



National and Kapodistrian University of Athens -1837

Department of Agricultural Development, Agrofood and Management of Natural Resources

Φυσική Περιβάλλοντος :

“Αρχές Φυσικής - Θερμοδυναμική”

Καθ. Μιχάλης Γρ Βραχόπουλος

Dr. Dimitra Papadaki / Senior Researcher

Energy and Environmental Research Laboratory



Θερμοδυναμικό σύστημα και εργαζόμενο μέσο

Θερμοδυναμικό σύστημα ονομάζεται ένας «κλειστός» χώρος που περιέχει ορισμένη ποσότητα ύλης, η οποία χωρίζεται από το περιβάλλον μέσω μιας ιδεατής μεμβράνης.

Περιβάλλον συστήματος, είναι κάθε τι έξω από το σύστημα που δεν συμμετέχει στα όσα συμβαίνουν στο σύστημα.

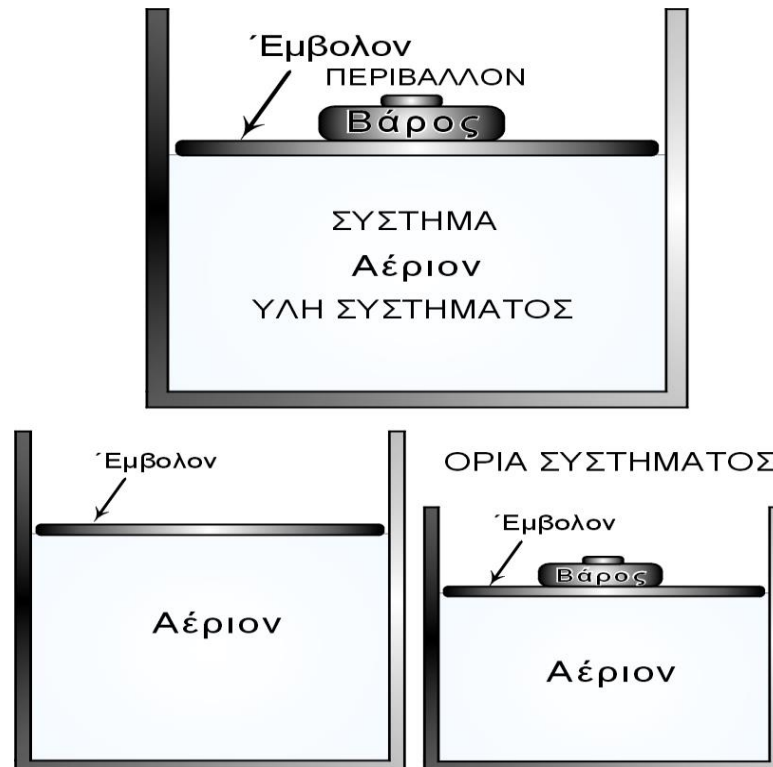
Όρια συστήματος είναι η ιδεατή μεμβράνη που χωρίζει το σύστημα από το περιβάλλον του. Συνήθως παρουσιάζεται με διακεκομμένη γραμμή.

Κάθε ποσότητα ύλης που περιορίζεται από μια κλειστή (πραγματική ή φανταστική) επιφάνεια.



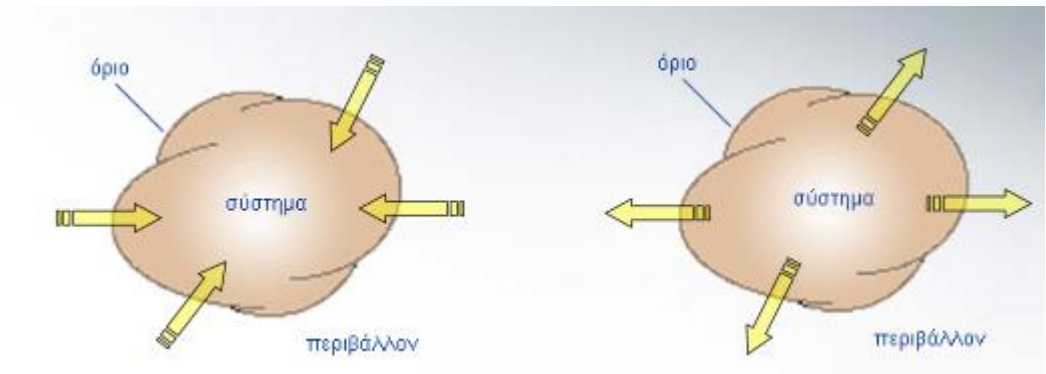
Θερμοδυναμικό σύστημα και εργαζόμενο μέσο

Εργαζόμενο ή Θερμοδυναμικό μέσο είναι το υλικό μέσο (ρευστό) που είναι ο φορέας ενέργειας σε ένα θερμοδυναμικό σύστημα. Υφίσταται κάποιες μεταβολές και συμμετέχει ενεργά στη μεταβολή της θερμικής ενέργειας σε μηχανική και αντίστροφα.



Κλειστό - Ανοικτό σύστημα

Ανοικτό σύστημα: Αν από την οριακή αυτή επιφάνεια περνάει μάζα από ή προς το σύστημα.

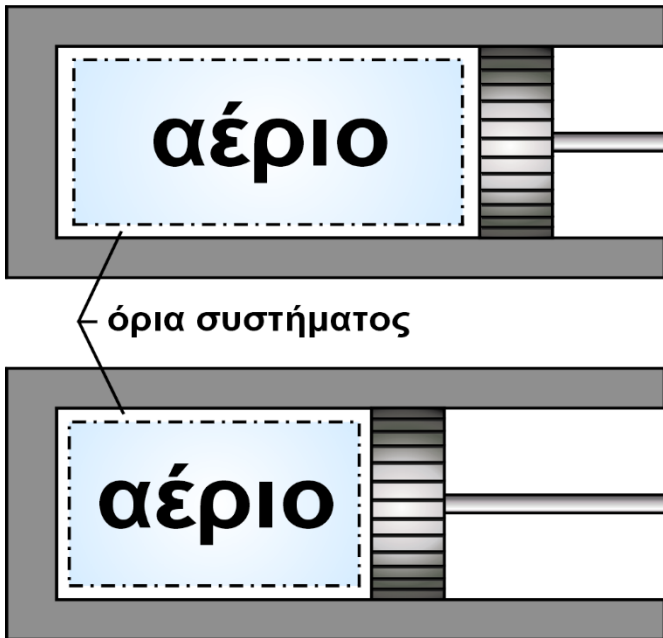


Κλειστό σύστημα: Αν από την οριακή αυτή επιφάνεια δεν περνάει μάζα από ή προς το σύστημα.

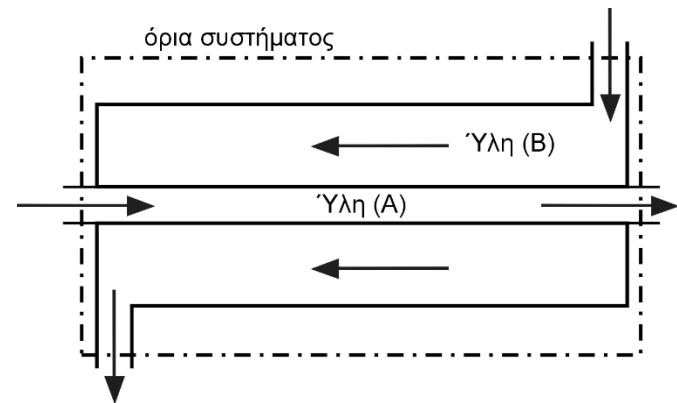
Μονωμένο σύστημα: Όταν δεν ανταλλάσει ενέργεια με το περιβάλλον του.

Κλειστό - Ανοικτό σύστημα

Κλειστό ... καλείται το σύστημα εκείνο, του οποίου τα όρια είναι αδιαπέραστα απ' την ύλη.



Αν τα όρια ενός συστήματος είναι διαπερατά απ' την ύλη, τότε το σύστημα καλείται **ΑΝΟΙΚΤΟ**

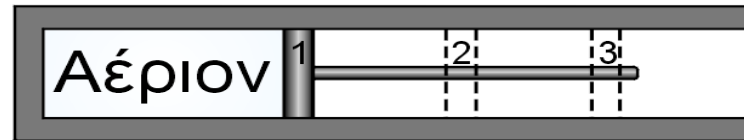


Ορίζονται ακόμα:

τα **αδιαβατικά συστήματα** στα οποία δεν υφίσταται συναλλαγή θερμότητας με το περιβάλλον και

τα **μηχανικώς κλειστά** συστήματα στα οποία δεν υφίσταται συναλλαγή μηχανικού έργου με το περιβάλλον τους

ΑΔΙΑΒΑΤΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ



ΜΗΧΑΝΙΚΑ ΚΛΕΙΣΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ



Εντατικές και εκτατικές ιδιότητες, ειδικά μεγέθη

Εντατικές (ή ποιοτικές) ιδιότητες: Είναι εκείνες οι ιδιότητες που έχουν τιμή ανεξάρτητη από το μέγεθος του συστήματος, όπως η θερμοκρασία (T), η πίεση (p) και η πυκνότητα (ρ).

Εκτατικές (ή ποσοτικές) ιδιότητες: Είναι εκείνες οι ιδιότητες που έχουν τιμή εξαρτώμενη από το μέγεθος και την έκταση του συστήματος, όπως η μάζα (m), ο όγκος (V) και η ολική ενέργεια (H).

Ειδικά μεγέθη: Είναι τα μεγέθη ανά μονάδα μάζας. Τα μεγέθη αυτά συνήθως αναγράφονται με μικρά γράμματα και εκφράζονται ανά kg.

Έτσι ενώ υπάρχει η θερμότητα Q (kJ), ο όγκος V (m^3), η ενθαλπία H (kJ),

υπάρχουν αντιστοίχως η ειδική θερμότητα q (kJ/kg), ο ειδικός όγκος v (m^3/kg), η ειδική ενθαλπία h (kJ/kg) κ.ο.κ.

Πίεση και Θερμοκρασία

Η Πίεση p εκφράζεται με το πηλίκο μιας δύναμης F κάθετης σε επιφάνεια εμβαδού A , προς το εμβαδόν της επιφάνειας A :

$$p = \frac{F}{A}$$

Μονάδα της πίεσης στο S.I. είναι το Pascal

$$\underline{\mathbf{Pa = Nt/m^2 (Newton/m^2),}}$$

$$1 \mathbf{Pa} = 1 \frac{N}{m^2} = 1 \frac{\mathbf{kg}}{m \cdot s^2} \dots \dots \dots = \frac{J}{m^3} \dots \frac{N \cdot m}{m^3}$$

μονάδα η οποία έχει τις ίδιες διαστάσεις με $\mathbf{Pa = Joule/m^3}$.

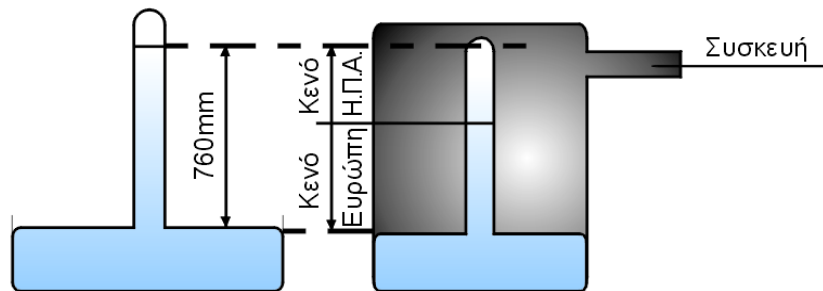
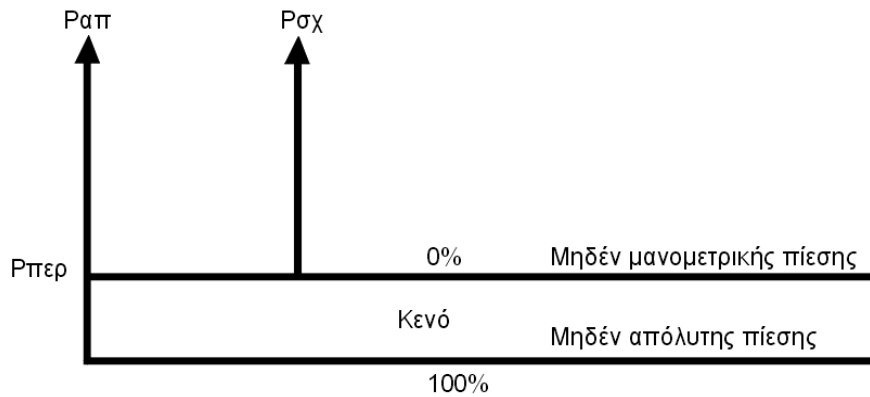
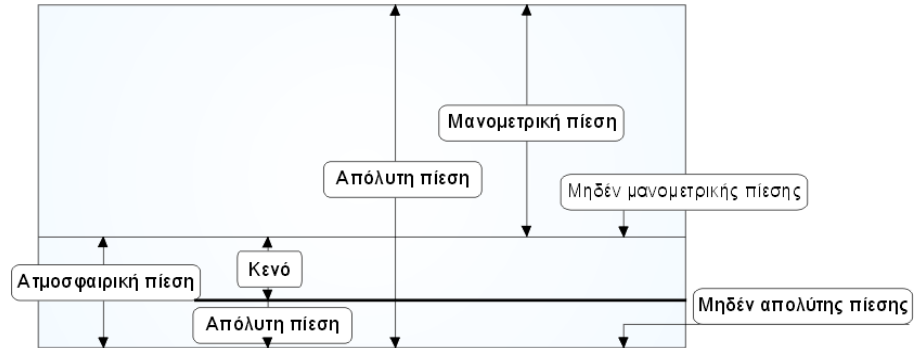
Πρακτική μονάδα πίεσης είναι το bar, που ισοδυναμεί με 100.000 Pa.

