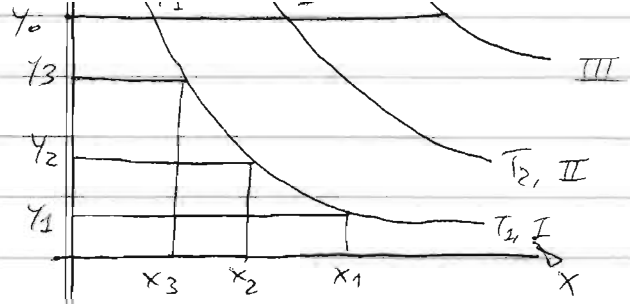


Συνεχής καμπύλη

(x, y): παράμετροι

Οι T_1, T_2 δε μπορούν να τέμνονται γιατί σ'αυτό το σημείο θα είχαμε θερμική ισορροπία (ΑΤΟΠΟ για 2 σώματα με θερμοκρασίες $T_1 \neq T_2$).

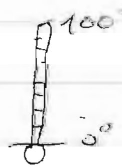
I, II, III : ισόθερμες καμπύλες

Για σταθερό y παραμετροποιώ τις καμπύλες

Θερμόμετρο

Κελσίου: 0°: θερμοκρασία που πήζει το H_2O

100° -״- -״- βράζει -״- -״-



Τριπλό σημείο : 0,01°C
(εκεί που υπάρχει
ατμός, πάγος, νερό)

$R(T) = R_0 + aT + bT^2 + \dots$ (αντίσταση)

$\Sigma(T) = \lambda_0 + \lambda_1 T + \lambda_2 T^2 + \lambda_3 T^3 + \dots$ (ηλεκτρεγερτική δύναμη)

Απόλυτο μηδέν $\rightarrow T = -273,15°\,C$

Ορίζω κλίμακα kelvin.

$$\boxed{T_{τρ}(K) = 273.16^\circ K}$$: τριπλό σημείο

$273,15\,K \triangleq 0^\circ C$

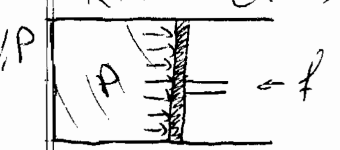
$273,16\,K = T_{\text{τριπλό σημείο του νερού } H_2O}$

$100^\circ C \triangleq 99,974$

$\theta = f(T)$

Δεν υπάρχει 1 θερμόμετρο για όλα τα φαινόμενα που θέλω να εξετάσω.

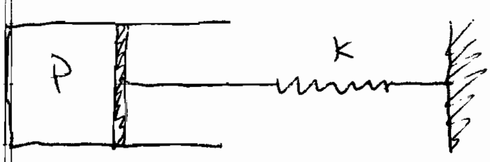
$T(K)$ $\Theta(^\circ C)$



έμβολο

Πίεση

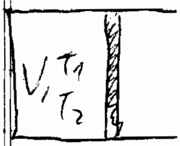
$P = \frac{dF}{dS} = \frac{F}{S}$ → για ομογενή δύναμη, είναι μια μακροσκοπική παράμετρος



Αφήνω σιγά σιγά το έμβολο μέχρι να ισορροπήσει.

$dW = F \cdot dx = p \cdot S \cdot dx = p \cdot dV$ = πίεση × μεταβολή όγκου

ΙΣΟΧΩΡΗ ΜΕΤΑΒΟΛΗ

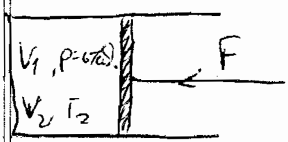


$V =$ σταθ. , T_1 , P_1

Αλλάζω θερμοκρασία: T_2 , P_2

$$\boxed{\frac{P_2}{P_1} = \frac{T_2}{T_1}}$$

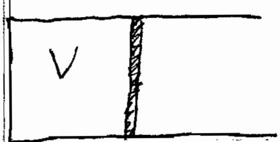
ΙΣΟΒΑΡΗΣ



$p =$ σταθ.

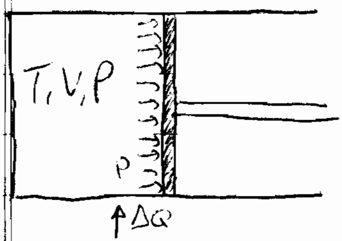
$$\boxed{\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1}}$$

ΙΣΟΘΕΡΜΗ



$$\int_1^2 dW = W = \int_1^2 p \cdot dV$$ (1,2: καταστάσεις)

Θερμοδυναμική



Καταστατική Εξίσωση:

$$f(T,V,P)=0$$

Πάντα μπορούμε να βρούμε μια τέτοια σχέση (προκύπτει από τη στατιστική φυσική)

Ζεσταίνω με φωτιά το δοχείο (του δίνω θερμότητα)

Δίνω θερμότητα

$Q(T,V,P,\dots)$

$$\boxed{\delta Q = dU + dW}$$

$1^{ος}$ Θερμοδυναμικός Νόμος

$dW = p \cdot dV$

(dU:) Είναι το διαφορικό κάποιας συνάρτησης (αφού για συγκεκριμένο όγκο εγώ μπορώ να έχω την τιμή της).

<u>Προσοχή</u>:

Το δQ δεν ορίζεται το δυναμικό!!

$p \cdot dV$ = δεν είναι τέλειο διαφορικό.

$d(pV)$ = είναι τέλειο διαφορικό.

δQ = ΔΕΝ είναι τέλειο διαφορικό, ΔΕΝ ΟΡΙΖΕΤΑΙ ΣΑΝ ΔΙΑΦΟΡΙΚΟ ΜΙΑΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗΣ, είναι όμως <u>το ποσό της θερμότητας που μπαίνει και που βγαίνει.</u>

Πειραματικά μπορώ να μετρήσω το δQ.

$$\boxed{\delta Q = dU + p \cdot dV}$$: Μακροσκοπικός Νόμος

$\delta Q > 0$, όταν βάζω θερμότητα στο σύστημα

$dU > 0$, αυξάνει η εσωτερική ενέργεια

$dW = p\,dV > 0$, όταν δίνει έργο στο περιβάλλον

$\delta Q = 0 \Leftrightarrow$ αδιαβατική μεταβολή

Η εσωτερική ενέργεια εξαρτάται από τη θερμοκρασία.

Δυναμική ενέργεια συστήματος : $\sum_{i=1}^{n}$ της ενέργειας καθενός σωματιδίου = κινητική + ~~Δυναμική~~ = κινητική

Στο ιδανικό αέριο (έχουν "σβήσει" οι αλληλεπιδράσεις με σωματιδίων) η μεταβολή του όγκου δεν επηρεάζει την ενέργεια

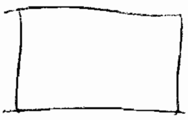
Ιδανικό αέριο = Αέριο που τα σωματίδια έχουν μόνο κινητική ενέργεια

→ Ένα πολύ αραιό αέριο προσεγγίζει το ιδανικό (οι αποστάσεις είναι τέτοιες που "σβήνουν" οι αλληλεπιδράσεις).

Πείραμα Joule → Η θερμοκρασία είναι η μέση κινητική ενέργεια των σωματιδίων.

Π.χ.

$T_1 \to T_2 = T_1 + \delta T$



Θέλω να αυξήσω τη θερμοκρασία

Ορισμός

Θερμοχωρητικότητα : $C \equiv \frac{\delta Q}{\delta T}$

Πόσο θερμότητα πρέπει να δώσω ανά 1 μονάδα βαθμού που του αυξάνω.

