

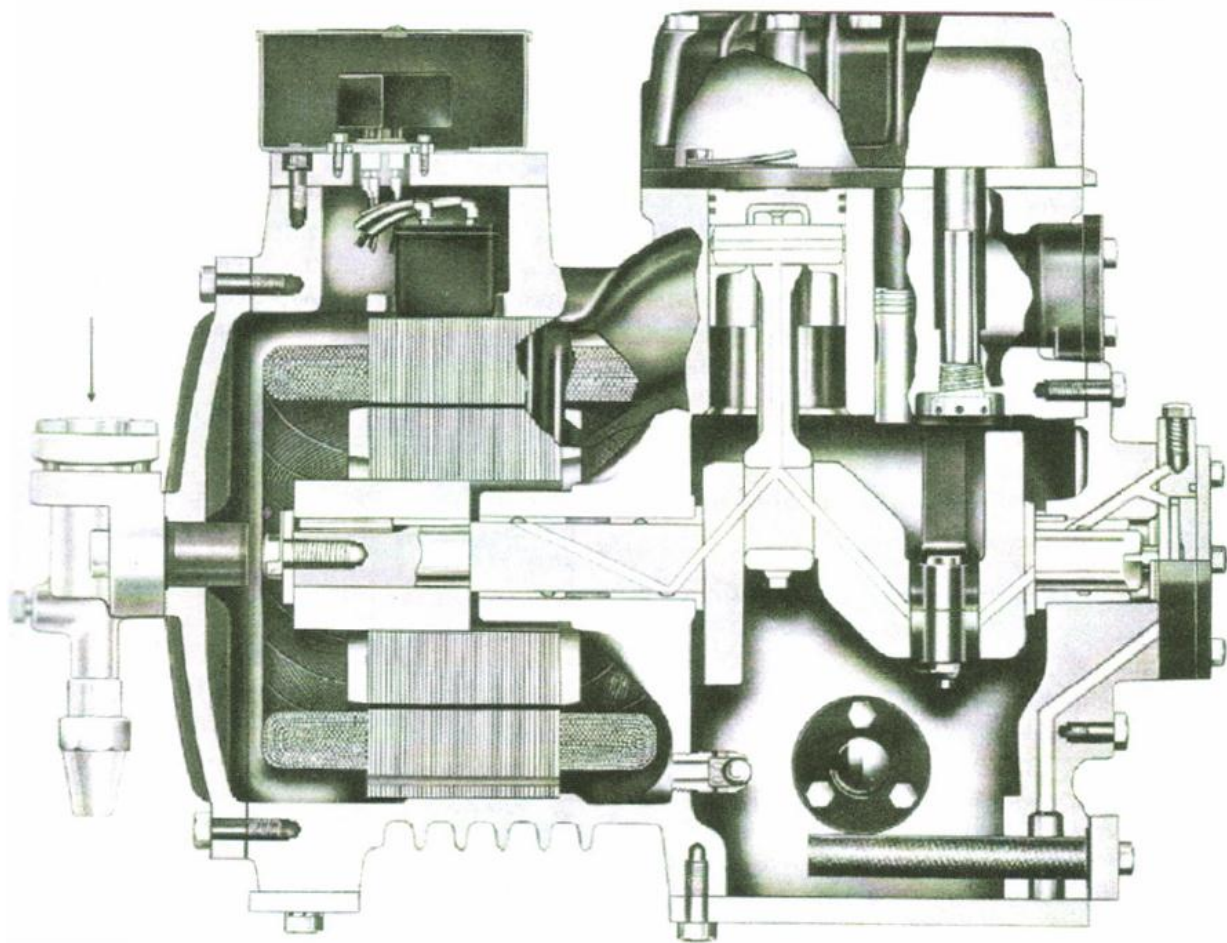
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ & ΘΕΡΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΩΝ

ΔΗΤΗΣ: ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Α.Μ. ΣΤΑΜΑΤΕΛΛΟΣ

ΜΜ 204 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ Ι



Βόλος, 2003

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ**Ενότητα 1**

Εισαγωγή - σύστημα και κατάσταση
Τι είναι η Θερμοδυναμική
Θερμοκρασία - Θερμική Ισορροπία - Μηδενικό Θερμοδυναμικό Αξίωμα
Η θερμική καταστατική εξίσωση
Η θερμοδυναμική διεργασία
Ιστορική εξέλιξη της Θερμοδυναμικής

Ενότητα 2

Απλά θερμοδυναμικά συστήματα
Διαγράμματα P-V-θ καθαρής ουσίας
Καταστατικές εξισώσεις
Μαθηματικές σχέσεις
Το σύρμα υπό μηχανική τάση
Η αντιστρεπτή κυψέλη
Το παραμαγνητικό στερεό

Ενότητα 3

Η έννοια του Έργου
Το 1ο Θερμοδυναμικό Αξίωμα στα κλειστά συστήματα
Το 1ο Θερμοδυναμικό Αξίωμα στις διεργασίες μόνιμης ροής

Ενότητα 4

Το 2ο Θερμοδυναμικό Αξίωμα
Εντροπία και θερμοδυναμική θερμοκρασία
Εντροπία, θερμότητα και ενέργεια σκέδασης
Διατύπωση Καραθεοδωρή: η Θερμοδυναμική σαν καθαρή επιστήμη

Ενότητα 5

Θερμοδυναμικές ιδιότητες καθαρών ουσιών
Θερμικά καταστατικά μεγέθη
Η περιοχή του υγρού ατμού
Καταστατικές εξισώσεις, πίνακες και διαγράμματα για τα ρευστά

Ενότητα 6

Η εφαρμογή του 2ου Θερμοδυναμικού Αξιώματος σε ενεργειακές μετατροπές
Εξέργεια και ανέργεια

Ενότητα 7

Ιδανικά αέρια
Ιδανικά μίγματα αερίων
Μίγματα αερίου - ατμού. Υγρός αέρας
Κινητική θεωρία του ιδανικού αερίου
Στατιστική Μηχανική.

Ενότητα 8

Διεργασίες μόνιμης ροής
Τεχνικό έργο, ενέργεια σκέδασης και μεταβολή κατάστασης ρευστού που ρέει
Διεργασίες ροής με προσαγωγή θερμότητας
Αδιαβατικές διεργασίες ροής
Διεργασίες ανάμιξης
Διεργασίες έργου

Ενότητα 9

Θερμοδυναμική της παραγωγής ψύξης
Η θέρμανση και η ψύξη σαν βασικά θερμοδυναμικά προβλήματα
Μερικές μέθοδοι παραγωγής ψύξης

Ενότητα 10

Διεργασίες καύσης
Υπολογισμοί ποσοτήτων σε τέλεια καύση
Η εφαρμογή του 1ου Θ.Α. σε διεργασίες καύσης
Η εφαρμογή του 2ου Θ.Α. σε διεργασίες καύσης

Ενότητα 11

Θερμοδυναμική των εγκαταστάσεων παραγωγής ισχύος με θερμότητα και καύση.
Η απλή εγκατάσταση της παραγωγής έργου με ατμό
Βελτιώσεις της απλής εγκατάστασης (ατμοστρόβιλοι)
Εγκαταστάσεις αεριοστροβίλων

Ενότητα 12

Η θερμοδυναμική των εμβολοφόρων Μ.Ε.Κ.
Εφαρμογή στον προϋπολογισμό του κύκλου

Ενότητα 13

Κυκλικές διεργασίες

ΒΟΗΘΗΜΑΤΑ ΓΙΑ ΕΚΤΕΝΕΣΤΕΡΗ ΜΕΛΕΤΗ**ΤΕΧΝΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ**

Zemansky, Van Ness: Basic Engineering Thermodynamics. Mc Graw-Hill, New York 1966

Schmidt, E.: Thermodynamik, Springer-Verlag Berlin, 1963.

Baehr : ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ (Επιμέλεια καθ. Κ.Ν. Πάττα) Θεσσαλονίκη 1978.

Reynolds, W.C.: Thermodynamics, Mc Graw-Hill, New York 1966

Van Wylen, G.J.: Thermodynamics, J.Wiley & Sons, New York 1959.

ΧΗΜΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

Caldin, E.F.: Chemical Thermodynamics, Oxford University Press, Fair Lawn, N.J. 1958

Kirkwood, J.G. & I. Oppenheim: Chemical Thermodynamics, Mc Graw-Hill, New York 1961.

Reid, C.E.: Principles of Chemical Thermodynamics. Reinhold Publishing Corporation, New York 1960.

ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ

Herzfeld, C.M. & F.G. Brickwedde: Temperature, Vol.III, Pt.I, Reinhold Publishing Corporation, New York 1962.

ΚΛΑΣΣΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

Zemansky : Heat and Thermodynamics. Mc Graw-Hill International Student Edition, 1966.

Keenan : Thermodynamics

Callen, H.B.: Thermodynamics, J. Wiley & Sons Inc., New York 1960.

Pippard, A.B.: Classical Thermodynamics, Cambridge University Press, New York 1957.

ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ

Guggenheim, E.A.: Boltzmann's Distribution Law. Interscience Publishers Inc., New York 1963.

Lee, J.F., F.W. Sears and D.L. Turcotte: Statistical Thermodynamics, Addison-Wesley Publishing Company Inc., Reading, Mass. 1963

MacDonald, D.K.C.: Introductory Statistical Mechanics for Physicists, J. Wiley & Sons, Inc., New York 1963.

Ter Haar, D.: Elements of Thermostatistics, Holt, Rinehart and Winston Inc., New York 1966.

ΦΥΣΙΚΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ

Dugdale, J.S.: Entropy and Low Temperature Physics, Hutchinson & Co Ltd., London 1966

Fast, J.D.: Entropy, Mc Graw-Hill, New York 1962.

Fay, J.A.: Molecular Thermodynamics, Addison-Wesley Publishing Company Inc., Reading, Mass. 1965.

Kittel, Ch.: Physik der Waerme, R. Oldenbourg & J. Wiley, Frankfurt 1973.

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΙ ΚΥΚΛΟΙ

Urieli, I., D.M. Berchowitz, Stirling Cycle Engine Analysis. Adam Hilger Ltd, Bristol 1984.

Haywood: Analysis of Engineering Cycles. *Pergamon Press, London 1967*

ΣΤΡΟΒΙΛΟΜΗΧΑΝΕΣ

Dixon: Thermodynamics of Turbomachinery. *Pergamon Press 1978*

Ενότητα 1

1.1. Εισαγωγή - σύστημα και κατάσταση - μακροσκοπική και μικροσκοπική θεώρηση.

Μακροσκοπική θεώρηση

Η μελέτη οποιουδήποτε κλάδου των Επιστημών του Μηχανικού, ξεκινά πάντα με το διαχωρισμό ενός πεπερασμένου τμήματος του χώρου από τα υπόλοιπα που το περιβάλλουν. Το τμήμα αυτό λέγεται σύστημα, και οτιδήποτε βρίσκεται εκτός του συστήματος αλλά αλληλεπιδρά με αυτό, λέγεται περιβάλλον του συστήματος. Αφού επιλέξουμε το σύστημα, θα πρέπει να το περιγράψουμε με βάση κάποιες ποσότητες, χαρακτηριστικές για τη συμπεριφορά του και τη σχέση του με το περιβάλλον του. Υπάρχουν γενικά δύο διαφορετικές οπτικές που μπορεί κανείς να ακολουθήσει για το σκοπό αυτό: Πρόκειται για τη μακροσκοπική και τη μικροσκοπική θεώρηση.

Ας εξετάσουμε το παράδειγμα του κυλίνδρου μιάς μηχανής εσωτερικής καύσης (π.χ. ενός βενζινοκινητήρα). Μια χημική ανάλυση θα έδειχνε ένα μίγμα από υδρογονάνθρακες και αέρα (πριν από το χρόνο της έκρηξης-εκτόνωσης), και μετά την έκρηξη θα έδειχνε προϊόντα καύσης (CO_2 , H_2O , O_2 , N_2 , CO , HC , NO_x). Η αναφορά των τιμών των συγκεντρώσεων συστατικών αυτών στο περιεχόμενο του κυλίνδρου, αποτελεί μία περιγραφή της σύστασης του συστήματος.

Σε οποιαδήποτε στιγμή, το σύστημα του οποίου η σύσταση περιγράφεται έτσι, καταλαμβάνει συγκεκριμένο όγκο, που εξαρτάται από τη θέση του εμβόλου στον κύλινδρο. Ο όγκος αυτός μπορεί να μετρηθεί και να καταγράφεται αυτόματα με ειδική συσκευή που συνδέεται με το έμβολο. Άλλο ένα χαρακτηριστικό μέγεθος για την περιγραφή του συστήματός μας, είναι η πίεση των αερίων στον κύλινδρο. Μετά την έκρηξη, η πίεση αυτή είναι μεγάλη. Μετά το τέλος της εκτόνωσης, είναι μικρή. Στο εργαστήριο, ένας πιεζοκρύσταλλος χρησιμοποιείται για τη μέτρηση και αυτόματη καταγραφή των μεταβολών της πίεσης με τη γωνία στροφάλου.

Τέλος, υπάρχει ακόμη ένα μέγεθος, χωρίς τη γνώση του οποίου δεν θα μπορούσαμε να σχηματίσουμε σαφή εικόνα για την εξέλιξη του κύκλου λειτουργίας της μηχανής: το μέγεθος αυτό είναι η (μέση) θερμοκρασία. Όπως θα δούμε παρακάτω, σε πολλές περιπτώσεις η θερμοκρασία μπορεί να μετρηθεί το ίδιο απλά όπως και οι άλλες δύο ποσότητες.