Πίεση

Η μονάδα ατμόσφαιρας (atm) σήμερα ορίζεται ως 101.325 (Pa) ακριβώς.

1. **Απόλυτο κενό**, είναι ο κλειστός χώρος στον οποίο δεν υφίσταται πίεση, δηλαδή δεν υπάρχει ίχνος αέρα ή αερίου που να ασκεί πίεση στα τοιχώματα του χώρου.
2. **Ατμοσφαιρική πίεση (ή βαρομετρική)**, είναι η πίεση που ασκείται στην επιφάνεια των σωμάτων από τον αέρα της ατμόσφαιρας. Η βαρομετρική πίεση είναι αντιστρόφως ανάλογη του υψομέτρου.
3. **Απόλυτη πίεση**, είναι η πίεση της οποίας η μέτρηση αρχίζει από το απόλυτο κενό.
4. **Μανομετρική πίεση (ή σχετική)**, είναι η πίεση της οποίας η μέτρηση αρχίζει από την πίεση της ατμόσφαιρας, υφίστανται δε δύο περιοχές πιέσεων:
 - α. **Υπερπίεση**,
 - β. **Υποπίεση**

ΓΡΑΦΙΚΗ ΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΠΙΕΣΕΩΝ



Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία T προσδιορίζει το πόσο θερμό ή ψυχρό είναι ένα σώμα.

Στην περίπτωση της θερμοκρασίας ο **Celsius** έθεσε αυθαίρετα ως 0° την θερμοκρασία πήξης του νερού και ως 100° την θερμοκρασία βρασμού και έτσι δημιουργήθηκε μια κλίμακα θερμοκρασίας (100 υποδιαιρέσεων). Αντίστοιχα ισχύει για την κλίμακα **Fahrenheit** για την οποία η πήξη νερού θεωρείται στους 32° και ο βρασμός στους 212° (180 υποδιαιρέσεων).

Οι κλίμακες αυτές αν και χρησιμοποιούνται στην καθημερινότητα είναι “σχετικές” αφού σχετίζονται με μια συγκεκριμένη ουσία, το νερό, δίνοντας κάποια αυθαίρετη τιμή αναφοράς.

Ο Λόρδος Kelvin (William Thompson) αναζήτησε μια “απόλυτη” θερμοκρασιακή κλίμακα, που να μην καθορίζεται με βάση μια ουσία, αλλά να ισχύει για όλες τις ουσίες. Βρήκε λοιπόν θεωρητικά -και αργότερα επαληθεύτηκε και πειραματικά- ότι για όλες τις ουσίες, ανεξάρτητα από την φύση τους, η ενέργεια και η ταχύτητα των μορίων τους τείνει στο μηδέν, όταν η θερμοκρασία τείνει στους $-273,15^\circ\text{C}$.

Για τις μετατροπές από την μια κλίμακα σε άλλη ισχύουν οι σχέσεις:

$$(^{\circ}\text{C}) = 5/9(^{\circ}\text{F} - 32)$$

$$(^{\circ}\text{F}) = 9/5 (^{\circ}\text{C}) + 32$$

$$\text{K} = ^{\circ}\text{C} + 273$$

$$\Delta \text{K} = \frac{9}{5} \Delta \text{R} = \frac{9}{5} \Delta \text{F}$$

Μια άλλη κλίμακα που ωστόσο δεν χρησιμοποιείται ευρέως είναι η κλίμακα Rankine για την οποία ισχύει:

$$1\text{R} = 1,8 \text{ K} = 1,8 [^{\circ}\text{C}] + 491,67 = [^{\circ}\text{F}] + 459,67$$

μορφές ενέργειας

Γνωστές μορφές ενέργειας είναι:

η δυναμική (λόγω θέσης),

η κινητική (λόγω κίνησης),

η ηλεκτρική (λόγω ηλεκτρικών πεδίων),

η μαγνητική (λόγω μαγνητικών πεδίων),

η χημική (λόγω των χημικών αντιδράσεων),

η ηλιακή (λόγω ακτινοβολίας του ηλίου),

η αιολική (λόγω των ανέμων),

η πυρηνική (λόγω του πυρήνα του ατόμου).

Μορφή ενέργειας είναι επίσης και η θερμική ενέργεια ή θερμότητα.

Αξίζει να σημειωθεί ότι το άθροισμα δυναμικής και κινητικής ενέργειας ονομάζεται μηχανική ενέργεια.

Θερμότητα, ειδική θερμότητας και ειδική θερμοχωρητικότητα

Ο James Joule απέδειξε με πείραμα ότι και η θερμότητα είναι μια μορφή ενέργειας και βρήκε το λεγόμενο θερμικό ισοδύναμο ότι δηλαδή:

$$1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J.}$$

Ενώ στα στερεά και στα υγρά (που θεωρούνται ασυμπίεστα) λαμβάνεται ως ειδική θερμότητα c , στα αέρια θεωρούνται δύο είδη ειδικής θερμοχωρητικότητας: η ειδική θερμότητα υπό σταθερό όγκο c_v και η ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση c_p .

$$\text{Γενικά, πάντοτε } c_p > c_v$$

διότι η θερμότητα που προσδίδεται υπό σταθερή πίεση είναι πάντα μεγαλύτερη από αυτή που δίδεται υπό σταθερό όγκο.

Εσωτερική ενέργεια

Η θερμότητα μπορεί να μετατραπεί σε έργο κατά ένα μέρος και να αξιοποιηθεί σε μια θερμική μηχανή.

Ένα μέρος όμως της θερμότητας δεν μετατρέπεται σε ωφέλιμο έργο, αλλά παραμένει εντός του συστήματος αυξάνοντας την ενέργειά του.

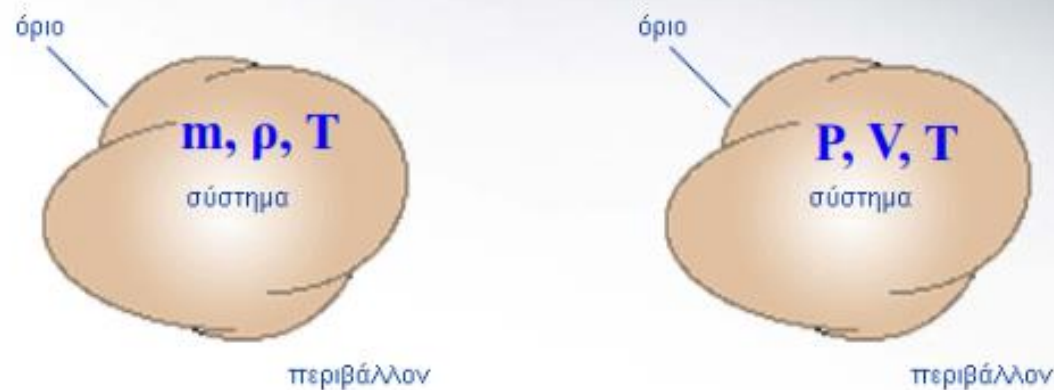
Η ενέργεια αυτή που παραμένει εντός του συστήματος, αποθηκεύεται σε αυτό, και ονομάζεται **εσωτερική ενέργεια**.

Εσωτερική Ενέργεια

Μακροσκοπικά η εσωτερική ενέργεια εκδηλώνεται με μεταβολές στην θερμοκρασία ή στην φάση στην οποία βρίσκεται ένα σώμα (στερεή, υγρή ή αέρια). Μικροσκοπικά εκφράζει την κινητικότητα των μορίων του εργαζόμενου μέσου. Η ταλάντωση και η μεταφορά των μορίων, η ενέργεια από τις δυνάμεις Van der Waals, η πυρηνική ενέργεια, όλες αυτές οι ενέργειες αποτελούν την εσωτερική ενέργεια του συστήματος U.

Η ονομασία εσωτερική ενέργεια δόθηκε σε αντιδιαστολή με τη μηχανική ή εξωτερική ενέργεια του σώματος, που είναι το άθροισμα της δυναμικής και κινητικής ενέργειας, που έχει το σώμα λόγω θέσης ή κίνησης όταν θεωρηθεί σαν ενιαίο σύνολο

Καταστατικές μεταβλητές: οι μεταβλητές που είναι απαραίτητες για τον προσδιορισμό της κατάστασης ενός θερμοδυναμικού συστήματος.



Σύστημα σε ισορροπία: όταν οι τιμές των καταστατικών μεταβλητών είναι ίδιες σε όλα τα σημεία του συστήματος.

Υπολογισμός εσωτερικής ενέργειας ιδανικού αερίου

(Μέση) Κινητική Ενέργεια
ενός μορίου ιδανικού αερίου

$$\bar{K} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k T \quad (1) \quad k = \frac{R}{N_A}$$

Εσωτερική ενέργεια N
μορίων ιδανικού αερίου

$$U = N \bar{K} \stackrel{(1)}{=} N \frac{3}{2} k T \quad \xrightarrow{k = \frac{R}{N_A}} \frac{3}{2} N \cdot \frac{R}{N_A} T \quad \longrightarrow$$

$$U = \frac{3}{2} nRT$$

Η εσωτερική ενέργεια U ορισμένης ποσότητας ιδανικού αερίου εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία και είναι ανάλογη αυτής.

Στη Θερμοδυναμική αυτό που ενδιαφέρει δεν είναι η τιμή της εσωτερικής ενέργειας ενός αερίου, αλλά η αύξηση ή η μείωσή της σε μια μεταβολή του αερίου.

Αν σε διαφορετικές μεταβολές ενός ιδανικού αερίου η αρχική και η τελική κατάσταση είναι ίδια, τότε η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας του αερίου ανάμεσα σ' αυτές τις καταστάσεις θα είναι ίδια.

Για ορισμένη ποσότητα του αερίου, η μεταβολή της εσωτερικής του ενέργειας εξαρτάται μόνον από την μεταβολή της θερμοκρασίας του.

Όταν προσφέρεται σε θερμοδυναμικό σύστημα θερμότητα Q , τότε (γενικά) ένα μέρος της θα παραμείνει στο σύστημα αυξάνοντας την εσωτερική ενέργεια κατά ΔU και το υπόλοιπο θα μεταφερθεί στο περιβάλλον μέσω του έργου W , που μπορεί να παραχθεί από το σύστημα.



Όταν το σύστημα αποβάλλει θερμότητα Q , τότε η εσωτερική ενέργεια θα ελαττωθεί κατά ΔU .

Αρχή διατήρησης της ενέργειας.

1^{ος} Θερμοδυναμικός νόμος $Q = \Delta U \pm W = \dots\dots = \frac{3}{2} nR\Delta T_{AB}$

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ:

Η θερμότητα Q και το έργο W εξαρτώνται (το καθένα μόνο του) από τον τρόπο μετάβασης του συστήματος από την αρχική στην τελική κατάσταση.

Η διαφορά τους (που είναι ίση με ΔU) εξαρτάται μόνο από την αρχική και τελική κατάσταση του συστήματος και όχι από τον τρόπο μετάβασης.

Διερεύνηση του 1ου Θερμοδυναμικού νόμου

Στην εξίσωση $Q = \Delta U \pm W$ τα μεγέθη Q , ΔU , W αντικαθίστανται με τα πρόσημά τους (+ ή -).

$Q > 0$ Το σύστημα απορροφά θερμότητα

$Q < 0$ Το σύστημα αποβάλλει θερμότητα

$\Delta U > 0$ Αύξηση θερμοκρασίας συστήματος

$\Delta U < 0$ Μείωση θερμοκρασίας συστήματος

$W > 0$ Το αέριο εκτονώνεται

$W < 0$ Το αέριο συμπιέζεται

Βασικές έννοιες: έργο, θερμότητα και ενέργεια

- ❑ **Έργο** είναι η κίνηση ενάντια σε μια αντίθετη δύναμη.
- ❑ **Ενέργεια** ενός συστήματος είναι η ικανότητά του να παράγει έργο.
- ❑ Όταν η ενέργεια ενός συστήματος έχει μεταβληθεί ως αποτέλεσμα της διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ του συστήματος και του περιβάλλοντος, η ενέργεια τότε έχει μεταφερθεί ως **θερμότητα**.
 - ❑ Εξώθερμη διεργασία: διεργασία που απελευθερώνει ενέργεια ως θερμότητα στο περιβάλλον (π.χ. καύσεις)
 - ❑ Ενδόθερμη διεργασία: διεργασία στην οποία ενέργεια απορροφάται από το περιβάλλον με την μορφή θερμότητας (π.χ. εξάτμιση νερού)

Βασικές έννοιες: εσωτερική ενέργεια

- Η συνολική ενέργεια ενός συστήματος ονομάζεται **εσωτερική ενέργεια, U** .
 - Είναι το άθροισμα της συνολικής κινητικής και δυναμικής ενέργειας των μορίων που αποτελούν τα σύστημα.
- Η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας, ΔU , ορίζεται ως η διαφορά της εσωτερικής ενέργειας από μια κατάσταση i σε μια κατάσταση f :

$$\Delta U = U_f - U_i$$

- Η εσωτερική ενέργεια είναι μια *καταστατική συνάρτηση* με την έννοια ότι η τιμή της εξαρτάται μόνο από την κατάσταση του συστήματος και είναι ανεξάρτητη από τον τρόπο που επιτεύχθηκε αυτή η κατάσταση. Καθορίζει την κατάσταση του συστήματος.
- Η εσωτερική ενέργεια είναι μια *εκτατική ιδιότητα* (η τιμή της εξαρτάται από την μάζα του συστήματος).