Ειδική θερμότητα = θερμοχωρητικότητα / ανά μονάδα μάζας

Γραμμομοριακή -//- = -//- / ανά mol

$C, c = \frac{C}{m} = f(T)$ = συνάρτηση θερμοκρασίας.

Θερμοδυναμική 17/10/2005

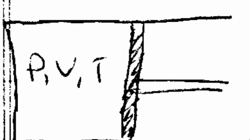
$\boxed{\delta Q = dU + p\cdot dV}$ 1ο Θερμοδυναμικό αξίωμα

Δεν είναι τέλειο διαφορικό

$dW = p\cdot dV$

$C = \frac{\delta Q}{dT}$, $\delta Q = \delta U$ όταν $V = σταθ \to dV = 0$

$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$: υπό σταθερό όγκο



$\delta Q_p = \{dU + p\,dV\}_p = \Big[d(\underbrace{U+pV}_{\text{ενθαλπία}})\Big]_p$

Ενθαλπία : $H = U + pV$

$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$: υπό σταθερή πίεση

Για ιδανικό αέριο: $p\cdot V = N\cdot k_B T = \frac{N}{N_0}(N_0\cdot k_B)\cdot T = n\cdot R\cdot T$

$\Rightarrow \boxed{p\cdot V = n\cdot R\cdot T}$: καταστατική εξίσωση

Η εσωτερική ενέργεια δεν εξαρτάται από τον όγκο αλλά από τη θερμοκρασία: $U = U(T) = \sum_{i=1}^{N}\Big(\underbrace{\frac{1}{2}m_i v_i^2}_{\text{κινητική}} + \underbrace{\frac{1}{2}I_i\,\omega_i^2}_{\text{περιστροφική}}\Big)$

$$\delta Q = dU + p \cdot dV$$

$$U = U(T, V)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \cdot dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \cdot dV = C_V\, dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \cdot dV$$

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = C_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Για το ιδανικό αέριο ισχύει $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ αφού $U = U(T)$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{n \cdot R}{p}$$

$$C_p = C_V + n \cdot R$$

$\boxed{c_p = c_V + R}$ Διαιρώ με n κατά μέλη

$$\boxed{\frac{C_p}{C_V} = \gamma}$$

βαθμοί ελευθερίας

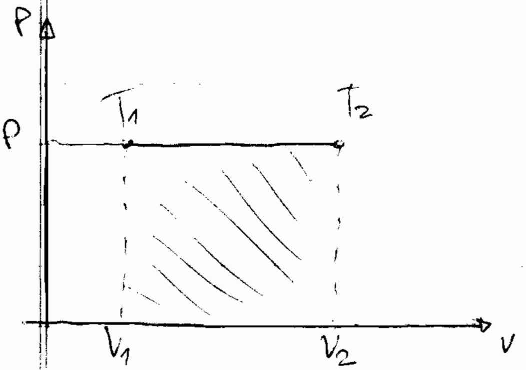
Μέση ενέργεια σωματιδίου: $\bar{E} = \frac{f}{2} k_B \cdot T$

Εσωτερική Ενέργεια: $U = N\, \bar{E} = N \cdot \frac{f}{2} k_B \cdot T = n \cdot \frac{f}{2} \cdot RT$

$$c_V = \frac{C_V}{n} = \frac{f}{2} \cdot R$$

$$c_p = c_V + R = \left(\frac{f+2}{2}\right) \cdot R$$

Θέλω θερμοδυναμική ισορροπία για να μπορώ να περιγράψω τις μεταβολές με διαδοχικά σημεία.



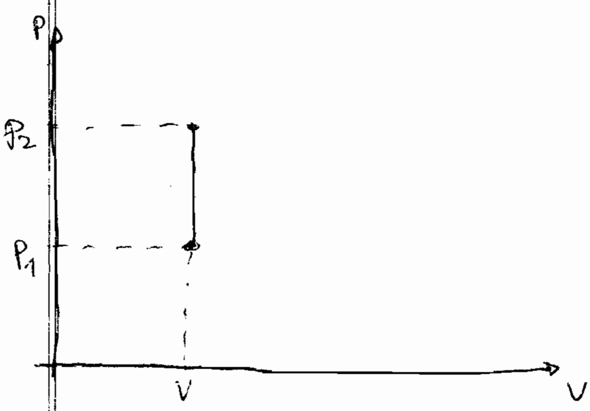
Ισοβαρής $\Rightarrow$ $p =$ σταθ.

$$W = \int \overbrace{p\cdot dV}^{\text{αποτελεί έργο}} = p \cdot \int dV = p \cdot (V_2 - V_1)$$
$$= nR(T_2 - T_1)$$

$$\delta Q = C_p \cdot dT \Rightarrow \Delta Q = C_p \cdot (T_2 - T_1)$$

Αν $C_p =$ σταθ. δηλ. ανεξάρτητο της θερμοκρασίας

$$dU = C_v \cdot dT \Rightarrow U = C_v\,(T_2 - T_1)$$

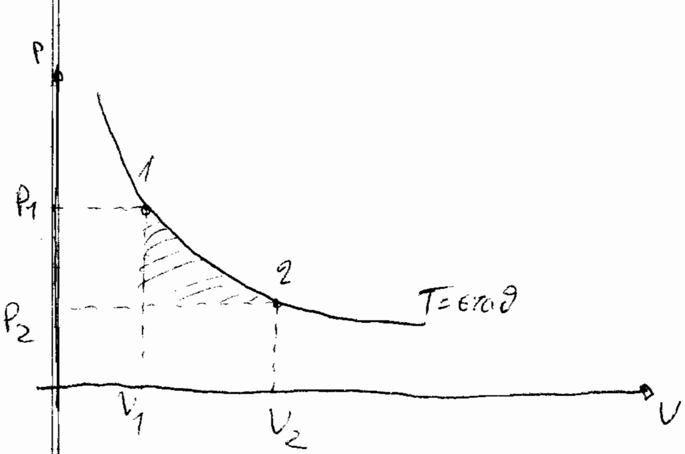


Ισόχωρη

$$dW = p \cdot dV = 0$$

$$\delta Q = dU = C_v\, dT$$
$$\Delta Q = \Delta U = C_v \cdot (T_2 - T_1)$$

σταθερή για ιδανικό αέριο



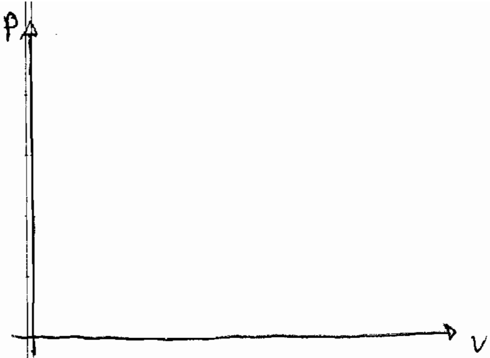
Ισόθερμη

$$W_{12} = \int_1^2 p\cdot dV = nRT \int_1^2 \frac{dV}{V} =$$
$$= n \cdot RT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$pV = nRT = \text{σταθ} \Rightarrow p = \frac{n\cdot RT}{V}$$

$$\left[\Delta Q = \cancelto{0}{\Delta U} + W_{12} = W_{12}\right]$$

$U = U(T)$ για ιδανικό αέριο.



