

Γ.ΚΟΤΤΣΟΥΜΠΑΣ
Τομέας Φυσικής, ΣΕΜΦΕ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ:
ΟΔΗΓΟΣ ΜΕΛΕΤΗΣ ΚΑΙ ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ

Αθήνα 2010

Περιεχόμενα

1	Εισαγωγή	7
1.1	Ορισμοί	7
1.2	Μηδενικό Θερμοδυναμικό Αξίωμα–Θερμοκρασία	9
1.3	Θερμομετρικές κλίμακες	11
1.4	Λυμένες ασκήσεις	12
2	Απαραίτητα μαθηματικά εργαλεία	15
2.1	Θεωρήματα μερικής παραγωγίσης	15
2.2	Τέλεια διαφορικά	18
2.3	Λυμένες ασκήσεις	21
3	Καταστατικές εξισώσεις	23
3.1	Εισαγωγή	23
3.2	Καταστατικές εξισώσεις αερίων	24
3.3	Διαγράμματα φάσης	26
3.4	Εκτόνωση και συμπίεστικότητα	29
3.5	Λυμένες ασκήσεις	30
4	Πρώτο Θερμοδυναμικό Αξίωμα	33
4.1	Έργο	33
4.2	Εσωτερική ενέργεια	35
4.3	Θερμότητα	35
4.4	Παραδείγματα υπολογισμού έργου	37

4.5	Λυμένες ασκήσεις	38
5	Εφαρμογές του Πρώτου Θερμοδυναμικού Αξιώματος	41
5.1	Θερμοχωρητικότητα	41
5.2	Ενθαλπία και λανθάνουσες θερμότητες	43
5.3	Ιδιότητες της ενθαλπίας	45
5.4	Το πείραμα ελεύθερης εκτόνωσης των Gay-Lussac-Joule	46
5.5	Το πείραμα των Joule-Thomson	49
5.6	Θερμικές μηχανές και ο κύκλος του Carnot	51
5.7	Λυμένες ασκήσεις	55
6	Δεύτερο Θερμοδυναμικό Αξίωμα	63
6.1	Εισαγωγή	63
6.2	Η μαθηματική έννοια της εντροπίας	64
6.3	Διατυπώσεις του Δεύτερου Θερμοδυναμικού Αξιώματος .	64
6.4	Θεώρημα του Carnot	66
6.5	Ανισότητα του Clausius και Δεύτερο Θερμοδυναμικό Α- ξίωμα	67
6.6	Διαθέσιμη ενέργεια	70
6.7	Απόλυτη θερμοκρασία	71
6.8	Συνδυασμένα θερμοδυναμικά αξιώματα	73
6.9	Λυμένες ασκήσεις	74
7	Εφαρμογές του Δεύτερου Θερμοδυναμικού Αξιώματος	79
7.1	Αλλαγές εντροπίας σε αντιστρεπτές διαδικασίες	79
7.2	Αλλαγές εντροπίας για ιδανικά αέρια	80
7.3	Οι εξισώσεις Tds	80
7.4	Αλλαγές εντροπίας σε μη αντιστρεπτές διαδικασίες	84
7.5	Αλλαγές εντροπίας για στερεά ή υγρά	86
7.6	Λυμένες ασκήσεις	87

8	Θερμοδυναμικά δυναμικά	95
8.1	Εισαγωγή	95
8.2	Ο μετασχηματισμός Legendre	96
8.3	Ορισμοί των θερμοδυναμικών δυναμικών	99
8.4	Οι σχέσεις του Maxwell	100
8.5	Η ελεύθερη ενέργεια του Helmholtz	101
8.6	Η συνάρτηση του Gibbs	102
8.7	Αλλαγές φάσης - Εξίσωση Clausius-Clapeyron	103
8.8	Μια εφαρμογή των σχέσεων του Maxwell	105
8.9	Συνθήκες ευσταθούς ισορροπίας	106
8.10	Λυμένες ασκήσεις	108
9	Ανοιχτά συστήματα και χημικό δυναμικό	113
9.1	Το χημικό δυναμικό - Εξίσωση Gibbs-Duhem	113
9.2	Ισορροπία φάσεων	116
9.3	Ο κανόνας φάσεων του Gibbs	118
9.4	Χημικές αντιδράσεις	120
9.5	Διαδικασίες ανάμειξης - Παράδοξο του Gibbs	121
10	Το Τρίτο Θερμοδυναμικό Αξίωμα	125
10.1	Διατυπώσεις του Τρίτου Θερμοδυναμικού Αξιώματος	125
10.2	Ισοδυναμία δύο διατυπώσεων του Τρίτου Αξιώματος	127
10.3	Συνέπειες του Τρίτου Θερμοδυναμικού Αξιώματος	129
	10.3.1 Συντελεστής διαστολής	129
	10.3.2 Κλίση των γραμμών αλλαγής φάσης	129
	10.3.3 Θερμοχωρητικότητα	129

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

1.1 Ορισμοί

Η Θερμοδυναμική είναι η μελέτη των καταστάσεων ισορροπίας φυσικών συστημάτων, όπου η θερμοκρασία είναι βασική μεταβλητή. Η θερμοκρασία θα οριστεί αργότερα. Κεντρική έννοια είναι το *σύστημα*, που είναι κάποιο μέρος του φυσικού κόσμου. Το σύστημα μπορεί να ανταλλάσσει μάζα ή ενέργεια με άλλα συστήματα, που ονομάζονται *περιβάλλον*. Το σύστημα μαζί με το περιβάλλον αποτελούν το *σύμπαν*, σε ό,τι αφορά τη θερμοδυναμική.

Ένα σύστημα ονομάζεται *ανοιχτό*, αν μπορεί να ανταλλάσσει μάζα και ενέργεια με το περιβάλλον του. Ονομάζεται *κλειστό*, αν μπορεί να ανταλλάσσει μόνο ενέργεια. Τέλος, ονομάζεται *απομονωμένο*, αν δεν μπορεί να ανταλλάσσει τίποτε από τα δύο.

Οι ποσότητες που περιγράφουν μακροσκοπικά το σύστημα λέγονται (θερμοδυναμικές) *ιδιότητες* του συστήματος ή *θερμοδυναμικές μεταβλητές*. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι *καταστατικές μεταβλητές*, των οποίων το διαφορικό είναι τέλειο και περιγράφουν καταστάσεις ισορροπίας. *Καταστατική εξίσωση* λέγεται μια σχέση που συνδέει τις καταστατικές μεταβλητές σε κατάσταση ισορροπίας (π.χ. η καταστατική εξίσωση των αερίων). *Κατάσταση ισορροπίας* είναι εκείνη κατά την οποία οι ιδιότητες του συστήματος είναι ομογενείς σ' όλη την έκταση του

συστήματος και δεν αλλάζουν με το χρόνο.

Οι μεταβλητές διακρίνονται σε *εκτατικές* (ανάλογες προς τη μάζα, π.χ. ο όγκος) και *εντατικές* (ανεξάρτητες της μάζας, π.χ. η πίεση). Μια εκτατική μεταβλητή μπορεί να μετατραπεί σε εντατική, διαιρώντας με την ποσότητα ύλης που εμπλέκεται. Π.χ. ο όγκος μπορεί να διαιρεθεί με τη μάζα και να προκύψει ο λεγόμενος ειδικός όγκος.

Μία μονάδα μάζας που χρησιμοποιείται πολύ συχνά στη θερμοδυναμική είναι το χιλιογραμμομόριο (*kilomole*, *kmole*). Είναι η μάζα σε κιλά που είναι ίση με το μοριακό βάρος. Π.χ. ένα *kilomole* οξυγόνου ισούται με $32kg$. Υπό κανονικές συνθήκες (θερμοκρασία $0^\circ C$ και πίεση μιας ατμόσφαιρας) ένα *kilomole* αερίου έχει όγκο $22.4m^3$ και περιέχει $N_A = 6.02 \times 10^{26}$ μόρια. Το N_A λέγεται αριθμός του Avogadro. Συμπεραίνουμε ότι θα υπάρχουν $N_L = 2.69 \times 10^{25} \frac{\mu\text{όρια}}{m^3}$. Το N_L λέγεται αριθμός του Loschmidt. Δηλαδή ένα *kilomole* περιέχει πάντα τον ίδιο δεδομένο αριθμό μορίων. Μπορούμε να βρούμε εύκολα ότι ένας κύβος αερίου με πλευρά $1mm^3$ περιέχει περί τα 10^{16} μόρια, συνεπώς η θερμοδυναμική, που είναι μια θεωρία συνεχής και πρέπει να αναφέρεται σε μεγάλο αριθμό μορίων, είναι αξιόπιστη σε τέτοιες κλίμακες. Αν τώρα ο κύβος μας έχει πλευρά $1nm = 10^{-9}m$, πιθανόν να μην περιέχει ούτε ένα μόριο, άρα σε τέτοιες κλίμακες τα θερμοδυναμικά μεγέθη δεν έχουν νόημα.

Στη μεγάλη πλειοψηφία των περιπτώσεων που θα εξετάσουμε θα εμπλέκονται αρκετές καταστατικές μεταβλητές, συνήθως όμως για την πλήρη περιγραφή του συστήματος που εξετάζουμε δύο είναι αρκετές. Επί παραδείγματι, ίσως είναι χρήσιμες για την περιγραφή ενός αερίου οι μεταβλητές της πίεσης, του όγκου και της θερμοκρασίας, αλλά υπάρχει επί πλέον μία καταστατική εξίσωση της μορφής $f(P, V, T) = 0$, που μειώνει τον αριθμό των απαραίτητων μεταβλητών σε δύο.

Τα τοιχώματα που χωρίζουν το σύστημα από το περιβάλλον του μπορεί να είναι *αδιαβατικά*, όταν δεν επιτρέπουν την ανταλλαγή ενέργειας

με το περιβάλλον, ή διαθερμικά, αν την επιτρέπουν. Οι διαδικασίες που συμβαίνουν πρέπει κατ' αρχήν να διακριθούν σε αντιστρεπτές (αν η πορεία τους μπορεί να αντιστραφεί με αλλαγή κάποιας μεταβλητής) και μη αντιστρεπτές. Αυτή είναι η σημαντικότερη διάκριση σ' ό,τι αφορά τις θερμοδυναμικές διαδικασίες. Πρέπει να πούμε ότι στην πραγματικότητα δεν υπάρχουν αυστηρά αντιστρεπτές διαδικασίες: η όλη έννοια είναι μια εξιδανίκευση. Είναι όμως εξ ίσου σημαντική για τη θερμοδυναμική, όσο και η εξιδανίκευση της κίνησης χωρίς τριβή στην κλασική μηχανική. Όπως και εκεί, έτσι και στη θερμοδυναμική, οι μη αντιστρεπτές διαδικασίες συνεπάγονται απώλειες. Όλες οι αντιστρεπτές διαδικασίες είναι ψευδοστατικές, δηλαδή συμβαίνουν πολύ αργά, έτσι ώστε από το κάθε στάδιο μέχρι το επόμενο να προλαβαίνει να αποκαθίσταται η θερμοδυναμική ισορροπία. Πάντως δεν είναι αντιστρεπτές όλες οι ψευδοστατικές διαδικασίες. Διάφορα είδη διαδικασιών είναι οι κυκλικές (αυτές που η τελική κατάσταση ταυτίζεται με την αρχική), οι ισόχωρες (αν δεν αλλάζει ο όγκος), οι ισοβαρείς (αν δεν αλλάζει η πίεση) και οι ισόθερμες (αν δεν αλλάζει η θερμοκρασία).

1.2 Μηδενικό Θερμοδυναμικό Αξίωμα–Θερμοκρασία

Το Μηδενικό Θερμοδυναμικό Αξίωμα στηρίζεται σε εμπειρικά δεδομένα και η διατύπωσή του είναι η εξής:

Αν δύο συστήματα βρίσκονται σε θερμοδυναμική ισορροπία με κάποιο τρίτο σύστημα, θα βρίσκονται σε θερμοδυναμική ισορροπία και μεταξύ τους.

Αυτό το γεγονός μας επιτρέπει να ορίσουμε τη θερμοκρασία. Ας θεωρήσουμε τρία συστήματα, τα 1, 2 και 3. Το σύστημα 3 θα παίξει το ρόλο του θερμομέτρου, δηλαδή του τρίτου συστήματος που αναφέρεται στη διατύπωση του μηδενικού αξιώματος. Έστω ότι τα συστήματα είναι αέρια, που περιγράφονται με τις μεταβλητές P_k και V_k . Το γεγονός ότι

τα συστήματα 1 και 3 βρίσκονται σε ισορροπία μπορεί να εκφραστεί με τη σχέση

$$F_1(P_1, V_1, P_3, V_3) = 0 \Rightarrow P_3 = f_1(P_1, V_1, V_3) \quad (1.1)$$

Η αντίστοιχη σχέση για το ζευγάρι 2 και 3 είναι:

$$F_2(P_2, V_2, P_3, V_3) = 0 \Rightarrow P_3 = f_2(P_2, V_2, V_3) \quad (1.2)$$

Εξισώνοντας τις δύο εκφράσεις για το P_3 καταλήγουμε στην

$$f_1(P_1, V_1, V_3) = f_2(P_2, V_2, V_3) \Rightarrow P_1 = g(P_2, V_1, V_2, V_3). \quad (1.3)$$

Εξ άλλου, το Μηδενικό Θερμοδυναμικό Αξίωμα συνεπάγεται ότι τα συστήματα 1 και 2 θα βρίσκονται επίσης σε ισορροπία, οπότε:

$$F_3(P_1, V_1, P_2, V_2) = 0 \Rightarrow P_1 = f_3(P_2, V_1, V_2). \quad (1.4)$$

Διαπιστώνουμε ότι στην εξίσωση (1.3) υπάρχει εξάρτηση από το V_3 , που λείπει από την (1.4). Αυτό σημαίνει ότι οι συναρτήσεις f_1 και f_2 περιέχουν το V_3 σε μια μορφή που να απλοποιείται, όπως, π.χ.:

$$f_1 = t_1(P_1, V_1)n(V_3) + q(V_3), \quad f_2 = t_2(P_2, V_2)n(V_3) + q(V_3). \quad (1.5)$$

Αντικαθιστώντας και απλοποιώντας στην (1.3) καταλήγουμε στην:

$$t_1(P_1, V_1) = t_2(P_2, V_2) \quad (1.6)$$

που προφανώς γενικεύεται στην:

$$t_1(P_1, V_1) = t_2(P_2, V_2) = t_3(P_3, V_3) = \dots \quad (1.7)$$

Μπορούμε να ορίσουμε την έκφραση

$$\Theta = t(P, V) \quad (1.8)$$

ως την εμπειρική θερμοκρασία του συστήματος και η (1.8) δεν είναι παρά η καταστατική του εξίσωση. Καταλήγουμε, επομένως, στη διαπίστωση ότι η θερμοκρασία είναι μια ιδιότητα που καθορίζει αν το σύστημα που εξετάζουμε βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία με κάποιο άλλο σύστημα.