Πρώτος Νόμος της Θερμοδυναμικής

- Η εσωτερική ενέργεια ενός συστήματος μπορεί να μεταβληθεί είτε παρέχοντας έργο στο σύστημα ή θερμαίνοντάς το. *Η θερμότητα και το έργο είναι ισοδύναμοι τρόποι μεταβολής της εσωτερικής ενέργειας ενός συστήματος (το σύστημα δεν «αντιλαμβάνεται» τον τρόπο με τον οποίο μεταβλήθηκε η εσωτερική του ενέργεια).*
- Αν ένα σύστημα είναι απομονωμένο από το περιβάλλον, δεν λαμβάνει χώρα μεταβολή της εσωτερικής του ενέργειας.
Η εσωτερική ενέργεια ενός απομονωμένου συστήματος είναι σταθερή (Πρώτος Νόμος της Θερμοδυναμικής)
- Μαθηματική διατύπωση του 1ου Νόμου της Θερμοδυναμικής:
 $\Delta U = Q - W$
- *Κατά σύμβαση, η θερμότητα είναι θετική όταν μεταφέρεται στο σύστημα ενώ το έργο είναι θετικό όταν παράγεται από το σύστημα.*

Ειδικές θερμότητες αέρα

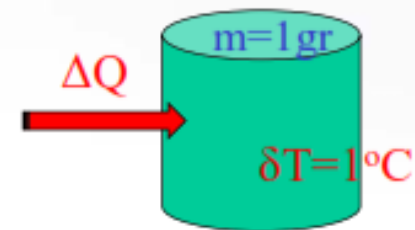
Η ειδική θερμότητα (c) των αερίων εκφράζει τη θερμότητα (σε Joule) που απαιτείται για να αυξήσει τη θερμοκρασία ενός Kgr αερίου κατά 1 βαθμό (1 grad).

$$c = \Delta Q / m \Delta T \quad (\text{J/gr grad})$$

Αν αυτό συμβαίνει:

- υπό σταθερή πίεση έχουμε τη C_p
- υπό σταθερό όγκο έχουμε τη C_v

Μονάδες: $(\text{J} \cdot \text{Kgr}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1})$



- ❑ Η ποσότητα της θερμότητας που πρέπει να προστεθεί σε ένα κλειστό σύστημα για να επιφέρει μια συγκεκριμένη μεταβολή στην κατάσταση του εξαρτάται από το πώς θα γίνει η διεργασία.
- ❑ Για αντιστρεπτή διεργασία, όπου η διαδρομή είναι πλήρως καθορισμένη, είναι δυνατόν να συνδεθεί η θερμότητα με ένα μέγεθος του συστήματος. Ορίζουμε έτσι την θερμοχωρητικότητα:

$$C_x = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_x$$

όπου το X δηλώνει ότι η διεργασία είναι αντιστρεπτή και η διαδρομή πλήρως καθορισμένη.

- ❖ **Θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο, C_V**

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V$$

- ❖ Για αντιστρεπτή διεργασία υπό σταθερό όγκο: $dU=dQ$, οπότε:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \Leftrightarrow dU = C_V dT \quad (\text{σταθερό } V)$$

Για το **ξηρό αέρα** ισχύει:

$$C_{pa} - C_{va} = R_a$$

(Σχέση Mayer)

Για τους **υδρατμούς** :

$$C_{pv} - C_{vv} = R_v$$

Για τον **υγρό αέρα** όταν δεν απαιτείται μεγάλη ακρίβεια ισχύει :

$$C_{pm} \approx C_{pa}$$

$$C_{vm} \approx C_{va}$$

Αδιαβατικές μεταβολές

□ Εκτόνωση τέλειου αερίου

Καθώς παράγεται έργο ($W > 0$) αλλά δεν μεταφέρεται θερμότητα ($dQ = 0$), η εσωτερική ενέργεια του συστήματος μειώνεται ($\Delta U = -W \Rightarrow \Delta U < 0$) και συνεπώς η θερμοκρασία του αερίου μειώνεται.

Η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας όταν η θερμοκρασία ενός τέλειου αερίου μεταβληθεί από T_i σε T_f και ο όγκος του μεταβληθεί από V_i σε V_f μπορεί να εκφραστεί ως το άθροισμα 2 βημάτων, ① και ②.

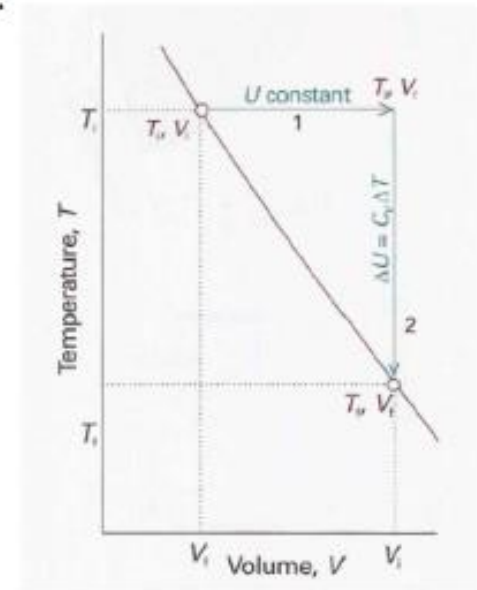
✓ Επειδή η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας είναι ανεξάρτητη του όγκου, η συνολική μεταβολή της εξαρτάται μόνο από το βήμα ②:

$$\Delta U = C_V(T_f - T_i) = C_V \Delta T$$

Επειδή στην αδιαβατική μεταβολή, $Q = 0$, και $\Delta U = Q - W \rightarrow \Delta U = W_{\text{αδιαβ.}}$ και συνεπώς:

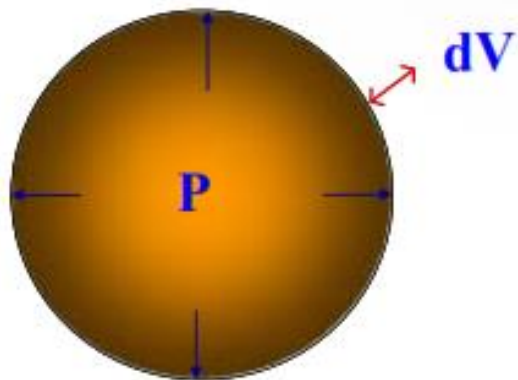
$$W_{\text{αδιαβ.}} = -C_V \Delta T$$

✓ Το έργο που παράγεται κατά μια αδιαβατική εκτόνωση είναι ανάλογο της διαφοράς θερμοκρασίας ανάμεσα στην τελική και αρχική κατάσταση.



Το έργο dw σε μια μεταβολή

Το έργο dw που παράγει ή καταναλώνει μια μάζα αέρα στην περίπτωση που εκτονώνεται ή συμπιέζεται αντίστοιχα δίνεται από τη σχέση:



$$dw = p dV$$

Το έργο ανά μονάδα μάζας:

$$dw = p da$$

Χρήσιμες σταθερές .. που χρησιμοποιούνται στη Θερμοδυναμική

$$1 \text{ eV} = 9,6522 \cdot 10^{-19} \text{ J/mol}$$

$$k \text{ η σταθερά του Boltzmann } k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

$$\text{Volume (όγκος): } 1 \text{ cm}^3 = 0,1 \text{ kJ/kbar} = 0,1 \text{ J/bar}$$

mole: 1 mole ενός υλικού περιέχει αριθμό μορίων ίσο με τον αριθμό Avogadro ($N = 6,02 \cdot 10^{23}$)

Ατομικά βάρη: βασίζονται στον ορισμό ότι ο ^{12}C περιέχει ακριβώς 12 gr/mol

$$R: \text{σταθερά αερίων} = 8,314 \text{ J/mol/K}$$

Μονάδες θερμοκρασίας: Βαθμοί Kelvin και Celsius

$$(E^{-23} = *10^{-23})$$

Χρήσιμες σταθερές .. που χρησιμοποιούνται στη Θερμοδυναμική

Η κλίμακα των βαθμών Celsius βασίζεται στον αυθαίρετο ορισμό του 0 °C ως το σημείο πήξης του νερού και οι 100 °C το σημείο βρασμού. Η κλίμακα Kelvin βασίζεται στον ορισμό 'τοι ως 0K, «απόλυτο 0»: η θερμοκρασία υπό πίεση $P=0$ όπου ο όγκος όλων των αερίων είναι επίσης μηδενικός. $0K = -273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Συνεπώς το σημείο πήξης – ή – τήξης του νερού είναι 273,15K.

Όλοι οι θερμοδυναμικοί υπολογισμοί γίνονται σε βαθμούς Kelvin.

kilo & Kelvin: k αντιστοιχεί στις 1000'ς και K στους βαθμούς Kelvin ...

[προσοχή ποτέ °K](#)

Μονάδες ενέργειας: Joules & Calories

Ένα (1) calorie ορίζεται ως το ποσό θερμότητας (ενέργειας) που απαιτείται για να αυξηθεί η θερμοκρασία 1gr νερού από 14,5 σε 15,5 °C, σε πίεση 1atm (1,013bar)

$4,184\text{ J} = 1\text{ cal}$;

(E-23 =*10⁻²³)

ΕΣΩΤΕΡΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ (U)

Εσωτερική ενέργεια (U) ονομάζεται το άθροισμα της ενέργειας όλων των ατόμων, μορίων και ιόντων ενός συστήματος.

Περιλαμβάνει πάντα τους παρακάτω ενεργειακούς όρους:

- Κινητική ενέργεια εξαιτίας της άτακτης κίνησης των μορίων (Translational Energy)
- Ενέργεια λόγω της περιστροφικής κίνησης των μορίων (Rotational Energy)
- Ενέργεια δόνησης των ατόμων στο μόριο (Vibrational Energy)
- Δυναμική ενέργεια λόγω των ελκτικών ή απωστικών δυνάμεων ανάμεσα στα άτομα, μόρια ή ιόντα του συστήματος (Potential Energy)

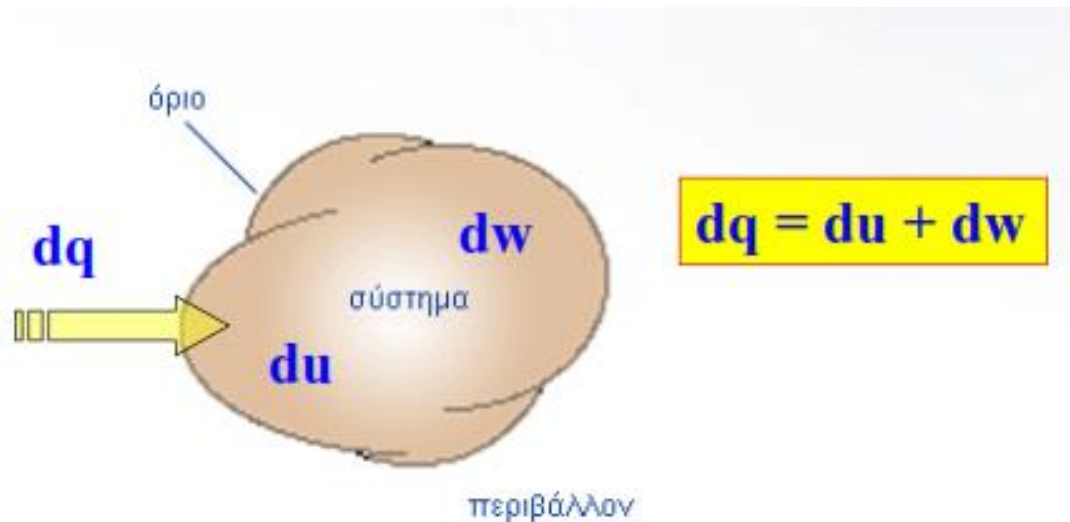
1ος Νόμος Θερμοδυναμικής “Η ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΤΟΥ ΣΥΜΠΑΝΤΟΣ ΕΙΝΑΙ ΣΤΑΘΕΡΗ”

Copyright Εθνικών και Καποδιστριακών Πανεπιστημίων Αθηνών, Χριστίνα Στουραϊτή 2015. «Γεωχημεία. Γεωχημικές διεργασίες στο εσωτερικό της γης». Έκδοση: 1.0. Αθήνα 2014. Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση: <http://opencourses.uoa.gr/courses/GEOL2/>.

Το πρώτο θερμοδυναμικό αξίωμα

Αποτελεί μια έκφραση της *αρχής διατήρησης της ενέργειας*.

«Το ποσό της *θερμότητας* (dq) που προσφέρεται σε ένα σύστημα, αυξάνει την *εσωτερική ενέργεια* (du) του συστήματος και μετατρέπεται σε *έργο* (dw).»



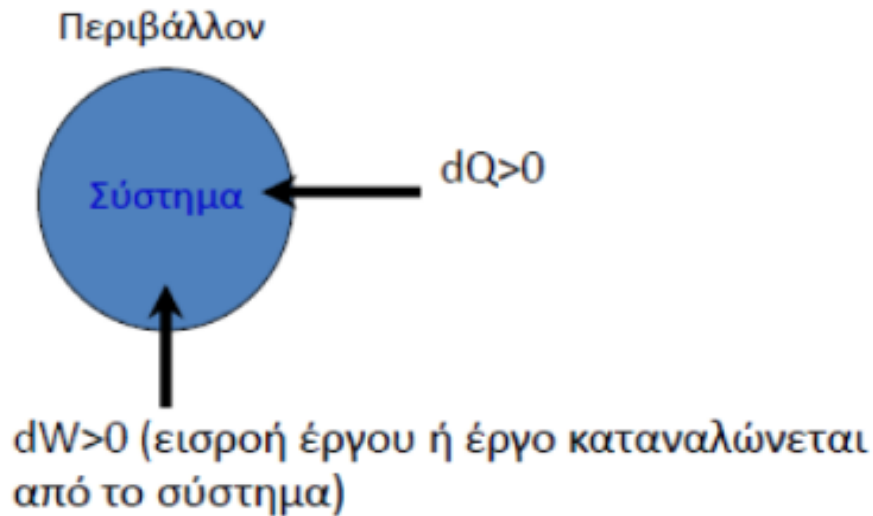
1ος Θερμοδυναμικός Νόμος

Διατύπωση 1ου θερμοδυναμικού νόμου σε κλειστό σύστημα:

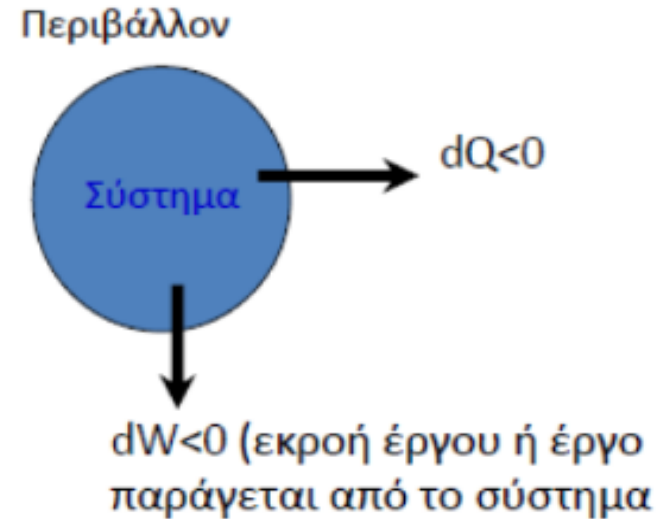
$$dU = dQ \pm dW \quad \text{ή} \quad \Delta U = Q \pm W$$

- dU είναι η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος μεταξύ δύο καταστάσεων.
- dQ είναι το ποσό θερμότητας που εναλλάσσεται ανάμεσα στο σύστημα και το περιβάλλον του.
- dW είναι το έργο που παράγεται (εκροή) ή καταναλώνεται (εισροή) από το σύστημα.

