην κίνηση των εσωτερικών τμημάτων του σώματος. Επίσης και ο Boyle αποδίδει τη θερμότητα στην κίνηση των μορίων.

Η θεωρία αυτή αποδείχτηκε σωστή, περίπου 200 χρόνια αργότερα, όμως στα τέλη του 1600 "πνίγηκε" από τη θεωρία του "θερμογόνου".

Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, "υπάρχει" ένα ειδικό ρευστό, μια ειδική ουσία (με την ονομασία "caloric", "θερμογόνο" ή "φλογιστό" ή "θερμικό") στο οποίο οφείλονταν όλα τα θερμικά φαινόμενα.

Αυτό το ρευστό είχε την ιδιότητα να είναι αβαρές, χωρίς χρώμα, χωρίς οσμή, χωρίς γεύση διάχυτο σε όλη την ύλη, με ικανότητα να διεισδύει σε όλα τα σώματα και να συνδυάζεται με αυτά.

Για παράδειγμα, χρησιμοποιήθηκε στην εξήγηση του φαινομένου αλλαγής φάσης :

- πάγος + θερμογόνο = υγρό
- υγρό + θερμογόνο = ατμός

Επίσης όταν ένα σώμα δεν μπορούσε να δεχτεί άλλο θερμογόνο, το σώμα ονομαζόταν "κορεσμένο από θερμογόνο". Αυτή η ορολογία χρησιμοποιήθηκε αργότερα για τον ορισμό του "κορεσμένο υγρό" και "κορεσμένο ατμό".

Παρ' ότι η ιδέα του "θερμογόνου" έτυχε γρήγορα μεγάλης απήχησης, υπήρχε πάντοτε (σε μικρότερη έκταση πάντως) η μηχανική θεωρία της θερμότητας, εκείνη δηλαδή που θεωρούσε τη θερμότητα μια κατάσταση του σώματος οφειλόμενη στην κίνηση των μορίων.

Η αναποφασιστικότητα στην επιλογή της μιας ή της άλλης θεωρίας ήταν μεγάλη, τόσο που στο τέλος του XVIII αιώνα οι δύο επιστήμονες Lavoisier και Laplace δεν μπορούσαν να αποφασίσουν ποιά θεωρία να επιλέξουν.

Παράλληλα με τις μελέτες στη φύση της θερμότητας, γεννώνται και εξελίσσονται οι μελέτες για *ειδική θερμότητα* και *θερμοκρασία*.

Ήδη οι Ακαδημαϊκοί του Cimento (η Ακαδημία Cimento, όπου *cimento* σημαίνει εδώ τη δοκιμασία, το πείραμα σύμφωνα με την αντίληψη του Γαλιλαίου, δημιουργήθηκε στη Φλωρεντία το 1657 από μαθητές του Γαλιλαίου τον Evangelista Torricelli και τον Vincenzo Viviani με τη συγκατάθεση του πρίγκιπα Φερδινάνδου II, δούκα της Τοσκάνης, και του Λεοπόλδου των Μεδίκων, συμμετείχαν δε ως μέλη και οι Giovanni Borelli, Niccolo Stenone. Η Ακαδημία λειτούργησε με βασικούς κανόνες την εκτέλεση πειραμάτων για κάθε τι, την αποφυγή κερδοσκοπίας, τα σπάνια των μετρήσεων, έδωσε δε μεγάλη ώθηση και συνεισφορά στις επιστημονικές μελέτες. Τα μέλη της έκαναν πολυάριθμα πειράματα κυρίως στα πεδία μετρήσεων θερμοκρασιών και ατμοσφαιρικής πίεσης, χρησιμοποιώντας όργανα που κατασκεύασαν ακριβώς γι' αυτό το σκοπό. Η Ακαδημία διαλύθηκε το 1667) είχαν εκφράσει την έννοια της *''ικανότητας ενός σώματος για τη θερμότητα''* αλλά οι μελέτες αυτές έγιναν γνωστές το 1841 και οι επιστημονικοί συγγραφείς συγχέουν συχνά τις έννοιες *''θερμοκρασία''* και *''θερμότητα''*, μέχρι που έφθασαν στο σημείο να αποδεχθούν ότι το θερμόμετρο μετρά την απόλυτη ποσότητα της θερμότητας.

Μόνο το 1729 ο Klingenstierna υποστηρίζει ότι θερμότητα και θερμοκρασία είναι δύο διαφορετικές έννοιες και προς το μέσον του αιώνα αυτό επιβεβαιώθηκε από τα πειράματα των Richmann και Black στην ατμοποίηση και τήξη.

Σε ό,τι αφορά στη μέτρηση της θερμοκρασίας, μπορεί να αναφερθεί ότι ήδη το 1702 ο Guglielmo Amonts κατασκεύασε το πρωτότυπο θερμόμετρο με αέριο προσεγγίζοντας στο απόλυτο μηδέν που το όρισε στο  $-239,5^{\circ}\text{C}$ .

Από τις μελέτες του Giuseppe Black επιβεβαιώθηκε η θεωρία του *''θερμογόνου''*, κυρίως επειδή η θεωρία αυτή εκείνη την εποχή ήταν ευρέως ενισχυμένη από την εμπειρία.

Σημαντικός σταθμός στην ιστορία της θερμότητας ήταν το 1798, το πείραμα που έγινε από τον Beniamino Thompson (κόμης Rumford της Βαυαρίας) στο Μόναχο, στο οποίο ο Thompson προσπάθησε να τρυπήσει τον πυθμένα ενός κανονιού χρησιμοποιώντας ένα τρυπάνι: μετά από 360 στροφές το τρυπάνι είχε αποξύσει 837 κομμάτια υλικού (περίπου 54,3 γραμμάρια) και στον πυθμένα του κανονιού η θερμοκρασία από  $16,7^{\circ}\text{C}$  έγινε  $54,4^{\circ}\text{C}$ .

Το πείραμα επαναλήφθηκε βυθίζοντας τον πυθμένα του κανονιού σε νερό θερμοκρασίας  $15,6^{\circ}\text{C}$ , οπότε το νερό έβρασε σε  $2\frac{1}{2}$  ώρες. Θεωρήθηκε ότι ο βρασμός του νερού προκλήθηκε από την πρόσδοση του *''θερμογόνου''* το οποίο προερχόταν από το διαμελισμό σε κομμάτια του υλικού του κανονιού.

Κατά τη διάρκεια του πειράματος η άκρη του τρυπανιού αμβλύθηκε με αποτέλεσμα να μην προκαλείται απόξυση κομματιών της ύλης του κανονιού, όμως διαπιστώθηκε αύξηση της θερμοκρασίας. Επομένως η άνοδος της θερμοκρασίας δεν οφειλόταν σε αυτή την ουσία που ονομαζόταν *''θερμογόνο''* αλλά ο Thompson την απέδωσε στην κίνηση, δηλαδή στο μηχανικό έργο κατά τη διάρκεια της προσπάθειας διάτρησης.

Την 25 Ιανουαρίου 1798 στην Royal Society, λοιπόν ο Thompson στη δημοσίευσή του απέδειξε από τα πειράματα που έκανε, ότι δεν υπάρχει το *''θερμογόνο''* (σημειώνεται εδώ ότι ο Baliani έκανε μια ανάλογη διαπίστωση την οποία κοινοποίησε το 1614 στον Γαλιλαίο).

Η θεωρία του *''θερμογόνου''* άντεχε όμως ακόμα.

Το 1829 ο Biot υποστήριξε ότι η προέλευση της θερμότητας είναι άγνωστη και οι ίδιες μελέτες του Sadi Carnot (που άνοιξαν το δρόμο για τη μοντέρνα θερμοδυναμική) έγιναν όταν ο ίδιος πίστευε στην ακρίβεια αυτής της θεωρίας.

Οι μελέτες του Carnot δεν αναφέρθηκαν τυχαία, δεδομένου ότι στο πρώτο μισό του XIX αιώνα οι μελέτες για τη θερμότητα από το θεωρητικό επίπεδο πέρασαν στο πρακτικό επίπεδο, με στόχο τη βελτιστοποίηση της ατμομηχανής.

**Ο Watt έθεσε το πρόβλημα :** για να παραχθεί μια συγκεκριμένη ποσότητα έργου από τη θερμική μηχανή, πόσο κάρβουνο πρέπει να καεί ;

**Και ακόμα :** για ίση ποσότητα έργου, πώς θα γίνει ελάχιστη η κατανάλωση κάρβουνου ;

Είναι προφανές ότι το ερώτημα του Watt αναφερόταν στο βαθμό απόδοσης, ειδικά δε το δεύτερο ερώτημα στο μέγιστο βαθμό απόδοσης.

Το ερώτημα απαντήθηκε σε μια μελέτη του Sadi Carnot, ο οποίος δημοσίευσε τα αποτελέσματα το 1824 (*Reflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres a' developper cette puissance*”).

Ο Carnot βασίστηκε στην αδυναμία πραγματοποίησης του αεικίνητου και συμπέρανε ότι ο βαθμός απόδοσης μιας θερμικής μηχανής περιορίζεται από τη θερμοκρασία στη φάση πρόσδοσης της θερμότητας (θέρμανση) και τη θερμοκρασία στη φάση αποβολής της θερμότητας (ψύξη).

Η διατύπωση αυτή του Carnot πέρασε απαρατήρητη, αλλά δέκα χρόνια αργότερα έτυχε της προσοχής του Benedetto Clapeyron ο οποίος στο μεταξύ ανακοίνωσε την καταστατική εξίσωση του αερίου, συνθέτοντας σε ένα μόνο νόμο τις εξισώσεις που έδωσαν οι Volta, Boyle, Gay-Lussac.

*Έχει σημασία να αναφερθεί ότι ο Carnot πρόσεξε και μελέτησε το γεγονός ότι η διαφορά θερμοκρασίας (συνεπώς η μεταφορά θερμότητας) ήταν η ουσιαστική και αληθινή πηγή “ κινητικής ισχύος ”, ταυτόχρονα δε παρατήρησε ότι δεν είχε καμία θεωρητική σημασία η εργαζόμενη ουσία. Ανέπτυξε την έννοια της αντιστρέψιμης μηχανής και τον αντιστρέψιμο κύκλο που έχει το όνομά του.*

*Το 1872 εκδόθηκαν οι μελέτες του (είχε πεθάνει το 1832 σε επιδημία χολέρας), από τις οποίες προέκυπτε ότι είχε προβλέψει την αρχή διατήρησης της ενέργειας και είχε υπολογίσει το μηχανικό ισοδύναμο της θερμότητας.*

Οι νέες ιδέες άργησαν να δημοσιοποιηθούν, ώσπου στα μέσα του αιώνα σχεδόν ταυτόχρονα αλλά σίγουρα ανεξάρτητα ο ένας από τον άλλον, μια ομάδα νέων επιστημόνων (Carnot, R.Mayer, G. Joule, C.F. Mohr, L.A. Colding, M. Seguine) ανακοίνωσε την αντιστοιχία μεταξύ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ και ΕΡΓΟΥ :

**Ήταν το έμβρυο του 1<sup>ου</sup> Θερμοδυναμικού Νόμου.**

Η περισσότερο πλήρης μελέτη ήταν εκείνη του Mayer (1842) : ο προσδιορισμός του μηχανικού ισοδύναμου της θερμότητας έγινε από τον Mayer μέσα από μελέτη επάνω στη διαφορά μεταξύ των ειδικών θερμοτήτων υπό σταθερή πίεση και όγκο για τα αέρια και ορίσθηκε :

$$1 \text{ Kcal} = 365 \text{ kpm} .$$

Αργότερα ο Regnault βασιζόμενος στις βασικές ειδικές θερμότητες διόρθωσε την τιμή αυτή σε 424 kpm .

Ο Joule πάλι, είχε άλλη ιδέα εκκίνησης : μελετούσε τη θερμική επίδραση στο ηλεκτρικό ρεύμα όταν ανακοίνωσε το νόμο (σήμερα με το όνομά του) όπου ορίζει το μηχανικό ισοδύναμο  $1 \text{ Kcal} = 460 \text{ kpm}$ .

Τέλος, το 1880, ο Rowland υπολόγισε μια νέα έννοια : *ΕΝΕΡΓΕΙΑ*.

Η διαφοροποίηση μεταξύ ενέργειας και δύναμης, αρχικά συγκεχυμένες όπως έγινε με θερμότητα και θερμοκρασία, τέθηκε το 1847 από τον Helmholtz ο οποίος εκείνη τη χρονιά ανακοίνωσε την *ΑΡΧΗ ΔΙΑΤΗΡΗΣΗΣ ΤΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ*.

Ο Rudolf Clausius απέδειξε το 1850 ότι η σταθερή τιμή του πηλίκου μεταξύ θερμότητας και έργου, ικανοποιείται μόνο εάν η διαδικασία είναι κυκλική, δηλαδή τέτοια ώστε το εξεταζόμενο σύστημα να επιστρέφει στην αρχική κατάσταση. Αυτό δεν συνέβαινε στο αρχικό πείραμα του Joule, όπου στο τέλος της διεργασίας το νερό μέσα στο οποίο περιεστρέφετο η έλικα ήταν σε διαφορετική θερμοκρασία και μεγαλύτερη από την αρχική.

Εάν η διεργασία δεν είναι κυκλική, η διαφορά μεταξύ θερμότητας και θερμικού ισοδύναμου του έργου, δεν είναι μηδενική : για να εξαφανιστεί αυτή τη διαφορά, ο Clausius εισήγαγε την έννοια της *ΕΣΩΤΕΡΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ*, προσδιορίζοντας έτσι οριστικά σε ακριβή μαθηματική σχέση το 1<sup>ο</sup> Θερμοδυναμικό Νόμο.

Λίγο αργότερα ο Clausius ανακοίνωσε την εισαγωγή της έννοιας της *ΕΝΤΡΟΠΙΑΣ* που θέτει τη διαφοροποίηση μεταξύ πραγματικών και ιδανικών διεργασιών.

### **Είναι πλέον το 2<sup>ο</sup> Θερμοδυναμικό Αξίωμα.**

Οι καιροί είχαν πλέον ωριμάσει : και η μηχανική θεωρία της θερμότητας που για πρώτη φορά διατυπώθηκε το 1738 από τον Daniele Bernoulli επικράτησε οριστικά την περίοδο μεταξύ 1887 και 1892 μέσα από έρευνες και μελέτες του Max Plank.

Παράλληλα, στο πεδίο της χημείας, είχαν διατυπωθεί η *ΑΤΟΜΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ* η οποία μαζί με τη μηχανική θεωρία της θερμότητας γεννούν την *ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ ΤΩΝ ΑΕΡΙΩΝ*.

### **Είναι η μοντέρνα θερμοδυναμική.**

Να ακολουθήσει κάποιος τις εξελίξεις της μοντέρνας θερμοδυναμικής και να αναφερθούν μόνο τα ονόματα των μελετητών στους οποίους οφείλονται οι ανακαλύψεις στα διάφορα πεδία όπου η θερμοδυναμική διαδόθηκε δεν είναι εδώ δυνατόν.

Σημαίνει ότι πρέπει να αναφερθεί η ιστορία της επιστήμης και της τεχνικής στο πρώτο μισό του XX αιώνα.

Σημειώνεται όμως ένας από τους τελευταίους και πιο σημαντικούς σταθμούς, ειδικά για την τεχνική θερμοδυναμική :

Η έννοια του καταστατικού ενεργειακού μεγέθους *ΕΝΘΑΛΠΙΑ*, που έγινε στο τέλος του XIX αιώνα από τους Kamerling – Ones.

## ΕΝΝΟΙΕΣ – ΟΡΙΣΜΟΙ

Η θερμοδυναμική εξετάζει και μελετά τις μεταβολές των φυσικών ιδιοτήτων της ύλης σαν αποτέλεσμα μιας διεργασίας – μεταβολής, με σκοπό πάντα τη μετατροπή της ενέργειας από μια μορφή σε μια άλλη, σε συνδυασμό με τις ιδιότητες της ύλης.

Είναι ένας ιδιαίτερος κλάδος της φυσικής επιστήμης, ασχολείται με τις μορφές που μπορεί να λάβει η θερμική ενέργεια καθώς και με την αποδοτική της αξιοποίηση, διευκρινίζει τις συνθήκες υπό τις οποίες είναι δυνατή η μετατροπή της ενέργειας σε άλλες μορφές κατά τη διάρκεια των φυσικών φαινομένων και των τεχνικών διεργασιών.

Η θερμοδυναμική ξεκίνησε με την κατασκευή των πρώτων μηχανών ατμού, με σκοπό την περιγραφή της λειτουργίας τους και τον καθορισμό των δυνατοτήτων τους.

Μπορεί να ορισθεί ως η *“επιστήμη της ενέργειας”*.

Ταυτόχρονα οι διατυπώσεις της θερμοδυναμικής έχουν μεγάλη σημασία για τη συμπεριφορά της ύλης στις θερμοδυναμικές καταστάσεις και τις μετατροπές των ουσιών κατά τη διάρκεια χημικών διεργασιών.

Η θερμοδυναμική παρέχει τις σχέσεις μεταξύ των μακροσκοπικών ιδιοτήτων της ύλης στις καταστάσεις ισορροπίας, και σε αυτές μπορούν να περιγραφούν οι θερμοδυναμικές ιδιότητες με θερμοδυναμικά μεγέθη.

Εκτός λοιπόν από *“επιστήμη της ενέργειας”*, η θερμοδυναμική μπορεί να ορισθεί και ως γενική θεωρία των καταστάσεων ισορροπίας (*“θεωρία της ισορροπίας”*) των φυσικών συστημάτων.

Σήμερα, η θερμοδυναμική έχει μπει στην καθημερινή μας ζωή, μερικά δε παραδείγματα εφαρμογής είναι :

- η κίνηση των αυτοκινήτων,
- η λειτουργία της εγκατάστασης θέρμανσης και κλιματισμού,
- η διαδικασία διαχωρισμού και εμφιάλωσης αερίου,
- η παραγωγή αφαλατωμένου νερού,
- η κατασκευή βελτιωμένων συστημάτων εκμετάλλευσης των φυσικών πηγών ενέργειας (ηλιακή, αιολική, γεωθερμική).

Η *τεχνική θερμοδυναμική*, ασχολείται με βασικά λειτουργικά χαρακτηριστικά μηχανών και μηχανημάτων, όπως ΜΕΚ, στρόβιλοι, λέβητες, αεροσυμπιεστές, ψυκτικές και κλιματιστικές εγκαταστάσεις κλπ, στα οποία μετατρέπεται η ενέργεια για να επιτευχθεί κάποιος συγκεκριμένος σκοπός.

## ΤΡΟΠΟΣ ΕΞΕΤΑΣΗΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Είναι γνωστό ότι η ύλη αποτελείται από μεγάλο αριθμό σωματιδίων (μόρια) από τη συμπεριφορά των οποίων εξαρτώνται οι ιδιότητές τους : για παράδειγμα, η πίεση στο εσωτερικό ενός δοχείου είναι αποτέλεσμα της μεταφοράς της ορμής των μορίων στα τοιχώματα του δοχείου.

Όμως δεν είναι απαραίτητη η γνώση της συμπεριφοράς των μορίων του αερίου για να προσδιοριστεί η πίεση στο εσωτερικό του δοχείου, επειδή είναι αρκετή η τοποθέτηση ενός μανόμετρου στο δοχείο.

Αυτή η **μακροσκοπική προσέγγιση** στη μελέτη της θερμοδυναμικής που δεν απαιτεί γνώση της συμπεριφοράς των μορίων της ύλης συνιστά την **ΚΛΑΣΣΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ**, η οποία παρέχει απλές μεθόδους για την επίλυση των ενεργειακών προβλημάτων.

Μια προσέγγιση περισσότερο σύνθετη κατά την οποία εξετάζεται η μέση συμπεριφορά μεγάλου αριθμού μορίων, είναι στη βάση της **ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ**, στην οποία εφαρμόζονται σε μόρια και άτομα οι νόμοι της κλασικής μηχανικής και της κβαντομηχανικής με τη βοήθεια των οποίων διατυπώνονται σχέσεις με στατιστικές μεθόδους που συνδέουν τις ιδιότητες των μορίων και των ατόμων με τις μακροσκοπικές ιδιότητες της ύλης.

Είναι η **μικροσκοπική προσέγγιση** δηλαδή η μελέτη των ποσοτήτων που περιγράφουν την κατάσταση ατόμων και μορίων τα οποία αποτελούν την ύλη.

## ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ

Τα συστήματα που εξετάζονται και μελετώνται στη θερμοδυναμική, αποτελούνται από ποσότητα ύλης που περικλείεται σε ένα πεπερασμένο όγκο, ο οποίος περιορίζεται από μια επιφάνεια (**όρια ή τοίχωμα**) γεωμετρικά ορισμένη, που διαχωρίζει την ποσότητα αυτή της ύλης από το εξωτερικό περιβάλλον.

Ονομάζεται **ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ**, ή απλώς **ΣΥΣΤΗΜΑ**, η ποσότητα της ύλης ή οποιαδήποτε υλική περιοχή του χώρου ή το σύνολο των σωμάτων που κάθε φορά ενδιαφέρει την έρευνα.

Το μέρος αυτό της ύλης μπορεί να είναι η **μονάδα μάζας το 1 kg** (στο Διεθνές σύστημα μονάδων), ή η **μονάδα βάρους το 1 kp** (στο Τεχνικό σύστημα μονάδων).

Το σύστημα είναι γενικότερη έννοια από το σώμα. Το σύστημα περιλαμβάνει το σώμα, τα όριά του ή ακόμα ένα σύνολο σωμάτων που εξετάζονται ενιαία και υπόκεινται σε κοινούς κανόνες.

Εάν για παράδειγμα θερμανθεί μια συγκεκριμένη ποσότητα νερού, η μάζα αυτή αποτελεί το **σύστημα**, δεδομένου ότι αυτή υπόκειται στη διεργασία θέρμανσης με σκοπό την αύξηση της θερμοκρασίας.

Το σύστημα επομένως είναι μια φυσική οντότητα με μάζα, συνεπώς καταλαμβάνει μια συγκεκριμένη περιοχή και οτιδήποτε άλλο έξω από το σύστημα αποτελεί το **ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ**.

Το σύστημα διαχωρίζεται από το περιβάλλον του από πραγματικές ή νοητές επιφάνειες που ονομάζονται **ΟΡΙΟ** (φυσικό ή νοητό) του συστήματος.



Σχήμα 1

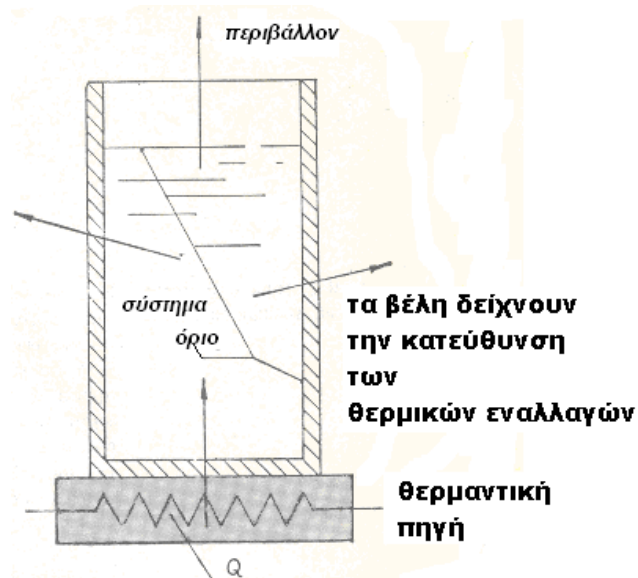
Από μαθηματικής άποψης το όριο του συστήματος έχει μηδενικό πάχος οπότε δεν έχει μάζα ούτε καταλαμβάνει όγκο. Διαμέσου του ορίου του συστήματος μπορεί να πραγματοποιηθούν ενεργειακές εναλλαγές μεταξύ συστήματος και περιβάλλοντος.

Πρέπει εδώ να γίνει μια **απαραίτητη διευκρίνιση** : το περιβάλλον δεν θεωρείται απεριόριστο. Σαν περιβάλλον θεωρούνται τα σώματα που είναι σε άμεση επαφή με το σύστημα και που έχουν τη δυνατότητα να πραγματοποιήσουν τις ενεργειακές εναλλαγές με το σύστημα.

Εάν μια ποσότητα νερού που ευρίσκεται μέσα σε ένα δοχείο (**σχήμα -2-**) θερμανθεί, τότε η ποσότητα (μάζα) αυτή αποτελεί το ΣΥΣΤΗΜΑ, δεδομένου ότι αυτή υπόκειται στη διαδικασία θέρμανσης με σκοπό την αύξηση της θερμοκρασίας. Εδώ το σύστημα (μάζα νερού) έχει σαν όριο το εσωτερικό του δοχείου και την ελεύθερη επιφάνεια του υγρού.

Διαμέσου του ορίου αυτού, το σύστημα δέχεται θερμότητα από το θερμαντικό στοιχείο και αποδίδει θερμότητα στον περιβάλλοντα αέρα με απώλεια από τα τοιχώματα που δεν είναι σε επαφή με το θερμαντικό στοιχείο και δια της ελεύθερης επιφάνειας.

Στην προκειμένη περίπτωση επομένως, περιβάλλον είναι η θερμαντική πηγή και ο αέρας που ευρίσκεται έξω από το δοχείο.



Σχήμα 2

## ΑΝΟΙΚΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ και ΚΛΕΙΣΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ

Τα θερμοδυναμικά συστήματα κατατάσσονται σε σχέση με τις εναλλαγές της ενέργειας και της ύλης μέσα από τα όριά τους.

Από μια γενική σκοπιά, τα συστήματα διαχωρίζονται σε :

- **κλειστά συστήματα** όταν εναλλάσσεται ενέργεια αλλά όχι ύλη,
- **ανοικτά συστήματα** εάν εναλλάσσεται και ενέργεια και μάζα με το περιβάλλον.
- **απομονωμένα συστήματα** όταν δεν εναλλάσσεται ούτε ενέργεια ούτε μάζα,

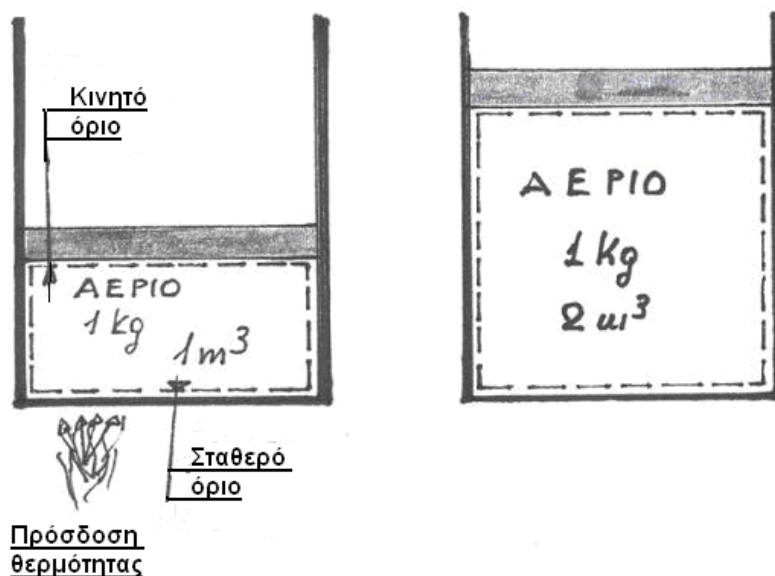
Ένα **κλειστό σύστημα** (ονομάζεται και *μάζα ελέγχου*) αποτελείται από μια συγκεκριμένη ποσότητα ύλης και χαρακτηρίζεται από το γεγονός ότι τα όρια του συστήματος δεν επιτρέπουν τη διέλευση της ύλης.

Η ποσότητα επομένως της ύλης (μάζα ή βάρος) που περιέχεται στο σύστημα παραμένει σταθερή, ενώ ο όγκος μπορεί να μεταβάλλεται δηλαδή τα όρια του συστήματος μπορεί να κινούνται.

Ενώ μάζα δεν ανταλλάσσεται μεταξύ συστήματος και περιβάλλοντος, η ενέργεια μπορεί να διαπερνά τα όρια του συστήματος.

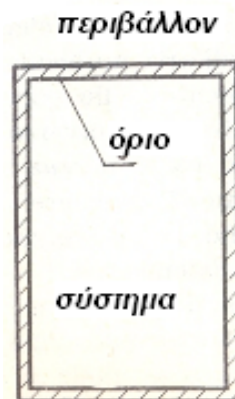
Στο επόμενο σχήμα παρουσιάζεται ένα δοχείο στη μια πλευρά του οποίου προσαρμόζεται ένα κινούμενο έμβολο.

Στο εσωτερικό του δοχείου περιέχεται ποσότητα αερίου και τα όρια του συστήματος συμπίπτουν με την εσωτερική επιφάνεια του κινούμενου εμβόλου. Εδώ τα όρια είναι πραγματικά και κατά ένα μέρος είναι κινητά.



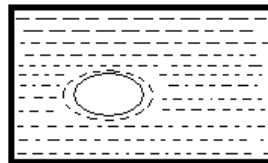
Σχήμα 3 α

Στο επόμενο σχήμα παρουσιάζεται ένα δοχείο με σταθερές όλες τις πλευρές του, στο εσωτερικό του οποίου περιέχεται ποσότητα αερίου που επιλέγεται ως σύστημα.. Η εσωτερική επιφάνεια του δοχείου αποτελεί τα όρια του συστήματος και στην περίπτωση αυτή τα όρια είναι πραγματικά και σταθερά.



Σχήμα 3β

Στο επόμενο σχήμα επιλέγεται ως σύστημα ένα μόριο του ρευστού που περιέχεται σε ένα δοχείο. Η επιφάνεια του ορίου του συστήματος συμπίπτει με την εξωτερική επιφάνεια του υγρού μορίου. Η επιφάνεια αυτή μπορεί να παραμορφώνεται δεδομένου ότι τα υγρά μόρια κατά την κίνησή τους αλλάζουν σχήμα μέσα στην υγρή μάζα. Στην προκειμένη περίπτωση τα όρια του συστήματος είναι νοητά (υποθετικά) και κινούμενα.

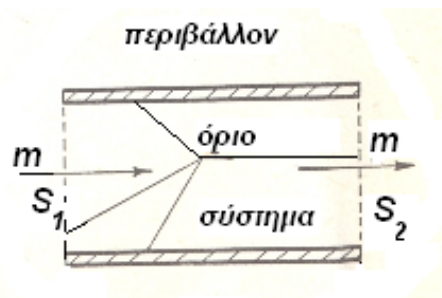


Σχήμα 3 γ

Ένα ανοικτό σύστημα (ονομάζεται και όγκος ελέγχου) είναι μια περιοχή του χώρου που οριοθετείται από ένα περίγραμμα που ονομάζεται επιφάνεια ελέγχου, και χαρακτηρίζεται από το γεγονός ότι τα όρια του συστήματος επιτρέπουν τη διέλευση της ύλης.

Στα ανοικτά συστήματα περιλαμβάνονται οι συσκευές που διαπερνώνται από ροή μάζας, όπως οι συμπιεστές, οι στρόβιλοι, τα ακροφύσια. Η ροή μάζας διαμέσου των συσκευών αυτών αναλύεται καλλίτερα θεωρώντας ως όγκο ελέγχου την εσωτερική επιφάνεια της συσκευής.

Σαν παράδειγμα αναφέρεται ένα τμήμα σωλήνα εντός του οποίου ρέει ρευστό : το όριο του συστήματος προσδιορίζεται από το εσωτερικό τοίχωμα της σωλήνας και από τις δύο διατομές  $S_1$  και  $S_2$  (εισόδου και εξόδου αντίστοιχα).



Σχήμα 4

Στο εσωτερικό της σωλήνας το ρευστό ρέει με σταθερή παροχή : δηλαδή όταν μια ορισμένη ποσότητα ( $m$ ) του ρευστού εισέρχεται σε συγκεκριμένη χρονική στιγμή από τη διατομή εισόδου  $S_1$  μια ίση ποσότητα ( $m$ ) του ρευστού εξέρχεται την ίδια χρονική στιγμή από τη διατομή εξόδου  $S_2$ .

Η ποσότητα ( $m$ ) του συστήματος του ρευστού που περιέχεται εντός του ορίου είναι σταθερή αλλά η ύλη που την αποτελεί ανανεώνεται συνεχώς μέσα από τις διατομές  $S_1$  και  $S_2$  που το επιτρέπουν (παράδειγμα συσκευής με ανάλογη λειτουργία είναι ο θερμοσίφωνας).

Επομένως ισχύει ο νόμος διατήρησης της μάζας, σύμφωνα με τον οποίο ``η μάζα ενός συστήματος παραμένει σταθερή``, δηλαδή όση ποσότητα μάζας (=παροχή) εισέρχεται στο σύστημα, τόση και εξέρχεται από αυτό.

$$\dot{m} = \frac{A_1 \cdot c_1}{u_1} = \frac{A_2 \cdot c_2}{u_2}$$

**ΣΗΜΕΙΩΣΗ 1** : στα ανοικτά συστήματα τα όρια του συστήματος είναι σταθερά και η εσωτερική επιφάνεια της συσκευής αποτελεί τα πραγματικά όρια, ενώ οι διατομές εισόδου και εξόδου είναι υποθετικά όρια.

Ένα **απομονωμένο** ( ή αποκλεισμένο) σύστημα , ονομάζεται ένα κλειστό σύστημα στο οποίο δεν ανταλλάσσεται ούτε ύλη ούτε ενέργεια διαμέσου των ορίων του με το περιβάλλον του. Ένα απομονωμένο σύστημα είναι απαραίτητα κλειστό ενώ δεν αληθεύει το αντίστροφο.

**ΣΗΜΕΙΩΣΗ 2** : Οι θερμοδυναμικές σχέσεις που εφαρμόζονται στα ανοικτά και στα κλειστά συστήματα διαφέρουν μεταξύ τους. Είναι επομένως πολύ σημαντικό να προσδιοριστεί σωστά ο τύπος του συστήματος και να καθοριστούν με ακρίβεια τα όρια του με το περιβάλλον του πρίν αρχίσει η οποιαδήποτε ανάλυσή του.

## **ΜΟΡΦΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ**

*Ενέργεια*, είναι η ικανότητα ενός σώματος να παράγει έργο και εξαρτάται από τη στιγμιαία φυσική κατάσταση που το σύστημα βρίσκεται.

Όταν ένα σύστημα μεταβεί από μια κατάσταση σε κάποια άλλη, η ενέργεια είναι το άθροισμα των μηχανικών ισοδυνάμων όλων των δράσεων (των ενεργειών) που μπορούν να προκληθούν έξω από το σύστημα κατά την, με οποιοδήποτε τρόπο, μετάβαση.

*Αρα η ενέργεια είναι η ικανότητα που έχει το σύστημα να προκαλέσει εξωτερική δράση.*

Η ενέργεια παρουσιάζεται σε διάφορες μορφές, όπως θερμική, χημική, ηλεκτρική, μαγνητική, πυρηνική, κινητική, δυναμική, **το άθροισμα** δε όλων αυτών **των μορφών αποτελεί την ΟΛΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ** του σώματος.

Στη θερμοδυναμική, εξετάζονται οι μεταβολές της ολικής ενέργειας που έχουν σημασία στα ενεργειακά προβλήματα και δεν ενδιαφέρει η απόλυτη τιμή της ολικής ενέργειας.

Η ενέργεια μπορεί να μετατρέπεται από μια μορφή σε κάποια άλλη, είτε εξ ολοκλήρου, είτε μερικώς, όμως κατά τη μετατροπή αυτή, η συνολική ποσότητα ενέργειας δεν μεταβάλλεται αλλά παραμένει σταθερή και αυτή είναι η **ΑΡΧΗ ΔΙΑΤΗΡΗΣΗΣ** της ενέργειας.

Στη θερμοδυναμική ανάλυση είναι χρήσιμη η κατάταξη των διαφόρων μορφών ενέργειας που συνθέτουν την ολική ενέργεια ενός συστήματος σε δύο κατηγορίες :

- **μακροσκοπικές** = δηλαδή οι μορφές ενέργειας που ένα σύστημα έχει στο σύνολό του ως προς ένα σύστημα αναφοράς, όπως η δυναμική και η κινητική ενέργεια
- **μικροσκοπικές** = ενέργειες που σχετίζονται με τη μοριακή σύνθεση του σώματος και είναι ανεξάρτητες από το εξωτερικό σύστημα αναφοράς του συστήματος.

Το άθροισμα των μικροσκοπικών μορφών ενέργειας, αποτελεί την **ΕΣΩΤΕΡΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ**.

Η ΕΣΩΤΕΡΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ αποτελείται :

- **μερικώς από την κινητική ενέργεια των μορίων** που κινούνται ακατάστατα στα αέρια και υγρά συστήματα ή εκτελούν κυμάνσεις στα στερεά. Η μέση ταχύτητα και η δραστηριότητα (κινήσεις) των μορίων είναι ανάλογη με τη θερμοκρασία οπότε όταν μεταβάλλεται η θερμοκρασία μεταβάλλεται η κινητική ενέργεια των μορίων οπότε μεταβάλλεται και η εσωτερική ενέργεια.
- **μερικώς από τη δυναμική ενέργεια των μορίων** λόγω των ελκτικών δυνάμεων που επιδρούν μεταξύ τους. Το μέγεθος των δυνάμεων αυτών αποτελεί συνάρτηση των μαζών των μορίων και της μεταξύ τους απόστασης. Άρα, εάν σε ένα σύστημα χορηγηθεί ποσότητα ενέργειας θα μεταβληθεί η απόσταση μεταξύ των μορίων, με συνέπεια να μεταβληθεί η εσωτερική ενέργεια του συστήματος. Αυτή η μεταβολή είναι εμφανής όταν το σύστημα αλλάζει φάση, όπως κατά τη διαδικασία ατμοποίησης του νερού, όπου απαιτείται σημαντικό ποσό ενέργειας, το οποίο αποθηκεύεται ως εσωτερική ενέργεια στον υδρατμό.

Η μακροσκοπική ενέργεια ενός συστήματος σχετίζεται με την κίνηση και την επίδραση εξωτερικών παραγόντων όπως είναι η βαρύτητα, ο μαγνητισμός, ο ηλεκτρισμός και η επιφανειακή τάση.

Ένα σύστημα ως προς ένα σύστημα αναφοράς :

- **όταν κινείται**, έχει ενέργεια η οποία ονομάζεται κινητική ενέργεια και μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση :

$$E_{κιν.} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot w^2 \text{ (J) και για μονάδα μάζας : } e_{κιν.} = \frac{1}{2} \cdot (1kg) \cdot w^2 = \frac{1}{2} w^2 \left( \frac{J}{kg} \right)$$

- **εξ αιτίας υψομετρικής διαφοράς**, έχει δυναμική ενέργεια η οποία αδίδεται από τη σχέση :

$$E_{δυν.} = m \cdot g \cdot z \text{ (J) και για μονάδα μάζας : } e_{δυν.} = (1 kg) \cdot g \cdot z \text{ (J) = } g \cdot z \left( \frac{J}{kg} \right)$$

Σε ειδικές περιπτώσεις προβλημάτων εξετάζονται και η μαγνητική ενέργεια, η ηλεκτρική ενέργεια καθώς και η επιφανειακή τάση. Θεωρώντας αμελητέες αυτές τις μορφές ενέργειας (στην παρούσα ανάλυση δεν ενδιαφέρουν), η ολική ενέργεια δίδεται από την :

$$E_{ολ.} = E_{κιν.} + E_{δυν.} + U = \left[ \frac{1}{2} \cdot m \cdot w^2 + m \cdot g \cdot z + U \right] (J)$$

$$\text{και για μονάδα μάζας είναι : } e_{ολ.} = e_{κιν.} + e_{δυν.} + u = \left[ \frac{1}{2} \cdot w^2 + \cdot g \cdot z + u \right] \left( \frac{J}{kg} \right)$$

### **Η προαναφερόμενη κατηγοριοποίηση της ενέργειας, πρέπει να εξηγηθεί περισσότερο.**

Χρειάζεται να γίνει σαφής διαχωρισμός μεταξύ της ενέργειας που είναι αποθηκευμένη στο εσωτερικό του συστήματος, και των μορφών της ενέργειας που παρουσιάζονται μόνο κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας.

### **Έτσι οι μορφές της ενέργειας κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες :**

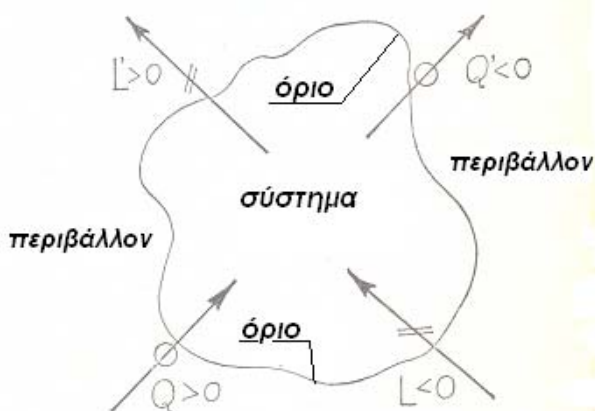
- **Ενέργεια συστήματος**, όπου περιλαμβάνονται η **εξωτερική ενέργεια** (δυναμική και κινητική του συστήματος ως προς ένα σύστημα αναφοράς) και η **εσωτερική ενέργεια** ( το άθροισμα των μικροσκοπικών μορφών ενέργειας που σχετίζονται με τη μοριακή σύνθεση του σώματος , όπως παραπάνω έχει εξηγηθεί)
- **Ενέργεια διεργασιών** , όπου περιλαμβάνονται οι μορφές ενέργειας που προκύπτουν από την αλληλεπίδραση του συστήματος με το περιβάλλον του και υπάρχουν όσο επιτελείται η διεργασία μετά δε το πέρας αυτής παύουν να υπάρχουν. Αποτέλεσμα της μεταφοράς αυτών των ενεργειών είναι η δημιουργία μεταβολών στο περιεχόμενο ενέργειας του συστήματος.

## ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΕΝΑΛΛΑΓΕΣ

Μεταξύ συστήματος και περιβάλλοντος πραγματοποιούνται ενεργειακές εναλλαγές, οι οποίες μπορούν να γίνουν προς δύο κατευθύνσεις :

- από το σύστημα προς το περιβάλλον
- από το περιβάλλον στο σύστημα

Αυτές οι εναλλαγές είναι είτε εναλλαγές θερμότητας  $Q$  είτε εναλλαγές έργου  $L$  (θερμότητα και έργο αναλύονται σε επόμενες παραγράφους) και επειδή μπορεί να γίνονται κατά δυο κατευθύνσεις, ορίζεται ένα αλγεβρικό πρόσημο, όπως παρουσιάζεται στο επόμενο σχήμα :



Σχήμα 5

Διαμέσου του ορίου του συστήματος πραγματοποιούνται οι ενεργειακές εναλλαγές με το περιβάλλον με την παρακάτω σύμβαση προσήμου :

- θερμική εναλλαγή : εάν η **θερμότητα** ρέει ΑΠΟ περιβάλλον ΣΤΟ σύστημα θεωρείται **ΘΕΤΙΚΗ**  
εάν η **θερμότητα** ρέει ΑΠΟ σύστημα ΣΤΟ περιβάλλον θεωρείται **ΑΡΝΗΤΙΚΗ**
- εναλλαγή έργου : εάν το **έργο** εκτελείται ΑΠΟ περιβάλλον ΣΤΟ σύστημα θεωρείται **ΑΡΝΗΤΙΚΟ**  
εάν το **έργο** εκτελείται ΑΠΟ σύστημα ΣΤΟ περιβάλλον θεωρείται **ΘΕΤΙΚΟ**

Σημειώνεται ότι και η θερμότητα και το έργο αναφέρονται στη μονάδα του θερμοδυναμικού συστήματος, οπότε ανάλογα με το σύστημα μονάδων είναι :

**ΛΙΘΟΝΕΣ ΣΥΣΤΗΜΑ ΜΟΝΑΔΩΝ**ΕΡΓΟ  $L$   $\left(\frac{kJoule}{kg}\right)$  ή  $\left(\frac{Joule}{kg}\right)$ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ  $Q$   $\left(\frac{kJoule}{kg}\right)$  ή  $\left(\frac{Joule}{kg}\right)$ **έργο και Θερμότητα ανά μονάδα μάζας****ΤΕΧΝΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΜΟΝΑΔΩΝ**ΕΡΓΟ  $L$   $\left(\frac{Kp \cdot m}{kp}\right)$ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ  $Q$   $\left(\frac{Kcal}{kp}\right)$ **έργο και Θερμότητα ανά μονάδα βάρους****Σκοπός της Θερμοδυναμικής – Ιδιότητες Θερμοδυναμικού Συστήματος**

Κάθε φυσική ιδιότητα, εκφράζεται με ένα συγκεκριμένο μέγεθος (και μετριέται με συγκεκριμένες μονάδες) όπως :

ΠΙΕΣΗ 'P', ΟΓΚΟΣ 'V', ΜΑΖΑ 'M', ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 'T', ΕΣΩΤΕΡΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ 'U', ΕΝΤΡΟΠΙΑ 'S', ΕΝΘΑΛΠΙΑ 'I'.

Αναφέρονται επίσης, η πυκνότητα, η θερμική αγωγιμότητα, το μέτρο ελαστικότητας, ο συντελεστής θερμικής διαστολής, η ταχύτητα.

Η διερεύνηση ενός συστήματος έχει σαν στόχο τον προσδιορισμό των φυσικών του ιδιοτήτων, μερικές από τις οποίες διαπιστώνονται πειραματικά και ονομάζονται θερμοδυναμικές ιδιότητες ή θερμοδυναμικές μεταβλητές ή θερμοδυναμικές συντεταγμένες, του θερμοδυναμικού συστήματος.

Αυτές οι ιδιότητες στις περισσότερες τεχνικές εφαρμογές μπορεί να θεωρηθούν εξαρτώμενες από την κατάσταση του συστήματος σε μια δεδομένη στιγμή, και όχι από τον τρόπο με τον οποίο το σύστημα έφθασε στη συγκεκριμένη κατάσταση.

Κατά τη διάρκεια ενός συμβάντος σε ένα θερμοδυναμικό σύστημα, ορισμένες φυσικές ιδιότητες μεταβάλλονται και άλλες παραμένουν σταθερές :

**ο προσδιορισμός των μεταβλητών αποτελεί το βασικό σκοπό μιας θερμοδυναμικής διερεύνησης.**

Οι ιδιότητες ενός συστήματος δεν είναι όλες ανεξάρτητες από άλλες, επειδή αρκετές από αυτές ορίζονται σε συνάρτηση με άλλες ιδιότητες.

Αναφέρεται ως παράδειγμα η πυκνότητα η οποία ορίζεται ως η μάζα ανά μονάδα όγκου :

$$\rho = \frac{m}{V} \left( \frac{kg}{m^3} \right)$$

Πολλές φορές η πυκνότητα εκφράζεται σε σχέση με την πυκνότητα μιας γνωστής ουσίας η οποία ευρίσκεται σε συγκεκριμένη κατάσταση, συνήθως δε γίνεται αναφορά στο νερό θερμοκρασίας  $4^{\circ}C$  και πίεσης  $101.325 Pa$  ( $= 101,326 kPa = 1 atm = 1,01325 bar$ ) του οποίου η πυκνότητα είναι  $\rho_0 = 1000 \left( \frac{kg}{m^3} \right)$ .

Έτσι ορίζεται η *ΣΧΕΤΙΚΗ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ*, ως  $\rho_{σχ.} = \frac{\rho}{\rho_0}$ , ένα μέγεθος αδιάστατο η αριθμητική τιμή του οποίου είναι ανεξάρτητη του συστήματος μονάδων που χρησιμοποιείται κάθε φορά στις εφαρμογές.