1.3 Θερμομετρικές κλίμακες

Το πρώτο βήμα για να ορίσει κανείς μια κλίμακα θερμοκρασίας είναι να επιλέξει μια ιδιότητα X του θερμομέτρου που να συνδέεται γραμμικά με τη θερμοκρασία Θ για το μεγαλύτερο δυνατό εύρος θερμοκρασιών. Τότε θα ισχύει: $X = a\Theta + b$, όπου τα a και b είναι σταθερές που πρέπει κάπως να καθοριστούν. Για παράδειγμα, μπορούμε να επιλέξουμε την πίεση P ενός αερίου στη θέση της ιδιότητας X . Ξεκινάμε από την πειραματική παρατήρηση ότι $P = 0$ για $\Theta = -273.15^\circ\text{C}$, οπότε η $P = a\Theta + b$ δίνει: $b = 273.15a$, και $P = a[\Theta(^{\circ}\text{C}) + 273.15]$. Αν επιλέξουμε την απόλυτη κλίμακα, ώστε μεταξύ του σημείου πήξης και του σημείου βρασμού του νερού να είναι 100K (δηλαδή να έχει την ίδια κλίση a), θα ισχύει: $P = aT(\text{K})$ και $T(\text{K}) - \Theta(^{\circ}\text{C}) = 273.15$. Απομένει ένα στοιχείο για να προσδιοριστεί το a και αυτό το στοιχείο ορίστηκε ως το τριπλό σημείο T_{Σ} του νερού, που βρίσκεται σε θερμοκρασία 0.01°C . Προκύπτουν οι σχέσεις: $T_{T\Sigma} = \Theta_{T\Sigma} + 273.15 = 273.16\text{K}$, και

$$\frac{T(\text{K})}{T_{T\Sigma}} = \frac{P}{P_{T\Sigma}} \Rightarrow T(\text{K}) = 273.16 \frac{P}{P_{T\Sigma}} \quad (1.9)$$

Θέλει προσοχή το γεγονός ότι οι πιέσεις αναφέρονται στο αέριο που βρίσκεται μέσα στο θερμόμετρο, οι οποίες, με τη σειρά τους, εξαρτώνται εν γένει από την ποσότητα αερίου στο θερμόμετρο και από το είδος του αερίου. Αν θελήσουμε να βρούμε τη θερμοκρασία π.χ. βρασμού του νερού, πρέπει πρώτα να θέσουμε το θερμόμετρο σε ισορροπία με νερό στο τριπλό σημείο του, να καταγράψουμε την πίεση και να επαναλάβουμε τη μέτρηση θέτοντας το θερμόμετρο σε ισορροπία με νερό στο σημείο βρασμού. Η εξίσωση (1.9) θα μας δώσει τη θερμοκρασία βρασμού σύμφωνα με αυτή τη διαδικασία. Μπορούμε, στη συνέχεια, να επαναλάβουμε τη διαδικασία με μικρότερη ποσότητα αερίου. Γενικά, το αποτέλεσμα για τη θερμοκρασία βρασμού θα είναι (ελαφρά) διαφορετικό. Επίσης το αποτέλεσμα θα διαφέρει ελαφρά, αν χρησιμοποιήσουμε άλλο είδος αερίου.

Όμως, αν αφαιρούμε συνεχώς αέριο, ώστε οι πιέσεις να γίνονται όλο και μικρότερες, οι τιμές για τη θερμοκρασία βρασμού (ή οποιαδήποτε άλλη καλά καθορισμένη θερμοκρασία) θα συγκλίνουν σε μια κοινή τιμή. Καταλήγουμε, επομένως, στο ότι η σωστή διαδικασία για τη θερμομέτρηση με βάση την πίεση αερίου περιγράφεται από τη σχέση:

$$T(K) = 273.16 \lim_{P_{T\Sigma} \rightarrow 0} \frac{P}{P_{T\Sigma}}. \quad (1.10)$$

Σημειώνουμε, τέλος τις σχέσεις που συνδέουν την κλίμακα Κελσίου με την κλίμακα Φαρενάϊτ:

$$\Theta(^{\circ}F) = \frac{9}{5}\Theta(^{\circ}C) + 32 \quad (1.11)$$

και την κλίμακα Φαρενάϊτ με την κλίμακα Rankine:

$$\Theta(R) = \Theta(^{\circ}F) + 459.67. \quad (1.12)$$

Σημειώνουμε ότι στην κλίμακα Φαρενάϊτ η θερμοκρασία πήξης του νερού είναι $32^{\circ}F$, ενώ η θερμοκρασία βρασμού του είναι $212^{\circ}F$.

1.4 Λυμένες ασκήσεις

Άσκηση 1.1: Θεωρούμε τρία αέρια με συντεταγμένες (P_1, V_1) , (P_2, V_2) , και (P_3, V_3) . Όταν το 1 βρίσκεται σε θερμική ισορροπία με το 3, ισχύει η σχέση $P_1v_1 - bP_1 - P_3v_3 = 0$, ενώ όταν το 2 βρίσκεται σε θερμική ισορροπία με το 3, ισχύει η σχέση $P_2v_2^2 - P_3v_2v_3 + cP_3v_3 = 0$. Τα b , c είναι γνωστές σταθερές. Να προσδιοριστεί η συνθήκη θερμικής ισορροπίας μεταξύ των 1 και 2 και οι τρεις συναρτήσεις που θα εξισώνονται κατά τη θερμική ισορροπία (και θα ονομάζουμε την κοινή τους τιμή εμπειρική θερμοκρασία).

Υπόδειξη 1.1: Οι δύο ισότητες της εκφώνησης συνεπάγονται: $P_3 = \frac{P_1(v_1 - b)}{v_3}$, $P_3 = \frac{P_2v_2^2}{v_3(v_2 - c)}$. Εξισώνοντας τα δεύτερα μέλη: $P_1(v_1 - b) = \frac{P_2v_2^2}{v_2 - c}$. Αυτή είναι η συνθήκη θερμικής ισορροπίας μεταξύ των 1 και 2.

Συνδυάζοντας με τη συνθήκη για τα 1 και 3 βρίσκουμε: $P_1(v_1 - b) = \frac{P_2 v_2^2}{v_2 - c} = P_3 v_3$. Αυτές είναι οι τρεις συναρτήσεις που η κοινή τιμή τους θα ονομαστεί εμπειρική θερμοκρασία.

Άσκηση 1.2: Ένα θερμόμετρο υδραργύρου έχει ρυθμιστεί ώστε να δείχνει τη σωστή θερμοκρασία στους 0°C και στους 100°C . Συναρτήσει της θερμοκρασίας ο όγκος του υδραργύρου δίνεται από τη σχέση: $V = V_0 \left(1 + a_1 \theta + a_2 \frac{\theta^2}{2} + a_3 \frac{\theta^3}{3} \right)$, όπου θ είναι η πραγματική θερμοκρασία σε βαθμούς Κελσίου και V_0 είναι ο όγκος στους 0°C . Να βρεθεί η ένδειξη του θερμομέτρου, όταν η πραγματική θερμοκρασία είναι 50°C (1) Αν $a_1 = 1.817 \times 10^{-4} (\text{ }^\circ\text{C})^{-1}$, $a_2 = 5.9 \times 10^{-9} (\text{ }^\circ\text{C})^{-2}$, $a_3 = 3.45 \times 10^{-10} (\text{ }^\circ\text{C})^{-3}$. (2) Αν $a_1 = 1.817 \times 10^{-4} (\text{ }^\circ\text{C})^{-1}$, $a_2 = 0 (\text{ }^\circ\text{C})^{-2}$, $a_3 = 0 (\text{ }^\circ\text{C})^{-3}$.

Υπόδειξη 1.2: Η ένδειξη του θερμομέτρου δίνεται από τη σχέση: $\theta = 100 \frac{V_\theta - V_0}{V_{100} - V_0}$, αφού ο όγκος είναι η θερμομετρική ιδιότητα. Άρα πρέπει να υπολογιστούν οι όγκοι V_{50} και V_{100} . (1) Από την εξάρτηση που έχει δοθεί: $V_{50} - V_0 = 0.009107V_0$, $V_{100} - V_0 = 0.018315V_0$, οπότε η ένδειξη θα είναι $100 \frac{0.009107V_0}{0.018315V_0} \text{ }^\circ\text{C} \approx 49.7 \text{ }^\circ\text{C}$. (2) Από την εξάρτηση που έχει δοθεί: $V_{50} - V_0 = 0.009085V_0$, $V_{100} - V_0 = 0.01817V_0$, οπότε η ένδειξη θα είναι $100 \frac{0.009085V_0}{0.01817V_0} \text{ }^\circ\text{C} = 50 \text{ }^\circ\text{C}$. Παρατηρούμε ότι στην πρώτη περίπτωση το θερμόμετρο δεν είναι ακριβές, ενώ στη δεύτερη περίπτωση, που η μεταβολή του όγκου με τη θερμοκρασία είναι γραμμική, αναπαράγει ακριβώς την πραγματική θερμοκρασία.

Κεφάλαιο 2

Απαραίτητα μαθηματικά εργαλεία

2.1 Θεωρήματα μερικής παραγώγισης

Θεωρούμε μια συνάρτηση $f(x, y)$ όπου οι μεταβλητές x και y είναι με τη σειρά τους συναρτήσεις μιας τρίτης μεταβλητής u . Τότε το διαφορικό γράφεται:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy,$$

οπότε:

$$\frac{\partial f}{\partial u} = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \frac{\partial x}{\partial u} + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \frac{\partial y}{\partial u}. \quad (2.1)$$

Στη σπουδαία ειδική περίπτωση όπου $x = u$, $y = g(u)$, η εξίσωση γράφεται:

$$\frac{\partial f}{\partial u} = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \frac{dy}{du}. \quad (2.2)$$

Έστω τώρα ότι μία συνάρτηση f εξαρτάται από τρεις μεταβλητές x , y και z , εκ των οποίων μόνο οι δύο είναι ανεξάρτητες. Αν θεωρήσουμε ως ανεξάρτητες τις x και y , το διαφορικό θα γραφτεί:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy,$$

με την κατανόηση ότι τα x , y ενδέχεται να εξαρτώνται και από το z . Υποθέτοντας τώρα ότι η μεταβολή που θεωρούμε γίνεται κρατώντας το

z σταθερό, αυτή η έκφραση δίνει:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z. \quad (2.3)$$

Αυτή είναι μια εξαιρετικά χρήσιμη σχέση, οπότε κρίνουμε ότι πρέπει να δώσουμε ένα παράδειγμα εφαρμογής της από τη θερμοδυναμική, για να γίνει σαφής η σημασία της. Ταυτοποιούμε τη συνάρτηση f με την εσωτερική ενέργεια U (θα οριστεί αργότερα). Ως προς τις μεταβλητές, ταυτίζουμε την x με την T , την y με την P και την z με τον όγκο V . Η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας με τη θερμοκρασία και την πίεση εκφράζεται από το διαφορικό

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP,$$

όπου έχουμε υπόψη ότι η εσωτερική ενέργεια, η θερμοκρασία και η πίεση ενδεχομένως εξαρτώνται και από τον όγκο. Άρα, για σταθερό όγκο, προκύπτει η σχέση:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \quad (2.4)$$

Βλέπουμε ότι μέσω αυτής της σχέσης εκφράζεται η παράγωγος της εσωτερικής ενέργειας ως προς τη θερμοκρασία υπό σταθερό όγκο (που, όπως ίσως ξέρει ο αναγνώστης, σχετίζεται με τη θερμοχωρητικότητα ή την ειδική θερμότητα c_v) με την παράγωγο του ίδιου μεγέθους υπό σταθερή πίεση. Τέτοιου είδους σχέσεις βοηθούν να βρεθούν συσχετισμοί π.χ. του c_P με το c_v .

Ας θεωρήσουμε τώρα ότι τα x , y , z συνδέονται και πάλι με μια σχέση $g(x, y, z) = 0$. Μπορούμε να γράψουμε δύο διαφορικά ως εξής:

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz, \quad (2.5)$$

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz. \quad (2.6)$$

Αντικαθιστώντας στο δεύτερο μέλος της (2.5) το dy με το ίσο του από την (2.6) βρίσκουμε:

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left[\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \right] dz. \quad (2.7)$$

Λόγω του ότι τα διαφορικά dx και dz είναι ανεξάρτητα, προκύπτουν οι σχέσεις:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 1 \Rightarrow \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \right]^{-1}, \quad (2.8)$$

και

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = 0 \Rightarrow \\ & \Rightarrow \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left[\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \right] = 0 \Rightarrow \\ & \Rightarrow 1 + \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = 0 \Rightarrow \\ & \Rightarrow \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Οι σχέσεις (2.8) και (2.9) είναι από εκείνες που πρέπει κανείς να απομνημονεύσει. Η (2.8) επιτρέπει να αντιστρέφει κανείς μερικές παραγώγους, ενώ η (2.9) εμφανίζεται επίσης πολύ συχνά και βοηθάει πολύ στην απλοποίηση των εκφράσεων. Εφαρμογή και των δύο είναι η εξής απλοποίηση:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_U \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial U}\right)_T} = -\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T.$$

Μπορεί κανείς να δει ότι η (2.8) μπορεί να γενικευτεί σε περισσότερες μεταβλητές, επί παραδείγματι:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial v}\right)_z \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_z = 1. \quad (2.10)$$

Πρέπει να προσέξει κανείς τη διαφορά μεταξύ των παρόμοιων κατά 'άλλα εξισώσεων (2.9) και (2.10).