Περιγράψαμε λοιπόν την κατάσταση του περιεχομένου του κυλίνδρου μιάς μηχανής αυτοκινήτου, με χρήση των παρακάτω 4 μεγεθών:

- + σύσταση
- + όγκος
- + πίεση
- + θερμοκρασία

Τα μεγέθη αυτά αφορούν τις μακροσκοπικές ιδιότητες του συστήματος, και παρέχουν μία μακροσκοπική περιγραφή. Γι' αυτό το λόγο λέγονται και μακροσκοπικές συντεταγμένες.

Οι συντεταγμένες αυτές έχουν γενικά τα παρακάτω κοινά χαρακτηριστικά:

- ▶ δέν απαιτούν ειδικές παραδοχές για τη δομή της ύλης
- ▶ λίγες μόνο συντεταγμένες απαιτούνται για τη μακροσκοπική περιγραφή
- ▶ οι συντεταγμένες που απαιτούνται, υπαγορεύονται από τις αισθήσεις μας
- ▶ μπορούν γενικά να μετρηθούν απ'ευθείας

Μικροσκοπική θεώρηση

Από την οπτική γωνία της Στατιστικής Μηχανικής, η της Στατιστικής Θερμοδυναμικής όπως συχνά λέγεται, οποιοδήποτε σύστημα θεωρείται ότι αποτελείται από ένα τεράστιο αριθμό N μορίων, καθένα από τα οποία μπορεί να ευρίσκεται σε μία σειρά καταστάσεων, των οποίων οι ενέργειες είναι $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \epsilon_4, \dots$. Τα μόρια θεωρείται ότι αντιδρούν μεταξύ τους μέσω συγκρούσεων, ή μέσω δυνάμεων που εξασκούνται από απόσταση. Το σύστημα των μορίων μπορεί να θεωρηθεί απομονωμένο, ή, σε μερικές περιπτώσεις, μπορεί να θεωρηθεί ότι υπάγεται σε ένα σύνολο όμοιων συστημάτων (ensemble of systems). Οι αρχές των πιθανοτήτων εφαρμόζονται εδώ, και η κατάσταση ισορροπίας του συστήματος θεωρείται ότι είναι αυτή με τη μεγαλύτερη πιθανότητα. Το θεμελιώδες πρόβλημα είναι να βρεθεί ο αριθμός μορίων που βρίσκονται σε κάθε μία από τις μοριακές ενεργειακές καταστάσεις (να βρεθούν δηλ. οι πληθυσμοί των καταστάσεων αυτών), όταν επιτευχθεί η ισορροπία.

Η μικροσκοπική θεώρηση παρουσιάζει τα παρακάτω κοινά χαρακτηριστικά:

- ▶ γίνονται παραδοχές που αφορούν εις τη δομή της ύλης (π.χ. η παραδοχή της ύπαρξης μορίων)
- ▶ θα πρέπει να προσδιοριστεί πλήθος μεταβλητών
- ▶ οι μεταβλητές που προσδιορίζονται δεν υπαγορεύονται απ'ευθείας από τις αισθήσεις μας
- ▶ οι τιμές των μεταβλητών αυτών δεν μπορούν να μετρηθούν απ'ευθείας

Παρόλο που από όσα ειπώθηκαν παραπάνω θα περίμενε κανείς ότι οι δύο οπτικές είναι εντελώς διαφορετικές και ασύμβατες, εντούτοις υπάρχει μία πολύ ουσιαστική σχέση μεταξύ τους: όταν οι δύο θεωρήσεις εφαρμοστούν στο ίδιο σύστημα, θα πρέπει να οδηγήσουν στο ίδιο συμπέρασμα. Η σχέση μεταξύ των δύο οπτικών, βασίζεται στο γεγονός ότι οι λίγες απ'ευθείας μετρήσιμες μεταβλητές των οποίων ο προσδιορισμός αποτελεί τη μακροσκοπική θεώρηση, είναι στην πραγματικότητα μέσες τιμές ενός μεγάλου αριθμού μικροσκοπικών μεταβλητών για μία χρονική περίοδο. Για παράδειγμα, η πίεση είναι ο μέσος ρυθμός μεταβολής της ορμής που προέρχεται από τις μοριακές συγκρούσεις στη μονάδα επιφανείας. Και η θερμοκρασία ενός αερίου, σχετίζεται με τη μέση κινητική ενέργεια των μορίων του.

1.2. Τι είναι η Θερμοδυναμική - πεδίο εφαρμογής της

Οι μακροσκοπικές (φαινομενολογικές) περιγραφές, αποτελούν το σημείο εκκίνησης για όλες τις ερευνητικές προσπάθειες σε όλους τους κλάδους της Φυσικής και των Επιστημών του Μηχανικού. Για παράδειγμα, όταν ασχολούμαστε με τη μηχανική του στερεού σώματος, εξετάζουμε μόνο εξωτερικά το στερεό. Η θέση του κέντρου μάζας του, ακθορίζεται αναφορικά με κάποιο σύστημα συντεταγμένων σε δεδομένη χρονική στιγμή. Η θέση και ο χρόνος, καθώς και ένας συνδυασμός τους, η ταχύτητα, αποτελούν κάποια μακροσκοπικά μεγέθη και καλούνται μηχανικές συντεταγμένες.

Οι μηχανικές συντεταγμένες μας επιτρέπουν να προσδιορίζουμε τη δυναμική και την κινητική ενέργεια του στερεού σώματος, σε αναφορά με τους άξονες των συντεταγμένων. Αυτοί οι δύο τύποι ενέργειας, αποτελούν την εξωτερική, ή μηχανική ενέργεια του στερεού (δεν εξετάζουμε δηλαδή τί συμβαίνει σε ατομικό επίπεδο). Ο σκοπός της Μηχανικής είναι να βρει τις σχέσεις εκείνες μεταξύ των συντεταγμένων θέσης και του χρόνου, που είναι συμβατές με τους Νόμους του Νεύτωνα (για τη Νευτώνεια Μηχανική!)

Στη Θερμοδυναμική από την άλλη μεριά, η προσοχή μας στρέφεται στο **εσωτερικό** του συστήματος. Υιοθετείται μία μακροσκοπική θεώρηση, όπου μας ενδιαφέρουν εκείνες οι μακροσκοπικές ιδιότητες που επηρεάζουν την εσωτερική κατάσταση του συστήματος. Το σύνολο των μεγεθών που απαιτούνται (είναι αναγκαία και ικανά) για το σκοπό αυτό, προσδιορίζεται με το πείραμα.

Οι μακροσκοπικές ιδιότητες που αφορούν την εσωτερική κατάσταση ενός συστήματος, ονομάζονται **θερμοδυναμικές συντεταγμένες**.

Τέτοιου είδους συντεταγμένες εξυπηρετούν τον προσδιορισμό της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος.

Ο σκοπός της Θερμοδυναμικής είναι να βρει γενικές σχέσεις μεταξύ των θερμοδυναμικών συντεταγμένων, οι οποίες να είναι συμβατές με τους Θεμελιώδεις Νόμους της Θερμοδυναμικής.

Ενα σύστημα που μπορεί να περιγραφεί με βάση θερμοδυναμικές συντεταγμένες, λέγεται **θερμοδυναμικό σύστημα**. Στη Μηχανολογία, τα θερμοδυναμικά συστήματα που μας ενδιαφέρουν περισσότερο, είναι:

- αέρια, π.χ. αέρας
- ατμοί, π.χ. υδρατμός
- μίγματα, π.χ. ατμοί βενζίνης και αέρας
- ατμοί σε επαφή με υγρό, π.χ. υγρή και αέρια αμμωνία

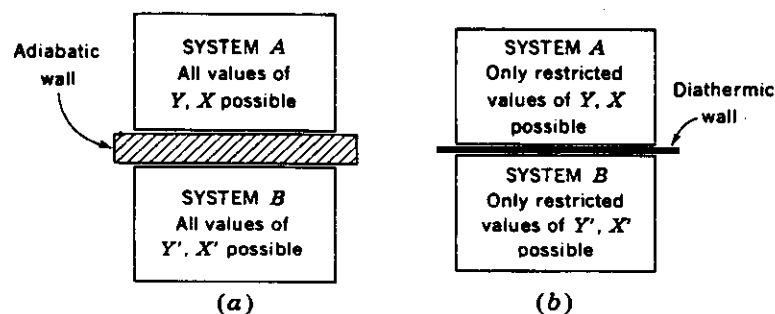
Η Χημική Θερμοδυναμική ασχολείται με τα παραπάνω συστήματα, και, επιπλέον, με στερεά, επιφανειακού υμένες, και ηλεκτρικά στοιχεία και κυψέλες.

Η Θερμοδυναμική σαν κλάδος της Φυσικής, εξετάζει εκτός από όλα τα παραπάνω, και άλλες κατηγορίες συστημάτων, όπως σύρματα υπό μηχανική τάση, ηλεκτρικούς πυκνωτές, θερμοζεύγη και παραμαγνητικές ουσίες.

1.3. Θερμοκρασία - Θερμική Ισορροπία - Μηδενικό Θερμοδυναμικό Αξίωμα

Αν θελήσουμε, για απλοποίηση, να ασχοληθούμε μόνο με συστήματα σταθερής μάζας και σύνθεσης, τότε θα έχουμε μόνο ένα ζεύγος ανεξάρτητων θερμοδυναμικών συντεταγμένων (π.χ. p - V , πίεση-όγκος). Ας χρησιμοποιήσουμε τα σύμβολα Y και X γενικεύοντας.

Μία κατάσταση του συστήματος στην οποία τα Y και X έχουν συγκεκριμένες τιμές που παραμένουν σταθερές όσο δεν αλλάζουν οι εξωτερικές συνθήκες, λέγεται κατάσταση ισορροπίας.



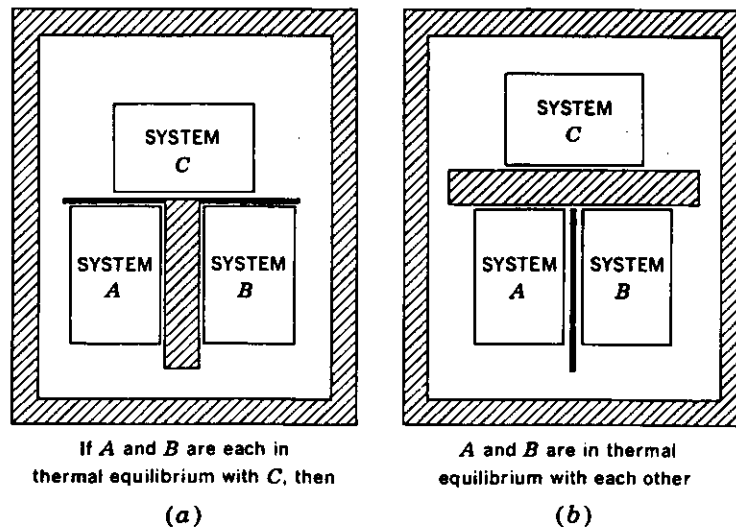
Σχήμα 1.1. Ιδιότητες του αδιαβατικού και του διαθερμικού τοιχώματος

Το πείραμα δείχνει ότι η ύπαρξη κατάστασης ισορροπίας σε ένα σύστημα, εξαρτάται από τα συστήματα με τα οποία συνορεύει αυτό, και από το είδος των ενδιάμεσων τοιχωμάτων (οριακές περιπτώσεις: αδιαβατικό -vs- διαθερμικό τοίχωμα).

Εάν το ενδιάμεσο τοίχωμα μεταξύ δύο (απομονωμένων) συστημάτων είναι αδιαβατικό, (Σχ. 1.1 αριστερά), τότε είναι δυνατή η συνύπαρξη σε ισορροπία των δύο συστημάτων σε οποιαδήποτε κατάσταση κι αν είναι το καθένα. Στην άλλη οριακή περίπτωση που το διαχωριστικό τοίχωμα γίνεται διαθερμικό (πολύ μεγάλης αγωγιμότητας), οι τιμές των ανεξάρτητων θερμοδυναμικών συντεταγμένων Y, X και Y', X' , θα αλλάξουν μέχρι να επιτευχθεί μία νέα κατάσταση θερμικής ισορροπίας μεταξύ των δύο συστημάτων. Επομένως:

Η θερμική ισορροπία είναι η κατάσταση που αποκαθίσταται μεταξύ δύο (ή περισσότερων) συστημάτων, που χαρακτηρίζεται από περιορισμένες τιμές των θερμοδυναμικών συντεταγμένων τους, αφού τεθούν σε επαφή μεταξύ τους μέσω του διαθερμικού τοιχώματος. Υπάρχει λοιπόν κάποιο χαρακτηριστικό μέγεθος που καθορίζει το πότε βρίσκονται δύο συστήματα σε θερμική ισορροπία. Αυτό έχει προκύψει από πολλές παρατηρήσεις και πειράματα, και μπορεί να διατυπωθεί κομψά με τον παρακάτω τρόπο (Μηδενικό Θερμοδυναμικό Αξίωμα, Σχ.1.2):

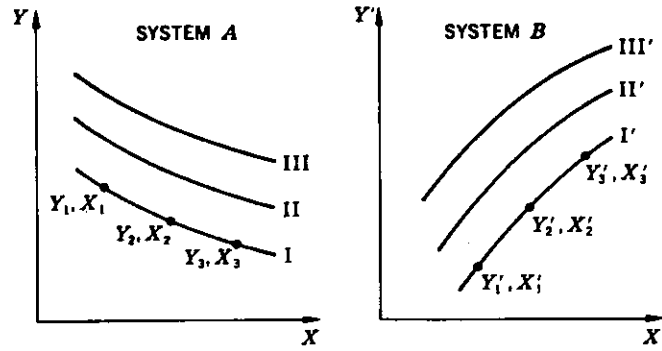
Δύο συστήματα που βρίσκονται το καθένα σε θερμική ισορροπία με ένα τρίτο, είναι και σε ισορροπία μεταξύ τους.