1ος Θερμοδυναμικός Νόμος



$$dU_{\text{system}} = dQ + dW$$
$$dU_{\text{environment}} = -dQ - dW$$



$$dU_{\text{system}} + dU_{\text{environment}} = 0 \rightarrow$$
$$d(U_{\text{system}} + U_{\text{environment}}) = 0 \rightarrow$$
$$U_{\text{system}} + U_{\text{environment}} = Ct$$

1ος Θερμοδυναμικός Νόμος

Σύμβαση πρόσημων:

- w σύστημα \rightarrow περιβάλλον (-)
- w περιβάλλον \rightarrow σύστημα (+)
- q περιβάλλον \rightarrow σύστημα (+) απορροφάται από το σύστημα (ενδόθερμη αντίδραση)
- q σύστημα \rightarrow περιβάλλον (-) προσδίδεται στο περιβάλλον (εξώθερμη αντίδραση)

1ος Θερμοδυναμικός Νόμος

Με τον όρο **έργο** (W) χαρακτηρίζεται:

Το μηχανικό έργο που οφείλεται σε μεταβολές του όγκου του συστήματος που στα χημικά συστήματα σχετίζονται πάντα με τη μεταβολή στη πίεση του συστήματος.

$$dW_{\mu\eta\chi} = -P.dV$$

- P = Πίεση στο μετακινούμενο όριο του συστήματος, dV =Μεταβολή όγκου.
- Όταν $dV > 0$ (αύξηση όγκου) $\rightarrow dW_{\mu\eta\chi} < 0$ (εκροή έργου ή το σύστημα παράγει έργο).
- Όταν $dV < 0$ (μείωση όγκου) $\rightarrow dW_{\mu\eta\chi} > 0$ (εισροή έργου ή το σύστημα καταναλώνει έργο).

ΕΝΘΑΛΠΙΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ (H)

Ενθαλπία ενός συστήματος ονομάζεται η ολική ενέργεια του συστήματος όταν αυτό βρίσκεται υπό σταθερή πίεση

$$H = U + PV$$

Εφαρμόζοντας τον 1ο Θερμοδυναμικό Νόμο για κλειστό σύστημα και P σταθερή,

$$dU = dQ + dW = dQ - PdV \rightarrow dQ_p = dU + PdV = d(U+PV)$$

$$dH = dQ_p$$

Επομένως, σε ένα χημικό σύστημα η μεταβολή της ενθαλπίας κατά τη διάρκεια ενός χημικού μετασχηματισμού αντιπροσωπεύει το ποσό θερμότητας που ανταλλάσσεται με το περιβάλλον υπό σταθερή πίεση

Ενθαλπία, ενεργειακό περιεχόμενο, λανθάνουσα θερμότητα

Ο Richard Mollier όρισε ως **θερμικό περιεχόμενο** (γερμανικά: Wärmeinhalt) το άθροισμα εσωτερικής ενέργειας και του γινομένου όγκου επί την πίεση:

$$U + pV$$

Αργότερα επικράτησε διεθνώς για το άθροισμα αυτό, ο ελληνικός όρος **ενθαλπία** .

Η **Ενθαλπία** είναι λοιπόν η προς διάθεση θερμική ενέργεια ενός συστήματος, με άλλα λόγια η συνολική θερμική ενέργεια που περιέχεται σε ένα σύστημα. Εξ' ορισμού θα είναι:

$$H = U + pV$$

ΕΝΤΡΟΠΙΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ (S)

- “Η ΕΝΕΡΓΕΙΑ όλων των ειδών στον υλικό μας κόσμο έχει τη τάση να ΔΙΑΣΚΟΡΠΙΖΕΤΑΙ (Dissipation or Dispersion) και όχι να ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΝΕΤΑΙ”
- Αυτή η φυσική τάση σημαίνει αύξηση της Εντροπίας.
- Διασκορπισμός ενέργειας σημαίνει ότι τα μόρια των υλικών σωμάτων τείνουν να αποκτήσουν ενέργεια που κατανέμεται σε ένα ευρύ φάσμα δυνατών ενεργειακών επιπέδων
- Συγκέντρωση ενέργειας σημαίνει ότι τα μόρια των υλικών σωμάτων έχουν ενέργεια που κατανέμεται σε ένα πολύ στενό φάσμα ενεργειακών επιπέδων

Εντροπία

Η εντροπία όπως η εσωτερική ενέργεια και η ενθαλπία είναι ένα μέγεθος που εξαρτάται από τις καταστάσεις. Ο Clausius όρισε την μεταβολή της εντροπίας ΔS (και όχι την εντροπία) ως εξής:

$$\Delta S = \Delta Q/T$$

όπου για την ανά μονάδα μάζας θα είναι:

$$\Delta s = \Delta q/T \quad (A)$$

Η μεταβολή της εντροπίας δηλαδή είναι η μεταβολή της θερμότητας για μια δεδομένη θερμοκρασία, μια δεδομένη θερμική στάθμη.

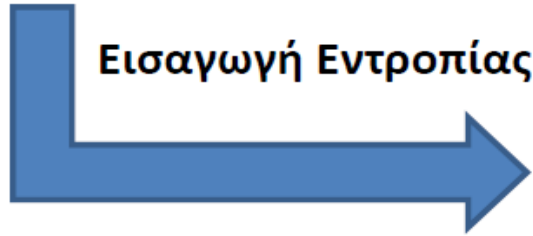
Ένα ποσό ενέργειας δεν είναι το ίδιο αξιοποιήσιμο, ανεξάρτητα από την ενεργειακή στάθμη στην οποία βρίσκεται (στην θερμοκρασία δηλαδή στην οποία βρίσκεται).

Για παράδειγμα ο ατμός είναι ενεργειακά περισσότερο αξιοποιήσιμος από ότι το νερό ή ο πάγος.

Έτσι έχει ιδιαίτερη σημασία όχι μόνο το ποσό της ενέργειας, αλλά και η “ποιότητα” αυτής, η ενεργειακή στάθμη στην οποία βρίσκεται, δηλαδή η θερμοκρασία στην οποία βρίσκεται.

ΕΝΤΡΟΠΙΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ (S)

Πως μπορούμε να μετρήσουμε τον διασκορπισμό της ενέργειας σε ένα σύστημα;



Εντροπία ονομάζεται η καταστατική ιδιότητα ενός συστήματος που μετρά το ποσό ενέργειας που διασκορπίζεται στο σύστημα κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας που διεξάγεται σε αυτό

2ος θερμοδυναμικός νόμος

“Η Εντροπία του σύμπαντος αυξάνει κατά τη διάρκεια κάθε αυθόρμητης διεργασίας”

$$dS_{\text{global}} = dS_{\text{system}} + dS_{\text{environment}} > 0$$

ΑΥΘΟΡΜΗΤΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ονομάζεται κάθε διεργασία που διεξάγεται από μόνη της. Συνεπώς, κάθε αυθόρμητη διεργασία οδηγεί σε διασκορπισμό της ενέργειας του σύμπαντος.

πχ. Τήξη πάγου σε θερμό δοχείο, Ανάμιξη αερίων σε δοχείο κλπ

Πολύ συχνά οι συνέπειες του διασκορπισμού της ενέργειας εκδηλώνονται σε μας με τη μορφή της **αύξησης αταξίας**. Όμως οι έννοιες διασκορπισμός ενέργειας και αταξία δεν πρέπει να διασυνδέονται άρρηκτα.

Θερμοδυναμικοί νόμοι

Πρώτος Θερμοδυναμικός νόμος (διατήρηση της ενέργειας):

Η ενέργεια διατηρείται, δεν δημιουργείται, ούτε καταστρέφεται, αλλά περνά από την μια μορφή στην άλλη. Η θερμική ενέργεια ισούται με το άθροισμα της μεταβολής εσωτερικής ενέργειας συν το έργο.

$$Q = \Delta U \pm W$$

Δηλαδή σε ένα σύστημα με θερμικές μεταβολές, η ενέργεια συνολικά διατηρείται. Ένα τμήμα αυτής μετατρέπεται σε έργο, ένα τμήμα αυτής παραμένει εντός ως εσωτερική ενέργεια.

Σε ανά μονάδα μάζας αυτό εκφράζεται: $q = \Delta u \pm w$

Λαμβάνοντας υπόψη ότι το έργο σε **κλειστά συστήματα** είναι **έργο ογκομεταβολής** $p\Delta V$ και τη σχέση (A) θα προκύψει ο 1ος θερμοδυναμικός νόμος στη μορφή: $q = T\Delta s = \Delta u \pm p\Delta v$

Για τον **ξηρό αέρα** ισχύει:

$$du = C_{va} dT$$

$$dw = p d\alpha$$

du μεταβολή εσωτερικής ενέργειας και dw παραγωγή ή κατανάλωση έργου ανά μονάδα μάζας αέρα

Άρα:

$$dq = du + dw \Rightarrow$$

$$dq = C_{va} dT + p d\alpha$$

1^ο Θερμοδυναμικό αξίωμα για **ξηρό αέρα**

Αποδεικνύεται και η άλλη του μορφή:

$$dq = C_{pa} dT - \alpha dp$$

\Rightarrow

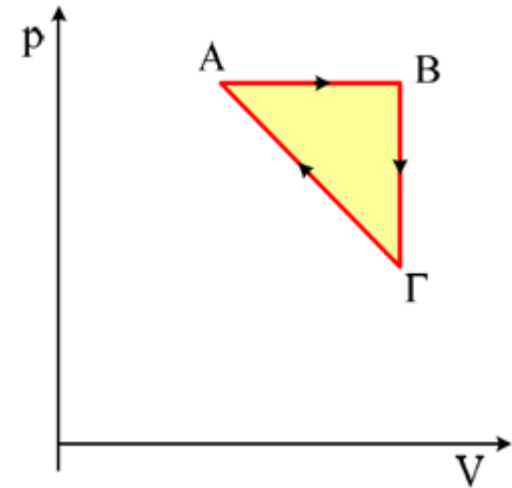
$$dq = C_{pa} dT - \alpha dp$$

$$dq = C_{va} dT + p d\alpha$$

Για τον **υγρό αέρα** μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τις ίδιες εξισώσεις χωρίς μεγάλο σφάλμα θεωρώντας ότι η ποσότητα των υδρατμών είναι μικρή ($m_v/m_a < 1/300$).

1ος Θερμοδυναμικός Νόμος σε μεταβολές αερίων

Αέριο εκτελεί την κυκλική μεταβολή του σχήματος, όπου $P_A=4 \cdot 10^5 \text{Pa} (\text{N/m}^2)$, $V_A=20\text{l}$ & $V_B=40\text{L}$



Αν η μεταβολή AB προσλαμβάνει θερμότητα 15.000J, ενώ κατά τη μεταβολή BΓ αποβάλλεται θερμότητα 7.000J, να βρεθούν το έργο, η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας και η θερμότητα που ανταλλάσσει το αέριο με το περιβάλλον στην μεταβολή ΓΑ.

Το έργο που παράγεται από το αέριο κατά την ισοβαρή θέρμανση AB, είναι:

$$W_{AB} = p\Delta V = 4 \cdot 10^5 \text{Pa} (\text{N/m}^2) \cdot 20 \cdot 10^{-3} (\text{m}^3) = 8.000 \text{J}$$

Από τον 1^ο θερμοδυναμικό νόμο προκύπτει για την AB:

$$Q_{AB} = \Delta U_{AB} + W_{AB} \dots \Delta U_{AB} = 15.000\text{J} - 8.000\text{J} = 7.000\text{J}$$

Για την ισόχωρη ψύξη ΒΓ προκύπτει:

$$Q_{B\Gamma} = \Delta U_{B\Gamma} = -7.000\text{J} \dots \text{αφού } \underline{W_{B\Gamma} = 0\text{ J}}$$

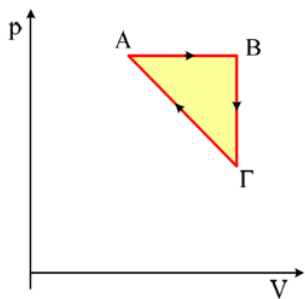
Παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η εσωτερική ενέργεια στην μεταβολή AB, τόσο μειώνεται στην ΒΓ και κατά συνέπεια το αέριο στην κατάσταση Γ απέκτησε εσωτερική ενέργεια όση είχε αρχικά στην κατάσταση A.

Αλλά, αφού $U_A = U_\Gamma$, οι καταστάσεις A και Γ έχουν την ίδια θερμοκρασία.