2.2 Τέλεια διαφορικά

Ας θεωρήσουμε μιά συνάρτηση δύο μεταβλητών, την $f(x, y)$. Το διαφορικό της δίνεται από τη σχέση:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy. \quad (2.11)$$

Ας θεωρήσουμε τώρα μια γενίκευση του προηγούμενου: ένα διαφορικό πάλι των δύο μεταβλητών x και y , που εκφράζεται με βάση κάποιες συναρτήσεις $M(x, y)$ και $N(x, y)$: $M(x, y)dx + N(x, y)dy$. Τίθεται το ερώτημα αν υπάρχει συνάρτηση, έστω η $g(x, y)$, τέτοια που το διαφορικό της να είναι ίσο με την πιο πάνω παράσταση, δηλαδή η σχέση

$$dg = M(x, y)dx + N(x, y)dy \quad (2.12)$$

να εκφράζει πράγματι το διαφορικό

$$dg = \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x dy. \quad (2.13)$$

Σ' αυτήν την περίπτωση, αφού τα διαφορικά dx και dy είναι ανεξάρτητα, ισχύει υποχρεωτικά ότι:

$$M(x, y) = \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_y, \quad N(x, y) = \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x.$$

Παραγωγίζοντας κατάλληλα βρίσκουμε ότι πρέπει να ισχύει η σχέση:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y, \quad (2.14)$$

αφού και τα δύο είναι ίσα με $\frac{\partial^2 g}{\partial x \partial y}$. Αποδεικνύεται ότι αυτή η συνθήκη είναι η ικανή και αναγκαία συνθήκη ύπαρξης μιας τέτοιας συνάρτησης και λέγεται **συνθήκη του Euler**. Αν η συνθήκη του Euler ικανοποιείται, το διαφορικό ονομάζεται τέλειο διαφορικό.

Τα τέλεια διαφορικά έχουν πολύ ενδιαφέρουσες ιδιότητες. Μια σημαντική ιδιότητα είναι ότι η μεταβολή μιας ποσότητας που το διαφορικό της είναι τέλειο ισούται απλά με τη διαφορά της τιμής της ποσότητας

στο τέλος μείον την τιμή της στην αρχή. Ειδικότερα, δεν εξαρτάται από τη συγκεκριμένη διαδρομή στο επίπεδο xy . Για παράδειγμα το διαφορικό $dU = TdS - PdV$ είναι τέλειο και παράγεται διαφορίζοντας τη συνάρτηση U , που είναι η εσωτερική ενέργεια. Σε μια μεταβολή, λοιπόν, από την κατάσταση (S_1, V_1) στην (S_2, V_2) , η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας U ισούται με $U_2 - U_1$, χωρίς καμμιά αναφορά στην ακριβή ιστορία της μεταβολής. Απ' αυτήν την άποψη είναι κάτι ανάλογο με μία συντηρητική δύναμη: το έργο που καταναλώνεται κατά τη μετάβαση από το σημείο (x, y, z) στο $(x + dx, y + dy, z + dz)$, αν η δύναμη που δρα είναι η $(F_x(x, y, z), F_y(x, y, z), F_z(x, y, z))$ θα ισούται με:

$$\delta W = F_x dx + F_y dy + F_z dz.$$

Αν η δύναμη είναι συντηρητική, θα υπάρχει μια συνάρτηση $U(x, y, z)$, που τη λέμε δυναμική ενέργεια, για την οποία ισχύει:

$$F_x = \left(\frac{\partial(-U)}{\partial x} \right)_{y,z}, F_y = \left(\frac{\partial(-U)}{\partial y} \right)_{x,z}, F_z = \left(\frac{\partial(-U)}{\partial z} \right)_{x,y},$$

το οποίο συνεπάγεται ότι

$$\delta W = \left(\frac{\partial(-U)}{\partial x} \right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial(-U)}{\partial y} \right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial(-U)}{\partial z} \right)_{x,y} dz = d(-U).$$

Βλέπουμε, λοιπόν, ότι σ' αυτήν την περίπτωση το έργο είναι τέλειο διαφορικό, που προκύπτει διαφορίζοντας τη δυναμική ενέργεια (ακριβέστερα, το αντίθετό της). Άρα, αν θέλει κανείς να υπολογίσει το έργο σε μια πεπερασμένη διαδρομή, δεν έχει παρά να αφαιρέσει τις τιμές της δυναμικής ενέργειας στα άκρα της διαδρομής και δε χρειάζεται να σκεφτεί τις λεπτομέρειες της τροχιάς του σωματιδίου.

Όμως, δεν είναι όλα τα διαφορικά τέλεια. Από την κλασική μηχανική είναι γνωστό ότι, για να είναι συντηρητική μια δύναμη \vec{F} , πρέπει να ισχύει η σχέση $\vec{\nabla} \times \vec{F} = \vec{0}$, που γράφεται αναλυτικά:

$$\left(\frac{\partial F_x}{\partial y} \right)_{x,z} = \left(\frac{\partial F_y}{\partial x} \right)_{y,z}, \left(\frac{\partial F_x}{\partial z} \right)_{x,y} = \left(\frac{\partial F_z}{\partial x} \right)_{y,z}, \left(\frac{\partial F_y}{\partial z} \right)_{x,y} = \left(\frac{\partial F_z}{\partial y} \right)_{x,z}.$$

Παρατηρούμε ότι αυτή είναι αντίστοιχη με τη συνθήκη Euler που εξηγήσαμε προηγουμένως, δηλαδή τη σχέση (2.14). Σημειώνουμε ότι ο μόνος λόγος που έχουμε τρεις τέτοιες συνθήκες αντί για μία είναι ότι ξεκινήσαμε με τρεις ανεξάρτητες μεταβλητές, αντί για δύο που είχαμε στη (2.14).

Υπάρχουν περιπτώσεις που ένα διαφορικό $M(x, y)dx + N(x, y)dy$ δεν είναι τέλειο, αλλά είναι δυνατόν να βρεθεί μία συνάρτηση $\lambda(x, y)$, τέτοια ώστε το τροποποιημένο διαφορικό $\lambda(x, y)M(x, y)dx + \lambda(x, y)N(x, y)dy$ να είναι τέλειο. Η συνάρτηση $\lambda(x, y)$ λέγεται ολοκληρωτικός παράγοντας. Το κλασικό παράδειγμα εδώ είναι η θερμότητα δQ που θα δούμε αργότερα, αλλά ο αναγνώστης κάπου θα την έχει συναντήσει. Η ίδια η μεταβολή $\delta Q = dU + PdV$ της θερμότητας δεν είναι τέλειο διαφορικό, συνεπώς εξαρτάται από την ακριβή περιγραφή της μεταβολής, και δίνουν διαφορετικά αποτελέσματα, ανάλογα με το αν είναι ισόχωρη, ισοβαρής κλπ. Όμως η παράσταση $\frac{1}{T}\delta Q$, όπου T η απόλυτη θερμοκρασία, είναι τέλειο διαφορικό, συνεπώς η μεταβολή της ποσότητας $dS = \frac{\delta Q}{T}$ εξαρτάται μόνο από την αρχική και την τελική τιμή της συνάρτησης S (που, για πληρότητα, αναφέρουμε ότι λέγεται εντροπία). Δηλαδή το αντίστροφο $\frac{1}{T}$ της απόλυτης θερμοκρασίας είναι ένας ολοκληρωτικός παράγοντας για τη θερμότητα. Όπως είδαμε, όσο περισσότερες ανεξάρτητες μεταβλητές υπεισέρχονται στο πρόβλημα, τόσο περισσότερες συνθήκες Euler πρέπει να ικανοποιούνται, αν θέλουμε το διαφορικό να είναι τέλειο, ή να γίνει τέλειο μέσω ενός ολοκληρωτικού παράγοντα. Είναι εύκολο, λοιπόν, να πειστεί κανείς ότι, όσο μεγαλώνει ο αριθμός των ανεξάρτητων μεταβλητών, τόσο πιο δύσκολο είναι να βρεθεί ολοκληρωτικός παράγοντας. Στην περίπτωση των δύο ανεξάρτητων μεταβλητών η εύρεση ολοκληρωτικού παράγοντα είναι πάντα δυνατή, πράγμα που δεν ισχύει για περισσότερες ανεξάρτητες μεταβλητές.

2.3 Λυμένες ασκήσεις

Άσκηση 2.1: (1) Να ελέγξετε αν το διαφορικό διαφορικό

$$\delta g = M(x, y)dx + N(x, y)dy = 5x^4 \sin y dx + x^5 \cos y dy$$

είναι τέλειο. Αν είναι, να προσδιορίσετε τη συνάρτηση g . (2) Τα ίδια για το διαφορικό: $dg = \frac{-ydx+xdy}{x^2}$.

Υπόδειξη 2.1: (1) Είναι εύκολο να ελέγξουμε ότι $\frac{\partial M}{\partial y} = x^5 \sin y$ και $\frac{\partial N}{\partial x} = x^5 \sin y$, οπότε το διαφορικό είναι τέλειο. Από την $\frac{\partial g}{\partial x} = M = 5x^4 \sin y$ προκύπτει ότι $g = x^5 \sin y + F_1(y)$, ενώ από την $\frac{\partial g}{\partial y} = N = x^5 \cos y$ προκύπτει ότι $g = x^5 \sin y + F_2(x)$. Βρίσκουμε ότι οι συναρτήσεις $F_1(y)$ και $F_2(x)$ πρέπει να είναι σταθερές προκειμένου να ικανοποιούνται όλες οι συνθήκες και τις θέτουμε ίσες με το μηδέν. Άρα $g = x^5 \sin y$.

(2) Είναι εύκολο να ελέγξουμε ότι $\frac{\partial M}{\partial y} = -\frac{1}{x^2}$, και $\frac{\partial N}{\partial x} = -\frac{1}{x^2}$, οπότε το διαφορικό είναι τέλειο. Από την $\frac{\partial g}{\partial x} = M = -\frac{y}{x^2}$ προκύπτει ότι $g = \frac{y}{x} + F_1(y)$, ενώ από την $\frac{\partial g}{\partial y} = N = \frac{1}{x}$ προκύπτει ότι $g = \frac{y}{x} + F_2(x)$. Βρίσκουμε πάλι ότι οι συναρτήσεις $F_1(y)$ και $F_2(x)$ πρέπει να είναι σταθερές προκειμένου να ικανοποιούνται όλες οι συνθήκες και τις θέτουμε ίσες με το μηδέν. Άρα $g = \frac{y}{x}$.

Άσκηση 2.2: Να καταγράψετε την εξίσωση που πρέπει να ικανοποιεί ο ολοκληρωτικός παράγοντας $\lambda(x, y)$ για το μη τέλειο διαφορικό $\delta w = M(x, y)dx + N(x, y)dy$.

Υπόδειξη 2.2: Πρέπει το

$$\lambda(x, y)\delta w = \lambda(x, y)M(x, y)dx + \lambda(x, y)N(x, y)dy$$

να είναι τέλειο, οπότε:

$$\frac{\partial(\lambda M)}{\partial y} = \frac{\partial(\lambda N)}{\partial x} \Rightarrow M \frac{\partial \lambda}{\partial y} - N \frac{\partial \lambda}{\partial x} + \lambda \left(\frac{\partial M}{\partial y} - \frac{\partial N}{\partial x} \right) = 0.$$

Άσκηση 2.3: Να υπολογίσετε τον ολοκληρωτικό παράγοντα $\lambda(x, y)$ για το μη τέλειο διαφορικό $\delta w = \frac{1}{y}dx + 4y^2dy$ και να βρεθεί η συνάρτηση $z(x, y)$, για την οποία $dz = \lambda dw$.

Υπόδειξη 2.3: Επικαλούμαστε την προηγούμενη άσκηση 2.1 και γράφουμε την αντίστοιχη εξίσωση:

$$\begin{aligned}\frac{1}{y} \frac{\partial \lambda(y)}{\partial y} + \lambda(y) \left(\frac{\partial \left(\frac{1}{y} \right)}{\partial y} \right) &= 0 \Rightarrow \frac{1}{y} \lambda' - \frac{\lambda}{y^2} = 0 \Rightarrow \frac{\lambda'}{\lambda} = \frac{1}{y} \Rightarrow \\ &\Rightarrow (\ln \lambda)' = \frac{1}{y} \Rightarrow \ln \lambda = \tilde{c} \ln y \Rightarrow \lambda = cy,\end{aligned}$$

όπου η $c = e^{\tilde{c}}$ είναι σταθερά. Άρα το τέλει διαφορικό θα ισούται με

$$dz = cy \left(\frac{1}{y} dx + 4y^2 dy \right) \Rightarrow z = c(x + y^4) + K,$$

όπου K μια σταθερά ολοκλήρωσης.

Κεφάλαιο 3

Καταστατικές εξισώσεις

3.1 Εισαγωγή

Θεωρούμε το απλούστερο παράδειγμα θερμοδυναμικού συστήματος, που είναι ένα ομογενές ρευστό (υγρό ή αέριο). Οι νόμοι της θερμοδυναμικής έχουν γενική ισχύ, αλλά η διατύπωσή τους είναι απλούστερη όταν αναφέρονται σε αέρια. Το σύστημα μπορεί να περιγραφεί από τρεις μεταβλητές, για παράδειγμα τον όγκο, την πίεση και τη θερμοκρασία (οι δύο τελευταίες υποτίθεται ότι έχουν την ίδια τιμή σ' όλη την περιοχή του συστήματος), που συνδέονται με την καταστατική εξίσωση:

$$f(P, V, T) = 0. \quad (3.1)$$

Η εξίσωση κωδικοποιεί πειραματικά αποτελέσματα και πιστοποιεί ότι μόνο δύο από τις τρεις μεταβλητές είναι ανεξάρτητες. Πρέπει να επισημάνουμε ακόμη ότι η κλασική θερμοδυναμική ασχολείται μόνο με καταστάσεις ισορροπίας και δεν απαντά σε ερωτήματα αναφορικά με τη χρονική εξέλιξη των διαδικασιών.