Σχήμα 1.2. Το Μηδενικό Θερμοδυναμικό Αξίωμα

Το χαρακτηριστικό μέγεθος που αναφέρθηκε παραπάνω είναι η θερμοκρασία. Για να οδηγηθούμε πιο φορμαλιστικά στην έννοια της θερμοκρασίας, θα μπορούσαμε να θεωρήσουμε (Σχήμα 1.3), ισόθερμες καμπύλες σε δύο διαφορετικά συστήματα.

(Ισόθερμη είναι ο γεωμετρικός τόπος των σημείων που αντιπροσωπεύουν καταστάσεις του συστήματος που βρίσκονται σε ισορροπία με μία κατάσταση ενός άλλου συστήματος). Στο Σχ.1.3 λοιπόν, οι ισόθερμες I, II, III, είναι αντίστοιχες των I', II', III'. Όλες λοιπόν οι καταστάσεις που ευρίσκονται πάνω σε ένα ζευγάρι αντίστοιχων ισόθερμων (π.χ. I, I'), έχουν κάποια κοινή ιδιότητα, δηλαδή, ότι είναι σε ισορροπία μεταξύ τους. Αυτή την ιδιότητα την ονομάζουμε θερμοκρασία. Η θερμοκρασία του συστήματος είναι μία ιδιότητα που καθορίζει εάν θα είναι το σύστημα σε θερμική ισορροπία με άλλα συστήματα.

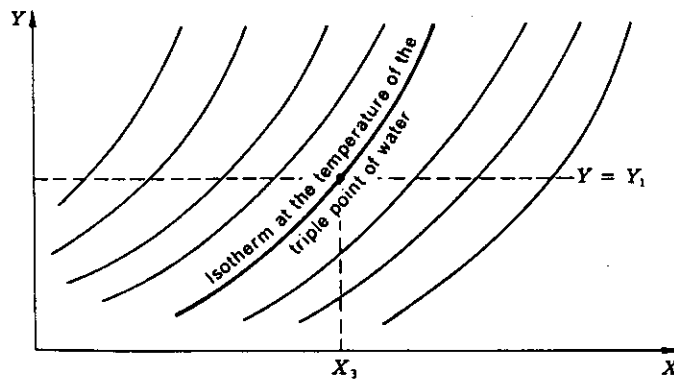


Σχήμα 1.3. Ισόθερμες σε δύο διαφορετικά συστήματα.

Μέτρηση θερμοκρασιών

Για να καθορίσουμε μία εμπειρική κλίμακα θερμοκρασιών, επιλέγουμε κάποιο σύστημα με συντεταγμένες Y και X , το οποίο ονομάζουμε *θερμόμετρο*, και υιοθετούμε ένα σύνολο κανόνων για να αποδώσουμε μία αριθμητική τιμή στη θερμοκρασία που αντιστοιχεί σε κάθε μία από τις ισόθερμες. Σε κάθε άλλο σύστημα που βρίσκεται σε θερμική ισορροπία με το θερμόμετρο, δίνουμε την ίδια αριθμητική τιμή για τη θερμοκρασία.

Η απλούστερη διαδικασία είναι να επιλέξουμε οποιαδήποτε πορεία μας εξυπηρετεί στο επίπεδο $Y-X$, όπως π.χ. τη γραμμή $Y=Y_1$ (Σχ.1.4), που τέμνει κάθε ισόθερμη σε ένα σημείο, που έχει το ίδιο πάντα Y , αλλά διαφορετικό X .



Σχήμα 1.4. Η καθιέρωση μίας κλίμακας θερμοκρασιών προϋποθέτει τον καθορισμό αριθμητικών τιμών για τις ισόθερμες ενός πρότυπου συστήματος, που λέγεται θερμόμετρο.

Η θερμοκρασία που αντιστοιχεί σε κάθε ισόθερμη, λαμβάνεται στη συνέχεια σαν συνάρτηση του X στο σημείο τομής. Η συντεταγμένη X λέγεται *θερμομετρική ιδιότητα*, και η μορφή της θερμομετρικής συνάρτησης $\theta(X)$ καθορίζει την κλίμακα θερμοκρασίας. Υπάρχουν 6 σημαντικές κατηγορίες θερμομέτρων, καθένα από τα οποία έχει τη δική του θερμομετρική ιδιότητα, όπως φαίνεται στον Πίνακα 1.1.

Πίνακας 1.1
Θερμόμετρα και θερμομετρικές ιδιότητές τους

θερμόμετρο	θερμομετρική ιδιότητα	σύμβολο
αερίου (σταθ. όγκος)	πίεση	p
ηλεκτρικής αντίστασης (σταθ. μηχ. τάση)	ηλεκτρική αντίσταση	R'
θερμοστοιχείο (σταθ. μηχ. τάση)	θερμική ΗΕΔ (τάση)	E
ατμοί ηλίου (κεκορεσμένοι)	πίεση	p
παραμαγνητικό άλας	μαγνητική διαπερατότητα	χ
ακτινοβολία μέλανος σώματος	εκπομπή ακτινοβολίας	R _{B,λ}

Εάν ονομάσουμε X οποιαδήποτε από τις θερμομετρικές ιδιότητες του Πίν.1.1, και με τυχαία εκλεγμένο τρόπο ορίσουμε για τη θερμοκρασία που είναι κοινή για το θερμόμετρο και για όλα τα συστήματα που βρίσκονται σε ισορροπία μ'αυτό την παρακάτω γραμμική συνάρτηση του X:

$$\theta(X) = \alpha \cdot X \quad (\text{σταθερό } Y) \quad (1)$$

όπου α μιά σταθερά, τότε προκύπτει ότι δύο θερμοκρασίες πάνω σ'αυτή τη "γραμμική κλίμακα X", έχουν λόγο ίσο με το λόγο των αντίστοιχων X, δηλ.

$$\frac{\theta(X_1)}{\theta(X_2)} = \frac{X_1}{X_2} \quad (2)$$

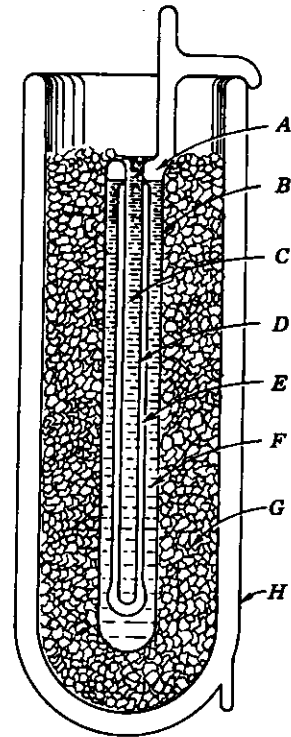
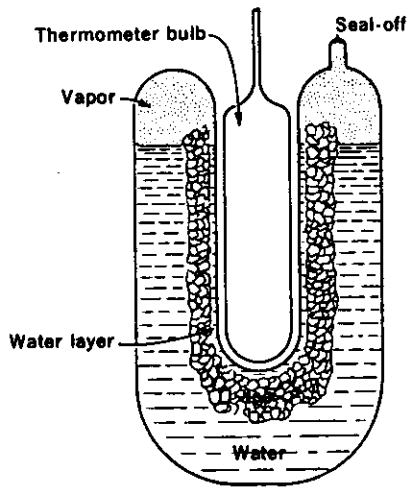
Για τον καθορισμό της θερμοκρασίας $\theta(X)$ ενός συστήματος, η μέθοδος που ισχύει σήμερα χρησιμοποιεί ένα και μόνο σταθερό σημείο, δηλαδή τη θερμοκρασία και πίεση στην οποία ο πάγος, το νερό και ο ατμός του νερού συνυπάρχουν σε ισορροπία, μιά κατάσταση που είναι γνωστή σαν *τριπλό σημείο του νερού*. Επιλέγουμε αυθαίρετα για τη θερμοκρασία σ'αυτό το σταθερό σημείο, τους 273.16 βαθμούς Kelvin (ο λόγος θα εξηγηθεί αργότερα). Έτσι, σημειώνοντας με το δείκτη 3 το τριπλό σημείο του νερού, θα έχουμε από την προηγούμενη εξίσωση:

$$\frac{\theta(X)}{\theta(X_3)} = \frac{X}{X_3} \quad (3)$$

όπου

$$\theta(X) = 273.16 \frac{X}{X_3} \quad (\text{σταθερό } Y) \quad (4)$$

Η θερμοκρασία του τριπλού σημείου του νερού, είναι το τυπικό σταθερό σημείο της θερμομετρίας. Για να το επιτύχουμε στο εργαστήριο, αποστάζουμε νερό υψηλού βαθμού καθαρότητας στη συσκευή του Σχ. 1.5, αφαιρούμε τον αέρα και σφραγίζουμε τη συσκευή.

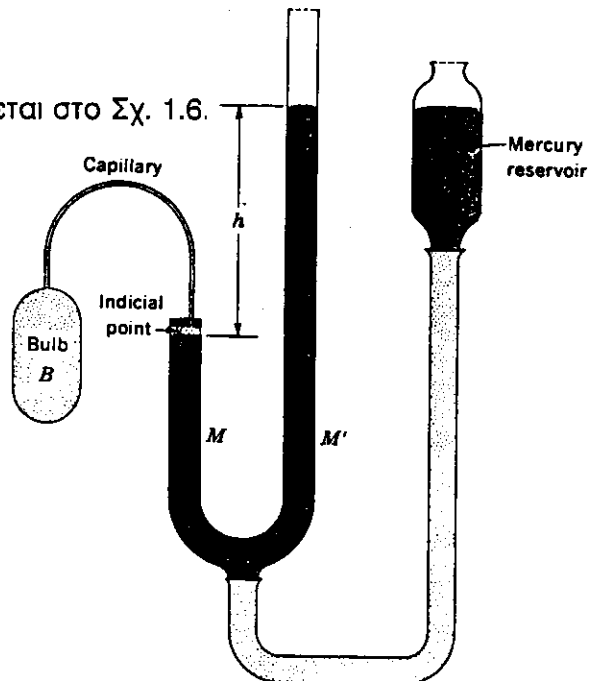


Σχήμα 1.5. Κυψέλη τριπλού σημείου

Με τη βιήθεια ψυκτικού μίγματος στο εσωτερικό τοίχωμα, δημιουργούμε ένα στρώμα πάγου. Όσο συνυπάρχουν οι τρεις φάσεις του νερού στη συσκευή, επικρατεί σ'αυτήν η θερμοκρασία του τριπλού σημείου.

Το θερμόμετρο αερίου

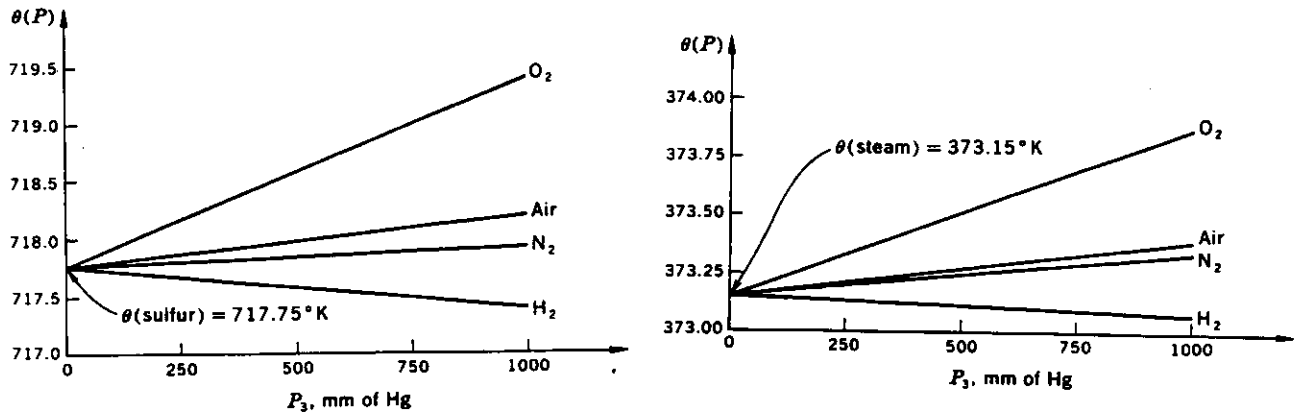
Το θερμόμετρο αερίου, απλοποιημένο, φαίνεται στο Σχ. 1.6.



Σχήμα 1.6. Απλοποιημένο θερμόμετρο αερίου σταθερού όγκου. Το ρεζερβουάρ υδραργύρου μπορεί να ανεβοκατεβαίνει, έτσι ώστε να ισορροπεί ο μηνίσκος του υδραργύρου στο αριστερό σκέλος του μανομέτρου, σε συγκεκριμένο ύψος (να αγγίζει το δείκτη). Η πίεση στο θάλαμο B είναι ίση με $h +$ την ατμοσφαιρική πίεση.

Με το θερμόμετρο αερίου, μπορούμε να μελετήσουμε τη συμπεριφορά διαφόρων αερίων, σε διαφορετικές πιέσεις P_3 στο θερμόμετρο (μεταβάλλοντας δηλαδή τη μάζα του αερίου).

Έτσι προκύπτουν διαγράμματα όπως αυτά του Σχ. 1.7.