Αδιαβατική

$\Delta Q = 0$

$\delta Q = dU + p dV = 0$

$dU = -p \cdot dV$

Αν παραχθεί έργο (και για ιδαν. αέριο) η $dU\downarrow$ άρα και η

$dU = -dW = -p dV$

$\delta Q = C_V \cdot dT + p \cdot dV$: ιδανικό αέριο $\Rightarrow$

$\Rightarrow C_V \cdot dT + \frac{n \cdot R \cdot T}{V} \cdot dV = 0 \Rightarrow C_V \frac{dT}{T} + n \cdot R \cdot \frac{dV}{V} = 0$

$p \cdot V^{\gamma} =$ σταθ.

$T \cdot V^{\gamma - 1} =$ σταθ. $\qquad \gamma = \frac{C_p}{C_V}$

$W = \int_1^2 p dV = \frac{n R T_1}{\gamma - 1} \cdot \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right] \quad p \cdot V = n \cdot R \cdot T =$

$= C_V \cdot (T_1 - T_2)$

$\delta Q = c\, dT = dU + p \cdot dV \overset{\text{ιδανικό αέριο}}{=\!=} C \cdot dT + p \cdot dV$

$C = \frac{\delta Q}{dT}$, $\quad (C - C_V) dT = p \cdot dV \Rightarrow$

$\Rightarrow \boxed{p \cdot V^n = \text{σταθ} \cdot \frac{C_p - C_V}{C_V - C}} = (n-1) \cdot \text{σταθ.}$

αδιαβατική : $\quad C = 0 \quad , \quad n = \gamma$

ισόθερμη : $\quad C \to \infty \quad , \quad n = 1$

ισοβαρής : $\quad C = C_p \quad , \quad n = 0$

ισόχωρη : $\quad C = C_V \quad , \quad n \to \infty$

$$\delta Q = dU + \delta W = dU + p \cdot dV$$

$$\frac{\delta Q}{T} = \frac{dU}{T} + p \cdot \frac{dV}{T} \xLeftrightarrow{\text{ιδανικό αέριο}} \frac{\delta Q}{T} = C_V \cdot \frac{dT}{T} + n \cdot R \frac{dV}{V} =$$

$$= d\left[C_V \cdot \ln T + n \cdot R \cdot \ln V\right] = dS$$

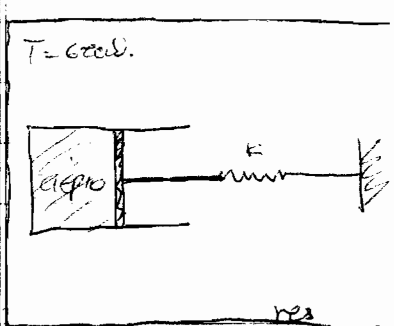
$$\left[C_V = \left(\frac{dU}{dT}\right) \xRightarrow{\text{ιδανικό αέριο}} \text{σταθερό} \to \frac{p}{T} = \frac{n \cdot R}{V} \Leftrightarrow p \cdot V = n \cdot R \cdot T\right]^*$$

Έχουμε $\Delta S_{1\to2} = C_V \cdot \ln\frac{T_2}{T_1} + n \cdot R \cdot \ln\frac{V_2}{V_1}$

όπου το S = προσδιορίζεται με ακρίβεια μιας σταθεράς.

Εντροπία ≡ ΔS : Δεν μπορώ να την υπολογίσω αν η μεταβολή $1 \to 2$ δεν είναι αντιστρεπτή.
Μπορώ όμως να την υπολογίσω με κάθε αντιστρεπτή μεταβολή.

Παράδειγμα



Η μεταβολή είναι αντιστρεπτή, γιατί την ενέργεια που αποθηκεύτηκε στο ελατήριο μπορώ να την χρησιμοποιήσω για να επαναφέρω το έμβολο στην αρχική του κατάσταση. Άρα παράχθηκε έργο.

$$\Delta S^{\alpha\varepsilon\rho.}_{1\to2} = n \cdot R \cdot \ln\frac{V_2}{V_1} + C_V \ln\frac{T_2}{T_1} = n \cdot R \cdot \ln\frac{V_2}{V_1} + C_V \cdot \cancel{\ln\frac{T}{T}}^{\,0} =$$

$$= n \cdot R \cdot \ln\frac{V_2}{V_1}$$

Επίσης: $\Delta Q^{\alpha\varepsilon\rho}_{1\to2} = \underbrace{\cancel{\Delta U^{\alpha\varepsilon\rho}_{12}}}_{\text{ισόθερμη}} + \Delta W^{\alpha\varepsilon\rho}_{12} \Leftrightarrow \Delta Q^{\alpha\varepsilon\rho}_{12} = \Delta W^{\alpha\varepsilon\rho}_{12} = \int_1^2 p\,dV =$

$$= \int_1^2 \frac{n R T}{V} dV = \int_1^2 (n \cdot R T \cdot \ln V)' dV = n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

και $$\Delta S_{res} = \int_1^2 \frac{\delta Q_{res}}{T} = \int_1^2 -\frac{\delta Q^{αερ}}{T} = -\frac{1}{T} \int_1^2 \delta Q^{αερ} = -\frac{\Delta Q_{12}}{T}$$

Σημείωση: $\int_1^2 \delta Q^{αερ} = \Delta Q_{12}$ γιατί ολοκλήρωμα = άθροισμα απειροστών μεταβολών = εδώ $Q_1 \to Q_2$.

Δηλαδή $\Delta S_{total} = \Delta S_{αερ} + \Delta S_{res} = 0$

Παράδειγμα

Το ίδιο με πριν χωρίς το έμβολο (ταχύτατη εκτόνωση). Δεν έχω θερμοδυναμική ισορροπία και μη αντιστρεπτή μεταβολή.

Ελεύθερη εκτόνωση: 1) $V_1 \to V_2$

2) $\Delta W \to 0$

3) Αδιαβατική: $\Delta Q = 0$ (δεν προλαβαίνει να πάρει θερμότητα από το res)

Άρα $\Delta U = 0$

- Αφού η εντροπία εξαρτάται μόνο από την αρχική και την τελική κατάσταση → χρησιμοποιώ την προηγούμενη αντιστρεπτή μεταβολή που υπολόγισα την εντροπία.
- Άρα $\Delta S^{αερ} = n \cdot R \ln \frac{V_2}{V_1}$ και $\Delta S_{res} = \int \frac{\delta Q}{T} = 0$: Δεν αντάλλαξε θερμότητα

$\boxed{\text{Αδιαβατική} = \text{Ισεντροπική}}$ άρα $\Delta S_{total} = \Delta S^{αερ} + \Delta S_{res} = n R \ln \frac{V_2}{V_1}$

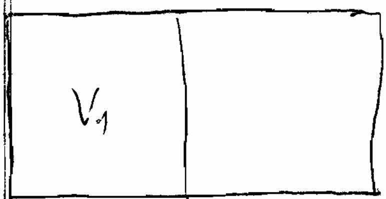
Σημείωση: Για το res η μεταβολή είναι αντιστρεπτή. Για το αέριο δεν είναι.