3.2 Καταστατικές εξισώσεις αερίων

Η καταστατική εξίσωση για σύστημα που αποτελείται από αέριο με μάζα m και μοριακό βάρος M δίνεται προσεγγιστικά από τη σχέση:

$$PV = \frac{m}{M}RT = nRT, \quad (3.2)$$

όπου $R = 8.314 \times 10^3 \frac{J}{\text{kilomole} \cdot K}$. Αυτή είναι η καταστατική εξίσωση των τέλειων αερίων, που ισχύει αρκετά ικανοποιητικά για ψηλές θερμοκρασίες και χαμηλές πιέσεις. Η ποσότητα $n = \frac{m}{M}$ (όπου M είναι το μοριακό βάρος σε kg) είναι ο αριθμός των *kilomole* του αερίου και η εκτατική μεταβλητή V μπορεί να εκφραστεί καλύτερα συναρτήσει της ποσότητας $v = \frac{V}{n}$, που λέγεται μοριακός όγκος. Η καταστατική εξίσωση των τέλειων αερίων γράφεται με τη μορφή:

$$Pv = RT. \quad (3.3)$$

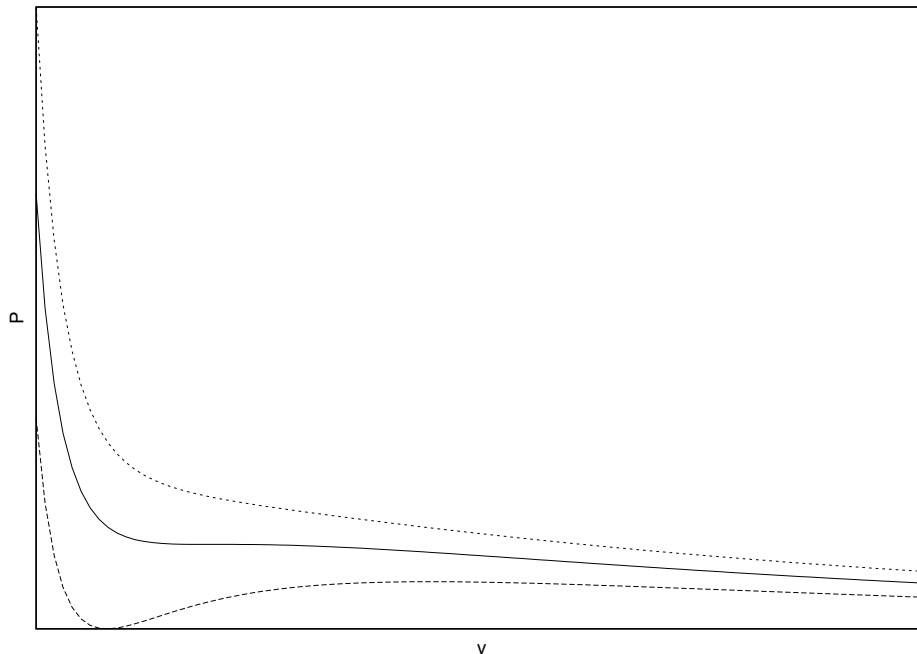
Όταν η πίεση γίνει αρκετά μεγάλη, ή η θερμοκρασία γίνει αρκετά μικρή, η καταστατική εξίσωση των τέλειων αερίων δεν ανταποκρίνεται ικανοποιητικά στα πειραματικά δεδομένα και ενδεχομένως το αέριο να βρεθεί κοντά στην υγροποίηση. Προτάθηκαν διάφορες εξισώσεις για να περιγράψουν τη συμπεριφορά των πραγματικών αερίων, και μια από τις πιο ενδιαφέρουσες είναι η εξίσωση του van der Waals, που είναι αρκετά απλή και περιγράφει τα πειραματικά δεδομένα σχετικά καλά. Η εξίσωση είναι:

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT. \quad (3.4)$$

Ο όρος $\frac{a}{v^2}$ περιγράφει τις δυνάμεις μεταξύ των μορίων, ενώ ο όρος b οφείλεται στον πεπερασμένο όγκο των μορίων. Φυσικά, για $a = b = 0$, η εξίσωση (3.4) μεταπίπτει στην (3.3).

Η εξίσωση μπορεί να γραφτεί και με τη μορφή:

$$Pv^3 - (Pb + RT)v^2 + av - ab = 0, \quad (3.5)$$



Σχήμα 3.1: Τρία διαγράμματα για την εξίσωση του van der Waals. Η πάνω καμπύλη αντιστοιχεί σε ψηλή θερμοκρασία, η επόμενη στην οριακή και η κάτω σε χαμηλή θερμοκρασία.

άρα μπορεί να έχει είτε μία είτε τρεις ρίζες ως προς v . Στο σχήμα 3.1 φαίνονται τρεις αντιπροσωπευτικές ισόθερμες καμπύλες στο επίπεδο Pv . Για μεγάλες τιμές της θερμοκρασίας οι διαφορές από την εξίσωση του τέλειου αερίου δεν είναι σημαντικές και η καμπύλη είναι μονοτόνως φθίνουσα. Για μικρές θερμοκρασίες εμφανίζεται τοπικό μέγιστο και τοπικό ελάχιστο στην πίεση. Τέλος, η οριακή περίπτωση μεταξύ των δύο περιπτώσεων είναι η κρίσιμη καμπύλη, για $T = T_{κρ}$, στην οποία τα δύο ακρότατα συγκλίνουν και γεννούν ένα σημείο καμπής. Πρέπει να παρατηρήσουμε ότι, για $T < T_{κρ}$, η συμπεριφορά του αερίου σύμφωνα με την εξίσωσή μας είναι πολύ περίεργη: είναι εύκολο να δούμε ότι υπάρχουν περιοχές με θετική παράγωγο στις οποίες μεγαλύτερη πίεση συνεπάγεται αύξηση του όγκου(!), πράγμα ενελώς αφύσικο. Εκείνο που γίνεται στην πραγματικότητα είναι ότι το αέριο υγροποιείται και στην περιοχή αυτή η πίεση μένει σταθερή μέχρις ότου ολόκληρο το αέριο υγροποιηθεί καθώς μειώνεται ο όγκος του, και μετά η πίεση μεγαλώνει πάρα πολύ, αφού τα

υγρά συμπιέζονται δύσκολα.

Η θερμοκρασία $T = T_{\kappa\rho}$ συνοδεύεται από την αντίστοιχη κρίσιμη πίεση $P_{\kappa\rho}$ και ειδικό όγκο $v_{\kappa\rho}$, τα οποία μπορούν να εκφραστούν συναρτήσει των σταθερών a και b της εξίσωσης van der Waals. Ξεκινάμε από τη σχέση

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (3.6)$$

που δίνει τις

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3}, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = \frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4}. \quad (3.7)$$

Αν λύσουμε το σύστημα των εξισώσεων

$$P_{\kappa\rho} = \frac{RT_{\kappa\rho}}{v_{\kappa\rho}-b} - \frac{a}{v_{\kappa\rho}^2}, \quad -\frac{RT_{\kappa\rho}}{(v_{\kappa\rho}-b)^2} + \frac{2a}{v_{\kappa\rho}^3} = 0, \quad \frac{2RT_{\kappa\rho}}{(v_{\kappa\rho}-b)^3} - \frac{6a}{v_{\kappa\rho}^4} = 0, \quad (3.8)$$

που ορίζουν το σημείο καμπής, προκύπτουν οι σχέσεις:

$$v_{\kappa\rho} = 3b, \quad T_{\kappa\rho} = \frac{8a}{27Rb}, \quad P_{\kappa\rho} = \frac{a}{27b^2}. \quad (3.9)$$

Σημειώνουμε ότι μπορεί κανείς να απαλείψει τα a και b από την εξίσωση του van der Waals με αποτέλεσμα την εξίσωση

$$\left(\tilde{P} + \frac{3}{\tilde{v}^2}\right) \left(\tilde{v} - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\tilde{T}, \quad (3.10)$$

όπου τα :

$$\tilde{P} \equiv \frac{P}{P_{\kappa\rho}}, \quad \tilde{v} \equiv \frac{v}{v_{\kappa\rho}}, \quad \tilde{T} \equiv \frac{T}{T_{\kappa\rho}} \quad (3.11)$$

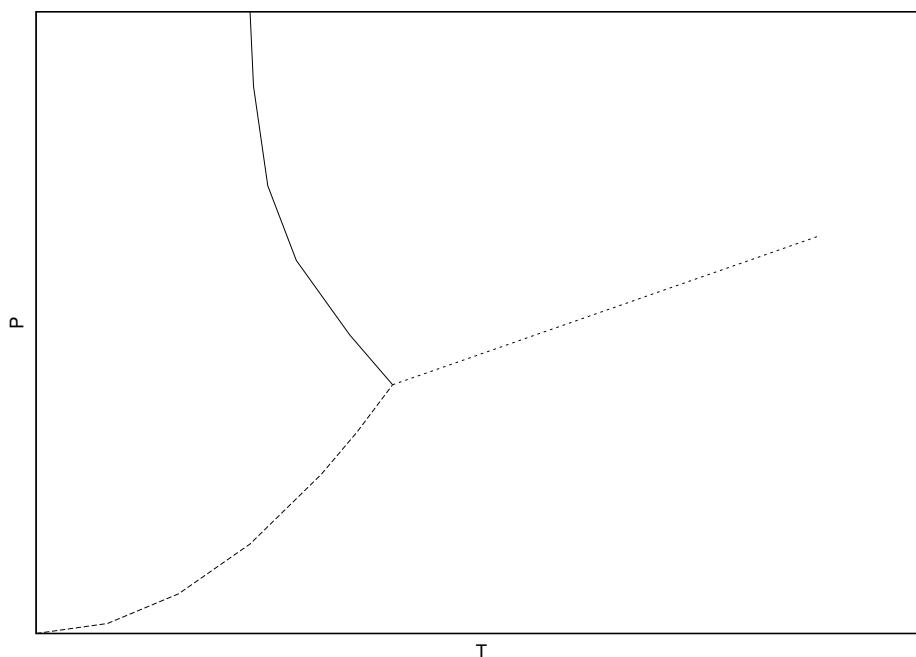
λέγονται ανηγμένη πίεση, ανηγμένος όγκος και ανηγμένη θερμοκρασία αντίστοιχα.

3.3 Διαγράμματα φάσης

Όπως είπαμε στην προηγούμενη ενότητα, όταν η θερμοκρασία πέσει κάτω από κάποιο όριο, ή η πίεση αυξηθεί πολύ, ένα αέριο ενδέχεται να

υγροποιηθεί. Είναι συνηθισμένο να σχεδιάζει κανείς κάποιο σχήμα, στο οποίο ο χώρος των μεταβλητών P, v, T να χωρίζεται σε περιοχές, έτσι ώστε να μπορεί κανείς να αποφανθεί αμέσως αν, για τη δεδομένη τριάδα των μεταβλητών, το υλικό θα βρίσκεται στη στερεά, την υγρή ή την αέρια φάση. Αν η δεδομένη τριάδα βρίσκεται ακριβώς πάνω στη διαχωριστική επιφάνεια π.χ. της υγρής και της αέριας φάσης, οι δύο φάσεις μπορεί να συνυπάρχουν, δηλαδή οι διαχωριστικές επιφάνειες αντιπροσωπεύουν τις θέσεις μετατροπής φάσης. Εκεί που τέμνονται δύο διαχωριστικές επιφάνειες, μπορούν να συνυπάρχουν και οι τρεις φάσεις και το σημείο αυτής της τομής λέγεται *τριπλό σημείο*. Αν έχουμε τρισδιάστατο χώρο μεταβλητών, όπως ο P, v, T , η τομή δε θα είναι απλά ένα σημείο, αλλά μια γραμμή.

Συνήθως δε χρησιμοποιούνται τρισδιάστατα (ή πολυδιάστατα) διαγράμματα φάσεων, αλλά δισδιάστατες προβολές τους στο επίπεδο των δύο από τις μεταβλητές, που είναι πιο εύχρηστες. Ένα χρήσιμο παράδειγμα είναι η προβολή στο επίπεδο PT , που απεικονίζεται στο σχήμα 3.2.



Σχήμα 3.2: Ενδεικτικό διάγραμμα φάσης στο επίπεδο PT .

Μπορούμε να εντοπίσουμε τις περιοχές στερεού (αριστερά), υγρού (πάνω δεξιά) και αερίου (κάτω δεξιά), καθώς και τις γραμμές αλλαγής φάσης που τις διαχωρίζουν: τις καμπύλες τήξης (στερεό-υγρό), εξαέρωσης ή υγροποίησης (υγρό-αέριο) και εξάχνωσης (στερεό-αέριο). Το κοινό σημείο και των τριών είναι το τριπλό σημείο. Η θεώρηση του διαγράμματος δίνει διάφορες χρήσιμες πληροφορίες, όπως ότι η θερμοκρασία εξαέρωσης μεταβάλλεται με την πίεση. Το συγκεκριμένο διάγραμμα περιέχει ένα χτυπητό χαρακτηριστικό: υπάρχει το λεγόμενο *κρίσιμο σημείο*, όπου η καμπύλη εξαέρωσης τερματίζεται. Αυτό σημαίνει ότι μπορεί κανείς να μεταβάλει τη θερμοκρασία και την πίεση ταυτόχρονα, ώστε να διαγράψει πάνω στο διάγραμμα ένα μονοπάτι που να παρακάμπτει το κρίσιμο σημείο, και να βρεθεί από την υγρή στην αέρια φάση (ή αντίστροφα) χωρίς να διασχίσει την καμπύλη εξαέρωσης, δηλαδή χωρίς να αντιληφθεί αλλαγή φάσης. Για παράδειγμα, αν η θερμοκρασία είναι κατά τη διάρκεια μιας μεταβολής σταθερά μεγαλύτερη από την κρίσιμη, $T_{κρ}$, δεν υπάρχει φυσική διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ υγρής και αέριας φάσης. Αυτό σημαίνει ότι, σύμφωνα μ' αυτό το διάγραμμα φάσης, δεν υπάρχει διαχωρισμός μεταξύ υγρής και αέριας φάσης. Πρόκειται, δηλαδή, για την ίδια φάση, από τη στιγμή που επικοινωνούν μεταξύ τους. Εδώ πρέπει να πούμε ότι αέριο που βρίσκεται σε θερμοκρασία μικρότερη της κρίσιμης λέγεται *ατμός*.