Οι **ιδιότητες** ενός θερμοδυναμικού συστήματος διακρίνονται σε :

- **εντατικές**, εκείνες που δεν εξαρτώνται από τις διαστάσεις του συστήματος, όπως είναι η θερμοκρασία, η πίεση, η πυκνότητα.
- **εκτατικές**, εκείνες που εξαρτώνται από τις διαστάσεις του συστήματος, όπως η μάζα, ο όγκος, η ενέργεια.

Ένα σύστημα μπορεί να διαιρεθεί σε μικρότερα συστήματα τα οποία χαρακτηρίζονται από καταστατικά μεγέθη.

Όσα από τα καταστατικά μεγέθη διατηρούν την ίδια τιμή σε όλα τα μικρότερα συστήματα, είναι τα **εντατικά** μεγέθη (θερμοκρασία, πίεση) και είναι **ανεξάρτητα από τη μάζα του συστήματος**.

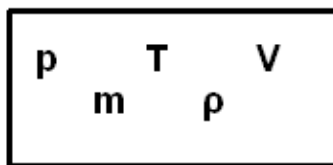
Τα καταστατικά μεγέθη τα οποία επιμερίζονται στα μικρότερα συστήματα, **εξαρτώνται** δηλαδή **από τη μάζα** του συστήματος ονομάζονται **εκτατικά** μεγέθη (όγκος  $V$ , εσωτερική ενέργεια  $U$ , εντροπία  $S$ ).

Εάν για παράδειγμα ένα σύστημα χωριστεί σε τρία μέρη, τότε :

Η μάζα και ο όγκος χωρίζονται σε  $1/3$  : εκτατικά μεγέθη.

Η πίεση, η θερμοκρασία, η πυκνότητα παραμένουν στην ίδια τιμή που είχαν στο ενιαίο σύστημα : εντατικά μεγέθη.

Στο επόμενο σχήμα ένα σύστημα περιέχεται σε δοχείο και χαρακτηρίζεται από τις τιμές της πίεσης, θερμοκρασίας, όγκου, μάζας, πυκνότητας



Σχήμα 6

Εάν το δοχείο χωριστεί σε δύο ίσα μέρη με ένα τοίχωμα τόσο λεπτό ώστε να θεωρείται αμελητέου πάχους, η πίεση η θερμοκρασία και η πυκνότητα εξακολουθούν να έχουν την ίδια τιμή, ενώ οι ιδιότητες που περιγράφουν την ποσότητα του συστήματος έχουν σε κάθε ένα από τα δύο μέρη τη μισή της αρχικής τιμής :

$\rho$	$\rho$	$T$	$\rho$	$\rho$	$T$
$\frac{m}{2}$		$\frac{V}{2}$	$\frac{m}{2}$		$\frac{V}{2}$

Σχήμα 7

Είναι : ΠΙΕΣΗ ' $p$ ', ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ' $T$ ' = ..... εντατικά μεγέθη  
(δηλαδή διατηρούν την ίδια τιμή σε όλα τα μικρότερα συστήματα

ΟΓΚΟΣ ' $V$ ', ΜΑΖΑ ' $m$ ', ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ' $\rho$ ' = ..... εκτατικά μεγέθη  
(δηλαδή επιμερίζονται στα μικρότερα συστήματα

Σε πολλές εφαρμογές της θερμοδυναμικής δεν έχει σημασία τόσο το μέγεθος των ποσοτήτων του συστήματος, ενώ ενδιαφέρει η εντατική κατάσταση και τα εντατικά μεγέθη είναι χρήσιμα στην πινακοποίηση πειραματικών και υπολογιστικών δεδομένων.

Στην περίπτωση αυτή, αντί των εκτατικών μεγεθών χρησιμοποιούνται τα ΕΙΔΙΚΑ ΜΕΓΕΘΗ  
(δηλαδή μεγέθη που αναφέρονται στη μονάδα του συστήματος).

Γενικά το ειδικό μέγεθος  $\phi$  προκύπτει από το εκτατικό μέγεθος  $\Phi$  διαιρώντας με τη μάζα ή το βάρος :

$$\phi = \frac{\Phi}{m} \quad \text{ή} \quad \left( \frac{\Phi}{B} \right)$$

Ως παράδειγμα αναφέρεται ο ΕΙΔΙΚΟΣ ΟΓΚΟΣ που ορίζεται ως ο όγκος ανά μονάδα μάζας (ή βάρους) :

$$v = \frac{V}{m} \left( \frac{m^3}{kg} \right) \quad \left\langle v = \frac{V}{B} \left( \frac{m^3}{kp} \right) \right\rangle$$

**Τα ειδικά καταστατικά μεγέθη είναι ανεξάρτητα από τη μάζα του συστήματος και επομένως είναι και εντατικά μεγέθη.**

## ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ

Η έννοια της θερμοκρασίας προέρχεται από την ποιοτική εντύπωση του ζεστού και του κρύου, όπως αυτή προσδιορίζεται από την αίσθηση της αφής.

Η πρόταση αυτή είναι αρκετά ασαφής και οι αισθήσεις μπορεί να είναι παραπλανητικές. Υπάρχουν όμως πολλές ιδιότητες της ύλης που μπορεί να μετρηθούν και που εξαρτώνται από τη θερμοκρασία. Είναι, για παράδειγμα, το μήκος μιας μεταλλικής ράβδου, η πίεση ατμού σε έναν ατμολέβητα, η ικανότητα ενός σύρματος να άγει ηλεκτρικό ρεύμα, το χρώμα ενός πυρακτωμένου αντικειμένου.

Η θερμοκρασία, είναι το μέτρο του ζεστού και του κρύου ως προς κάποια κλίμακα μέτρησης.

Η θερμοκρασία είναι η ιδιότητα ενός θερμοδυναμικού συστήματος με βάση την οποία διαπιστώνεται εάν το θερμοδυναμικό σύστημα βρίσκεται σε θερμική ισορροπία με άλλα θερμοδυναμικά συστήματα ή όχι, ή ακόμα, η θερμοκρασία ορίζεται σαν η ιδιότητα του θερμοδυναμικού συστήματος να μπορεί να μεταφέρει ενέργεια με τη μορφή θερμότητας και ακτινοβολίας.

Όταν δηλαδή ένα σύστημα (σώμα) έρχεται σε επαφή με ένα άλλο διαφορετικής θερμοκρασίας, διαπιστώνεται μεταφορά ποσού θερμότητας από το σύστημα υψηλότερης θερμοκρασίας σε εκείνο με χαμηλότερη θερμοκρασία και η μεταφορά αυτή διαρκεί έως ότου τα δύο συστήματα αποκτήσουν την ίδια θερμοκρασία. Τότε τα δύο συστήματα ευρίσκονται σε θερμική ισορροπία.

Διατυπώνεται λοιπόν το μηδενικό αξίωμα της θερμοδυναμικής σύμφωνα με το οποίο δύο συστήματα (σώματα) που το κάθε ένα ευρίσκεται σε θερμική ισορροπία με ένα τρίτο, τότε ευρίσκονται σε θερμική ισορροπία και μεταξύ τους.

Παρά το γεγονός ότι αυτή η προφανής διαπίστωση αποτελεί ένα από τα θεμελιώδη θερμοδυναμικά αξιώματα, σημειώνεται ότι δεν προκύπτει από τα άλλα θερμοδυναμικά αξιώματα και είναι η βάση για τη μέτρηση της θερμοκρασίας.

Εάν το τρίτο σύστημα αντικατασταθεί από ένα θερμόμετρο το μηδενικό αξίωμα της θερμοδυναμικής μπορεί να επαναδιατυπωθεί ως εξής :

δύο συστήματα ακόμα και εάν δεν είναι σε επαφή μεταξύ τους, ευρίσκονται σε θερμική ισορροπία εάν έχουν την ίδια θερμοκρασία στη μέτρηση ενός θερμομέτρου.

Το μηδενικό αξίωμα της θερμοδυναμικής διατυπώθηκε από τον R.H.Fowler το 1931 μετά από το πρώτο και δεύτερο θερμοδυναμικό αξίωμα και ονομάστηκε έτσι επειδή έπρεπε να προηγείται των άλλων δύο.

Η θερμοκρασία μετριέται με θερμόμετρα τα οποία έχουν βαθμονομημένη κλίμακα.

Η κλίμακα θερμοκρασιών **ΚΕΛΣΙΟΥ**, ή εκατονταβάθμια κλίμακα, δηλαδή η βαθμονόμηση ενός θερμομέτρου, όπου αντιστοιχεί η ένδειξη "μηδέν" στη θέση της επιφάνειας του υγρού μέσα στον τριχοειδή σωλήνα όταν το θερμόμετρο βρίσκεται σε παγωμένο καθαρό νερό, και την ένδειξη "εκατό" όταν βρίσκεται σε καθαρό νερό που βράζει. Διαιρώντας την απόσταση μεταξύ των δύο ενδείξεων σε 100 ίσα διαστήματα που ονομάζονται "βαθμοί", δημιουργείται η προαναφερόμενη κλίμακα μέτρησης της θερμοκρασίας. Θερμοκρασίες καταστάσεων που είναι πιο κρύες από το παγωμένο νερό περιγράφονται από αρνητικές ενδείξεις.

Η κλίμακα θερμοκρασιών **ΦΑΡΕΝΑΙΤ (FAHRENHEIT)** στην οποία η θερμοκρασία του παγωμένου νερού τοποθετείται στους  $32^{\circ}$  F και εκείνη του νερού που βράζει στους  $212^{\circ}$  F και οι δύο σε κανονική ατμοσφαιρική πίεση. Μεταξύ πήξης και βρασμού του νερού μεσολαβούν 180 βαθμοί, σε αντίθεση με τους 100 βαθμούς της κλίμακας Κελσίου. Άρα, ένας βαθμός Φαρενάιτ αντιστοιχεί σε μεταβολή θερμοκρασίας ίση με τα  $100 / 180$ , ή  $5 / 9$  εκείνης του ενός βαθμού Κελσίου.

Για να μετατραπούν θερμοκρασίες Κελσίου σε θερμοκρασίες Φαρενάιτ :

$$T_F = (9/5) T_C + 32$$

Για να μετατραπούν θερμοκρασίες Φαρενάιτ σε θερμοκρασίες Κελσίου :

$$T_C = 5/9 (T_F - 32)$$

### Κλίμακα KELVIN

Η πίεση ενός αερίου αυξάνεται με τη θερμοκρασία. Ένα θερμόμετρο για αυτή τη χρήση κατασκευάζεται έτσι ώστε η λειτουργία του να βασίζεται σε αυτή τη συμπεριφορά.

Για τη βαθμονόμηση ενός τέτοιου θερμομέτρου σταθερού όγκου, μετρίεται η πίεση σε δύο θερμοκρασίες, π.χ.  $0^{\circ}$  C και  $100^{\circ}$  C, τοποθετούνται τα σημεία σε ένα διάγραμμα, χαράσσεται μια ευθεία γραμμή δια των σημείων αυτών και στη συνέχεια είναι δυνατή η ανάγνωση της θερμοκρασίας που αντιστοιχεί σε οποιαδήποτε άλλη πίεση.

Επεκτείνοντας την ευθεία αυτή γραμμή (δες σελ.38) υπάρχει μια υποθετική θερμοκρασία στην οποία η πίεση του αερίου θα έπρεπε να είναι μηδέν, και ενώ θα περίμενε κανείς αυτή η θερμοκρασία να είναι διαφορετική για διαφορετικά αέρια, προκύπτει ότι είναι η ίδια και ίση προς  $-273^{\circ}$  C, για ένα πλήθος διαφορετικών αερίων, τουλάχιστον στο όριο πολύ χαμηλής πυκνότητας.

Στην πραγματικότητα, δεν είναι δυνατό να παρατηρηθεί αυτή η κατάσταση μηδενικής πίεσης, τα αέρια υγροποιούνται και στερεοποιούνται σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, και η σχέση αναλογίας μεταξύ πίεσης και θερμοκρασίας παύει να ισχύει.

Αυτή η θερμοκρασία που αντιστοιχεί σε μηδενική πίεση, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως το "μηδέν" μιας νέας κλίμακας θερμοκρασιών.

Αυτή είναι η κλίμακα θερμοκρασιών KELVIN. Η κλίμακα αυτή έχει ένα απόλυτο "μηδέν" που δεν υπάρχουν θερμοκρασίες κάτω από αυτό, έτσι αποφεύγεται η σχετικότητα στη μέτρηση των θερμοκρασιών.

Οι μονάδες της κλίμακας KELVIN, έχουν το ίδιο μέγεθος με αυτές της κλίμακας Κελσίου, αλλά το μηδέν της, είναι μετατοπισμένο έτσι ώστε :

$$0^{\circ} K = - 273^{\circ} C \text{ και } 273^{\circ} K = 0^{\circ} C \quad T_K = T_C + 273$$

Στις Σκανδιναβικές χώρες και Ολλανδία, χρησιμοποιείται η κλίμακα ΡΕΩΜΥΡΟΥ στην οποία είναι :

$$0 = \text{όταν ο πάγος λειώνει} \quad 80 = \text{όταν το νερό βράζει.}$$

## ΠΙΕΣΗ

Η πίεση είναι η δύναμη που ασκείται από ένα ρευστό ανά μονάδα επιφάνειας . Πίεση αναφέρεται στην περίπτωση αερίων και υγρών, ενώ στα στερεά το αντίστοιχο μέγεθος είναι η τάση.

Όταν ένα υγρό ευρίσκεται σε ηρεμία η πίεση σε ένα σημείο του υγρού είναι η ίδια σε όλες τις κατευθύνσεις.

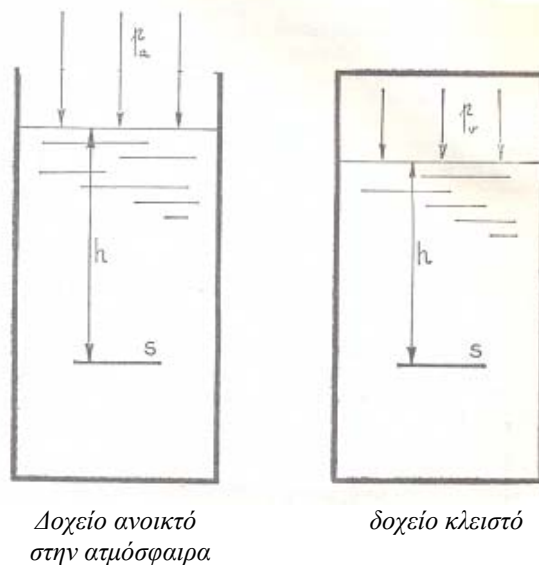
Σε ένα δοχείο με υγρό ή σε μια δεξαμενή, η πίεση αυξάνεται με το βάθος και αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα κατώτερα υγρά στρώματα υπόκεινται το βάρος των υπερκείμενων υγρών στρωμάτων. Η πίεση μεταβάλλεται κατακόρυφα υπό την επίδραση της βαρύτητας και παραμένει σταθερή κατά την οριζόντια διεύθυνση.

## Υδροστατική πίεση

Πριν γίνει αναφορά στη μέτρηση της πίεσης, υπενθυμίζεται η έννοια της υδροστατικής πίεσης , εξετάζοντας ένα παράδειγμα με υγρό σε δοχείο, δεδομένου ότι στα υγρά η υδροστατική πίεση έχει πρωταρχική σημασία.

Έστω ένα δοχείο που περιέχει υγρό με ειδικό βάρος  $\gamma$ .

Εάν το δοχείο είναι ανοικτό στην ατμόσφαιρα, στο υγρό ασκείται η ατμοσφαιρική πίεση, ενώ εάν είναι κλειστό ασκείται η πίεση του αέρα που ευρίσκεται πάνω από το υγρό.



Σχήμα 8

Σε βάθος κάτω από την ελεύθερη επιφάνεια επί μιας στοιχειώδους επιφάνειας  $S$  ασκούνται οι παρακάτω δυνάμεις :

- $p_a \cdot S$  , εάν  $p_a$  είναι η πίεση στην ελεύθερη επιφάνεια
- $h \cdot \gamma \cdot S$  ίση με το βάρος της υγρής στήλης πάνω από την στοιχειώδη επιφάνεια  $S$ .

Η πίεση είναι επομένως : 
$$p = \frac{p_a \cdot S + h \cdot \gamma \cdot S}{S} = p_a + h \cdot \gamma$$

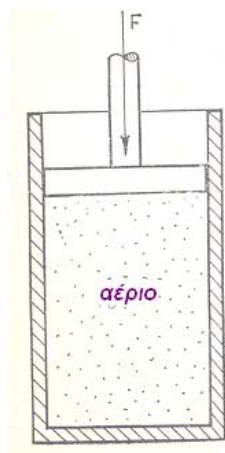
Ο δεύτερος όρος  $(h \cdot \gamma)$  ονομάζεται **υδροστατική πίεση**, και εξαρτάται από το είδος του υγρού και από το βάθος στο οποίο υπολογίζεται.

Εάν δηλαδή σε υγρό εξασκηθεί πίεση  $p_1$  αυτή μεταφέρεται σε όλο το υγρό και γίνεται αισθητή σε όλα τα τοιχώματα του δοχείου που το περιέχει , ανάλογα δε με το βάθος στο οποίο μετριέται η πίεση , αναπτύσσεται η πίεση  $p - p_1 = \gamma \cdot h = \rho \cdot g \cdot h$  .

Η πίεση που ασκείται στο υγρό οδηγεί σε αύξηση της πυκνότητας , μια μεταβολή όμως πολύ μικρή.

Στην πράξη επομένως παραλείπεται αυτή η πολύ μικρή μεταβολή της πυκνότητας και **τα υγρά θεωρούνται ασυμπίεστα**.

Έστω κύλινδρος με έμβολο με πλήρη εφαρμογή στα τοιχώματα, γεμάτος με αέριο. Η πίεση στο εσωτερικό του δοχείου (όταν δε εξασκείται καμμία δύναμη στο έμβολο) μπορεί να θεωρηθεί σταθερή και ομοιόμορφα κατανεμημένη δεδομένου ότι το πολύ ελαφρύ αέριο δεν δημιουργεί αισθητή διαφορά πίεσης .



**Σχήμα 9**

Εφαρμόζοντας μία δύναμη  $F$  επί του εμβόλου, το αέριο συμπιέζεται.

Εάν  $A$  είναι το εμβαδόν της διατομής του εμβόλου, καλείται **πίεση** το πηλίκο μεταξύ της δύναμης  $F$  που ασκείται κάθετα και ομοιόμορφα κατανεμημένη επί της επιφάνειας  $A$  του εμβόλου και της επιφάνειας  $A$ .

**Ατμοσφαιρική πίεση** = η δύναμη με την οποία η ατμόσφαιρα πιέζει τη μονάδα μιας επιφάνειας. Η πίεση αυτή μεταβάλλεται ανάλογα με το υψόμετρο και τη θερμοκρασία.

**Φυσική ατμόσφαιρα** = η ατμοσφαιρική πίεση στην επιφάνεια της θάλασσας υπό θερμοκρασία  $0^{\circ} \text{C}$ .

Για πρακτικούς λόγους δεν χρησιμοποιείται η φυσική ατμόσφαιρα (atm) και στη θέση της στις εφαρμογές χρησιμοποιείται η *Τεχνική ατμόσφαιρα*.

Η *τεχνική ατμόσφαιρα* ισούται με  $1 \text{ kp} / \text{cm}^2$  και ονομάζεται "**ata**", δηλαδή **απόλυτη τεχνική ατμόσφαιρα** όταν το "μηδέν" της κλίμακας πιέσεων είναι το απόλυτο κενό.

Ονομάζεται "**ate**", *σχετική τεχνική ατμόσφαιρα*, όταν το "μηδέν" της κλίμακας πιέσεων τοποθετείται σε 1 ata.

Είναι : 1 ata = 0 ate, 2 ata = 1 ate κ.λ.π.

Η μονάδα μέτρησης είναι :  $1 \text{ ata} = 1 \frac{\text{kp}}{\text{cm}^2} = 10.000 \frac{\text{kp}}{\text{m}^2}$

Κενό νοείται όταν από ένα χώρο αφαιρεθεί εξ ολοκλήρου ο αέρας.

### Μονάδες πίεσης και σχέση μεταξύ των :

$$1 \text{ atm} = 1,033 \text{ ata} = 1,033 \text{ kp} / \text{cm}^2 \quad 1 \text{ ata} = 0,9678 \text{ atm} \quad 1 \text{ Pa} = (\text{Pascal}) = 1 \left( \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right)$$

Επειδή το (Pa) είναι πολύ μικρή μονάδα για τις εφαρμογές, οπότε χρησιμοποιούνται τα πολλαπλάσια :

$$1 \text{ kPa} = 10^3 \text{ Pa}, \quad 1 \text{ MPa} = 10^6 \text{ Pa} \quad \text{και το bar (1 bar} = 10^5 \text{ Pa)}$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 10^5 \text{ Nt} / \text{m}^2 = 1,02 \text{ ata}.$$

### Επίσης είναι :

$$1 \text{ ata} = 0,98 \text{ bar}$$

$$1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar} \quad 1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg} = 760 \text{ Torr} \quad 1 \text{ ata} = 735,5 \text{ Torr}$$

## Μέτρηση πίεσης

Σε ένα σημείο η πραγματική πίεση που μετριέται ονομάζεται **απόλυτη πίεση**. Η πίεση αυτή μετριέται σε σχέση με το απόλυτο κενό όπου η πίεση είναι μηδέν.

Τα **περισσότερα όργανα** για τη μέτρηση της πίεσης είναι βαθμονομημένα έτσι ώστε να δείχνουν "μηδέν" στην ατμοσφαιρική πίεση, **δείχνουν** δηλαδή τη διαφορά μεταξύ απόλυτης πίεσης με την τοπική ατμοσφαιρική πίεση και η διαφορά αυτή ονομάζεται **σχετική πίεση**.

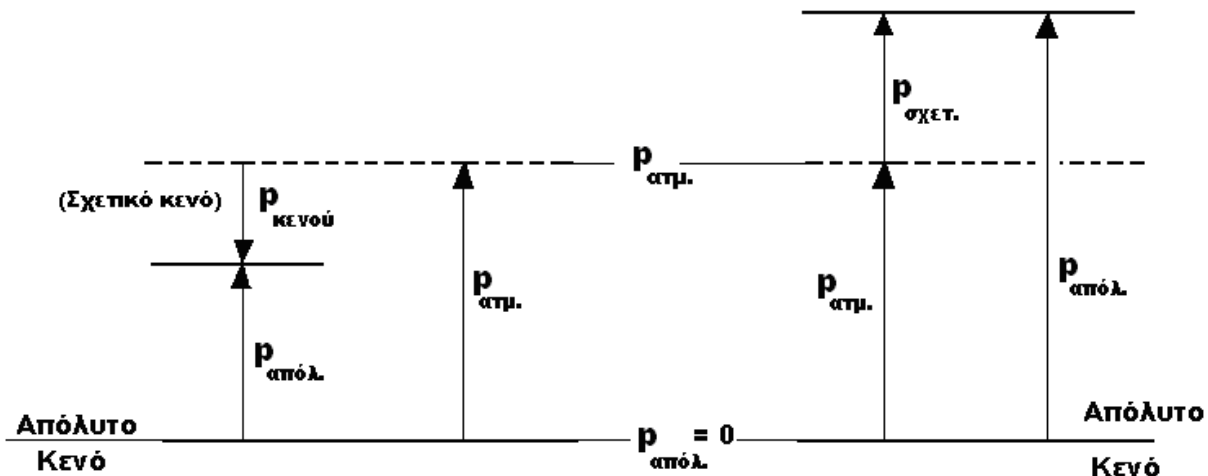
$$P_{\text{σχετ.}} = P_{\text{απολυτη}} - P_{\text{ατμοσφ.}} \Rightarrow P_{\text{απολυτη}} = P_{\text{ατμοσφ.}} + P_{\text{σχετ.}}$$

**Σημείωση** : Εάν η πίεση ασκείται από το περιβάλλον προς το σύστημα, τότε το σύστημα ευρίσκεται σε υποπίεση ως προς το περιβάλλον, αντιθέτως εάν η φορά της πίεσης είναι από το σύστημα προς το περιβάλλον τότε το σύστημα ευρίσκεται σε υπερπίεση ως προς το περιβάλλον.

Όταν η πίεση είναι χαμηλότερη από την ατμοσφαιρική, ονομάζεται πίεση κενού (vacuum pressure) και μετριέται από όργανα η ένδειξη των οποίων είναι η διαφορά μεταξύ ατμοσφαιρικής πίεσης και απόλυτης πίεσης :

$$P_{\text{κενού}} = P_{\text{ατμοσφαιρική}} - P_{\text{απόλυτη}}$$

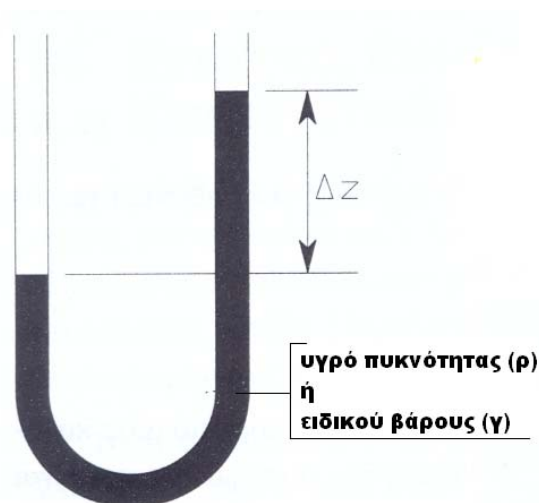
Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται η σχέση μεταξύ των πιέσεων :



Σχήμα 10

## Όργανα μέτρηση πίεσης – εφαρμογές

Η πίεση μετριέται με όργανα τα οποία ονομάζονται **μανόμετρα** (δείχνουν τη σχετική πίεση, δηλαδή τη διαφορά της απόλυτης πίεσης από την πίεση του περιβάλλοντος την ατμοσφαιρική ή βαρομετρική πίεση) και το πιο διαδεδομένο είναι το μανόμετρο σχήματος U.



Σχήμα 11

Αποτελείται από ένα ισχυρό υάλινο σωλήνα που περιέχει υγρό (υδράργυρος, οινόπνευμα ή λάδι) με τα παρακάτω χαρακτηριστικά :

- ειδικό βάρος πολύ μεγαλύτερο από το ειδικό βάρος του υγρού του οποίου πρόκειται να μετρηθεί η πίεση
- τα δύο υγρά δεν πρέπει να αντιδρούν ή να αναμιγνύονται

Η σχέση μεταξύ ειδικού βάρους  $\gamma \left( \frac{N}{m^3} \right)$  και πυκνότητας  $\rho \left( \frac{kg}{m^3} \right)$  είναι :  $\gamma = \rho \cdot g$ , όπου

$$g = 9,81 \left( \frac{m}{sec^2} \right)$$

Ένα από τα δύο σκέλη του μανόμετρου συνδέεται με το δοχείο που περιέχει το υγρό του οποίου πρόκειται να μετρηθεί η πίεση, το άλλο άκρο αφήνεται ελεύθερο στην ατμόσφαιρα (ανοικτό) ή συνδέεται με δοχείο οπότε το μανόμετρο είναι κλειστό.

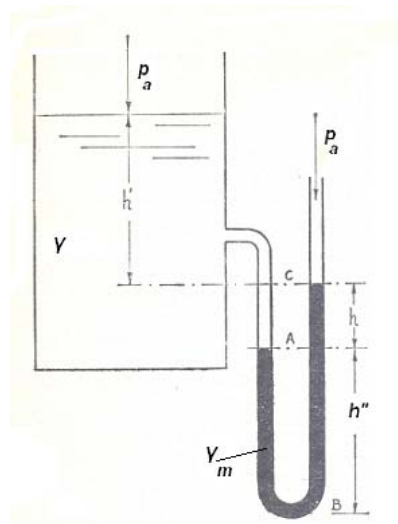
### Μανόμετρο ανοικτό (ή μανόμετρο ελεύθερης επιφάνειας)

Σε ένα δοχείο ανοικτό στην ατμόσφαιρα, που περιέχει υγρό, είναι :

$p_a$  = η πίεση επί της ελεύθερης επιφάνειας

$\gamma$  = το ειδικό βάρος του υγρού

$\gamma_m$  = το ειδικό βάρος του μανομετρικού υγρού



Σχήμα 121

Από την ισορροπία των πιέσεων που ασκούνται στην επιφάνεια Β του σωλήνα, είναι :

$$p_a + h' \cdot \gamma + h \cdot \gamma + h'' \cdot \gamma_m = h'' \cdot \gamma_m + h \cdot \gamma_m + p_a$$

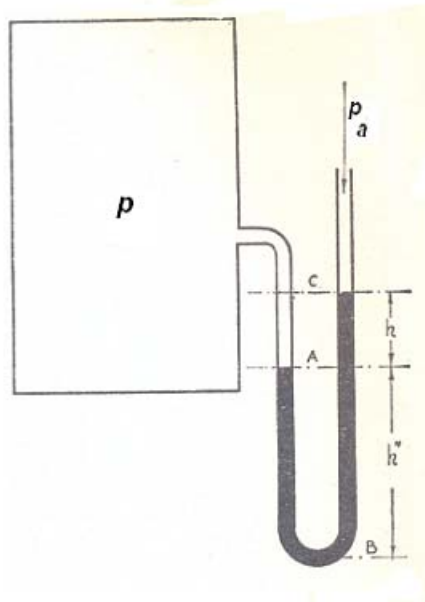
απ' όπου :  $h' \cdot \gamma = p = h \cdot (\gamma_m - \gamma)$

Στην περίπτωση αυτή το ανοικτό μανόμετρο μετρά την υδροστατική πίεση στο επίπεδο C και μετριέται σχετική πίεση (ate).

Εάν το δοχείο περιέχει αέριο σε πίεση  $p$ , δεδομένου ότι η πίεση είναι ομοιόμορφα κατανεμημένη στο χώρο που καταλαμβάνει το αέριο, είναι :

$$p + h \cdot \gamma + h'' \cdot \gamma_m = p_a + h \cdot \gamma_m + h'' \cdot \gamma_m$$

$$p = p_a + h \cdot (\gamma_m - \gamma)$$



Σχήμα 13

Στην περίπτωση αυτή μετριέται η απόλυτη πίεση (ata).

Επειδή πολλές φορές το ειδικό βάρος του μανομετρικού υγρού  $\gamma_m$  είναι πολύ μεγαλύτερο από το ειδικό βάρος  $\gamma$  του προς μέτρηση υγρού, μπορεί να γραφεί :

$$p = p_a + h \cdot \gamma_m$$

### Μανόμετρο κλειστό

Στο κλειστό σκέλος του μανομέτρου, πάνω από την ελεύθερη επιφάνεια του υδραργύρου (επειδή ο υδράργυρος είναι το περισσότερο σε χρήση υγρό στα μανόμετρα) δημιουργείται το λεγόμενο **κενό του Torricelli**. Σε αυτή την ελεύθερη επιφάνεια ασκείται μια πίεση  $p_v$  πολύ μικρή που οφείλεται στην παρουσία των ατμών του υδραργύρου, πίεση που μεταβάλλεται σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και μπορεί να υπολογιστεί με τις εξισώσεις των ιδανικών αερίων.

Οπότε είναι :

$$p_a + h' \cdot \gamma + h \cdot \gamma + h'' \cdot \gamma_m = h'' \cdot \gamma_m + h \cdot \gamma_m + p_v$$

$$p = (p_a + h' \cdot \gamma) = h'' \cdot (\gamma_m - \gamma) + p_v$$

Υπολογίζεται έτσι η απόλυτη πίεση στο επίπεδο C.

Για την απόλυτη πίεση είναι :

$$p + h \cdot \gamma + h'' \cdot \gamma_m = p_v + h \cdot \gamma + h'' \cdot \gamma_m$$

$$p = p_v + h \cdot (\gamma_m - \gamma)$$

Σημειώνεται ότι όλα τα μανόμετρα που δείχνουν την απόλυτη πίεση, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για μέτρηση πιέσεων μικρότερων της ατμοσφαιρικής.

### Διαφορικό μανόμετρο

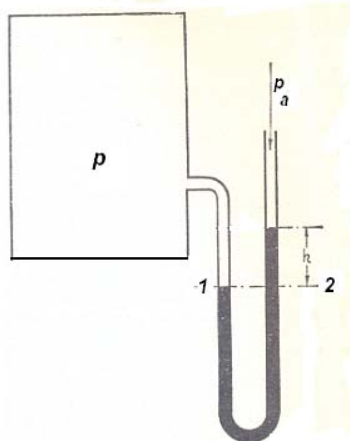
Είναι απαραίτητο να σημειωθεί ότι εάν το ανοικτό στην ατμόσφαιρα σκέλος ενός μανόμετρου συνδεθεί με χώρο όπου επικρατεί πίεση  $p_2$ , ενώ το άλλο σκέλος συνδεθεί με χώρο όπου επικρατεί πίεση  $p_1$ , τότε το μανόμετρο δίνει τη διαφορά της πίεσης μεταξύ των δύο χώρων.

Έτσι είναι :

$$\Delta p = p_1 - p_2 = h \cdot (\gamma_m - \gamma)$$

Στο επόμενο σχήμα παρουσιάζεται ένα δοχείο που περιέχει αέριο και με το μανόμετρο ζητείται ο υπολογισμός της πίεσης. Η πίεση σε κάθε σημείο του δοχείου είναι ίδια οπότε είναι ίση και η πίεση στο σημείο 1.

Επίσης η πίεση στο σημείο 2 είναι ίση με αυτήν του σημείου 1 δεδομένου ότι η πίεση σε ένα υγρό δεν μεταβάλλεται σε οριζόντια κατεύθυνση, δηλαδή  $p_1 = p_2$ .



Σχήμα 14

Οπότε στο επίπεδο 12 η ισορροπία των δυνάμεων δίνει :

$$A \cdot p_1 = A \cdot p_{ατμ.} + (\text{βάρος υδροστατικής στήλης πάνω από το σημείο 2}), \text{ όπου}$$

βάρος υδροστατικής στήλης πάνω από το σημείο 2 =  $m \cdot g = \rho \cdot V \cdot g = \rho \cdot A \cdot h \cdot g$

Οπότε είναι :

$$A \cdot p_1 = A \cdot p_{\text{ατμ.}} + \rho \cdot A \cdot h \cdot g \Rightarrow p_1 = p_{\text{ατμ.}} + \rho \cdot h \cdot g \Rightarrow \Delta p = p_1 - p_{\text{ατμ.}} = \rho \cdot h \cdot g$$

Στην παραπάνω σχέση  $\rho$  είναι η πυκνότητα του ρευστού,  $g$  είναι η επιτάχυνση της βαρύτητας εκεί όπου γίνεται η μέτρηση,  $A$  είναι το εμβαδόν της τομής του σωλήνα το οποίο δεν επιδρά στη μέτρηση της πίεσης,  $p_{\text{ατμ.}}$  είναι η ατμοσφαιρική πίεση.

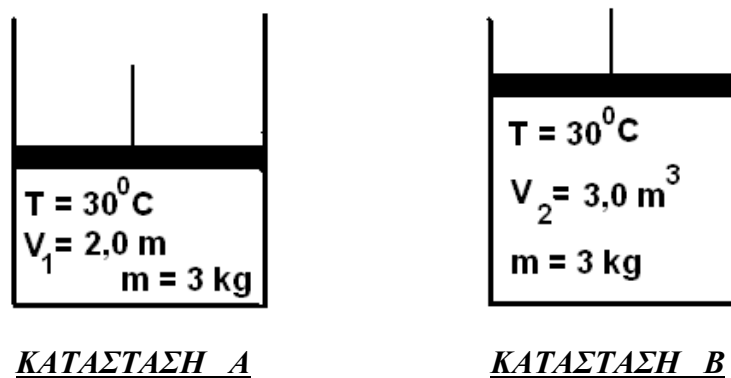
## ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ - ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Εάν ένα σύστημα δεν υπόκειται σε καμία μεταβολή, όλες οι φυσικές ιδιότητες, **δηλαδή οι θερμοδυναμικές μεταβλητές του**, που το προσδιορίζουν μπορούν να μετρηθούν ή να υπολογιστούν οπουδήποτε στο εσωτερικό του.

Όταν οι μεταβλητές πάρουν σταθερές τιμές, τότε το σύστημα βρίσκεται σε συγκεκριμένη κατάσταση, η οποία φυσικά χαρακτηρίζεται από τις φυσικές ιδιότητες του συστήματος σ' αυτή την κατάσταση και τότε αυτές **ονομάζονται 'ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΑ ΜΕΓΕΘΗ'**, επειδή ακριβώς χαρακτηρίζουν θερμοδυναμικά τη συγκεκριμένη κατάσταση ισορροπίας του συστήματος.

**Σταθερές τιμές των ανεξάρτητων μεταβλητών καθορίζουν την ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ** ενός συστήματος.

Εάν μεταβληθεί έστω και μια από τις θερμοδυναμικές μεταβλητές του συστήματος, τότε μεταβάλλεται η θερμοδυναμική του κατάσταση, όπως παριστάνεται στο επόμενο σχήμα :



Σχήμα 15

Η θερμοδυναμική εξετάζει συστήματα σε κατάσταση ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ.

Ο όρος ισορροπία έχει την έννοια ότι δεν παρατηρείται αυθόρμητη αλλαγή της κατάστασης του συστήματος εάν δεν υπάρχει επίδραση από το περιβάλλον.

Ένα σύστημα ευρίσκεται σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας εάν ικανοποιούνται όλοι οι τύποι της ισορροπίας, και συγκεκριμένα :

- 1.** ένα σύστημα είναι σε κατάσταση **ΘΕΡΜΙΚΗΣ** ισορροπίας όταν η θερμοκρασία διατηρείται ίδια σε κάθε σημείο του συστήματος, δηλαδή όταν δεν παρατηρούνται διαφορές θερμοκρασίας στο εσωτερικό του συστήματος οι οποίες προκαλούν ροή θερμικής ενέργειας.
- 2.** ένα σύστημα ευρίσκεται σε **ΜΗΧΑΝΙΚΗ** ισορροπία εάν δεν μεταβάλλεται με το χρόνο η πίεση σε κάθε σημείο του συστήματος. Εν τούτοις η πίεση μπορεί να μεταβάλλεται στο εσωτερικό του συστήματος εξ αιτίας της βαρύτητας, επειδή η μεγαλύτερη πίεση σε χαμηλότερα στρώματα εξισορροπείται από το μεγαλύτερο βάρος που πρέπει να αντέχουν, οπότε δεν υπάρχει ισορροπία δυνάμεων.
- 3.** ένα σύστημα ευρίσκεται σε **ΧΗΜΙΚΗ** ισορροπία εάν η χημική σύσταση του συστήματος δεν μεταβάλλεται με το χρόνο, δηλαδή εάν δεν πραγματοποιούνται χημικές αντιδράσεις.

**Συμπερασματικά**, ένα σύστημα είναι σε **ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ** ισορροπία, εάν τα μεγέθη που προσδιορίζουν την κατάστασή του δεν μεταβάλλονται όταν στο σύστημα δεν υπάρχουν επιδράσεις από το περιβάλλον του.

Στις καταστάσεις ισορροπίας αρκούν μερικά μεγέθη για την περιγραφή της κατάστασης του συστήματος και τα μεγέθη αυτά έχουν συγκεκριμένες τιμές.

Σημειώνεται ακόμη, ότι η σταθερή χημική σύσταση μέσα στα όρια του συστήματος είναι προϋπόθεση για θερμοδυναμική ισορροπία, ή ακόμη μίγματα διαφόρων ουσιών μπορούν να είναι σε θερμοδυναμική ισορροπία εάν η σχέση ανάμιξης είναι σταθερή σε όλο το σύστημα.

Ένα **σύστημα** με ίδια χημική σύσταση, ονομάζεται ΟΜΟΓΕΝΕΣ και **χαρακτηρίζεται ως ΦΑΣΗ** (J. W. Gibbs).

Διευκρινίζεται ότι η προϋπόθεση ότι ένα σύστημα είναι ομογενές (ή αποτελείται από πολλές ομογενείς περιοχές) δεν εξασφαλίζει την θερμοδυναμική ισορροπία.

Έτσι :

- 4.** ένα σύστημα με περισσότερες φάσεις είναι σε ισορροπία ΦΑΣΕΩΝ όταν η κάθε φάση είναι σε ισορροπία.

## **ΜΕΤΑΒΟΛΗ (ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ)**

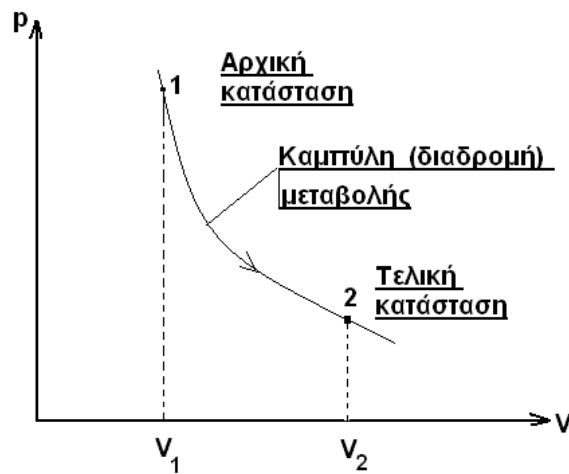
Ένα σύστημα είναι πηγή θερμοδυναμικής διαδικασίας (ή θερμοδυναμικής μεταβολής) όταν στο σύστημα συμβαίνει μια διαδοχή διαφορετικών καταστάσεων (επομένως και μια μεταβολή των χαρακτηριστικών που το προσδιορίζουν) με ή χωρίς εμπλοκή με το περιβάλλον του.

Ο τρόπος με τον οποίο μεταβάλλεται η θερμοδυναμική κατάσταση ενός συστήματος, ονομάζεται **μεταβολή** η οποία προκαλείται από εξωτερική του συστήματος πρόσδοση ενέργειας. Η μεταφορά του συστήματος από την κατάσταση 1 στην κατάσταση 2 επιτυγχάνεται μέσα από διατάξεις, όπως άλλωστε και η πρόσδοση ενέργειας γίνεται μέσα από διατάξεις.

Η διαδικασία αυτή ονομάζεται **διεργασία** με την οποία περιγράφονται και οι διατάξεις (μηχανές και εγκαταστάσεις) που χρησιμοποιούνται για τη μεταβολή της κατάστασης ενός συστήματος.

Συνεπώς, η έννοια δηλαδή της μεταβολής περιέχει την έννοια της διεργασίας η οποία είναι ευρύτερη.

Οι διαδοχικές καταστάσεις από τις οποίες το σύστημα διέρχεται κατά τη διάρκεια της μεταβολής ονομάζεται γραμμή ή καμπύλη ή *διαδρομή της μεταβολής*.

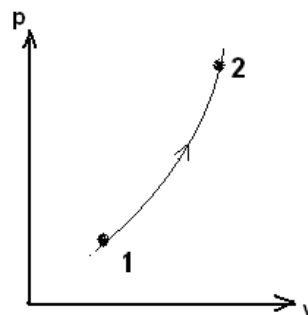


Σχήμα 16

Για να περιγραφεί πλήρως μια μεταβολή, πρέπει να ορισθούν με ακρίβεια η **ΑΡΧΙΚΗ** και η **ΤΕΛΙΚΗ** κατάσταση, η **ΔΙΑΔΡΟΜΗ** της μεταβολής και οι **ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ** του συστήματος με το περιβάλλον.

Εάν κατά τη διάρκεια μιας μεταβολής όλες οι ενδιάμεσες καταστάσεις μπορούν να θεωρηθούν σαν καταστάσεις θερμοδυναμικής ισορροπίας και η κάθε κατάσταση απέχει απειροστά από την προηγούμενη, η μεταβολή αυτή ονομάζεται **ΟΙΟΝΕΙ - ΣΤΑΤΙΚΗ** (ή *ψευδοστατική* ή **στατικότροπη**).

Μια τέτοια μεταβολή είναι ασφαλώς θεωρητική, ιδανική και δεν υπάρχουν τριβές κατά την εξέλιξή της, παριστάνεται δε σε κάθε διάγραμμα με συνεχή γραμμή η οποία έχει την έννοια ότι σε κάθε σημείο είναι γνωστές οι τιμές των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων του συστήματος.

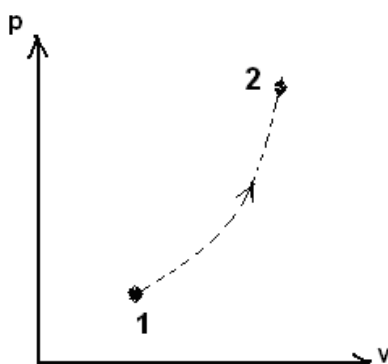


Οιονεί - στατική μεταβολή  
(ιδανική)

Σχήμα 17

Μια τέτοια μεταβολή πρέπει να εκτελείται πολύ αργά ώστε να αποκαθίσταται η τιμή των θερμοδυναμικών καταστατικών μεγεθών κάθε χρονική στιγμή σε όλη την έκταση της ποσότητας του συστήματος.

Αντιθέτως μια πραγματική μεταβολή παριστάνεται με διακεκομμένη γραμμή και υποδηλώνει το γεγονός ότι δεν είναι γνωστές οι τιμές των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων των ενδιάμεσων καταστάσεων που το σύστημα ευρίσκεται κατά τη διάρκεια της μεταβολής.

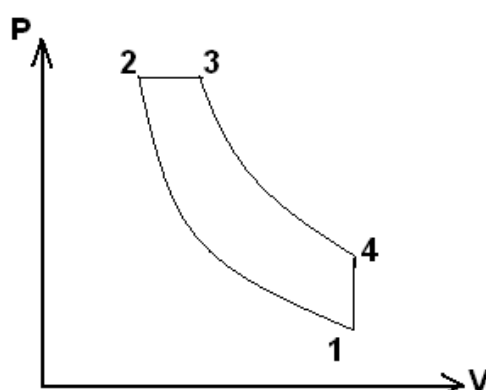


**Μη οιοει - στατική μεταβολή**  
**(πραγματική)**

Σχήμα 18

Οι προαναφερόμενες μεταβολές έχουν το χαρακτηριστικό ότι το σύστημα δεν επανέρχεται στην αρχική κατάσταση. Μια τέτοια μεταβολή ονομάζεται **Ανοικτή μεταβολή**

Όταν η διαδοχή των καταστάσεων κατά τη διάρκεια μιας μεταβολής είναι τέτοια ώστε το σύστημα ξεκινώντας από μια αρχική κατάσταση (με οποιοδήποτε τρόπο ή δρόμο μεταβολής ακολουθήσει) επανέλθει στην αρχική κατάσταση, η μεταβολή είναι **κλειστή** και ονομάζεται **κυκλική** ή πιο απλά, **θερμοδυναμικός κύκλος**.



**Κλειστή μεταβολή**  
**(θερμοδυναμικός κύκλος)**

Σχήμα 19

**ΦΥΣΙΚΕΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΤΗΣ ΥΛΗΣ - ΚΑΘΑΡΗ ΟΥΣΙΑ**

Όλα τα στοιχεία ή οι χημικές ενώσεις που αποτελούν την ύλη μπορούν να παρουσιατούν σε τρεις φυσικές καταστάσεις και συγκεκριμένα :

**ΥΓΡΗ - ΣΤΕΡΕΗ - ΑΕΡΙΑ**

οπότε υπάρχουν σώματα (συστήματα) στερεά , υγρά και αέρια.

Η διάκριση αυτή αναφέρεται στις μακροσκοπικές ιδιότητες αλλά και στη μοριακή δομή των σωμάτων συνεπώς είναι διαφορετική και η συμπεριφορά του κάθε ένα από αυτά.