Έτσι, για τις καταστάσεις A και Γ ισχύει ο νόμος του Boyle (προσοχή η μεταβολή ΓΑ δεν είναι ισόθερμη!!! Απλά $T_A = T_\Gamma$):

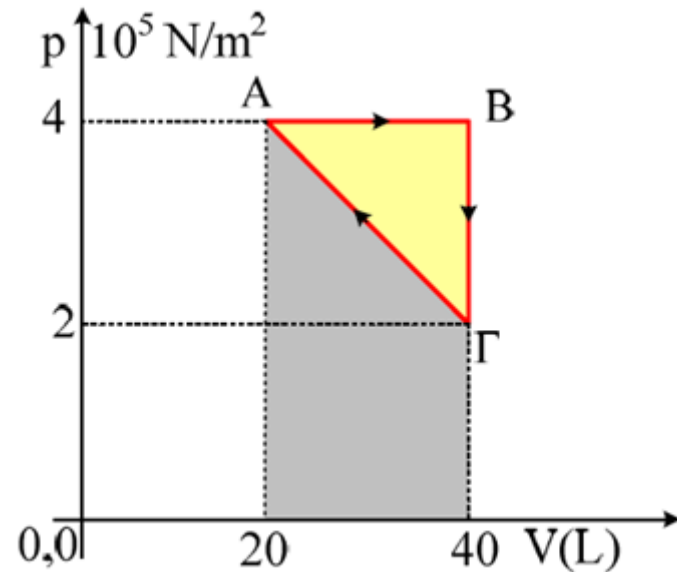
$$p_A \cdot V_A = p_\Gamma \cdot V_\Gamma$$

$$p_\Gamma = \frac{p_A \cdot V_A}{V_\Gamma} = \frac{4 \cdot 10^5 \cdot 20}{40} \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = 2 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$$



Με βάση τα παραπάνω για την ΑΓ προκύπτει:

Το έργο είναι αριθμητικά ίσο με τον εμβαδό του γκρι χωρίου (τραπεζίου) του σχήματος με την επισήμανση ότι επειδή το αέριο συμπιέζεται $W < 0$.



$$W = -\frac{p_A + p_\Gamma}{2} \cdot (V_A - V_\Gamma) = \frac{6 \cdot 10^5}{2} \cdot 20 \cdot 10^{-3} \text{ J} = -6.000 \text{ J}$$

Ενώ με βάση τα προηγούμενα $\Delta U_{A\Gamma} = 0$ και με βάση τον 1^ο θερμοδυναμικό νόμο:

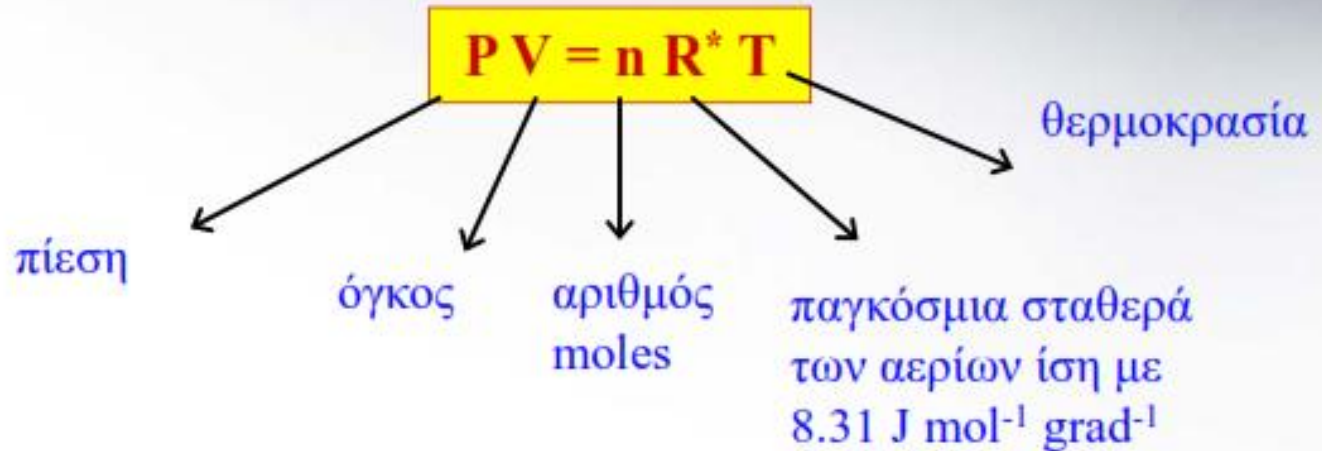
$$Q = \Delta U + W \rightarrow Q_{\Gamma A} = -6.000 \text{ J}$$

Παραδοχές για την ατμόσφαιρα

- Ανάμεσα στη θερμοδυναμική του ατμοσφαιρικού αέρα και των ιδανικών αερίων δεν υπάρχουν ουσιαστικές διαφορές.
- Κατά την αλλαγή κατάστασης του νερού, εκλύονται ή απορροφούνται μεγάλα ποσά θερμότητας.
- Υπό τις γνωστές μετεωρολογικές συνθήκες, ο υγρός αέρας μπορεί να θεωρηθεί ως ιδανικό αέριο.

Καταστατική εξίσωση του ξηρού αέρα

Για κάθε ιδανικό αέριο, και κατά προσέγγιση για το ξηρό ατμοσφαιρικό αέρα, ισχύει:



Άλλη μορφή της εξίσωσης:

$P \alpha = R_\alpha T$

ειδικός όγκος

$$\alpha = \frac{1}{\rho}$$

$P = \rho R_\alpha T$

όπου: $R_\alpha = R^*/MB = 287 \text{ J kgr}^{-1} \text{ grad}$

Καταστατική εξίσωση του ξηρού αέρα

$$PV = nRT = \frac{m_a}{MB_a} RT \Rightarrow$$

$$P \frac{V}{m_a} = \frac{R}{MB_a} T \Rightarrow P \alpha = \frac{R}{MB_a} T \rightarrow P = \rho_a R_a T$$

$$e = \rho_v R_v T$$

καταστατική εξίσωση των υδρατμών

όπου ρ η πυκνότητα του ξηρού αέρα

ρ_v η πυκνότητα των υδρατμών

$$R_v = R^*/MB_v = 462 \text{ J kgr}^{-1} \text{ grad}$$

η “ειδική σταθερά” ακόρεστων υδρατμών.

$$R_a = R^*/MB = 287 \text{ J kgr}^{-1} \text{ grad}$$

η “ειδική σταθερά” του ξηρού αέρα

$$R_v > R_a$$

Καταστατική εξίσωση υγρού αέρα

- Όσο πιο υγρός είναι ο αέρας τόσο πιο ελαφρύς γίνεται και έτσι ευνοούνται οι ανοδικές κινήσεις του.

$$P = \rho_m R_m T$$

$$\rho_m = \rho_a + \rho_v$$

$$\rho_m = \frac{1}{1 + 0.61 \cdot r} \rho_a \xrightarrow{r > 0} \rho_m < \rho_a$$

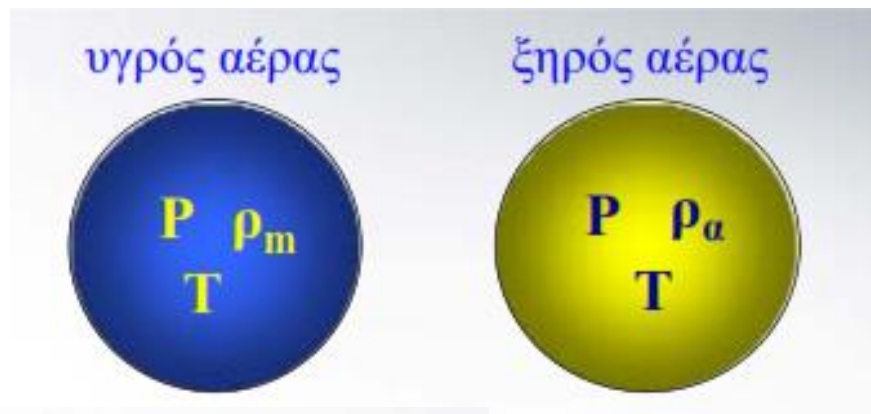
$$R_m \approx R_a (1 + 0.61r) \xrightarrow{r > 0} R_m > R_a$$

αναλογία μείγματος

$$P = \rho_m R_a (1 + 0.61r) T$$

	Μοριακό βάρος (kg/mol)	Ειδική σταθερά αερίων (J/kg/k)
ξηρός αέρα	28,96	287
Νερό (και σε αέρια κατάσταση)	18,02	462
υγρός αέρας	< ξηρού αέρα	> ξηρού αέρα

Θεωρήσουμε ένα δείγμα υγρού αέρα και ένα δείγμα ξηρού αέρα με την ίδια πίεση P και θερμοκρασία T έχουμε:



για το δείγμα του υγρού αέρα

$$P = \rho_m R_m T \Leftrightarrow P = \rho_m R_a (1 + 0,61r) T$$

για το δείγμα του ξηρού αέρα

$$P = \rho_a R_a T$$

$$\cancel{\rho_m R_a (1 + 0,61r) T} = \cancel{\rho_a R_a T} \Leftrightarrow \rho_m = \frac{1}{1 + 0,61r} \rho_a$$

Στις ίδιες συνθήκες P και T :

- η **πυκνότητα** του **υγρού αέρα** ρ_m είναι **μικρότερη** αυτής του **ξηρού αέρα** ρ (ανοδικές κινήσεις)
- όσο **αυξάνει η υγρασία** r ενός δείγματος υγρού αέρα, τόσο **ελαφρύτερο** γίνεται

$$P = \rho_m R_m T \quad \Leftrightarrow \quad \cancel{\Delta P/P} = \Delta\rho/\rho + \Delta T/T. \quad \Leftrightarrow$$

3%

25%

$$\Delta\rho/\rho \cong -\Delta T/T$$

Όταν $\Delta T/T$ αυξάνει $\Rightarrow \Delta\rho/\rho$ μειώνεται $\Rightarrow \Delta P/P$ μειώνεται
 \Rightarrow κέντρο χαμηλής πίεσης

Όταν $\Delta T/T$ μειώνεται $\Rightarrow \Delta\rho/\rho$ αυξάνει $\Rightarrow \Delta P/P$ αυξάνει
 \Rightarrow κέντρο υψηλής πίεσης

Έργο και θερμότητα στην ατμόσφαιρα

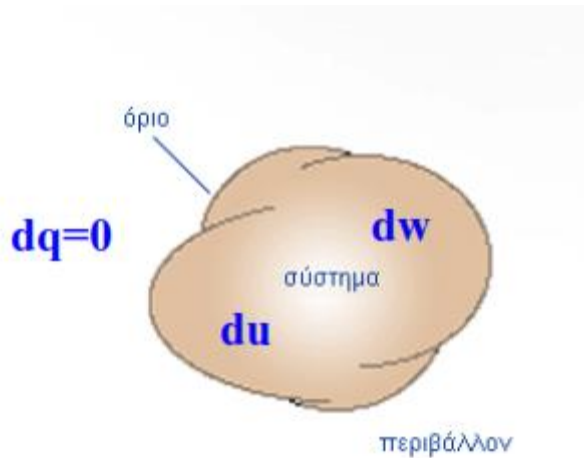
- Διαβατικές μεταβολές
- Αδιαβατικές μεταβολές
 - Ξηρή αδιαβατική (ξηρός αέρας)
 - Υγρή αδιαβατική (υγρός αέρας)

Στην ατμόσφαιρα έχουμε ισορροπίες:

- Ευσταθής
- Ασταθής
- Ουδέτερη

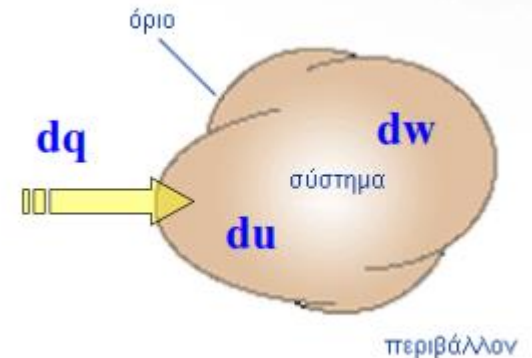
Μη αδιαβατικές και αδιαβατικές μεταβολές

Ονομάζεται **αδιαβατική** μια μεταβολή του αέρα, όταν κατά τη διαδικασία αυτής της μεταβολής δεν υπάρχει ανταλλαγή ποσοτήτων θερμότητας με το περιβάλλον



Αδιαβατικές μεταβολές στην ατμόσφαιρα έχουμε μόνο στην περίπτωση των σχετικώς έντονων ανοδικών ή καθοδικών κινήσεων των αερίων μαζών

Ονομάζεται **διαβατική** μια μεταβολή όταν κατά τη διαδικασία αυτής της μεταβολής **υπάρχει** ανταλλαγή ποσοτήτων θερμότητας με το περιβάλλον



Τέτοιες διαδικασίες είναι:

α. Η απορρόφηση θερμότητας από τον αέρα μέσω

ακτινοβολίας

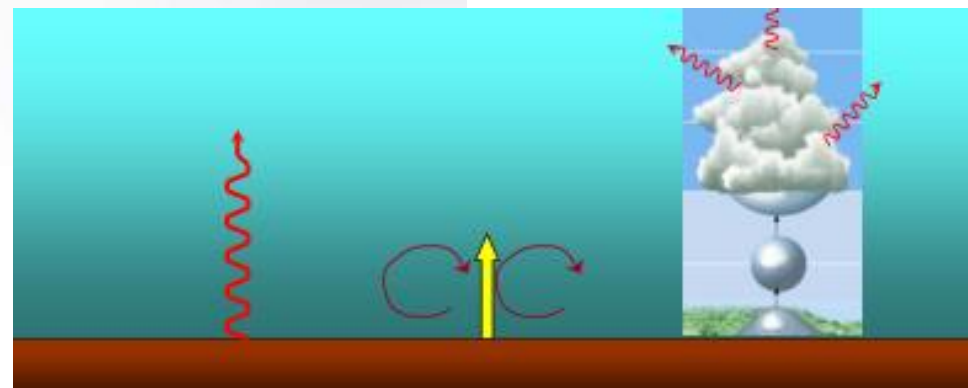
β. Η απορρόφηση θερμότητας από τον αέρα με το μηχανισμό

της *μεταφοράς από αναταράξεις*

γ. η *συμπύκνωση* των υδρατμών

δ. η θέρμανση λόγω *τριβής*

Εξίσωση Poisson



Για μια **αδιαβατική** μεταβολή του ξηρού αέρα από κατάσταση (α_1, p_1, T_1) σε (α_2, p_2, T_2) αποδεικνύεται ότι ισχύει:

$$dq = C_{pa} dT - \alpha dp \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{R_a}{C_{pa}}} \text{ Επειδή:}$$

$$\frac{R_a}{C_{pa}} = 0.286$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{0.286}$$

$dq=0$

P_2
 $T_2 \alpha_2$

P_1
 $T_1 \alpha_1$

Για τον *υγρό αέρα*:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{R_m}{C_{pm}}}$$

Αλλά:

$$R_m = R_a(1 + 0.61r)$$

$$C_{pm} = C_{pa}(1 + 0.83r)$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{R_a(1-0.2r)}{C_{pa}}}$$

ή

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{0.286(1-0.2r)}$$

Για το *ξηρό αέρα*:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{0.286}$$

Για τον *υγρό αέρα*:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{0.286(1-0.2r)}$$

Για την ίδια ελάττωση της πίεσης (P_1 σε P_2) *η ελάττωση της θερμοκρασίας* (T_1 σε T_2) είναι *μικρότερη για τον υγρό αέρα*.