Παρατήρηση: Αν στη μεταβολή δε χρησιμοποιήσαμε το έργο, τότε η εντροπία είναι 0. Αν δεν παραχθεί τότε η εντροπία δεν αυξάνεται. Άρα $\Delta S \geq 0$, δηλ. στο κλειστό σύστημα η εντροπία αυξάνεται, γενικά από μεταβολές που δεν χρησιμοποιούμε το έργο → θερμική καταστροφή: είτε η ικανότητα του να παράξει έργο θα είχε χαθεί.

$$\delta Q = dU + \underbrace{p \cdot dV}_{\delta W}$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \overset{\text{ιδανικό αέριο}}{=} \frac{dU}{T} + p\frac{dV}{T}$$

$$\frac{n \cdot R}{V} \cdot dV$$



V_2

Ιδανικό Αέριο

Αρχικός όγκος αερίου V_1, βγάζω το διάφραγμα και το αέριο καταλαμβάνει όγκο V_2 → μη αντιστρεπτή μεταβολή.

(V_1, T): αρχική κατάσταση
(V_2, T): τελική κατάσταση

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + n R \frac{dV}{V} \Rightarrow \Delta S(V,T) = C_v \cdot \ln\frac{T_2}{T_1} + n \cdot R \ln\frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = S(V_2, T) - S(V_1, T) = n \cdot R \cdot \ln\frac{V_2}{V_1}$$: Για ΜΗ ΑΝΤΙΣΤΡΕΠΤΗ ΜΕΤΑΒΟΛΗ

N αριθμός σωματιδίων V_1 V_2

Αραιό Αέριο $N_1 = \frac{V_1}{\upsilon} \gg N$: αρ. "κουτιών", αρ. σωματιδίων που χωράνε σε όγκο V_1.

όγκος 1ου κουτιού

$$N_2 = \frac{V_2}{\upsilon} \gg N$$

$$\Omega_1 = \binom{N_1}{N} = \frac{N_1!}{(N_1-N)!\,N!}$$

$$\Omega_2 = \binom{N_2}{N} = \frac{N_2!}{(N_2-N)!\,N!}$$

$$\frac{\Omega_2}{\Omega_1} = \frac{N_2!\,(N_1-N)!}{N_1!\,(N_2-N)!}$$

$$\ln\frac{\Omega_2}{\Omega_1} = \ln N_2! + \ln(N_1-N)! - \ln N_1! - \ln(N_2-N)! =$$

$$= N_2 \ln N_2 - \cancel{N_2} + (N_1-N)\ln(N_1-N) - (N_1-N) - N_1 \ln N_1 + N_1$$
$$- (N_2-N)\ln(N_2-N) + (N_2-N) \Rightarrow$$

$$\ln\frac{\Omega_2}{\Omega_1} = N_2 \ln N_2 - N_1 \ln N_1 + (N_1-N)\ln(N_1-N) - (N_2-N)\ln(N_2-N)$$

$$= N_2 \cdot \underbrace{\ln\left(\frac{N_2}{N_2-N}\right)}_{\simeq 0} - N_1 \cdot \underbrace{\ln\left(\frac{N_1}{N_1-N}\right)}_{\simeq 0} + N \cdot \ln\left(\frac{N_2-N}{N_1-N}\right) \simeq$$

$$\simeq N \cdot \ln\left(\frac{N_2}{N_1}\right) \simeq N \cdot \ln\frac{V_2}{V_1}$$

$\Delta S = k_B \cdot \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1}$: μεταβολή

$S \doteq k_B \cdot \ln \Omega$ (εξαρτάται από N αρ. σωματιδίων)

Απόδειξη Καταστατικής Εξίσωσης

$dU_1 = dx_1\, dy_1\, dz_1$

$dU_2 = dx_2\, dy_2\, dz_2$

Στοιχειώδης όγκος που καταλαμβάνει το καθένα σωμάτιο.

$\vdots$

$dU_N = dx_N\, dy_N\, dz_N$

V : $E = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} + \dots + \frac{p_N^2}{2m}$ = ενεργεια

Δυνατές καταστάσεις: $\Phi = \iiint (dp_{1x}\, dp_{1y}\, dp_{1z}) \cdot (dp_{2x}\, dp_{2y}\, dp_{2z}) \cdot \dots \cdot (dp_{Nx}\, dp_{Ny}\, dp_{Nz})$

$$\iiint \underbrace{(dx_1\, dy_1\, dz_1) \cdot (dx_2\, dy_2\, dz_2) \cdot \dots \cdot (dx_N\, dy_N\, dz_N)}_{V^N}$$

$$E = \frac{p_{1x}^2 + p_{1y}^2 + p_{1z}^2}{2m} + \frac{p_{2x}^2 + p_{2y}^2 + p_{2z}^2}{2m} + \dots + \frac{p_{Nx}^2 + p_{Ny}^2 + p_{Nz}^2}{2m}$$

$\Phi = C_{3N} \cdot V^N \cdot R^{3N}$, $R = \sqrt{2mE}$

$(x^2 + y^2 + z^2 = 2mE)$

κύκλος - σφαίρα

όγκος $= R^3 (4\pi)$

↳ αυτός ο συντελεστής αλλάζει

$$\Phi = \text{σταθ.}\, V^N \cdot R^{3N} = \text{σταθ.}\, V^N (2mE)^{3N/2}$$

$$\Omega = \frac{\partial \Phi}{\partial E} = \frac{3N}{2} (\text{σταθ.}) \cdot V^N (2m)^{3N/2} \cdot E^{3N/2 - 1} \qquad (I)$$

$$S = k_B \ln \Omega \overset{(I)}{=} k_B \cdot \left\{ \ln(\text{σταθ}) + \ln\frac{3N}{2} + N \cdot \ln V + \frac{3N}{2} \cdot \ln(2m) + \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \ln E \right\}$$

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = k_B \cdot \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \cdot \frac{1}{E}$$

$$E = \left(\frac{3N}{2} - 1\right) k_B \cdot T = \frac{3N}{2} k_B \cdot T$$

$$C_V = \frac{dE}{dT} = \frac{3N}{2} k_B$$

$$C_V = \frac{3}{2} k_B$$

$P = \text{πίεση} = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S$

Για να είναι σταθ. η πίεση πρέπει η εντροπία να είναι σταθερή δηλ. $S = \text{σταθ.} \Rightarrow dS = 0$

$0 = d\left[N \cdot \ln V + \frac{3N}{2} \cdot \ln E\right]$

$\frac{dV}{V} + \frac{3}{2}\frac{dE}{E} = 0 \Rightarrow \frac{dV}{V} = -\frac{3}{2}\frac{dE}{E} \cdot \frac{E}{V} = -\frac{3}{2}\frac{dE}{dV}$

$P = \frac{2E}{3V} = \frac{\cancel{2}}{\cancel{3}V} \cdot \frac{\cancel{3}N}{\cancel{2}} k_B T \Rightarrow \boxed{P \cdot V = N \cdot k_B \cdot T}$ καταστατική εξίσωση

$S(T,P)$ Ιδανικά Αέρια!!