Σχήμα 1.7. Ενδείξεις ενός θερμομέτρου αερίου σταθερού όγκου για τη θερμοκρασία του συμπυκνούμενου ατμού θείου, και του συμπυκνούμενου υδρατμού, με χρήση διαφόρων αερίων στο θερμοόμετρο, υπό διαφορετικές πιέσεις του αερίου στην κυψέλη.

Τα διαγράμματα δείχνουν ότι, παρόλο που οι ενδείξεις του θερμομέτρου αερίου σταθερού όγκου σε πεπερασμένες πιέσεις, εξαρτώνται από τη φύση του αερίου, όλα τα αέρια τείνουν να δείχνουν την ίδια θερμοκρασία καθώς χαμηλώνει η πίεση και τείνει στο μηδέν.

Έτσι ορίζουμε τη θερμοκρασία θ του ιδανικού αερίου, σαν

$$\theta = 273.16 \lim_{P_3 \rightarrow 0} \left(\frac{P}{P_3} \right)_{P_3} \quad (\text{σταθ. V}) \quad (5)$$

Παρόλο που η κλίμακα θερμοκρασίας του ιδανικού αερίου είναι ανεξάρτητη από τις ιδιότητες οποιουδήποτε ιδιαίτερου αερίου, εξακολουθεί να εξαρτάται από τις ιδιότητες των αερίων γενικώς.

Κλίμακα Κελσίου

Η κλίμακα Κελσίου έχει το ίδιο μέγεθος βαθμού όπως και η κλίμακα του ιδανικού αερίου, και απλά έχει μετατοπισμένο το μηδέν, έτσι ώστε η θερμοκρασία Κελσίου του τριπλού σημείου του νερού να είναι 0.01°C .

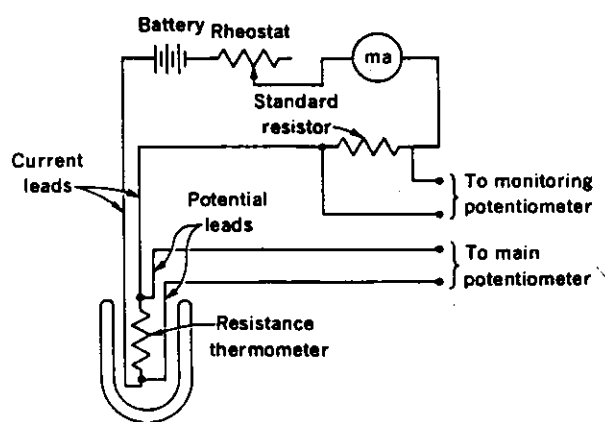
$$\theta_c = \theta - 273.15 \quad (6)$$

Η ακριβής μέτρηση θερμοκρασιών με το θερμοόμετρο αερίου, απαιτεί μήνες κοπιαστικής εργασίας και μαθηματικών υπολογισμών (σφάλματα κτλ), έχει όμως οδηγήσει στον πολύ ακριβή υπολογισμό των θερμοκρασιών βρασμού (NBP-normal boiling point), και τήξης (NMP-normal melting point), τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη συνέχεια από άλλα εργαστήρια για βαθμονόμηση άλλου τύπου θερμομέτρων.

Οι πιο συνηθισμένοι τύποι θερμομέτρων που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία και στην πράξη γενικότερα, είναι τα θερμοόμετρα ηλεκτρικής αντίστασης, και τα θερμοστοιχεία ή θερμοζεύγη.

Θερμόμετρα αντίστασης (Σχ.1.8)

Συνήθως πρόκειται για ένα μακρύ λεπτό σύρμα από λευκόχρυσο, τυλιγμένο γύρω από ένα πυρήνα στερέωσης, και τοποθετημένο μέσα σε ένα προστατευτικό κέλυφος από ανοξείδωτο χάλυβα. Η μέτρηση της αντίστασης γίνεται με διατήρηση μιάς συγκεκριμένης έντασης ρεύματος μέσα από την αντίσταση, και μέτρηση της διαφοράς δυναμικού μεταξύ των δύο άκρων της με ένα πολύ ευαίσθητο βολτόμετρο (Σχ.1.8). Το ρεύμα διατηρείται σταθερό, ρυθμίζοντας ένα ροοστάτη έτσι ώστε να διατηρείται σταθερή διαφορά δυναμικού μεταξύ των ακροδεκτών μιάς συγκεκριμένης αντίστασης, συνδεδεμένης σε σειρά με την αντίσταση του θερμομέτρου.



Σχήμα 1.8. Κύκλωμα μέτρησης της αντίστασης ενός θερμομέτρου αντίστασης λευκόχρυσου, με διατήρηση σταθερής έντασης του διαρρέοντος ρεύματος.

Το θερμόμετρο αντίστασης από λευκόχρυσο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για πολύ ακριβείς μετρήσεις θερμοκρασιών στην περιοχή από -253 έως 1200°C .

Η βαθμονόμηση του οργάνου γίνεται με μέτρηση της αντίστασης R_{Pt} σε διάφορες γνωστές πρότυπες θερμοκρασίες, και την προσέγγιση των αποτελεσμάτων με μιά συνάρτηση παλινδρόμησης (συνήθως 2ου βαθμού για όχι πολύ πλατιά περιοχή θερμοκρασιών μέτρησης).

$$R_{Pt} = R_0 (1 + A\theta + B\theta^2) \quad (7)$$

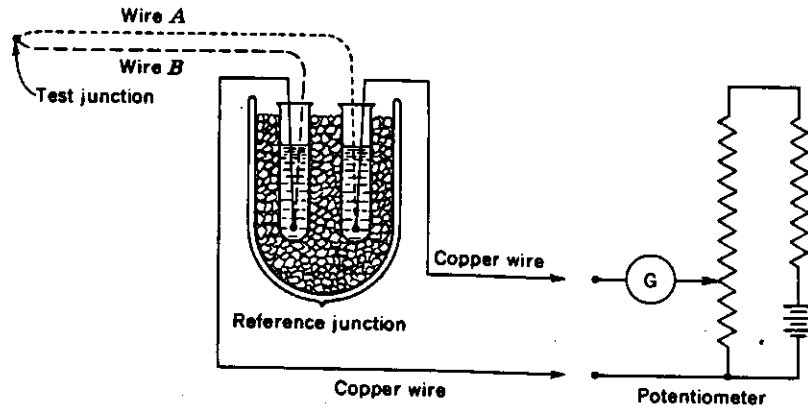
όπου R_0 η αντίσταση στη θερμοκρασία του τριπλού σημείου του νερού.

Θερμοστοιχεία (Σχ.1.9)

Ο σωστός τρόπος χρήσης ενός θερμοστοιχείου δείχνεται στο Σχ. 1.9.

Η θερμική ηλεκτρεγερτική δύναμη (HEΔ - τάση) που παράγεται λόγω των διαφορετικών ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων των δύο μετάλλων από τα οποία είναι κατασκευασμένα τα σύρματα A και B, μετριέται με ποτενσιόμετρο το οποίο κατά κανόνα θα πρέπει να τοποθετείται σε κάποια απόσταση από το σύστημα του οποίου τη θερμοκρασία μετράμε. Η επαφή αναφοράς (ή ψυχρή επαφή), τοποθετείται κοντά στην επαφή μέτρησης (ή θερμή

επαφή), και αποτελείται από δύο συνδέσεις ακροδεκτών με χάλκινο σύρμα, που διατηρούνται στη θερμοκρασία του τηκόμενου πάγου. Στους ακροδέκτες των δύο χάλκινων συρμάτων μπορούμε να συνδέσουμε το ποτενσιόμετρο, με τη βοήθεια του οποίου θα μετρήσουμε την τάση (Σχ.1.9).



Σχήμα 1.9. Θερμοζεύγος που αποτελείται από τα σύρματα A και B, με επαφή αναφοράς που αποτελείται από δύο ενώσεις με χάλκινο σύρμα, συνδεδεμένες με το ποτενσιόμετρο.

Οι ακροδέκτες του ποτενσιόμετρου είναι συνήθως από ορειχαλκο ψευδαργύρου (brass), οπότε στην πλευρά του ποτενσιόμετρου είναι σαν να συνδέουμε δύο επιπλέον θερμοζεύγη χαλκού-ορειχάλκου, τα οποία όμως δεν εισάγουν κανένα σφάλμα στη μέτρηση, εφόσον είναι στην ίδια θερμοκρασία και εξουδετερώνονται οι ΗΕΔ που παράγουν.

Το θερμοστοιχείο βαθμονομείται με μέτρηση της θερμικής ΗΕΔ σε διάφορες γνωστές θερμοκρασίες, κρατώντας την επαφή αναφοράς στους 0°C . Τα αποτελέσματα τέτοιων μετρήσεων στα περισσότερα θερμοζεύγη, μπορούν να προσεγγιστούν με παλινδρόμηση, με χρήση πολυωνύμου 3ου βαθμού:

$$E = a + b\theta + c\theta^2 + d\theta^3 \quad (8)$$

ανάλογα με τον τύπο του θερμοστοιχείου.

Στο Παράρτημα III δίνεται ένας πίνακας αντιστοίχισης ΗΕΔ-θερμοκρασίας, για διάφορους τύπους θερμοζευγών.

Η περιοχή θερμοκρασιών που μετρά το θερμοζεύγος, εξαρτάται από τα δύο υλικά από τα οποία αποτελείται. Ένα θερμοζεύγος λευκοχρύσου - λευκοχρύσου/ροδίου π.χ., έχει περιοχή μέτρησης $0 - 1,600^{\circ}\text{C}$.

Τα θερμοστοιχεία μπορεί να κατασκευαστούν έτσι ώστε να έχουν ταχύτατη απόκριση (να ερχονται δηλαδή ταχύτατα σε ισορροπία, εξαιτίας της μικρής θερμοχωρητικότητάς τους), και αυτό είναι το πιο σημαντικό τους πλεονέκτημα. Δεν είναι όμως τόσο ακριβή, όσο τα θερμομέτρα αντίστασης.

1.4. Η θερμική καταστατική εξίσωση

Όπως προαναφέρθηκε, ένα απλό ομογενές σύστημα, για κάθε κατάσταση ισορροπίας έχει ορισμένες τιμές των καταστατικών μεγεθών, (π.χ. u , p , T για ένα αέριο), που θα πρέπει να είναι σταθερές σε όλο το σύστημα.

Όμως η κατάσταση ενός τέτοιου απλού συστήματος προσδιορίζεται ήδη και με καθορισμό δύο μόνο από τα καταστατικά μεγέθη (δύο ανεξάρτητες θερμοδυναμικές συντεταγμένες). Υπάρχει δηλαδή σχέση της μορφής

$$f(p, u, T) = 0 \quad (9)$$

Μια τέτοια σχέση, ονομάζεται θερμική καταστατική εξίσωση της φάσης (αέριας εδώ).

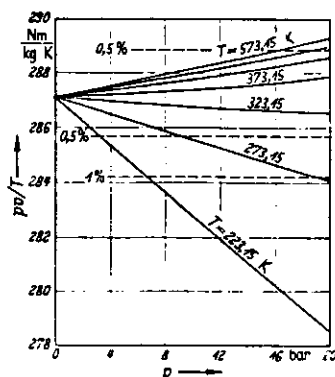
Η θερμική καταστατική εξίσωση των αερίων, για πολύ μικρές πιέσεις παίρνει ιδιαίτερα απλή μορφή.

Αν από τις τιμές των p , u , T που μετρήθηκαν για διάφορα συστήματα σε διάφορες καταστάσεις ισορροπίας, υπολογιστεί η έκφραση $p \cdot u / T$, τότε αποδεικνύεται ότι το όριο

$$\lim \left(\frac{p \cdot u}{T} \right)_{p \rightarrow 0} = R \quad (10)$$

είναι σταθερό, ανεξάρτητο από πίεση και θερμοκρασία.

Η σχέση αυτή παριστάνεται στο Σχ. 1.10 για τον αέρα.



Σχήμα 1.10. Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες της σχέσης $p \cdot u / T$ για τον αέρα.

Η σταθερά R που ονομάζεται σταθερά του αερίου, έχει ορισμένη τιμή για κάθε αέριο (Παράρτημα III).

Όπως δείχνει το Σχ.1.10, ο παραπάνω οριακός νόμος ισχύει με πολύ υψηλή προσέγγιση για χαμηλές σχετικά πιέσεις.

Τα αέρια που ακολουθούν με ακρίβεια τη σχέση αυτή, ονομάζονται *ιδανικά ή τέλεια αέρια*. Στην πραγματικότητα δεν υπάρχουν τέλεια αέρια, αλλά τα πραγματικά αέρια προσεγγίζουν τη συμπεριφορά αυτή για συνθήκες που απέχουν πολύ από τις συνθήκες υγροποίησής τους (πολλά πραγματικά αέρια, ακόμη και για μέτρια υψηλές πιέσεις, της τάξης των 20-50 bar).

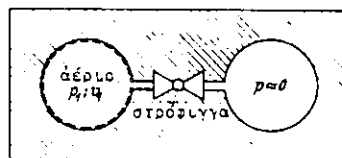
1.5. Η θερμοδυναμική διεργασία

Αν ένα θερμοδυναμικό σύστημα βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας, η κατάστασή του μεταβάλλεται μόνο με εξωτερική επενέργεια. Μιά τέτοια διαδικασία χαρακτηρίζεται σαν θερμοδυναμική διεργασία. Σε κάθε διεργασία μεταβάλλεται η κατάσταση του συστήματος, δηλαδή υφίσταται μία μεταβολή καταστάσεως.