- Ένα **στερεό σώμα** έχει σταθερό σχήμα και όγκο , είναι περισσότερο ή λιγότερο ελαστικό και όταν εξασκείται επί αυτού μια δύναμη , κάμπτεται , εφελκύεται ή στρέφεται ελαστικά (ανάλογα και με τη στήριξή του) δηλαδή επανέρχεται στην ρυθική του κατάσταση όταν δεν ενεργεί πλέον η δύναμη. Η παραμόρφωση του σώματος είναι ανάλογη με τη δύναμη (την τάση) που το καταπονεί. Τα στερεά σώματα ανάλογα με τη δομή τους διακρίνονται σε “άμορφα” και “κρυσταλλικά”. Τα άμορφα σώματα (γυαλί, άσφαλτος) όσο θερμαίνονται γίνονται πλαστικά και σιγά – σιγά υγροποιούνται. Τα κρυσταλλικά σώματα έχουν συγκεκριμένη θερμοκρασία τήξεως (σίδηρος, πάγος κ.λ.π.) και στην τιμή αυτή μετατρέπονται σε υγρά σώματα.
- Ένα **υγρό σώμα** δεν έχει σταθερό σχήμα, έχει όμως σταθερό όγκο ο οποίος παραμορφώνεται ελαστικά δηλαδή επανέρχεται στο αρχικό σχήμα όταν δεν ενεργεί πλέον η δύναμη επί αυτού.
- Ένα **αέριο σώμα** δεν έχει συγκεκριμένο σχήμα μπορεί όμως να καταλάβει (γεμίσει) οποιονδήποτε χώρο, για τη μεταβολή δε του όγκου του απαιτούνται πολύ μικρές δυνάμεις.

Ένα σύστημα στο οποίο η χημική σύσταση και οι φυσικές του ιδιότητες έχουν την ίδια τιμή σε όλο το σύστημα και σε κάθε χρονική στιγμή ονομάζεται **ομοιογενές** ( ή *ομοιόμορφο*) και κάθε ομοιογενής περιοχή του συστήματος (ή όλο το σύστημα) ονομάζεται **φάση** .

Ένα σύστημα από περισσότερες ομοιογενείς φάσεις ονομάζεται ετερογενές σύστημα.

Ένα σύστημα που αποτελείται από πάγο και νερό είναι ένα ετερογενές σύστημα, καθ'όσον υπάρχουν δύο ομοιογενείς διακριτές φάσεις (στερεή και υγρή).

Ένα θερμοδυναμικό σύστημα ονομάζεται **καθαρή ουσία** , όταν είναι :

- ομοιογενές σε σύσταση
- χημικά ομοιογενές
- χημικά αμετάβλητο

**Ομοιογενές σε σύσταση** σημαίνει ότι το σύστημα έχει σε κάθε τμήμα του την ίδια σύσταση. Δηλαδή ένα σύστημα το οποίο αποτελείται από πάγο και νερό, είναι ομοιογενές επειδή τα άτομα του υδρογόνου και του οξυγόνου ευρίσκονται στην ίδια αναλογία 2 : 1 και τον πάγο και στο νερό.

Εάν το σύστημα αποτελείται από δύο μέρη όπου στο ένα μέρος υπάρχει αέριο μίγμα υδρογόνου και οξυγόνου σε αναλογία 2 : 1 και στο άλλο μέρος υπάρχει νερό, τότε και αυτό το σύστημα είναι ομοιογενές.

Εάν όμως το αέριο μίγμα έχει υδρογόνο και οξυγόνο σε αναλογία 1 : 1 και το άλλο τμήμα του συστήματος έχει νερό, τότε το συνολικό σύστημα δεν είναι ομοιογενές.

**Χημικά ομοιογενές** σημαίνει ότι τα χημικά στοιχεία είναι σε όλα τα μέρη του συστήματος χημικά ενωμένα κατά τον ίδιο τρόπο. Στο σύστημα που το ένα μέρος αποτελείται από πάγο και το άλλο από νερό, αυτό ισχύει δεδομένου ότι και ο πάγος και το νερό αποτελούνται από όμοια μόρια δηλαδή  $H_2O$ . Στο σύστημα με δύο μέρη όπου στο ένα υπάρχει αέριο μίγμα υδρογόνου και οξυγόνου και στο άλλο μέρος υπάρχει νερό, δεν ισχύει η προϋπόθεση διότι στο ένα μέρος οξυγόνο και υδρογόνο δεν είναι ενωμένα χημικά ενώ στο άλλο μέρος στο νερό είναι χημικά ενωμένα.

**Χημικά αμετάβλητο** σημαίνει ότι η χημική σύσταση του συστήματος δεν μεταβάλλεται με το χρόνο (αυτό προϋποθέτει ότι κατά τη διάρκεια της μελέτης δεν εξελίσσονται χημικές αντιδράσεις). Στα δύο συστήματα που περιγράψαμε παραπάνω, το πρώτο με πάγο και νερό ικανοποιεί και αυτή τη συνθήκη. Το σύστημα με αέρι μίγμα οξυγόνου και υδρογόνου, ικανοποιεί τη συνθήκη εάν δεν ενωθούν το οξυγόνο και υδρογόνο και σχηματίσουν ατμό.

## ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΗ ΕΞΙΣΩΣΗ

Κάθε μια ιδιότητα  $Y$  ενός συστήματος, μπορεί να γραφεί σαν συνάρτηση των συντεταγμένων  $X_1, X_2, \dots, X_n$  που η κάθε μια εκφράζει μια φυσική ιδιότητα :

$$Y = \varphi(X_1, X_2, \dots, X_n) \quad \text{ή} \quad \Phi(X_1, X_2, \dots, X_n) = 0$$

δηλαδή μια ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΗ ΕΞΙΣΩΣΗ, μια σχέση η οποία προσδιορίζει μαθηματικά τη σχέση των ιδιοτήτων ενός συστήματος όταν βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας, και μάλιστα θερμοδυναμικής ισορροπίας όταν εξετάζονται από την άποψη των στόχων της θερμοδυναμικής, δηλαδή τον προσδιορισμό των μεταβλητών  $P, V, T, U, I, S$ .

Για τον ορισμό μιας κατάστασης θερμοδυναμικής ισορροπίας, απαιτούνται καταστατικά μεγέθη ο αριθμός των οποίων εξαρτάται από την πολυπλοκότητα της δομής του συστήματος. Στις περισσότερες εφαρμογές εξετάζονται απλά συστήματα με αέρια και ρευστά, συστήματα δηλαδή για τα οποία απαιτούνται μόνο δυο ανεξάρτητα μεταξύ τους καταστατικά μεγέθη για τον ορισμό μίας κατάστασης θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Η **πίεση και ο ειδικός όγκος** (δηλαδή ο όγκος ανά μονάδα βάρους ή μάζας) **ορίζουν** μια κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας διότι είναι ανεξάρτητα μεταξύ τους.

Η **πυκνότητα  $\rho$  και ο ειδικός όγκος  $v$**  όμως **δεν μπορούν να ορίσουν** κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας, διότι συνδέονται με τη σχέση  $v = 1 / \rho$ .

Για τα περισσότερα θερμοδυναμικά συστήματα η καταστατική εξίσωση έχει την πιο απλή μορφή :

$$f(p, v, T) = 0$$

και προσδιορίζει τη σχέση μεταξύ των καταστατικών μεγεθών  $p, v, T$  ενός συστήματος που ευρίσκεται σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας, ότνα δηλαδή τα καταστατικά μεγέθη παραμένουν σταθερά και δεν μεταβάλλονται χρονικά.

## Πού βασίζεται η Θερμοδυναμική

Η θερμοδυναμική βασίζεται, κυρίως, σε δύο αρχές, που είναι γνωστές σαν οι

### δύο νόμοι της θερμοδυναμικής ή θερμοδυναμικά αξιώματα.

**1<sup>ο</sup> ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΞΙΩΜΑ**, ή αξίωμα της αφθαρσίας της ενέργειας : είναι μια γενίκευση του γενικού φυσικού νόμου της διατήρησης της ενέργειας και εκφράζει την ποσοτική σχέση του μηχανικού έργου και της θερμότητας που εμφανίζονται σε κάθε μεταβολή κατάστασης ενός συστήματος.

$$\delta Q = dE + \delta L$$

ποσό θερμότητας  
που προσφέρεται  
στο σύστημα κατά  
τη μεταβολή

αύξηση ενέργειας του  
συστήματος κατά τη  
μεταβολή

έργο που παράγει  
το σύστημα κατά  
τη μεταβολή

Το 1<sup>ο</sup> Θ.Α. περιγράφει ότι σε μια μεταβολή, σε ένα φαινόμενο, ισχύει ο νόμος διατήρησης της ενέργειας. Αυτό δεν σημαίνει ότι κάθε φαινόμενο μπορεί να πραγματοποιηθεί, διότι υπάρχουν φαινόμενα που είναι σύμφωνα με το 1<sup>ο</sup> θ.α. αλλά δεν πραγματοποιούνται. Για παράδειγμα, όταν δυο σώματα, διαφορετικής θερμοκρασίας το ένα από το άλλο, έρθουν σε επαφή δεν παρατηρήθηκε το θερμό να γίνει θερμότερο ή το ψυχρό ψυχρότερο.

Το 1<sup>ο</sup> Θ.Α. λοιπόν, είναι μια αναγκαία, αλλά όχι ικανή, συνθήκη για την πραγματοποίηση ενός φαινομένου.

**2<sup>ο</sup> ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΞΙΩΜΑ**, ή αξίωμα αύξησης της εντροπίας (ορίζεται στη σελίδα 83) : δίδει τη μακροσκοπική εικόνα μιας θερμοδυναμικής μεταβολής ενός συστήματος, καθορίζοντας τις συνθήκες και την κατεύθυνση της μεταβολής.

Από το 1<sup>ο</sup> Θ.Α. προκύπτει ότι δεν τίθεται περιορισμός για τη διεύθυνση μεταφοράς του έργου ή/και της θερμότητας, αποτελεί δε αναγκαία συνθήκη για την πραγματοποίηση μιας μεταβολής.

Το 2<sup>ο</sup> Θ.Α. αναφέρεται σε ορισμένους περιορισμούς όσον αφορά στη συμπεριφορά των φυσικών συστημάτων.

Το 2<sup>ο</sup> Θ.Α. εξασφαλίζει την ικανή συνθήκη για την πραγματοποίηση ενός φαινομένου, μιας μεταβολής.

**Υπάρχουν οι εξής διατυπώσεις για το 2<sup>ο</sup> Θερμοδυναμικό Αξίωμα :**

**1<sup>η</sup> διατύπωση** : με τη βοήθεια της έννοιας της εντροπίας (σελ. ....) , ο νόμος αυτός καθορίζει ότι σε οποιαδήποτε μεταβολή κατάστασης ενός συστήματος το άθροισμα της μεταβολής της εντροπίας του συστήματος και του περιβάλλοντος δεν είναι δυνατό να μειωθεί :

$$\Delta S_{\text{συστήματος}} + \Delta S_{\text{περιβάλλοντος}} \geq 0$$

**2<sup>η</sup> διατύπωση** : το 2<sup>ο</sup> θερμοδυναμικό αξίωμα, υπαγορεύει ότι μόνο ένα μέρος της θερμότητας που δέχεται ένα σύστημα, από κάποια πηγή, μπορεί να μετατραπεί σε έργο από το ίδιο το σύστημα. Το υπόλοιπο πρέπει να μεταφερθεί σε μια δεξαμενή θερμότητας.

Κατά συνέπεια, για να λειτουργήσει μια θερμική μηχανή και να παράγει έργο, πρέπει να συνεργαστεί με μια πηγή θερμότητας (υψηλής θερμοκρασίας) και μια δεξαμενή θερμότητας (χαμηλής θερμοκρασίας).

**3<sup>η</sup> διατύπωση** : το 2<sup>ο</sup> θερμοδυναμικό αξίωμα, υπαγορεύει ότι είναι αδύνατο να μεταδοθεί θερμότητα από ένα σύστημα χαμηλής θερμοκρασίας προς ένα σύστημα υψηλής θερμοκρασίας χωρίς εξωτερική βοήθεια.

Κατά συνέπεια, για να λειτουργήσει μια ψυκτική εγκατάσταση είναι αναγκαία η κατανάλωση εξωτερικής ενέργειας είτε με τη μορφή μηχανικού έργου, είτε με τη μορφή θερμότητας.

Με βάση τους δύο αυτούς νόμους και την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων, εξετάζονται απλές μεταβολές καταστάσεως τελείου αερίου σε θερμικές μηχανές εσωτερικής καύσεως όπου το εργαζόμενο μέσο (αέρας ή μίγμα ανάλογα τη μηχανή) βρίσκεται στην ίδια φάση και δεν αλλάζει.

Αναφέρεται εδώ το τρίτο –3<sup>ο</sup>– θερμοδυναμικό αξίωμα ή αξίωμα του Nerst, σύμφωνα με το οποίο κατά την προσέγγιση στο απόλυτο μηδέν, η εντροπία κάθε χημικά ομογενούς κρυσταλλικού σώματος πλησιάζει ασύμπτωτα στην τιμή μηδέν.

Αναφέρεται ακόμα, το μηδενικό αξίωμα ή αξίωμα του Fowler, σύμφωνα με το οποίο εάν σώματα διαφόρων ιδιοτήτων και χαρακτηριστικών τα τοποθετήσουμε σε χώρο αρκετά μεγάλο, γεμάτο με νερό ή άλλο υγρό ή αέριο και απομονωμένο από το περιβάλλον (θερμοκρασιακό λουτρό), μετά από ορισμένο χρονικό διάστημα, τα σώματα αποκτούν την ίδια θερμοκρασία, είτε αλλάζουν τα χαρακτηριστικά τους είτε όχι.

Παρατήρηση : Από το 1<sup>ο</sup> Θ.Α. προκύπτει ότι δεν είναι δυνατό να παράγεται από το “μηδέν” θερμότητα και ακόμα ότι η θερμότητα δεν καταστρέφεται.

Με άλλα λόγια, δεν είναι δυνατό να κατασκευασθεί μηχανή, η οποία κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της να αποδίδει έργο μεγαλύτερο από την ενέργεια που προσδίδεται υπό μορφή θερμότητας.

Αυτό είναι το αεικίνητο του 1<sup>ου</sup> είδους.

## ΑΝΤΙΣΤΡΕΨΙΜΕΣ – ΜΗ ΑΝΤΙΣΤΡΕΨΙΜΕΣ ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ

Η παρατήρηση των φυσικών φαινομένων δείχνει ότι όλες οι μεταβολές που παρουσιάζονται στη φύση, έχουν μόνο μια κατεύθυνση προς την οποία μπορούν αυθόρμητα να πραγματοποιηθούν.

Είναι δυνατό να θεωρηθεί μια κατηγορία εξιδανικευμένων μεταβολών κατά τη διάρκεια των οποίων το σύστημα βρίσκεται πάντοτε πολύ κοντά σε θερμοδυναμική ισορροπία στο εσωτερικό του αλλά και με το περιβάλλον του.

Σε μια τέτοια περίπτωση, οποιαδήποτε αλλαγή στην κατάσταση του συστήματος μπορεί να εκτελεστεί και αντίστροφα, πραγματοποιώντας μόνο μια απειροστή αλλαγή στις συνθήκες του συστήματος, το οποίο πρέπει να διέρχεται από (ενδιάμεσες) διαδοχικές καταστάσεις ισορροπίας.

Ανάμεσα σε δύο συστήματα των οποίων οι θερμοκρασίες διαφέρουν απειροστά, είναι δυνατό να αντιστραφεί η παρατηρούμενη ροή θερμότητας, πραγματοποιώντας μια πολύ μικρή αλλαγή της μιας θερμοκρασίας ή της άλλης, δηλαδή μια ακόμη κατάσταση ισορροπίας.

Κάνοντας πολύ μικρές μεταβολές θερμοκρασίας και πίεσης, διατηρείται το σύστημα σε καταστάσεις ισορροπίας.

Μια αντιστρέψιμη (reversible) μεταβολή έχει τα εξής χαρακτηριστικά :

1. αντίστροφη εκτέλεση της μεταβολής, έτσι ώστε το σύστημα να επανέλθει στην αρχική του κατάσταση και ενεργειακά να μην παρατηρείται καμία αλλαγή στο περιβάλλον.
2. ποιοτική και ποσοτική επαναφορά από την τελική στην αρχική κατάσταση της ενέργειας, η οποία κατά τη διάρκεια της μεταβολής μετατράπηκε.

Μια μεταβολή για να θεωρηθεί αντιστρέψιμη, πρέπει να ισχύουν οι εξής προϋποθέσεις :

1. σε όλη τη διάρκεια της μεταβολής πρέπει το σύστημα να ευρίσκεται σε κατάσταση θερμικής ισορροπίας. Αυτή η προϋπόθεση δεν επιτυγχάνεται ποτέ ιδανικά. Είναι δυνατό, να προσεγγισθεί τόσο πιο πολύ, όσο πιο αργά εκτελείται η διαδικασία της μεταβολής.  
Η ροή θερμότητας πρέπει να οφείλεται αποκλειστικά σε απειροστές διαφορές θερμοκρασίας ανάμεσα στο θερμοδυναμικό σύστημα και το περιβάλλον του, δηλαδή η μεταβολή πρέπει να εκτελείται πολύ αργά, γιατί μόνο τότε υπάρχουν απειροστές διαφορές θερμοκρασίας, ώστε κάθε ενδιάμεση κατάσταση να είναι κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας, το σύστημα να μπορεί να προσαρμόζει τα καταστατικά του μεγέθη (πίεση, ειδικό όγκο, θερμοκρασία) κατά τρόπο ομοιόμορφο κατά τη διάρκεια της μεταβολής.
2. Κατά τη διάρκεια της μεταβολής, δεν πρέπει να εμφανίζονται δυνάμεις τριβής. Στην περίπτωση που υπάρχει τριβή, είναι αδύνατο να αντιστραφεί η φορά της μεταβολής με μια απειροελάχιστη αντιστροφή των συνθηκών του περιβάλλοντος (προϋπόθεση που δεν επιτυγχάνεται ποτέ, προφανώς διότι πάντα η σχετική κίνηση των σωμάτων σε επαφή συνοδεύεται από δυνάμεις τριβής.  
Σε μια αντιστρεπτή μεταβολή, όλες οι ενδιάμεσες καταστάσεις είναι καταστάσεις θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Οι αντιστρεπτές μεταβολές μπορούν να διερευνηθούν με τους νόμους της θερμοδυναμικής, διότι οι νόμοι της θερμοδυναμικής μπορούν να εφαρμοσθούν μόνο σε καταστάσεις ισορροπίας, για τις οποίες άλλωστε και μόνο ισχύουν οι καταστατικές εξισώσεις.

Σε μια **μη αντιστρεπτή** (*irreversible*) μεταβολή, μπορούν να γίνουν ποσοτικές διατυπώσεις όταν η αρχική (πρίν τη μεταβολή) και η τελική (μετά τη μεταβολή) κατάσταση του συστήματος είναι καταστάσεις θερμοδυναμικής ισορροπίας και οι διατυπώσεις αυτές αναφέρονται στο συνολικό αποτέλεσμα και όχι στην πορεία της μεταβολής.

Οι αντιστρεπτές μεταβολές είναι ιδανικές μεταβολές, δεν έχουν εφαρμογή στην πράξη, χρησιμοποιούνται όμως αφ' ενός μόνο ως μέτρο σύγκρισης ώστε να κριθεί η ποιότητα των μη αντιστρεπτών μεταβολών και αφ' ετέρου ως στόχος διότι κατά την εφαρμογή τους επιτυγχάνονται τα μεγαλύτερα δυνατά έργα με την πρόσδοση μικρότερων ποσών θερμότητας.

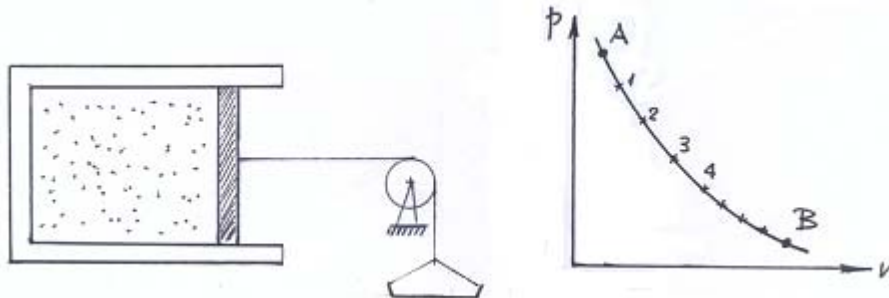
Όταν κατά τη εξέλιξη μιας μεταβολής παρουσιάζονται απώλειες κάθε είδους (τριβές, στροβιλισμοί, παραμορφώσεις κ.λ.π.), τότε αυτή η μεταβολή είναι **μη αντιστρεπτή**, το δε αποτέλεσμα αυτής είναι ότι δεν μετατρέπεται όλη η προσδιδόμενη ενέργεια σε ωφέλιμη ενέργεια.

Οι μη αντιστρεπτές μεταβολές αντιστρέφονται μόνο στην περίπτωση που η ενέργεια που χάνεται αναπληρώνεται πλήρως από το περιβάλλον.

Δίδεται ένα παράδειγμα για την κατανόηση της αντιστρέψιμης και μη αντιστρέψιμης μεταβολής.

Στο επόμενο σχήμα παρουσιάζεται ένα μονωμένο σύστημα κυλίνδρου (που περιέχει αέριο) με έμβολο, με μια διάταξη τροχαλίας που καταλήγει σε μικρή λεκάνη.

Μετρίεται η αρχική θερμοκρασία, πίεση και ο ειδικός όγκος του συστήματος.



**ΣΧΗΜΑ 20**

Προστίθεται ένα μικρό βάρος στη λεκάνη και διαπιστώνεται απειροελάχιστη μεταβολή του ειδικού όγκου, της πίεσης και της θερμοκρασίας.

Η μεταβολή αυτή γίνεται αργά, έτσι ώστε η νέα κατάσταση να είναι κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας που προσδιορίζεται από τις νέες τιμές των καταστατικών μεγεθών. Έτσι προσδιορίζεται στο διάγραμμα του σχήματος -11- το σημείο "1".

Τοποθετώντας ένα δεύτερο βάρος κατά τον ίδιο τρόπο, προσδιορίζεται το σημείο "2" και συνεχίζοντας με επόμενα βάρη αργά ώστε να μετρώνται κάθε φορά τα καταστατικά μεγέθη, προσδιορίζονται τα σημεία μέχρι την τελική κατάσταση.

Κάθε σημείο της μεταβολής "AB", είναι σημείο που προσδιορίζει κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Αφαιρώντας τώρα κατά τον ίδιο τρόπο, αργά κάθε βάρος με τη σειρά, διατρέχεται η μεταβολή AB κατά την αντίστροφη πορεία, συναντώντας την κάθε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Την ίδια μεταβολή είναι δυνατό να επιτύχουμε, δηλαδή την "AB", τοποθετώντας όλα τα βάρη μαζί.

Από την αρχική κατάσταση "A" μέχρι την τελική κατάσταση "B", η πορεία θα είναι διαφορετική από την προηγούμενη και επιπλέον εάν αφαιρεθούν όλα τα βάρη μαζί, το σύστημα από την τελική κατάσταση "B" θα φθάση στην αρχική κατάσταση "A" αλλά χωρίς η αντίστροφη πορεία να περνά από τα σημεία της προηγούμενης διαδρομής.

Στη δεύτερη αυτή περίπτωση οι διαδοχικές ενδιάμεσες καταστάσεις δεν είναι καταστάσεις θερμοδυναμικής ισορροπίας. Με άλλα λόγια η δεύτερη διαδικασία δεν αποτελεί αντιστρέψιμη μεταβολή.

Από το παραπάνω παράδειγμα γίνεται κατανοητό, ότι σε μια μεταβολή αντιστρεπτή οι ενδιάμεσες καταστάσεις είναι καταστάσεις ισορροπίας. Κατά τη διάρκεια της μεταβολής οι εξωτερικές συνθήκες μεταβάλλονται πολύ αργά ώστε το σύστημα να είναι σε κατάσταση ισορροπίας για κάθε τιμή των εξωτερικών συνθηκών.

Η αναφορά στις ιδανικές αυτές μεταβολές, προσφέρει ευκολία στη θεωρητική μελέτη αφ' ενός διότι το σύστημα κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας διέρχεται από ενδιάμεσες καταστάσεις ισορροπίας, αφ' ετέρου αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για μοντελοποίηση των πραγματικών μεταβολών.

Οι αντιστρέψιμες μεταβολές χρησιμεύουν επίσης στην απλοποίηση των υπολογισμών και στον έλεγχο της απόδοσης των μηχανών και των εγκαταστάσεων που αξιοποιούν την ενέργεια.

Από τον ορισμό της αντιστρέψιμης μεταβολής προκύπτει ότι όταν μια μεταβολή χαρακτηριστεί μη αντιστρέψιμη, αυτό σημαίνει ότι μπορεί να πραγματοποιηθεί ώστε να το σύστημα να επιστρέψει στην αρχική του κατάσταση, όμως αυτό στην πραγματικότητα δεν μπορεί να συμβεί με τις ίδιες ακριβώς προϋποθέσεις της αντιστρέψιμης: δηλαδή οι πραγματικές = μη αντιστρεπτές μεταβολές πραγματοποιούνται με δαπάνη ενέργειας η οποία δεν είναι τώρα αμελητέα.

**Το χαρακτηριστικό δηλαδή της αντιστρεψιμότητας ή μη αντιστρεψιμότητας μιας μεταβολής δεν είναι η επαναφορά του συστήματος στην αρχική κατάσταση, αλλά εάν με την αντιστροφή της μεταβολής παραμένουν μεταβολές στο περιβάλλον.**

Ως παράδειγμα μπορεί να αναφερθεί η διαδικασία της ελεύθερης εκτόνωσης ενός αερίου, το οποίο δεν επιστρέφει στην αρχική του κατάσταση με αυθόρμητη συμπίεση αλλά απαιτείται κατανάλωση έργου για τον συμπίεσή.

## ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ - ΕΡΓΟ

### ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ

Η θερμότητα είναι μια μορφή ενέργειας, η οποία εκδηλώνεται όταν υπάρχει διαφορά θερμοκρασίας.

Ανταλλάσσεται μεταξύ δυο συστημάτων, ή ενός συστήματος και του περιβάλλοντός του μεταφέρεται δε μέσα από τα όρια του συστήματος και παύει να υπάρχει όταν εκλείψει η διαφορά της θερμοκρασίας.

Η θερμική κατάσταση ενός συστήματος καθορίζεται από τη δυναμική και κινητική ενέργεια των ατόμων ή των μορίων του τα οποία κινούνται συνεχώς με άτακτη κίνηση.

Η κινητική και δυναμική ενέργεια των ατόμων ή μορίων του συστήματος επιταχύνεται όταν αυξάνεται η θερμοκρασία του.

Η θερμότητα θεωρείται θετική (+) ποσότητα όταν προσδίδεται στο σύστημα και αρνητική (-) ποσότητα όταν αποβάλλεται από αυτό.



ΣΧΗΜΑ 21

Η θερμοκρασία είναι ένα φυσικό μέγεθος που χαρακτηρίζει τη θερμική κατάσταση ενός συστήματος.

Η θερμότητα μετατρέπεται σε μηχανική ενέργεια με καλλίτερους όρους όταν ευρίσκεται σε υψηλή θερμοκρασία, (υψηλή διαφορά θερμοκρασίας  $\Delta T$ ) και αντιθέτως η θερμότητα δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ικανοποιητικά για παραγωγή έργου υπό χαμηλή θερμοκρασία.

Συνεπώς, η θερμοκρασία δίδει την ποιότητα της θερμότητας.

Ο όρος θερμότητα, αναφέρεται πάντοτε σε μεταφορά ενέργειας (*ενέργεια διεργασιών*) από σύστημα σε σύστημα και ποτέ σε ποσό ενέργειας που περιέχεται σε συγκεκριμένο σύστημα, άρα *ένα σύστημα δεν έχει θερμότητα*.

*Επομένως, η θερμότητα ορίζεται μόνο στα όρια ενός συστήματος κατά τη διάρκεια της μεταφοράς της από ένα σύστημα σε ένα άλλο και για όσο χρονικό διάστημα διαρκεί η μεταφορά της.*

Όταν σε ένα σύστημα προστεθεί ενέργεια υπό μορφή θερμότητας, αυτή αποθηκεύεται σαν δυναμική και κινητική ενέργεια στα μόρια του συστήματος.

Η ροή θερμότητας δεν είναι απαραίτητο να προκαλέσει την αύξηση της θερμοκρασίας ενός συστήματος.

Θεωρώντας ένα σύστημα που αποτελείται από πάγο και νερό, δίδοντας θερμότητα στο σύστημα αυτό από κάποιο άλλο υψηλότερης θερμοκρασίας, η θερμοκρασία του συστήματος δεν αυξάνεται μέχρι να μετατραπεί ο πάγος σε νερό. Αυτό το φαινόμενο συμβαίνει μόνον όταν ένα σύστημα αλλάζει φάση και η θερμότητα που λαμβάνει μέρος σε αυτή τη διαδικασία είναι η λανθάνουσα θερμότητα, η οποία διακρίνεται σε :

*Λανθάνουσα θερμότητα τήξεως*, όταν δηλαδή στερεό σώμα μετατρέπεται σε υγρό

*Λανθάνουσα θερμότητα ατμοποίησης*, όταν υγρό μετατρέπεται σε αέριο (ατμό).

Το φαινόμενο (μικροσκοπικό φαινόμενο) εξηγείται με την αλλαγή της δυναμικής και κινητικής κατάστασης των μορίων της ύλης και εξετάζεται στην ατμοποίηση του νερού.

Δεν είναι απαραίτητο πάντα να δίδεται θερμότητα για την ανύψωση της θερμοκρασίας ενός συστήματος. Σε ένα μονωμένο δοχείο που περιέχει υδρογόνο και οξυγόνο, παράγεται νερό λόγω της χημικής αντίδρασης, η αντίδραση αυτή συνοδεύεται από αύξηση της θερμοκρασίας αλλά χωρίς ροή θερμότητας λόγω της μόνωσης του δοχείου.

Η ανάφλεξη μίγματος αέρα – καυσίμου στον κύλινδρο μιας βενζινομηχανής, είναι η αρχή μιας χημικής αντίδρασης από την οποία παράγονται καυσαέρια με πολύ μεγαλύτερη θερμοκρασία από τα αρχικά συστατικά του μίγματος.

Η θερμότητα που μεταφέρεται στο γύρω ψυχόμενο χώρο του θαλάμου καύσεως, προέρχεται από το σύστημα και δεν προκάλεσε αυτή την αύξηση της θερμοκρασίας.

Οι μονάδες που χρησιμοποιούνται για τη θερμότητα είναι :

Διεθνές σύστημα : **K Joule / kg** = ειδική θερμότητα, δηλαδή θερμότητα ως προς τη μονάδα μάζας του συστήματος

Τεχνικό σύστημα : **Kcal / kp** = ειδική θερμότητα, δηλαδή θερμότητα ως προς τη μονάδα βάρους του συστήματος

$$1 \text{ Kcal} = 4,1868 \text{ K Joule}$$

$$1 \text{ Btu} = 778 \text{ ft} * \text{lb} = 252 \text{ cal} = 1055 \text{ Joule}$$

$$\text{Kcal / kp} * 4,1868 = \text{K Joule / kg}$$

Σημείωση : η χιλιοθερμίδα (kcal) ορίζεται σαν το ποσό της θερμότητας που απαιτείται ώστε η θερμοκρασία του 1 (kg)  $H_2O$  να αυξηθεί κατά  $1^\circ C$  (από  $14,5^\circ C$  σε  $15,5^\circ C$ ).

## ΤΡΟΠΟΙ ΜΕΤΑΔΟΣΗΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ

Όταν υπάρχουν διαφορές θερμοκρασίας η θερμότητα μεταφέρεται από τις υψηλές θερμοκρασίες στις χαμηλές θερμοκρασίες.

Αυτό συμβαίνει είτε μέσα σε ένα σύστημα ή μεταξύ συστημάτων, ή μεταξύ δύο χώρων που διαχωρίζονται με ένα τοίχωμα.

Η μετάδοση θερμότητας εξετάζεται αναλυτικά στο 2<sup>ο</sup> μέρος των σημειώσεων, δίδεται εδώ μια περιληπτική περιγραφή των τρόπων μεταφοράς της θερμότητας.

### A. Μετάδοση με αγωγιμότητα ή με αγωγή

Είναι η μεταφορά της θερμότητας από μια περιοχή ενός σώματος σε μια άλλη, ή μεταξύ δυο σωμάτων σε επαφή, μεταφορά η οποία οφείλεται σε κινήσεις των μορίων του σώματος. Το φαινόμενο της

αγωγιμότητας παρουσιάζεται σε όλα τα φυσικά σώματα, στερεά, υγρά, αέρια ενδιαφέρει όμως περισσότερο τα στερεά σώματα.

### B. Μετάδοση δια μεταφοράς (κυκλοφορία)

Η θερμότητα μεταφέρεται μέσα στα μάζα των ρευστών, ή μεταβιβάζεται από ένα ζεστό σώμα σε υγρό ή αέριο που κινείται (ή σε επαφή με το στερεό σώμα).

Όταν η μεταφορά θερμότητας δια συναγωγής γίνεται εξ αιτίας διαφοράς πυκνότητας του ρευστού που είναι σε διαφορετική θερμοκρασία, τότε ονομάζεται ελεύθερη ή φυσική συναγωγή (φυσική μεταφορά ή φυσική κυκλοφορία).

Στην περίπτωση που η ροή του ρευστού προκαλείται από τεχνητά μέσα (χρήση ανεμιστήρα ή χρήση αντλίας), τότε ονομάζεται εξαναγκασμένη ή βεβιασμένη κυκλοφορία.

Φυσική (ελεύθερη) κυκλοφορία είναι η ροή του αέρα στα οικιακά σώματα θέρμανσης.

Σημείωση : σε πολλές περιπτώσεις οι δύο προαναφερόμενοι τρόποι μετάδοσης θερμότητας συνυπάρχουν. Παράδειγμα τέτοιας περίπτωσης είναι τα ψυγεία, όπως και οι πλευρικές εξωτερικές φρακτές των χώρων ενδιάιτησης των πλοίων, οι μεταλλικές εσωτερικές επιφάνειες των οποίων καλύπτονται με μόνωση. Επειδή η εσωτερική θερμοκρασία είναι υψηλότερη της εξωτερικής (περιβάλλον), η θερμότητα μεταφέρεται δια μεταφοράς από τον αέρα του χώρου στην εσωτερική πλευρά της μόνωσης, δια αγωγιμότητας μεταξύ μόνωσης και μεταλλικής επιφάνειας της φρακτής, δια μεταφοράς μεταξύ της εξωτερικής επιφάνειας της φρακτής και του περιβάλλοντος αέρα.

### Γ. Μετάδοση δια ακτινοβολίας

Η θερμότητα μεταφέρεται από στερεό σώμα σε άλλο χωρίς αυτά να έρχονται σε επαφή. Κάθε σώμα που ευρίσκεται σε ορισμένη θερμοκρασία εκπέμπει θερμική ενέργεια υπό μορφή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, σε σώμα με χαμηλότερη θερμοκρασία.

Για τη μεταφορά δια ακτινοβολίας δεν απαιτείται ύλη ανάμεσα στα σώματα και αυτή μπορεί να μεταδοθεί και μέσα από το κενό.

Ένα μέρος αυτής της ακτινοβολίας διαπερνά το σώμα, ένα άλλο μέρος αντανακλάται και ένα μέρος απορροφάται. Η θερμική ενέργεια του ήλιου μεταφέρεται στη γή δια ακτινοβολίας.

**ΕΡΓΟ**

Το έργο, όπως και η θερμότητα είναι μια αλληλεπίδραση μεταξύ συστήματος και περιβάλλοντος κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας, ανταλλάσσεται μέσα από τα όρια του συστήματος με το περιβάλλον (*μεταβατικό φαινόμενο*) και διαρκεί όσο χρονικό διάστημα πραγματοποιείται (εξελίσσεται) η διεργασία.

Το έργο είναι μια μορφή ενέργειας που προκύπτει από την επενέργεια εξωτερικής δύναμης στα όρια του συστήματος και το μέγεθός του είναι ίσο με το γινόμενο της δύναμης επί τη μετατόπιση του σημείου εφαρμογής της στην κατεύθυνση της δύναμης.

Στη θερμοδυναμική, το έργο έχει ευρύτερη έννοια. Όταν ένα σύστημα ασκεί μια δύναμη επί του περιβάλλοντος ταυτόχρονα γίνεται και μετατόπιση ή παραμόρφωση του συστήματος, το έργο που παράγεται είναι εξωτερικό έργο (π.χ., ώθηση εμβόλου από τα καυσαέρια που παράγονται μέσα στο θάλαμο καύσεως).

Το έργο που εκτελείται από μέρους ενός συστήματος στο υπόλοιπο σύστημα, είναι εσωτερικό έργο (συγκρούσεις μεταξύ των μορίων).

Αυτό που ενδιαφέρει στην εφαρμοσμένη θερμοδυναμική, είναι το έργο που συνεπάγεται αλληλεπίδραση μεταξύ συστήματος και περιβάλλοντος, δηλαδή το *εξωτερικό έργο*.

Η δύναμη που προκαλεί το έργο μπορεί να οφείλεται σε φαινόμενα μαγνητικά, ηλεκτρικά, στη βαρύτητα ή άλλες αιτίες.

Το έργο αναφέρεται σε αυτές τις διεργασίες μεταφοράς ενέργειας και δεν αναφέρεται σε μεταφορά ενέργειας λόγω διαφοράς θερμοκρασίας.

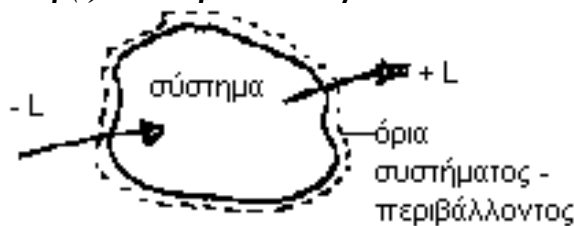
Έργο μπορεί να δοθεί στο σύστημα ή να αφαιρεθεί από το σύστημα χωρίς περιορισμούς στην ποσότητα (όπως φαίνεται στο πείραμα Joule) αρκεί να επιτευχθεί το ζητούμενο αποτέλεσμα.

Το έργο δηλαδή δεν αποτελεί χαρακτηριστικό της κατάστασης του συστήματος, αλλά η πρόσδοση ή / και η αφαίρεσή του διαρκεί όσο η μεταβολή στην οποία υποβάλλεται το σύστημα από μια θερμοδυναμική κατάσταση σε μια άλλη.

Έργο προκαλείται από την κίνηση ενός εμβόλου, από μια έλικα συνδεδεμένη με μια άτρακτο, από ηλεκτρικό ρεύμα που διαπερνά ένα μεταλλικό καλώδιο (σύρμα).

Η παραγωγή του έργου από το σύστημα είναι το επιθυμητό αποτέλεσμα μιας μεταβολής ενώ η κατανάλωση (δαπάνη) έργου είναι ανεπιθύμητο αποτέλεσμα, επομένως χρειάζεται μια σύμβαση προσήμου :

***Το έργο θεωρείται θετική (+) ποσότητα όταν εξέρχεται από το σύστημα και προσφέρεται στο χρήστη, και αρνητική (-) ποσότητα όταν προσδίδεται στο σύστημα.***



**ΣΧΗΜΑ 22**

**Το έργο και η θερμότητα ως μορφές ενέργειας μεταξύ συστήματος και περιβάλλοντος, έχουν κοινά χαρακτηριστικά**, όπως :

- γίνονται αντιληπτά όταν διαπερνούν τα όρια του συστήματος
- είναι μορφές ενέργειας ανταλλαγής, δεδομένου ότι στα συστήματα περιέχεται ενέργεια όχι όμως έργο ή θερμότητα
- είναι συνδεδεμένα με μια μεταβολή (διεργασία) και όχι με μια κατάσταση ισορροπίας. **Το έργο και η θερμότητα** παύουν να υπάρχουν όταν σταματήσει η διεργασία, δηλαδή **δεν είναι καταστατικά μεγέθη**.
- Το **έργο και η θερμότητα** είναι **συναρτήσεις διαδρομής**, εξαρτώνται δηλαδή από την διαδρομή που το σύστημα ακολουθεί από την αρχική έως την τελική κατάσταση της μεταβολής στην οποία υποβάλλεται το σύστημα.

**Τέλεια διαφορικά (σημειακές συναρτήσεις) και**

**Μη τέλεια διαφορικά (συναρτήσεις διαδρομής ή μεταφοράς)**

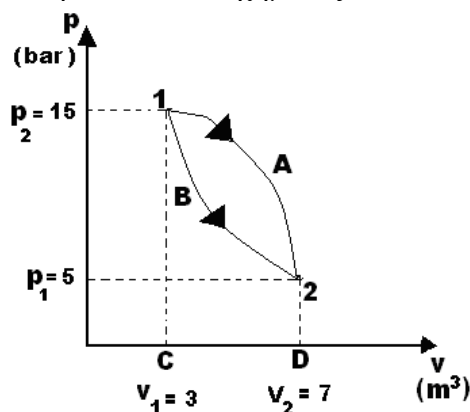
**1.** Υπάρχουν θερμοδυναμικά μεγέθη, όπως είναι τα καταστατικά μεγέθη, τα οποία είναι μονοσήμαντες συναρτήσεις της κατάστασης του συστήματος. Αυτό σημαίνει ότι η τιμή αυτών των μεγεθών για μια συγκεκριμένη κατάσταση είναι η ίδια ανεξάρτητα με τον τρόπο που το σύστημα έφτασε στη συγκεκριμένη κατάσταση. Η ιδιότητα αυτή εκφράζεται μαθηματικά από τη σχέση :

$\int_1^2 dF = F_2 - F_1$  μεταξύ δυο σημείων ή  $\oint dF = 0$  σε μια κλειστή μεταβολή, όπου  $F$  είναι ένα οποιοδήποτε καταστατικό μέγεθος.

Μια συνάρτηση της οποίας η τιμή ορίζεται μονοσήμαντα σε κάθε σημείο ( $\chi, \psi$ ) του επιπέδου  $\chi\psi$  ονομάζεται **σημειακή συνάρτηση**, και το διαφορικό της που ικανοποιεί την παραπάνω σχέση είναι ένα **τέλειο διαφορικό**.

Για τα μεγέθη που ισχύουν τα προαναφερόμενα, χρησιμοποιείται ο συμβολισμός **d**.

Εάν θεωρηθεί η μεταβολή A ή B παρακάτω του σχήματος



**ΣΧΗΜΑ 23**

τότε η μεταβολή της πίεσης κατά τη μεταβολή  $\overline{12}$  αντιστοιχεί πάντοτε στη διαφορά της τελικής από την αρχική τιμή, ανεξάρτητα από τη διαδρομή που έχει ακολουθήσει το σύστημα :

Επομένως η απειροστή διαφορά πίεσης παριστάνεται από το **dp** και η συνολική μεταβολή της πίεσης μεταξύ των ακραίων καταστάσεων (αρχική και τελική) της μεταβολής  $\overline{12}$  είναι :

$$\Delta p = \int_1^2 dp = p_2 - p_1, \quad \text{δηλαδή :} \quad (\Delta p)_A = 10 \text{ bar} \quad (\Delta p)_B = 10 \text{ bar}$$

Το ίδιο ισχύει και για τη μεταβολή του όγκου :

$$\Delta V = \int_1^2 dV = v_2 - v_1, \quad \text{δηλαδή :} \quad (\Delta V)_A = 4 \text{ m}^3 \quad (\Delta V)_B = 4 \text{ m}^3$$

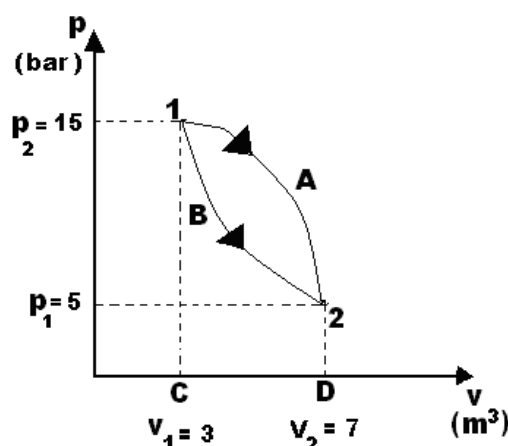
**3.** Θερμοδυναμικά μεγέθη τα οποία περιγράφουν μεταβολές ένα επίπεδο ( $\chi\psi$ ) και η τιμή τους δεν μπορεί να ορισθεί μονοσήμαντα από τις μεταβλητές  $\chi$  και  $\psi$ , εκφράζονται από συναρτήσεις που ονομάζονται συναρτήσεις διαδρομής, δηλαδή η τιμή τους εξαρτάται από τον τρόπο (= διαδρομή) με τον οποίο το σύστημα από μια κατάσταση 1 φτάνει στην κατάσταση 2. Τέτοια μεγέθη είναι η θερμότητα και το έργο.

Στο διάγραμμα ( $p - v$ ) του επομένου σχήματος, ως γνωστόν το έργο μπορεί να υπολογιστεί από το εμβαδόν κάτω από την καμπύλη της κάθε μεταβολής. (Για την ιδιότητα αυτή το εν λόγω διάγραμμα είναι πολύ χρήσιμο για τη μελέτη των θερμικών μηχανών).

Είναι προφανές ότι :  $[C 1 A 2 D] > [C 1 B 2 D]$

δηλαδή το εμβαδόν κάτω από την καμπύλη της μεταβολής A είναι μεγαλύτερο από το εμβαδόν κάτω από την καμπύλη της μεταβολής B, παρά το γεγονός ότι το σύστημα έχει την ίδια αρχική και την ίδια τελική κατάσταση ακολουθώντας τη μια ή την άλλη μεταβολή.

Το εμβαδόν παριστάνει το έργο, το οποίο όμως έχει άλλη τιμή για την μεταβολή A και άλλη τιμή για τη μεταβολή B.

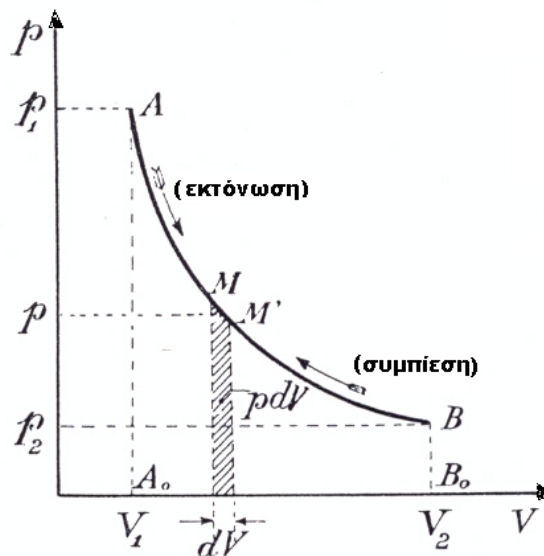


ΣΧΗΜΑ 24

Το έργο είναι μια συνάρτηση διαδρομής (δεν είναι τέλειο διαφορικό), και οι απειροελάχιστες μεταβολές του παριστάνονται με το γράμμα **δ**, δηλαδή ένα πολύ μικρό ποσό του έργου παριστάνεται με  $\delta Q$ .

Έστω ένας κύλινδρος με σταθερά τοιχώματα που περιέχει αέριο και μέσα στον οποίο υπάρχει ένα κινούμενο έμβολο και η κίνηση του εμβόλου δημιουργεί μεταβολή του όγκου του αερίου, οπότε δημιουργείται εναλλαγή του έργου που ονομάζεται : **έργο ογκομεταβολής**.

Στο διάγραμμα  $(p - v)$  (ή διάγραμμα Clapeyron) η γραμμή AB είναι η γραφική παράσταση της συνάρτησης  $p = f(V)$  μεταξύ αρχικής και τελικής κατάστασης A και B.



ΣΧΗΜΑ 25

Για μια πολύ μικρή μεταβολή του όγκου  $dV$ , το αντίστοιχο ποσό του έργου είναι :

$$\delta L = p \cdot dV$$

και παριστάνεται γραφικά από το σκιασμένο εμβαδόν του σχήματος.