Αντίθετα μ' αυτό το ζευγάρι φάσεων, δεν υπάρχει κρίσιμο σημείο για την καμπύλη τήξης (για το ζευγάρι υγρή – αέρια φάση), γιατί τα υγρά και τα αέρια έχουν διαφορετική συμμετρία (τα μεν ισοτροπικά, τα δε κρυσταλλικά), οπότε αυτές οι δύο φάσεις δε γίνεται να ταυτιστούν. Πρέπει να διευκρινίσουμε ότι το παράδειγμα αυτό δεν έχει ακαδημαϊκό και μόνο ενδιαφέρον, αφού αυτή τη συμπεριφορά την έχει το νερό. Το κρίσιμο σημείο σ' αυτήν την περίπτωση βρίσκεται στους 374.2°C και στις 207 ατμόσφαιρες. Το τριπλό σημείο βρίσκεται στους 0.01°C και στις 6×10^{-3} ατμόσφαιρες.

3.4 Εκτόνωση και συμπιεστότητα

Ας υποθέσουμε ότι η καταστατική εξίσωση κάποιου υλικού δίνεται από τη σχέση:

$$v = v(T, P) \Rightarrow dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T dP. \quad (3.12)$$

Ορίζουμε τον συντελεστή εκτόνωσης με τη σχέση:

$$\beta \equiv \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P, \quad (3.13)$$

και τον συντελεστή ισόθερμης συμπιεστότητας με τη σχέση:

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T. \quad (3.14)$$

Ένα χρήσιμο παράδειγμα είναι ένα αέριο που διέπεται από την καταστατική εξίσωση των τέλειων αερίων $v = \frac{RT}{P}$, οπότε προκύπτει εύκολα ότι:

$$\beta = \frac{1}{T}, \quad \kappa_T = \frac{1}{P}. \quad (3.15)$$

Δηλαδή σε μεγάλες θερμοκρασίες ή πιέσεις αντίστοιχα αυτοί οι συντελεστές είναι μικροί. Για στερεά ή υγρά ισχύει η ενδιαφέρουσα ιδιότητα ότι οι συντελεστές αυτοί είναι αισθητά σταθεροί για αρκετά μεγάλες περιοχές πιέσεων και θερμοκρασιών. Αυτό το πειραματικό αποτέλεσμα μας επιτρέπει να βρούμε μια προσεγγιστική καταστατική εξίσωση. Η εξίσωση (3.12) γράφεται, με βάση τους ορισμούς, με τη μορφή:

$$dv = \beta v dT - \kappa_T v dP. \quad (3.16)$$

Είναι λογικό, για στερεά ή υγρά, να υποθέσει κανείς ότι ο όγκος δεν αλλάζει πολύ, οπότε

$$dv \approx \beta v_0 dT - \kappa_T v_0 dP \Rightarrow v \approx v_0 [1 + \beta(T - T_0) - \kappa_T(P - P_0)], \quad (3.17)$$

όπου κατά την ολοκλήρωση χρησιμοποιήσαμε την υπόθεση περί σταθερότητας των συντελεστών. Αυτή είναι μια χρήσιμη προσεγγιστική καταστατική εξίσωση.

Παράδειγμα: Να βρεθεί η μεταβολή της πίεσης ενός ρευστού κατά τη διάρκεια μιας ισόχωρης ψύξης από θερμοκρασία T σε $T_0 < T$.

Μπορούμε να το αντιμετωπίσουμε με δύο τρόπους:

(1) Η εξίσωση (3.17) μαζί με την υπόθεση ότι ο όγκος δεν αλλάζει ($v = v_0$), συνεπάγεται ότι

$$\beta(T - T_0) - \kappa_T(P - P_0) = 0 \Rightarrow P - P_0 = \frac{\beta}{\kappa_T}(T - T_0). \quad (3.18)$$

(2) Ξεκινάμε από την καταστατική εξίσωση

$$P = P(v, T) \Rightarrow dP = \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dT = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dT, \quad (3.19)$$

αφού η διαδικασία είναι ισόχωρη. Όμως

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T &= -1 \Rightarrow \\ \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v &= -\frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T} = -\frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T} = \frac{\beta}{\kappa_T}. \end{aligned} \quad (3.20)$$

Αντικαθιστώντας στην (3.19) και ολοκληρώνοντας βρίσκουμε πάλι την (3.18).

3.5 Λυμένες ασκήσεις

Άσκηση 3.1: Ξεκινώντας από το γεγονός ότι στο κρίσιμο σημείο οι τρεις ρίζες της εξίσωσης Dieterici είναι ίσες, να προσδιορίσετε τις κρίσιμες τιμές της θερμοκρασίας, της πίεσης και του μοριακού όγκου συναρτήσει των παραμέτρων της εξίσωσης. Μπορείτε να υπολογίσετε την ποσότητα $\frac{P_{\kappa\rho} v_{\kappa\rho}}{RT_{\kappa\rho}}$;

Υπόδειξη 3.1: Η εξίσωση Dieterici: $P = \frac{RT}{v-b} \exp\left(-\frac{a}{RTv}\right)$ συνεπάγεται ότι $P_{\kappa\rho} = \frac{RT_{\kappa\rho}}{v_{\kappa\rho}-b} \exp\left(-\frac{a}{RT_{\kappa\rho}v_{\kappa\rho}}\right)$, καθώς και τις

$$\left.\frac{\partial P}{\partial v}\right|_{v_{\kappa\rho}} = \left[-\frac{RT_{\kappa\rho}}{(v_{\kappa\rho}-b)^2} + \frac{a}{v_{\kappa\rho}^2(v_{\kappa\rho}-b)}\right] \exp\left(-\frac{a}{RT_{\kappa\rho}v_{\kappa\rho}}\right) = 0,$$

$$\left. \frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right|_{v_{\kappa\rho}} = \left[\frac{2RT_{\kappa\rho}}{(v_{\kappa\rho} - b)^3} - \frac{a(v_{\kappa\rho} - b)}{(v_{\kappa\rho} - b)^3 v_{\kappa\rho}^2} - \frac{3av_{\kappa\rho}^2 - 2abv_{\kappa\rho}}{(v_{\kappa\rho} - b)^2 v_{\kappa\rho}^4} + \frac{a^2}{RT_{\kappa\rho}(v_{\kappa\rho} - b)v_{\kappa\rho}^4} \right] \exp\left(-\frac{a}{RT_{\kappa\rho}v_{\kappa\rho}}\right) = 0.$$

Οι δύο τελευταίες δίνουν $v_{\kappa\rho} = 2b$, και στη συνέχεια έπονται οι $T_{\kappa\rho} = \frac{a}{4bR}$, $P_{\kappa\rho} = \frac{a}{4e^2 b^2}$. Η ποσότητα που ζητείται είναι ανεξάρτητη οποιασδήποτε παραμέτρου: $\frac{P_{\kappa\rho} v_{\kappa\rho}}{RT_{\kappa\rho}} = \frac{2}{e^2}$.

Άσκηση 3.2: Να βρεθεί ο συντελεστής εκτόνωσης β ενός αερίου που διέπεται από την εξίσωση Dieterici.

Υπόδειξη 3.2: Υπενθυμίζουμε κατ' αρχάς ότι: $\beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$. Στη συνέχεια, χρησιμοποιώντας τη γνωστή ταυτότητα:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = -1$$

καταλήγουμε στην:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T} = -\frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v}{\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T}.$$

Τέλος, στην υπόδειξη 2.2 μπορεί κανείς να βρεί εκφράσεις για τα $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v$ και $\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T$, οπότε αντικαθιστώντας:

$$\beta = \frac{\frac{R}{v} \left(1 + \frac{a}{RTv}\right)}{\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}}.$$

Άσκηση 3.3: Κάποιο υποθετικό υλικό χαρακτηρίζεται από τις παραμέτρους $\beta = \frac{2bT}{v}$ και $\kappa_T = \frac{a}{v}$. Να βρείτε την καταστατική εξίσωση.

Υπόδειξη 3.3: Ξεκινάμε από την ταυτότητα $dv = \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dT$, που, αν θυμηθούμε τους ορισμούς των β και κ_T , παίρνει τη μορφή: $dv = -\kappa_T v dP + \beta v dT \Rightarrow dv = -\frac{a}{v} v dP + \frac{2bT}{v} v dT = -a dP + 2bT dT$. Ολοκληρώνοντας: $v = -aP + bT^2 + c \Rightarrow v + aP - bT^2 = c$, όπου το c είναι σταθερά. Αυτή είναι η καταστατική εξίσωση του υλικού.

Κεφάλαιο 4

Πρώτο Θερμοδυναμικό Αξίωμα

4.1 Έργο

Για να ξεκινήσουμε, ας θεωρήσουμε αέριο με πίεση P , που βρίσκεται σε κυλινδρικό δοχείο κλειστό από τη μία πλευρά μ' ένα πιστόνι εμβαδού A . Έστω ότι η δύναμη $F = PA$ πάνω στο πιστόνι μετατοπίζει το σημείο εφαρμογής της κατά dx , συνεπώς το αέριο παράγει έργο

$$\delta W = Fdx = PAdx = PdV, \quad (4.1)$$

όπου $dV = Adx$ είναι η μεταβολή όγκου. Αυτή είναι η μορφή έργου που εμφανίζεται πιο συχνά στη θερμοδυναμική. Έχουμε υποθέσει ότι η διαδικασία είναι αντιστρεπτή, η διαδικασία ψευδοστατική και δεν υπάρχουν τριβές ή άλλες απώλειες ενέργειας. Επίσης, το έργο που παράγει το σύστημα είναι θετικό (αφού $P > 0$ και $dV > 0$) και αυτή είναι η σύμβαση που χρησιμοποιείται στη θερμοδυναμική. Πολύ σημαντικό είναι το γεγονός ότι το έργο δεν είναι γενικά τέλειο διαφορικό, δηλαδή δεν υπάρχει συνάρτηση της οποίας το διαφορικό να ισούται με το έργο. Αυτός είναι ο λόγος που χρησιμοποιήσαμε το συμβολισμό δW και όχι dW . Αυτός ο συμβολισμός θα χρησιμοποιείται πάγια στη συνέχεια για τα μη τέλεια διαφορικά. Είναι επίσης σημαντικό να πούμε ότι η μορφή PdV είναι το γινόμενο μιας εντατικής παραμέτρου (της πίεσης) και της μεταβολής μιας εκτατικής παραμέτρου (του όγκου). Αυτό το χαρακτηριστικό

παρουσιάζεται σε όλες τις πιθανές μορφές έργου. Ορισμένα σημαντικά παραδείγματα είναι τα εξής: (1) η ισόθερμη διάταση ενός υμενίου με επιφανειακή τάση γ κατά εμβαδόν dA απαιτεί έργο: $\delta W = \gamma dA$. (2) Σ' ένα ηλεκτρολυτικό στοιχείο (μπαταρία) τό έργο είναι $\delta W = \mathcal{E} dq$, όπου \mathcal{E} η ηλεκτρεγερτική δύναμη και dq το φορτίο που μετακινήθηκε. (3) Για διηλεκτρικά υλικά που υφίστανται αλλαγή πόλωσης dP υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου E , παράγεται έργο $\delta W = E dP$. (4) Για μαγνητικά υλικά που υφίστανται αλλαγή μαγνήτισης dM υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου B , παράγεται έργο $\delta W = B dM$.

Ειδικότερα, το έργο που παράγεται από ιδανικό αέριο κατά μια ισόχωρη μεταβολή είναι μηδέν. Αν η μεταβολή είναι ισοβαρής, το έργο θα είναι

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P \int_{V_1}^{V_2} dV = P(V_2 - V_1). \quad (4.2)$$

Τέλος, για ισόθερμη μεταβολή:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (4.3)$$

Και για τις δύο αυτές μεταβολές, αν $V_2 > V_1$, το έργο είναι θετικό, δηλαδή είτε κατά την ισοβαρή είτε κατά την ισόθερμη εκτόνωση (μετάβαση σε μεγαλύτερο όγκο), το σύστημα παράγει έργο, όπως θα περιμέναμε. Η σύμβαση ότι το έργο που παράγεται από το σύστημα είναι θετικό θα ακολουθείται συστηματικά, όπως έχουμε ήδη πεί. Φυσικά, κατά τη συμπίεση $V_2 < V_1$, το έργο θα είναι αρνητικό, δηλαδή θα παράγεται πάνω στο σύστημα.

Εκτός από το έργο που συνδέεται με αντιστρεπτές διαδικασίες υπάρχει και εκείνο που συνδέεται με μη αντιστρεπτές διαδικασίες και οδηγεί σε απώλεια ενέργειας. Δύο πολύ γνωστά παραδείγματα τέτοιου έργου είναι η ανάδευση ενός υγρού, ή το έργο που χρειάζεται για να αντισταθμιστούν οι ωμικές απώλειες μιας αντίστασης.

4.2 Εσωτερική ενέργεια

Πάρα πολλά πειραματικά αποτελέσματα έχουν επιβεβαιώσει την ακόλουθη αρχή, που είναι ένα βασικό στοιχείο της θερμοδυναμικής: Το συνολικό έργο που παράγεται ή καταναλώνεται σ' όλες τις αδιαβατικές διαδικασίες μεταξύ δύο οποιωνδήποτε καταστάσεων ισορροπίας A και B είναι ανεξάρτητο από το μονοπάτι, δηλαδή από τις λεπτομέρειες της διαδικασίας μετάβασης από την A στην B . Πιο φορμαλιστικά, μπορούμε να πούμε ότι το έργο

$$W_{\alpha\delta} = \int_A^B \delta W_{\alpha\delta} \quad (4.4)$$

είναι ανεξάρτητο της διαδρομής και το $\delta W_{\alpha\delta}$ είναι ακριβές διαφορικό. Δηλαδή, αν περιοριστούμε σε αδιαβατικές διαδικασίες, μπορούμε να γράψουμε $dW_{\alpha\delta}$ αντί για $\delta W_{\alpha\delta}$. Με βάση την αρχή αυτή μπορούμε να ορίσουμε μια καταστατική ιδιότητα U του συστήματος:

$$\int_A^B dU = U_B - U_A = - \int_A^B \delta W_{\alpha\delta} = -W_{\alpha\delta}, \quad (4.5)$$

ή, σε διαφορική μορφή:

$$dU = -\delta W_{\alpha\delta}. \quad (4.6)$$

Ονομάζουμε την ιδιότητα αυτή *εσωτερική ενέργεια* του συστήματος. Κατά τη σύμβαση που έχουμε κάνει, το $\delta W_{\alpha\delta}$ είναι το έργο που παράγει το σύστημα, οπότε το $-\delta W_{\alpha\delta}$ είναι το έργο που προσφέρεται στο σύστημα. Δηλαδή, η αύξηση της εσωτερικής ενέργειας ισούται με το έργο που προσφέρεται στο σύστημα κατά τη διάρκεια οποιασδήποτε αδιαβατικής μεταβολής, δηλαδή μεταβολής που δεν περιλαμβάνει ανταλλαγή θερμότητας.