Δυναμική Αστάθεια:

- Αστάθεια κινούμενων ατμοσφαιρικών στρωμάτων
- Κυρίως για οριζόντιες κινήσεις
- Εκδηλώνεται με ενίσχυση ή εξασθένιση κυματοειδών διαταραχών τμημάτων του ρευστού από την βασική τους ροή.

Στατική Αστάθεια:

- Κατακόρυφες κινήσεις του αέρα μέσα στην ατμόσφαιρα.

Ανοδικές και καθοδικές κινήσεις στην ατμόσφαιρα

Σε έντονες ανοδικές ή καθοδικές κινήσεις αερίων μαζών οι μεταβολές θεωρούνται αδιαβατικές

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{0.286(1-0.2r)}$$

P_2
 $T_2 a_2$

$dq=0$

Αφού $P_2 < P_1$ θα είναι και $T_2 < T_1$ δηλ.
ανοδική κίνηση \Rightarrow ψύξη αέριας μάζας
λόγω εκτόνωσης

Παράγεται έργο \Rightarrow μειώνεται η εσωτερική
ενέργεια ($dw = -du$)

P_1
 $T_1 a_1$

P_1
 $T_1 a_1$

$dq=0$

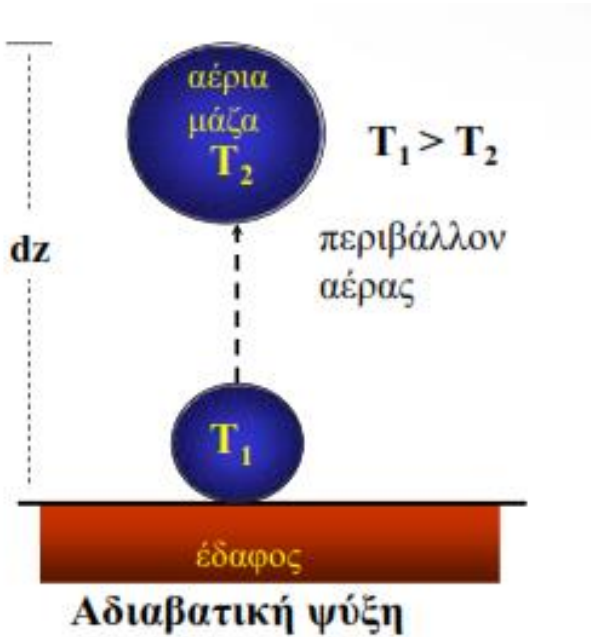
Αφού $P_2 > P_1$ θα είναι και $T_2 > T_1$ δηλ.
καθοδική κίνηση \Rightarrow θέρμανση αέριας
μάζας λόγω συμπίεσης

Καταναλώνεται έργο \Rightarrow αυξάνεται η
εσωτερική ενέργεια ($dw = -du$)

P_2
 $T_2 a_2$

Η ξηρή αδιαβατική θερμοβαθμίδα (γ_d) εκφράζει το ρυθμό αδιαβατικής ψύξης μιας ακόρεστης αέριας μάζας η οποία ανέρχεται στην ατμόσφαιρα.

$$\gamma_d = \frac{dT}{dz} = \frac{1^\circ\text{C}}{100\text{m}}$$

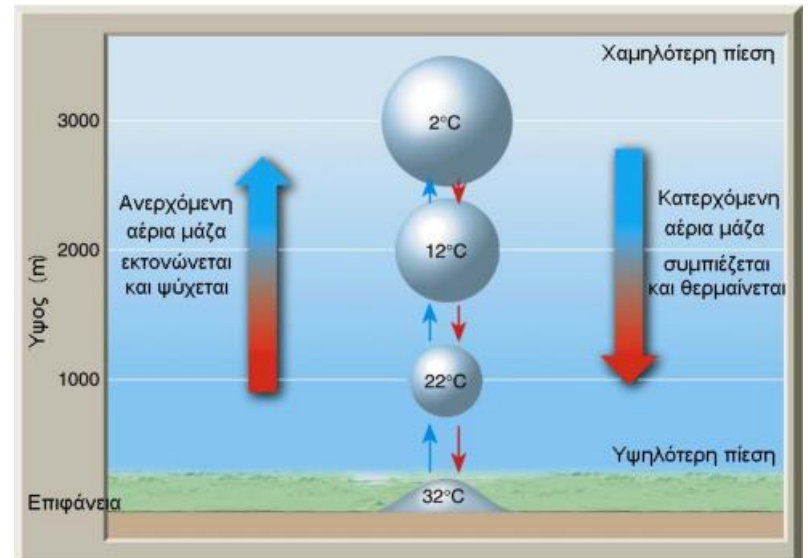


Η ξηρή αδιαβατική θερμοβαθμίδα:

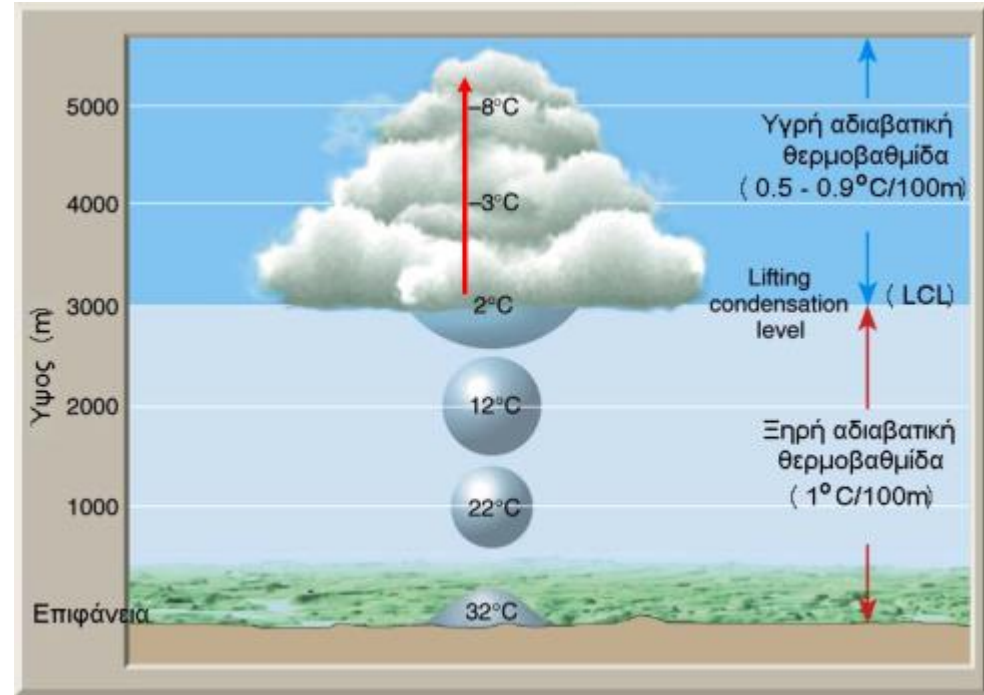
$$\gamma_d = \frac{1^\circ\text{C}}{100\text{m}} = \frac{10^\circ\text{C}}{1\text{km}}$$

Η ξηρή αδιαβατική θερμοβαθμίδα εφαρμόζεται για ακόρεστη αέρια μάζα.

Η υγρή αέρια μάζα θα ψύχεται ανερχόμενη με την ξηρή αδιαβατική θερμοβαθμίδα (γ_d) μέχρις ότου η θερμοκρασία της (T_a) να γίνει ίση με τη θερμοκρασία (T_d) και συνεπώς να γίνει κορεσμένη ($r=r_s$)



Η υγρή αδιαβατική θερμοβαθμίδα (γ_s) εκφράζει το ρυθμό αδιαβατικής ψύξης μιας κορεσμένης αέριας μάζας η οποία ανέρχεται στην ατμόσφαιρα.



Η τιμή της δεν είναι σταθερή αλλά μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία είναι μικρότερη της (γ_d) και κυμαίνεται από 5 έως 9 K/km

Το επίπεδο στο οποίο η αέρια μάζα γίνεται κορεσμένη ($T = T_d$ και $r = r_s$) λέγεται **στάθμη συμπύκνωσης (Lifting Condensation Level, LCL)**.

Επομένως

$\gamma > \gamma_d (\Rightarrow \frac{d\theta}{dz} < 0)$ Ασταθής ατμόσφαιρα

$\gamma = \gamma_d (\Rightarrow \frac{d\theta}{dz} = 0)$ Ουδέτερη ατμόσφαιρα

$\gamma < \gamma_d (\Rightarrow \frac{d\theta}{dz} > 0)$ Ευσταθής ατμόσφαιρα

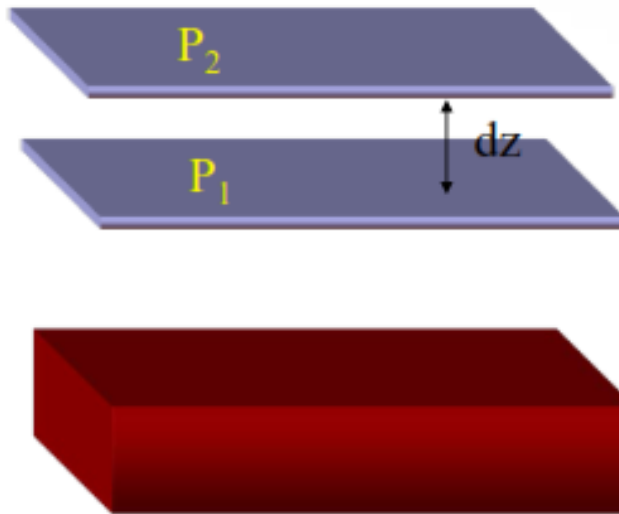
Όσο πιο καλά «ανακατεμένος» είναι ο αέρας, τόσο πιο κοντά στην ουδέτερη ατμόσφαιρα θα βρίσκεται

Η υδροστατική εξίσωση

Σε μια στατική χωρίς κινήσεις ατμόσφαιρα, η μεταβολή της πίεσης $dP = P_2 - P_1$ σε διάστημα dz , βρίσκεται από:

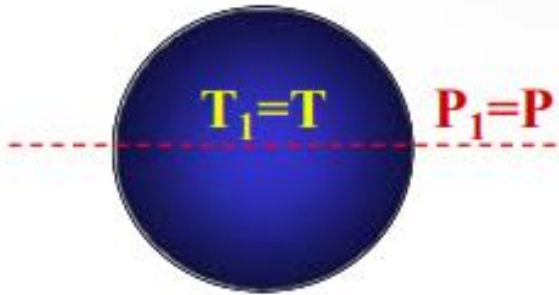
$$dP = - \rho g dz$$

όπου ρ η πυκνότητα του αέρα



Δυναμική θερμοκρασία

Η εξίσωση Poisson για μια ξηρή αέρια μάζα η οποία μετακινείται από στάθμη πίεσης $P_1 = P$ σε $P_2 = 1000 \text{ mb}$



$dq=0$

$T_2 = ?$ $P_2 = 1000 \text{ hPa}$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{0.286} \Rightarrow \frac{T_2}{T} = \left(\frac{1000}{P} \right)^{0.286} \Rightarrow \Theta = T \left(\frac{1000}{P} \right)^{0.286}$$

Με βάση την εξίσωση Poisson:

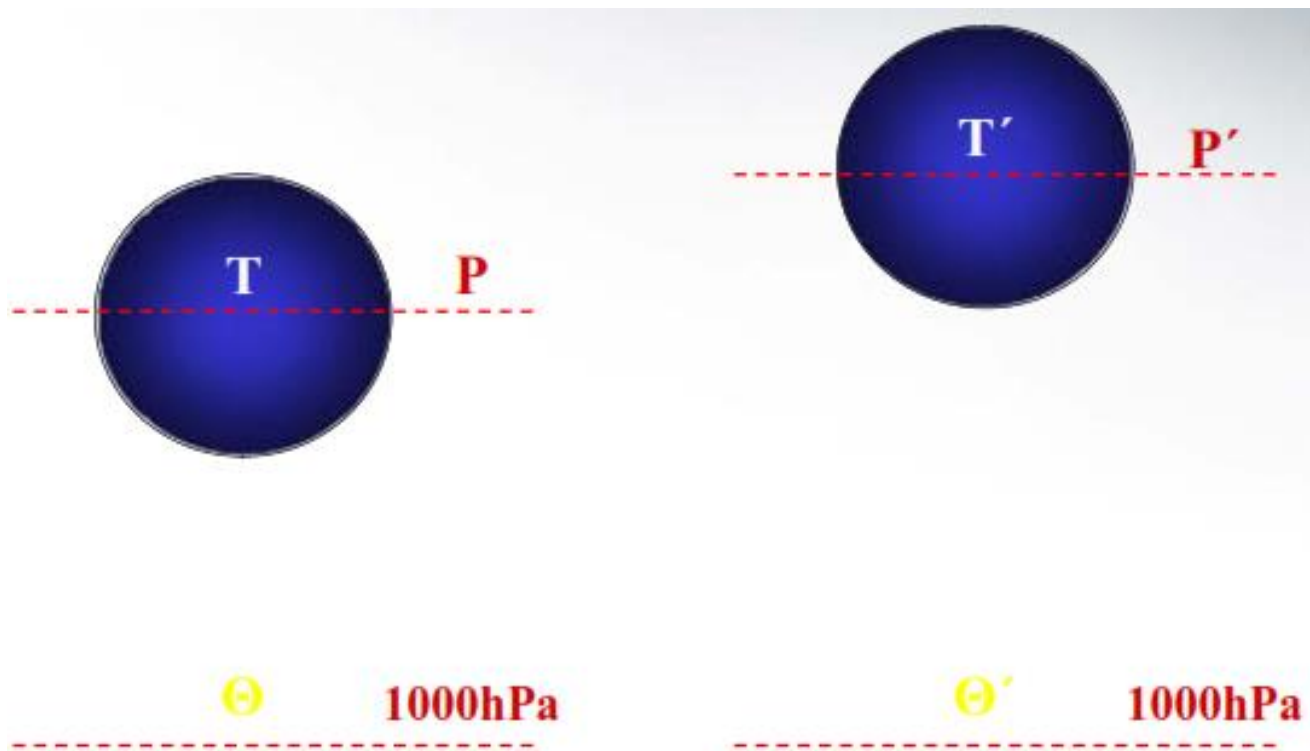
$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{0.286} \Rightarrow \frac{T_2}{P_2^{0.286}} = \frac{T_1}{P_1^{0.286}} \Rightarrow \frac{T}{P^{0.286}} = \text{σταθ}$$

Η θερμοκρασία αυτή (Θ), την οποία αποκτά ο αέρας όταν μεταφέρεται αδιαβατικά στην πίεση των 1000 hPa, ονομάζεται **“Δυναμική Θερμοκρασία”** (potential temperature).

Άρα η Θ : $\Theta = T \left(\frac{1000}{P} \right)^{0.286} = \text{σταθ}$

Δηλ. για μια συγκεκριμένη μάζα ξηρού αέρα η *δυνητική θερμοκρασία παραμένει σταθερή* κατά τη διάρκεια μιας αδιαβατικής μεταβολής.

Η δυνητική θερμοκρασία Θ αποτελεί *χαρακτηριστικό* μιας μάζας ξηρού αέρα.



Η έννοια της αντιστρεπτής μεταβολής

Αντιστρεπτή είναι η μεταβολή που εκτελείται με μικρές αλλαγές των εκτατικών ιδιοτήτων του συστήματος, που θεωρείται έτσι ότι οδεύει μέσα από διαδοχικές καταστάσεις ισορροπίας με το περιβάλλον. Στην πορεία αυτή, ανά πάσα στιγμή θεωρούμε ότι **οι εντατικές ιδιότητες του συστήματος είναι ίσες με τις εντατικές ιδιότητες του περιβάλλοντος**

$$\text{Αντιστρεπτή μεταβολή} \Leftrightarrow I_{i,\text{περιβ}} = I_{i,\text{συστ}}$$

π.χ. $P_{εξ} = P$

Πρώτος Νόμος

Η μετάβαση ενός συστήματος που περιβάλλεται από αδιαβατικά τοιχώματα από μια συγκεκριμένη αρχική κατάσταση σε μια επίσης συγκεκριμένη τελική κατάσταση, απαιτεί την ίδια ποσότητα έργου, ανεξάρτητα από τον τρόπο που αποδίδεται (γίνεται) το έργο.

Συνέπεια: Σε μία αδιαβατική διεργασία, το έργο εξαρτάται μόνο από την αρχική και την τελική κατάσταση του συστήματος (δηλαδή το διαφορικό του είναι τέλειο)

Έτσι, για μια αδιαβατική μεταβολή ενός συστήματος από μια κατάσταση A σε μια κατάσταση B (A-B) γίνεται δεκτή μια συνάρτηση δυναμικού, δηλαδή μια θερμοδυναμική συνάρτηση, u , τέτοια ώστε το έργο που δημιουργείται να είναι $U_B - U_A$

Τα U_B , U_A εξαρτώνται μόνο από τις A, B

Η θερμοδυναμική αυτή ιδιότητα (που εισάγεται με τον 1^ο Νόμο) καλείται εσωτερική ενέργεια ...

$$\Delta U = U_B - U_A = w_{\alpha\beta} \dots \text{Για αδιαβατική μεταβολή}$$

Πρώτος Νόμος και Εσωτερική Ενέργεια

Ο πρώτος θερμοδυναμικός νόμος – τελική διατύπωση

Η μεταβολή στην εσωτερική ενέργεια ενός κλειστού συστήματος είναι ίση με την ενέργεια που διέρχεται από τα όρια του συστήματος υπό μορφή θερμότητας ή έργου

$$\Delta U = q + w$$

q: η θερμότητα που απορροφά το σύστημα

w: το έργο που παράγεται ή εισέρχεται στο σύστημα (+ ή -)

U: η θερμοδυναμική συνάρτηση. Η μεταβολή της είναι ανεξάρτητη από τη διαδρομή που ακολουθεί η μετάβαση του συστήματος από την αρχική στην τελική κατάσταση.

Πρώτος Νόμος και Εσωτερική Ενέργεια

Μια ειδική περίπτωση: το απομονωμένο σύστημα

Σε ένα απομονωμένο σύστημα όπου δεν μπορεί να εισέλθει (προσφερθεί) έργο ή θερμότητα. Δηλαδή $q=0$ & $w=0$

Έτσι, μια εναλλακτική διατύπωση του πρώτου νόμου, είναι:

Η εσωτερική ενέργεια ενός απομονωμένου συστήματος παραμένει σταθερή

Άσκηση 4

Ένα σύστημα που περιέχει αέριο θερμαίνεται με προσφορά θερμότητας 6200J.

Το αέριο εκτονώνεται παράγοντας έργο 2500J.

Ποια η μεταβολή της εσωτερικής του ενέργειας;

Λύση:

Χρησιμοποιείται ο 1^{ος} θερμοδυναμικός νόμος:

Αρχικά, προσφέρεται θερμότητα στο σύστημα: $Q=6200\text{J}$

Στη συνέχεια **παράγεται έργο** (δίδεται από το σύστημα στο περιβάλλον):
 $W=-2500\text{J}$ (το αρνητικό πρόσημο λόγω του ότι εξέρχεται του συστήματος)

Συνεπώς, $\Delta U= 6200\text{J}+(-2500\text{J})=3700\text{J}$

Άσκηση 5

Θεωρείται μια μεταβολή $A(p_1, V_1) \longrightarrow B(p_2, V_2)$. Η μεταβολή αυτή μπορεί να υλοποιηθεί με άπειρους τρόπους (με διαφορετικά κάθε φορά αποτελέσματα έργου και θερμότητας) **ΑΛΛΑ** κάθε φορά το $\Delta U = U_B - U_A$, θα είναι το ίδιο, σύμφωνα με τον 1^ο θερ. νόμο

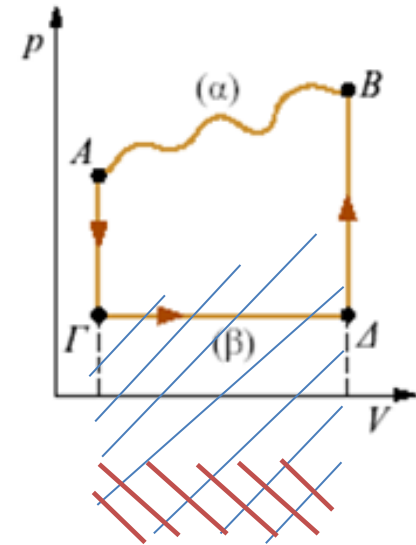
Το αέριο εκτονώνεται παράγοντας έργο 2500J.

Με τη βοήθεια του διαγράμματος ναδειχθεί ότι το έργο (και κατά συνέπεια η θερμότητα) εξαρτάται από τη διαδρομή.

Θεωρείστε ότι οι μεταβολές γίνονται αντιστρεπτά.

Λύση:

Στο σχήμα παρουσιάζεται μια τυχαία διαδρομή $A \rightarrow B$ (διαδρομή (α)) και μια διαδρομή (β) ($A \rightarrow \Gamma \rightarrow \Delta \rightarrow B$) κατά την οποία υφίσταται αρχικά μείωση της πίεσης υπό σταθερό όγκο ($A \rightarrow \Gamma$), ακόλουθα αύξηση του όγκου υπό σταθερή πίεση ($\Gamma \rightarrow \Delta$) και τέλος αύξηση της πίεσης υπό σταθερό όγκο ($\Delta \rightarrow B$)

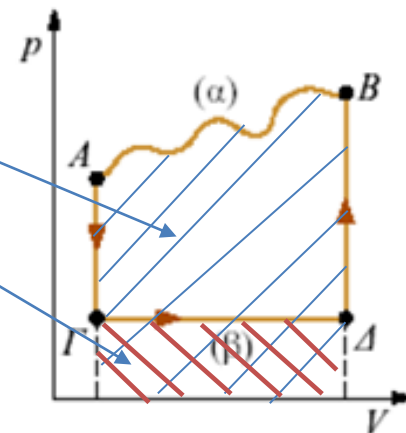


Άσκηση 5

Για το έργο:

$$W = -\int p dV \longrightarrow \quad (\text{με } p_{\text{εξ}}=p)$$

Που (κατά απόλυτη τιμή) είναι το εμβαδό κάτω από την καμπύλη που απεικονίζει τη διαδρομή της μεταβολής. Το έργο διαφέρει σημαντικά για τις δυο παραπάνω περιπτώσεις



Άσκηση 6

Να εκφραστούν οι παρακάτω ποσότητες στις μονάδες που δίνονται:
3,5atm σε kPa, 200nm σε μm, 20m³ σε dm³, 1 (atm L) σε J

Λύση:

$$3,5atm \cdot \frac{101325Pa}{1atm} \cdot 10^{-3} \frac{kPa}{Pa} = 354,6kPa$$

$$200nm \cdot \frac{10^{-9} \mu m}{10^{-6} nm} = 0,2 \mu m$$

$$20m^3 \cdot \left(\frac{10dm}{m} \right)^3 = 20 \cdot 10^3 dm^3$$

$$1atmL \cdot \frac{101325Pa}{1atm} \cdot 10^{-3} \frac{m^3}{L} = 101,325J$$

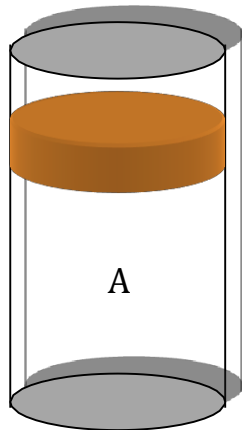
Αντιστρεπτή ονομάζεται εκείνη η μεταβολή πατά την οποία υπάρχει η δυνατότητα επαναφοράς του συστήματος και του περιβάλλοντος στην αρχική κατάσταση, μέσα από διαδοχικές καταστάσεις ισορροπίας.

Οι μεταβολές στη φύση είναι **μη αντιστρεπτές**

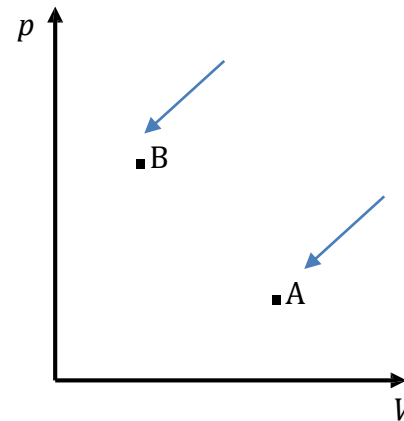
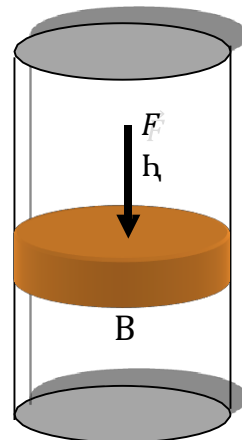
Πραγματοποίηση αντιστρεπτής μεταβολής.

Η μετατόπιση από μια κατάσταση ισορροπίας A σε μια άλλη ισορροπίας B **απότομα**, δεν οδηγεί σε αντιστρεπτή μεταβολή.