Το συνολικό έργο δίδεται από την :  $L_{1,2} = \int_1^2 \delta L = \int_1^2 p \cdot dV$

δηλαδή από το άθροισμα όλων των στοιχειωδών ποσοτήτων έργου και παριστάνεται γραφικά από το εμβαδόν  $[A_0 A B B_0 A_0]$ .

Με μια πρώτη ματιά μπορούν να συγκριθούν τα ποσά έργου για κάθε μεταβολή στο διάγραμμα.

Εάν η μεταβολή εξελίσσεται κατά την αύξηση του όγκου (εκτόνωση), το έργο που εκτελεί το ρευστό είναι θετικό και αντιστοιχεί στο εμβαδόν  $[A_0 A B B_0 A_0]$  και έχει θετικό πρόσημο.

Εάν το φαινόμενο εξελίσσεται στην αντίθετη κατεύθυνση προς την μείωση του όγκου (συμπίεση) τότε το εμβαδόν είναι  $[B_0 B A A_0 B_0]$  και εκτελείται επί του ρευστού και έχει αρνητικό πρόσημο.

Οι μονάδες που χρησιμοποιούνται για το έργο είναι :

Διεθνές σύστημα :  $\text{K Joule / kg}$  = ειδική έργο, δηλαδή έργο ως προς τη μονάδα μάζας του συστήματος

Τεχνικό σύστημα :  $\text{Kpm / kp}$  = ειδικό έργο, δηλαδή έργο ως προς τη μονάδα βάρους του συστήματος

$$\frac{\text{Kpm}}{\text{kp}} \cdot A = \frac{\text{Kpm}}{\text{kp}} \cdot \frac{1}{427} \cdot \frac{\text{Kcal}}{\text{kpm}} = \frac{\text{Kcal}}{\text{kp}} \quad , \quad \text{Όπου } A = \frac{1}{427} \left( \frac{\text{Kcal}}{\text{kpm}} \right) \text{ είναι το θερμικό ισοδύναμο του έργου.}$$

Διακρίνεται :

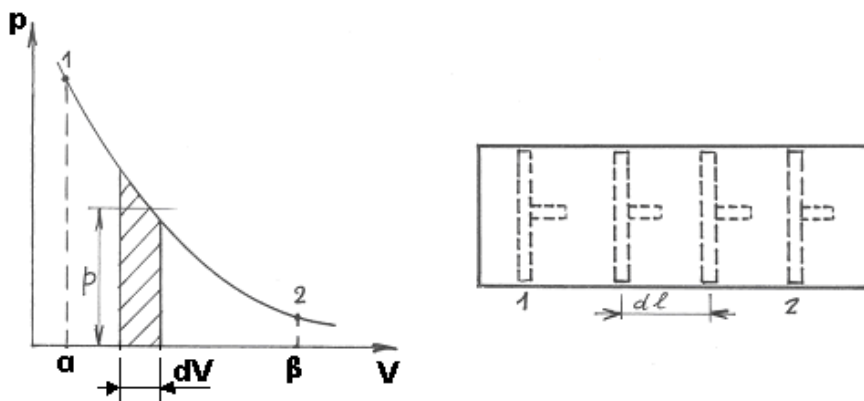
A. Μηχανικό έργο = το έργο των δυνάμεων που επιταχύνουν ή ανυψώνουν το σύστημα, επενεργώντας στο εξωτερικό του συστήματος. Μεταξύ δύο καταστάσεων 1 και 2, είναι

$$(\Delta E)_{\text{κιν.}} = (E_{\text{κιν.}})_2 - (E_{\text{κιν.}})_1 = \frac{1}{2} \cdot m \cdot (c_2^2 - c_1^2)$$

$$(\Delta E)_{\text{δυν.}} = (E_{\text{δυν.}})_2 - (E_{\text{δυν.}})_1 = m \cdot g \cdot (z_2 - z_1)$$

$$L_m = \frac{1}{2} \cdot m \cdot (c_2^2 - c_1^2) + m \cdot g \cdot (z_2 - z_1)$$

B. Έργο ογκομεταβολής = είναι το έργο που μεταφέρεται δια των ορίων του συστήματος κατά τη μεταβολή του όγκου του.



ΣΧΗΜΑ 26

Όταν ένα έμβολο επιφάνειας "A" μετακινείται σε ένα κύλινδρο κατά  $dl$ , αποδίδεται έργο :

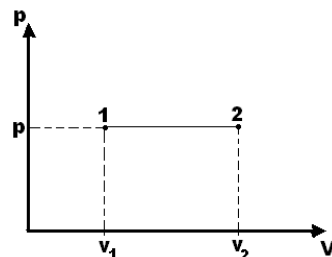
Για τη μεταβολή 1 - 2, το συνολικό έργο είναι :

$$L_V = \int_1^2 dL_V = \int_1^2 p \cdot dV \quad (\text{όπου η στοιχειώδης επιφάνεια } dA = p \cdot dV)$$

και αυτό παριστάνεται από την επιφάνεια κάτω από την καμπύλη στα όρια της μεταβολής, δηλαδή από το εμβαδόν (α12β).

Από το διάγραμμα προκύπτει ότι το έργο που παράγεται από το σύστημα, δεν εξαρτάται μόνο από την αρχική και τελική κατάσταση του συστήματος, αλλά εξαρτάται επίσης και από τη διαδρομή.

**Όταν η ασκούμενη πίεση είναι σταθερή, τότε είναι :**



**ΣΧΗΜΑ 27**

$$L_V = \int_1^2 dL_V = \int_1^2 p \cdot dV = p \int_1^2 dV = p \cdot (V_2 - V_1)$$

όπου p είναι η πίεση στην επιφάνεια του εμβόλου.

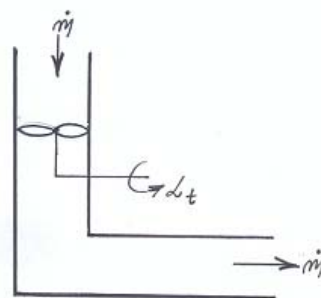
Όταν το σύστημα συμπιέζεται  $dV < 0$  οπότε  $dL_V < 0$  (πρόσδοση έργου από το περιβάλλον στο σύστημα = κατανάλωση έργου)

Όταν το σύστημα εκτονώνεται  $dV > 0$  οπότε  $dL_V > 0$  (παραγωγή έργου από το σύστημα στο περιβάλλον)

### Γ. Τεχνικό Έργο

Είναι το έργο που αποδίδεται στην άτρακτο ενός συστήματος στο οποίο εκτελείται διεργασία σταθερής ροής.

Σε ένα ανοικτό δηλαδή σύστημα όπου υπάρχει συνεχής ροή μάζας που ενεργεί σε μηχανισμούς (=πτερύγια) και παράγει έργο στην άτρακτο.



**ΣΧΗΜΑ 28**

$$(\text{ενέργεια}) \times (\text{ροή μάζας}) = \text{ισχύς} = \frac{L_t}{\text{χρόνος}}$$

Σημειώνεται ότι προϋπόθεση του τεχνικού έργου είναι η σταθερότητα της ροής της ύλης διαμέσου του συστήματος :  $\frac{dm}{dt} = \text{σταθ.}$

**Δ. Ηλεκτρικό έργο**

Το ηλεκτρικό έργο είναι το μηχανικό έργο που απαιτείται για να κινηθεί μια ποσότητα ηλεκτρονίων ενός φορτίου ηλεκτρικό φορτίο  $q$  (Cb) μεταξύ δύο σημείων μέσα σε ένα ηλεκτρικό πεδίο (π.χ. ένα ηλεκτρικό κύκλωμα) εξ αιτίας μιας διαφοράς δυναμικού (τάση)  $V$  ( $Volt = Joule/Cb$ )

Ο υπολογισμός του έργου  $L_{\eta\lambda\epsilon\kappa\tau\rho.}$  της ηλεκτρικής δύναμης που ασκείται, δίδεται από την παρακάτω σχέση :

$$L_{\eta\lambda\epsilon\kappa\tau\rho.} = V \cdot q \text{ (Joule) και η}$$

**ηλεκτρική ισχύς  $N$**  για χρονικό διάστημα  $dt$  στο οποίο το φορτίο  $q$  (Cb) διέρχεται από τα όρια του συστήματος είναι :

$$N = \frac{L_{\eta\lambda\epsilon\kappa\tau\rho.}}{dt} = \frac{V \cdot q}{dt} = V \cdot \frac{q}{dt} = V \left( \frac{Joule}{Cb} \right) \cdot I \left( \frac{Cb}{sec} \right) = V \cdot I \text{ (Watt)}$$

όπου  $I$  = η ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος, δηλαδή ο ρυθμός διέλευσης του ηλεκτρικού φορτίου από μια διατομή του αγωγού, εκφράζεται δε με τη μονάδα μέτρησης  $1 \text{ Ampere} = 1 A = 1 \frac{Cb}{sec}$

Το ηλεκτρικό έργο, εάν είναι γνωστή η μεταβολή της τάσης  $V$  και της έντασης  $I$  του ρεύματος, μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση :

$$L_{\eta\lambda\epsilon\kappa\tau\rho.} = \int_{t_1}^{t_2} N dt = \int_{t_1}^{t_2} V \cdot I dt, \text{ και εάν τα μεγέθη } V \text{ και } I \text{ είναι σταθερά, τότε προκύπτει :}$$

$$L_{\eta\lambda\epsilon\kappa\tau\rho.} = V \cdot I \cdot (t_2 - t_1)$$

**Ε. Έργο ελατηρίου**

Εφαρμόζοντας μια δύναμη  $F$  σε ένα ελατήριο, το μήκος του ελατηρίου μεταβάλλεται κατά  $dx$ , οπότε το έργο είναι :

$$\delta L_{\epsilon\lambda\alpha\tau.} = F \cdot dx$$

Για τον υπολογισμό του ολικού έργου του ελατηρίου χρειάζεται η σχέση που συνδέει τη δύναμη με τη μετατόπιση του ελατηρίου :

$F = k_{\epsilon\lambda\alpha\tau.} \cdot x$ , όπου  $k_{\epsilon\lambda\alpha\tau.}$  είναι η σταθερά του ελατηρίου, η δε μετατόπιση  $x$  μετριέται από την αρχική θέση.

Οπότε είναι :

$$\delta L_{\text{ελατ.}} = k_{\text{ελατ.}} \cdot x \cdot dx \Rightarrow L_{\text{ελατ.}} = \frac{1}{2} \cdot k_{\text{ελατ.}} \cdot (x_2^2 - x_1^2)$$

όπου  $x_1, x_2$  είναι η αρχική και η τελική μετατόπιση του ελατηρίου μετρούμενη από τη θέση ανάπαυσης του ελατηρίου.

Το έργο που γίνεται επί του ελατηρίου ισούται προς τη μεταβολή της ενέργειας που είναι αποθηκευμένη στο ελατήριο.

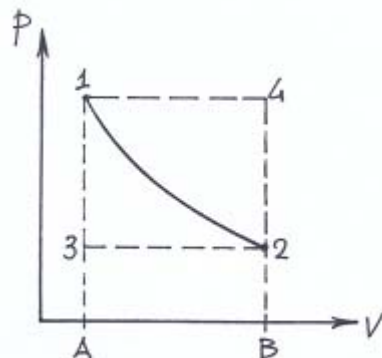
**1<sup>η</sup> Παρατήρηση** : το έργο και η θερμότητα δεν είναι καταστατικές θερμοδυναμικές μεταβλητές. Οι τιμές τους δεν είναι χαρακτηριστικές της θερμοδυναμικής κατάστασης ισορροπίας του συστήματος.

Οι ποσότητες έργου και θερμότητας έχουν τιμές που είναι χαρακτηριστικές του τρόπου κατά τον οποίο γίνεται η μεταβολή του θερμοδυναμικού συστήματος από μια αρχική κατάσταση σε μια τελική κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Είναι επομένως σημαντικό να μην διαφεύγει το γεγονός ότι η θερμότητα και το έργο αναφέρονται στις θερμοδυναμικές μεταβολές και όχι σε καταστάσεις ισορροπίας.

## **2<sup>η</sup> Παρατήρηση :**

Το έργο που εκτελείται κατά μια μεταβολή μεταξύ αρχικής και τελικής κατάστασης, εξαρτάται από τη διαδρομή που ακολουθεί το σύστημα κατά τη διάρκεια της μεταβολής που αυτό υποβάλλεται, από αρχική κατάσταση "1" μέχρι τελική κατάσταση "2".



**ΣΧΗΜΑ 29**

Το έργο που παράγεται κατά τη μεταβολή, δίδεται από το εμβαδόν κάτωθεν της καμπύλης.

Εάν επιλεγεί η διαδρομή "1 2", το έργο δίδεται από το εμβαδόν [A12B].

Εάν επιλεγεί η διαδρομή "142", το έργο δίδεται από το εμβαδόν [A142B].

Εάν επιλεγεί η διαδρομή "132", το έργο δίδεται από το εμβαδόν [AB23].

Οι τρεις διαδρομές, δίδουν διαφορετικό έργο (δεδομένου ότι το εμβαδόν κάτωθεν της καμπύλης είναι διαφορετικό), παρ'ότι η αρχική και η τελική κατάσταση της μεταβολής είναι ίδιες.

Άρα το έργο που παράγεται από το σύστημα, εξαρτάται και από τη διαδρομή, δηλαδή από τις ενδιάμεσες καταστάσεις μεταξύ των ίδιων ακραίων (αρχική και τελική) καταστάσεων.

### **3<sup>η</sup> Παρατήρηση :**

Σε μια κυκλική μεταβολή, δηλαδή μια μεταβολή η οποία αποτελείται από διαδοχικές καταστάσεις ισορροπίας μετά το πέρας των οποίων το σύστημα επανέρχεται στην αρχική του κατάσταση, το συνολικό έργο ισούται με το εμβαδόν που περικλείεται στον κύκλο.

Είναι θετικό εάν ο κύκλος διατρέχεται δεξιόστροφα ( κύκλος θερμικής μηχανής, κύκλος παραγωγής έργου) και είναι αρνητικό εάν διατρέχεται αριστερόστροφα (κύκλος ψυκτικής μηχανής ή αντλίας θερμότητας , κύκλος κατανάλωσης έργου)

## ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΑΞΙΩΜΑΤΑ

### 1<sup>ο</sup> ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΞΙΩΜΑ

Το 1<sup>ο</sup> Θερμοδυναμικό Αξίωμα, είναι ο γενικός νόμος της διατήρησης της ενέργειας, δηλαδή ότι η ενέργεια μεταφέρεται και μετατρέπεται αλλά δεν δημιουργείται ούτε καταστρέφεται.

Η θερμότητα, σαν μορφή ενέργειας, μπορεί να μετατραπεί σε άλλη μορφή ενέργειας, άρα και σε μηχανική ενέργεια.

Μεταξύ θερμότητας και έργου υπάρχει μια σχέση, κάτι που αποδείχθηκε πειραματικά από τον Joule.

Πειράματα που έγιναν από τον Joule έδειξαν ότι εάν σε ένα δοχείο (κλειστό σύστημα) που περιέχει 1 kg νερού σε  $t = 14,5^{\circ}\text{C}$  προσδοθεί θερμότητα 1 Kcal, η θερμοκρασία του νερού θα αυξηθεί κατά  $1^{\circ}\text{C}$ .

Η ίδια αύξηση του  $1^{\circ}\text{C}$ , επιτυγχάνεται μονώνοντας καλά το δοχείο και ανακατεύοντας το νερό με κάποιο μηχανισμό.

Πειραματικά δηλαδή, αποδείχθηκε ότι :

Το μηχανικό έργο και η θερμότητα προκάλεσαν το ίδιο αποτέλεσμα, αυτό δε, διατυπώθηκε σαν 1<sup>ο</sup> θερμοδυναμικό αξίωμα ή αρχή του ισοδύναμου :

***Όταν μηχανικό έργο μετατρέπεται σε θερμότητα ή αντιστρόφως, η σχέση του έργου ως προς τη θερμότητα παραμένει σταθερά.***

Προσδίδοντας θερμότητα **1 Kcal**, λαμβάνεται έργο **427 Kpm**, άρα  **$Q = A * L$** , όπου

$$A = \frac{1}{427} \cdot \frac{\text{Kcal}}{\text{Kpm}}$$

$$\text{Εάν } L \text{ σε ( } \mathbf{K \text{ Joule / kg}} \text{), τότε } A = \frac{1}{4,1868} \cdot \frac{\text{Kcal}}{\text{KJoule}}$$

Το "A" είναι το μηχανικό ισοδύναμο της θερμότητας.

Το 1<sup>ο</sup> Θερμοδυναμικό Αξίωμα δεν εξασφαλίζει την ολοκληρωτική ικανότητα μετατροπής του έργου σε θερμότητα, αλλά τη σταθερότητα του λόγου **ΕΡΓΟ / ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ** και την ισοδυναμία των μονάδων μεταξύ έργου και θερμότητας.

Η σχέση  $Q = A * L$ , ισχύει με την προϋπόθεση ότι κατά τη μετατροπή του έργου σε θερμότητα δεν υπάρχει μετατροπή και σε άλλη μορφή ενέργειας.

Η πραγματική ενέργεια που έχει ένα σύστημα, αποτελείται από δύο συνιστώσες :

Ενέργεια που οφείλεται σε εξωτερικές επιδράσεις (πεδίο βαρύτητας, μαγνητικό πεδίο) και ενέργεια που οφείλεται σε εσωτερικές αιτίες, όπως η κινητική και δυναμική ενέργεια των μορίων της ύλης.

Σε ένα κλειστό και απομονωμένο σύστημα (όπως στο προαναφερόμενο παράδειγμα) όπου τα μόριά του δεν μεταβάλλονται και αλληλεπιδρούν μόνο μεταξύ τους, η εσωτερική ενέργεια παραμένει σταθερή.

Με άλλα λόγια, όταν προσδίδεται ένα ποσό θερμότητας  $Q$  στο σύστημα και δεν παράγεται έργο, η εσωτερική ενέργεια θα αυξηθεί κατά ίσο προς  $Q$  ποσό, δηλαδή  $\Delta U = Q$ .

Εάν το σύστημα παράγει έργο  $L$  προς το περιβάλλον κατά την εκτόνωση και δεν προσφέρεται θερμότητα, τότε κατά τη διάρκεια της μεταβολής η εσωτερική ενέργεια μειώνεται κατά  $L$ , ήτοι  $\Delta U = -L$ .

Όταν προσδίδεται θερμότητα και παράγεται έργο, τότε συνολικά η εσωτερική ενέργεια μεταβάλλεται κατά :

$$Q_{1,2} - L_{1,2} = \Delta U = U_2 - U_1, \quad \text{δηλαδή} \quad Q_{1,2} = L_{1,2} + (\Delta U)_{1,2}$$

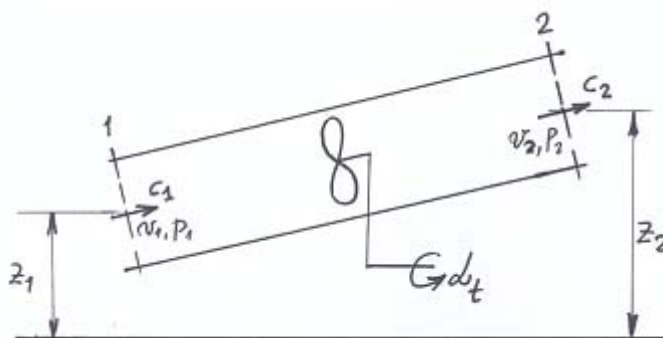
Επαναλαμβάνοντας το πείραμα υποβάλλοντας το σύστημα σε μια ανοικτή μεταβολή από την κατάσταση 1 ( $p_1, v_1, t_1$ ) στην κατάσταση 2 ( $p_2, v_2, t_2$ ), και θεωρώντας ότι δεν υπάρχουν χημικά και ηλεκτρομαγνητικά φαινόμενα, τότε η εξίσωση που εκφράζει το 1<sup>ο</sup> Θ.Α. θα είναι ίδια με εκείνη για τα κλειστά συστήματα, με δύο όμως νέα στοιχεία :

α. Οι ποσότητες εξετάζονται στη μονάδα του χρόνου

β. Υπολογίζεται το έργο που δαπανάται για τη ροή της μάζας, δηλαδή για την είσοδο και έξοδο της ποσότητας του συστήματος από τον όγκο αναφοράς.

Δηλαδή στην περίπτωση αυτή ενδιαφέρει η συνεχής παραγωγή του έργου κάτι που επιτυγχάνεται με τη **συνεχή ροή της ποσότητας** (μάζας ή βάρους) **του συστήματος** μέσα από μια μηχανή, η οποία αποτελεί το **ανοικτό σύστημα**.

Έστω λοιπόν ένα ανοικτό σύστημα στο οποίο θεωρείται ότι δεν λαμβάνουν χώρα χημικά και ηλεκτρομαγνητικά φαινόμενα και ότι στη μονάδα του χρόνου διέρχεται **1 kp ή 1/kg** συστήματος :



**ΣΧΗΜΑ 30**

$Q_{1,2} - L_{1,2} = \Delta E =$  συνολική μεταβολή της ενέργειας του συστήματος κατά τη μετάβασή του από την κατάσταση 1 στην κατάσταση 2.

Είναι :  $\Delta E = (\Delta E_{κιν.})_{1,2} + (\Delta E_{δυν.})_{1,2} + (\Delta U)_{1,2}$

Όπου, για Διεθνές σύστημα μονάδων είναι :

$$(\Delta E_{κιν.})_{1,2} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot (c_2^2 - c_1^2) \left[ kg \cdot \frac{m^2}{sec^2} \right] = \left( \frac{c_2^2 - c_1^2}{2} \right) \left[ \frac{Joule}{kg} \right]$$

$$(\Delta E_{δυν.})_{1,2} = m \cdot g \cdot (z_2 - z_1) \left[ kg \cdot \frac{m}{sec^2} \cdot m \right] = g \cdot (z_2 - z_1) \left[ \frac{Joule}{kg} \right]$$

Στο τεχνικό σύστημα μονάδων, η ίδια σχέση γράφεται :

$$(\Delta E_{κιν.})_{1,2} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot (c_2^2 - c_1^2) = \frac{1}{2} \cdot \frac{P}{g} \cdot (c_2^2 - c_1^2) \left[ \frac{kp}{m/sec^2} \cdot \frac{m^2}{sec^2} \right] = \frac{c_2^2 - c_1^2}{2 \cdot g} \left[ \frac{kp \cdot m}{kp} \right]$$

$$(\Delta E_{δυν.})_{1,2} = m \cdot g \cdot (z_2 - z_1) = P \cdot g \cdot (z_2 - z_1) \left[ \frac{kp \cdot m}{kp} \right]$$

και επειδή το α' μέλος της σχέσης του 1<sup>ου</sup> θ.α. και η  $(\Delta U)_{1,2}$  είναι σε **Kcal / kp**, τότε η  $(\Delta E_{κιν.})_{1,2}$  και η  $(\Delta E_{δυν.})_{1,2}$  πολλαπλασιάζονται με  $A = \frac{1}{427} \left[ \frac{kcal}{kpm} \right]$ .

Άρα στο Διεθνές σύστημα :  $Q_{1,2} - L_{1,2} = (\Delta U)_{1,2} + \frac{1}{2} \cdot (c_2^2 - c_1^2) + g \cdot (z_2 - z_1)$

Και στο Τεχνικό σύστημα :  $Q_{1,2} - L_{1,2} = (\Delta U)_{1,2} + \frac{1}{427} \cdot \left[ \frac{1}{2} \cdot (c_2^2 - c_1^2) + (z_2 - z_1) \right]$

Εδώ το έργο  $L_{1,2}$  περιλαμβάνει και την ποσότητα ενέργειας που απαιτείται για τη ροή της μάζας (σταθερής στο χρόνο που εισέρχεται και εξέρχεται από τη μηχανή) αλλά και την ενέργεια η οποία μεταδίδεται στον άξονα μέσω του μηχανισμού στον οποίον ενεργεί η ροή μάζας.

Το ότι η ενέργεια που εισέρχεται στη μηχανή είναι ίση με αυτή που εξέρχεται, προκύπτει από την αρχή διατήρησης της ενέργειας, ώστε η αποθηκευμένη στο σύστημα (μηχανή) ενέργεια να παραμένει σταθερή.

Στη μηχανή ανοικτού συστήματος το **έργο που αποδίδεται** από τη μηχανή ή προσδίδεται στη μηχανή από τη σταθερή ποσότητα του συστήματος, ονομάζεται **ΤΕΧΝΙΚΟ ΕΡΓΟ**, και το **έργο που απαιτείται** για τη ροή του συστήματος ονομάζεται **ΕΡΓΟ ΩΘΗΣΕΩΣ** :

$$L_{1,2} = L_t + L_{\omega\theta\eta\sigma\epsilon\omega\varsigma} = L_t + (p_2 \cdot u_2 - p_1 \cdot u_1)$$

$$\text{και } Q_{1,2} - L_t - (p_2 \times v_2 - p_1 \times v_1) = (U_2 - U_1) + \frac{1}{2} \times (c_2^2 - c_1^2) + g \times (z_2 - z_1) \Rightarrow$$

$$Q_{1,2} = L_t + (U_2 + p_2 \times v_2) - (U_1 + p_1 \times v_1) + \frac{1}{2} \times (c_2^2 - c_1^2) + g \times (z_2 - z_1)$$

όπου  $I = U + p \times v = \text{ενθαλπία}$  = το ποσό θερμότητας που προσδίδεται στο σύστημα, ώστε να αυξηθεί η εσωτερική του ενέργεια και συγχρόνως να εκτελέσει έργο.

Η ενθαλπία είναι, με άλλα λόγια, το ποσό θερμότητας που απαιτήθηκε για να φθάσει το σύστημα στη θερμοδυναμική κατάσταση που εξετάζεται, είναι δηλαδή το συνολικό θερμικό περιεχόμενο.

Η νέα αυτή συνάρτηση αποδεικνύεται πολύ χρήσιμη στη μελέτη των τεχνικών διαδικασιών δεδομένου ότι περιλαμβάνει τις μεταβλητές ποσότητες που συχνότερα συμμετέχουν σε αυτές τις διαδικασίες.

Η ενθαλπία είναι μια καταστατική συνάρτηση και αυτό εξάγεται από το γεγονός ότι σε μια κατάσταση  $i$  του συστήματος αντιστοιχούν συγκεκριμένες τιμές για την εσωτερική ενέργεια  $U_i$ , την πίεση  $p_i$ , τον ειδικό όγκο  $v_i$  και επομένως η ενθαλπία λαμβάνει μια συγκεκριμένη τιμή του αθροίσματος

$$I_i = U_i + p_i v_i.$$

Σαν καταστατική συνάρτηση επομένως, η μεταβολή της ενθαλπίας δεν εξαρτάται από τη μεταβολή αλλά μόνο από τις τιμές που η ενθαλπία λαμβάνει στα ακραία σημεία της μεταβολής, δηλαδή την αρχική και τελική κατάσταση.

Από τις παραπάνω σχέσεις με αντικατάσταση προκύπτει :

$$Q_{1,2} = (I_2 - I_1) + L_t + \frac{1}{2} \times (c_2^2 - c_1^2) + g \times (z_2 - z_1)$$

Διεθνές Σύστημα :

$$Q \left( \frac{\text{KJoule}}{k} \right), I \left( \frac{\text{KJoule}}{k} \right), L_t \left( \frac{\text{KJoule}}{k} \right), c \left( \frac{m}{\text{sec}^2} \right), z (m)$$

Τεχνικό Σύστημα :

$$Q_{1,2} = (I_2 - I_1) + A \times L_t + A \times \left[ \frac{1}{2 \times g} \times (c_2^2 - c_1^2) + (z_2 - z_1) \right]$$

$$Q \left( \frac{\text{Kcal}}{kp} \right), L_t \left( \frac{kp m}{kp} \right), I \left( \frac{\text{Kcal}}{kp} \right), A = \frac{1}{427} \left( \frac{\text{Kcal}}{kpm} \right)$$

Για μια στοιχειώδη μεταβολή :

$$dQ = dU + dL = dU + p \times dv \Rightarrow \boxed{dQ = dU + p \times dv}$$

είναι :

$$I = U + p \times v \Rightarrow dI = dU + d(p \times v) \Rightarrow dU = dI - d(p \times v) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow dU = dI - p \times dv - v \times dp$$

άρα αντικαθιστώντας προκύπτει :  $\boxed{dQ = dI - v \times dp}$

Η τελευταία σχέση είναι σημαντική, διότι εάν η μεταβολή είναι ισοβαρής (πίεση = σταθερή) οπότε  $dp = 0$ , τότε το ποσό θερμότητας που εναλλάσσεται κατά τη μεταβολή είναι ίσο με τη μεταβολή ενθαλπίας :

$$(dQ)_p = dI \Rightarrow \boxed{(Q_{1,2})_p = I_2 - I_1}$$

Σημειώνεται επίσης ότι η ενθαλπία για τα ιδανικά αέρια είναι, όπως άλλωστε και η εσωτερική ενέργεια, συνάρτηση μόνο της θερμοκρασίας ενώ για τα πραγματικά αέρια είναι συνάρτηση του ζεύγους των καταστατικών μεγεθών :

**Πραγματικά αέρια :**  $I = f(p, v)$       $I = f(p, T)$       $I = f(v, T)$

**Ιδανικά αέρια :**    ενθαλπία :  $I = f(T)$     εσωτερική ενέργεια :  $U = \varphi(T)$

Οι τιμές που η ενθαλπία λαμβάνει για τα πιο συνηθισμένα τεχνικά αέρια που θεωρούνται ιδανικά, δίδονται στον πίνακα 3<sup>α</sup> και το "μηδέν" της ενθαλπίας, όπως και για την εσωτερική ενέργεια, λαμβάνεται στη θερμοκρασία των 300 °K.

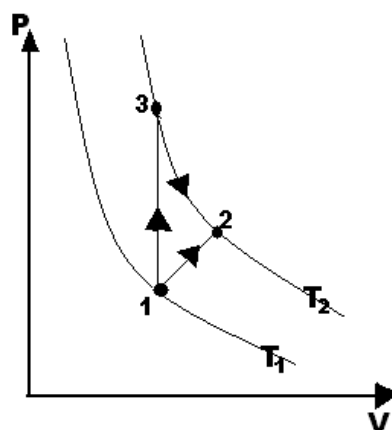
### **Σημείωση :**

**Η εσωτερική ενέργεια μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση :**  $(\Delta U)_{12} = (U_2 - U_1) = n \cdot c_V \cdot (T_2 - T_1)$

Η έννοια της σχέσης αυτής είναι ότι η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας ποσότητας  $n$  (moles) ιδανικού αερίου σε οποιαδήποτε μεταβολή είναι ίση με το γινόμενο της ποσότητας του αερίου επί τη διαφορά θερμοκρασίας επί την ειδική θερμότητα υπό σταθερό όγκο, ακόμα και στην περίπτωση που η μεταβολή δεν είναι υπό σταθερό όγκο.

Η πρόταση αυτή χρειάζεται μια παραπάνω εξήγηση :

Έστω ότι ζητείται ο υπολογισμός μεταβολής της εσωτερικής ενέργειας ενός ιδανικού αερίου που εκτελεί τη μεταβολή 12 του παρακάτω σχήματος, κατά τη διάρκεια της οποίας μεταβάλλονται και η θερμοκρασία και η πίεση.



**ΣΧΗΜΑ 31**

Το ιδανικό αέριο από την αρχική κατάσταση 1 μπορεί να μεταβεί στην ίδια τελική κατάσταση 2 ακολουθώντας τη μεταβολή 132.

Επομένως η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας του ιδανικού αερίου μεταξύ των καταστάσεων 1 και 2 είναι η ίδια και στις δύο διαφορετικές μεταβολές οι οποίες όμως έχουν κοινές αρχική και τελική κατάσταση.

Είναι :

$$\text{Μεταβολή 13 : } U_3 - U_1 = n \cdot c_V \cdot (T_3 - T_1)$$

Μεταβολή 32 :  $(\Delta U)_{32} = U_3 - U_2 = 0$  διότι για τα ιδανικά αέρια η εσωτερική ενέργεια είναι συνάρτηση μόνο της θερμοκρασίας

Επομένως από τις δύο προηγούμενες σχέσεις και επειδή προφανώς  $T_3 = T_2$  επειδή η 32 είναι ισόθερμη, προκύπτει ότι :

$$(\Delta U)_{12} = (U_2 - U_1) = n \cdot c_V \cdot (T_2 - T_1)$$

η οποία ισχύει για κάθε μεταβολή μεταξύ 1 και 2.

## ΙΔΑΝΙΚΑ ΑΕΡΙΑ

Τα πραγματικά αέρια δεν ικανοποιούν με ακρίβεια τη σχέση πίεση – όγκος, πάντως οι πιέσεις και οι όγκοι για το μεγαλύτερο μέρος των αερίων την ακολουθούν με εγγύτητα, ειδικά όταν οι πιέσεις είναι χαμηλές και οι θερμοκρασίες υψηλές.

Σε υψηλή πίεση και χαμηλή θερμοκρασία (συνθήκες που ευνοούν τη μετατροπή του αερίου σε υγρό) η συμπεριφορά των αερίων απομακρύνεται πολύ από αυτό που προβλέπεται στο νόμο Boyle. Το υποθετικό αέριο που θα μπορούσε να ικανοποιήσει με ακρίβεια αυτό το νόμο, ονομάζεται ΙΔΑΝΙΚΟ ή ΤΕΛΕΙΟ αέριο.

Στις τεχνικές εφαρμογές, πολλές αέριες ουσίες, όπως ο αέρας, το άζωτο, το οξυγόνο, το υδρογόνο, το ήλιο, το αργόν, το νέον, το κρυπτόν, και μερικά άλλα αέρια με μεγαλύτερο βάρος όπως το διοξείδιο του άνθρακα, μπορούν να αντιμετωπιστούν σαν ιδανικά αέρια χωρίς σημαντικό λάθος (συνήθως μικρότερο του 1%), σε αντίθεση με αέριες ουσίες με μεγάλη πυκνότητα όπως ο ατμός νερού στις εγκαταστάσεις ατμού καθώς και ο ατμός των ψυκτικών υγρών στις ψυκτικές εγκαταστάσεις που είναι απαραίτητη η χρήση πινάκων για τις ιδιότητές τους.

Έχει πειραματικά αποδειχθεί ότι η συμπεριφορά των πραγματικών αερίων πλησιάζει στο ιδανικό αέριο όταν η πυκνότητα είναι χαμηλή, δηλαδή στην περίπτωση χαμηλών πιέσεων και υψηλής θερμοκρασίας.

Το ιδανικό (τέλειο) αέριο είναι ένα εργαζόμενο μέσο το οποίο έχει ορισμένα χαρακτηριστικά (ιδιότητες) τα οποία παριστάνονται με απλές αλγεβρικές εξισώσεις, οι οποίες αποτελούν τους Νόμους των Ιδανικών Αερίων.

Τα μόρια των ιδανικών αερίων συμπεριφέρονται σαν ελαστικές σφαίρες με αμελητέες διαστάσεις, δυνάμεις δε εξασκούνται μεταξύ των μορίων μόνο κατά τη στιγμή που συγκρούονται.

Ο Robert Boyle ανέπτυξε ένα από τα πρώτα ποσοτικά πειράματα σχετικά με τη συμπεριφορά των αερίων.

Διαπίστωσε ότι, εάν η θερμοκρασία μιας ορισμένης ποσότητας μάζας αερίου διατηρείται σταθερή ενώ ο όγκος του μεταβάλλεται μέσα σε ευρεία πλαίσια, τότε και η πίεση που το αέριο ασκεί μεταβάλλεται αλλά με τρόπο που το γινόμενο του όγκου επί την πίεση να παραμένει περίπου σταθερό.

Δηλαδή :  $p \times V = \text{σταθερό}$  (με σταθερή θερμοκρασία για συγκεκριμένη μάζα αερίου)

Η σχέση αυτή αποτελεί το **Νόμο του Boyle**, όπου  $p =$  είναι η απόλυτη πίεση.

Για δυο διαφορετικές καταστάσεις 1 και 2 του αερίου στην ίδια θερμοκρασία, είναι :

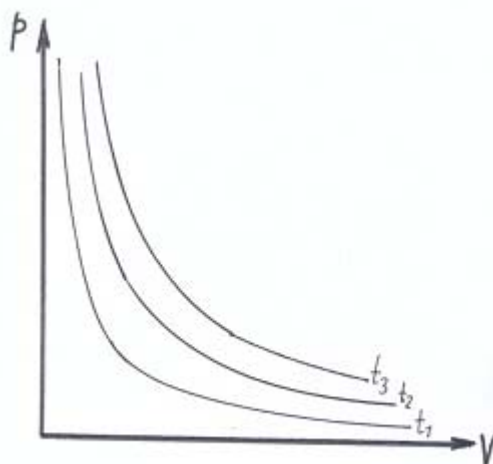
$$p_1 \times V_1 = p_2 \times V_2$$

Το γινόμενο  $p \times V$ , περίπου σταθερό σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, μεταβάλλεται πολύ με την πίεση.

Οπότε μπορεί να θεωρηθεί ένα υποθετικό σύστημα με την ονομασία **ιδανικό αέριο** που να υπακούει αυστηρά στο Νόμο του Boyle σε όλες τις πιέσεις.

*Τα πραγματικά αέρια σε χαμηλή πίεση συμπεριφέρονται με ικανοποιητική προσέγγιση σαν ιδανικά αέρια.*

Η σχέση μεταξύ πίεσης και θερμοκρασίας ενός ιδανικού αερίου σε σταθερή θερμοκρασία παρουσιάζεται στο διάγραμμα του επόμενου σχήματος



**ΣΧΗΜΑ 32**

Κάθε καμπύλη αντιστοιχεί σε μια διαφορετική θερμοκρασία.

Το γινόμενο  $p \times V = \text{σταθερό}$  σε κάθε θερμοκρασία και η σταθερά αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Σημειώνεται ότι μιλώντας για την πίεση ή τη θερμοκρασία ενός αερίου (ή οποιουδήποτε άλλου σώματος) είναι απαραίτητο όλα τα σημεία του να βρίσκονται **στην ίδια** πίεση ή θερμοκρασία.

Ένα **αέριο** είναι **σε ισορροπία**, όταν κάθε σημείο του έχει την ίδια πίεση και την ίδια θερμοκρασία.

Για παράδειγμα, εάν μέσα σε ένα δοχείο περιέχεται αέριο και υπάρχει ένα τοίχωμα επί του οποίου κατευθύνεται μια φλόγα, το αέριο δεν βρίσκεται σε ισορροπία και δεν έχει νόημα να γίνεται αναφορά στη θερμοκρασία του αερίου, παρά μόνον όταν μετά από αρκετό χρονικό διάστημα κάθε σημείο του να έχει την ίδια θερμοκρασία, η οποία τότε θα είναι η θερμοκρασία του αερίου.

Κάθε μεταβολή με σταθερή θερμοκρασία ονομάζεται ισόθερμη και οι καμπύλες του παραπάνω σχήματος παριστάνουν ισόθερμες μεταβολές.

Είναι προφανές ότι το αέριο εκτελεί έργο κατά μια ισόθερμη εκτόνωση, ενώ κατά μια συμπίεση εκτελείται έργο στο αέριο.

Μπορεί να υπολογισθεί το έργο από τη σχέση :

$$L = \int_1^2 p dV$$

και με χρήση του Νόμου του Boyle στη μορφή

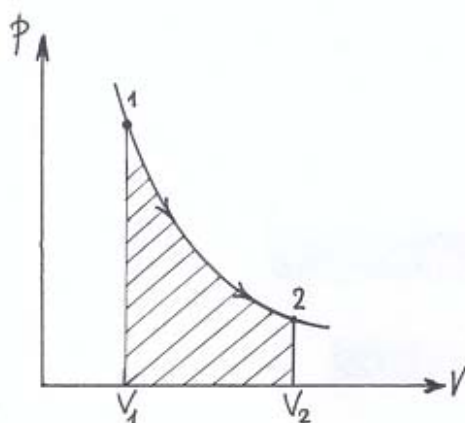
$$p \times V = p_1 \times V_1 = p_2 \times V_2 = C \quad \text{και επειδή} \quad p = \frac{C}{V} \quad \text{προκύπτει:} \quad L = \int_1^2 C \frac{dV}{V} = C \times \ln \frac{V_2}{V_1}$$

και επειδή η σταθερά  $C$  είναι ίση με το γινόμενο ( $pV$ ) σταθερό σε όλα τα στάδια της μεταβολής, μπορεί να γραφεί :

$$L = p_1 \times V_1 \times \ln \frac{V_2}{V_1} = p_2 \times V_2 \times \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{και επειδή} \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2} \quad \text{προκύπτει :}$$

$$L = p_1 \times V_1 \times \ln \frac{p_1}{p_2} = p_2 \times V_2 \times \ln \frac{p_1}{p_2}$$

Γραφικά το έργο παριστάνεται από το διαγραμμισμένο εμβαδόν κάτω από την καμπύλη της ισόθερμης, όπως παρουσιάζεται στο επόμενο σχήμα :



**ΣΧΗΜΑ 33**

Εάν η μεταβολή είναι εκτόνωση, όπως φαίνεται στο διάγραμμα, είναι  $\frac{V_2}{V_1} > 1$ , ο λογάριθμος είναι θετικός, οπότε το έργο  $L$  είναι θετικό.

Εάν η μεταβολή είναι συμπίεση τότε ο λόγος των όγκων είναι αρνητικός άρα αρνητικός και ο λογάριθμος, οπότε το έργο είναι αρνητικό.

Η πρώτη ακριβής διατύπωση του νόμου που συνδέει τις μεταβολές του όγκου ενός αερίου με τις μεταβολές της θερμοκρασίας του, δημοσιεύθηκε από τον Joseph Louis Gay - Lussac το 1822.. Μελέτες στο θέμα αυτό είχαν γίνει από πολλούς ερευνητές μεταξύ των οποίων ο Jacques A.C. Charles, το όνομα του οποίου συχνά συνοδεύει το όνομα του Gay - Lussac όταν γίνεται αναφορά στο νόμο αυτό.

Ο Gay - Lussac μέτρησε το συντελεστή κυβικής διαστολής για διαφορετικά αέρια, και πρώτος όρισε ότι όταν πραγματοποιούνται τέτοιες μετρήσεις στα αέρια, η πίεση πρέπει να διατηρείται σταθερή, διαφορετικά οι μεταβολές του όγκου που οφείλονται στις μεταβολές της πίεσης δεν επιτρέπουν να φαίνονται οι μεταβολές που οφείλονται στη θερμοκρασία.

Η ποσότητα που μετρήθηκε ονομάζεται **συντελεστής κυβικής διαστολής με σταθερή πίεση.**

Τα πειραματικά αποτελέσματα μπορούν να εκφραστούν με την παρακάτω εξίσωση :

$$V = V_0 \times [1 + \beta \times (t - t_0)] ,$$

όπου  $V_0$  είναι ο όγκος σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία αναφοράς  $t_0$ , και  $V$  είναι ο όγκος στη θερμοκρασία  $t$ .

Ο συντελεστής  $\beta$  είναι ο *συντελεστής κυβικής διαστολής με σταθερή πίεση*. Η τιμή του εξαρτάται από την κλίμακα που χρησιμοποιείται για τις θερμοκρασίες και από τη θερμοκρασία αναφοράς.

Συνήθως λαμβάνεται σαν θερμοκρασία αναφοράς  $0^\circ \text{C}$ , οπότε η προηγούμενη σχέση γράφεται :

$$V = V_0 + (1 + \beta_0 \times t) \quad (22.4)$$

Η **πρώτη σημαντική παρατήρηση** είναι ότι ο όγκος είναι μια γραμμική συνάρτηση της θερμοκρασίας.

Η **δεύτερη σημαντική παρατήρηση** είναι ότι ο συντελεστής διαστολής  $\beta_0$  έχει με πολύ καλή προσέγγιση δια τιμή για όλα τα αέρια. (ενώ αντιθέτως ο συντελεστής αυτός στα υγρά παρουσιάζει σημαντικές διαφορές, όπως άλλωστε και στα στερεά).

Πραγματοποιώντας διάφορες μετρήσεις σε διαφορετικές πιέσεις για το  $\beta_0$ , διαπιστώνεται ότι οι τιμές του  $\beta_0$  για διαφορετικά αέρια συμφωνούν περισσότερο μεταξύ τους όσο πιο χαμηλή είναι η επικρατούσα, στις μετρήσεις, πίεση. Μια σειρά τέτοιων μετρήσεων σε πίεση μηδέν δίνει την ακόλουθη τιμή κοινή για όλα τα αέρια :

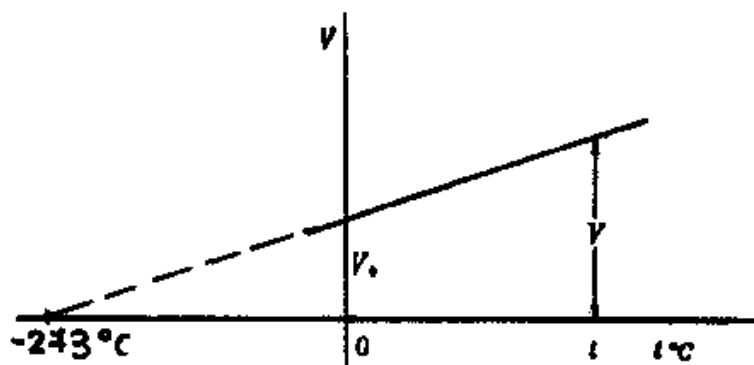
$$\beta_0 = 0,003660 \text{ ανά βαθμό Κελσίου } (\text{grad}^{-1})$$

Οπότε συμπληρώνεται ο ορισμός του ιδανικού αερίου ορίζοντας ότι αυτό, εκτός της συμμόρφωσης στο Νόμο Boyle σε όλες τις πιέσεις, ακολουθεί το Νόμο Gay – Lussac με  $\beta_0 = 0,003660$  ανά βαθμό Κελσίου.

Ο αριθμός 0,003660 προσεγγίζει πολύ τον όρο  $1 / 273$  και σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, μπορεί να ειπωθεί :

*Ο όγκος μιας δεδομένης μάζας οποιουδήποτε αερίου που διατηρείται σε σταθερή πίεση, αυξάνεται κατά  $1 / 273$  σε  $0^\circ \text{C}$ , για αύξηση της θερμοκρασίας του κατά  $1^\circ \text{C}$ .*

Η γραμμική εξάρτηση του όγκου από τη θερμοκρασία παριστάνεται στο σχήμα



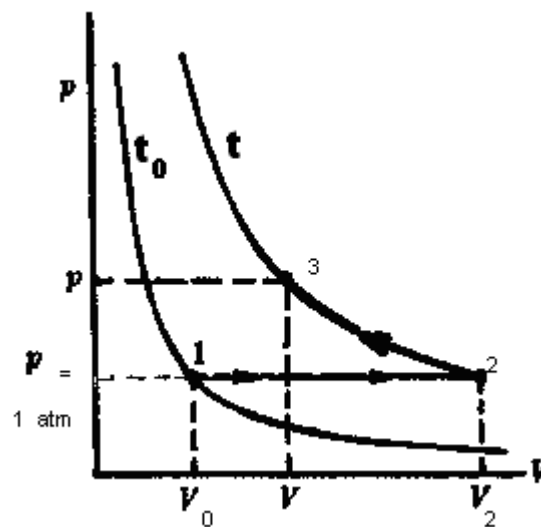
ΣΧΗΜΑ 34

Η προέκταση της ευθείας της σχέσης 22-4 τέμνει τον άξονα της θερμοκρασίας στο σημείο  $-273^{\circ}\text{C}$ , που ονομάζεται **απόλυτο μηδέν** (θεωρητικά αυτή η θερμοκρασία είναι  $-273,16^{\circ}\text{C}$ ).