4.3 Θερμότητα

Γενικεύουμε τα προηγούμενα ως εξής: Έστω ότι η διαδικασία που συνδέει δύο γειτονικές καταστάσεις δεν είναι αδιαβατική και στη διάρκειά

της το σύστημα παράγει έργο δW . Θεωρούμε επί πλέον μια αδιαβατική διαδικασία που συνδέει τις δύο καταστάσεις. Το έργο που θα παραχθεί θα είναι το $\delta W_{\alpha\delta} = -dU$. Ορίζουμε την απειροστή θερμότητα βάσει της σχέσης:

$$\delta Q = \delta W - \delta W_{\alpha\delta}, \quad (4.7)$$

που λέει ότι η ροή θερμότητας προς το σύστημα ισούται με το έργο που παράγει το σύστημα μείον το αντίστοιχο αδιαβατικό έργο. Η ίδια σχέση μπορεί να γραφεί με τη μορφή:

$$\delta Q = dU + \delta W, \quad (4.8)$$

που είναι το πρώτο θερμοδυναμικό αξίωμα σε διαφορική μορφή. Διατυπώνεται ως εξής: *Η θερμότητα που προσφέρεται σ' ένα σύστημα ισούται με το άθροισμα της αύξησης της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος και του έργου που το σύστημα παράγει.* Μπορεί κανείς να αναδιατάξει τους όρους ως εξής:

$$dU = \delta Q - \delta W, \quad (4.9)$$

και να το καταλάβει ως οικονομική διαδικασία: ότι από το αρχικό ποσόν δQ έχει χρησιμοποιήσει το δW και του απομένει το dU . Υπενθυμίζουμε τις συμβάσεις προσήμων: $\delta Q > 0$ για θερμότητα που προσφέρεται στο σύστημα, $\delta W > 0$ για έργο που παράγεται από το σύστημα. Συμπερασματικά, θερμότητα είναι η αλλαγή στην εσωτερική ενέργεια ενός συστήματος όταν αυτό δεν παράγει ούτε δέχεται έργο. Χρήσιμη μονάδα θερμότητας είναι η χιλιοθερμίδα ($kcal$), που ορίζεται ως η θερμότητα που απαιτείται για την ανύψωση της θερμοκρασίας ενός kg νερού από τους $14.5^\circ C$ στους $15.5^\circ C$. Η σχέση μεταξύ χιλιοθερμίδας και *Joule* είναι: $1kcal = 4184J$. Αν αντικαταστήσουμε το έργο με την πιο συνηθισμένη μορφή του, το πρώτο θερμοδυναμικό αξίωμα μπορεί να γραφτεί και με τη μορφή:

$$\delta Q = dU + PdV. \quad (4.10)$$

4.4 Παραδείγματα υπολογισμού έργου

Αν γράψουμε την καταστατική εξίσωση με τη μορφή

$$V = V(T, P) \Rightarrow dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT, \quad (4.11)$$

και χρησιμοποιήσουμε τους ορισμούς $\beta \equiv \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$ και $\kappa_T \equiv -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T$, θα καταλήξουμε στην έκφραση:

$$dV = \beta V dT - \kappa_T V dP, \quad (4.12)$$

οπότε:

$$\delta W = \beta P V dT - \kappa_T P V dP. \quad (4.13)$$

Για την περίπτωση του τέλει αερίου ($\beta = \frac{1}{T}$, $\kappa_T = \frac{1}{P}$) η τελευταία σχέση θα πάρει τη μορφή:

$$\delta W = nR dT - nRT \frac{dP}{P}. \quad (4.14)$$

Για να ολοκληρώσουμε την εξίσωση (4.14) είναι απαραίτητο να προσδιορίσουμε το μονοπάτι, δηλαδή την ακριβή διαδικασία. Για ισοβαρή διαδικασία, $dP = 0$, προκύπτει ότι $W = nR(T_B - T_A) = P(V_B - V_A)$, ενώ, αν η διαδικασία είναι ισόθερμη:

$$W = -nRT \int_{P_A}^{P_B} \frac{dP}{P} = nRT \ln \frac{P_A}{P_B}. \quad (4.15)$$

Και στις δύο περιπτώσεις, αν $V_B > V_A$ ή $P_B < P_A$ (εκτόνωση) το σύστημα παράγει έργο.

Μπορούμε να εξετάσουμε και την ισόθερμη συμπίεση ενός στερεού. Η εξίσωση (4.13) θα δώσει: $\delta W = -\kappa_T P V dP$. Υποθέτουμε ότι ο όγκος του στερεού δεν αλλάζει αισθητά κατά τη συμπίεση, οπότε:

$$W = -\kappa_T V \int_{P_A}^{P_B} P dP = -\frac{\kappa_T V}{2} (P_B^2 - P_A^2). \quad (4.16)$$

4.5 Λυμένες ασκήσεις

Άσκηση 4.1: Ιδανικό αέριο με μεταβλητές (P_1, T_1) συμπιέζεται αντιστρεπτά μέχρι ο όγκος του να γίνει ο μισός από τον αρχικό. Η θερμοκρασία κατά τη συμπίεση μεταβάλλεται με τρόπον ώστε να ικανοποιείται πάντα η σχέση $P = cV$, όπου το c είναι σταθερά. (1) Βρείτε την τελική θερμοκρασία T_2 συναρτήσει της T_1 . (2) Προσδιορίστε το έργο που προσφέρθηκε στο αέριο.

Υπόδειξη 4.1: (1) Από τις $PV = nRT$ και $P = cV$ έπεται ότι $cV^2 = nRT$. Διαιρώντας τις $cV_1^2 = nRT_1$ και $cV_2^2 = nRT_2$ ($V_2 = \frac{V_1}{2}$), βρίσκουμε ότι $T_2 = \frac{T_1}{4}$. (2) $W = \int_1^2 P dV = \int_1^2 cV dV = cV_2^2 - cV_1^2 = nR(T_2 - T_1) = -\frac{3nRT_1}{4}$.

Άσκηση 4.2: (1) Βρείτε το έργο ανά kilomole ενός αερίου van der Waals καθώς εκτονώνεται αντιστρεπτά και με σταθερή θερμοκρασία T από μοριακό όγκο v_1 σε μοριακό όγκο v_2 . (2) Βρείτε το έργο όταν 2 kmol εκτονώνονται αντιστρεπτά και με σταθερή θερμοκρασία $T = 100^\circ C$ από όγκο $30m^3$ σε όγκο $60m^3$. Οι τιμές των σταθερών του van der Waals είναι: $a = 5.80 \times 10^5 Jm^3(kmol)^{-2}$, $b = 3.19 \times 10^{-2} m^3(kmol)^{-1}$, $R = 8.314 \times 10^3 J(kmol)^{-1}K^{-1}$. (3) Ποιο είναι το έργο ιδανικού αερίου για την ίδια εκτόνωση;

Υπόδειξη 4.2: (1) Από τον ορισμό: $\frac{W}{n} = \int_1^2 P dv = \int_1^2 \left[\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \right] dv =$

$$= RT \ln \frac{v_2 - b}{v_1 - b} + a \left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1} \right).$$

(2) Αντικαθιστούμε τους ειδικούς όγκους με τα ίσα τους και βρίσκουμε: $W = nRT \ln \frac{\frac{v_2-b}{n} + b}{\frac{v_1-b}{n} + b} + an \left(\frac{n}{v_2} - \frac{n}{v_1} \right) = 4.27 \times 10^6 J$. (3) Αν $a = b = 0$, οι πράξεις δίνουν: $W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = 4.30 \times 10^6 J$.

Άσκηση 4.3: Η θερμοκρασία ενός ιδανικού αερίου με αρχική πίεση P_1 και όγκο V_1 αυξάνεται υπό σταθερό όγκο ($1 \rightarrow 2$) μέχρι το σημείο που η πίεση διπλασιάζεται. Στη συνέχεια το αέριο εκτονώνεται ισόθερμα, μέχρι η πίεση να επανέλθει στην αρχική της τιμή ($2 \rightarrow 3$) και τέλος

συμπιέζεται με σταθερή πίεση, μέχρις ότου ο όγκος επανέλθει στην αρχική τιμή του ($3 \rightarrow 1$). Να υπολογιστεί το έργο για την κάθε διαδικασία και το συνολικό έργο, αν $P_1 = 2 \text{ atm}$ και $V_1 = 4 \text{ m}^3$.

Υπόδειξη 4.3: Κατά την ισόχωρη μεταβολή, προφανώς $W_{1 \rightarrow 2} = 0$. Από τις $P_1V_1 = nRT_1$, $P_2V_2 = nRT_2$, $P_2 = 2P_1$, $V_2 = V_1$, συμπεραίνουμε ότι $T_2 = 2T_1$. Κατά την ισόθερμη εκτόνωση, προφανώς

$$\begin{aligned} W_{2 \rightarrow 3} &= \int_2^3 P dV = \int_{V_2}^{V_3} \frac{nRT_2}{V} dV = nRT_2 \ln \left(\frac{V_3}{V_2} \right) = \\ &= nRT_2 \ln \left(\frac{P_2}{P_3} \right) = nRT_2 \ln 2 = 2nRT_1 \ln 2 = 2P_1V_1 \ln 2. \end{aligned}$$

Από τις $P_2V_2 = nRT_2$, $P_3V_3 = nRT_3$, $P_3 = P_1 = \frac{P_2}{2}$, $T_3 = T_2$, συμπεραίνουμε ότι $V_3 = 2V_2 = 2V_1$. Τέλος $W_{3 \rightarrow 1} = P_1(V_1 - V_3) = P_1(V_1 - 2V_1) = -P_1V_1$. Αριθμητικά:

$$W = W_{1 \rightarrow 2} + W_{2 \rightarrow 3} + W_{3 \rightarrow 1} = 3.12 \times 10^5 \text{ J}.$$

Άσκηση 4.4: Καθώς ένα μετεωρολογικό μπαλόνι ανεβαίνει σε μεγαλύτερο ύψος, ο όγκος του μεγαλώνει και από 1 m^3 γίνεται 1.8 m^3 , ενώ η πίεση του ιδανικού αερίου που το γεμίζει μειώνεται από 1 bar σε 0.5 bar ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$). Η εσωτερική ενέργεια U ισούται με 800 T Joule , όπου το T εκφράζεται σε *Kelvin*.

(1) Υποθέστε ότι, κατά την ανάβαση, ισχύει η σχέση $V = AP + B$. Να προσδιοριστούν τα A και B .

- (2) Αν η αρχική θερμοκρασία είναι 300 K , ποιά είναι η τελική θερμοκρασία;
- (3) Ποιό είναι το έργο που παράγεται από το αέριο του μπαλονιού;
- (4) Πόση θερμότητα απορροφά το αέριο του μπαλονιού;

Υπόδειξη 4.4: (1) Λύνοντας το σύστημα $V_1 = AP_1 + B$, $V_2 = AP_2 + B$ βρίσκουμε: $A = \frac{V_2 - V_1}{P_2 - P_1} = -1.6 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ Pa}^{-1}$, $B = \frac{V_1 P_2 - V_2 P_1}{P_2 - P_1} = 2.6 \text{ m}^3$.

(2) Από τις $P_1V_1 = nRT_1$, $P_2V_2 = nRT_2$ προκύπτει ότι $T_2 = \frac{P_2V_2}{P_1V_1} T_1 = 270 \text{ K}$.

(3) Εξ ορισμού: $W = \int_1^2 P dV = \int_1^2 \frac{V-B}{A} dV = \frac{V_2^2 - V_1^2}{2A} - \frac{B}{A}(V_2 - V_1)$.
Αν αντικαταστήσουμε τις τιμές των A και B που βρήκαμε στο ερώτημα (1) και απλοποιήσουμε, προκύπτει: $W = \frac{(P_2 + P_1)(V_2 - V_1)}{2}$ και κάνοντας τις αριθμητικές πράξεις καταλήγουμε στο: $W = 6 \times 10^4 J$.

(4) Με τη βοήθεια της $U = 800T \Rightarrow \Delta U = 800(T_2 - T_1)$ βρίσκουμε:
 $\Delta Q = \Delta U + W = 800(T_2 - T_1) + \frac{(P_2 + P_1)(V_2 - V_1)}{2} = 3.6 \times 10^4 J$.

Κεφάλαιο 5

Εφαρμογές του Πρώτου Θερμοδυναμικού Αξιώματος

5.1 Θερμοχωρητικότητα

Ας θεωρήσουμε ότι μια ποσότητα θερμότητας δQ προσφέρεται σε κάποιο σύστημα και του αυξάνει τη θερμοκρασία κατά dT . Η θερμοχωρητικότητα ορίζεται γενικά ως:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (5.1)$$

Φυσικά, το δQ δεν είναι τέλειο διαφορικό, αλλά απλά μια μικρή ποσότητα, επομένως η θερμοχωρητικότητα δεν είναι πραγματική παράγωγος. Πιο χρήσιμη ποσότητα είναι η μοριακή θερμότητα, η οποία ορίζεται ως

$$c \equiv \frac{C}{n} = \frac{1}{n} \frac{\delta Q}{dT} = \frac{\delta q}{dT}, \quad (5.2)$$

όπου n είναι ο αριθμός των *kilomoles* της συγκεκριμένης ουσίας στο σύστημα. Η μοριακή θερμότητα μετρείται σε μονάδες $\frac{J}{\text{kilomoleK}}$.