Αρχική κατάσταση A

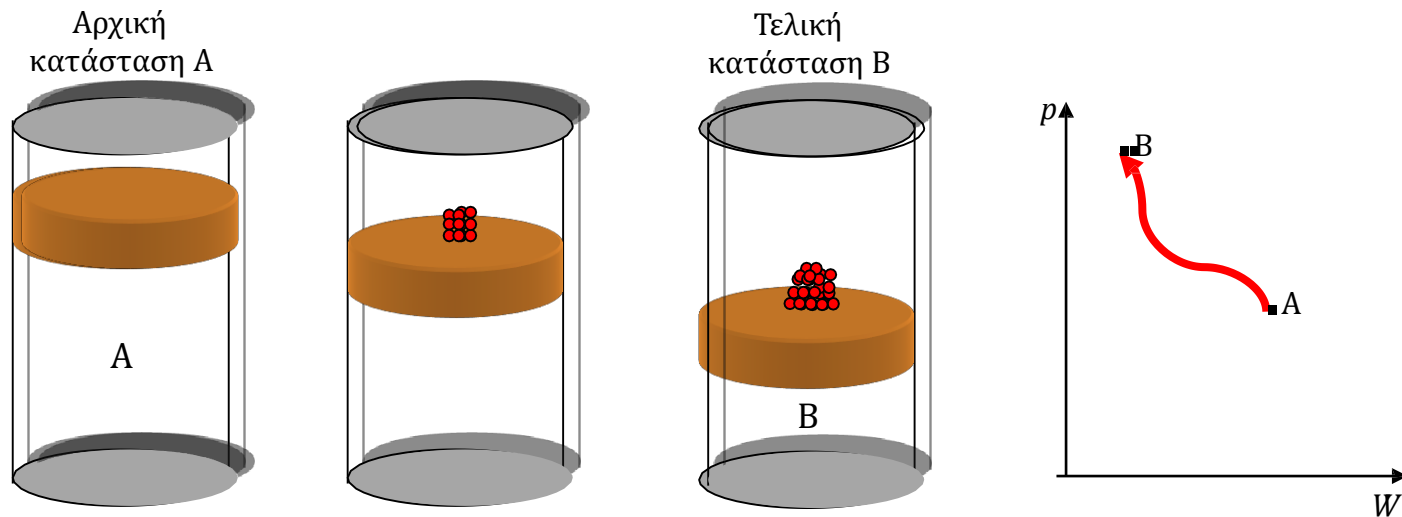


Τελική κατάσταση B



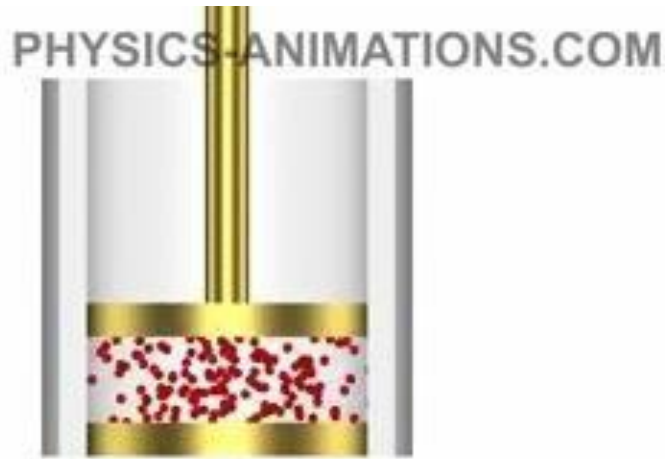
Αυτή η μεταβολή δε μπορεί να παρασταθεί σε διάγραμμα. Παριστάνονται τα σημεία A και B !!! Μόνο η αρχική και η τελική κατάσταση

Ιδανικά,
μπορεί να επιτευχθεί αντιστρεπτή μεταβολή μέσα από μια αργή διαδικασία, ώστε το σύστημα να περνά από τις διαδοχικές καταστάσεις ισορροπίας, χωρίς απώλεια ενέργειας.

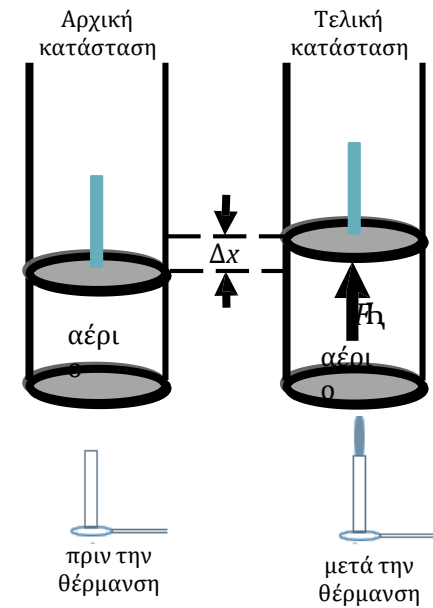


Η αντιστρεπτή μεταβολή μπορεί να παρασταθεί από μια συνεχή γραμμή.

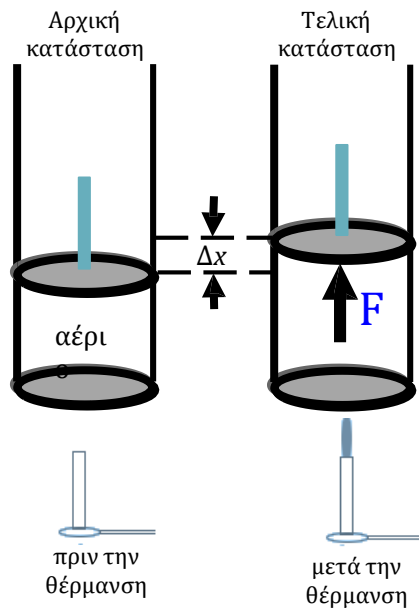
Έργο παραγόμενο από αέριο κατά τη διάρκεια των μεταβολών όγκου.



MakeAGIF.com



Το αέριο στον κύλινδρο εκτονώνεται,
 ασκείται στο έμβολο από τα μόρια δύναμη F ,
 το έμβολο μετατοπίζεται κατά Δx και παράγεται έργο ΔW



$$\Delta W = F \cdot \Delta x \quad (1) \qquad F = p \cdot A \quad (2)$$

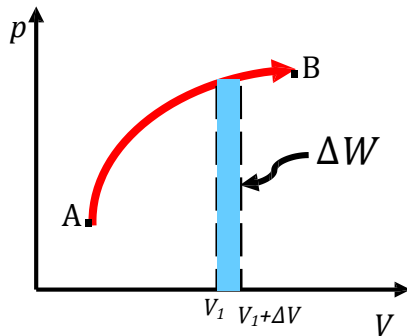
$$(1) \xrightarrow{(2)} \Delta W = p \cdot A \cdot \Delta x$$

$$\Delta W = p \cdot \Delta V \quad (3)$$

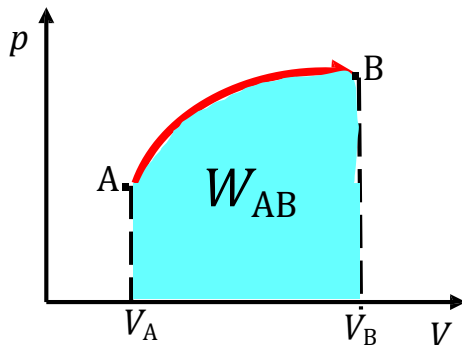
!!!!!!
 Το έργο που υπολογίζεται από την σχέση (3) αφορά μόνο
 το έργο της δύναμης από το αέριο
και όχι από οποιαδήποτε άλλη δύναμη που μπορεί να δρα στο
 έμβολο.

Υπολογισμός έργου από γραφική παράσταση $p - V$

Σε μια τυχαία αντιστρεπτή μεταβολή, το αέριο πηγαίνει από την αρχική κατάσταση A στην τελική κατάσταση B αυξάνοντας τον όγκο του.



Σε γραφική παράσταση $p - V$, το εμβαδόν του (έγχρωμου) παραλληλογράμμου αριθμητικά είναι ίσο με το έργο του αερίου κατά την εκτόνωσή του κατά ΔV .



Το έργο ενός αερίου σε μια αντιστρεπτή μεταβολή αριθμητικά είναι ίσο με το εμβαδό της επιφανείας που περικλείεται από τη γραμμή του διαγράμματος και τον οριζόντιο άξονα, σε γραφική παράσταση $p-V$

Διερεύνηση της σχέσης $W = p \cdot \Delta V$

Αν $\Delta V > 0$

$$V_{\tau} - V_{\alpha} > 0 \quad V_{\tau} > V_{\alpha} \quad (\text{εκτόνωση})$$

τότε

$$W > 0 \quad (\text{έργο αερίου θετικό})$$

(μεταφορά ενέργειας από το αέριο στο περιβάλλον)

Αν $\Delta V < 0$

$$V_{\tau} - V_{\alpha} < 0 \quad V_{\tau} < V_{\alpha} \quad (\text{συμπύεση})$$

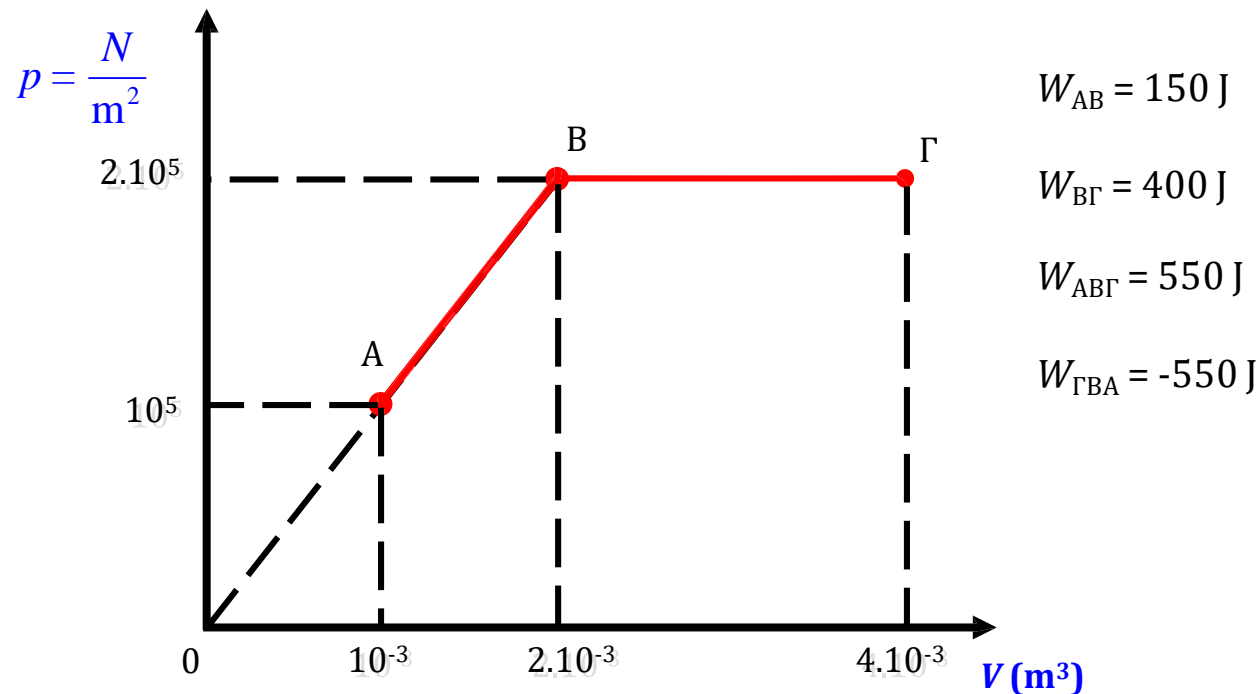
τότε $W < 0$ (έργο αερίου αρνητικό)

(μεταφορά ενέργειας από το περιβάλλον στο αέριο)

Εφαρμογή υπολογισμού έργου αερίου

Ένα αέριο υφίσταται τις μεταβολές που φαίνονται στην παρακάτω γραφική παράσταση p - V .

Να υπολογίσετε το έργο κατά τις μεταβολές AB, ΒΓ, ΑΒΓ και ΓΒΑ.



Δεύτερος θερμοδυναμικός νόμος

Ο δεύτερος θερμοδυναμικός νόμος έχει τις εξής δύο ισοδύναμες διατυπώσεις:

- α) Κατά Kelvin-Planck: *Είναι αδύνατη η κατασκευή μηχανής με συντελεστή απόδοσης 100%*
- β) Κατά Clausius: *Είναι αδύνατη η με φυσικό τρόπο μεταφορά θερμότητας από ένα ψυχρό σώμα προς ένα θερμό.*

Ο 2ος θερμοδυναμικός νόμος θεωρείται από τους πλέον θεμελιώδεις στη φύση.

Από αυτόν προκύπτει επίσης ότι δεν μπορούν να πραγματοποιηθούν πλήρως αντιστρεπτές μεταβολές (χωρίς δηλαδή καθόλου απώλειες), αφού πάντα θα υπάρχουν κάποιες απώλειες (απόδοση $< 100\%$ πάντα).

Άλλο πόρισμα είναι ότι η εντροπία στο σύμπαν (άρα και η αταξία) συνεχώς αυξάνεται.

Τρίτος θερμοδυναμικός νόμος

Ο τρίτος θερμοδυναμικός νόμος διατυπώθηκε από τον Nernst και έχει τις εξής ισοδύναμες διατυπώσεις:

α) Η μεταβολή εντροπίας μιας αντιστρεπτής ισόθερμης διαδικασίας πλησιάζει το μηδέν, όσο η θερμοκρασία τείνει στο απόλυτο μηδέν.

β) είναι αδύνατο για οποιοδήποτε σύστημα να μειωθεί η εντροπία του στην τιμή που έχει στο απόλυτο μηδέν.

γ) Είναι αδύνατο με πεπερασμένο αριθμό προσπαθειών να επιτευχθεί η θερμοκρασία του απόλυτου μηδενός.

Thanks for your attention!

Prof. Mic.Gr.Vrachopoulos

Τέλος κεφαλαίου



National and Kapodistrian University
of Athens - 1837

*Department of Agricultural Development, Agrofood and
Management of Natural Resources*

Πηγές:

- Δ. Τσιπλακίδης, ΠΡΟΧΩΡΗΜΕΝΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ, Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών - Κατεύθυνση: «Φυσική Χημεία Υλικών και Ηλεκτροχημεία»
- Copyright Εθνικών και Καποδιστριακών Πανεπιστήμιων Αθηνών, Χριστίνα Στουραϊτή 2015. «Γεωχημεία. Γεωχημικές διεργασίες στο εσωτερικό της γης». Έκδοση: 1.0. Αθήνα 2014. Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση: <http://opencourses.uoa.gr/courses/GEOL2/>.
- Μερκούρης Παναγιωτόπουλος – Φυσικός www.merkopanas.blogspot.gr