Τα ιδανικά αέρια ακολουθούν πιστά τους νόμους του Boyle και του Gay - Lussac για οποιαδήποτε τιμή της θερμοκρασίας.

Συνδυάζοντας τις δύο αυτές σχέσεις, προκύπτει μια ενιαία εξίσωση που συνδέει πίεση, όγκο και θερμοκρασία ενός ιδανικού αερίου.

Στο διάγραμμα που ακολουθεί, το αέριο εκτονώνεται από την αρχική του κατάσταση ( $p_0 = 1\text{ atm}$ ,  $t_0 = 0^{\circ}\text{C}$ ,  $V_0 =$  αρχικός όγκος) στο σημείο -3- στην ίδια με το -1- πίεση αλλά διαφορετική θερμοκρασία και στη συνέχεια συμπιέζεται ισόθερμα μέχρι το σημείο -2-.



ΣΧΗΜΑ 35

Επειδή τα σημεία 1 και 2 βρίσκονται στην ίδια πίεση, από το Νόμο του Gay – Lussac προκύπτει :

$$V_2 = V_0 + (1 + \beta_0 \times t)$$

Επειδή τα σημεία 3 και 2 είναι στην ίδια θερμοκρασία, από το Νόμο του Boyle προκύπτει :

$$p \times V = p_0 \times V_2$$

Και αντικαθιστώντας την τιμή του  $V_2$  προκύπτει ότι :

$$p \times V = p_0 \times V_0 \times (1 + \beta_0 \times t) \quad \text{που μπορεί να γραφεί : } p \times V = p_0 \times V_0 \times \beta_0 \times \left( t + \frac{1}{\beta_0} \right)$$

Ο όρος  $(p_0 \times V_0 \times \beta)$  μπορεί να υπολογισθεί ως εξής :

$$\text{Η πίεση } p_0 = 1\text{ atm} = 1.013 \times 10^6 \left( \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2} \right), \quad \text{η θερμοκρασία } t = 0^{\circ}\text{C}$$

Ο όγκος  $V_0$  είναι ο όγκος που καταλαμβάνει το αέριο στη συγκεκριμένη πίεση και θερμοκρασία (= κανονικές συνθήκες) και ένα γραμμο – μόριο οποιουδήποτε αερίου καταλαμβάνει όγκο 22,415 λίτρα ή  $22.415\text{ cm}^3$  (λαμβάνεται 22,4 ή 22.400).

Οπότε εάν η μονάδα αερίου περιέχει  $n$  μόρια, ο όγκος θα είναι :

$$V_0 = n \times 22,4 \text{ (lt)} = n \times 22.400 \text{ (cm}^3\text{)} \text{ και :}$$

$$p_0 \times V_0 \times \beta_0 = 1,013 \times 10^6 \times n \times 22.400 \times 0,00366 = n \times 8,314 \times 10^7 \left( \frac{\text{dyn} \times \text{cm}}{\text{grad}} \right) =$$

$$n \times 8,314 \left( \frac{\text{Joule}}{\text{grad}} \right) = R = \text{ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΣΤΑΘΕΡΑ ΤΩΝ ΑΕΡΙΩΝ}$$

Θεωρώντας τώρα τον όρο  $\left( t + \frac{1}{\beta_0} \right)$ , επειδή  $\beta_0$  έχει μονάδες  $\text{grad}^{-1}$ , τότε  $\frac{1}{\beta_0}$  έχει μονάδες grad και

αντιπροσωπεύει μια θερμοκρασία. Προσθέτοντας αυτή τη θερμοκρασία στη θερμοκρασία Κελσίου, σημαίνει ότι οι θερμοκρασίες εκφράζονται σε μια νέα κλίμακα της οποίας το 0 (μηδέν) αντιστοιχεί στο  $-\frac{1}{\beta_0} (^{\circ}\text{C})$ , στην οποία το διάστημα των θερμοκρασιών είναι το ίδιο με την κλίμακα Κελσίου.

Οι θερμοκρασίες που μετρώνται στη νέα αυτή κλίμακα ονομάζονται **ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ ΚΕΛΒΙΝ** και παριστάνονται με το γράμμα **K** :

$$T = t + \frac{1}{\beta_0} = t + \frac{1}{0,00366} = t + 273,2, \text{ οπότε η εξίσωση 22-7 γράφεται :}$$

$$\boxed{p \times V = n \times R \times T} \text{ και είναι γνωστή σαν}$$

### ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΗ ΕΞΙΣΩΣΗ ΤΩΝ ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΑΕΡΙΩΝ

#### Παρατήρηση

Από την καταστατική εξίσωση των ιδανικών (τέλειων) αερίων, προκύπτει ότι ο όγκος ενός Ι.Α. σε σταθερή πίεση μηδενίζεται στη θερμοκρασία  $0^{\circ}\text{K}$ , ή ότι η πίεση ενός Ι.Α. σε σταθερό όγκο μηδενίζεται σε εκείνη τη θερμοκρασία, αλλά αυτές οι εκτιμήσεις από μόνες τους δεν οδηγούν στο συμπέρασμα ότι δεν επιτυγχάνονται θερμοκρασίες ακόμα χαμηλότερες.

Το πραγματικό νόημα του απολύτου μηδενός σαν χαμηλό όριο των θερμοκρασιών γίνεται κατανοητό μόνο με βάση το 2<sup>ο</sup> θερμοδυναμικό αξίωμα, όπου δίδεται ένας διαφορετικός ορισμός της κλίμακας των θερμοκρασιών ΚΕΛΒΙΝ (δες σελ. 45).

Η καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων προκύπτει και από τη σχέση που συνδέει την πίεση, τον ειδικό όγκο και τη θερμοκρασία ενός αερίου μοναδιαίας ποσότητας (1 kp, 1 kg, 1 kmole), που είναι :

$$p \times \mathfrak{M} = R \times T, \text{ όπου :}$$

$$\mathfrak{M} = \text{μοριακός όγκος} \left( \frac{\text{m}^3}{\text{kmole}} \right)$$

R = παγκόσμια σταθερά, η οποία ανεξάρτητη από τη σύνθεση του αερίου και τη μάζα του, αλλά η τιμή της εξαρτάται από το σύστημα μονάδων, ήτοι :

$$\underline{\text{Τεχνικό σύστημα}} : 848 \left( \frac{\text{rpm}}{\text{kmole}^{\circ}\text{K}} \right),$$

που σε μονάδες θερμότητας είναι :

$$848 \times A = 848 \left( \frac{\text{rpm}}{\text{kmole}^{\circ}\text{K}} \right) \times \frac{1}{427} \left( \frac{\text{kcal}}{\text{rpm}} \right) = 1,986 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmole}^{\circ}\text{K}} \right)$$

$$\underline{\text{Διεθνές σύστημα}} : 8,314 \left( \frac{\text{KJoule}}{\text{kmole}^{\circ}\text{K}} \right) = \left( 1,986 \frac{\text{kcal}}{\text{kmole}^{\circ}\text{K}} \times 4,1868 \frac{\text{KJoule}}{\text{kcal}} \right)$$

Διαιρώντας με το μοριακό βάρος ενός συγκεκριμένου αερίου που εξετάζεται :

$$p \times \frac{\mathfrak{M}}{MB} = \frac{R}{MB} \times T \quad \rightarrow \quad \boxed{p \times v = R_1 \times T} \quad \text{καταστατική εξίσωση ιδανικού αερίου}$$

για μονάδα του συστήματος

$$\text{εάν} : \quad v = \frac{V}{M} \left( \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \right) \quad \rightarrow \quad p \times V = M \times R_1 \times T$$

$$\text{εάν} : \quad v = \frac{V}{B} \left( \frac{\text{m}^3}{\text{kp}} \right) \quad \rightarrow \quad p \times V = B \times R_1 \times T$$

### **Ιδανικό αέριο**

**Πρόκειται για ένα εξιδανικευμένο μοντέλο που ισχύει για πολύ χαμηλές πιέσεις και υψηλές θερμοκρασίες, οπότε τα μόρια του αερίου είναι πολύ απομακρυσμένα μεταξύ τους και κινούνται πολύ γρήγορα. Τιμές δηλαδή της θερμοκρασίας και πίεσης σε σχέση με τις αντίστοιχες κρίσιμες τιμές.**

**Για παράδειγμα, αέρας σε πίεση 200 kPa (2 bar) και θερμοκρασία 300 K μπορεί να θεωρηθεί ως ιδανικό αέριο, δεδομένου ότι οι αντίστοιχες κρίσιμες τιμές το αζώτου που είναι το βασικό συστατικό του αέρα είναι :  $T_{\text{κρ}\sigma.} = -147(^{\circ}\text{C})$ ,  $p_{\text{κρ}\sigma.} = 3390 \text{ kPa} (= 33,90 \text{ bar})$**

**Είναι αρκετά ικανοποιητικό, (με απόκλιση λίγων εκατοστιαίων μονάδων) σε μέτριες τιμές της πίεσης (μερικές ατμόσφαιρες) και σε θερμοκρασίες αρκετά υψηλότερες από αυτές της υγροποίησης του αερίου.**

**Ως κρίσιμο σημείο** ορίζεται εκείνο το σημείο όπου οι ιδιότητες του κορεσμένου υγρού και του κορεσμένου ατμού είναι οι ίδιες. Όταν οι πιέσεις έχουν μεγαλύτερες τιμές από τις κρίσιμες, δεν υπάρχει ευδιάκριτη διαδικασία αλλαγής φάσης και στι ζιέσεις αυτές ο ειδικός όγκος της ουσίας αυξάνεται συνεχώς και σε κάθε χρονική στιγμή υπάρχει μόνο μια φάση η τελική κατάσταση της οποίας είναι ο ατμός χωρίς ωστόσο να είναι σαφές πότε έγινε αυτή η αλλαγή. Πάνω από την κρίσιμη κατάσταση δεν υπάρχει γραμμή η οποία διαχωρίζει το συμπιεσμένο υγρό από τον υπέρθερμο ατμό.

## **Καταστατική Εξίσωση Van der Waals**

Η εξίσωση  $pV = nRT$  είναι ακριβής μόνο για τα ιδανικά (ή τέλεια) αέρια που (εάν υπήρχαν) θα έπρεπε να ικανοποιούν τις συνθήκες της θεωρίας και των σχετικών νόμων. Ειδικότερα, θα έπρεπε να διαθέτουν μόρια τα οποία ευρίσκονται πάντοτε σε διαρκή ακανόνιστη κίνηση, απείρως μικρά σε σχέση με την ελεύθερη κίνησή τους (δηλαδή πολύ μεγάλη απόσταση μεταξύ των μορίων σε σχέση με τη διάμετρο των μορίων) και αμοιβαίες δυνάμεις έλξεως μηδενικές δηλαδή μηδενική συνοχή.

Σε ένα πραγματικό αέριο αυτές οι συνθήκες δεν ικανοποιούνται και είναι προφανές ότι όλος ο όγκος που καταλαμβάνεται από το αέριο δεν είναι διαθέσιμος για τις μοριακές κινήσεις. Ο όγκος που καταλαμβάνουν τα μόρια, παρ' ότι είναι πολύ μικρός, είναι πάντοτε αξιοσημείωτος.

Υπό ορισμένες συνθήκες (υψηλές τιμές της πυκνότητας) δεν μπορεί να αγνοηθεί το γεγονός ότι τα μόρια καταλαμβάνουν ένα μέρος του όγκου που διατίθεται για το αέριο, καθώς επίσης ότι η εμβέλεια των μοριακών δυνάμεων είναι μεγαλύτερη από το μέγεθος του μορίου.

Από τα  $22.400 \text{ cm}^3$  που καταλαμβάνει το γραμμομόριο (= ποσότητα του στοιχείου σε γραμμάρια και είναι ίση με τον αριθμό που δίδει τη μοριακή μάζα, δηλαδή το μοριακό βάρος) ενός οποιουδήποτε αερίου στις κανονικές συνθήκες, μόνο τα 7 αντιστοιχούν στον όγκο των μορίων. Επομένως, εάν χρειάζεται να υπολογισθεί η μείωση του όγκου εξ αιτίας της αύξησης της πίεσης επί του αερίου, πρέπει να αφαιρεθεί από τον όγκο που καταλαμβάνει το αέριο, ο αντίστοιχος όγκος των μορίων του.

Οι ελκτικές δυνάμεις των μορίων εξασκούνται με τρόπο ώστε να αντιστέκονται στην εκτόνωση του αερίου και επομένως η δράση τους προστίθεται στην πίεση που ασκείται στο αέριο. Για την απομάκρυνση των μορίων απαιτείται και κάποιο εσωτερικό έργο κατά των δυνάμεων συνοχής.

Η έλξη που ένα μόριο υφίσταται από τα υπόλοιπα μόρια που το περιβάλλουν εξαρτάται από τον αριθμό και από την απόσταση των μορίων.

Συγκεκριμένα, η έλξη αυτή αυξάνεται με τον αριθμό των μορίων και με τη μείωση της μεταξύ τους απόστασης. Αυτή λοιπόν η δύναμη έλξης εξαρτάται από την πυκνότητα του αερίου για τους δύο προαναφερόμενους λόγους, οπότε μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι ευθέως ανάλογη με το τετράγωνο της πυκνότητας.

Συνεπάγεται ότι η έλξη μεταξύ των μορίων μπορεί να θεωρηθεί αντιστρόφως ανάλογη με το τετράγωνο του όγκου που καταλαμβάνει το αέριο.

Έγιναν πολλές προσπάθειες ώστε να ευρεθεί μια εξίσωση που να εκφράζει τη συμπεριφορά ενός πραγματικού αερίου και να είναι ανάλογο της καταστατικής εξίσωσης των Ι.Α.

Αναφέρεται εδώ η εξίσωση που προτάθηκε το 1873 από τον J.D. Van der Waals.

Ο συλλογισμός του Van der Waals βασίστηκε στο γεγονός ότι επειδή τα μόρια του αερίου καταλαμβάνουν μικρό αλλά περιορισμένο όγκο, ο όγκος που αυτά τα μόρια έχουν στη διάθεσή τους για να κινούνται είναι μικρότερος από τον πραγματικό όγκο του δοχείου που τα περιέχει, οπότε έπρεπε να αφαιρεθεί ένας όρος από τον όγκο  $V_r$  του μορίου (εάν τα μόρια παρομοιαστούν με μικρές σφαίρες διαμέτρου  $d$ , τότε αυτή η διάμετρος θα αντιστοιχεί στην απόσταση μεταξύ των κέντρων των μορίων όπου εμφανίζονται ισχυρές κρουστικές δυνάμεις. Κατά την κίνηση ενός μορίου το κέντρο του δεν μπορεί να πλησιάσει λιγότερο από  $d/2$  από ένα τοίχωμα ή λιγότερο από  $d$  από το κέντρο ενός άλλου μορίου. Επομένως ο πραγματικός όγκος που διατίθεται σε ένα μόριο είναι μικρότερος από τον όγκο που δοχείου μέσα στο οποίο ευρίσκεται και το πόσο μικρότερος είναι εξαρτάται από τον αριθμό των μορίων).

Οπότε είναι :  $V_r = V_i + n \cdot b$  (1), όπου :

- $b$  = διορθωτική σταθερά η οποία αντιστοιχεί σε (όγκο/*mole*)
- $n$  = αριθμός των moles του αερίου
- $n \cdot b$  = ολικός όγκος των μορίων

Ο πραγματικός όγκος στη διάθεση των μορίων είναι :  $V_i = V_r - n \cdot b$

Στον παρακάτω πίνακα ο συντελεστής  $b$  είναι μεγαλύτερος για αέρια που έχουν μόρια με μεγαλύτερο όγκο :

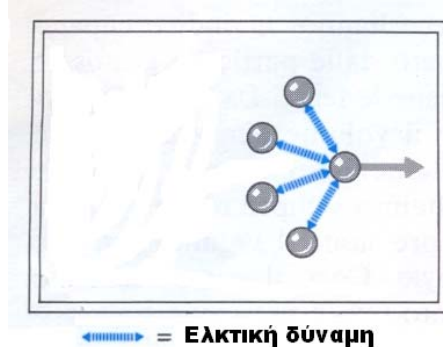
Ουσία	$a$ (L <sup>2</sup> atm/mol <sup>2</sup> )	$b$ (L/mol)
<b>Ευγενή αέρια</b>		
Ήλιο, He	0,03412	0,02370
Νέον, Ne	0,2107	0,01709
Αργόν, Ar	1,345	0,03219
Κρυπτόν, Kr	2,318	0,03978
Ξένο, Xe	4,194	0,05105
<b>Άλλα αέρια</b>		
Υδρογόνο H <sub>2</sub>	0,02444	0,02661
Οξυγόνο O <sub>2</sub>	1,360	0,03183
Αζώτο N <sub>2</sub>	1,390	0,03913
Μεθάνιο CH <sub>4</sub>	2,253	0,04278
Διοξείδιο του άνθρακα CO <sub>2</sub>	3,592	0,04267
Αμμωνία NH <sub>3</sub>	4,170	0,03707
Νερό H <sub>2</sub> O	5,464	0,03049
Αιθυλική αλκοόλη C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	12,02	0,08407

(Πηγή : FONDAMENTI DI CHIMICA, JAMES E. BRANDY – JHON R. HOLUM / ZANICHELLI)

Για να τροποποιηθεί ο νόμος των ιδανικών αερίων εξ αιτίας των μικρών ελκτικών δυνάμεων μεταξύ των μορίων, ο Van der Waals θεώρησε ότι αυτές οι ελκτικές δυνάμεις επιβραδύνουν την κίνηση των μορίων και επομένως ελαττώνεται η δύναμη πρόσκρουσης αυτών στα τοιχώματα του δοχείου μειώνοντας την πίεση.

Επομένως, ο όρος της πίεσης πρέπει να αυξηθεί σε σχέση με την πίεση που μετρείται εξ αιτίας της ενδομοριακής δύναμης έλξης.

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται η δράση αυτή : η παρουσία μιας μικρής έλξης μεταξύ των μορίων έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της πίεσης.



←====→ = Ελκτική δύναμη

ΣΧΗΜΑ 36

Το αποτέλεσμα αυτό είναι ανάλογο με τη συγκέντρωση των μορίων ( $\frac{n}{V}$ ) με δύο τρόπους :

- 1.** μια αύξηση της συγκέντρωσης των μορίων επιβραδύνει την κίνηση και η επιβράδυνση αυτή πρέπει να είναι ανάλογη με τη συγκέντρωση. Οπότε αυξάνοντας τη συγκέντρωση οι κρούσεις γίνονται με μικρότερη δύναμη (**αποτέλεσμα μειωμένης δύναμης**).
- 2.** η συχνότητα (υπό την έννοια  $\left(\frac{\text{κρούσεις}}{\text{sec}}\right)$ ) εξέλιξης αυτού του φαινομένου αυξάνεται όσο αυξάνεται η συγκεντρωση των μορίων (**αποτέλεσμα συχνότητας**).

Οι δύο προηγούμενες δράσεις μπορούν να εκφραστούν ως εξής :

$$\text{Η πρώτη} : \approx \frac{n}{V}$$

$$\text{Η δεύτερη} : \approx \frac{n}{V}$$

Οπότε το συνολικό αποτέλεσμα  $\mathbf{\Lambda}$  (συνισταμένη δύναμη σε κάθε μόριο) στη μείωση της πίεσης είναι ανάλογο με το γινόμενο των δύο μεμονωμένων δράσεων :

$$\lambda \propto \left(\frac{n}{V}\right)^2,$$

και χρησιμοποιώντας μια σταθερά αναλογίας  $\alpha$ , η προηγούμενη σχέση μετατρέπεται στην εξίσωση :

$$\mathbf{\underline{\underline{\text{ΔΙΟΡΘΩΤΙΚΟΣ ΟΡΟΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΙΕΣΗ}}}$$
 (ή ενδοπίεση) =  $\frac{n^2}{V^2} \cdot a$

Ο διορθωτικός όρος της πίεσης πρέπει να αυξάνεται με τη μείωση του όγκου, όταν τα μόρια πλησιάζουν το ένα το άλλο, οπότε πρέπει να είναι αντιστρόφως ανάλογος με το τετράγωνο του όγκου.

Η πίεση του ιδανικού αερίου είναι το άθροισμα της πίεσης του πραγματικού αερίου  $p_i$  και του διορθωτικού όρου για την πίεση :

$$p_i = p_v + \frac{n^2}{V^2} \cdot a \quad (2)$$

Η τιμή της σταθεράς  $\alpha$  εξαρτάται από τις ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων (αμοιβαία δύναμη έλξης των μορίων) οι οποίες συνεισφέρουν μια πρόσθετη ενεργό πίεση σαν αποτέλεσμα του συνωστισμού των μορίων καθώς αυτά ωθούνται από τα τοιχώματα του δοχείου, και η τιμή αυτή (όπως φαίνεται στις τιμές του προηγούμενου πίνακα) είναι πολύ μικρή για το ήλιο ενώ είναι πολύ μεγάλη για την αιθιλική αλκοόλη.

Οι εξισώσεις (1) και (2) εκφράζουν τις διορθωμένες σχέσεις για την πίεση και του όγκου που ένα πραγματικό αέριο θα είχε εάν ήταν ιδανικό.  
εξαρτάται από

Η εξίσωση των ιδανικών αερίων  $p \times V = n \times R_1 \times T$ , χρησιμοποιώντας αυτούς τους δύο διορθωτικούς όρους μπορεί να γραφεί :

$$\left( p + \frac{n^2}{V^2} \cdot a \right) \cdot (V - nb) = n \cdot R_1 \cdot T \quad \textbf{ΕΞΙΣΩΣΗ Van der Waals ΓΙΑ ΕΝΑ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΟ ΑΕΡΙΟ}$$

Η εξίσωση Van der Waals στο όριο, είναι η καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων,  $pV = nRT$ .

Όταν  $\frac{n}{V}$  είναι πολύ μικρό, τα μόρια είναι τόσο πολύ απομακρυσμένα, ώστε θεωρούνται αμελητέες αυτές οι διορθώσεις.

Οι σταθερές "a" και "b" (σταθερές Van der Waals) μπορούν να υπολογιστούν για ένα συγκεκριμένο αέριο με μια σειρά μετρήσεων των  $p, V, T$  σε διάφορες συνθήκες. Στη συνέχεια πραγματοποιούνται υπολογισμοί ώστε να επαληθευτεί ποιες από τις τιμές αυτές των σταθερών που υπολογίζονται από την εξίσωση του Van der Waals πλησιάζουν τις τιμές των προηγούμενων μετρήσεων.

Η χρησιμότητα των σταθερών του Van der Waals είναι ότι παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τις διαστάσεις των μορίων και στις έλξεις μεταξύ αυτών.

## ΕΙΔΙΚΗ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ

Είναι γνωστό από τη θερμιδομετρία, ότι για να ανέλθει η θερμοκρασία ενός συστήματος από  $t_1$  σε  $t_2$ , απαιτείται ποσό θερμότητας :

$$Q = m \times c \times (t_2 - t_1)$$

Για τα αέρια, αυτή η σχέση είναι η ίδια, με τη διαφορά ότι ανάλογα με τη φύση της διεργασίας πρόσδοσης του ποσού θερμότητας, το έχει άλλη τιμή :

$$\text{Υπό σταθερό όγκο : } (Q_{1,2})_p = m \times c_p \times (t_2 - t_1)$$

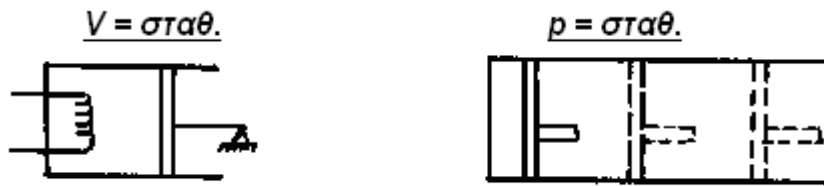
$$\text{Υπό σταθερή πίεση : } (Q_{1,2})_V = m \times c_v \times (t_2 - t_1)$$

Στην πρώτη περίπτωση η θερμότητα υπό σταθερό όγκο ανευρίσκεται ολόκληρη στην αύξηση της εσωτερικής ενέργειας του kg του αερίου (συστήματος) όπου αυξάνεται η θερμοκρασία του κατά  $1^\circ C$  χωρίς να πραγματοποιείται εξωτερικό έργο.

Στη δεύτερη περίπτωση, η θερμότητα υπό σταθερή πίεση που προσδίδεται στο kg του αερίου (συστήματος) ανευρίσκεται μερικώς σε μορφή εσωτερικής ενέργειας για την αύξηση της θερμοκρασίας κατά  $1^\circ C$ , ενώ το υπόλοιπο ποσό θερμότητας μετατρέπεται σε εξωτερικό έργο που εκτελείται από το kg του αερίου (συστήματος) κατά τη διαστολή του.

Εξετάζοντας τις δυο περιπτώσεις πρόσδοσης θερμότητας, προκύπτει ότι είναι πάντα  $c_p > c_v$ .

Αυτό μπορεί να αποδειχτεί με αναφορά στο παρακάτω σχήμα και τούτο διότι, όπως αναλύεται στο παρακάτω σχήμα, το ποσό θερμότητας που απαιτείται να δοθεί στο σύστημα υπό σταθερή πίεση, είναι μεγαλύτερο από το ποσό θερμότητας που προσδίδεται υπό σταθερό όγκο.



ΣΧΗΜΑ 37

$Q_v$  = αυξάνεται μόνο η εσωτερική ενέργεια, άρα  $T_1 \rightarrow T_2$   $<$   $Q_p$  = αναλύεται στο ποσό θερμότητας το οποίο αυξάνει την εσωτερική ενέργεια οπότε  $T_1 \rightarrow T_2$ , αλλά και στο ποσό θερμότητας που μετατρέπεται σε μηχανικό έργο για τη μετακίνηση του εμβόλου.

Χρησιμοποιώντας το 1<sup>ο</sup> θερμοδυναμικό αξίωμα και τον ορισμό της ειδικής θερμότητας, είναι :

$$c_p = \frac{(dQ)_p}{dT} = \frac{dI}{dT} = \frac{I_2 - I_1}{T_2 - T_1} \quad (1)$$

$$c_v = \frac{(dQ)_v}{dT} = \frac{dU}{dT} = \frac{U_2 - U_1}{T_2 - T_1} \quad (2)$$

Επειδή  $I > U$ , είναι  $c_p > c_v$

**Από τη σχέση -1- παρατηρείται** ότι η θερμότητα που δίδεται ή αφαιρείται από το σύστημα (ιδανικό αέριο) στη μεταβολή υπό σταθερή πίεση, προκαλεί μεταβολή της ενθαλπίας που έχει σαν συνέπεια (δεδομένου ότι  $I = U + p \times v$ ) την μεταβολή και της εσωτερικής ενέργειας και του ειδικού όγκου του συστήματος.

**Από τη σχέση -2- παρατηρείται** ότι η θερμότητα που δίδεται ή αφαιρείται από το σύστημα (ιδανικό αέριο) υπό σταθερό όγκο, έχει σαν συνέπεια την αντίστοιχη αύξηση ή μείωση μόνο της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος.

Στα ιδανικά αέρια θα μπορούσε να υποθεθεί ότι οι ειδικές θερμότητες είναι ανεξάρτητες της πίεσης, του όγκου και της θερμοκρασίας, δηλαδή ότι είναι σταθερές σε οποιαδήποτε φυσική κατάσταση. Αυτή όμως η συνθήκη δεν είναι ούτε αναγκαία ούτε σωστή.

Ένα ιδανικό αέριο μπορεί να ακολουθεί τους νόμους Boyle και Joule και οι ειδικές θερμότητες να μεταβάλλονται με τη θερμοκρασία. Ένα αέριο μπορεί να θεωρηθεί ιδανικό όταν ακολουθεί την καταστατική εξίσωση  $p \times v = R \times T$  και το νόμο του Joule  $v = f(T)$ .

Στην κινητική θεωρία των αερίων αποδεικνύεται ότι οι ειδικές θερμότητες των **πολυατομικών ιδανικών αερίων** μεταβάλλονται με τη θερμοκρασία, αυξανόμενες όταν αυξάνεται η θερμοκρασία. Για τα αέρια αυτά και ο λόγος  $k = \frac{c_p}{c_v}$  δεν είναι σταθερός, αλλά μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Για τα **μονοατομικά ιδανικά αέρια**, αποδεικνύεται ότι οι ειδικές θερμότητες είναι ανεξάρτητες της πίεσης, του όγκου και της θερμοκρασίας και επομένως είναι σταθερός ο λόγος  $k = \frac{c_p}{c_v}$ . Αυτά τα

αποτελέσματα έχουν επικυρωθεί στην πράξη και επαληθεύεται ότι στα πραγματικά μονοατομικά αέρια (αργόν, ήλιο, κρυπτόν, υδράργυρος) η μεταβολή των ειδικών θερμοτήτων με την αύξηση της θερμοκρασίας είναι αμελητέα. Μόνο στις πολύ υψηλές θερμοκρασίες οι αποκλίσεις είναι αισθητές.

Σύμφωνα με τα θεωρητικά αποτελέσματα, οι τιμές του λόγου k είναι :

$$- k = \frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3} = 1,666 \text{ για μονοατομικά αέρια (αργό, ήλιο, κλπ χωρίς πρακτική σημασία)}$$

$$- k = \frac{c_p}{c_v} = \frac{7}{5} = 1,400 \text{ για δυατομικά αέρια (οξυγόνο, υδρογόνο, αέρας, άζωτο, μονοξείδιο του άνθρακα), σημαντικά για τις εφαρμογές.}$$

$$- k = \frac{c_p}{c_v} = \frac{4}{3} = 1,333 \text{ για τριατομικά αέρια (διοξείδιο του άνθρακα, αμμωνία, διοξείδιο του θείου, υδρόθειο).}$$

Αυτές οι τιμές λίγο διαφέρουν από τις τιμές που έχουν προσδιορισθεί πειραματικά στις κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

Για τα πολυατομικά αέρια (ακόμα και εάν θεωρηθούν ιδανικά) οι ειδικές θερμότητες αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας και στα τριατομικά η αύξηση είναι περισσότερο αξιοσημείωτη από την αντίστοιχη αύξηση στα διατομικά.

Συνεπώς, το ποσό θερμότητας που πρέπει να χορηγηθεί στο kg του αερίου για την αύξηση της θερμοκρασίας του κατά  $1^\circ$  θα είναι τόσο μεγαλύτερο όσο μεγαλύτερη είναι εκείνη τη στιγμή η θερμοκρασία του αερίου, δηλαδή κάθε επόμενη αύξηση κατά  $1^\circ$  θα έχει ανάγκη ποσό θερμότητας πάντα μεγαλύτερο.

Αυτό επειδή ένα μέρος της θερμότητας θα δαπανηθεί για την αύξηση της εσωτερικής ενέργειας των μορίων και αυτό το μέρος της θερμότητας θα είναι τόσο μεγαλύτερο όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία.

Στα **πραγματικά αέρια**, δεδομένης της παρουσίας μιας ενέργειας εσωτερικής των μορίων εξ αιτίας των δυνάμεων συνοχής, οι ειδικές θερμότητες εξαρτώνται και από την πίεση και από τη θερμοκρασία. Στην πράξη όμως, η εξάρτηση από την πίεση είναι πολύ μικρή και μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα. Οπότε λαμβάνεται υπ' όψιν μόνο η εξάρτηση από τη θερμοκρασία.

Στα μονοατομικά αέρια η αύξηση των ειδικών θερμοτήτων με τη θερμοκρασία είναι αμελητέα. Στα άλλα αέρια, διαπιστώνεται μια αύξηση που είναι σημαντική όσο πιο πολύπλοκο είναι το μόριο του αερίου.

Χρησιμοποιούνται επομένως εμπειρικές σχέσεις.

Σημειώνεται όμως ότι τα πειραματικά αποτελέσματα για τις ειδικές θερμότητες των αερίων, ειδικά στις υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις, δεν συμφωνούν με τις τιμές των εμπειρικών σχέσεων, διότι οι διάφορες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται παρουσιάζουν ιδιαίτερες δυσκολίες και είναι επιρρεπείς σε λάθη τα οποία δύσκολα μπορούν να ληφθούν υπ' όψιν.

Για μια μεταβολή AB, υπολογίζεται η μέση τιμή των ειδικών θερμοτήτων που αντιστοιχούν σε κάθε μια θερμοκρασία.

Για παράδειγμα, για τον αέρα ισχύει :

$$(c_p)_m = 0,241 + 0,000036 \times t$$

$$(c_v)_m = 0,172 + 0,000036 \times t$$

Η αύξηση των ειδικών θερμοτήτων με τη θερμοκρασία έχει μεγάλη επίδραση στις μηχανές εσωτερικής καύσεως.

Πράγματι, όταν προσδίδεται σε ένα αέριο μια ποσότητα θερμότητας (όπως συμβαίνει στις MEK στην καύση υπό σταθερή πίεση ή υπό σταθερό όγκο) η αύξηση της θερμοκρασίας θα είναι μικρότερη από την αύξηση που θα διαπιστωνόταν εάν οι ειδικές θερμότητες ήταν σταθερές.

Αυτό επειδή η απαιτούμενη θερμότητα για την αύξηση της θερμοκρασίας κατά ένα βαθμό μεγαλώνει με την αύξηση της θερμοκρασίας του αερίου.

Ο υπολογισμός των ειδικών θερμοτήτων, γίνεται μέσα από τον πίνακα I (σελ. 213) όπου για  $T > 300 \text{ }^{\circ}\text{K}$  δίδονται τιμές για  $C_p \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kmole } ^{\circ}\text{K}} \right)$  και με τη βοήθεια της σχέσης του Mayer υπολογίζεται και η  $c_v$ .

Όταν η θερμοκρασία είναι μικρότερη από  $300^{\circ}\text{K}$  ή η μέση θερμοκρασία της μεταβολής είναι μικρότερη από  $300^{\circ}\text{K}$  (ανεξάρτητα εάν μια από τις δύο θερμοκρασίες είναι μεγαλύτερη από  $300^{\circ}\text{K}$ ), χρησιμοποιούνται οι παρακάτω εμπειρικές σχέσεις :

### **A. Ειδική θερμότητα υπό σταθερό όγκο**

$$C_v = 4,71 + 6 \cdot 10^{-4} \cdot T + 13 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 \left( \frac{\text{Kcal}}{\text{K mole} \cdot ^{\circ}\text{K}} \right)$$

η σχέση αυτή ισχύει για άζωτο, οξυγόνο, μονοξείδιο του άνθρακα, αέρα.

$$C_v = 4,63 + 8 \cdot 10^{-4} \cdot T \left( \frac{\text{Kcal}}{\text{K mole} \cdot ^{\circ}\text{K}} \right) \quad \text{η σχέση αυτή ισχύει για το υδρογόνο.}$$

$$C_v = 5,71 + 53 \cdot 10^{-4} \cdot T - 83 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 \left( \frac{\text{Kcal}}{\text{K mole} \cdot ^{\circ}\text{K}} \right), \text{ ισχύει για διοξείδιο του άνθρακα}$$

**B. Ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση**

$$C_p = a \cdot (1 + \ln T) \left( \frac{\text{Kcal}}{\text{K mole} \cdot ^\circ\text{K}} \right)$$

Η τιμή του συντελεστή "α", προκύπτει από τον παρακάτω πίνακα :

αέριο	υδρογόνο $H_2$	οξυγόνο $O_2$	άζωτο $N_2$	μονοξείδιο του άνθρακα $CO$	Αέρας
<b>α</b>	<b>0,943</b>	<b>1,048</b>	<b>0,993</b>	<b>1,002</b>	<b>1,004</b>

Σε όλες τις προαναγραφόμενες σχέσεις, η θερμοκρασία "T" είναι η μέση θερμοκρασία της μεταβολής και δίδεται από τη σχέση :

$$T = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

**ΣΗΜΕΙΩΣΗ** : Οι τιμές του **k** της σελίδας -44-, προκύπτουν από την κινητική θεωρία των αερίων με βάση τους βαθμούς ελευθερίας  $\epsilon$  και ότι  $k = \frac{c_p}{c_v} = \frac{\epsilon + 2}{\epsilon}$  :

1. στα μονοατομικά αέρια κάθε άτομο (που είναι και μόριο) έχει τρεις βαθμούς ελευθερίας, δηλαδή μπορεί να κινηθεί γραμμικά προς όλες τις κατευθύνσεις των αξόνων x, y, z, οπότε είναι :

$$k = \frac{3+2}{3} = \frac{5}{3} = 1,66$$

2. στα διατομικά αέρια το μόριο αποτελείται από δύο άτομα με ορισμένο τρόπο δεσμού (δύο σφαίρες συνδεδεμένες με μια σταθερή ράβδο) .

Κάθε μόριο εκτός από τους τρεις βαθμούς ελευθερίας που οφείλονται στη μεταφορική κίνηση, έχει και δύο βαθμούς ελευθερίας που οφείλονται στην περιστροφική κίνηση (η μάζα του κάθε ατόμου στο διατομικό αέριο θεωρείται ότι είναι μια σημιακή μάζα, οπότε το κάθε ένα από τα δυο άτομα

που ενώνονται με τη ράβδο δεν κινούνται γύρω από άξονα κατά μήκος της ράβδου, άρα οι βαθμοί ελευθερίας είναι μικρότεροι κατά ένα), οπότε οι βαθμοί ελευθερίας είναι -5- και :

$$k = \frac{5+2}{5} = \frac{7}{5} = 1,40$$

4. στα τριατομικά αέρια, το μόριο έχει τρεις βαθμούς ελευθερίας από τη μεταφορική κίνηση και με τον τρίτο άξονα περιστροφής, οπότε συνολικά διαθέτει 3 (μεταφορικής κίνησης) + 3 (περιστροφικής κίνησης) = 6 βαθμούς ελευθερίας, και :

$$k = \frac{6+2}{6} = \frac{8}{6} = \frac{4}{3} = 1,33$$

**Γ.** Μπορούν να χρησιμοποιηθούν και οι παρακάτω εμπειρικές σχέσεις του Langen :

Ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση :  $c_p = a + b \times T$

Ειδική θερμότητα υπό σταθερό όγκο :  $c_v = a' + b \times T$ , όπου :  $T = \frac{T_1 + T_2}{2}$  (μέση θερμοκρασία μεταβολής).

Οι συντελεστές  $a$ ,  $b$ ,  $a'$  δίδονται στον παρακάτω πίνακα :

ΑΕΡΙΟ	M.B. $kp/kmole$	$a$		$a'$		$b$	
		$kcal/kmole K$	$kcal/kp K$	$kcal/kmole K$	$kcal/kp K$	$kcal/kmole K^2$	$kcal/kp K^2$
Αέρας	28,96	6,570	0,228	4,580	0,159	$10,38 \cdot 10^{-4}$	$3,60 \cdot 10^{-5}$
Υδρογόνο (H <sub>2</sub> )	2	6,604	3,3002	4,624	2,312	$10,60 \cdot 10^{-4}$	$53,00 \cdot 10^{-5}$
Οξυγόνο (O <sub>2</sub> )	32	6,600	0,206	4,610	0,144	$10,55 \cdot 10^{-4}$	$3,30 \cdot 10^{-5}$
Άζωτο (N <sub>2</sub> )	28	6,610	0,236	4,620	0,165	$10,65 \cdot 10^{-4}$	$3,80 \cdot 10^{-5}$
Μονοξείδιο του άνθρακα (CO)	28	6,610	0,236	4,620	0,165	$10,65 \cdot 10^{-4}$	$3,80 \cdot 10^{-5}$
Διοξείδιο του άνθρακα (CO <sub>2</sub> )	44	8,750	0,199	6,770	0,154	$37,83 \cdot 10^{-4}$	$8,60 \cdot 10^{-5}$
Μεθάνιο (CH <sub>4</sub> )	16	6,590	0,410	4,620	0,289	$10,58 \cdot 10^{-4}$	$6,60 \cdot 10^{-5}$

**Δ.** Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί η παρακάτω σχέση :  $c_p = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3$   
όπου η θερμοκρασία είναι σε (°K) και  $c_p$  ( $KJ/kmole K$ ).

Οι τιμές των συντελεστών της παραπάνω σχέσης δίδονται στον επόμενο πίνακα :

ΑΕΡΙΟ	M.B. $kg/kmole$	$a$	$b$	$c$	$d$	Διάστημα θερμοκρασίας °K
Αέρας	28,96	28,11	$0,1967 \cdot 10^{-2}$	$0,4802 \cdot 10^{-5}$	$-1,966 \cdot 10^{-9}$	273 - 1800
Υδρογόνο (H <sub>2</sub> )	2	29,11	$-0,1916 \cdot 10^{-2}$	$0,4003 \cdot 10^{-5}$	$-0,8704 \cdot 10^{-9}$	273 - 1800
Οξυγόνο (O <sub>2</sub> )	32	25,48	$1,520 \cdot 10^{-2}$	$-0,7155 \cdot 10^{-5}$	$1,312 \cdot 10^{-9}$	273 - 1800
Άζωτο (N <sub>2</sub> )	28	28,90	$-0,1571 \cdot 10^{-2}$	$0,8081 \cdot 10^{-5}$	$-2,873 \cdot 10^{-9}$	273 - 1800
Μονοξείδιο του άνθρακα (CO)	28	28,16	$0,1675 \cdot 10^{-2}$	$0,5372 \cdot 10^{-5}$	$-2,222 \cdot 10^{-9}$	273 - 1800
Διοξείδιο του άνθρακα (CO <sub>2</sub> )	44	22,26	$5,981 \cdot 10^{-2}$	$-3,501 \cdot 10^{-5}$	$7,469 \cdot 10^{-9}$	273 - 1800
Μεθάνιο (CH <sub>4</sub> )	16	19,89	$10,58 \cdot 10^{-4}$	$1,269 \cdot 10^{-5}$	$-11,01 \cdot 10^{-9}$	273 - 1500

(Yunus A. Gengel, McGraw-Hill, 2005)

## **ΕΙΔΙΚΗ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ ΠΟΛΥΤΡΟΠΙΚΗΣ**

Η ειδική θερμότητα της πολυτροπικής μεταβολής, ορίζεται από τη γενική σχέση  $c = \frac{dQ}{dT}$ , και μπορεί να εκφραστεί χρησιμοποιώντας τον εκθέτη της πολυτροπικής και τις ειδικές θερμότητες υπό σταθερή πίεση και υπό σταθερό όγκο.

Οι σχέσεις υπολογισμού της ειδικής θερμότητας της πολυτροπικής μεταβολής είναι :

$$c = c_v \times \frac{k-a}{1-a} \quad \text{και επειδή } k = \frac{c_p}{c_v}, \quad \text{προκύπτει επίσης ότι : } c = c_p \times \frac{k-a}{k \times (1-a)}$$

**Σημειώνεται** ότι επειδή  $c_p > c_v$ , μεταβάλλονται με τη θερμοκρασία, η ειδική θερμότητα της πολυτροπικής δεν είναι σταθερή.

### **Οι παραπάνω σχέσεις μπορούν να αποδειχθούν ως ακολούθι :**

Από το 1<sup>ο</sup> (Θ.Α.) προκύπτει :

$$dQ = dU + dL = c_v \times dT + p \times dv$$

$$\text{Αντικαθιστώντας το } dQ \text{ στην } c = \frac{dQ}{dT} \text{ προκύπτει : } c = \frac{dQ}{dT} = \frac{c_v \times dT}{dT} + p \times \frac{dv}{dT} = c_v + \frac{p \times dv}{dT}$$

$$\text{Ισχύει επίσης ότι : } p \times v = R_1 \times T \Rightarrow p \times dv + v \times dp = R_1 \times dT \Rightarrow dT = \frac{p \times dv + v \times dp}{R_1}$$

Με αντικατάσταση στην προηγούμενη σχέση, προκύπτει :

$$c = c_v + R_1 \times \frac{p \times dv}{p \times dv + v \times dp} = c_v + R_1 \times \frac{1}{1 + \frac{v \times dp}{p \times dv}}$$

και με χρήση της εξίσωσης του Mayer :  $c_p - c_v = R_1$ , είναι :

$$c = c_v + (c_p - c_v) \times \frac{1}{1 + \frac{v \times dp}{p \times dv}}$$

Εάν γίνει το διαφορικό της χαρακτηριστικής εξίσωσης της πολυτροπικής προκύπτει :

$$p \times v^a = \text{σταθ.},$$

$$v^a \times d(p) + p \times d(v^a) = 0 \Rightarrow v^a \times dp + p \times a \times v^{a-1} \times dv = 0$$

$$v^a \times dp + a \times p \times \frac{v^a}{v} \times dv = 0$$

$$v \times dp + a \times p \times dv = 0 \Rightarrow v \times dp = -a \times p \times dv$$

οπότε  $c = c_v + \frac{c_p - c_v}{1-a}$  και επειδή  $k = \frac{c_p}{c_v}$ , μετά από σχετικές πράξεις προκύπτει :

$$c = c_v \times \frac{k-a}{1-a}$$

## ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΑΕΡΙΩΝ

### α. Πολυτροπική μεταβολή

Η πολυτροπική μεταβολή βρίσκεται μεταξύ ισόθερμης και αδιαβατικής μεταβολής.

Κατά την ισόθερμη μεταβολή, θερμότητα μπορεί να προστίθεται ή και να αφαιρείται από το αέριο που περιέχεται σε ένα κύλινδρο θεωρώντας ότι τα τοιχώματα του κυλίνδρου διαπερνώνται από τη θερμότητα, ενώ κατά την αδιαβατική μεταβολή δεν είναι δυνατή η οποιαδήποτε ανταλλαγή θερμότητας μεταξύ συστήματος (αερίου) και περιβάλλοντος δια των τοιχωμάτων του κυλίνδρου, δεδομένου ότι τα τοιχώματα θεωρούνται μονωμένα.

Επειδή στην πραγματικότητα δεν υπάρχουν τοιχώματα τελείως μονωμένα ούτε βέβαια τοιχώματα που η θερμότητα να τα διαπερνά τελείως, ένα ποσό θερμότητας περνά μέσα από τα τοιχώματα του κυλίνδρου μιας θερμικής (ή και ψυκτικής) μηχανής από και προς το σύστημα (αέριο).

Έτσι οι μεταβολές που εξελίσσονται στην πραγματικότητα στους κυλίνδρους των μηχανών, αντιμετωπίζονται από τις πολυτροπικές μεταβολές.