Ακριβώς επειδή ούτε η μοριακή θερμότητα είναι πραγματική παράγωγος, χρειάζεται να προσδιοριστούν περισσότερο οι συνθήκες υπό τις οποίες επιτελείται η θέρμανση, με αποτέλεσμα να ορίζονται διαφορετικές μεταξύ τους ειδικές θερμότητες. Οι πιο γνωστές είναι (1) η μοριακή θερμότητα υπό σταθερό όγκο (c_v) και (2) η ειδική θερμότητα υπό σταθερή

πίεση (c_P), οι οποίες ορίζονται ως εξής:

$$c_v \equiv \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_v, \quad c_P \equiv \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_P. \quad (5.3)$$

Η σχέση μεταξύ των c_P και c_v μπορεί να βρεθεί ξεκινώντας από την

$$\delta Q = dU + PdV \Rightarrow \delta q = du + Pdv \quad (5.4)$$

και την

$$u = u(v, T) \Rightarrow du = \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv + \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT. \quad (5.5)$$

Οι (5.4) και (5.5) συνεπάγονται:

$$\delta q = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + P \right] dv. \quad (5.6)$$

Εξ ορισμού, η c_v βρίσκεται, αν κρατήσουμε τον όγκο σταθερό ($dv = 0$) και διαιρέσουμε με το dT , οπότε:

$$c_v = \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v. \quad (5.7)$$

Προτρέχοντας λίγο, θα αναφέρουμε την ισότητα $\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = 0$, που ισχύει για ιδανικά αέρια και θα αποδειχθεί αργότερα, οπότε καταλήγουμε στη σχέση:

$$\delta q = c_v dT + Pdv. \quad (5.8)$$

Όμως

$$Pv = RT \Rightarrow Pdv + vdP = RdT, \quad (5.9)$$

οπότε η εξίσωση γράφεται:

$$\delta q = (c_v + R)dT - vdP. \quad (5.10)$$

Θέτοντας $dP = 0$ και χρησιμοποιώντας τον ορισμό $c_P \equiv \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P$, διαπιστώνουμε ότι

$$c_P = c_v + R. \quad (5.11)$$

Η σχέση αυτή λέγεται εξίσωση του Mayer και ισχύει μόνο για ιδανικά αέρια.

Πολύ χρήσιμο μέγεθος είναι το πηλίκο των δύο ειδικών θερμότητων:

$$\gamma \equiv \frac{c_P}{c_v}. \quad (5.12)$$

Αποδεικνύεται ότι:

- Για μονοατομικά αέρια: $c_v = \frac{3}{2}R$, $c_P = \frac{5}{2}R$, $\gamma = \frac{5}{3} \approx 1.67$,
- Για διατομικά αέρια: $c_v = \frac{5}{2}R$, $c_P = \frac{7}{2}R$, $\gamma = \frac{7}{5} = 1.40$.

Τέλος, ο ορισμός της c_v μας επιτρέπει να υπολογίσουμε την εσωτερική ενέργεια. Θεωρούμε ιδανικό αέριο, οπότε

$$c_v = \frac{du}{dT} \Rightarrow u - u_0 = \int_{T_0}^T c_v dT. \quad (5.13)$$

Αν η c_v δεν εξαρτάται από τη θερμοκρασία: $u - u_0 = c_v(T - T_0)$.

5.2 Ενθαλπία και λανθάνουσες θερμότητες

Ας θεωρήσουμε μια μετατροπή φάσης. Η διαδικασία συνήθως συμβαίνει υπό σταθερή πίεση, οπότε η αλλαγή όγκου, που γενικά επέρχεται, συνεπάγεται ότι το σύστημα είτε προσφέρει είτε δέχεται έργο ίσο προς:

$$W = P(V_2 - V_1) \Rightarrow \frac{W}{n} = P \left(\frac{V_2}{n} - \frac{V_1}{n} \right) \Rightarrow w = P(v_2 - v_1), \quad (5.14)$$

όπου με n συμβολίσαμε τον αριθμό των *kmoles*. Στις περισσότερες περιπτώσεις η αλλαγή φάσης συνοδεύεται από μεταφορά θερμότητας, που λέγεται λανθάνουσα θερμότητα (ανά *kilomole*) και συμβολίζεται με l . Για παράδειγμα, είναι γνωστό ότι κατά την τήξη του πάγου προσφέρεται συνεχώς θερμότητα στο σύστημα, παρά το ότι η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια του φαινομένου παραμένει σταθερή. Η σχέση $du = \delta q - Pdv$ συνεπάγεται, για πεπερασμένη μεταβολή: $u_2 - u_1 = l - P(v_2 - v_1)$, οπότε:

$$l = (u_2 + Pv_2) - (u_1 + Pv_1). \quad (5.15)$$

Ορίζουμε ως (μοριακή) ενθαλπία την ποσότητα

$$h = u + Pv, \quad (5.16)$$

οπότε η εξίσωση (5.15) δίνει:

$$l_{12} = h_2 - h_1, \quad (5.17)$$

δηλαδή η λανθάνουσα θερμότητα είναι η διαφορά των ενθαλπιών των δύο φάσεων. Είναι σημαντικό να θυμάται κανείς ότι η ενθαλπία είναι καταστατική ιδιότητα, οπότε η μεταβολή της σε μια κυκλική διαδικασία είναι μηδέν. Ας θεωρήσουμε ένα σύστημα, του οποίου το διάγραμμα φάσεων PT έχει ένα τριπλό σημείο, όπου συναντιώνται τρεις φάσεις, στερεά (τη συμβολίζουμε με το γράμμα σ), υγρή (γράμμα ν) και αέρια (γράμμα α). Ας θεωρήσουμε μια κυκλική διαδικασία που περικλείει το τριπλό σημείο με τη σειρά πήξη ($\nu \rightarrow \sigma$), εξάχνωση ($\sigma \rightarrow \alpha$), υγροποίηση ($\alpha \rightarrow \nu$). Οι λανθάνουσες θερμότητες δίνονται από τις σχέσεις:

$$l_{\nu \rightarrow \sigma} = h_\sigma - h_\nu < 0, \quad l_{\nu \rightarrow \alpha} = h_\alpha - h_\nu > 0, \quad l_{\alpha \rightarrow \sigma} = h_\sigma - h_\alpha < 0. \quad (5.18)$$

Οι ανισότητες εκφράζουν τα πειραματικά αποτελέσματα ότι κατά την πήξη και κατά την υγροποίηση εκλύεται θερμότητα, ενώ κατά την εξάχνωση απορροφάται θερμότητα ($l_{\sigma \rightarrow \alpha} > 0$). Ασφαλώς, αν θεωρήσει κανείς τις αντίστροφες διαδικασίες, τα πρόσημα θα αλλάξουν. Επί παραδείγματι, $l_{\sigma \rightarrow \alpha} > 0 \Rightarrow l_{\alpha \rightarrow \sigma} < 0$. Οι σχέσεις (5.18) συνεπάγονται ότι:

$$\begin{aligned} l_{\nu \rightarrow \sigma} - l_{\nu \rightarrow \alpha} - l_{\alpha \rightarrow \sigma} &= (h_\sigma - h_\nu) - (h_\alpha - h_\nu) - (h_\sigma - h_\alpha) = 0 \Rightarrow \\ &\Rightarrow -l_{\sigma \rightarrow \nu} - l_{\nu \rightarrow \alpha} + l_{\sigma \rightarrow \alpha} = 0 \\ &\Rightarrow l_{\sigma \rightarrow \alpha} = l_{\sigma \rightarrow \nu} + l_{\nu \rightarrow \alpha}. \end{aligned} \quad (5.19)$$

Προτιμήσαμε να γράψουμε την εξίσωση συναρτήσει των θετικών ποσοτήτων $l_{\sigma \rightarrow \alpha}$, $l_{\sigma \rightarrow \nu}$ και $l_{\nu \rightarrow \alpha}$. Αυτή η σχέση μας δίνει τη δυνατότητα να υπολογίσουμε τη μία λανθάνουσα θερμότητα συναρτήσει των άλλων δύο.

5.3 Ιδιότητες της ενθαλπίας

Εκφράσαμε την εσωτερική ενέργεια συναρτήσει της θερμοκρασίας και του όγκου, $u(v, T)$, και η επιλογή αποδείχθηκε επιτυχημένη. Προκύπτει (δοκιμάζοντας) ότι είναι βολικότερο να εκφράσουμε την ενθαλπία συναρτήσει της θερμοκρασίας και της πίεσης: $h(T, P)$. Η $h = u + Pv$ δίνει $dh = du + vdP + Pdv \Rightarrow Pdv = dh - du - vdP$. Συνδυάζοντας την τελευταία σχέση με την $\delta q = du + Pdv$ προκύπτει ότι:

$$\delta q = dh - vdP, \quad (5.20)$$

που είναι μια εναλλακτική έκφραση του πρώτου θερμοδυναμικού αξιώματος (χρησιμοποιώντας την ενθαλπία σ' αυτή την περίπτωση). Όπως είπαμε στην αρχή της παραγράφου:

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T dP, \quad (5.21)$$

οπότε:

$$\delta q = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P dT + \left[\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T - v\right] dP. \quad (5.22)$$

Υπενθυμίζουμε τον ορισμό $c_P \equiv \left(\frac{\delta q}{dT}\right)_P$ και παρατηρούμε ότι, αν $dP = 0$, θα είναι $\delta q = dh$, οπότε

$$c_P \equiv \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P. \quad (5.23)$$

Προτρέχοντας λίγο, αναγγέλλουμε το αποτέλεσμα του πειράματος των Joule-Thomson, ότι $\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = 0$, για ιδανικά αέρια, οπότε:

$$\delta q = c_P dT - vdP \quad (5.24)$$

και για ιδανικά αέρια προκύπτει η:

$$c_P = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P = \frac{dh}{dT}. \quad (5.25)$$

Από αυτή τη σχέση μπορούμε να υπολογίσουμε την ενθαλπία για ιδανικό αέριο:

$$h - h_0 = \int_{T_0}^T c_P dT, \quad (5.26)$$

που γίνεται $c_P(T - T_0)$, αν η c_P είναι ανεξέρτητη από τη θερμοκρασία.

Ξεκινώντας από την $\delta q = c_P dT - v dP$ και θέτοντας $\delta q = 0$ παίρνουμε το αποτέλεσμα $v dP = c_P dT$, ενώ αντίστοιχα η $\delta q = c_v dT + P dv$ δίνει: $P dv = -c_v dT$. Διαιρώντας βρίσκουμε:

$$\frac{v dP}{P dv} = -\frac{c_P}{c_v} = -\gamma \Rightarrow \frac{dP}{P} = -\gamma \frac{dv}{v} \Rightarrow P v^\gamma = K, \quad (5.27)$$

όπου K είναι μια σταθερά ολοκλήρωσης. Το έργο που παράγεται κατά τη διάρκεια μιας αδιαβατικής διαδικασίας δίνεται από τη σχέση

$$w = \int_{v_1}^{v_2} P dv = K \int_{v_1}^{v_2} v^{-\gamma} dv = \frac{K}{1-\gamma} (v_2^{1-\gamma} - v_1^{1-\gamma}). \quad (5.28)$$

Αξιοποιώντας την $K = P_1 v_1^\gamma = P_2 v_2^\gamma$ καταλήγουμε στην

$$w = \frac{1}{1-\gamma} (P_2 v_2 - P_1 v_1). \quad (5.29)$$

Παρατηρούμε, με τη βοήθεια της (5.28), ότι κατά την αδιαβατική εκτόνωση ($v_2 > v_1$) το αέριο παράγει έργο. Αντίθετα, κατά την αδιαβατική συμπίεση απορροφά έργο. Επίσης, για αδιαβατική μεταβολή, $dw = -du = -c_v dT$, απ' όπου προκύπτει μια εναλλακτική έκφραση για το έργο σ' αυτήν την περίπτωση.

5.4 Το πείραμα ελεύθερης εκτόνωσης των Gay-Lussac-Joule

Όπως είπαμε, επιλέξαμε να θεωρήσουμε την εσωτερική ενέργεια $u(T, v)$ ως συνάρτηση των T και v . Το πρώτο ερώτημα που απασχόλησε τους Gay-Lussac και Joule ήταν η εξάρτηση της εσωτερικής ενέργειας των αερίων από τον όγκο. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων έδειξαν ότι η εσωτερική ενέργεια δεν εξαρτάται καθόλου από τον όγκο. Η πραγματικότητα είναι ότι αυτή η ιδιότητα ισχύει ακριβώς για τα ιδανικά αέρια και, σε καλή προσέγγιση, και για τα πραγματικά αέρια. Θα δούμε πρώτα τη λογική πριν περιγράψουμε το πείραμα.

Ξεκινώντας από την καθαρά μαθηματική σχέση:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_u \left(\frac{\partial T}{\partial u}\right)_v = -1 \quad (5.30)$$

βρίσκουμε, με τη βοήθεια του ορισμού

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v, \quad (5.31)$$

τη σχέση:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T &= -\frac{1}{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_u} \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial u}\right)_v} = -\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \Rightarrow \\ &\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = -c_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u. \end{aligned} \quad (5.32)$$

Αυτή η σχέση δείχνει ότι, αν μπορέσουμε να μετρήσουμε την αλλαγή θερμοκρασίας ενός αερίου καθώς ο όγκος του αυξάνει, ενώ ταυτόχρονα η εσωτερική ενέργεια διατηρείται σταθερή, μπορούμε να προσδιορίσουμε την εξάρτηση της εσωτερικής ενέργειας από τον όγκο. Για να είμαστε σίγουροι ότι η εσωτερική ενέργεια διατηρείται σταθερή, πρέπει να φροντίσουμε ώστε η διαδικασία που θ' ακολουθήσουμε να είναι αδιαβατική, ενώ συγχρόνως να μην παράγεται ή καταναλώνεται έργο, οπότε το πρώτο θερμοδυναμικό αξίωμα ($du = \delta q - \delta w = 0$) θα διασφαλίσει τη σταθερότητα του u .