$S = C_V \cdot \ln T + n \cdot R \ln V + \text{σταθ.} = S(T,V) \to S(T,P)$

χρησιμοποιώντας την καταστατική εξίσωση:

$P \cdot V = n \cdot R\, T \Rightarrow V = \frac{n \cdot R\, T}{P}$

Άρα $\ln V = \ln\left(\frac{n \cdot R\, T}{P}\right) = \ln(n \cdot R) + \ln(T) - \ln(P)$

$S = C_V \cdot \ln T + n \cdot R\left[\ln(n \cdot R) + \ln T - \ln P\right] + \text{σταθ} =$

$= (C_V + n \cdot R)\ln T - n \cdot R \ln P + \underbrace{\left[\text{σταθ} + n \cdot R \cdot \ln(nR)\right]}_{(\text{σταθ}')}$

<u>Γενικές Σχέσεις</u>

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

$\frac{\delta Q}{T} = dS = \text{εντροπία} \Rightarrow \boxed{\delta Q = T \cdot dS}$

Άρα $C_V = \left(T \cdot \frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ Γνωρίζοντας την εντροπία

$$C_p \equiv \left(T \cdot \frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$$

$$\delta Q = T \cdot dS$$

$$dS(T,P) = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \cdot dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \cdot dp =$$

$$= C_p \cdot dT + T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \cdot dp = C_p \cdot dT + T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \cdot \left[\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT\right]$$

$$p = p(T,V) \Rightarrow dp = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV$$

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = C_p + T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

$$\left.\begin{aligned} &\delta Q = dU + p\,dV = T \cdot dS \Rightarrow dU = T \cdot dS - p \cdot dV \\ &\qquad\qquad\qquad\qquad \partial p\alpha \quad U = U(S,V) \\ &dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \cdot dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \end{aligned}\right\} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \rightarrow \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V$$

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \cdot \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \cdot \partial S} \Rightarrow \frac{\partial}{\partial S}\underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)}_{P} = \frac{\partial}{\partial V}\underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)}_{T} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$$

Maxwell

$$C_V = C_p + T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

Θερμοδυναμική

27/10/2005

P, V, T : θερμοδυναμικά μεγέθη

U (εσωτερική ενέργεια), S (εντροπία)

$$g(P,V,T)=0 \Rightarrow U(p,T) \quad (p,V) \quad (T,V)$$ χρησιμοποιώντας την $g(P,V,T)$

$$S(T,P,V)$$

Μπορώ να χρησιμοποιώ την $g(P,V,T)$ και την $S(T,P,V)$ (εντροπία) για αλλαγή μεταβλητών.

$\rightarrow S, p, V, T$

i) Παίρνω τα S, V ως ανεξάρτητες μεταβλητές, άρα

$U = U(S,V)$

$$dU = T\cdot dS - p\,dV = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

Άρα $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ και $p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$

ii) Έχω S, p : μεταβλητές

$$dU = T\cdot dS - p\cdot dV = T\cdot dS - d(pV) + V\cdot dp \Rightarrow$$

$$\Rightarrow d\underbrace{(U+pV)}_{} = T\cdot dS + V\cdot dp$$

$$dH = T\cdot dS + V\,dp$$

$$H = H(S,p) = U + p\,V$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp$$

$$T=\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \quad , \quad V=\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p}=\frac{\partial^2 H}{\partial p \cdot \partial S}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p=\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$$

iii) T, V: μεταβλητές

$$dU = T\cdot dS - p\,dV = d(TS) - S\cdot dT - p\,dV \Rightarrow$$
$$\Rightarrow dU - d(TS) = -S\,dT - p\,dV \Rightarrow$$
$$\Rightarrow d(\underbrace{U-TS}_{\text{ελεύθερη ενέργεια}}) = -S\cdot dT - p\,dV \quad = dF \qquad (I)$$

$$F \equiv U - TS = F(T,V)$$
$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV \qquad (II)$$

$$\left.\begin{array}{l} (I),(II) \rightsquigarrow \overset{S(T,V)}{S} = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \\ (I),(II) \rightsquigarrow \overset{p(T,V)}{p} = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \end{array}\right\} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 F}{\partial T \cdot \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \cdot \partial T} \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$S(p,V,T)$

$f(x,y,z)$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_f = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_f \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_f$$

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

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_f \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_f \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_f = 1$$

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

Ορισμοί: $k_T \equiv -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$, $k_S \equiv -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S$

β: συντελεστής θερμικής διαστολής $\equiv \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \frac{\beta}{k_T}$$

$$C_p - C_v = -T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = T \cdot \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}_{=\frac{n\cdot R}{p}} \underbrace{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}_{=\frac{n\cdot R}{V}}$$

$p \cdot V = n \cdot R\, T$

$$= \cancel{T} \cdot \frac{n \cdot R}{\cancel{p}} \cdot \cancel{\frac{n\cdot R}{V}} = n \cdot R$$

Άρα $\boxed{C_p = C_v + n \cdot R}$

Απόδειξη

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -1 \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}$$

$$C_P - C_V = -T \cdot \frac{\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = \frac{T \cdot V \beta^2}{k_T}$$

$$C_P = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S$$

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

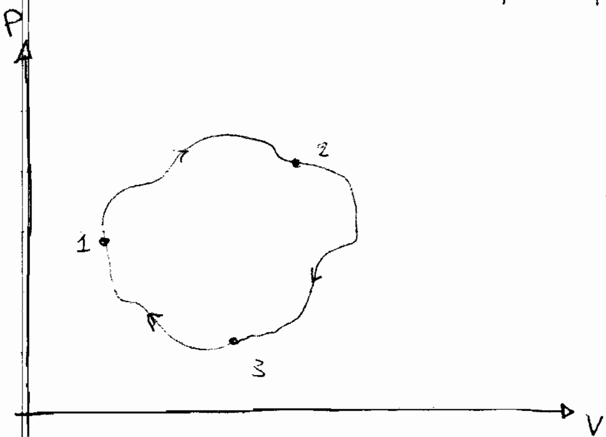
$$\frac{C_P}{C_V} = \ldots = \frac{k_T}{k_S}$$

$$C_V = \frac{T \cdot V \cdot \beta^2 \cdot k_S}{(k_T - k_S) k_T}$$

$$C_P = \frac{T \cdot V \cdot \beta^2}{k_T - k_S}$$

Θερμοδυναμική

31/10/200



→ υπολογίζουμε το εμβαδό

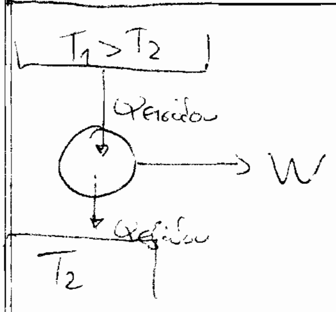
$dW = p \cdot dV$, $W = \oint p \cdot dV$ = Εμβ. κλειστής διαδρομής

$1 \to 2 \to 3 \to 1$: κλειστή διαδρομή

$\boxed{\Delta U_{1\to2\to3\to1} = 0}$ (γιατί εξαρτάται μόνο από την αρχική και την τελική κατάσταση).

Για κλειστή διαδρομή ισχύει $\boxed{\Delta U = 0}$

$\boxed{\Delta Q = W = Q_{εισόδου} - Q_{εξόδου}}$ = παραγόμενο έργο



Μας ενδιαφέρει να πάρουμε όσο μεγαλύτερο W για δεδομένη θερμοκρασία.