Η πολυτροπική μεταβολή χαρακτηρίζεται από την παρακάτω καταστατική εξίσωση :

$$p \times v^a = \text{σταθερό} \quad (\text{o εκθέτης } a \text{ είναι πραγματικός αριθμός και για κάθε μεταβολή έχει διαφορετική τιμή})$$

Για δύο καταστάσεις ισορροπίας 1 και 2, είναι :

$$p_1 \times v_1^a = p_2 \times v_2^a$$

Για τον υπολογισμό του εκθέτη  $a$  της πολυτροπικής, λογαριθμίζοντας είναι :

$$\log p_1 + a \times \log v_1 = \log p_2 + a \times \log v_2 \quad \text{και τελικά :}$$

$$a = \frac{\log\left(\frac{p_1}{p_2}\right)}{\log\left(\frac{v_2}{v_1}\right)}$$

Από την  $p_1 \times v_1^a = p_2 \times v_2^a$  λύνοντας ως προς το λόγο των πιέσεων :

$$\frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^a \quad \text{και από την καταστατική εξίσωση των Ι.Α. λύνοντας ως προς } p_1 \text{ και } p_2$$

προκύπτουν οι σχέσεις :

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{a-1} \quad (\bullet) \quad \frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{a-1}{a}} \quad (\bullet\bullet) \quad \frac{v_2}{v_1} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1}{a}} \quad (\bullet\bullet\bullet)$$

## **Έργο**

Το έργο σε μια πολυτροπική μεταβολή υπολογίζεται αθροίζοντας όλα τα στοιχειώδη ποσά έργου κατά τη διάρκεια της μεταβολής :

$$L_{1,2} = \int_1^2 (dL) = \int_1^2 p dv, \text{ από την καταστατική εξίσωση της πολυτροπικής :}$$

$$p \times v^a = \text{σταθ.} \Rightarrow p = (\text{σταθ.}) \times v^{-a}, \text{ οπότε το έργο είναι (για } a \neq 0 \text{):}$$

$$\begin{aligned} L_{1,2} &= (\text{σταθ.}) \times \int_1^2 v^{-a} dv = (\text{σταθ.}) \times \left[ \frac{v^{1-a}}{1-a} \right]_1^2 = \\ &= \frac{1}{1-a} \times [(\text{σταθ.}) \times v_2^{1-a} - (\text{σταθ.}) \times v_1^{1-a}] = \\ &= \frac{1}{1-a} \times (p_2 \times v_2^a \times v_2^{1-a} - p_1 \times v_1^a \times v_1^{1-a}) \Rightarrow \end{aligned}$$

$$\boxed{L_{1,2} = \frac{p_1 \times v_1 - p_2 \times v_2}{a-1} = \frac{R_1 \times (T_1 - T_2)}{a-1}} \quad (\text{για } a \neq 1)$$

Η σχέση αυτή μπορεί να γραφεί :

$$L_{1,2} = \frac{R_1 \times (T_1 - T_2)}{a-1} = \frac{R_1 \times T_1}{a-1} \times \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) = \frac{p_1 \cdot v_1}{a-1} \times \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)$$

και λαμβάνοντας υπ' όψιν τις σχέσεις (•) και (••) προκύπτουν οι :

$$L_{1,2} = \frac{p_1 \cdot v_1}{a-1} \times \left[1 - \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{a-1}\right] \quad \text{και} \quad L_{1,2} = \frac{p_1 \cdot v_1}{a-1} \times \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{a-1}{a}}\right]$$

## **Θερμότητα**

Από τη σχέση του 1<sup>ου</sup> Θ.Α., με δεδομένο ότι η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας προκύπτει από τη διαφορά των τιμών σε αρχική και τελική κατάσταση της μεταβολής (η εσωτερική ενέργεια είναι καταστατικό μέγεθος), είναι :

$$\boxed{Q_{1,2} = (U_2 - U_1) + L_{1,2}} \quad \text{όπου το } L_{1,2} \text{ δίδεται από τις παραπάνω σχέσεις.}$$

## **ΕΙΔΙΚΕΣ ΠΕΡΙΠΤΩΣΕΙΣ ΠΟΛΥΤΡΟΠΙΚΗΣ**

### **1. ΙΣΟΘΕΡΜΗ**

Στη μεταβολή αυτή, ο εκθέτης της πολυτροπικής  $\alpha = 1$ , η θερμοκρασία είναι σταθερή κατά τη διάρκεια της μεταβολής, οπότε προκύπτουν οι παρακάτω σχέσεις :

$$p \times v = \text{σταθερό} \Rightarrow \frac{p_1}{p_2} = \frac{v_2}{v_1}$$

$$\text{Έργο} : L_{1,2} = \int_1^2 p dv = \int_1^2 R_1 \times T \times \frac{dv}{v} = R_1 \times T \times \int_1^2 \frac{dv}{v} = R_1 \times T_1 \times \ln \frac{v_2}{v_1}$$

Θερμότητα :  $Q_{1,2} = L_{1,2} = R_1 \times T_1 \times \ln \frac{v_2}{v_1}$  στο Διεθνές Σύστημα μονάδων. Η σχέση του έργου όταν χρησιμοποιούνται μονάδες Τεχνικού Συστήματος πολλαπλασιάζεται με το

$$A = \frac{1}{427} \left( \frac{Kcal}{kpm} \right)$$

Εσωτερική ενέργεια : στην ισόθερμη μεταβολή η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας για τα ιδανικά αέρια είναι μηδέν.  
δεδομένου ότι για τα ιδανικά αέρια η εσωτερική ενέργεια είναι συνάρτηση μόνο της θερμοκρασίας.

### **2. ΙΣΟΧΩΡΗ**

Στη μεταβολή αυτή, ο εκθέτης της πολυτροπικής  $\alpha \rightarrow \infty$ , ο όγκος είναι σταθερός και η εξίσωση της ισόχωρης είναι :

$$p \times v^\alpha = \text{σταθ.} = K \Rightarrow p^{\frac{1}{\alpha}} \times v = K^{\frac{1}{\alpha}} = K'$$

Καταστατική εξίσωση :

$$\text{και θέτοντας } \alpha \rightarrow \infty \text{ προκύπτει: } v = \text{σταθ.}$$

Από την καταστατική εξίσωση των Ι.Α. προκύπτει (επειδή  $v = \text{σταθερό}$ ) :  $\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}$

$$\text{Έργο όγκου} : L_{1,2} = \int_1^2 p dv = 0 \quad \text{Θερμότητα} : Q_{1,2} = (U_2 - U_1)$$

### **3. ΙΣΟΒΑΡΗΣ**

Στη μεταβολή αυτή, ο εκθέτης της πολυτροπικής  $\alpha = 0$ , η πίεση είναι σταθερή και η εξίσωση της ισοβαρούς είναι :

$$p = \text{σταθερό}$$

Προκύπτουν οι παρακάτω σχέσεις :

Από την καταστατική εξίσωση των Ι.Α. προκύπτει :  $\frac{v_1}{v_2} = \frac{T_1}{T_2}$

**Έργο όγκου :**  $L_{1,2} = \int_1^2 p dv = p \times \int_1^2 dv = p \times (v_2 - v_1)$

**Θερμότητα :**  $Q_{1,2} = (U_2 - U_1) + p \times (v_2 - v_1)$ , στο Διεθνές σύστημα μονάδων.

**Σημ.** : στο Τεχνικό σύστημα μονάδων ο δεύτερος όρος της παραπάνω σχέσης όπως και η σχέση του έργου όγκου, πολλαπλασιάζονται με  $A = \frac{1}{427} \left( \frac{Kcal}{kpm} \right)$

#### 4. ΑΔΙΑΒΑΤΙΚΗ

Κατά τη μεταβολή αυτή δεν εναλλάσσεται θερμότητα μεταξύ συστήματος και περιβάλλοντος.

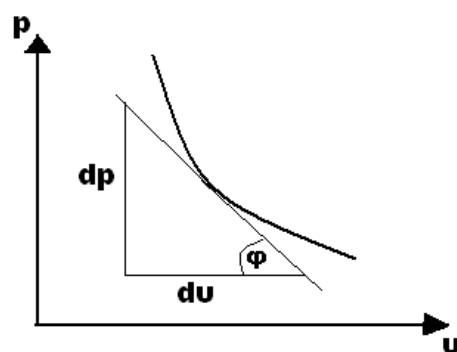
Η εξίσωση της μεταβολής (εξίσωση του Poisson) είναι ανάλογη της πολυτροπικής, με εκθέτη  $a = k$ , δηλαδή :

$$p \times v^k = \text{σταθ.} \quad k = \text{εκθέτης της αδιαβατικής (ή εκθέτης του Poisson)}$$

Ισχύουν οι σχέσεις της πολυτροπικής, αντικαθιστώντας τον εκθέτη  $a$  της πολυτροπικής με τον εκθέτη  $k$  της αδιαβατικής.

#### ΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΜΕΤΑΒΟΛΩΝ

Για την παράσταση των μεταβολών σε διάγραμμα, είναι χρήσιμη η υπενθύμιση ενός χαρακτηριστικού μεγέθους, που είναι η κλίση της καμπύλης:



Κλίση καμπύλης :

$$\text{tg } \varphi = \frac{dp}{dv}$$

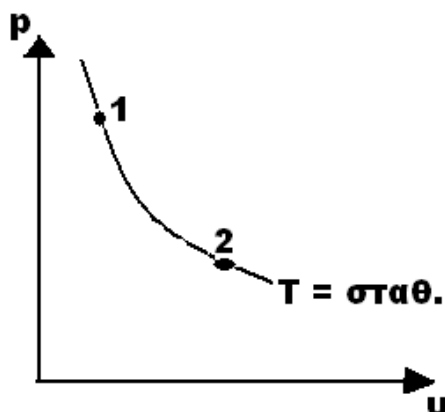
ΣΧΗΜΑ 38

Από την καταστατική εξίσωση της πολυτροπικής προκύπτει :

$$p \times v^a = \text{σταθ.} \rightarrow d(p \times v^a) = 0 \rightarrow p \times a \times dv + v \times dp = 0 \rightarrow \boxed{\frac{dp}{dv} = -a \times \frac{p}{v}}$$

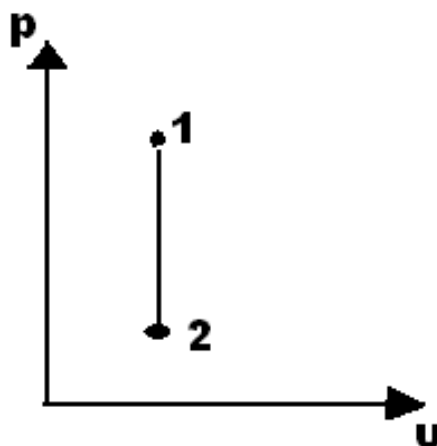
1. **Ισόθερμη** :  $\alpha = 1 \rightarrow \frac{dp}{dv} = -\frac{p}{v} < 0$  πάντοτε,

δεδομένου ότι πίεση και ειδικός όγκος είναι πάντοτε θετικές ποσότητες



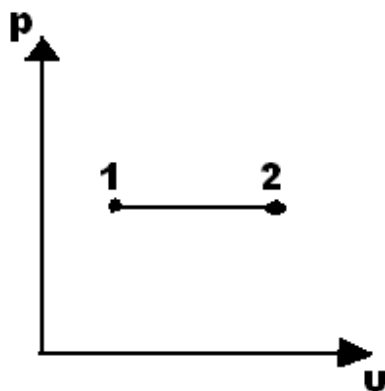
ΣΧΗΜΑ 39

2. **Ισόχωρη** :  $\alpha \rightarrow \infty \rightarrow$  ευθεία κάθετη στον άξονα των ειδικών όγκων "v"



ΣΧΗΜΑ 40

3. **Ισοβαρής** :  $\alpha = 0 \rightarrow$  ευθεία παράλληλη στο άξονα των πιέσεων "p"



ΣΧΗΜΑ 41

**4. Πολυτροπική και αδιαβατική μεταβολή**

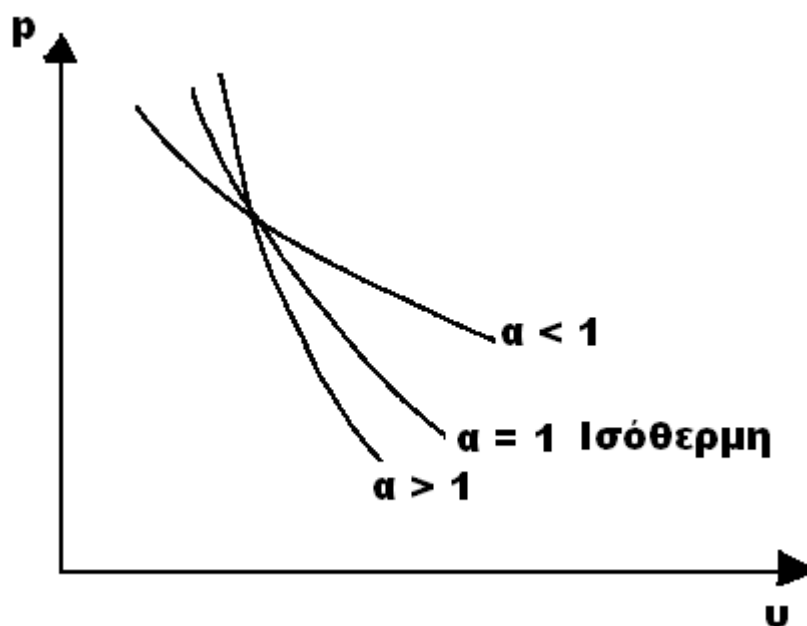
Η καμπύλης της πολυτροπικής μεταβολής εξαρτάται από την τιμή του "α" :

$$\text{εάν } \alpha > 0 \rightarrow \frac{dp}{dv} = -\alpha \times \frac{p}{v} \rightarrow \text{αρνητική κλίση}$$

$$\text{εάν } \alpha < 0 \rightarrow \frac{dp}{dv} = +\alpha \times \frac{p}{v} \rightarrow \text{θετική κλίση (με όρια τιμών της πίεσης)}$$

**εάν  $\alpha > 1$**  → η πολυτροπική έχει κλίση μεγαλύτερη από την ισόθερμη. **Αυτή η μεταβολή μπορεί είναι η αδιαβατική**, όταν  $\alpha = k$ , όπου  $k = c_p/c_v$  εκθέτης αδιαβατικής.

Από τη σχέση  $\frac{dp}{dv} = -k \times \frac{p}{v}$  και δεδομένου ότι  $k = \frac{c_p}{c_v} > 0$ , προκύπτει ότι η καμπύλη της αδιαβατικής μεταβολής έχει πάντοτε αρνητική κλίση.



ΣΧΗΜΑ 42

## 2<sup>ο</sup> ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΞΙΩΜΑ

Το 1<sup>ο</sup> θερμοδυναμικό αξίωμα που προέρχεται από την αρχή διατήρησης της ενέργειας, ορίζει ότι η θερμότητα μπορεί να μετατραπεί σε έργο με τρόπο ώστε σε κάθε θερμίδα (1Kcal) που μετατρέπεται σε έργο αντιστοιχεί πάντοτε έργο 427 kpm.

Όμως το 1<sup>ο</sup> θερμοδυναμικό αξίωμα, δεν προσδιορίζει σε ποιο μέτρο μια τέτοια ποσότητα θερμότητας μπορεί να μετατραπεί σε έργο, δηλαδή όλο το ποσό θερμότητας ή μέρος αυτού.

Το 2<sup>ο</sup> θερμοδυναμικό αξίωμα προσφέρει αυτή τη δυνατότητα και είναι το αναγκαίο συμπλήρωμα του 1<sup>ου</sup>.

Το **2<sup>ο</sup> θ.α. ορίζει** ότι για τη μετατροπή της θερμότητας σε έργο, είναι απαραίτητη μια διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ δυο θερμικών πηγών, και επίσης ότι η προσφερόμενη στο σύστημα θερμότητα δεν μετατρέπεται ολόκληρη σε έργο.

**Θερμική πηγή** (ή θερμοδοχείο) είναι ένα σώμα το οποίο έχει την ικανότητα να λαμβάνει ή να αποβάλλει ποσό θερμότητας χωρίς να μεταβάλλεται η θερμοκρασία της.

Απαιτείται η ύπαρξη δύο θερμοδοχείων σε διαφορετική θερμοκρασία ώστε να δημιουργηθούν οι συνθήκες ροής θερμότητας.

Ονομάζεται **θερμοδοχείο** αυτό που ευρίσκεται στην υψηλή θερμοκρασία, και **ψυγροδοχείο** αυτό που ευρίσκεται στη χαμηλή θερμοκρασία (αναφέρονται ως παράδειγμα, η θάλασσα και το περιβάλλον τα οποία μπορούν να απορροφήσουν μεγάλα ποσά θερμότητας χωρίς να μεταβληθεί αισθητά η θερμοκρασία τους)..

Το 2<sup>ο</sup> θ.α. είναι ένας νόμος που εξετάζει την κατεύθυνση προς την οποία εκτελείται μια φυσική μεταβολή.

Ιστορικά, σχετίζεται με τις προσπάθειες για τη βελτίωση της απόδοσης των θερμικών ή / και των ψυκτικών μηχανών.

Σύμφωνα με το 2<sup>ο</sup> θερμοδυναμικό αξίωμα, η μετατροπή της θερμότητας σε μηχανικό έργο είναι δυνατή, μόνο κατά ένα μέρος της και υπό ορισμένες συνθήκες.

Δηλαδή (*διατύπωση Clausius*) :

*η θερμότητα είναι αδύνατο να μεταδοθεί από ένα σύστημα ψυχρότερο σε άλλο θερμότερο, χωρίς να καταναλωθεί μηχανικό έργο.*

Δηλαδή σύμφωνα με τη διατύπωση Clausius : δεν δυνατό να κατασκευαστεί ψυκτική μηχανή η οποία σε πλήρη κυκλική διαδικασία να έχει ως μοναδικό αποτέλεσμα την αφαίρεση θερμότητας από πηγή χαμηλής θερμοκρασίας και την ισόποση αποβολή θερμότητας σε πηγή υψηλότερης θερμοκρασίας, χωρίς την πρόσδοση έργου στο σύστημα.

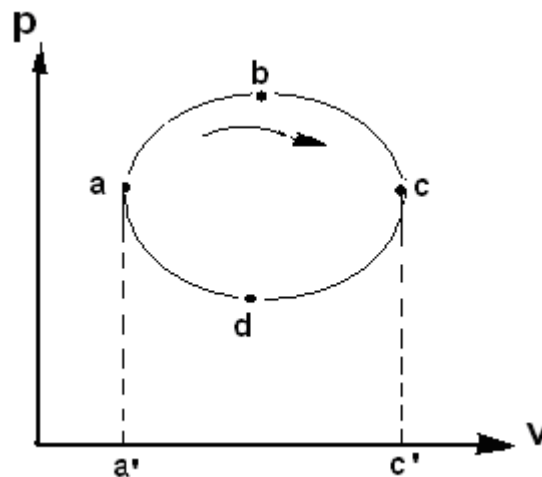
Κάτι ανάλογο συμβαίνει στην περίπτωση του νερού το οποίο ρέει από υψηλή σε χαμηλή στάθμη και για την αντίθετη κίνηση, απαιτείται η πρόσδοση μηχανικής ενέργειας, δηλαδή η χρήση αντλίας.

**Το 2<sup>ο</sup> θερμοδυναμικό αξίωμα συμπληρώνει το 1<sup>ο</sup>, διότι στο 1<sup>ο</sup> θ.α. διατυπώνεται η αρχή της μετατροπής της θερμικής ενέργειας σε έργο και αντίστροφα, χωρίς να λαμβάνονται υπ' όψιν οι κάθε είδους απώλειες.**

Η πρώτη παρατήρηση έγινε από τον Carnot, ο οποίος διαπίστωσε ότι για την παραγωγή έργου, απαιτείται ροή θερμότητας από πηγή υψηλής θερμοκρασίας σε άλλη πηγή χαμηλότερης θερμοκρασίας και όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά θερμοκρασίας, τόσο μεγαλύτερο είναι το παραγόμενο έργο.

Έστω ένα σύστημα του οποίου είναι γνωστά όλα τα φυσικά μεγέθη που απαιτούνται για να προσδιορισθεί η κατάστασή του, κλειστό χωρίς χημικές αντιδράσεις, σταθερό ως προς ένα σύστημα αναφοράς χρονικό, που υποβάλλεται σε μια σειρά μεταβολών, ώστε μέσα από φυσικές διαδοχικές καταστάσεις να επανέλθει στην αρχική του κατάσταση.

Μια τέτοια διαδοχική σειρά μεταβολών, ορίζει ένα κύκλο που παριστάνεται στο διάγραμμα (p, v) από την καμπύλη a b c d στο παρακάτω σχήμα :



**ΣΧΗΜΑ 43**

Είναι γνωστό ότι :

- η επιφάνεια ( $a' - a - b - c - c'$ ) παριστάνει το ειδικό έργο  $L'$  (δηλαδή το έργο ανά μονάδα συστήματος, μονάδα μάζας εάν ακολουθηθεί το Δ.Σ. μονάδων, μονάδα βάρους εάν ακολουθείται το Τ.Σ. μονάδων) για τη μεταβολή (a b c d) και δεδομένου ότι  $v_a < v_c$  είναι  $L' = \int_a^c p dv > 0$  επειδή  $p dv > 0$
- η επιφάνεια ( $c' - c - d - a - a'$ ) παριστάνει το έργο  $L''$  για τη μεταβολή (c d a) και δεδομένου ότι  $dv < 0$  είναι  $L'' = \int_c^a p dv < 0$

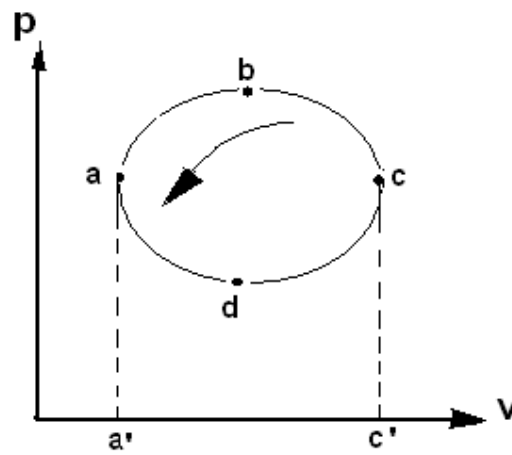
Το εμβαδόν που περικλείεται στον κύκλο προκύπτει από τη διαφορά των δυο προαναφερόμενων εμβαδών, ή (που είναι το ίδιο) από το αλγεβρικό άθροισμα των αντίστοιχων ποσών έργου, δηλαδή :

$$L = L' + L'' \text{ και επειδή } L' > L'', \text{ είναι } L > 0$$

και το  $L = \text{το συνολικό έργο, για μονάδα συστήματος, κατά τον κύκλο (a b c d a)}$ .

Επειδή  $L > 0$ , ο κύκλος που εδώ εκτελείται δεξιόστροφα, δηλαδή  $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d \rightarrow a$  αντιπροσωπεύει κύκλο θερμικής μηχανής, δηλαδή θερμοδυναμικό κύκλο σύμφωνα με τον οποίο παριστάνεται η λειτουργία μηχανής παραγωγής έργου.

Στο επόμενο σχήμα



ΣΧΗΜΑ 44

ο κύκλος εκτελείται αριστερόστροφα, δηλαδή  $a \rightarrow d \rightarrow c \rightarrow b \rightarrow a$ . Η επιφάνεια που περικλείεται στον κύκλο, προκύπτει πάλι από το αλγεβρικό άθροισμα των αντίστοιχων στις επιμέρους επιφάνειες έργων, μόνο που έχοντας θεωρήσει θετική τη δεξιόστροφη περιστροφή, τώρα είναι :

$$L = L' + L'' \text{ και επειδή } L' > L'', \text{ είναι } L < 0$$

Επομένως, αρνητικό είναι το συνολικό ποσόν έργου κατά τον κύκλο (a b c d a).

Ο κύκλος αυτός είναι ένας ‘‘αντίστροφος κύκλος’’ ή ψυκτικός κύκλος, κύκλος κατανάλωσης έργου.

- Ένας θερμικός κύκλος, χαρακτηρίζεται από θετικά ποσά θερμότητας και έργου.
- Ένας ψυκτικός (αντίστροφος) κύκλος χαρακτηρίζεται από αρνητικά ποσά θερμότητας και έργου.

Με αναφορά στο **σχήμα 28** εφαρμόζοντας το 1<sup>ο</sup> Θ.Α. είναι :

$$Q_{\alpha\beta\gamma} = (U_\gamma - U_\alpha) + L_{\alpha\beta\gamma}$$

$$Q_{\gamma\delta\alpha} = (U_\alpha - U_\gamma) + L_{\gamma\delta\alpha}$$

και προσθέτοντας κατά μέλη είναι :

$$Q_{\alpha\beta\gamma} + Q_{\gamma\delta\alpha} = (U_\gamma - U_\alpha + U_\alpha - U_\gamma) + (L_{\alpha\beta\gamma} + L_{\gamma\delta\alpha})$$

Δεδομένου ότι :

- το ισοζύγιο των εναλλαγών εξαρτάται από τα ακραία σημεία αλλά και από την πορεία της μεταβολής, είναι :
- η μεταβολή καταστατικής συνάρτησης εξαρτάται από τις τιμές που η καταστατική συνάρτηση λαμβάνει στα ακραία σημεία της μεταβολής

**προκύπτει** ότι το αλγεβρικό άθροισμα των τιμών της εσωτερικής ενέργειας ισούται με μηδέν και ότι το αλγεβρικό άθροισμα των ποσοτήτων θερμότητας είναι ίσο με το αλγεβρικό άθροισμα των ποσοτήτων έργου, ενεργειακά μεγέθη που εναλλάσσονται μεταξύ συστήματος και περιβάλλοντος, ήτοι :

$$\sum Q = \sum L$$

Συμπεράσματα :

- 1.** σε ένα κύκλο, η μεταβολή των καταστατικών μεγεθών είναι "μηδέν"
- 2.** το εμβαδόν που περικλείεται στον κύκλο, δίδει στο διάγραμμα πίεση – όγκο, το μηχανικό ισοδύναμο της θερμικής εναλλαγής
- 3.** ένα τρίτο συμπέρασμα είναι ότι σε μια θερμική μηχανή είναι αδύνατο να μετατραπεί εξ ολοκλήρου η θερμότητα σε έργο (διατύπωση Kelvin – Plank).

**Δηλαδή σύμφωνα με τη διατύπωση Kelvin – Plank :** δεν είναι δυνατό να κατασκευαστεί θερμική μηχανή η οποία σε πλήρη κυκλική διαδικασία να έχει ως μοναδικό αποτέλεσμα την παραλαβή θερμότητας από μια και μόνο πηγή υψηλής θερμοκρασίας και την παραγωγή ισόποσου μηχανικού έργου, χωρίς την αποβολή μέρους της θερμότητας σε πηγή χαμηλής θερμοκρασίας.

Από το αλγεβρικό άθροισμα των έργων, προκύπτει ότι το συνολικό έργο είναι θετική ποσότητα, συνεπώς ο κύκλος που περιγράφηκε είναι κύκλος παραγωγής έργου (κύκλος θερμικής μηχανής).

Είναι προφανές, ότι ο αντίστροφης πορείας κύκλος, είναι κύκλος κατανάλωσης έργου (κύκλος ψυκτικής μηχανής).

Προσδίδοντας στο σύστημα μια ποσότητα θερμότητας  $Q$  σε θερμοκρασία  $T_1$  και υποβάλλοντας το σύστημα σε μια κυκλική μεταβολή, δεν μετατρέπεται όλη η θερμότητα σε έργο, αλλά μόνο μέρος αυτής και ένα ποσό θερμότητας  $q$  αποβάλλεται στο περιβάλλον σε μια πηγή αρνητικής εναλλαγής σε μια θερμοκρασία  $T_2 < T_1$ .

Το συνολικό ποσό έργου ανά μονάδα συστήματος είναι :  $Q - q = L$

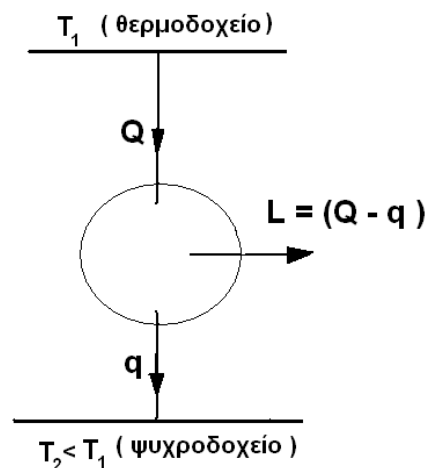
Επομένως για τη μετατροπή ποσότητας θερμότητας σε ωφέλιμο μηχανικό έργο, απαιτείται η ύπαρξη υψηλής θερμοκρασίας όπου προσδίδεται το απαραίτητο ποσό θερμότητας και η ύπαρξη χαμηλής θερμοκρασίας η οποία δημιουργεί τις συνθήκες ροής θερμότητας, οπότε παρεμβάλλεται η μηχανική εγκατάσταση όπου μετατρέπεται αυτό το ποσό θερμότητας σε έργο.

Δηλαδή είναι αδύνατον ένα κλειστό σύστημα να πραγματοποιεί κύκλο θερμικής μηχανής εναλλάσσοντας θερμότητα με μια μόνο πηγή (αυτός ο ορισμός αποτελεί το 2<sup>ο</sup> θερμοδυναμικό αξίωμα στη διατύπωση Kelvin, σελ. 66).

Τα χαρακτηριστικά ενός απλού κύκλου είναι :

- α.** Υπάρχει μια μεταβολή ή σειρά μεταβολών, κατά τη διάρκεια των οποίων προσδίδεται θερμότητα στο δοχείο υψηλής θερμοκρασίας  $T_1$  (θερμοδοχείο) .
- β.** Υπάρχει μια μεταβολή ή σειρά μεταβολών, κατά τη διάρκεια των οποίων αποδίδεται θερμότητα σε ένα δοχείο χαμηλότερης θερμοκρασίας  $T_2$  (ψυχροδοχείο).

Τα παραπάνω, παρουσιάζονται στο επόμενο σχήμα και ενδιάμεσα των δύο διατάξεων διαφορετικής θερμοκρασίας υπάρχει η διάταξη στην οποία μετατρέπεται η θερμική ενέργεια, που ρέει από την υψηλή στη χαμηλή θερμοκρασία, σε έργο.



ΣΧΗΜΑ 45

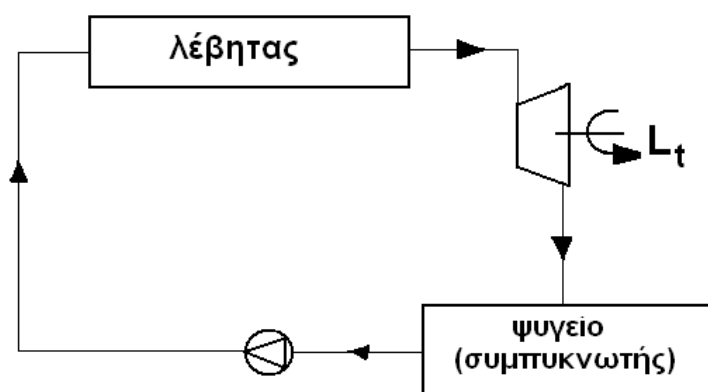
Από το σχήμα αυτό, προκύπτει ότι σε μια κυκλική διαδικασία, δεν μπορεί το μοναδικό αποτέλεσμα να είναι η απορρόφηση θερμότητας από μια πηγή υψηλής θερμοκρασίας και η μετατροπή της σε μηχανικό έργο, σε ίσο ποσό (χωρίς δηλαδή την απόρριψη σε πηγή χαμηλότερης θερμοκρασίας, μέρους της

θερμότητας που προσδίδεται στην πηγή της υψηλής θερμοκρασίας) : αυτή η πρόταση είναι μια ακόμη **διατύπωση** του 2<sup>ου</sup> θερμοδυναμικού αξιώματος, που έγινε από τους **Kelvin – Plank** και συγκεκριμένα :

*Δεν υπάρχει κυκλική διεργασία, στην οποία το μοναδικό αποτέλεσμα να είναι η απορρόφηση θερμότητας από μια πηγή υψηλής θερμοκρασίας και η μετατροπή της σε μηχανικό έργο, σε ίσο ποσό (χωρίς δηλαδή την απόρριψη σε πηγή χαμηλότερης θερμοκρασίας, μέρους της θερμότητας που προσδίδεται στην πηγή της υψηλής θερμοκρασίας).*

Με άλλα λόγια, είναι αδύνατο να κατασκευασθεί μηχανή η οποία να λειτουργεί κατά μια κυκλική επαναλαμβανόμενη μεταβολή και να μετατρέπει 100 % σε έργο τη θερμότητα που λαμβάνει από κάποια δεξαμενή θερμότητας.

Αυτό σημαίνει, ότι στην εγκατάσταση του σχήματος,



**ΣΧΗΜΑ 46**

εάν δεν υπήρχε το ψυγείο ώστε να συμπυκνωθεί (δηλαδή να αποβάλλει θερμότητα στη χαμηλή θερμοκρασία) ο ατμός και να επιστρέψει, με τη βοήθεια της αντλίας, στο λέβητα, δεν θα ήταν δυνατή η ολοκλήρωση του κύκλου.

Με πιο απλά λόγια, ακόμα και εάν υπήρχε το ψυγείο αλλά σε θερμοκρασία ίση με τη θερμοκρασία του λέβητα, δεν θα υπήρχε ροή θερμότητας, επομένως δεν θα υπήρχε ροή ατμού στο στρόβιλο και συνεπώς δεν θα υπήρχε παραγωγή μηχανικού έργου.

Από το προηγούμενο παράδειγμα προκύπτει ότι εάν σε ένα σύστημα δοθεί ένα ποσό θερμότητας  $Q_1$  σε θερμοκρασία  $T_1$  και υποβληθεί το σύστημα σε κυκλική μεταβολή, είναι αδύνατο να μεταβληθεί όλη η ποσότητα της θερμότητας  $Q_1$  σε μηχανική ενέργεια, διότι ένα μέρος  $Q_2$  θα αποδοθεί στη χαμηλή θερμοκρασία  $T_2 < T_1$ , δηλαδή

$$Q_1 - Q_2 = L$$

Εάν το παραπάνω δεν ήταν αληθές, τότε θα υπήρχε η δυνατότητα να κινηθεί ένα πλοίο χρησιμοποιώντας την ενέργεια της θάλασσας, ή ακόμη να λειτουργήσει μια εγκατάσταση παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας χρησιμοποιώντας την ενέργεια του αέρα.

Σημειώνεται, ότι τα δύο προηγούμενα παραδείγματα, δεν είναι αντίθετα με το 1ο Θ.Α., διότι το 1<sup>ο</sup> Θ.Α. δεν αποκλείει τη μετατροπή της θερμότητας σε έργο, αλλά λέει ότι δεν παράγεται ή καταστρέφεται ενέργεια ή μηχανικό έργο από το "μηδέν" (αικίνητο 1<sup>ο</sup> είδους, δηλαδή δεν είναι δυνατή η κατασκευή

μιας μηχανής που όταν λειτουργεί κυκλικά, να αποδίδει έργο περισσότερο σε ποσό από την ισοδύναμη ενέργεια που προσδίδεται υπό μορφή θερμότητας.

Βέβαια, τα δύο αυτά παραδείγματα αντιτίθενται στο 2<sup>ο</sup> Θ.Α. δεδομένου ότι δεν υπάρχει διαφορά θερμοκρασίας για ροή θερμότητας, διότι η θερμοκρασία της θάλασσας (πόσο μάλλον του αέρα) δεν διαφέρει ουσιωδώς από τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος.

Θα ήταν σαν μια μηχανή, η οποία θα ελάμβανε θερμότητα από ένα σύστημα με θερμοκρασία ίση ή μικρότερη του περιβάλλοντος χωρίς να καταναλώνει έργο (αικίνητο 2<sup>ο</sup> είδους).

Γιατί όμως δεν είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν τα τεράστια ποσά θερμικής ενέργειας των θαλασσών ;

Πρέπει να κατασκευασθεί μια μηχανή η οποία να απορροφά θερμότητα από τη θάλασσα και να τη μετατρέπει σε ωφέλιμη μηχανική ενέργεια για την κίνηση, π.χ., του πλοίου.

Για να λειτουργήσει αυτή η μηχανή, πρέπει να υπάρχουν δύο (-2-) δεξαμενές θερμότητας, μια θερμή (η θάλασσα που ευρίσκεται συνήθως σε θερμοκρασία  $4^{\circ}\text{C}$ ) και μια ψυχρή (δεν υπάρχει, διότι συνήθως η ατμόσφαιρα ευρίσκεται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από  $4^{\circ}\text{C}$ ).

Αν υποθεθεί ότι το πλοίο κινείται σε ψυχρές περιοχές όπου  $t = -3^{\circ}\text{C} = 270^{\circ}\text{C}$ , τότε ο βαθμός απόδοσης είναι :

$$\eta = \frac{277 - 270}{277} \Rightarrow \eta \cong 0,03$$

Ένας πολύ μικρός βαθμός απόδοσης, που για αυξηθεί πρέπει να υπάρχει πάνω στο πλοίο μια ψυχρή δεξαμενή πολύ χαμηλής θερμοκρασίας, κάτι που είναι ασύμφορο και αμφιβόλου απόδοσης.

Για τη συμπλήρωση της έννοιας του αεικίνητου, αναφέρεται ότι :

**Αεικίνητο 3<sup>ο</sup> είδους**, είναι μια φανταστική μηχανή η οποία θα μπορούσε να παρέχει μηχανικό έργο χρησιμοποιώντας ψυγείο θερμοκρασίας ίσης προς τη θερμοκρασία του απόλυτου μηδενός.

Αυτό είναι αδύνατο προς το 3<sup>ο</sup> Θ.Α. (ή αξίωμα του Nerst) σύμφωνα με το οποίο είναι αδύνατο να φθάσουμε στο απόλυτο μηδέν, παρά μόνο να το πλησιάσουμε ασύμπτωτα.

Αναφέρθηκε, ότι το σύστημα υποβάλλεται σε κυκλική διεργασία. Πρέπει να σημειωθεί ότι κυκλική διεργασία είναι μια συνεχής διεργασία κατά τη διάρκεια της οποίας, προσδίδοντας θερμότητα, στο σύστημα (εργαζόμενο μέσο, εργαζόμενη ουσία, φορέας της ενέργειας) αυτό υποβάλλεται σε διαδοχικές μεταβολές καταστάσεως στο τέλος των οποίων επανέρχεται στην αρχική του κατάσταση, αφού αποδώσει έργο.

Το σύνολο αυτό των διαδοχικών καταστάσεων του συστήματος (γίνεται μέσα στον κύλινδρο των μηχανών εσωτερικής καύσεως ή μέσα στην εγκατάσταση μηχανών εξωτερικής καύσεως) ονομάζεται *κύκλος λειτουργίας* της μηχανής.

## **ΒΑΘΜΟΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΚΥΚΛΟΥ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΗΣ**

Ως **βαθμός απόδοσης** ενός κύκλου, νοείται ο βαθμός απόδοσης που συνδέεται με τα θερμικά χαρακτηριστικά, ανεξάρτητα δηλαδή των μηχανικών χαρακτηριστικών των οργάνων που πραγματοποιούν τον κύκλο.

Άλλος ο βαθμός απόδοσης του κύκλου και άλλος ο β. α. της θερμο – μηχανικής εγκατάστασης που τον πραγματοποιεί.

Στον υπολογισμό του θερμο – δυναμικού β. α. πρέπει να λαμβάνονται υπ' όψιν και οι μηχανικοί βαθμοί απόδοσης των επιμέρους μηχανών και μηχανημάτων (συμπιεστές, εκτονωτές κ.λ.π.) οπότε τελικά γίνεται λόγος για *ΟΛΙΚΟ ΒΑΘΜΟ ΑΠΟΔΟΣΗΣ* της εγκατάστασης.

Σε ένα θερμοδυναμικό κύκλο θεωρούνται :

**Q** = το θετικό (προσδιδόμενο) ποσό θερμότητας

**q** = απόλυτη τιμή του αρνητικού (αποβαλλόμενου) ποσού θερμότητας

**Q – q** = **L** = το ποσό θερμότητας που μετατρέπεται σε έργο.

Ονομάζεται **ΒΑΘΜΟΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ**  $\eta$  του κύκλου, το πηλίκο  $\eta = \frac{L}{Q}$

και επειδή  $Q - q = L$ , είναι :

$$\eta = \frac{Q - q}{Q} = 1 - \frac{q}{Q}$$

Ο βαθμός απόδοσης είναι πάντοτε  $\eta < 1$  επειδή  $q \neq 0$  και  $q < Q$  λόγω του 2<sup>ου</sup> Θ.Α. και η τιμή του για κάθε κύκλο εξαρτάται από τις μεταβολές που συνθέτουν τον κύκλο ακόμα και για ίσες τιμές των θερμοκρασιών  $T_1$  και  $T_2 < T_1$ .

Η μέγιστη τιμή  $\eta_{\max}$  για ίσες θερμοκρασίες  $T_1$  και  $T_2$  λαμβάνεται για έναν ιδανικό κύκλο, τον **κύκλο Carnot**.

Σημειώνεται ότι δεν υπάρχει ακριβής αναλογία μεταξύ του θερμοδυναμικού βαθμού απόδοσης  $\eta = \frac{L}{Q}$

και του βαθμού απόδοσης με τον γενικό ορισμό του βαθμού απόδοσης

( =  $\frac{\text{ενέργεια που λαμβάνεται}}{\text{ενέργεια που προσδίδεται}}$  ) για τα μηχανικά συστήματα (μηχανές).

Ένα μηχανικό σύστημα, μια “**μηχανή**” νοείται ένα σύνολο μηχανισμών όπου προσδιδόμενη ενέργεια μπορεί να μετατραπεί σε άλλη μορφή.

Βέβαια ένα μέρος της προσδιδόμενης ενέργειας λόγω τριβών, θερμότητας ακτινοβολίας, δεν μετατρέπεται σε ωφέλιμη ενέργεια στον άξονα της μηχανής.

Οπότε για τα μηχανικά συστήματα (= μηχανές) ο βαθμός απόδοσης ορίζεται :

$$\rho = \frac{L_u}{L}, \text{ όπου : } L_u = \text{ωφέλιμο έργο που αποδίδει η μηχανή}$$

$L =$  το έργο που θα μπορούσε να προσφέρει η μηχανή εάν δεν υπήρχαν τριβές, δηλαδή το μέγιστο έργο

$$\text{Άρα : } \rho = \frac{L}{L}, \text{ όπου : } L = \eta \cdot Q = \text{είναι το ισοδύναμο του έργου που επιτυγχάνεται}$$

από τον κύκλο μεταξύ  $T_1$  και  $T_2$

$\bar{L} = \eta_{\max} \cdot Q =$  το ισοδύναμο του έργου που επιτυγχάνεται από τον κύκλο με μέγιστο βαθμό απόδοσης μεταξύ των ίδιων θερμοκρασιών  $T_1$  και  $T_2$ , δηλαδή τον κύκλο Carnot.

$$\text{Οπότε : } \rho = \frac{\eta}{\eta_{\max}}$$

### Συμπερασματικά λοιπόν :

Βαθμός απόδοσης μιας θερμικής μηχανής ονομάζεται ο λόγος του ωφέλιμου έργου που παράγει η μηχανή κατά τη λειτουργία της, προς τη θερμότητα που απορροφά (που προσδίδεται στη μηχανή, που δαπανά) η μηχανή από τη δεξαμενή θερμότητας υψηλής θερμοκρασίας.

Μια θερμική μηχανή λειτουργεί με βάση ένα θερμοδυναμικό κύκλο, ο οποίος περιλαμβάνει μεταβολές καταστάσεως του θερμοδυναμικού συστήματος, δηλαδή μια σειρά μεταβολών καταστάσεων όπου η κατάσταση στο τέλος της τελευταίας μεταβολής ταυτίζεται με την κατάσταση στην αρχή της πρώτης μεταβολής.

Εάν ο μεταβολές αυτές είναι αντιστρέψιμες ή όχι, τότε επηρεάζεται ο βαθμός απόδοσης και εάν αυξηθούν τα φαινόμενα αντιστρεψιμότητας (τριβή, απώλειες θερμότητας) τότε μειώνεται το παραγόμενο έργο, οπότε ελαττώνεται και ο βαθμός απόδοσης.

Ο βαθμός απόδοσης επομένως, έχει τιμές που εγγίζουν μια μέγιστη τιμή όταν οι μεταβολές του θερμοδυναμικού κύκλου είναι αντιστρέψιμες.

Επομένως, οι πραγματικές θερμικές μηχανές παρουσιάζουν μικρότερο βαθμό απόδοσης από εκείνες τις μηχανές οι οποίες λειτουργούν σύμφωνα με ένα θεωρητικό θερμοδυναμικό κύκλο ο οποίος αποτελείται από ιδανικές – αντιστρεπτές μεταβολές.

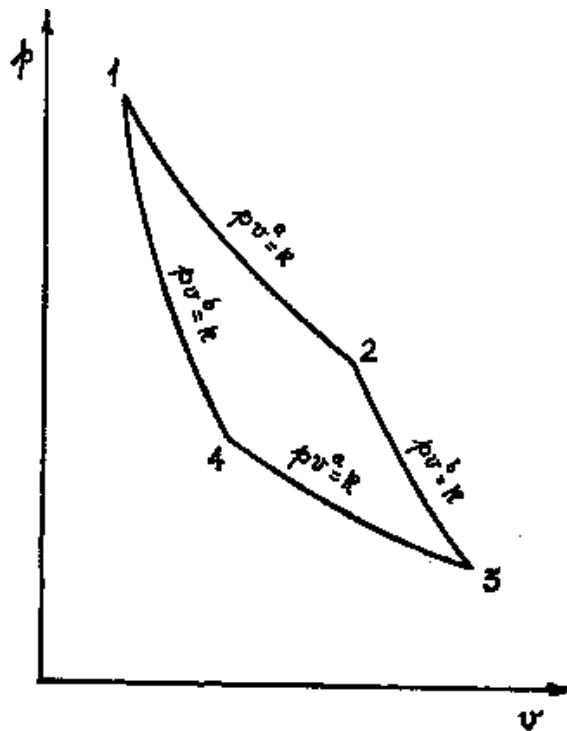
Από τους θερμοδυναμικούς κύκλους που μελετήθηκαν, ένας εμφανίζει τον μέγιστο βαθμό απόδοσης, αποτελούμενος από ιδανικές – αντιστρέψιμες μεταβολές και είναι ο θερμοδυναμικός κύκλος CARNOT.

## ΣΥΜΜΕΤΡΙΚΟΙ ΚΥΚΛΟΙ

Στις εφαρμογές, γίνεται προσπάθεια να πραγματοποιούνται θερμικοί κύκλοι αποτελούμενοι από διαδοχικές απλές μεταβολές (ισόχωρες, ισόθερμες κ.λ.π.).

Συχνά, πραγματοποιούνται συμμετρικοί κύκλοι, δηλαδή θερμοδυναμικοί κύκλοι που αποτελούνται από τέσσερις μεταβολές οι οποίες ανά δύο ανήκουν στην ίδια οικογένεια πολυτροπικής.

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται ένας κύκλος (1 2 3 4)



ΣΧΗΜΑ 47

που αποτελείται από δύο πολυτροπικές μεταβολές με εκθέτη  $\alpha$  και δύο πολυτροπικές με εκθέτη  $\beta$ .

Για τους συμμετρικούς κύκλους ισχύει η παρακάτω ιδιότητα :

Σε ένα συμμετρικό κύκλο, το γινόμενο των ίδιων καταστατικών μεγεθών αντίθετων (στον κύκλο) καταστάσεων ισορροπίας, είναι σταθερό.

Είναι δηλαδή : 
$$p_1 \cdot p_3 = p_2 \cdot p_4 \quad v_1 \cdot v_3 = v_2 \cdot v_4 \quad T_1 \cdot T_3 = T_2 \cdot T_4$$

### Συμμετρικοί κύκλοι με δύο αδιαβατικές και δυο ισόθερμες

Στην κατηγορία αυτή ανήκει ο θερμικός κύκλος που χρησιμοποιείται ως ο κύκλος με την υψηλότερη απόδοση και είναι η βάση σύγκρισης όλων των θερμοδυναμικών κύκλων .

Είναι ο κύκλος **CARNOT**, που περιγράφεται αναλυτικά στη συνέχεια.