Για την περιγραφή μιάς διεργασίας, δεν είναι αρκετό να αναφερθεί μόνο η μεταβολή καταστάσεως μεταξύ αρχικού και τελικού σημείου της διεργασίας. Πρέπει επι πλέον να καθοριστούν η μέθοδος και οι συνθήκες κάτω από τις οποίες επιτελείται η μεταβολή καταστάσεως. Επομένως, η έννοια της διεργασίας είναι ευρύτερη και περιεκτικότερη από την έννοια της μεταβολής καταστάσεως.

Κάθε διεργασία προξενεί μία μεταβολή καταστάσεως του συστήματος. Αν το σύστημα κατά την αρχή της διεργασίας βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας, η μεταβολή καταστάσεως θα οδηγήσει συνήθως σε καταστάσεις, που δεν μπορούν να περιγραφούν με λίγα καταστατικά μεγέθη της θερμοδυναμικής, γιατί το σύστημα στις καταστάσεις αυτές δεν έχει ενιαία θερμοκρασία ή σταθερή πυκνότητα. Κάθε τέτοια μεταβολή καταστάσεως, η οποία διέρχεται από καταστάσεις μή-ισορροπίας, ονομάζεται μή στατική μεταβολή καταστάσεως.

Σαν παράδειγμα μπορεί να εξεταστεί η διεργασία που παρατηρείται κατά το άνοιγμα της στρόφιγγας που διαχωρίζει το αριστερό δοχείο που περιέχει αέριο με πίεση p_1 και ειδικό όγκο v_1 , από το δεξιό, κενό δοχείο ($p=0$) στο σύστημα του Σχ. 1.11. Με το άνοιγμα της βαλβίδας το αέριο θα ρεύσει στο δεξιό δοχείο. Η ροή που θα παρατηρήσουμε, θα περιλαμβάνει στροβιλισμούς και σημαντικές διαφορές (βαθμίδες) πίεσης, πυκνότητας και θερμοκρασίας. Στις ενδιάμεσες καταστάσεις λοιπόν, δεν θα υπάρχουν ενιαίες τιμές p , v και T που να ισχύουν για το σύστημα στο σύνολό του. Η μεταβολή καταστάσεως επομένως, εξελίσσεται μέσα από καταστάσεις μή-ισορροπίας, για την περιγραφή των οποίων τα καταστατικά μεγέθη δεν επαρκούν.



Σχήμα 1.11 Αποκλεισμένο σύστημα κατά την έναρξη της διεργασίας της ελεύθερης εκτόνωσης.

Επειδή η θερμική καταστατική εξίσωση ισχύει μόνο για καταστάσεις ισορροπίας, δεν μπορεί να εφαρμοστεί σε μή στατικές μεταβολές καταστάσεως. Σε ένα θερμοδυναμικό διάγραμμα επομένως, δεν είναι δυνατόν να παρασταθεί η μή-στατική μεταβολή καταστάσεως.

Εδώ χρησιμοποιούμε το συμβολισμό του Σχ. 1.12a, που σημαίνει ότι οι καταστάσεις 1 και 2 συνδέονται μεταξύ τους με μία μή-στατική μεταβολή κατάστασης.

Αντίθετα προς τη μή-στατική μεταβολή κατάστασης, μία μεταβολή κατάστασης που αποτελείται από μία σειρά καταστάσεων ισορροπίας, ονομάζεται οιονεί-στατική μεταβολή

κατάστασης. Πρόκειται για μία προσέγγιση κατά την οποία οι μηχανικές ή θερμικές αιτίες της μεταβολής ισορροπίας μπορούν να θεωρηθούν απείρως (ή και απλώς αρκετά) μικρές, έτσι ώστε σε μία μεταβολή κατάστασης, όλες οι καταστάσεις που αναφέρονται στο σύστημα σαν σύνολο, να μπορούν να περιγραφούν με καταστατικά μεγέθη (Σχ.1.12b).



Σχήμα 1.12 α.Χαρακτηρισμός μίας μη στατικής μεταβολής κατάστασης σε διάγραμμα p-u.
β.Παράσταση μίας οιονει-στατικής μεταβολής κατάστασης από συνεχή καμπύλη σε διάγραμμα p-u.

Στα επόμενα συχνά θα προϋποτίθεται οιονει-στατική μεταβολή κατάστασης, γιατί τότε μπορούν να εξαχθούν χρήσιμες ποσοτικές σχέσεις για τη θερμοδυναμική διεργασία. Σαν παράδειγμα αξίζει να αναφερθεί, ότι ακόμη και φαινόμενα τόσο ταχείας εξέλιξης όπως ο κύκλος ενός εμβολοφόρου κινητήρα εσωτερικής καύσης, μπορεί να αναλυθούν και να μελετηθούν σαν αποτελούμενα από στοιχειώδεις οιονει-στατικές μεταβολές, χωρίς μεγάλη απώλεια ακρίβειας (βλ. σχετική Ενότητα).

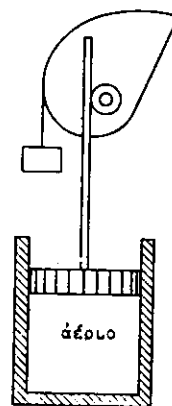
Επειδή τώρα η Θερμοδυναμική δεν μπορεί να εφαρμοστεί για την περιγραφή καταστάσεων μη-ισορροπίας, μόνο τότε μπορούμε να κάνουμε ποσοτικές διατυπώσεις για μία θερμοδυναμική διεργασία, όταν το σύστημα στην αρχή και στο τέλος της διεργασίας βρίσκεται σε ορισμένη κατάσταση ισορροπίας.

Υπάρχει όμως ένας ιδανικός τύπος διεργασίας, θεμελιώδους σημασίας για τη Θερμοδυναμική: Πρόκειται για την αντιστρεπτή διεργασία, που εισήγαγε πρώτος ο S. Carnot το 1824:

Αν ένα σύστημα, στο οποίο συνέβη μία διεργασία, μπορεί να επαναφερθεί στην αρχική κατάσταση χωρίς αυτό να συνοδεύεται από κάποιες μεταβολές στο περιβάλλον του, τότε η διεργασία αυτή ονομάζεται αντιστρεπτή. Αν η αρχική κατάσταση του συστήματος δεν είναι δυνατόν να επιτευχθεί χωρίς μεταβολές στο περιβάλλον, η διεργασία ονομάζεται μη-αντιστρεπτή.

Μία αντιστρεπτή διεργασία λοιπόν, θα πρέπει να μπορεί να εκμηδενιστεί τελείως με την αντιστροφή της (δηλ. όσον αφορά όλες τις επιδράσεις της στο περιβάλλον).

Μία προσέγγιση αντιστρεπτής συμπίεσης (και εκτόνωσης στη συνέχεια) ενός αερίου, μπορεί να υλοποιηθεί με τη συσκευή του Σχ. 1.13. Τη διεργασία μπορούμε να τη χειριστούμε έτσι, ώστε με την εκτόνωση να ανυψώνεται ένα σώμα στο πεδίο βαρύτητας της γής. Το έργο που εκτελεί το αέριο με τη μετατόπιση του εμβόλου, αποταμιεύεται σαν μηχανική ενέργεια από το σώμα. Αν τώρα αφεθεί το σώμα στο αρχικό ύψος, το έμβολο επιστρέφει στην αρχική του θέση και το αέριο συμπιέζεται πάλι.



Σχήμα 1.13 Διάταξη για την αντιστρεπτή συμπίεση και εκτόνωση ενός αερίου σε θερμομονωμένο κύλινδρο.

Η αντιστρεπτή διεργασία είναι λοιπόν κι αυτή μία διαδοχή καταστάσεων ισορροπίας (οιονει-στατική). Εκτός όμως από την οιονει-στατική μεταβολή κατάσταση, η αντιστρεπτή διεργασία απαιτεί την απουσία τριβής σε όλα τα μέρη της διεργασίας. Τριβές, πλαστικές παραμορφώσεις και παρόμοια φαινόμενα, συμπεριλαμβάνονται στο χαρακτηρισμό φαινόμενα σκέδασης.

Όπως θα δούμε και σε επόμενο κεφάλαιο, σύμφωνα με το 2ο Θερμοδυναμικό Αξίωμα, όλες οι φυσικές διεργασίες είναι μη-αντιστρεπτές. Οι αντιστρεπτές διεργασίες δεν είναι παρά εξιδανικευμένες οριακές περιπτώσεις μη αντιστρεπτών διεργασιών.

Το Σχήμα 1.14 δίνει μία άποψη για τις διάφορες διεργασίες και για τις μεταβολές καταστάσεως που συνεπάγονται.

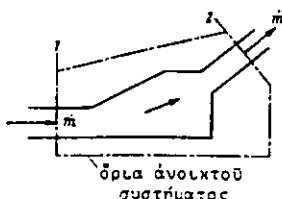
Διεργασία	φυσική = μη-αντιστρεπτή	αντιστρεπτή	
Μεταβολή καταστάσεως	<u>μη-στατική</u> μόνο ή άρχική και ή τελική κατάσταση είναι καταστάσεις ισορροπίας	<u>οιονει-στατική</u> όλες οι ενδιάμεσες καταστάσεις είναι τουλάχιστο κατά προσέγγιση καταστάσεις ισορροπίας	<u>οιονει-στατική</u> όλες οι καταστάσεις μπορούν να είναι μόνο καταστάσεις ισορροπίας
Διάγραμμα καταστάσεως	ή πορεία της καταστάσεως δεν μπορεί να παρασταθεί	ή πορεία της καταστάσεως μπορεί να παρασταθεί	ή πορεία της καταστάσεως μπορεί να παρασταθεί
Παράδειγμα: διάγραμμα p, v			

Σχήμα 1.14

Διεργασίες μόνιμης ροής

Κατά την εφαρμογή της θερμοδυναμικής σε τεχνικά προβλήματα, ασχολούμαστε κυρίως με μηχανές και συσκευές, που διαρρέονται από μία ή περισσότερες ουσίες. Παραδείγματα τέτοιων ανοικτών συστημάτων είναι: το τμήμα ενός αγωγού που διαρρέεται από κάποιο ρευστό, ένας ατμολέβητας που ατμοποιεί νερό με προσαγωγή θερμότητας από την εστία καύσης του, ή ένας ατμοστρόβιλος όπου εκτονώνεται ροή ατμού και παράγει έργο.

Για την έρευνα των τεχνικών αυτών εγκαταστάσεων, ορίζουμε ένα ανοικτό σύστημα σταθερό στο χώρο (όγκος ελέγχου), με νοητά όρια συστήματος. Το ρεύμα της ουσίας φτάνει στο σύστημα από τη διατομή εισόδου 1 και φεύγει από τη διατομή εξόδου 2, Σχ.1.15. Μέσα στο σύστημα μεταβάλλεται η κατάσταση του ρεύματος ουσίας με συνεχή τρόπο, από την κατάσταση εισόδου 1 έως την κατάσταση εξόδου 2.



Σχήμα 1.15 Σχήμα ενός ανοικτού συστήματος που διαρρέεται από το ρεύμα μίας ουσίας.
1. διατομή εισόδου
2. διατομή εξόδου

Αν τα καταστατικά μεγέθη του ρεύματος ουσίας σε όλες τις θέσεις του χώρου ελέγχου δεν μεταβάλλονται με το χρόνο, τότε μιλάμε για διεργασίες μόνιμης ροής.

Κατά την παρακολούθηση της συνεχούς μεταβολής κατάστασης του ρευστού, συνήθως θέτουμε νοητά όρια σε στοιχειώδη ποσότητά του, και επιδιώκουμε να περιγράψουμε τη μεταβολή κατάστασής της από την είσοδο μέχρι την έξοδο, σαν οιονεί στατική.

Βέβαια σε μία οιονεί-στατική μεταβολή κατάστασης στο ανοικτό σύστημα, δεν είναι δυνατόν να υπάρχουν στροβιλισμοί ή παρόμοιες μακροσκοπικές ανωμαλίες της ροής (π.χ. όπως συμβαίνει με το στραγγαλισμό του Σχ. 1.16: η διεργασία είναι μή-στατική. Παρόλο που σε μικρή μόλις απόσταση πίσω από τη θέση στραγγαλισμού παρατηρείται και πάλι κατάσταση ισορροπίας, μεταξύ της διατομής αυτής και της θέσης στραγγαλισμού, εμφανίζονται καταστάσεις που δεν μπορεί να μελετήσει η θερμοδυναμική).

Στα καταστατικά μεγέθη μίας ουσίας που ρέει, ανήκει και η ταχύτητά της c . Νοείται πάντοτε σαν σχετική ταχύτητα ως προς τα όρια του χώρου ελέγχου που θεωρούνται ότι ηρεμούν. Για να υπάρχει κατάσταση ισορροπίας σε μία διατομή του χώρου ελέγχου, θα πρέπει η ταχύτητα να έχει μία τιμή μοναδική και ανεξάρτητη από το χρόνο. Σε μία διεργασία μόνιμης ροής, αγνοούμε συνήθως το προφίλ ταχύτητας που παρατηρείται (βλ. Σχ. 1.16), και χρησιμοποιούμε τη μέση τιμή της ταχύτητας, που υπολογίζεται ως εξής με βάση τη ροή μάζας:

$$c = \frac{\dot{m}}{\rho A} = \frac{\dot{m}}{A} v \quad (11)$$

Η εξίσωση αυτή μπορεί να εφαρμοστεί σε κάθε διατομή ροής, για την εύρεση της μέσης τιμής c της ταχύτητας ροής.

Σε μία διεργασία μόνιμης ροής, η ροή μάζας σε κάθε διατομή έχει την ίδια τιμή. Έτσι, ισχύει π.χ. για τις διατομές εισόδου 1 και εξόδου 2:

$$\dot{m} = c_1 \rho_1 A_1 = c_2 \rho_2 A_2 \quad (12)$$

Η σχέση αυτή, είναι η εξίσωση της συνέχειας.