$\eta = \frac{W}{Q_{εισ}}$: συντελεστής απόδοσης

Γιατί όλο το Q να μη γίνεται W? Γιατί δηλ. να μην ισχύει η=

$\eta = \frac{W}{Q_{εισ}} = \frac{Q_{εισ} - Q_{εξ}}{Q_{εισ}} = 1 - \frac{|Q_{εξ}|}{|Q_{εισ}|}$

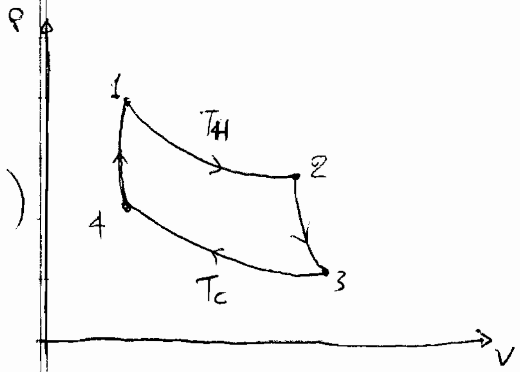
Θα έπρεπε δηλ. $Q_{εξ} = 0$

Κύκλος Carnot

Δεν γίνεται $n=1$

$\Vert$

Κύκλος Carnot → 2 ισόθερμες και 2 αδιαβατικές.



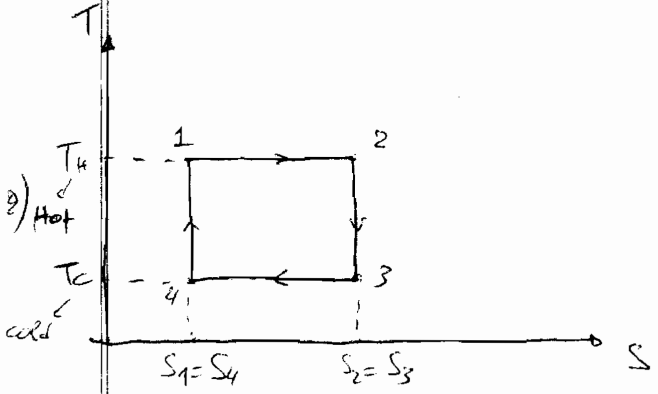
$1 \to 2$: ισόθερμη

$2 \to 3$: αδιαβατική $\to \delta Q_{23} = 0$

$3 \to 4$: ισόθερμη

$4 \to 1$: αδιαβατική $\to \delta Q_{41} = 0$

$$\delta Q_{23} = \delta Q_{41} = 0$$



$1 \to 2$: ισόθερμη

$2 \to 3$: αδιαβατική ή ισεντροπική

$3 \to 4$: ισόθερμη

$4 \to 1$: αδιαβατική

$$\Delta Q = \overbrace{\Delta Q_{12}}^{\text{θερμ. πα εισάγεται}} + \cancel{\Delta Q_{23}}^{\,0} + \overbrace{\Delta Q_{34}}^{\text{θερμ. πα φεύγει από το σύστημα (είναι αρνητικό)}} + \cancel{\Delta Q_{41}}_{\,0} =$$

$$= \int_1^2 T \cdot dS + \int_3^4 T \cdot dS = T_H \cdot (S_2 - S_1) + T_c (S_4 - S_3) =$$

$$= (T_H - T_c) \cdot (S_2 - S_1) = W$$

$$\boxed{dS = \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow \delta Q = T \cdot dS}$$

Όπως $\Delta Q = W$ άρα

$$n = \frac{W}{Q_{εισ}} = \frac{T_H - T_c}{T_H} = 1 - \frac{T_c}{T_H} \quad (1)$$

Υπολογισμός με 2ο τρόπο (Σχήμα 1)

$$W = \int_1^2 p\,dV + \int_2^3 p\,dV + \int_3^4 p\,dV + \int_4^1 p\,dV$$

$1 \to 2$, $3 \to 4$: ισόθερμες

- Υπολογίζω τα ολοκληρώματα για τις ισόθερμες
  $p \cdot V = nRT$, $p = \frac{nRT}{V}$

$$W_{12} = \int_1^2 \frac{nRT}{V} dV = nRT_H \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{34} = \int_3^4 \frac{nRT}{V} dV = nRT_c \cdot \ln \frac{V_4}{V_3}$$

$$\left.\begin{array}{l} W_{23} = C \cdot V (\Delta T) \\ \text{(δεν έχω δQ)} \\ W_{41} = - CV \cdot (\Delta T) \end{array}\right\} |W_{23}| = -|W_{41}|$$

Θυμίζω ότι για αδιαβατικές : $p \cdot V^{\gamma} = $ σταθ.
$T \cdot V^{\gamma-1} = $ σταθ.

- $2 \to 3$ αδιαβ. μεταβολή : $T_2 \cdot V_2^{\gamma-1} = T_3 \cdot V_3^{\gamma-1}$
- $4 \to 1$: $T_4 V_4^{\gamma-1} = T_1 \cdot V_1^{\gamma-1}$

Όμως $T_4 = T_3 \Rightarrow T_3 \cdot V_4^{\gamma-1} = T_1 \cdot V_1^{\gamma-1} \xRightarrow{T_1 = T_2} T_3 \cdot V_4^{\gamma-1} = T_2 \cdot V_1^{\gamma-1}$

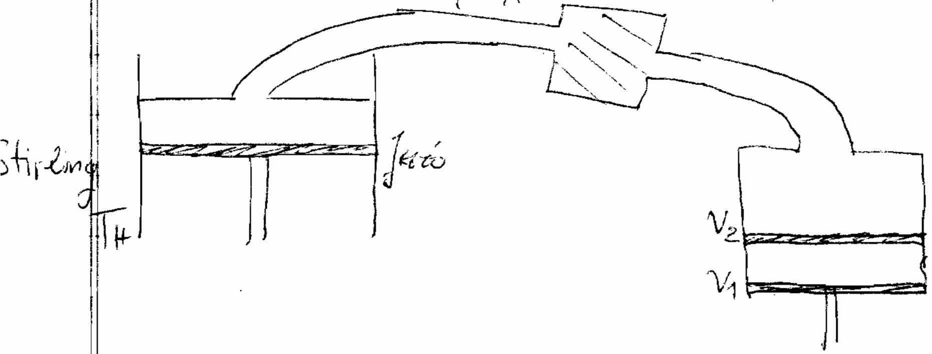
Άρα $\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$

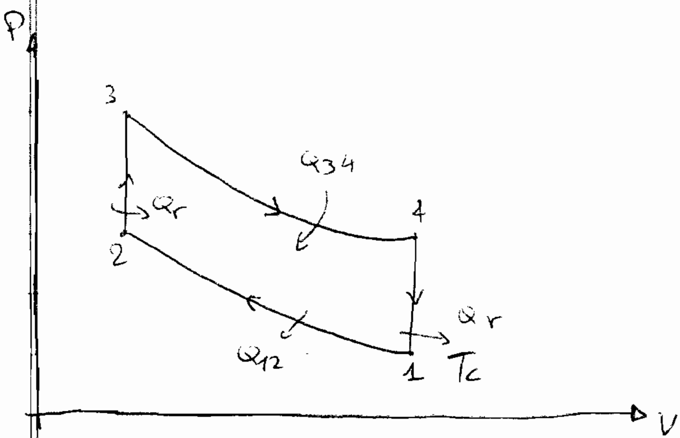
Άρα $W = W_{12} + W_{34} = n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \cdot [T_H - T_c]$

- $n = \frac{W}{q_{εισ}} = \frac{W}{Q_{12}} \overset{1\to2 \text{ ισοθ.}}{=} \frac{W}{W_{12}} = 1 - \frac{T_c}{T_H}$. (2)

$$(1),(2) \Rightarrow \boxed{n = 1 - \frac{T_c}{T_H} < 1}$$

Η πιο αποδοτική μηχανή είναι η μηχανή του Carnot





<u>1→2</u> : Συμπίεση

Το σύστημα ζεσταίνεται +/ θερμότητα εξάγεται

<u>2→3</u> : Δεν έχω μεταβολή όγκου (όσο ανεβαίνει το ένα έμβολο τόσο κατεβαίνει το άλλο) ⇒ ισόχωρη