## **ΚΥΚΛΟΣ CARNOT**

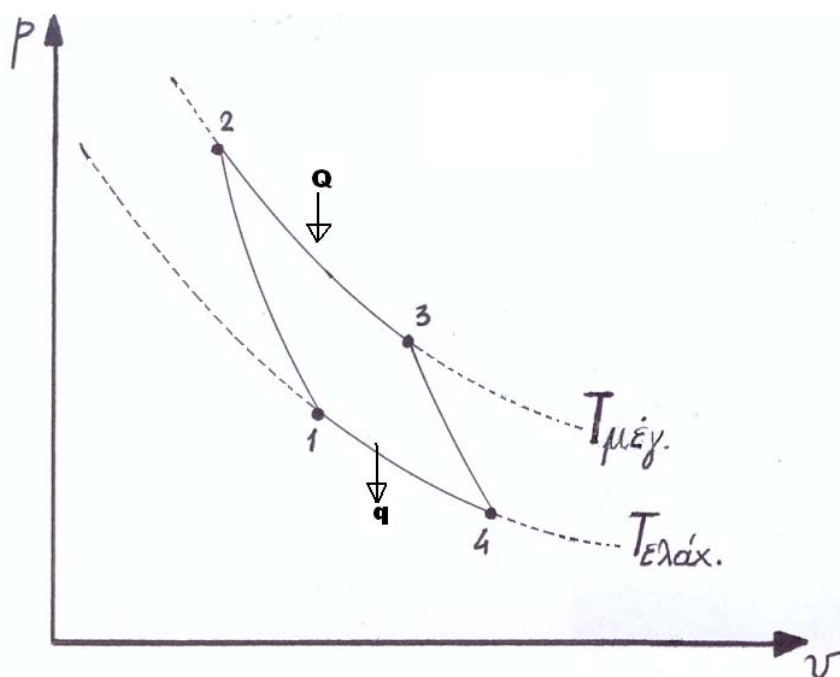
Με βάση τον ορισμό του βαθμού απόδοσης, τίθεται το πρόβλημα να ευρεθεί, ανάμεσα στους πολλούς θερμοδυναμικούς κύκλους, εκείνος που δίδει το μέγιστο βαθμό απόδοσης.

Οι πρώτες μελέτες σχετικά με τη μετατροπή θερμότητας σε έργο, έγιναν από τον Sadi Carnot, ο οποίος (αν και στην εποχή του δεν ήταν γνωστή η αρχή διατήρησης της ενέργειας και οι γνώσεις για τη θερμότητα ήταν ακόμη υποτυπώδεις) ανακοίνωσε το 1824 την αρχή σύμφωνα με την οποία :

*''για να επιτευχθεί μέγιστη απόδοση είναι αναγκαίο το εργαζόμενο μέσο να λαμβάνει θερμότητα από μια θερμική πηγή στην πιο υψηλή, κατά το δυνατό, θερμοκρασία και να αποβάλει ένα μέρος της θερμότητας σε ένα ψυκτικό μέσο σε θερμοκρασία όσο το δυνατόν χαμηλή, μέσα από μια μηχανή που λειτουργεί με βάση ένα θερμοδυναμικό κύκλο αντιστρέψιμο''.*

Ένα κύκλο με δύο μόνο θερμικές εναλλαγές, συμμετρικό, μεταξύ συγκεκριμένων ορίων θερμοκρασίας, δηλαδή ένα κύκλο αποτελούμενο από δύο ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ και δύο ΑΔΙΑΒΑΤΙΚΕΣ.

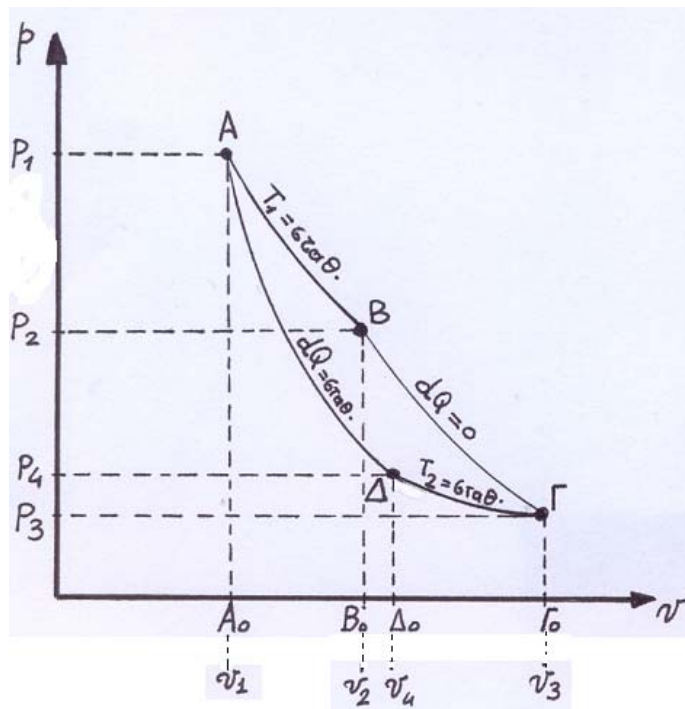
Ο θερμοδυναμικός αυτός κύκλος, ονομάζεται *ΚΥΚΛΟΣ CARNOT*.



**ΣΧΗΜΑ 48**

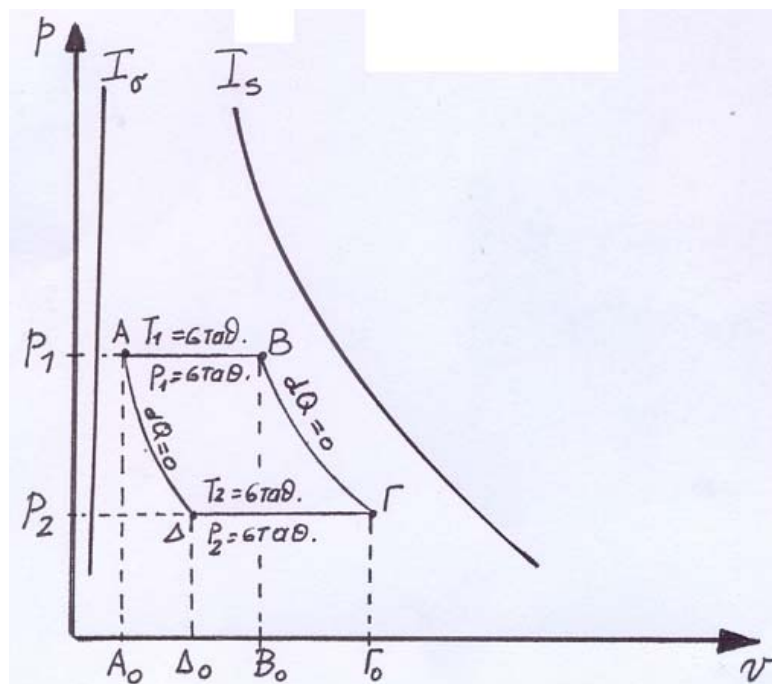
Σχετικά με την γραφική απεικόνιση του κύκλου CARNOT στο διάγραμμα (p,v), σημειώνεται ότι ο κύκλος διαφέρει ανάλογα με τη φύση του συστήματος :

- για ένα αέριο, οι ισόθερμες είναι καμπύλες υπερβολής ( $n = 1$ ) και οι αδιαβατικές είναι καμπύλες υπερβολής βαθμού  $k$ .



**ΣΧΗΜΑ 49**

- για υγρό ατμό, οι ισόθερμες είναι και ισοβαρείς και ο εκθέτης  $k$  είναι αισθητά διαφορετικός από εκείνον του αερίου .
- 
- για υπέρθερμο ατμό το διάγραμμα είναι όμοιο με εκείνο του αερίου, αλλά οι ισόθερμες πρέπει να ικανοποιούν σε κάθε σημείο την αντίστοιχη καταστατική εξίσωση και οι αδιαβατικές θα έχουν εκθέτη  $k = 1,30 - 1,33$  (ατμός νερού).



**ΣΧΗΜΑ 50**

Στην ισόθερμη AB το σύστημα λαμβάνει ποσό θερμότητας  $Q_1$  από τη θερμική πηγή και κατά τις εκτόνωσεις AB και BC πραγματοποιεί εξωτερικό έργο που αντιστοιχεί στην επιφάνεια  $A_0 A B C C_0 A_0$ , άθροισμα του ισόθερμου έργου και του αδιαβατικού.

Στην ισόθερμη συμπίεση CD (σχήμα α) το σύστημα αποβάλλει τη θερμότητα  $Q_2$  και κατά τις συμπίεσεις CD και DA το έργο είναι αρνητικό και παριστάνεται από την επιφάνεια  $C_0 C D A A_0 C_0$ , άθροισμα των έργων που αντιστοιχούν στις δύο συμπίεσεις.

Η θερμότητα εναλλάσσεται μόνο κατά τις ισόθερμες μεταβολές, ενώ στις αδιαβατικές μεταβολές δεν υφίστανται μεταβολές θερμότητας και τα αντίστοιχα ποσά έργου αντιστοιχούν (σε απόλυτες τιμές) στις μεταβολές της εσωτερικής ενέργειας.

Ο κύκλος είναι αντιστρέψιμος, οπότε κατά την ισόθερμη της μέγιστης θερμοκρασίας το σύστημα θα έχει την ίδια θερμοκρασία με την πηγή της μέγιστης θερμοκρασίας. Λόγω της εκτόνωσης η θερμοκρασία τείνει να μειωθεί, αλλά μόλις παρατηρηθεί η ελάχιστη μείωση η πηγή δίδει θερμότητα διατηρώντας το σύστημα σε σταθερή θερμοκρασία.

Κατά την αδιαβατική εκτόνωση η θερμοκρασία ελαττώνεται με τη μείωση της πίεσης μέχρι να φτάσει την τιμή του συμπυκνωτή. Ακολούθως κατά την ισόθερμη συμπίεση η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή και ίση με τη θερμοκρασία του συμπυκνωτή. Εξ αιτίας της συμπίεσης, η θερμοκρασία τείνει να αυξηθεί αλλά το ρευστό του συμπυκνωτή απορροφά το αντίστοιχο ποσό της θερμότητας έτσι ώστε να διατηρηθεί σταθερή η θερμοκρασία.

Η αδιαβατική συμπίεση γίνεται με αύξηση της πίεσης και της θερμοκρασίας και το έργο που δαπανάται μετατρέπεται σε εσωτερική ενέργεια ώστε να επαναφέρει το σύστημα στις συνθήκες της αρχικής κατάστασης.

Επειδή κατά τις αδιαβατικές μεταβολές δεν παρατηρούνται εναλλαγές θερμότητας, η θερμότητα που μετατρέπεται σε θεωρητικό έργο είναι  $(Q_1 - Q_2)$  και ο αντίστοιχος βαθμός απόδοσης, στις ιδανικές συνθήκες, λαμβάνει τη μέγιστη τιμή.

Με αναφορά στο διάγραμμα του κύκλου CARNOT, ισχύουν οι παρακάτω σχέσεις :

$$1 - 2 : \text{αδιαβατική συμπίεση} : L_{1,2} = \frac{p_1 \cdot v_1 - p_2 \cdot v_2}{k-1} = \frac{R_1 \cdot (T_1 - T_2)}{k-1}, \quad Q_{1,2} = 0$$

$$2 - 3 : \text{ισόθερμη καύση} : L_{2,3} = R_1 \cdot T_{\max.} \cdot \ln \frac{v_3}{v_2}, \quad Q_{2,3} = L_{2,3} = R_1 \cdot T_{\max.} \cdot \ln \frac{v_3}{v_2}, \quad \Delta U = 0$$

$$3 - 4 : \text{αδιαβατική εκτόνωση} : L_{3,4} = \frac{p_3 \cdot v_3 - p_4 \cdot v_4}{k-1} = \frac{R_1 \cdot (T_3 - T_4)}{k-1}, \quad Q_{3,4} = 0$$

$$4 - 1 : \text{ισόθερμη ψύξη} : L_{4,1} = R_1 \cdot T_{\min.} \cdot \ln \frac{v_4}{v_1}, \quad Q_{4,1} = L_{4,1} = R_1 \cdot T_{\min.} \cdot \ln \frac{v_4}{v_1}, \quad \Delta U = 0$$

Κατά την ισόθερμη καύση προσδίδεται ποσό θερμότητας :  $Q_{2,3} = R_1 \cdot T_{\max} \cdot \ln \frac{v_3}{v_2} = Q_1$

Κατά την ισόθερμη ψύξη αποβάλλεται ποσό θερμότητας :  $Q_{4,1} = R_1 \cdot T_{\min} \cdot \ln \frac{v_4}{v_1} = Q_2$

Ο βαθμός απόδοσης είναι :

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{R_1 \cdot T_{\min} \cdot \ln \frac{v_4}{v_1}}{R_1 \cdot T_{\max} \cdot \ln \frac{v_3}{v_2}} = 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}}$$

δεδομένου ότι λόγω συμμετρικού κύκλου ισχύει :

$$\frac{v_4}{v_1} = \frac{v_3}{v_2}$$

Τελικά είναι  $\boxed{\eta = 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}}}$

Σημειώνεται ότι ο **βαθμός απόδοσης ενός κύκλου CARNOT** εξαρτάται μόνο από τις θερμοκρασίες μέγιστη και ελάχιστη του κύκλου και όχι από το σύστημα, οπότε παρ'ότι η προηγούμενη σχέση υπολογίστηκε για ιδανικό αέριο, ισχύει για κάθε κύκλο CARNOT που εξελίσσεται μεταξύ των ίδιων θερμοκρασιών.

Επίσης από τη σχέση του βαθμού απόδοσης προκύπτει ότι δεν υπάρχει μέγεθος που να εξαρτάται από τη φύση του συστήματος που συμμετέχει στον κύκλο.

Επίσης παρατηρείται ότι ο βαθμός απόδοσης του κύκλου, που εξαρτάται αποκλειστικά από τις απόλυτες θερμοκρασίες  $T_1$  και  $T_2$ , είναι ανεξάρτητος από την ποσότητα της θερμότητας, από το βάρος του συστήματος, από το έργο του κύκλου και από την ισχύ της ιδανικής μηχανής που πραγματοποιεί τον κύκλο.

Τα ποσά του έργου που αντιστοιχούν στις δύο αδιαβατικές μεταβολές είναι ίσα μεταξύ τους κατ' απόλυτη τιμή. Πράγματι, αντιστοιχούν σε ίδια μεταβολή εσωτερικής ενέργειας δεδομένου ότι οι δυο ισόθερμες είναι και ισοδυναμικές (δηλαδή μεταβολές σταθερής εσωτερικής ενέργειας).

Είναι :

$$L_\alpha = \frac{p_2 v_2 - p_3 v_3}{k-1} = \frac{p_1 v_1 - p_4 v_4}{k-1}$$

και σύμφωνα με το νόμο του Boyle :  $p_1 v_1 = p_2 v_2 = R \cdot T_1$        $p_3 v_3 = p_4 v_4 = R \cdot T_2$

Προκύπτει ότι το ωφέλιμο έργο του κύκλου αντιστοιχεί στη διαφορά των δύο ισόθερων έργων της εκτόνωσης και της συμπίεσης.

Αυτό προκύπτει και σαν γινόμενο του χρησιμοποιούμενου ποσού θερμότητας  $(Q_1 - Q_2)$  επί το δυναμικό ισοδύναμο της θερμότητας.

Σημειώνεται ότι στις αδιαβατικές δεν υπάρχει εναλλαγή θερμότητας ενώ οι ισόθερμες των ιδανικών αερίων είναι και ισοδυναμικές και όλη η προσδιδόμενη ή αποβαλλόμενη θερμότητα ισοδυναμεί στο αντίστοιχο εξωτερικό έργο.

Από τη σχέση  $\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$  προκύπτει ότι ο βαθμός απόδοσης είναι μικρότερος του 1- (του 100

%), δεδομένου ότι το ποσό θερμότητας  $Q_2$  δεν είναι μηδενικό. Είναι το ποσό θερμότητας το οποίο αποβάλλεται στη πηγή χαμηλής θερμοκρασίας και αντιπροσωπεύει το ποσό θερμότητας που απορροφάται από τη μηχανή αλλά δεν μετατρέπεται σε ωφέλιμο έργο κατά τη διεργασία .

Από την ίδια σχέση του βαθμού απόδοσης προκύπτει και η οικονομική σημασία των μηχανών. Η κυκλική διαδικασία συνεπάγεται , με βάση τον ορισμό του Α' θερμοδυναμικού νόμου ότι

$$Q_1 - Q_2 = L,$$

όπου  $L$  είναι το ωφέλιμο έργο από την μετατροπή της προσδιδόμενης θερμότητας (η δαπάνη) , δηλαδή είναι το επιθυμητό αποτέλεσμα (το κέρδος) από τη λειτουργία της μηχανής.

**Μια μεγάλη τιμή του λόγου  $L/Q_1$  αποτυπώνει μια αποδοτική μηχανή.**

### **Συμπεράσματα από τον κύκλο CARNOT :**

- 1.** Καμία θερμική μηχανή μπορεί να έχει μεγαλύτερη απόδοση από τη μηχανή που εργάζεται με αντιστρέψιμες μεταβολές.
- 2.** Η απόδοση ενός κύκλου με αντιστρέψιμες μεταβολές, εξαρτάται μόνο από τη μέγιστη ( $T_1$ ) και την ελάχιστη ( $T_2$ ) θερμοκρασία. Καμία θερμική μηχανή μπορεί να έχει απόδοση 100 %, διότι αυτό σημαίνει  $T_2 = 0$ , δηλαδή αποβολή θερμότητας στο περιβάλλον με θερμοκρασία του απολύτου μηδενός.
- 3.** Η προσπάθεια βελτίωσης του θερμικού βαθμού απόδοσης ενός πραγματικού ή ιδανικού θερμικού κύκλου, εντοπίζεται στην προσπάθεια προσέγγισής του προς τον θερμικό βαθμό απόδοσης του κύκλου CARNOT

- 4.** Η αφαίρεση θερμότητας  $Q_{41}$  στην πράξη γίνεται σε ψυγείο όπου συνήθως  $t = 20 \text{ }^\circ\text{C} = 293 \text{ }^\circ\text{K}$ .

Η πρόσδοση θερμότητας  $Q_{23}$  μπορεί να γίνει μέχρι και σε  $t = 1650 \text{ }^\circ\text{C} = 1923 \text{ }^\circ\text{K}$ , θερμοκρασία η οποία στην πράξη είναι αρκετά μικρότερη για λόγους αντοχής των υλικών.

- 5.** Για να υπάρχει κάθε στιγμή της λειτουργίας ομοιόμορφη πίεση και θερμοκρασία στο σύστημα, πρέπει οι κινήσεις των εξαρτημάτων της μηχανής, που λειτουργεί με βάση αυτό το θερμοδυναμικό κύκλο, να γίνονται αργά.

Αυτό όμως σημαίνει ότι τέτοια μηχανή θα είναι αρκετά μεγάλη και θα αποδίδει μικρή ισχύ, διότι η ισχύς μιας μηχανής, εκτός από το έργο ανά διαδρομή, εξαρτάται και από τις διαδρομές στη μονάδα του χρόνου.

Μια μηχανή δηλαδή, οικονομικά ασύμφορη, αλλά και μηχανή που απαιτεί μεγάλο όγκο.

**6.** Είναι εύκολο να υπολογισθεί ο βαθμός απόδοσης, όταν χρησιμοποιώντας υλικά υψηλής αντοχής, η μηχανή λειτουργεί σε  $t_{23} = 800^{\circ}\text{C}$  και  $t_{41} = 20^{\circ}\text{C}$  :

$$\eta = 1 - \frac{T_{41}}{T_{23}} = 1 - \frac{20 + 273}{800 + 273} = 0,727$$

Δηλαδή με αυτές τις ακραίες συνθήκες λειτουργίας, ο πλέον ιδανικός κύκλος, ο κύκλος CARNOT, μπορεί να μετατρέψει σε ωφέλιμο έργο μόνο το 72,7 % της θερμότητας που προσδίδεται.

Συμπερασματικά, μπορεί να ειπωθεί, ότι η μηχανή CARNOT δεν είναι δυνατό να κατασκευασθεί, αλλά η μελέτη της δίδει χρήσιμα συμπεράσματα που βοήθησαν στην κατασκευή και βελτίωση των σημερινών μηχανών.

## Η ΚΛΙΜΑΚΑ KELVIN ΤΗΣ ΑΠΟΛΥΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ

(το νόημα του όρου ‘απόλυτο μηδέν’)

Ο βαθμός απόδοσης όλων των μηχανών Carnot που λειτουργούν μεταξύ δύο δεδομένων θερμοκρασιών είναι ο ίδιος, οποιοδήποτε σύστημα (φορέας ενέργειας, ρευστό, ουσία) χρησιμοποιείται στον κύκλο, οπότε ο Λόρδος Kelvin (έδωσε την τιμή  $-273,16$  στη θερμοκρασία του τριπλού σημείου του νερού σημείο σταθερό για την κλίμακα απόλυτης θερμοκρασίας. Στο σημείο αυτό συνυπάρχουν η υγρή, η αέρια και η στερεά φάση του νερού) αποφάσισε να εκμεταλλευθεί το γεγονός αυτό για να ορίσει μια κλίμακα θερμοκρασιών ανεξάρτητη από τις ιδιότητες της χρησιμοποιούμενης ουσίας όπως γίνεται με τα θερμόμετρα υδραργύρου ή αερίου.

Το πηλίκο δυο θερμοκρασιών στην κλίμακα Kelvin ορίζεται σαν πηλίκο μεταξύ του ποσού θερμότητας που προσδίδεται στο σύστημα στην υψηλή θερμοκρασία και του ποσού θερμότητας που αποβάλλεται στη χαμηλή θερμοκρασία μιας μηχανής Carnot που λειτουργεί μεταξύ των δύο θερμοκρασιών.

Για παράδειγμα, το πηλίκο της θερμοκρασίας Kelvin του σημείου βρασμού προς τη θερμοκρασία του σημείου τήξης του πάγου μπορεί να βρεθεί λειτουργώντας μια μηχανή Carnot μεταξύ αυτών των θερμοκρασιών και μετρώντας τη θερμότητα που αφαιρείται από τον ατμό και τη θερμότητα που δίδεται στον πάγο. Το αποτέλεσμα θα είναι το ίδιο, ανεξάρτητα του χρησιμοποιούμενου συστήματος στη μηχανή.

Το πηλίκο από μόνο του δεν προσδιορίζει εντελώς τη θερμοκρασία. Εάν αυθαιρέτως η διαφορά μεταξύ των δυο θερμοκρασιών τεθεί ίση με  $100^{\circ}$ , προκύπτουν οι θερμοκρασίες στην εκατονταβάθμια κλίμακα.

Εάν η διαφορά τεθεί ίση με  $180^{\circ}$ , τότε προκύπτουν οι θερμοκρασίες στην κλίμακα Fahrenheit.

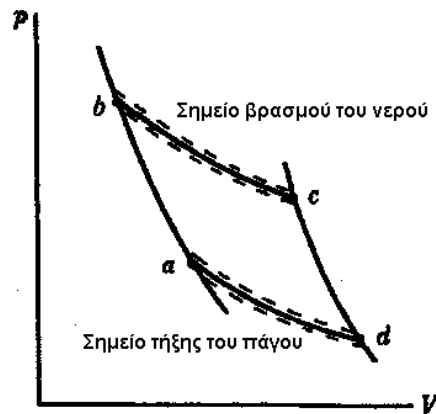
Για παράδειγμα, οποιαδήποτε μηχανή Carnot που λειτουργεί μεταξύ των σημείων βρασμού του νερού και τήξης του πάγου αποκτά σε κάθε κύκλο 1000 θερμίδες από τον ατμό του βρασμού, αποβάλλει (περίπου) 732 θερμίδες στον πάγο που λιώνει.

Άρα εάν  $T_v$  και  $T_g$  είναι οι θερμοκρασίες Kelvin, τότε :  $\frac{T_v}{T_g} = \frac{1000}{732}$

και :

- εάν τεθεί  $T_v - T_g = 100^{\circ}$  προκύπτει  $T_v = 373^{\circ}$  και  $T_g = 273^{\circ}$
- εάν τεθεί  $T_v - T_g = 180^{\circ}$  προκύπτει  $T_v = 672^{\circ}$  και  $T_g = 492^{\circ}$

Οι θερμοκρασίες που περιλαμβάνονται μεταξύ του σημείου βρασμού και της τήξης του πάγου, μπορούν να ορισθούν όπως παρουσιάζεται στο σχήμα



ΣΧΗΜΑ 51

Οι ισόθερμες σε διαστήματα ενός βαθμού στην κλίμακα Kelvin είναι εκείνες που υποδιαιρούν την επιφάνεια (a b c d) σε επιμέρους επιφάνειες η κάθε μια από τις οποίες είναι 1/100 της συνολικής επιφάνειας (a b c d).

Επειδή το εμβαδόν ενός κύκλου είναι ίσο με το έργο που παράγεται στον κύκλο, μπορεί να γίνει η υποδιαίρεση χρησιμοποιώντας 100 (εκατό) μηχανές Carnot, κάθε μια από τις οποίες παραλαμβάνει τη θερμότητα που αποβάλλει η προηγούμενη μηχανή, πραγματοποιεί το 1/100 του έργου της μηχανής του Carnot και αποβάλλει το υπόλοιπο της θερμότητας στη μηχανή που έπεται.

Η ίδια διαδικασία μπορεί να επεκταθεί πάνω από το σημείο βρασμού του νερού και κάτω από το σημείο τήξης του πάγου. Είναι προφανές όμως ότι δεν μπορεί να συνεχίζεται αυτό.

Σαν ποσοτικό παράδειγμα λαμβάνεται η μηχανή Carnot που αναφέρθηκε προηγουμένως, ότι αποβάλλει 732 θερμίδες στο σημείο τήξης του πάγου και πραγματοποιεί  $1000 - 732 = 268$  θερμίδες έργο.

Κάθε μηχανή σε μικρογραφία (κάθε μια από τις 100 μηχανές), πρέπει επομένως να πραγματοποιεί

$$\frac{1}{100} \times 268 = 2,68 \text{ cal έργο.}$$

Η πρώτη μηχανή κάτω από το σημείο τήξης του πάγου θα αποκτούσε 732 cal, θα πραγματοποιούσε 2,68 cal έργο και θα απέβαλε  $732 - 2,68 = 729,32$  cal στη θερμοκρασία των  $272^0$  Kelvin.

Επειδή κάθε επόμενη μηχανή θα ωφελούνταν 2,68 cal, η διαδικασία πρέπει προφανώς να ολοκληρωθεί μετά από έναν αριθμό κύκλων ίσο με τον αριθμό που το 2,68 περιέχεται στο 732, δηλαδή μετά από :

$$\frac{732}{2,68} = 273$$

Δηλαδή, η διαδικασία δεν μπορεί να συνεχισθεί αφού θα έχει προσεγγισθεί μια θερμοκρασία  $273^0$  κάτω από το σημείο τήξης του πάγου.

**Αυτό είναι το πραγματικό νόημα του όρου ΑΠΟΛΥΤΟ ΜΗΔΕΝ.**

## Σημασία της θερμότητας $Q_2$ – Αύξηση θερμοκρασίας - Φαινόμενο του θερμοκηπίου

Από την περιγραφή του κύκλου του CARNOT, αλλά και από τους θερμοδυναμικούς κύκλους των άλλων μηχανών εσωτερικής καύσεως που περιγράφηκαν, προκύπτει ότι η παραγωγή έργου συνοδεύεται από την **αποβολή** στη χαμηλή θερμοκρασία του κύκλου του **ποσού θερμότητας  $Q_2$  (ή  $q$ )**, δηλαδή **προς το περιβάλλον**.

Είναι προφανές ότι τα ποσά αυτά της θερμότητας που αποβάλλονται από τη λειτουργία των μηχανών, συσσωρεύονται στο περιβάλλον με αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος.

Η ελάχιστη έστω αύξηση της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος έχει τεράστιες συνέπειες στο περιβάλλον. Για παράδειγμα, η αύξηση της θερμοκρασίας στις λίμνες και στις θάλασσες, έχει σαν συνέπεια την ελάττωση της ικανότητας του νερού να συγκρατεί διαλυμένο οξυγόνο κάτι που έχουν ανάγκη τα ψάρια και τα υδρόβια φυτά.

Η συσσώρευση επομένως στο περιβάλλον των ποσοτήτων  $Q_2$  (ή  $q$ ) της θερμότητας που αποβάλλεται, προξενεί σταδιακή αύξηση της θερμικής ενέργειας του περιβάλλοντος, γεγονός που προκαλεί την αύξηση της θερμοκρασίας.

Αυτή η διαδικασία, δηλαδή η σταδιακή αύξηση της θερμικής ενέργειας του περιβάλλοντος, είναι γνωστή με τον όρο παγκόσμια αύξηση της θερμοκρασίας ή **φαινόμενο του θερμοκηπίου**.

Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στην αυξημένη συγκέντρωση στα ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας, ορισμένων χημικών ενώσεων, όπως διοξείδιο του άνθρακα, μερικών ουσιών εξάντλησης του όζοντος (ODSs) και μεθανίου.

Η θερμότητα που εκπέμπει ο Ήλιος θερμαίνει την επιφάνεια της Γης η οποία ακτινοβολεί ενέργεια πίσω στο διάστημα. Από την ενέργεια αυτή, ένα μέρος διαφεύγει στο διάστημα, αλλά ένα μεγάλο μέρος της παγιδεύεται στη βιόσφαιρα από τα αέρια του θερμοκηπίου.

Η θερμότητα που έτσι παγιδεύεται θερμαίνει την τροπόσφαιρα (κάτω τμήμα της ατμόσφαιρας).

Βέβαια, εάν δεν υπήρχαν τα αέρια αυτά, η θερμοκρασία της επιφάνειας της Γης θα μειωνόταν μέχρι το σημείο παγοποίησης. Όμως, η μόλυνση της ατμόσφαιρας από την καύση των δασών, από τα καυσαέρια οχημάτων – αεροπλάνων, από τις βιομηχανίες, αυξάνουν την ποσότητα αυτών των αερίων με υψηλούς ρυθμούς, με αποτέλεσμα τον εγκλωβισμό της θερμότητας και κατά συνέπεια την αύξηση της θερμοκρασίας της Γης.

Δηλαδή, οι αέριες αυτές χημικές ενώσεις επιτρέπουν τη διέλευση στην εισερχόμενη ηλιακή ακτινοβολία, είναι όμως μη διαπερατές στη θερμική ακτινοβολία που παράγεται στη Γη, με αποτέλεσμα να αντανακλούν στη Γη ένα μέρος της θερμικής ακτινοβολίας που προκύπτει.

Έχει αποδειχθεί ότι το διοξείδιο του άνθρακα ( $CO_2$ ) έχει τη μεγαλύτερη συμβολή στο φαινόμενο του θερμοκηπίου από κάθε άλλη χημική ένωση.

Το διοξείδιο του άνθρακα εναλλάσσεται σταθερά μεταξύ της ατμόσφαιρας και των θαλασσών, απορροφάται και απελευθερώνεται από ζώα και φυτά που βρίσκονται στην επιφάνεια της Γης. Το ποσοστό συγκέντρωσης του διοξειδίου του άνθρακα ακολουθεί ένα εποχιακό κύκλο που οφείλεται στην απορρόφησή του από τα φυτά που αναπτύσσονται κάθε άνοιξη και την απελευθέρωσή του κάθε φθινόπωρο.

Ο κύκλος αυτός τα τελευταία χρόνια έχει διαταραχθεί με αυξητική τάση, με αποτέλεσμα κάθε μέγιστη ετήσια θερμοκρασία να είναι υψηλότερη από την προηγούμενη χρονιά.

Αρχικά η καταστροφή των δασικών εκτάσεων αλλά στη συνέχεια η αυξημένη χρήση των ορυκτών καυσίμων (κάρβουνο, πετρέλαιο) είναι παράγοντες αύξησης της θερμοκρασίας.

Παρότι τα φυτά αναπτύσσονται καλλίτερα σε συνθήκες ατμόσφαιρας πλούσιες σε διοξείδιο του άνθρακα, αυτό οδηγεί σε αυξημένη συγκέντρωση του ποσοστού (περίπου 0,4 % ετησίως) του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα με τα προαναφερόμενα αποτελέσματα.

Ένα άλλο αέριο που συντελεί στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, είναι το μεθάνιο, αέριο που απελευθερώνεται από τις ανθρώπινες δραστηριότητες που έχει γίνει 20 φορές πιο δραστικό σε σχέση με το CO<sub>2</sub>. Το μεθάνιο παράγεται κυρίως μέσα από τη δράση μιας σειράς βακτηρίων που ευδοκιμούν παράλληλα με την ανάπτυξη του ανθρώπινου γένους. Βακτήρια που ευρίσκονται στα εντόσθια των μηρυκαστικών ζώων, στις περιοχές υγειονομικής ταφής των σκουπιδιών. Μεθάνιο απελευθερώνεται

ακόμη, μέσα από παγιδευμένα αέρια στο υπέδαφος, ανθρακωρυχεία ή και σωληνώσεις παροχής φυσικού αερίου.

**Συμπερασματικά**, το συνολικό ισοζύγιο άνθρακα της Γης καθορίζεται από τον αποθηκευμένο άνθρακα στους ιστούς των φυτών, από τα αποθέματα ορυκτών καυσίμων που περιέχονται στους ωκεανούς και από το ποσό του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα. Η καύση ορυκτών καυσίμων παράγει διοξείδιο του άνθρακα που απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα.

Η απονίλωση των δασών επηρεάζει επίσης το ισοζύγιο, διότι τα δέντρα απορροφούν διοξείδιο του άνθρακα κατά τη φωτοσύνθεση.

Το ποσοστό του διοξειδίου του άνθρακα έχει αυξηθεί στην ατμόσφαιρα κατά τα τελευταία 100 χρόνια περίπου κατά 25 %.

Η παγκόσμια θερμοκρασία πιθανόν να αυξηθεί έως και 1,5 με 4,5 βαθμούς στα επόμενα 50 χρόνια και αυτή η αύξηση θα οδηγήσει σε αλλαγές στη γεωργική παραγωγικότητα καθώς οι μορφές κλιματικών μεταβολών αλλάζουν σε διάφορες περιοχές. Επίσης θα λιώσουν οι πάγοι στους πόλους με αποτέλεσμα τις πλημμύρες στις χαμηλές, ως προς τη στάθμη των θαλασσών, περιοχές.

Η παγκόσμια αύξηση της θερμοκρασίας είναι ένα ιδιαίτερα δύσκολο πρόβλημα για έλεγχο, δεδομένου ότι συνδέεται με τη χρήση της ενέργειας και με την εξάντληση των φυσικών πόρων.

Η πρώτη σοβαρή διεθνής προσπάθεια για την επίλυση του προβλήματος των κλιματολογικών συνθηκών έγινε το 1992, με τη συμφωνία στη Συνδιάσκεψη των Ηνωμένων Εθνών (*Συνέδριο Εργασίας Κλιματολογικών Αλλαγών των Η.Ε.*) για το Περιβάλλον και την Ανάπτυξη, γνωστή ως ***Συνάντηση Κορυφής του Ρίο*** που διεξήχθη στο Ρίο ντε Τζανέιρο, όπου 90 χώρες υπέγραψαν τη Διεθνή Συνθήκη για την Αλλαγή του Κλίματος. Αυτή η συνθήκη δέσμευε τις ανεπτυγμένες χώρες στη σταθεροποίηση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα μέχρι το 1995 και στη μείωση στα επίπεδα του 1990, μέχρι το 2000.

Το 1997 έγινε μια συμφωνία, γνωστή ως ***ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ του ΚΙΟΤΟ***, για τη μείωση της εκπομπής αερίων του θερμοκηπίου (ποσοστό μείωσης 8 % για τις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης) από τις βιομηχανικά αναπτυγμένες χώρες μέχρι το 2010 και τη στήριξη των οικονομικά ασθενέστερων χωρών στη χάραξη μιας πολιτικής ανάπτυξης σε πρότυπα φιλικά με το περιβάλλον.

Επίσης συμφωνήθηκε η εξέλιξη μηχανισμών που θα βοηθήσουν τις χώρες να επιτύχουν τους στόχους, όπως π.χ. παροχές για αναδάσωση δεδομένου ότι όσο τα δέντρα αναπτύσσονται τόσο χρειάζονται το διοξείδιο του άνθρακα για δημιουργία κλαδιών και φύλλων, κάτι που οδηγεί στη μείωση του CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα.

Η αλόγιστη ανθρώπινη δραστηριότητα έχει σημαντικές επιπτώσεις στο περιβάλλον.

Την περίοδο 2003 - 2004 οι εκπομπές αερίων που επιδεινώνουν το φαινόμενο του θερμοκηπίου, αυξήθηκαν σημαντικά.

Το 2006 η θερμοκρασία στη Γη είχε τη μεγαλύτερη αύξηση τα τελευταία 400 χρόνια.

Μια ομάδα Αμερικανών επιστημόνων μελέτησε αναφορές για τη θερμοκρασία της Γης από σχετικές έρευνες, λαμβάνοντας υπόψη στοιχεία από κοραλλιογενείς υφάλους, παγετώνες, ωκεανούς και κορμούς δέντρων.

Διαπιστώθηκε ότι ο μέσος όρος της θερμοκρασίας στο βόρειο ημισφαίριο αυξήθηκε κατά 1 βαθμό Κελσίου στη διάρκεια του 20<sup>ου</sup> αιώνα, αύξηση που είναι η μεγαλύτερη στην περιοχή για χρονική περίοδο 2000 ετών.

Ανάλογα απογοητευτικά στοιχεία αναφέρονται και για τις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Οι εκπομπές καυσαερίων του θερμοκηπίου αυξήθηκαν κατά 0,4 % το 2003 - 2004 αγγίζοντας τα 18 εκατομμύρια τόνους. Η αύξηση αυτή ισοδυναμεί με τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα που θα απελευθέρωναν 3 εκατομμύρια άνθρωποι εάν έκαναν το γύρο του κόσμου με τα αυτοκίνητά τους. Για τα αυξημένα ποσοστά επικίνδυνων αερίων ευθύνονται κυρίως οι οδικές μεταφορές, η σιδηρογία, η χαλυβουργία, τα διυλιστήρια πετρελαίου, τα ψυκτικά και κλιματιστικά μηχανήματα. Το μεγαλύτερο μερίδιο ευθύνης βαραίνει τα 15 παλαιά κράτη - μέλη, με πρώτες στη λίστα την Ισπανία και την Ιταλία.

## Εξάντληση του Στρώματος Όζοντος

Η Γη προστατεύεται με ένα στρώμα αερίου όζοντος στην ανώτερη ατμόσφαιρα (στρατόσφαιρα), το οποίο δρα σαν φίλτρο στην επιβλαβή ηλιακή ακτινοβολία. Αυτό το στρώμα δημιουργείται και καταστρέφεται διαρκώς σε ένα δυναμικό κύκλο που έχει μια φυσική ισορροπία.

Το όζον είναι ένα αέριο που βρίσκεται στη φύση και αποτελείται από τρία άτομα οξυγόνου (O<sub>3</sub>). Το 90 % του όζοντος της γήινης ατμόσφαιρας βρίσκεται στο άνω τμήμα της στρατόσφαιρας και διαμορφώνει τη στοιβάδα του όζοντος. Το υπόλοιπο 10 % βρίσκεται στην τροπόσφαιρα .

Το όζον της στρατόσφαιρας απορροφά ένα σημαντικό μέρος της βλαβερής υπεριώδους ακτινοβολίας του ήλιου (UV – B) και συμβάλει στην εξουδετέρωση ρυπαντών όπως το μονοξείδιο του άνθρακα, τα οξείδια του αζώτου και του μεθανίου (σημαντικό από τα αέρια του θερμοκηπίου), ονομάζεται δε και ‘‘καλό’’ όζον.

Αντιθέτως, το όζον που βρίσκεται στην τροπόσφαιρα (10 – 16 χιλ. πάνω από τη Γη) ονομάζεται ‘‘κακό’’ όζον διότι αποτελεί συστατικό στοιχείο του φωτοχημικού νέφους και προκαλεί πονοκεφάλους, προβλήματα στο αναπνευστικό σύστημα, βλάβες στα φυτά και τα ζώα.

Από το 1985 επισημάνθηκε από ομάδες επιστημόνων η μείωση του όζοντος πάνω από την Ανταρκτική.

Το φαινόμενο αυτό είχε ήδη εντοπισθεί και από πολλούς άλλους επιστήμονες τα προηγούμενα χρόνια.

Από τότε συστηματικές μετρήσεις απέδειξαν ότι ο ρυθμός μείωσης της στοιβάδας του όζοντος έχει αυξηθεί και ότι το φαινόμενο αυτό επεκτείνεται ολοένα και περισσότερο σε ευρύτερες περιοχές της γης, με αποτέλεσμα να υπολογίζεται μια απώλεια της τάξεως του (6 – 8) % στο βόρειο ημισφαίριο, *απώλεια που είναι γνωστή ως τρύπα του όζοντος (δηλαδή μεγάλη αραιώση στη στοιβάδα του όζοντος)* .

Τα επίπεδα απωλειών στη στοιβάδα του όζοντος έχουν γίνει κρίσιμα και πάνω από κατοικημένες περιοχές στο νότιο ημισφαίριο. Οι επιπτώσεις του φαινομένου εξάντλησης του όζοντος είναι άμεσες

είτε πρόκειται για τον άνθρωπο είτε πρόκειται για το φυσικό κόσμο. Στον άνθρωπο παρουσιάστηκε στατιστική αύξηση των περιπτώσεων που αφορούσαν τον καρκίνο του δέρματος και τον καταρράκτη που αποδόθηκε στο φαινόμενο αυτό. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι μειώνεται η ικανότητα των φυτών κατά τη φωτοσύνθεση, γεγονός που μπορεί να έχει μακροπρόθεσμες συνέπειες στη γεωργία και στο φυτοπλαγκτόν επηρεάζοντας αποτελεσματικά την τροφική αλυσίδα.

Η εξάντληση του όζοντος είναι αποδεδειγμένο ότι οφείλεται σε μια ομάδα χημικών ενώσεων, όπως οι χλωροφθοράνθρακες (CFCs), υδροχλωροφθοράνθρακες (HCFCs) και τα αλογόνα. Αυτές οι συνθετικές ενώσεις αναπτύχθηκαν για μια σειρά βιομηχανικών χρήσεων. Αρχικά αυτές οι ενώσεις θεωρούνταν ασφαλείς, αφού δεν είχαν άμεσα τοξικά αποτελέσματα. Όμως αυτή η σταθερότητά τους που τις κάνει μη τοξικές, προκαλεί προβλήματα στο στρώμα του όζοντος. Το ποσό των CFCs και των άλλων ουσιών εξάντλησης του όζοντος (Ozon Depleting Substances – ODSs) θα συνεχίσει να αναδημιουργείται και να καταστρέφει το όζον για πολλά χρόνια.

Στη διάσκεψη του Μόντρεαλ το 1986, 85 κράτη επικύρωσαν με την υπογραφή τους τη διεθνή συμφωνία με στόχο τον τερματισμό της χρήσης συγκεκριμένων ODSs μέχρι το 2005. Αυτή η διεθνής συμφωνία είναι γνωστή ως το *Πρωτόκολλο του Μόντρεαλ*. Παρά το γεγονός ότι οι πολυεθνικές εταιρείες που παράγουν CFCs έχουν ανταποκριθεί θετικά αναπτύσσοντας υποκατάστατες ουσίες, οι κυβερνήσεις μερικών αναπτυσσόμενων χωρών έχουν αρνηθεί να ελέγξουν και να μειώσουν τη χρήση ODS επειδή τα θεωρούν σημαντικά στη συνεχιζόμενη οικονομική τους ανάπτυξη.

**ΕΝΤΡΟΠΙΑ**

Από τον κύκλο του CARNOT, προκύπτουν οι παρακάτω σχέσεις :

$$Q_1 = Q_{23} = R_1 \cdot T_2 \cdot \ln \frac{v_3}{v_2}$$

$$Q_2 = Q_{41} = R_1 \cdot T_1 \cdot \ln \frac{v_1}{v_4} = -R_1 \cdot T_1 \cdot \ln \frac{v_4}{v_1} \Rightarrow -Q_2 = R_1 \cdot T_1 \cdot \ln \frac{v_4}{v_1}$$

Διαιρώντας την κάθε σχέση με την αντίστοιχη θερμοκρασία, είναι :

$$\frac{Q_1}{T_1} = R_1 \cdot \ln \frac{v_3}{v_2} \quad \text{και επειδή} \quad \frac{v_3}{v_2} = \frac{v_4}{v_1}, \quad \text{προκύπτει :} \quad \frac{Q_1}{T_1} = -\frac{Q_2}{T_2} \quad \text{δηλαδή}$$

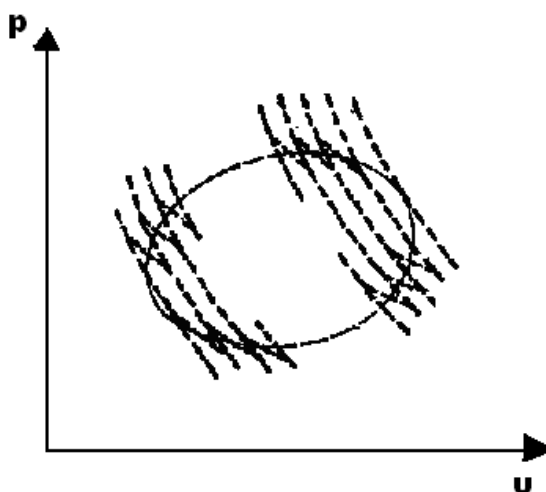
$$-\frac{Q_2}{T_2} = R_1 \cdot \ln \frac{v_4}{v_1}$$

$$\boxed{\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0} \quad \text{σχέση του CLAUSIUS, σύμφωνα με την οποία :}$$

“σε ένα κύκλο Carnot το άθροισμα των μεγεθών που προκύπτουν από τη διαίρεση των συναλλασσομένων ποσών θερμότητας διαιρουμένων δια των αντίστοιχων θερμοκρασιών, είναι ίσο με το μηδέν”.

**Το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να γενικευθεί, με την παρακάτω διαδικασία :**

Ο κύκλος Carnot μπορεί να χωριστεί σε μεγάλο αριθμό στοιχειωδών κύκλων Carnot. Ο αντιστρέψιμος κύκλος τώρα, ισοδυναμεί με ένα πολύ μεγάλο σύνολο από κύκλους Carnot που κατασκευάζονται από ένα πυκνό σμήνος ισόθερων σε συνδυασμό με ένα άλλο σμήνος από κατάλληλες αδιαβατικές.



**ΣΧΗΜΑ 52**

Η ισοδυναμία επιτυγχάνεται καλλίτερα, θεωρώντας πολύ μεγάλο τον αριθμό των αδιαβατικών και των ισόθερμων, έτσι ώστε στη γραμμή του κύκλου να τείνει η τεθλασμένη. Έτσι προκύπτει μια σειρά από πολλούς μικρούς κύκλους των οποίων το συνολικό εμβαδόν ισοδυναμεί με το αρχικό εμβαδόν.

Παρατηρείται, ότι η αντιστρεπτή κυκλική μεταβολή είναι ισοδύναμη σε ό,τι αφορά στην ανταλλαγή θερμότητας και έργου με τη σειρά των διαδοχικών κύκλων του Carnot. Αυτό συμβαίνει επειδή όλες οι ισόθερμες, εκτός από την πρώτη και την τελευταία, παίρνουν μέρος η κάθε μια σε δύο διαφορετικούς κύκλους Carnot : έτσι, όταν διαγράφονται αυτοί οι κύκλοι το τμήμα της κοινής ισόθερμης διαγράφεται δύο φορές με αντίθετη κατεύθυνση.

Εφαρμόζοντας σε κάθε κύκλο Carnot τη σχέση του Clausius, είναι :

$$\frac{(Q_1)_a}{(T_1)_a} + \frac{(Q_2)_a}{(T_2)_a} = 0, \quad \frac{(Q_1)_\beta}{(T_1)_\beta} + \frac{(Q_2)_\beta}{(T_2)_\beta} = 0, \quad \dots\dots\dots \frac{(Q_1)_n}{(T_1)_n} + \frac{(Q_2)_n}{(T_2)_n} = 0$$

δηλαδή,

$$\frac{(Q_1)_a}{(T_1)_a} + \frac{(Q_2)_a}{(T_2)_a} = \frac{(Q_1)_\beta}{(T_1)_\beta} + \frac{(Q_2)_\beta}{(T_2)_\beta} = \dots\dots\dots \frac{(Q_1)_n}{(T_1)_n} + \frac{(Q_2)_n}{(T_2)_n} = 0$$

όπου οι δείκτες α, β, ..., n προσδιορίζουν τον επιμέρους κύκλο, ενώ οι δείκτες 1,2 παριστάνουν για μεν τη θερμότητα το ποσό θερμότητας που απορροφάται και απορρίπτεται, για δε τη θερμοκρασία, παριστάνουν τη θερμοκρασία του θερμοδοχείου (υψηλή θερμοκρασία) και ψυχοδοχείου (χαμηλή θερμοκρασία).