1.6. Ιστορική εξέλιξη της Θερμοδυναμικής

N.S. Carnot 1824 (αξιωματικός του Μηχανικού στο Γαλλικό Στρατό): "Reflexions sur la puissance motrice de feu et sur les machines propres a developper cette puissance". Η ιδανική μηχανή - η αντιστρεπτή διεργασία - 2ο Θερμοδυναμικό Αξίωμα. Θεωρούσε τη θερμότητα ουσία - caloricum - άρα και άφθαρτη. Διατύπωσε επίσης την αρχή της ισοδυναμίας θερμότητας και έργου.

J.P. Joule 1845 (μηχανικός) έθεσε τις πειραματικές βάσεις του 1ου Θ.Α. (μηχανικό ισοδύναμο της θερμότητας), που οδήγησαν 60 χρόνια αργότερα στο σαφή ορισμό της εσωτερικής ενέργειας, απαραίτητο για την ολοκληρωμένη διατύπωση του 1ου Θερμοδυναμικού αξιώματος.

R. Clausius (καθηγητής στο Πολυτεχνείο ΕΤΗ, Ζυρίχη 1850): με βάση τη δουλειά των Carnot, Mayer και Joule, διατύπωσε το 1ο και 2ο Θ.Α. Για τη διατύπωση του 2ου Θ.Α. οδηγήθηκε σε ένα νέο μέγεθος, την εντροπία, που τότε ονόμασε "την ισοδύναμη τιμή μίας μετατροπής". Στην αρχή της αύξησης της εντροπίας βρίσκεται η βάση των πορισμάτων του 2ου Θ.Α., ως προς την κατεύθυνση εξέλιξης των φυσικών φαινομένων. (Στα νεώτερα χρόνια επεκτάθηκε η έννοια της εντροπίας και σε άλλες επιστήμες, πχ. Θεωρία Πληροφοριών).

W. Thomson (Lord Kelvin) 1850: ανεξάρτητα από τον Clausius, έδωσε άλλες διατυπώσεις του 2ου Θ.Α. (σκέδαση ενέργειας). Επίσης εντόπισε την ύπαρξη παγκόσμιας κλίμακας θερμοκρασιών, σαν απόρροια του 2ου Θ.Α. (Carnot). Έδωσε έτσι το όνομά του στην κλίμακα Kelvin. Ο ίδιος, 1856, έθεσε τις βάσεις της θεωρίας του θερμοηλεκτρισμού. Στην εποχή του καθιερώθηκε πλέον η Θερμοδυναμική σαν βασική επιστήμη για την κατάρτιση των Μηχανικών, Γιατρών και Φυσικών. Σ' αυτό συνετέλεσαν και οι εργασίες του συμπατριώτη του W. Rankine (Σκωτσέζου).

Gibbs (καθηγητής της Μαθηματικής Φυσικής στο Παν/μιο Yale): εφάρμοσε την έννοια της εντροπίας στα μίγματα, τις χημικές αντιδρασεις και την ηλεκτροχημεία (νέα επιστήμη: Φυσιοχημεία). Νόμοι των φάσεων - θερμοδυναμικό δυναμικό. Εδώ απαιτήθηκαν τιμές της εντροπίας των διαφόρων ουσιών, μέχρι μία άγνωστη σταθερά.

W. Nernst (1906): με το θεώρημά του, (μηδενικό Θ.Α.) έδωσε λύση στο παραπάνω ερώτημα.

Max Planck (1912) : συμπλήρωσε τη δουλειά του προηγούμενου: γενική ισχύς για τις τιμές εντροπίας στο απόλυτο μηδέν, με το οποίο εκτιμήθηκαν οι άγνωστες σταθερές (3ο Θ.Α.).

Τέλος 19ου αιώνα: μεγάλο ενδιαφέρον για τις αρχές της Θερμοδυναμικής.

H. Poincare - Max Planck. Θεμελίωση της Θερμοδυναμικής πάνω σ'ένα σαφώς ορισμένο σύστημα μακροσκοπικά μετρήσιμων μεγεθών.

Κων. Καραθεοδωρής (1873-1950, καθηγητής των Μαθηματικών και Θεωρητικής Φυσικής σε διάφορα Πολυτεχνεία και Παν/μια της Γερμανίας, καθώς και στο Παν/μιο Αθηνών και Ε.Μ.Π., ο οποίος το 1920 εγκατέλειψε την έδρα του στο Βερολίνο για να οργανώσει το Ελληνικό Παν/μιο της Σμύρνης, προσκληθείς υπο του Ελ. Βενιζέλου) Συνέγραψε αξιωματική διατύπωση της Θερμοδυναμικής, ανεξάρτητη της έννοιας της θερμότητας. Ο Καραθεοδωρής χρησιμοποίησε το αδιαβατικό τοίχωμα σαν ιδιαίτερη οριακή συνθήκη. Ολη η διατύπωση βασίζεται σε ένα αξίωμα (ισοδύναμο του 2ου Θ.Α.)

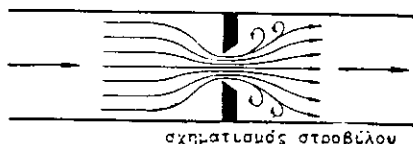
J.H. Keenan (MIT-1941) λογικά στέρεη παρουσίαση της Θερμοδυναμικής με χρήση των σκέψεων των Poincare και Gibbs. Αυτό είχε μεγάλη επίδραση στη διδασκαλία της Τεχνικής Θερμοδυναμικής.

Νεώτερες εξελίξεις στη διδασκαλία και την εφαρμογή της Τεχνικής Θερμοδυναμικής:

Ο διαρκώς αυξανόμενης σημασίας ρόλος της εξεργειακής ανάλυσης (2ο Θ.Α.) για το βέλτιστο σχεδιασμό και έλεγχο λειτουργίας μεγάλων εγκαταστάσεων με θερμικές μηχανές, οδήγησαν στην αναβάθμιση του ρόλου της διδασκαλίας της Θερμοδυναμικής στους φοιτητές-μελλοντικούς Μηχανικούς, ιδιαίτερα Μηχανολόγους και Χημικούς Μηχανικούς. Παραδείγματα από την καθημερινή πρακτική, είναι π.χ. η μείωση των θερμοκρασιακών διαφορών σε έναν εναλλάκτη θερμότητας, ή η χρήση αναγεννητών σε ένα αεριοστρόβιλο.

Αυξημένος λοιπόν ο ρόλος της ανάλυσης του 2ου Θ.Α., και ο σύγχρονος φοιτητής θα πρέπει να αντιληφθεί την έννοια **εντροπία**, το ίδιο καλά με την έννοια **ενέργεια** (Ο μελλοντικός μηχανικός σε ένα κόσμο που θα πρέπει να είναι ιδιαίτερα φιλικός με το περιβάλλον, και να μη σπαταλά άσκοπα τον ενεργειακό πλούτο της γής μας, αναγνωρίζοντας ότι θα υπάρξουν κι άλλοι που θα ζήσουν μετά απ'αυτόν).

Στην κατεύθυνση αυτή βαδίζει και η δομή του Οδηγού που έχετε στα χέρια σας, όπου η έννοια της εντροπίας εισάγεται από την 3η κιόλας ενότητα, και ο φοιτητής έχει όλο τον καιρό να εμβαθύνει σχετικά στις διάφορες εφαρμογές που ακολουθούν.



σχηματισμός στροβύλου

Σχήμα 1.16.

Φύση στραγγαλισμού. Οι καταστάσεις του μέσου που ρέει άμέσως μετά την στένωση δεν είναι καταστάσεις ισορροπίας.

Ασκήσεις: 1,2,3,4,5.

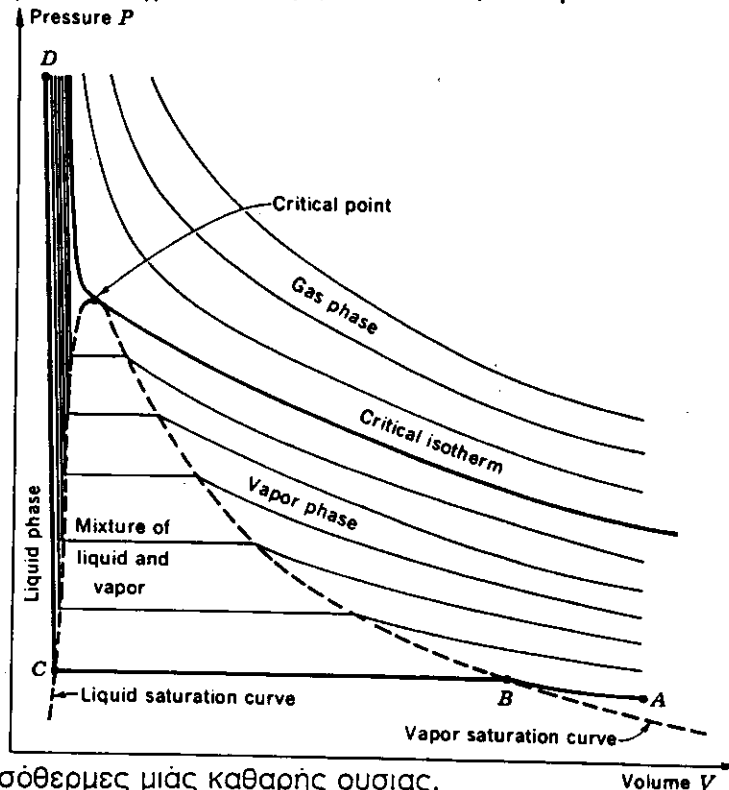
Ενότητα 2

Απλά θερμοδυναμικά συστήματα

2.1. Διάγραμμα P-V καθαρής ουσίας

Εάν 1g νερού θερμοκρασίας 94°C εισαχθούν σε ένα δοχείο όγκου 2 l, από το οποίο έχει αφαιρεθεί όλος ο αέρας, το νερό θα εξατμιστεί εντελώς και το σύστημα θα βρεθεί στην κατάσταση του ακόρεστου ατμού, όπου όλη η πίεση του ατμού θα είναι μικρότερη από 1 atm.

Στο διάγραμμα p-V του Σχ. 2.1, αυτή η κατάσταση αντιπροσωπεύεται από το σημείο A.



Σχήμα 2.1 Ισόθερμες μίας καθαρής ουσίας.

Εάν ο ατμός στη συνέχεια συμπιεστεί αργά και ισόθερμα, η πίεση θα ανεβεί μέχρι να εμφανιστεί κεκορεσμένος ατμός στο σημείο B.

Εάν συνεχίσουμε τη συμπίεση, παρατηρείται συμπύκνωση νερού, με διατήρηση σταθερής πίεσης (ισοβαρής διεργασία), όσο η θερμοκρασία παραμένει σταθερή. Η ευθεία BC αντιπροσωπεύει την ισόθερμη και ισοβαρή συμπύκνωση του υδρατμού, όπου η σταθερή πίεση λέγεται πίεση ατμού. Σε οποιοδήποτε σημείο μεταξύ B και C, το νερό και ο ατμός είναι σε ισορροπία: στο σημείο C υπάρχει μόνο υγρό (νερό), ή όπως λέμε, κορεσμένο υγρό.

Επειδή η συμπίεση του νερού απαιτεί πολύ μεγάλη αύξηση της πίεσης, η γραμμή CD είναι σχεδόν κατακόρυφη.

Σε οποιοδήποτε σημείο επί της CD, το νερό λέμε ότι είναι στην υγρή φάση.

Σε οποιοδήποτε σημείο επί της AB, στη φάση ατμού, και

Σε οποιοδήποτε σημείο επί της BC, υπάρχει ισορροπία μεταξύ της υγρής και της αέριας φάσης.

Η ABCD είναι μία τυπική ισόθερμη μίας καθαρής ουσίας στο διάγραμμα p-V.

Σε άλλες θερμοκρασίες, οι ισόθερμες έχουν παρόμοια μορφή, όπως φαίνεται στο Σχ. 2.1. Μπορεί να δει κανείς ότι οι γραμμές που αντιπροσωπεύουν ισορροπία μεταξύ της υγρής και της αέριας φάσης, οι γραμμές εξάτμισης, γίνονται πιο κοντές όσο η θερμοκρασία ανεβαίνει, μέχρι να φτάσουμε μία συγκεκριμένη θερμοκρασία, που λέγεται **κρίσιμη θερμοκρασία** - πάνω από την οποία δεν υπάρχει πλέον διάκριση μεταξύ υγρού και ατμού.

Η ισόθερμη που περνά από την κρίσιμη θερμοκρασία, λέγεται *κρίσιμη ισόθερμη*, και το σημείο που αντιπροσωπεύει το όριο των γραμμών εξάτμισης, λέγεται *κρίσιμο σημείο*. Όπως βλέπουμε στο διάγραμμα, το κρίσιμο σημείο είναι σημείο καμπής της κρίσιμης ισόθερμης. Η πίεση και ο όγκος στο κρίσιμο σημείο, είναι γνωστά σαν *κρίσιμη πίεση και κρίσιμος όγκος*.

Όλα τα σημεία στα οποία το υγρό είναι κορεσμένο, βρίσκονται πάνω στην καμπύλη κεκορεσμένου υγρού, ενώ όλα τα σημεία που αντιπροσωπεύουν κεκορεσμένο ατμό, βρίσκονται πάνω στην καμπύλη κεκορεσμένου ατμού.