<u>3→4</u> : Ισόθερμη εκτόνωση

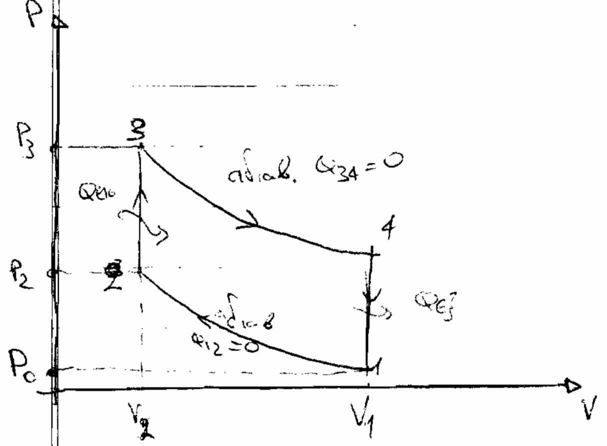
$$\left.|W_{12}| = |Q_{12}| = n \cdot R \cdot T_c \cdot \ln\frac{V_1}{V_2}\ , \quad Q = C_v \cdot (T_H - T_c)\ \right\} Q_{εξ.}$$

$$\left.\begin{array}{l} |W_{34}| = |Q_{34}| = n \cdot R T_H \ln\frac{V_1}{V_2} \quad \left(αφού\ \frac{V_1}{V_2} = \frac{V_3}{V_4}\right) \\ Q_r = (ισόχωρη\ μεταβολή) = C_v \cdot (T_H - T_c) \end{array}\right\} Q_{εισ.}$$

$$n = \frac{Q_{εισ} - Q_{εξ}}{Q_{εισ}} \quad , \quad n < n_{carnot}$$

ίδιο με Carnot

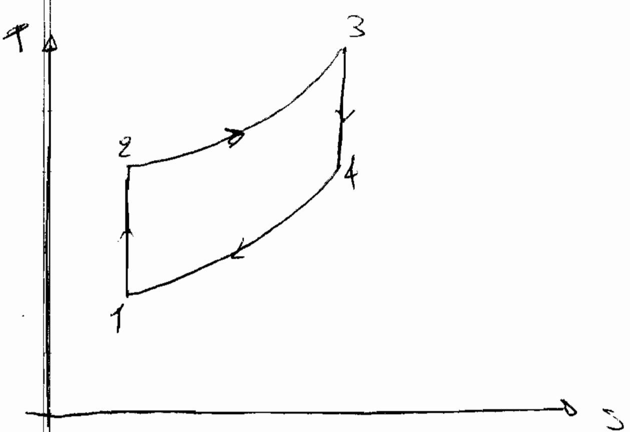
Εισαγωγή Μείγματος



καταλαμβάνει όγκο V_1

1→2: Αδιαβατική

3→4: —//—



Κύκλος του Otto

2→3 $\quad Q_{εισ} = C_v (T_3 - T_2)$

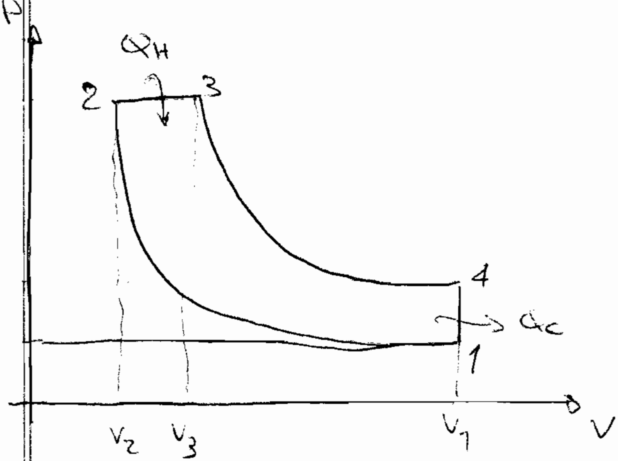
4→1 $\quad Q_{εξ} = C_v (T_4 - T_1)$

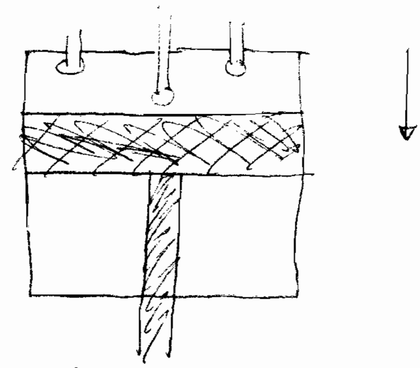
$n = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}}$: εξαρτάται ο συντελεστής n από τη συμπίεση.

$r = \frac{V_1}{V_2}$ συντελεστής συμπίεσης.

Θερμοδυναμική

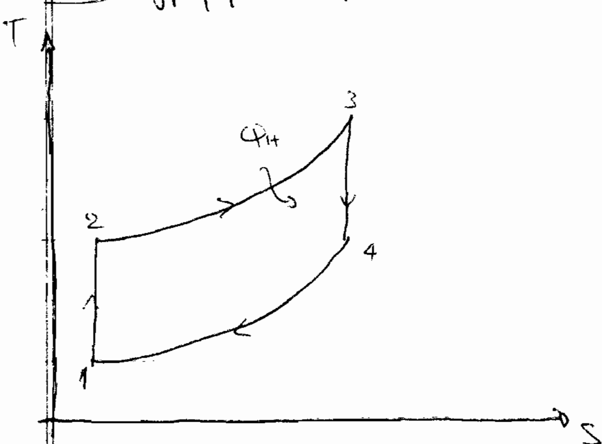
03/11/2…





Αδιαβατική Μεταβολή

Διάγραμμα T-S



1→2: αδιαβατική, S = σταθ

2→3: ισοβαρής

3→4: αδιαβατική

4→1: ισοβαρής

$$\eta = \frac{W}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_C}{Q_H} = 1 - \frac{Q_C}{Q_H}$$

$$Q_H = C_p \cdot (T_3 - T_2), \quad C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p, \quad Q_H = \int_2^3 C_p \, dT$$

$C_p(T)$

$$Q_C = C_v \cdot (T_4 - T_1)$$

$$\eta = 1 - \frac{C_v}{C_p} \cdot \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} \qquad (I)$$

$P \cdot V^{\gamma} =$ σταθ.