Το συνολικό ποσό θερμότητας που λαμβάνει μέρος στον κύκλο, είναι :

$$(Q_1)_a + (Q_2)_a + (Q_1)_\beta + (Q_2)_\beta + \dots\dots\dots + (Q_1)_n + (Q_2)_n = \sum Q_i,$$

δηλαδή το αλγεβρικό άθροισμα των επιμέρους ποσών της θερμότητας.

Διαιρώντας τους όρους της παραπάνω σχέσης με την αντίστοιχη θερμοκρασία, είναι :

$$\sum \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

Εάν οι αδιαβατικές που χρησιμοποιούνται για να διαιρεθεί ο κύκλος είναι πολύ πυκνές ώστε να μπορούν να θεωρηθούν οι κύκλοι του Carnot σαν στοιχειώδεις κύκλοι, τα ποσά θερμότητας  $Q_i$  θα γίνουν στοιχειώδη ποσά θερμότητας  $dQ_i$ , οπότε το άθροισμα γίνεται ολοκλήρωμα και είναι :

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad \text{ολοκλήρωμα του CLAUDIUS από το οποίο προκύπτει ότι το ολοκλήρωμα στον κύκλο}$$

της συνάρτησης  $\frac{dQ}{T}$  είναι μηδέν, άρα

**η συνάρτηση αυτή είναι καταστατική συνάρτηση.**

Το ολοκλήρωμα μπορεί να θεωρηθεί ως η μεταβολή ενός φυσικού μεγέθους που περιέχεται στο σύστημα.

Το μέγεθος αυτό ονομάζεται **ΕΝΤΡΟΠΙΑ**, συμβολίζεται με το γράμμα  $S$  και δεδομένου ότι η μεταβολή του σε ένα κύκλο είναι μηδέν, είναι μια καταστατική συνάρτηση και χαρακτηρίζεται με συγκεκριμένες τιμές, την αρχική και τελική κατάσταση του συστήματος.

Η μεταβολή της εντροπίας, μπορεί να γραφεί σαν διαφορικό  $dS = \frac{dQ}{T}$  και η σχέση αυτή ισχύει για αντιστρέψιμες μεταβολές. Όταν αυτές οι μεταβολές είναι και αδιαβατικές, τότε είναι και ισοεντροπικές, οπότε :

$$dS = S_2 - S_1 = 0$$

### Έννοια της εντροπίας

Εάν σε ένα δίσκο τοποθετηθούν λευκές και κόκκινες σφαίρες, ένας παρατηρητής μπορεί να προσδιορίσει με ακρίβεια τη θέση της κάθε σφαίρας όταν το σύστημα δίσκος – σφαίρες είναι ακίνητο.

Όταν το σύστημα αρχίζει να κινείται, τότε εμπλέκονται οι σφαίρες και ούτε η θέση της κάθε σφαίρας μπορεί να προσδιοριστεί αλλά ούτε και το χρώμα της. Όσο διαρκεί το πείραμα, τόσο οι θέσεις αλλάζουν οπότε ο παρατηρητής δεν μπορεί να προσδιορίσει τα μέρη του συστήματος.

Αυξάνεται δηλαδή η αταξία του συστήματος αλλά και η αβεβαιότητα του παρατηρητή.

Η εντροπία επομένως, εκφράζει το μέτρο της αβεβαιότητας για το εσωτερικό του συστήματος και είναι το μέτρο της αταξίας του συστήματος.

Στην πράξη σημασία έχουν οι μεταβολές οι οποίες είναι κατά προσέγγιση αδιαβατικές και είναι μη αντιστρέψιμες.

Στις μεταβολές αυτές, η μετατροπή του έργου σε θερμότητα λόγω τριβών, συνεπάγεται αύξηση της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος και σύμφωνα με τη σχέση

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dU + pdv}{T}$$

έπεται και αύξηση της εντροπίας του συστήματος.

Η γνώση της εντροπίας βοηθά στην εξέταση της αρχής της μη διαθεσιμότητας της ενέργειας και της αντιστρεψιμότητας των διεργασιών.

Η αρχή της μη διαθεσιμότητας της ενέργειας, περιέχεται με σαφή τρόπο στο 2<sup>ο</sup> Θ.Α., διότι η παραγωγή έργου προϋποθέτει την απόρριψη, στη χαμηλή θερμοκρασία, ενός μέρους της θερμικής ενέργειας. Το μέρος αυτό της ενέργειας είναι μη διαθέσιμο για μετατροπή σε μηχανικό έργο.

Η εντροπία είναι ένας δείκτης της μη διαθεσιμότητας της ενέργειας.

Είναι δηλαδή ένα μέτρο ή ένδειξη του ποσού της θερμότητας που αποβάλλεται στη χαμηλή θερμοκρασία όταν χρησιμοποιείται το υπόλοιπο ποσό θερμότητας για π[αραγωγή έργου.

Σε σχέση με το περιβάλλον, γενικά στο Σύμπαν, κάθε αύξηση της εντροπίας είναι μόνιμη.

Κάθε φυσική διεργασία που συντελείται στο Σύμπαν, έχει σαν συνέπεια την αύξηση της ολικής εντροπίας του Σύμπαντος.

Αυτό σημαίνει ότι ελαττώνεται η θερμική ενέργεια του Σύμπαντος που μπορεί να μετατραπεί σε χρήσιμο μηχανικό έργο, είναι η τάση της φύσης που ονομάζεται "Νόμος της υποβάθμισης της ενέργειας".

Δίδεται τώρα, η διατύπωση του 2<sup>ου</sup> Θ.Α. με τη βοήθεια της εντροπίας :

**Το αλγεβρικό άθροισμα των μεταβολών της εντροπίας ενός συστήματος και του περιβάλλοντός του, είναι θετικό (μεγαλύτερο του μηδενός) για κάθε μη αντιστρέψιμη μεταβολή και γίνεται "μηδέν" μόνο στις αντιστρέψιμες μεταβολές.**

$$(\Delta S)_{\text{συστήματος}} + (\Delta S)_{\text{περιβάλλοντος}} \geq 0 \quad \text{ποσοτική διατύπωση του 2<sup>ου</sup> Θ.Α.}$$

Υπάρχει επομένως ένας διαχωρισμός των μεταβολών κατάστασης του συστήματος σε δύο περιπτώσεις :

- **Μη πραγματοποιήσιμες αυθόρμητα** : όχι ροή θερμότητας από χαμηλή σε υψηλή θερμοκρασία
- **Πραγματοποιήσιμες αυθόρμητα** : αυτές διακρίνονται σε
  - α.** Ιδανικές, για τις οποίες ισχύει η σχέση  $dS = \frac{dQ}{T}$
  - β.** Πραγματικές, για τις οποίες ισχύει η σχέση  $dS = \frac{dQ}{T} + \frac{dQ_i}{T_i}$ , όπου

ο δεύτερος όρος αναφέρεται στην εντροπία της μη αντιστρεψιμότητας, θερμότητα δηλαδή που παραμένει στο εσωτερικό του συστήματος λόγω των τριβών (που είναι απώλεια ωφέλιμης ενέργειας).

## **ΑΔΙΑΒΑΤΙΚΗ ΑΝΤΙΣΤΡΕΨΙΜΗ και ΑΔΙΑΒΑΤΙΚΗ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΗ**

Η αδιαβατική είναι μια μεταβολή που χαρακτηρίζεται από μηδενική εναλλαγή θερμότητας μεταξύ συστήματος και περιβάλλοντος.

Για μια αδιαβατική αντιστρέψιμη (δηλαδή ιδανική) μεταβολή ισχύει η σχέση

$$dS = \frac{dQ}{T}, \quad \text{όπου } dQ \text{ εδώ είναι η θερμική εναλλαγή μεταξύ συστήματος και περιβάλλοντος,} \quad \eta$$

οποία είναι μηδέν στην προκειμένη περίπτωση.

Συνεπώς,  $dS = S_2 - S_1 = 0$  και  $S_2 = S_1$ , δηλαδή η μεταβολή είναι **ισοεντροπική**.

Σε μια πραγματική μεταβολή, υπάρχουν τριβές και επιπλέον δεν ικανοποιούνται οι συνθήκες ισορροπίας μεταξύ πιέσεων και θερμοκρασιών εσωτερικά και εξωτερικά, δηλαδή υφίστανται οι αιτίες της μη αντιστρεψιμότητας.

Ο υπολογισμός της μεταβολής της εντροπίας, θα γίνει χρησιμοποιώντας τη σχέση :

$$dS = \frac{dQ}{T} + \frac{dQ_i}{T_i}$$

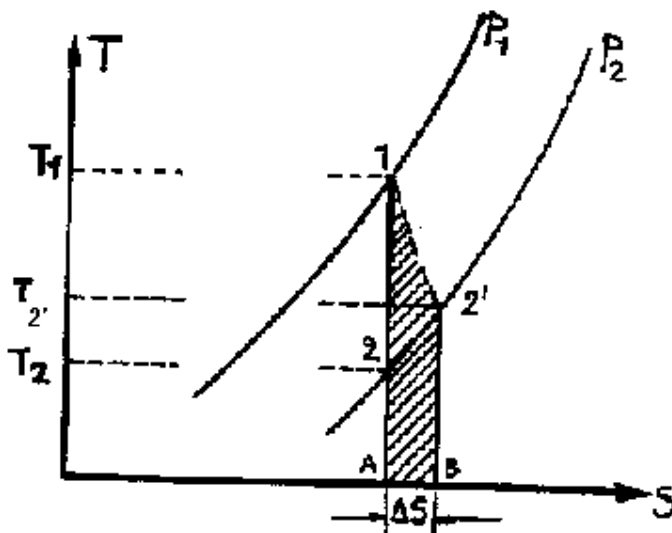
Επειδή η μεταβολή είναι αδιαβατική, η εναλλαγή θερμότητας μεταξύ συστήματος και περιβάλλοντος είναι μηδέν, οπότε :

$$dQ = 0 \quad \text{και} \quad dS = \frac{dQ_i}{T_i}.$$

**Σε μια αδιαβατική μη αντιστρέψιμη** (πραγματική) **μεταβολή**, η μεταβολή εντροπίας  $S$  παίρνει μια τιμή που δεν είναι μηδέν και επίσης είναι θετική, δηλαδή **η εντροπία αυξάνεται**.

### ΑΔΙΑΒΑΤΙΚΗ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΗ ΕΚΤΩΝΩΣΗ

Εξετάζεται η εν λόγω μεταβολή στο παρακάτω διάγραμμα ( $T - S$ ) για τα ιδανικά αέρια.



ΣΧΗΜΑ 53

Αρχικά το ρευστό ευρίσκεται στην κατάσταση 1 με πίεση  $p_1$  και θερμοκρασία  $T_1$  : το ρευστό υφίσταται εκτόνωση μέχρι πίεση  $p_2 < p_1$ .

Σε αντιστρέψιμη μεταβολή, το ρευστό ακολουθεί την αδιαβατική ισοεντροπική μεταβολή (1 – 2) και η αντίστοιχη μεταβολή εντροπίας είναι  $\Delta S = 0$ .

Η τελική κατάσταση παριστάνεται από το σημείο 2 όπου η πίεση είναι  $p_2$  και η θερμοκρασία  $T_2$ .

Εάν η μεταβολή είναι αδιαβατική πραγματική, θα υπάρχει ένα ποσό εντροπίας  $(\Delta S)_S$  οφειλόμενο στις αιτίες της μη αντιστρεψιμότητας, δηλαδή στο γεγονός ότι η μεταβολή είναι πραγματική και λαμβάνονται υπ' όψιν οι κάθε είδους μορφές απώλειας.

Η τελική κατάσταση του ρευστού παριστάνεται από το σημείο 2' για το οποίο η πίεση θα είναι ακόμη  $p_2$ , αλλά η θερμοκρασία θα είναι  $T_{2'} > T_2$ .

Στην πραγματική αδιαβατική εκτόνωση η τελική θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία που το ρευστό έχει σε αντιστρέψιμη εκτόνωση, δηλαδή σε αδιαβατική ισοεντροπική (ιδανική) εκτόνωση.

Αυτό είναι φανερό για ποιο λόγο συμβαίνει : διότι το ποσό θερμότητας της μη αντιστρεψιμότητας παραμένει στο ρευστό (επειδή η μεταβολή είναι αδιαβατική) και προκαλεί μια μικρότερη μείωση της θερμοκρασίας συγκριτικά με την ισοεντροπική μεταβολή.

Αυτό όμως παρουσιάζει ένα μειονέκτημα : εάν η τελική θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη, θα είναι μεγαλύτερη και η τελική ενθαλπία. Αυτό (με ίδια την αρχική ενθαλπία) έχει ως αποτέλεσμα την εκμετάλλευση μιας μικρότερης πτώσεως ενθαλπίας στην πραγματική αδιαβατική εκτόνωση.

Για τη χάραξη στο διάγραμμα της πραγματικής πορείας της (1 – 2') πρέπει να είναι γνωστή η κατανομή των αιτίων της μη αντιστρεψιμότητας κατά τη μεταβολή (1 – 2') κάτι όμως που είναι δύσκολο.

Το μόνο γνωστό είναι το ποσό  $(\Delta S)_s$  δηλαδή το μοναδικό σημείο που είναι γνωστό είναι το σημείο 2'.

Επομένως με πολύ καλή προσέγγιση είναι αποδεκτή η παρουσίαση της μεταβολής με την γραμμή που ενώνει τα σημεία 1 και 2'. (στις περιπτώσεις υπολογισμού των επιμέρους απωλειών στους στροβίλους μπορεί να ευρεθούν τα ενδιάμεσα σημεία με καλή πάντα προσέγγιση).

Η καμπύλη (1 – 2') παριστάνει την ΙΣΟΔΥΝΑΜΗ ΑΝΤΙΣΤΡΕΨΙΜΗ της πραγματικής μεταβολής.

Το εμβαδόν (A 2 1 2' B) παριστάνει το ποσό της θερμότητας της μη αντιστρεψιμότητας.

## ΑΔΙΑΒΑΤΙΚΗ ΣΥΜΠΙΕΣΗ

Στην περίπτωση της συμπίεσης, όπου  $p_2 > p_1$ , η αδιαβατική αντιστρέψιμη μεταβολή φέρει το ρευστό στην κατάσταση 2, όπου οι μεταβλητές καταστάσεως έχουν τιμές  $p_2$  και  $p_1$ .

Εάν η μεταβολή είναι πραγματική, η ύπαρξη μιας  $(\Delta S)_s$  (θετικής) φέρει την τελική κατάσταση στην ισοβαρή  $p_2$  στο σημείο 2' όπου οι μεταβλητές είναι  $p_2$  και  $T_{2'} > T_2$ .

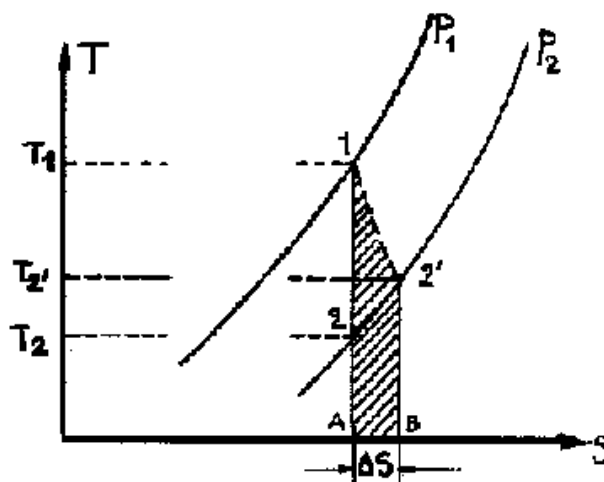
Η (1 – 2') είναι μια ισοδύναμη αντιστρέψιμη συμπίεση και το εμβαδόν (A 1 2' B) παριστάνει το ποσό θερμότητας  $Q_i$  της μη αντιστρεψιμότητας.

Επομένως, στην αδιαβατική πραγματική συμπίεση, η τελική θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη από εκείνη στην αντίστοιχη ισοεντροπική (ιδανική) συμπίεση.

Παρατηρείται ότι το τελικό σημείο της πραγματικής αδιαβατικής μεταβολής ευρίσκεται πάντοτε μετατιθέμενο στην ισοβαρή καμπύλη προς αύξουσες τιμές εντροπίας ως προς το τελικό σημείο της ισοεντροπικής : αυτό συμβαίνει διότι το  $(\Delta S)_s$  είναι πάντοτε θετικό.

**ΙΣΟΕΝΤΡΟΠΙΚΗ ΑΠΟΔΟΣΗ ΕΚΤΟΝΩΣΗΣ ΚΑΙ ΣΥΜΠΙΕΣΗΣ**

Έστω μια πραγματική αδιαβατική εκτόνωση και η αντίστοιχη ισοεντροπική, στο παρακάτω διάγραμμα (I – S). Έστω  $p_1$  η αρχική πίεση και  $p_2$  η τελική πίεση.



ΣΧΗΜΑ 54

Η πραγματική εκτόνωση ορίζει μια πτώση ενθαλπίας :

$$(\Delta I)_{\text{πραγμ.}} = I_1 - I_2'$$

ενώ η αδιαβατική ισοεντροπική (ιδανική) πτώση ενθαλπίας είναι :

$$(\Delta I)_{\text{ιδαν.}} = I_1 - I_2 > (\Delta I)_{\text{πραγμ.}}$$

Ορίζεται **ΙΣΟΕΝΤΡΟΠΙΚΟΣ ΒΑΘΜΟΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΤΗΣ ΕΚΤΟΝΩΣΗΣ**, το πηλίκο

$$\rho_{\text{εκτ.}} = \frac{(\Delta I)_{\text{πραγμ.}}}{(\Delta I)_{\text{ιδαν.}}} = \frac{I_1 - I_2'}{I_1 - I_2}$$

Η τιμή του  $\rho_{\text{εκτ.}}$  είναι ένα γνωστό στοιχείο κατά τη μελέτη, διότι προσδιορίζεται εμπειρικά συγκρίνοντας παρόμοιους εκτονωτές ήδη κατασκευασμένους.

Με  $\rho_{\text{εκτ.}}$  γνωστό, ορίζοντας και τις πιέσεις της εκτόνωσης, είναι εύκολο να υπολογισθεί σε ένα διάγραμμα (I – S) το τελικό σημείο της πραγματικής εκτόνωσης. Συγκεκριμένα :

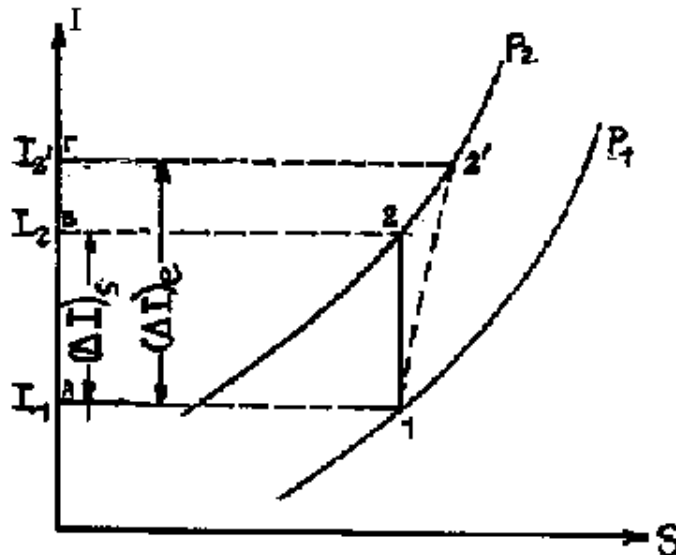
Γνωρίζοντας  $p_1$  και  $T_1$ , είναι γνωστή η τιμή της ενθαλπίας  $I_1$  ήτοι είναι γνωστό στον άξονα των ενθαλπιών το σημείο A. Από το σημείο A η παράλληλη προς τον άξονα των ενθαλπιών τέμνει την ισοβαρή καμπύλη  $p_2$  στο σημείο 2, δηλαδή στο τελικό σημείο της ισοεντροπικής εκτόνωσης, οπότε στο σημείο B ευρίσκεται η τιμή της ενθαλπίας  $I_2$ .

Από τη σχέση του  $\rho_{εκτ.}$  προκύπτει :

$$I_1 - I_{2'} = \rho_{εκτ.} \cdot (I_1 - I_2) \Rightarrow I_{2'} = I_1 - \rho_{εκτ.} \cdot (I_1 - I_2)$$

Η τιμή  $I_2$  ευρίσκεται στο σημείο Γ, από το οποίο η παράλληλη προς τον άξονα της εντροπίας τέμνει την ισοβαρή  $p_2$  στο σημείο 2', που είναι το τέλος της αδιαβατικής πραγματικής εκτόνωσης.

Στο παρακάτω διάγραμμα, μπορεί να γίνει σύγκριση πραγματικής και ιδανικής αδιαβατικής συμπίεσης.



ΣΧΗΜΑ 55

Για την αντιστρέψιμη (ιδανική) μεταβολή είναι :  $(\Delta I)_{ιδαν.} = I_2 - I_1$

και είναι μικρότερη από τη μεταβολή ενθαλπίας της πραγματικής μεταβολής, δηλαδή της :

$$(\Delta I)_{πραγμ.} = I_{2'} - I_1$$

Ορίζεται **ΙΣΟΕΝΤΡΟΠΙΚΟΣ ΒΑΘΜΟΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΤΗΣ ΣΥΜΠΙΕΣΗΣ**, ο λόγος :

$$\rho_{συμπ.} = \frac{(\Delta I)_{ιδαν.}}{(\Delta I)_{πραγμ.}} = \frac{I_2 - I_1}{I_{2'} - I_1}$$

Κατά ανάλογο, με την περίπτωση της εκτόνωσης τρόπο, γνωρίζοντας την τιμή του  $\rho_{συμπ.}$  μπορεί να προσδιορισθεί το τελικό σημείο 2' της αδιαβατικής πραγματικής συμπίεσης.

Οι δύο βαθμοί απόδοσης,  $\rho_{συμπ.}$  και  $\rho_{εκτ.}$  που ορίζονται από τις δυο προαναφερόμενες σχέσεις, έχουν μεγάλη σπουδαιότητα για την τεχνολογία.

Η τιμή των  $\rho_{εκτ.}$  και  $\rho_{συμπ.}$  εξαρτάται από τη χημική σύνθεση του ρευστού και από τον τύπο της μηχανής. Μπορεί να προσδιορίζονται από πειραματικά δεδομένα τα οποία έχουν ληφθεί από παρόμοιες μηχανές που λειτουργούν με το ίδιο ρευστό.

**1<sup>ο</sup> Θερμοδυναμικό Αξίωμα με χρήση εντροπίας**

Μετρώντας την θερμότητα σε  $\left(\frac{\text{Kcal}}{\text{kp}}\right)$  και τη θερμοκρασία σε ( $^{\circ}\text{K}$ ), οι μονάδες μέτρησης της εντροπίας είναι  $\left(\frac{\text{Kcal}}{\text{kp}\cdot^{\circ}\text{K}}\right)$ .

$$\text{Για } 1 \text{ (kp) ρευστού είναι : } S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

$$\text{Για } M \text{ (kp) ρευστού, είναι : } (S_2 - S_1)_{ολ.} = M \cdot \int \frac{dQ}{T} = M \cdot (S_2 - S_1)$$

Για όλα τα ρευστά, ακόμη και για τα ιδανικά αέρια, η εντροπία είναι συνάρτηση των δύο από τις τρεις μεταβλητές  $p, v, T$ :

$$S = f(p, v) \quad S = g(p, T) \quad S = h(v, T)$$

**Σημείωση 1.**

Το πρώτο θερμοδυναμικό αξίωμα δίνει :

$$dQ = dU + pdv \text{ και επειδή } dQ = T \cdot dS \text{ προκύπτει : } \boxed{TdS = dU + pdv}$$

**Σημείωση 2.**

Εξετάζοντας μια αδιαβατική αντιστρέψιμη μεταβολή :  $dQ = 0$

$$\text{και επειδή } T \neq 0, \text{ έπεται ότι } dS = 0$$

Επομένως, μια **ΑΔΙΑΒΑΤΙΚΗ ΑΝΤΙΣΤΡΕΨΙΜΗ** μεταβολή, είναι **και ΑΔΙΑΒΑΤΙΚΗ ΙΣΟΕΝΤΡΟΠΙΚΗ** και παριστάνεται στο διάγραμμα (T – S) με μια κατακόρυφη ευθεία, κάθετη δηλαδή στον άξονα της εντροπίας.

**ΣΧΕΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟ ΤΗΣ ΕΝΤΡΟΠΙΑΣ**  
**ΓΙΑ ΤΑ ΙΔΑΝΙΚΑ ΑΕΡΙΑ**

**1. Μεταβολή εντροπίας σε συνάρτηση : T και v**

$$\text{Από την : } T \cdot dS = dU + A \cdot p \cdot dv \Rightarrow dS = \frac{dU}{T} + A \cdot \frac{p}{T} \cdot dv,$$

$$\text{για ιδανικό αέριο : } dU = c_v \cdot dT \text{ και } p \cdot v = R_1 \cdot T \Rightarrow \frac{p}{T} = \frac{R_1}{v}, \text{ οπότε :}$$

$$dS = c_v \cdot \frac{dT}{T} + A \cdot R_1 \cdot \frac{dv}{v} \Rightarrow \boxed{(S_2 - S_1) = \int_1^2 c_v \cdot \frac{dT}{T} + A \cdot R_1 \cdot \int_1^2 \frac{dv}{v}} \quad (1 \alpha)$$

**2. Μεταβολή εντροπίας σε συνάρτηση : T και p**

$$\text{Από την : } dI = T \cdot dS + A \cdot v \cdot dp \Rightarrow T \cdot dS = dI - A \cdot v \cdot dp \Rightarrow dS = \frac{dI}{T} - A \cdot \frac{v}{T} dp$$

$$\text{Και επειδή : } dI = c_p \cdot dT \text{ και από την } p \cdot v = R_1 \cdot T \Rightarrow \frac{p}{T} = \frac{R_1}{v}$$

$$\text{Και τελικά : } dS = c_p \cdot \frac{dT}{T} - A \cdot R_1 \cdot \frac{dp}{p} \Rightarrow \boxed{(S_2 - S_1) = \int_1^2 c_p \cdot \frac{dT}{T} - A \cdot R_1 \cdot \int_1^2 \frac{dp}{p}} \quad (2 \alpha)$$

**3. Μεταβολή εντροπίας σε συνάρτηση p και v**

$$\text{Από την } p \cdot v = R_1 \cdot T \Rightarrow$$

$$d(p \cdot v) = d(R_1 \cdot T) \Rightarrow p \cdot dv + v \cdot dp = R_1 \cdot dT \Rightarrow dT = \frac{p \cdot dv + v \cdot dp}{R_1}$$

$$\text{Από την } dI = T \cdot dS + A \cdot v \cdot dp \text{ και την } dI = c_p \cdot dT \text{ έπεται ότι :}$$

$$\begin{aligned} dS &= c_p \cdot \frac{dT}{T} - A \cdot \frac{v}{T} \cdot dp = \frac{1}{T} \cdot (c_p \cdot dT - A \cdot v \cdot dp) = \frac{1}{T} \cdot \left( c_p \cdot \frac{p \cdot dv + v \cdot dp}{R_1} - A \cdot v \cdot dp \right) = \\ &= \frac{1}{T} \cdot \left( \frac{c_p}{R_1} \cdot p \cdot dv + \frac{c_p}{R_1} \cdot v \cdot dp - A \cdot v \cdot dp \right) = \frac{1}{T} \cdot \left[ \frac{c_p}{R_1} \cdot p \cdot dv + v \cdot dp \cdot \left( \frac{c_p}{R_1} - A \right) \right] \end{aligned}$$

$$\text{Από την εξίσωση του Mayer : } c_p - c_v = A \cdot R_1 \Rightarrow \frac{c_p}{R_1} - A = \frac{c_v}{R_1}$$

$$\text{και επειδή : } \frac{p}{T} = \frac{R_1}{v} \Rightarrow \frac{v}{T} = \frac{R_1}{p}$$

$$\text{προκύπτει τελικά : } dS = c_p \cdot \frac{dv}{v} + c_v \cdot \frac{dp}{p} \Rightarrow \boxed{(S_2 - S_1) = \int_1^2 c_p \cdot \frac{dv}{v} + \int_1^2 c_v \cdot \frac{dp}{p}} \quad (3 \alpha)$$

Για την επίλυση των σχέσεων (1 α), (2 α), (3 α) απαιτείται η σχέση μεταβολής των ειδικών θερμοτήτων με τη μεταβλητή που πολλαπλασιάζονται στο ολοκλήρωμα.

Εάν οι τιμές των ειδικών θερμοτήτων μπορούν να θεωρηθούν σταθερές και ίσες με τη μέση τιμή  $(c_v)_m$  και  $(c_p)_m$  στο διάστημα που ενδιαφέρει τον υπολογισμό, τότε οι προαναφερόμενες σχέσεις γίνονται :

$$S_2 - S_1 = (c_v)_m \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + A \cdot R_1 \cdot \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right) \quad (1' \alpha)$$

$$S_2 - S_1 = (c_p)_m \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - A \cdot R_1 \cdot \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) \quad (2' \alpha)$$

$$S_2 - S_1 = (c_p)_m \cdot \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right) + (c_v)_m \cdot \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) \quad (3' \alpha)$$

Τέλος, λαμβάνοντας υπ' όψιν το είδος της κάθε (αντιστρεπτής) μεταβολής που υπόκειται το ιδανικό αέριο, είναι :

### **A. ΙΣΟΘΕΡΜΗ μεταβολή**

Στη μεταβολή αυτή είναι  $dT = 0$ , οπότε :

$$\text{Από την (1' α) : } (S_2 - S_1)_T = A \cdot R_1 \cdot \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right) \quad (1'' \alpha)$$

$$\text{Από την (2' α) : } (S_2 - S_1)_T = -A \cdot R_1 \cdot \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = A \cdot R_1 \cdot \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right) \quad (2''' \alpha)$$

### **B. ΙΣΟΧΩΡΗ μεταβολή**

Στη μεταβολή αυτή είναι  $dv = 0$ , οπότε :

$$\text{Από την (1' α) : } (S_2 - S_1)_v = (c_v)_m \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \quad (1'''' \alpha)$$

$$\text{Από την (3' α) : } (S_2 - S_1) = (c_v)_m \cdot \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) \quad (3'''' \alpha)$$

**Γ. ΙΣΟΒΑΡΗΣ μεταβολή**

Στη μεταβολή αυτή είναι  $dp = 0$ , οπότε :

$$\text{Από την (2'α) : } (S_2 - S_1)_p = (c_p)_m \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \quad (2''''\alpha)$$

$$\text{Από την (3'α) : } (S_2 - S_1)_p = (c_p)_m \cdot \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right) \quad (3''''\alpha)$$

**Δ. ΠΟΛΥΤΡΟΠΙΚΗ μεταβολή**

Από τη σχέση  $(S_2 - S_1) = \int_1^2 c \cdot \frac{dT}{T}$  μπορεί να γραφεί η σχέση για την πολυτροπική μεταβολή, εάν η ειδική θερμότητα  $c$  αντικατασταθεί με τη σχέση της ειδικής θερμότητας της πολυτροπικής μεταβολής, δηλαδή :

$$c = c_v \cdot \frac{k-1}{1-a}, \text{ και για } (c_v)_m \text{ και } (c_p)_m \text{ σταθερά είναι :}$$

$$(S_2 - S_1) = c_v \cdot \frac{k-1}{1-a} \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

**ΣΗΜ.** : οι παραπάνω σχέσεις ισχύουν για μονάδα συστήματος και είναι γραμμένες στο Τεχνικό Σύστημα μονάδων.

**ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΑ ΙΔΑΝΙΚΑ ΑΕΡΙΑ**

**1. Διάγραμμα ( $p - v$ )** : στο διάγραμμα αυτό, στον άξονα των τετμημένων είναι οι τιμές των ειδικών όγκων και στον άξονα των τεταγμένων οι τιμές των πιέσεων.

Στο διάγραμμα αυτό χαράσσονται οι ισόθερμες καμπύλες οι οποίες για τα ιδανικά αέρια είναι τόξα ισόπλευρης υπερβολής σύμφωνα με τη σχέση της ισόθερμης  $p \cdot v = \text{σταθ.}$  (εξίσωση του Boyle).

Οι καμπύλες αυτού του διαγράμματος έχουν αναλυθεί στις σελ. 51 και 52. Επειδή το εμβαδόν κάτω από την καμπύλη της κάθε μεταβολής δίνει (στην κατάλληλη κλίμακα) το έργο που εναλλάσσεται κατά την αντιστρέψιμη μεταβολή που εξετάζεται, το διάγραμμα αυτό ονομάζεται και "διάγραμμα έργου".

**2. Διάγραμμα θερμοκρασίας – εντροπίας ( $T - S$ ) ή εντροπικό διάγραμμα**

Τα βασικά μεγέθη του διαγράμματος είναι :

**ΕΝΤΡΟΠΙΑ** στον άξονα των τετμημένων και

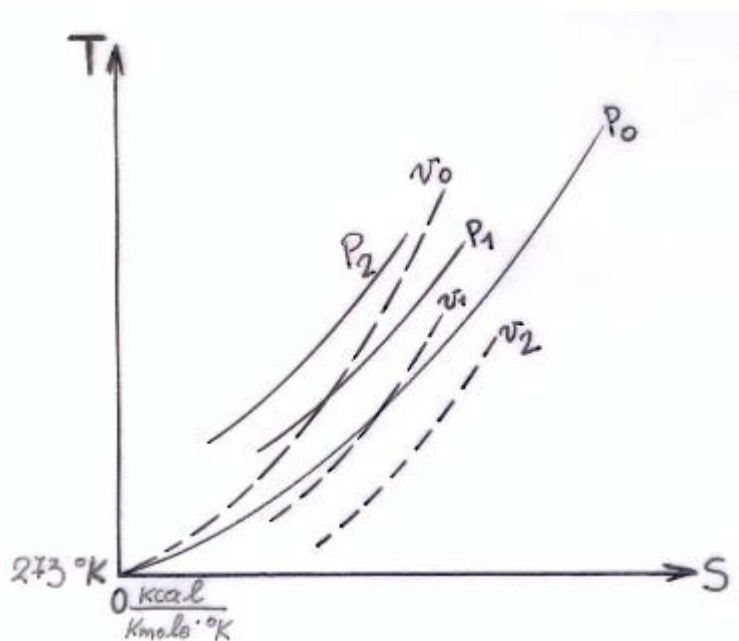
**ΑΠΟΛΥΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ** στον άξονα των τεταγμένων.

Το διάγραμμα κατασκευάζεται για τη μονάδα του συστήματος που εδώ είναι το mole : όλα τα καταστατικά μεγέθη αναφέρονται σε αυτή την ποσότητα.

Η εντροπία εκφράζεται σε  $\left(\frac{\text{kcal}}{\text{mole} \cdot ^\circ\text{K}}\right)$ .

Στην αρχή των αξόνων είναι :

- εντροπία 1 mole αερίου  $S = 0,00 \left(\frac{\text{kcal}}{\text{mole} \cdot ^\circ\text{K}}\right)$
- πίεση  $p = 10.333 \left(\frac{\text{kp}}{\text{m}^2}\right) = 1 \text{ atm}$



**ΣΧΗΜΑ 56**

### Κατασκευή διαγράμματος

1. Κατασκευάζεται η ισοβαρής καμπύλη  $p = 1 \text{ atm}$  που περνά από την αρχή των αξόνων. Οι άλλες ισοβαρείς καμπύλες προκύπτουν κυλίνοντας παράλληλα προς την  $p = 1 \text{ atm}$ . Οι ισοβαρείς αυξάνονται από δεξιά προς τα αριστερά. Για κάθε παράλληλη προς τον άξονα της εντροπίας ίση με  $1,38 \left(\frac{\text{Kcal}}{\text{mole} \cdot ^\circ\text{K}}\right)$ , η τιμή της πίεσης είναι διπλάσια προς τα αριστερά. Δηλαδή : αριστερά της  $p = 1 \text{ atm}$  η ισοβαρής που απέχει από αυτή κατά  $1,38 \left(\frac{\text{Kcal}}{\text{mole} \cdot ^\circ\text{K}}\right)$  είναι η ισοβαρής  $p = 2 \text{ atm}$ , ενώ δεξιά της  $p = 1 \text{ atm}$  η ισοβαρής που απέχει κατά  $1,38 \left(\frac{\text{Kcal}}{\text{mole} \cdot ^\circ\text{K}}\right)$  είναι η  $p = 0,5 \text{ atm}$ .
2. Κατασκευάζεται η πρώτη ισόχωρη καμπύλη, από την αρχή των αξόνων, η οποία είναι η  $U_0 = 22,4 \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mole}}\right)$  που είναι ο ειδικός όγκος του mole σε  $T = 273 (^\circ\text{K})$  και  $p = 10333 \left(\frac{\text{kp}}{\text{m}^2}\right)$ .

Μετατοπίζοντας αυτήν την ισόχωρη κατά  $1,38 \left( \frac{\text{Kcal}}{\text{mole} \cdot ^\circ\text{K}} \right)$  προς τα αριστερά, παράλληλα προς την  $U_0$  και στην κατεύθυνση του άξονα της εντροπίας, προκύπτει βρίσκεται η ισόχωρη  $0,5 U_0$ , ενώ μετατοπίζοντάς την με τον ίδιο τρόπο προς τα δεξιά προκύπτει η ισόχωρη  $U = 2 \cdot U_0$ . Δηλαδή οι ισόχωρες έχουν αυξανόμενη τιμή προς τα δεξιά και μειούμενη προς τα αριστερά στην κατεύθυνση του άξονα της εντροπίας.

Τα παραπάνω μπορούν να εξηγηθούν ως εξής :

### α. ΙΣΟΒΑΡΕΙΣ

Έστω δυο σημεία επί της ίδιας ισόθερμης : το σημείο Α επί της ισοβαρούς  $p_A$  και το σημείο Β επί της  $p_B = 2 \cdot p_A$ . Η μεταβολή εντροπίας προκύπτει από την (2 α) :

$$(\Delta S)_{12} = (S_2 - S_1) = \int_1^2 c_p \cdot \frac{dT}{T} - R_1 \cdot \int_1^2 \frac{dp}{p}$$

και επειδή το διάγραμμα αναφέρεται σε *mole*, πρέπει η σχέση αυτή να πολλαπλασιαστεί με το MB, ήτοι :

$$(MB) \cdot (\Delta S)_{12} = (MB) \cdot (S_B - S_A) = (MB) \cdot \int_{T_A}^{T_B} c_p \cdot \frac{dT}{T} - (MB) \cdot R_1 \cdot \int_{T_A}^{T_B} \frac{dp}{p}$$

Επειδή  $T_A = T_B \Rightarrow \int_{T_A}^{T_B} c_p \cdot \frac{dT}{T} = 0$  και δεδομένου ότι

$$(MB) \cdot R_1 = R = \text{παγκόσμια σταθερά} = 848 \left( \frac{\text{kp} \cdot \text{m}}{\text{mole} \cdot ^\circ\text{K}} \right),$$

προκύπτει :

$$\begin{aligned} (MB) \cdot (S_B - S_A) &= -A \cdot R \cdot \ln \left( \frac{p_B}{p_A} \right) = -A \cdot R \cdot \ln(2) = \\ &= -\frac{1}{427} \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kp} \cdot \text{m}} \right) \cdot 848 \left( \frac{\text{kp} \cdot \text{m}}{\text{mole} \cdot ^\circ\text{K}} \right) \cdot (0,69315) = -1,38 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{mole} \cdot ^\circ\text{K}} \right) \end{aligned}$$

Το σημείο (-) δείχνει ότι η πίεση αυξάνεται προς τα αριστερά και διπλασιάζεται.

**β. ΙΣΟΧΩΡΕΣ**

Έστω δυο σημεία επί της ίδιας ισόθερμης : το σημείο D στην ισόχωρη  $U_D$  και το σημείο E στην ισόχωρη  $2 \cdot U_D$ .

Πολλαπλασιάζοντας την (1 α)  $(S_2 - S_1) = \int_1^2 c_V \cdot \frac{dT}{T} + R_1 \cdot \int_1^2 \frac{dV}{V}$  με το MB :

$$(MB) \cdot (S_E - S_D) = (MB) \cdot \int_{T_D}^{T_E} c_V \cdot \frac{dT}{T} + (MB) \cdot R_1 \cdot \int_{U_D}^{U_E} \frac{dV}{V}$$

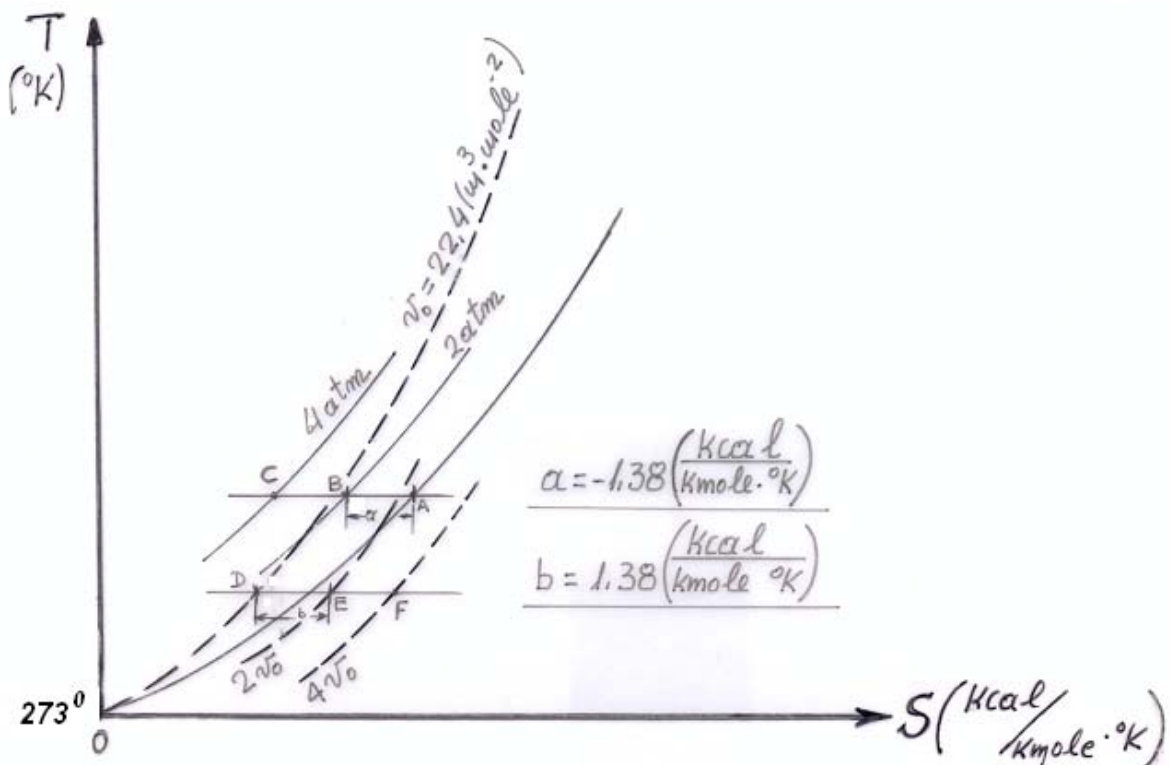
και επειδή  $T_E = T_D$ , προκύπτει :  $(MB) \cdot \int_{T_D}^{T_E} c_V \cdot \frac{dT}{T} = 0$ , και με δεδομένο ότι

$$(MB) \cdot R_1 = R = \text{παγκόσμια σταθερά} = 848 \left( \frac{\text{kp} \cdot \text{m}}{\text{mole} \cdot ^\circ\text{K}} \right),$$

τελικά είναι :

$$\begin{aligned} (MB) \cdot (S_E - S_D) &= (MB) \cdot A \cdot R_1 \cdot \int_{U_D}^{U_E} \frac{dV}{V} = A \cdot R \cdot \ln(2) = \\ &= \frac{1}{427} \left( \frac{\text{kcal}}{\text{kp} \cdot \text{m}} \right) \cdot 848 \left( \frac{\text{kp} \cdot \text{m}}{\text{mole} \cdot ^\circ\text{K}} \right) \cdot (0,69315) = 1,38 \left( \frac{\text{kcal}}{\text{mole} \cdot ^\circ\text{K}} \right) \end{aligned}$$

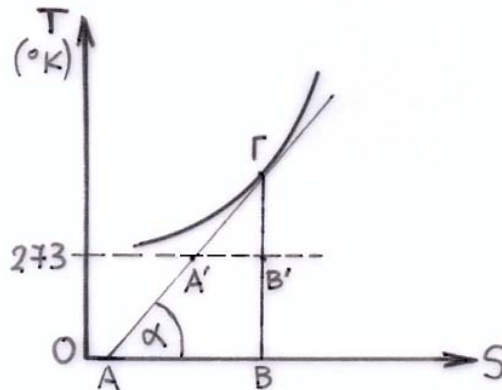
Το ότι το αποτέλεσμα είναι θετική ποσότητα, δείχνει ότι ο ειδικός όγκος διπλασιάζεται προς τα δεξιά, όπως προκύπτει από το παρακάτω σχήμα.



**ΣΧΗΜΑ 57**

## ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΕΝΤΡΟΠΙΚΟΥ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΟΣ

1. Στο εντροπικό διάγραμμα η προσκείμενη πλευρά της γωνίας που σχηματίζει η εφαπτομένη σε ένα σημείο μιας αντιστρέψιμης μεταβολής στον άξονα  $S$  που περνά από την αρχή των αξόνων, δίδει σε μέτρο και πρόσημο την ειδική θερμότητα στο σημείο αυτό.



**ΣΧΗΜΑ 58**

$$\frac{dT}{dS} = \operatorname{tg}(\alpha) = \frac{B\Gamma}{AB} \Rightarrow AB = B\Gamma \cdot \frac{dS}{dT} = T \cdot \frac{dS}{dT} \text{ και επειδή } T \cdot dS = dQ, \text{ προκύπτει :}$$

$$AB = \frac{dQ}{dT} = c$$

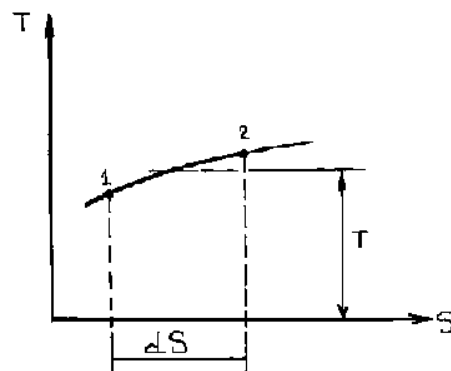
Από την ομοιότητα των τριγώνων  $(AB\Gamma)$  και  $(A'B'\Gamma')$  είναι :

$$\frac{AB}{B\Gamma} = \frac{A'B'}{B'\Gamma'} \Rightarrow AB = \frac{B\Gamma \cdot A'B'}{B'\Gamma'}, \text{ όπου } B\Gamma = T(^{\circ}\text{K}), \quad B'\Gamma' = (T - 273), \text{ οπότε τελικά}$$

προκύπτει :

$$c = (A'B') \cdot \frac{T}{T - 273}$$

2. Στο εντροπικό διάγραμμα, το εμβαδόν που περικλείεται από τη μεταβολή, στις ακραίες συντεταγμένες και τον άξονα της εντροπίας  $S$ , μετρά σε μέτρο και πρόσημο τη θερμική εναλλαγή μεταξύ συστήματος και περιβάλλοντος για τη μονάδα του συστήματος.



**ΣΧΗΜΑ 59**

Από το παραπάνω διάγραμμα είναι :

$$dQ = T \cdot dS$$