Οι δύο καμπύλες κορεσμού που σημειώνονται με διακεκομμένη γραμμή, συναντώνται στο κρίσιμο σημείο. Πάνω από το κρίσιμο σημείο, οι ισόθερμες είναι συνεχείς γραμμές, οι οποίες σε μεγάλους όγκους και χαμηλές πιέσεις προσεγγίζουν τις ισόθερμες του ιδανικού αερίου.

Στο διάγραμμα p - V του Σχ. 2.1, η περιοχή χαμηλής θερμοκρασίας που παριστά τη στερεά φάση, δεν φαίνεται.

Η στερεά φάση και η περιοχή ισορροπίας μεταξύ στερεάς και αέριας φάσης, παριστάνονται με ένα σύστημα ισοθέρμων, παρόμοιας μορφής μ'αυτής του Σχ.2.1. Το οριζόντιο τμήμα των ισόθερμων αυτών, παριστάνει τη μεταβολή από το κεκορεσμένο στερεό στον κεκορεσμένο ατμό (δηλ. την εξαχνωση).

Προφανώς υπάρχει μία τέτοια γραμμή που αποτελεί το σύνορο μεταξύ της περιοχής υγρού-ατμού και της περιοχής στερεού-ατμού. Αυτή η γραμμή σχετίζεται με το τριπλό σημείο. Στην περίπτωση του νερού, το τριπλό σημείο είναι σε πίεση 4.58 mm Hg και θερμοκρασία 0.01°C , και η γραμμή του τριπλού σημείου για το παράδειγμά μας, εκτείνεται από όγκο $1.00 \text{ cm}^3/\text{g}$ (κεκορεσμένο υγρό), μέχρι $206,000 \text{ cm}^3/\text{g}$ (κεκορεσμένος ατμός).

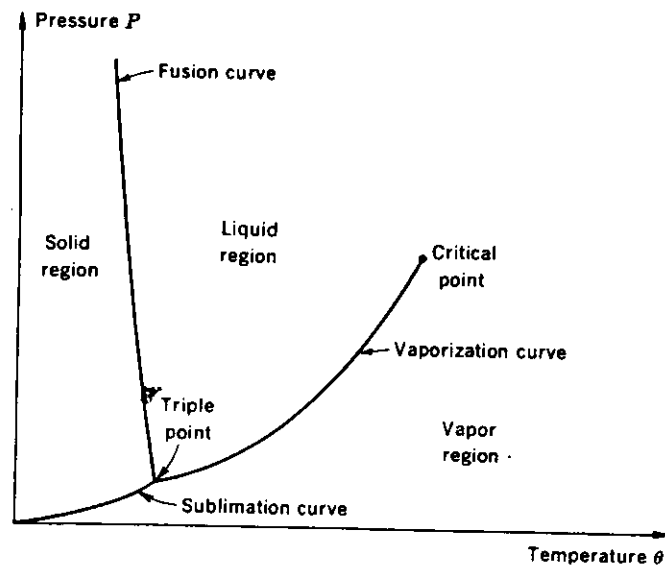
2.2. Διάγραμμα p - T καθαρής ουσίας

Εάν η πίεση ατμών ενός στερεού μετρηθεί σε διάφορες θερμοκρασίες, μέχρι να φτάσουμε στο τριπλό σημείο, το αποτέλεσμα θα είναι το διάγραμμα του Σχ.2.2

Εάν η ουσία συμπιεστεί στο τριπλό σημείο μέχρι που να μη μείνει καθόλου ατμός, και στη συνέχεια αυξηθεί η πίεση στο μίγμα που προκύπτει (στερεού, υγρού), τότε η θερμοκρασία θα πρέπει να μεταβληθεί ώστε να υπάρξει ισορροπία μεταξύ στερεού-υγρού.

Μετρήσεις των πιέσεων και των θερμοκρασιών αυτών, μας δίνουν μία τρίτη καμπύλη στο διάγραμμα p - T , που ξεκινά από το τριπλό σημείο και συνεχίζει στο άπειρο. Τα σημεία που αντιπροσωπεύουν τη συνύπαρξη:

- του στερεού και του ατμού, βρίσκονται στην καμπύλη εξαχνωσης
- του υγρού και του ατμού, βρίσκονται στην καμπύλη εξάτμισης
- του στερεού και του υγρού, βρίσκονται στην καμπύλη τήξης



Σχήμα 2.2. Διάγραμμα p-T καθαρής ουσίας (νερό).

Οι κλίσεις των καμπυλών εξαχνωσης και εξατμίσης όλων των ουσιών είναι θετικές. Ομως η κλίση της καμπύλης τήξης, ενώ συνήθως είναι θετική, ορισμένες φορές είναι και αρνητική.

Όταν στην Ενότητα 5 θα μελετηθεί η εξίσωση Clausius-Clapeyron, θα δούμε ότι όλες οι ουσίες που συστέλλονται κατά την τήξη (πχ νερό), έχουν αρνητική κλίση της καμπύλης τήξης, ενώ όσες διαστέλλονται κατά την τήξη, το αντίθετο.

Στον Πίνακα 2.1. φαίνονται τα τριπλά σημεία διαφόρων ουσιών

Πίνακας 2.1
Δεδομένα τριπλού σημείου για διάφορες ουσίες

Substance	Temp., °K	Pressure, mm Hg
Helium (4) (λ point)	2.172	37.80
Hydrogen (normal)	13.84	52.8
Deuterium (normal)	18.63	128
Neon	24.57	324
Nitrogen	63.18	94
Oxygen	54.36	1.14
Ammonia	195.40	45.57
Carbon dioxide	216.55	3880
Sulfur dioxide	197.68	1.256
Water	273.16	4.58

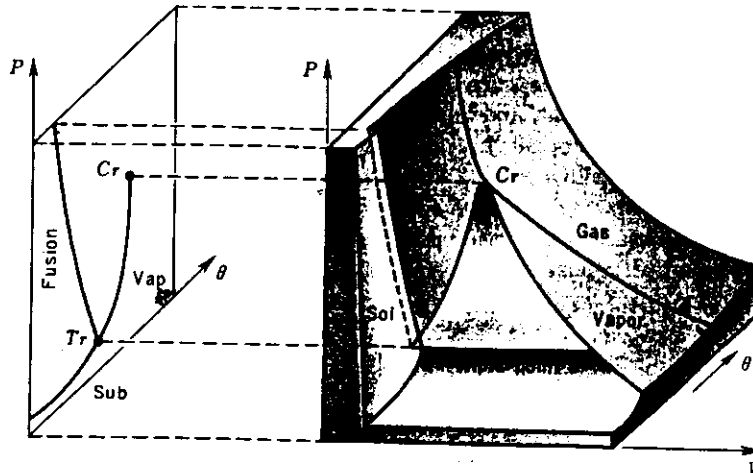
Σημειώνεται ότι ενώ στο διάγραμμα p-T το τριπλο σημείο είναι σημείο, στο διάγραμμα p-V είναι γραμμή.

2.3. Επιφάνεια p-V-T

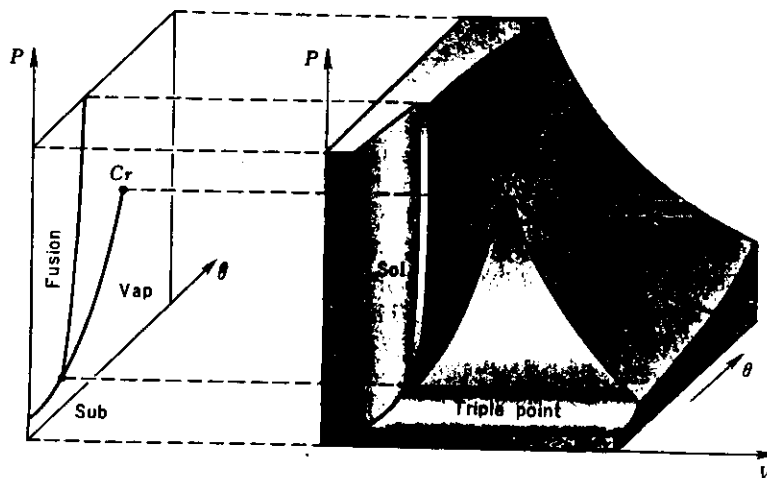
Όλες οι πληροφορίες που περιλαμβάνονται στα διαγράμματα p-V και p-T, μπορούν να εμφανιστούν σε ένα τρισδιάστατο διάγραμμα p-V-T, όπου η καταστατική εξίσωση της ουσίας:

$$f(p, V, T) = 0 \quad (1)$$

παριστάνεται σαν επιφάνεια στο χώρο (Σχ.2.3)



Σχήμα 2.3 Επιφάνεια p-V-T για μία ουσία που συστέλλεται κατά την τήξη.



Σχήμα 2.4 Επιφάνεια p-V-T για μία ουσία που διαστέλλεται κατά την τήξη.

Στο Σχ.2.3 πρόκειται για ουσία που συστέλλεται κατά την τήξη (π.χ. νερό), ενώ στο Σχ.2.4 για ουσία που διαστέλλεται κατά την τήξη (π.χ. CO₂).

Τα διαγράμματα δεν είναι σχεδιασμένα υπό κλίμακα: το μήκος του άξονα V έχει μειωθεί σημαντικά.

Εάν η επιφάνεια προβληθεί στο επίπεδο p-T (Σχ. 2.3),

- η περιοχή στερεού-ατμού θα προβληθεί στην καμπύλη εξάχνωσης,
- η περιοχή υγρού-ατμού θα προβληθεί στην καμπύλη εξάτμισης,
- η περιοχή στερεού-υγρού θα προβληθεί στην καμπύλη τήξης.

Τέλος, η γραμμή του τριπλού σημείου προβάλλεται στο τριπλό σημείο. Το κρίσιμο σημείο σημειώνεται με Cr.

Η κρίσιμη ισόθερμη σημειώνεται με θ_c . Μιά ουσία χωρίς ελεύθερη επιφάνεια και με όγκο που καθορίζεται από τον όγκο του δοχείου της, λέγεται αέριο, όταν η θερμοκρασία του είναι μεγαλύτερη από την κρίσιμη θερμοκρασία. Αλλιώς λέγεται ατμός.

2.4. Καταστατικές εξισώσεις.

Είναι αδύνατον να εκφράσουμε τη συνολική συμπεριφορά μιάς ουσίας σε όλη την περιοχή των μετρημένων τιμών p-V-T, με μία και μόνη καταστατική εξίσωση. Έχουν προταθεί πάνω από 60 τύποι εξισώσεων για την προσέγγιση των περιοχών υγρής φάσης, ατμού και υγρού-ατμού, που ξεκινούν από τη γνωστή μας εξίσωση για τα τέλεια αέρια:

$$pv = RT \quad (2)$$

που ισχύει μόνο για χαμηλές πιέσεις στις περιοχές του ατμού και του αερίου, μέχρι την εξίσωση Beattie-Bridgmann:

$$P = \frac{R\theta(1 - \epsilon)}{v^2} (v + B) - \frac{A}{v^3},$$

where $A = A_0 \left(1 - \frac{a}{v}\right), \quad B = B_0 \left(1 - \frac{b}{v}\right), \quad \epsilon = \frac{c}{v\theta^2},$

η οποία, εξαιτίας των 5 παραμέτρων ρύθμισης που διαθέτει, μπορεί να μας εκφράσει με αρκετή ακρίβεια όλη την περιοχή πάνω από το τριπλό σημείο.

Ορισμένες από τις εξισώσεις αυτές είναι καθαρά εμπειρικές (απλά δηλ. προσομοιώνουν μετρημένες τιμές), ενώ άλλες είναι θεωρητικές, και έχουν υπολογιστεί με βάση την κινητική θεωρία των αερίων.

Μιά απ' τις πιο γνωστές καταστατικές εξισώσεις, που βασίζεται σε παραδοχές που αφορούν τη μοριακή συμπεριφορά των ουσιών, είναι η εξίσωση Van der Waals:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) (v - b) = RT \quad (3)$$

Η εξίσωση αυτή ισχύει με καλή προσέγγιση για την περιοχή του υγρού, του ατμού, και την περιοχή κοντά και πάνω από το τριπλό σημείο.

2.5. Διαφορικές μεταβολές κατάστασης.

Εάν ένα σύστημα υποστεί μία μικρή μεταβολή κατάστασης μεταξύ καταστάσεων ισορροπίας, και οι τρεις θερμοδυναμικές συντεταγμένες του (p, V, T) θα υποστούν μικρές μεταβολές. Εάν η μεταβολή p του V είναι πολύ μικρή σε σχέση με το V , και συγχρόνως πολύ μεγάλη σε σχέση με το χώρο που καταλαμβάνουν λίγα μόρια του αερίου, τότε αυτή η μεταβολή μπορεί να γραφεί σαν διαφορικό dV (επειδή οι θερμοδυναμικές συντεταγμένες είναι μακροσκοπικές συντεταγμένες!).

Μπορούμε τώρα να λύσουμε την καταστατική εξίσωση ως προς οποιαδήποτε από τις 3 θερμοδυναμικές συντεταγμένες, εκφράζοντάς την σαν συνάρτηση των άλλων δύο, πχ

$$V = f(p, T) \quad (4)$$

Η μαθηματική ανάλυση των συναρτήσεων πολλών μεταβλητών, μας δίνει τότε:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_p d\theta + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_\theta dp,$$

όπου κάθε μερική παράγωγος είναι κι αυτή συνάρτηση των T και p . Και οι δύο παραπάνω μερικές παράγωγοι, έχουν σπουδαία φυσική σημασία.

Η πρώτη σχετίζεται με το συντελεστή κατ'όγκον διαστολής:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_p.$$

Το β είναι συνάρτηση των θ και p , αλλά πολλές ουσίες έχουν β σχεδόν ανεξάρτητο του p , και που μεταβάλλεται λίγο με τη θερμοκρασία.