$T \cdot V^{\gamma - 1} =$ σταθ.

$$T_1 \cdot V_1^{\gamma-1} = T_2 \cdot V_2^{\gamma-1}$$

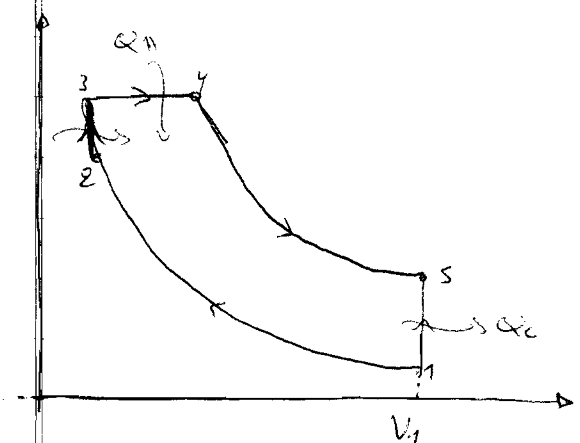
$$\frac{T_3}{T_2} = \frac{V_3}{V_2}$$

$$\frac{T_4}{T_1} = \frac{P_4}{P_1} \quad \text{ή} \quad T_3 \cdot V_3^{\gamma-1} = T_4 \cdot \underset{\overset{\parallel}{V_4^{\gamma-1}}}{V_1^{\gamma-1}}$$

$$(I) \rightsquigarrow \eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{\frac{1}{r_E^{\gamma}} - \frac{1}{r_c^{\gamma}}}{\frac{1}{r_E} - \frac{1}{r_c}} \quad , \quad r_c \equiv \frac{V_1}{V_2} \text{ (λόγος συμπίεσ} \qquad r_E \equiv \frac{V_4}{V_3} \text{ (λόγος εκτόνωσ}$$

$r_c \simeq 15$, $r_E \simeq 5$

$$\underset{\text{Diesel}}{\eta_D} = 64\%$$



$$Q_H = C_v(T_3 - T_2) + C_p \cdot (T_4 -$$

$$Q_c = C_v \cdot (T_5 - T_1)$$

$$\eta = 1 - \frac{1}{r_c^{\gamma-1}} \cdot \frac{r_p \cdot r_E^{\gamma} - 1}{\gamma \cdot r_p(r_E - 1) + r_p - 1}$$

$r_E = \frac{V_1}{V_2}$, $r_p = \frac{P_3}{P_2}$

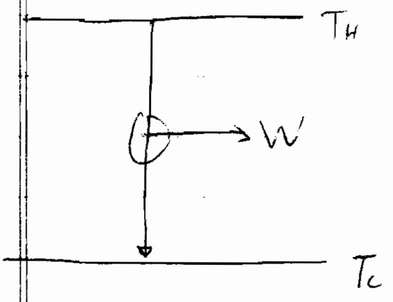
$r = \frac{V_4}{V_3}$

- Αν $4 = 3$ τότε έχουμε μηχανή Otto $(r = 1)$:

$$\eta = 1 - \frac{1}{r_c^{\gamma-1}}$$

- Αν $2 \equiv 3 \iff$ μηχανή Diesel $(r_p = 1)$

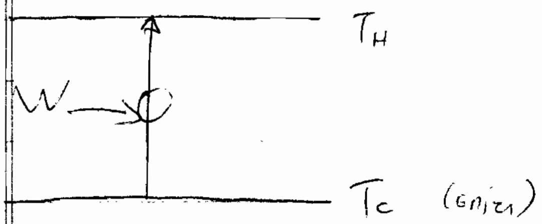
Θερμοδυναμική Διαφορά

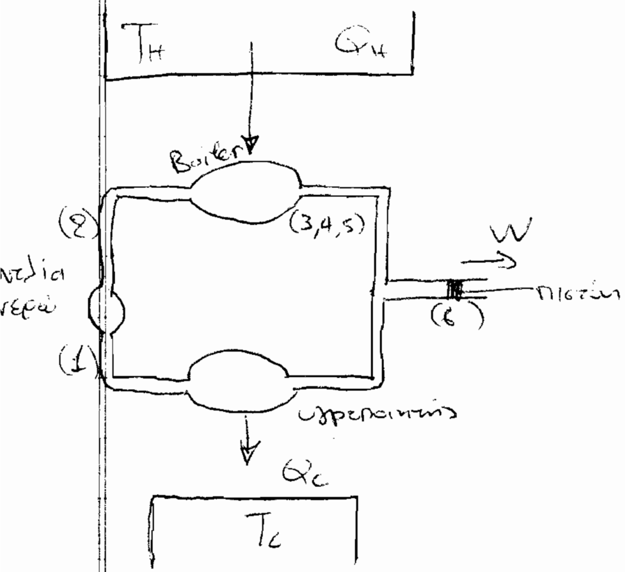


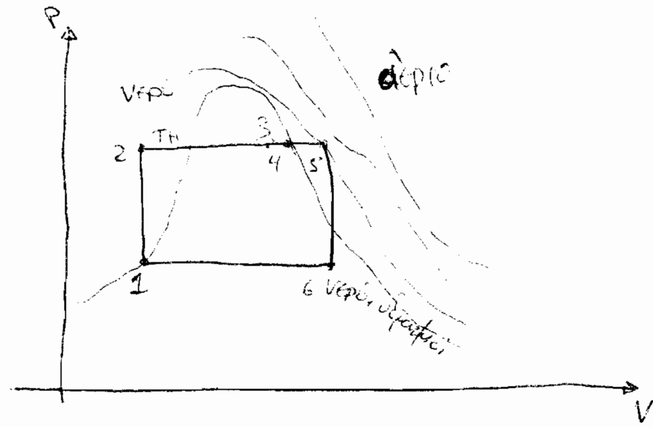
Μέσω μιας μηχανής παίρνουμε το έργο.

Αντίστοιχο $\Rightarrow$ Αντλία Θερμότητας

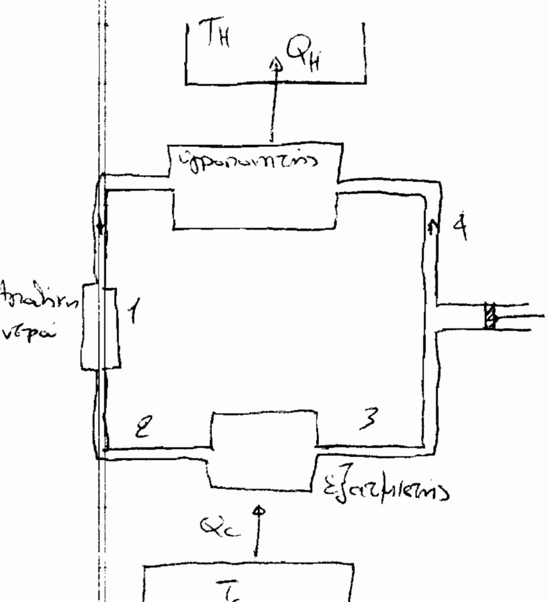
40°C έξω
25°C σπίτι $\xRightarrow{\text{Θέλω}}$ 20°C να έχει το σπίτι

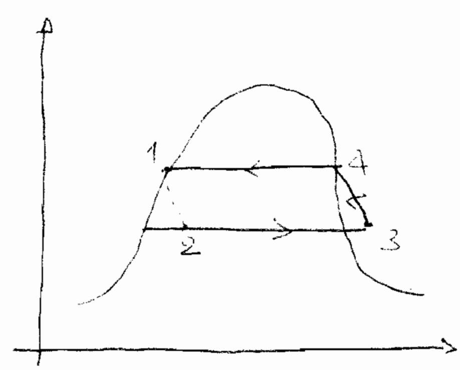






Μηχανή ψύξης





(ξέρω αρχική, τελική κατάσταση)

1→2 : Μη αντιστρεπτή μεταβολή

$$\eta_\psi = \frac{Q_C}{W} = \frac{Q_C}{Q_H - Q_C} > 1$$ (σαν κλιματιστικό ΨΥΞΗ)

$$\eta_\theta = \frac{Q_H}{W} = \frac{Q_C + W}{W} = 1 + \eta_\psi$$ (για ΘΕΡΜΑΝΣΗ)

Μας βολεύει η αντλία θερμότητας.