(Η δεύτερη μερική παράγωγος σχετίζεται με την ισόθερμη συμπιεστότητα του αερίου:

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_\theta.$$

Η τιμή του κ για τα στερεά και τα υγρά μεταβάλλεται πολύ λίγο με τη θερμοκρασία και την πίεση.

Τα διαφορικά dp , dV , dT είναι διαφορικά πραγματικών συναρτήσεων, και λέγονται *ακριβή διαφορικά* (σε αντίθεση πχ με μία στοιχειώδη ποσότητα θερμότητας dQ).

2.6. Μαθηματικά θεωρήματα.

Τα παρακάτω θεωρήματα, που αποδεικνύονται εύκολα στο λογισμό των συναρτήσεων πολλών μεταβλητών, θα χρησιμοποιούνται συχνά στη συνέχεια, και γι'αυτό τα αναφέρουμε.

Ας υποθέσουμε ότι υπάρχει μία σχέση μεταξύ των τριών συντεταγμένων x, y, z , της μορφής:

$$f(x, y, z) = 0$$

Τότε το x μπορεί να θεωρηθεί σαν συνάρτηση των y και z , οπότε:

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz.$$

και το ίδιο μπορεί να γίνει με το y ως προς τα x, z :

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz.$$

Προκύπτουν τα παρακάτω βασικά θεωρήματα:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z}$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = - \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1.$$

Ετσι, για παράδειγμα, στην περίπτωση ενός απλού θερμοδυναμικού συστήματος που δεν υπόκειται σε φαινόμενα επιφανειακής τάσης, βαρύτητας, ηλεκτρομαγνητικά πεδία κτλ (υδροστατικό σύστημα), το δεύτερο θεώρημα δίνει το αποτέλεσμα:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_\theta \left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_P = - \left(\frac{\partial P}{\partial \theta}\right)_V.$$

οπότε μιά στοιχειώδης μεταβολή στην πίεση μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial \theta}\right)_V d\theta + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_\theta dV,$$

$$dP = \frac{\beta}{\kappa} d\theta - \frac{1}{\kappa V} dV.$$

2.7 Το σύρμα υπό μηχανική τάση

Τα πειράματα σε σύρματα υπό μηχ. τάση, γίνονται συνήθως σε συνθήκες σταθερής πίεσης 1 bar, και οι μεταβολές όγκου είναι αμελητέες. Ετσι, η πίεση και ο όγκος δεν χρειάζεται να συμπεριληφθούν στις θερμοδυναμικές συντεταγμένες. Η πλήρης θερμοδυναμική περιγραφή ενός σύρματος, μπορεί να δοθεί με βάση τρεις μόνο θερμοδυναμικές συντεταγμένες:

- ▶ Την τάση \mathcal{F} του σύρματος, που μετράται σε [N]
- ▶ Το μήκος L του σύρματος [m] και
- ▶ τη θερμοκρασία ιδανικού αερίου θ (απόλυτη θερμοκρασία) [K]

Οι καταστάσεις θερμοδυναμικής ισορροπίας συνδέονται με μιά καταστατική εξίσωση που κατά κανόνα δεν μπορεί να εκφραστεί με μιά απλή σχέση. Για ένα σύρμα σε σταθερή θερμοκρασία μέσα στα όρια της ελαστικότητας, ισχύει ο νόμος του Hooke:

$$\mathcal{F} = \text{const.} (L - L_0),$$

όπου L_0 το μήκος για μηδενική τάση.

Εάν ένα σύρμα υφίσταται μία στοιχειώδη μεταβολή από μία κατάσταση σε άλλη, τότε ισχύει:

$$dL = \left(\frac{\partial L}{\partial \theta}\right)_{\mathcal{F}} d\theta + \left(\frac{\partial L}{\partial \mathcal{F}}\right)_{\theta} d\mathcal{F},$$

Οι δύο μερικές παράγωγοι συνδέονται με σημαντικές φυσικές ποσότητες. Ορίζουμε σαν συντελεστή γραμμικής διαστολής:

$$\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial \theta}\right)_{\mathcal{F}}.$$

Η πειραματική μέτρηση του α δείχνει ότι εξαρτάται σε μικρό βαθμό από την τάση, και κυρίως από τη θερμοκρασία.

Σε μικρή περιοχή θερμοκρασιών, μπορεί να θεωρηθεί σταθερό.

Εξ ορισμού, το μέτρο ελαστικότητας (Young's modulus), είναι:

$$Y = \frac{L}{A} \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial L}\right)_{\theta},$$

όπου A η διατομή του σύρματος. Το Y εξαρτάται και εδώ κυρίως από τη θερμοκρασία.

2.8. Επιφανειακός υμένας.

Υπάρχουν τρία σημαντικά παραδείγματα επιφανειακών υμένων:

- Η άνω επιφάνεια ενός υγρού σε ισορροπία με τον ατμό του.
- Μιά φούσκα από σαπουνάδα, ή ένας υμένας από σαπουνάδα που εκτείνεται πάνω σε ένα ειδικό ορθογωνικό πλαίσιο (αποτελείται από δύο όμοιους τέτοσιους υμένες, με λίγο υγρό ανάμεσά τους).
- Ένας μικρός υμένας λαδιού πάνω στην επιφάνεια του νερού.

Ο επιφανειακός υμένας μοιάζει με μία μεμβράνη υπό τάση. Για τη θερμοδυναμική του περιγραφή, αρκούν οι παρακάτω τρεις θερμοδυναμικές συντεταγμένες:

- ▶ η επιφανειακή τάση \mathcal{J} [N/m]
- ▶ η επιφάνεια A του υμένα [m²]
- ▶ η απόλυτη θερμοκρασία [K]

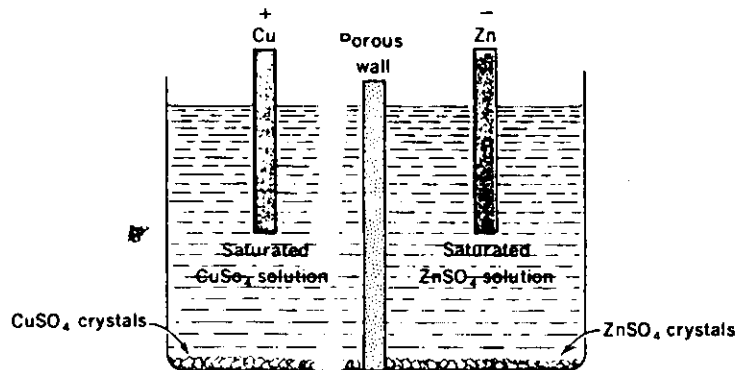
Για τους επιφανειακούς υμένες καθαρών ουσιών, ισχύει η παρακάτω καταστατική εξίσωση:

$$\mathcal{J} = \mathcal{J}_0 \left(1 - \frac{t}{t'}\right)^n,$$

όπου \mathcal{J}_0 είναι η επιφανειακή τάση στους 0°C, t' μία θερμοκρασία που απέχει λίγους βαθμούς από την κρίσιμη θερμοκρασία, και η n σταθερά στην περιοχή 1.0 - 2.0 (όπως φαίνεται από την εξίσωση, η επιφανειακή τάση μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και μηδενίζεται όταν $t=t'$).

2.9. Η αντιστρεπτή κυψέλη (ηλεκτρικό στοιχείο).

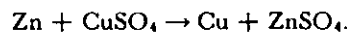
Η αντιστρεπτή κυψέλη αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια βυθισμένα το καθένα σε διαφορετικό ηλεκτρολύτη (κεκορεσμένο διάλυμα κάποιου άλατος - βλ. τους κρυστάλλους που καθιζάνουν στο Σχ.2.5).



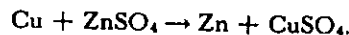
Σχήμα 2.5 Η αντιστρεπτή κυψέλη (ηλεκτρικό στοιχείο).

Τα δύο διαλύματα διαχωρίζονται από πορώδες τοίχωμα. Το πείραμα δείχνει ότι το ηλεκτρόδιο του χαλκού είναι θετικό σε σχέση με αυτό από ψευδάργυρο (διαφορά ηλεκτροχημικού δυναμικού των δύο μετάλλων).

Εάν το στοιχείο συνδεθεί σε κάποιο ηλεκτρικό κύκλωμα (ποτενσιόμετρο), ώστε να αρχίσει να διαρρέεται από ρεύμα, τότε παρατηρείται μεταφορά θετικών φορτίων από το χαλκό στον ψευδάργυρο. Στην περίπτωση αυτή, ο ψευδάργυρος διαλύεται, και αποτίθεται χαλκός στο ηλεκτρόδιο με βάση την αντίδραση:



Όταν αντίθετα φορτίσουμε το στοιχείο με εξωτερική παροχή τάσης, υψηλότερης από την ΗΕΔ που αναπτύσσει το στοιχείο, τότε γίνεται ακριβώς η αντίστροφη διεργασία:



Η σημαντική ιδιότητα του ηλεκτρικού στοιχείου, είναι ότι οι ποσότητες που αντιδρούν είναι ίσες, είτε στη μία είτε στην άλλη κατεύθυνση ροής του ρεύματος (αντιστρεπτή διεργασία): Σύμφωνα με έναν από τους νόμους του Faraday, η ταυτόχρονη διάλυση 1 mole ψευδαργύρου και απόθεση 1 mole χαλκού, συνοδεύεται από μεταφορά ακριβώς $j \cdot N_F$ Coulombs ηλεκτρικού φορτίου, όπου j είναι το σθένος του μετάλλου και N_F η σταθερά του Faraday (96,500 C).

Ετσι μπορούμε να ορίσουμε μία ποσότητα Z , που λέγεται φορτίο του στοιχείου, σαν ένα αριθμό που το απόλυτο μέγεθός του μπορεί να οριστεί με διαφορετικούς τρόπους, αλλά η μεταβολή του είναι αριθμητικά ίση με την ποσότητα ηλεκτρισμού που μεταφέρεται στη διάρκεια της χημικής αντίδρασης. Ετσι, αν εξαφανίζονται Δn moles Zn και αποτίθενται Δn moles Cu, τότε το φορτίο του στοιχείου μεταβάλλεται από Z_i σε Z_r , όπου

$$Z_f - Z_f - \Delta n / N_f \quad (6)$$

Τώρα, αν περιοριστούμε σε αντιστρεπτές κυψέλες, στις οποίες δεν απελευθερώνονται αέρια και οι οποίες λειτουργούν σε ατμοσφαιρική πίεση, μπορούμε να αγνοήσουμε πίεση και όγκο, και να περιγράψουμε το στοιχείο με τη βοήθεια τριών θερμοδυναμικών συντεταγμένων:

- ▶ την παραγόμενη ΗΕΔ \mathcal{E} [V]
- ▶ το φορτίο Z (C)
- ▶ την απόλυτη θερμοκρασία [K]

Οι καταστάσεις θερμοδυναμικής ισορροπίας του αντιστρεπτού στοιχείου, συνδέονται μεταξύ τους με μία καταστατική εξίσωση της μορφής:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{20} + \alpha(t - 20^\circ) + \beta(t - 20^\circ)^2 + \gamma(t - 20^\circ)^3,$$

όπου t η θερμοκρασία του στοιχείου, \mathcal{E}_{20} η ΗΕΔ στους 20°C και α, β, γ σταθερές.

2.10 Παραμαγνητικό στερεό

Μιά παραμαγνητική ουσία, δεν είναι μαγνήτης όταν δεν βρίσκεται σε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Όταν όμως βρεθεί μέσα σε πεδίο, μαγνητίζεται ελεφρά (η μαγνητική του διαπερατότητα όμως παραμένει στην τάξη της μονάδας, αντίθετα με τα σιδηρομαγνητικά υλικά που πολλαπλασιάζουν την ένταση του πεδίου λειτουργώντας σαν πυρήνες).

Για την περιγραφή ενός τέτοιου συστήματος, αρκούν οι παρακάτω τρεις θερμοδυναμικές συντεταγμένες:

- ▶ Η ένταση του μαγνητικού πεδίου \mathcal{H} [Oe]
- ▶ Η μαγνήτιση M [πόλος.cm]
- ▶ Η απόλυτη θερμοκρασία [K]

Μιά απλή μορφή της καταστατικής εξίσωσης για τα παραμαγνητικά υλικά, είναι η παρακάτω:

$$M = C_c \frac{\mathcal{H}}{\theta},$$

γνωστή σαν εξίσωση Curie (C_c η σταθερά Curie).

2.11 Εντατικά και εκτατικά μεγέθη

Ας φανταστούμε ένα σύστημα σε ισορροπία, να διαιρείται σε δύο ίσα μέρη (το καθένα με ίδια μάζα). Τα μεγέθη εκείνα που διατηρούν την ίδια τιμή που είχαν και πριν σε κάθε μισό του αρχικού συστήματος, λέγονται εντατικά. Αυτά που η τιμή τους γίνεται μισή, λέγονται εκτατικά.

Στον Πίνακα 2.2 φαίνονται οι θερμοδυναμικές συντεταγμένες που εισάχθηκαν στο κεφάλαιο αυτό.

Πίνακας 2.2

Intensive and Extensive Quantities

Simple systems	Intensive coordinate	Extensive coordinate
Hydrostatic system	Pressure P	Volume V
Stretched wire	Tension \mathcal{F}	Length L
Surface film	Surface tension \mathcal{J}	Area A
Electric cell	Emf \mathcal{E}	Charge Z
Paramagnetic solid	Magnetic intensity \mathcal{H}	Magnetization M