Το πείραμα που σχεδίασε ο Joule περιλαμβάνει ένα θερμικά μονωμένο δοχείο που ένα διάφραγμα το χωρίζει σε δύο μέρη. Το ένα μέρος περιέχει αέριο με όγκο v_0 και θερμοκρασία T_0 , ενώ το άλλο διαμέρισμα, με όγκο $v_1 - v_0$ είναι κενό. Κάποια στιγμή το διάφραγμα σπάει και το αέριο απλώνεται σ' όλον τον όγκο v_1 , ενώ αποκτά θερμοκρασία T_1 . Οι συνθήκες του πειράματος είναι τέτοιες που ούτε θερμοκρασία ανταλλάσσεται πουθενά, ούτε έργο παράγεται ή καταναλώνεται, οπότε η εσωτερική ενέργεια παραμένει σταθερή. Αν ορίσουμε τον συντελεστή η του Joule μέσω της σχέσης

$$\eta \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u, \quad (5.33)$$

η τελική θερμοκρασία θα δίνεται από τη σχέση:

$$T_1 = T_0 + \int_{v_0}^{v_1} \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_u dv = \int_{v_0}^{v_1} \eta dv. \quad (5.34)$$

Τα πειραματικά αποτελέσματα έχουν θέσει πολύ μικρά άνω όρια στον συντελεστή του Joule, οπότε θα είναι μικρός ή μηδέν. Στην πραγματικότητα, αν θεωρήσει κανείς ότι το αέριο περιγράφεται από την εξίσωση (3.4):

$$\left(P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT. \quad (5.35)$$

του van der Waals, μπορεί ναδειχθεί ότι

$$\eta = -\frac{a}{v^2 c_v}, \quad (5.36)$$

που δείχνει ότι για ιδανικά αέρια ($a = 0$) ο συντελεστής είναι πραγματικά μηδέν, ενώ για πραγματικά αέρια ίσως έχει μια μικρή μη μηδενική τιμή. Δηλαδή, για ιδανικά αέρια, η εσωτερική ενέργεια δεν εξαρτάται καθόλου από τον όγκο.

Με κάποια εκ των υστέρων σοφία, αυτό το αποτέλεσμα μπορεί να αποδειχθεί από πρώτες αρχές. Ξεκινάμε από την εξίσωση (5.6):

$$\delta q = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left\{ \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + P \right\} dv \quad (5.37)$$

και, προτρέχοντας λίγο, λαμβάνουμε ως δεδομένο το γεγονός ότι το

$$\frac{\delta q}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + P \right\} dv \quad (5.38)$$

είναι τέλειο διαφορικό. Αφού για κάθε τέλειο διαφορικό $Mdx + Ndy$ ισχύει $\frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial N}{\partial x}$, συμπεραίνουμε ότι:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{1}{T} \frac{\partial u}{\partial T} \right) &= \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial v} + P \right) \right] \Rightarrow \\ \Rightarrow \frac{1}{T} \frac{\partial^2 u}{\partial v \partial T} &= -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial u}{\partial v} + P \right) + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 u}{\partial T \partial v} + \frac{1}{T} \frac{\partial P}{\partial T} \Rightarrow \\ &\Rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P. \end{aligned} \quad (5.39)$$

Αυτό το ενδιαμέσο αποτέλεσμα είναι μια πολύ βασική σχέση της Θερμοδυναμικής, που η σημασία της ίσως και να ξεπερνάει τη σημασία του τελικού αποτελέσματος που θέλουμε να αποδείξουμε. Για ένα ιδανικό αέριο $P = \frac{RT}{v}$, οπότε η εξίσωση (5.39) δίνει $(\frac{\partial u}{\partial v})_T = 0$.

5.5 Το πείραμα των Joule-Thomson

Ένας εναλλακτικός τρόπος για ένα ανάλογο αποτέλεσμα, συγκεκριμένα ότι η ενθαλπία είναι ανεξάρτητη της πίεσης, είναι το πείραμα που περιγράφεται στη συνέχεια. Όπως και στο πείραμα των Gay-Lussac και Joule, η διαδικασία διαδραματίζεται σ' έναν θερμικά μονωμένο κύλινδρο με δύο διαμερίσματα. Στο αριστερό διαμέρισμα υπάρχει αέριο με παραμέτρους P_1, v_1, T_1 . Το δεξιό είναι αρχικά κενό. Υπάρχει ένα έμβολο που προωθεί το αέριο πολύ αργά, μέσω ενός πορώδους φίλτρου, προς το δεξιό διαμέρισμα. Στη διάρκεια της διαδικασίας η πίεση P_1 διατηρείται σταθερή. Το ίδιο και η πίεση P_2 στο δεξιό διαμέρισμα. Στο τέλος της διαδικασίας όλο το αέριο βρίσκεται στο δεξιό διαμέρισμα κι έχει παραμέτρους P_2, v_2, T_2 . Έστω ότι συμβολίζουμε με u_1 την ενέργεια που βρίσκεται στο αέριο του αριστερού διαμερίσματος (η οποία παύει να υπάρχει μαζί με το αέριο στο διαμέρισμα 1) και με u_2 την ενέργεια που αναδύεται στο αέριο του δεξιού διαμερίσματος, ενώ δεν υπήρχε πριν. Λόγω της ισότητας $\delta q = 0$, θα ισχύει: $u_2 - u_1 + w = 0 \Rightarrow w = u_1 - u_2$. Όμως, το έργο που προσφέρεται στο αέριο του αριστερού διαμερίσματος είναι $w_1 = \int_{v_1}^0 P_1 dv = -P_1 v_1$, ενώ το έργο που παράγεται από το αέριο στο δεξιό διαμέρισμα είναι $w_2 = \int_0^{v_2} P_2 dv = P_2 v_2$, άρα το συνολικό έργο είναι $w = w_1 + w_2 = P_2 v_2 - P_1 v_1 = u_1 - u_2$. Οι ισότητες αυτές δείχνουν ότι

$$u_1 + P_1 v_1 = u_2 + P_2 v_2 \Rightarrow h_1 = h_2, \quad (5.40)$$

δηλαδή η διαδικασία είναι ισηνθαλπική. Ορίζουμε τον συντελεστή

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h \quad (5.41)$$

των Joule-Thomson και ζητάμε από το πείραμα την τιμή του. Η λογική έχει ως εξής: Ξεκινώντας, όπως πριν, από την καθαρά μαθηματική σχέση:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_h \left(\frac{\partial T}{\partial h} \right)_P = -1 \quad (5.42)$$

βρίσκουμε, με τη βοήθεια του ορισμού

$$c_P = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P, \quad (5.43)$$

τη σχέση:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T &= -\frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_h} \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial h} \right)_P} = -\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P \Rightarrow \\ &\left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T = -c_P \mu. \end{aligned} \quad (5.44)$$

Αυτή η σχέση δείχνει ότι, αν προκύψει $\mu = 0$ (όπως πράγματι προκύπτει στα ιδανικά αέρια), θα ισχύει και $\left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T = 0$. Τα δύο αποτελέσματα είναι ισοδύναμα και συνοψίζονται ως εξής:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T = 0. \quad (5.45)$$

Και αυτό το αποτέλεσμα μπορεί να αποδειχθεί θεωρητικά, όπως και το προηγούμενο. Η πορεία είναι εντελώς ανάλογη: Ξεκινάμε από την εξίσωση:

$$\delta q = \delta h - v dP = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P dT + \left\{ \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T - v \right\} dP \quad (5.46)$$

και, προτρέχοντας λίγο, λαμβάνουμε ως δεδομένο το γεγονός ότι το

$$\frac{\delta q}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P dT + \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T - v \right\} dP \quad (5.47)$$

είναι τέλειο διαφορικό. Αφού για κάθε τέλειο διαφορικό $Mdx + Ndy$ ισχύει $\frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial N}{\partial x}$, συμπεραίνουμε ότι:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{1}{T} \frac{\partial h}{\partial T} \right) &= \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial h}{\partial v} - v \right) \right] \Rightarrow \\ \Rightarrow \frac{1}{T} \frac{\partial^2 h}{\partial P \partial T} &= -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial h}{\partial P} - v \right) + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 h}{\partial T \partial P} - \frac{1}{T} \frac{\partial v}{\partial T} \Rightarrow \\ \Rightarrow \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T &= -T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v + v. \end{aligned} \quad (5.48)$$

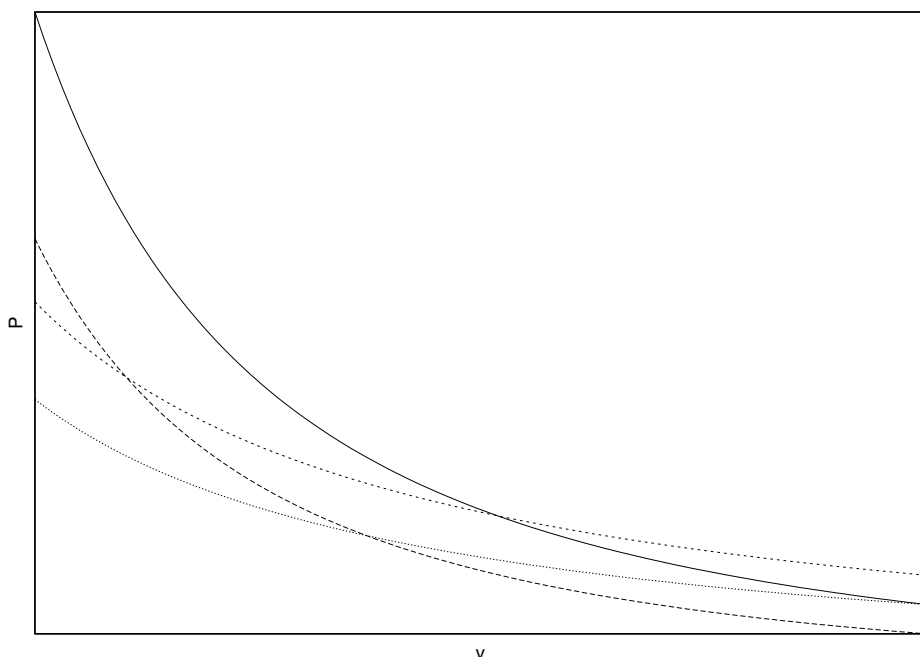
Και αυτό το ενδιάμεσο αποτέλεσμα είναι πολύ βασική σχέση της Θερμοδυναμικής, που πρέπει κανείς να θυμάται. Για ένα ιδανικό αέριο $v = \frac{RT}{P}$, οπότε η εξίσωση (5.48) δίνει $\left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T = 0$.

5.6 Θερμικές μηχανές και ο κύκλος του Carnot

Ας θεωρήσουμε ότι προσφέρεται έργο σε μια συσκευή, η οποία το μετατρέπει εξ ολοκλήρου σε θερμότητα. Η διαδικασία αυτή είναι εφικτή και αφθονούν τα παραδείγματα της καθημερινής ζωής, όπου τέτοιες μετατροπές συμβαίνουν, όπως, π.χ., ένα αυτοκίνητο που φρενάρει μέχρι να ακινητοποιηθεί. Το ερώτημα είναι αν μπορεί να γίνει η αντίστροφη διαδικασία, δηλαδή η θερμότητα να μετατραπεί εξ ολοκλήρου σε έργο. Η απάντηση είναι αρνητική: θερμότητα Q_2 μπορεί μεν να προσφερθεί σε μια κυκλική διαδικασία από δεξαμενή θερμότητας με θερμοκρασία T_2 και να μετατραπεί κατά ένα μέρος σε έργο W , ταυτόχρονα όμως, θερμότητα Q_1 πρέπει να εναποτεθεί σέ μιά δεξαμενή θερμοκρασίας $T_1 < T_2$ και το Q_1 δεν μπορεί να γίνει μηδέν, δηλαδή δεν μπορεί ολόκληρη η Q_2 να μετατραπεί σε έργο. Η απόδοση της μηχανής ορίζεται ως

$$\eta = \frac{|W|}{|Q_2|}, \quad (5.49)$$

δηλαδή ως το πηλίκο του κέρδους που μας προσφέρει η μηχανή ($|W|$) προς το πόσο κοστίζει ($|Q_2|$). Το πρώτο θερμοδυναμικό αξίωμα, εφαρ-



Σχήμα 5.1: Ο κύκλος του Carnot. Η πάνω και η κάτω καμπύλη είναι ισόθερμες, ενώ αυτές με τη μεγαλύτερη κλίση είναι αδιαβατικές.

μοζόμενο στη συγκεκριμένη περίπτωση, δίνει:

$$\Delta U = Q_1 + Q_2 - W = |Q_2| - |Q_1| - |W|. \quad (5.50)$$

Τα πρόσημα έχουν επιλεγεί έτσι ώστε να εκφράζουν τη σύμβαση: θετικό πρόσημο στη θερμότητα σημαίνει ότι προσφέρεται στο σύστημα, ενώ θετικό πρόσημο στο έργο σημαίνει ότι παράγεται από το σύστημα. Καλό είναι να κρατάει κανείς τις απόλυτες τιμές για να αποφεύγει πιθανά λάθη. Επειδή μιλάμε για κυκλικές διαδικασίες, δεν υπάρχει αλλαγή στην εσωτερική ενέργεια συνολικά ($\Delta U = 0$), οπότε:

$$W = Q_1 + Q_2 \Rightarrow |W| = |Q_2| - |Q_1|. \quad (5.51)$$

Με βάση αυτά τα δεδομένα,

$$\eta = \frac{|Q_2| - |Q_1|}{|Q_2|} = 1 - \frac{|Q_1|}{|Q_2|}. \quad (5.52)$$

Θεωρούμε τώρα την πιο σπουδαία θερμική μηχανή που λειτουργεί με κυκλική διαδικασία, τη μηχανή του Carnot. Την καταλαβαίνει κανείς πιο

άνετα με βάση ένα διάγραμμα στο επίπεδο PV (σχήμα 5.1). Αποτελείται από τέσσερα βήματα που ακολουθεί ένα ιδανικό αέριο που βρίσκεται μέσα σ' έναν κύλινδρο:

1. Μια ισόθερμη εκτόνωση από το A (πάνω αριστερή γωνία) στο B , κατά την οποία το σύστημα απορροφά από τη θερμή δεξαμενή (T_2) θερμότητα $Q_2 > 0$ και παράγει έργο $W_2 > 0$.
2. Μια αδιαβατική εκτόνωση από το B στο C , κατά την οποία το σύστημα δεν ανταλλάσσει θερμότητα, αλλά παράγει έργο $W' > 0$.
3. Μια ισόθερμη συμπίεση από το C στο D , κατά την οποία το σύστημα αποβάλλει προς την ψυχρή δεξαμενή (T_1) θερμότητα $Q_1 < 0$ και δέχεται έργο $W_1 < 0$.
4. Μια αδιαβατική συμπίεση από το D στο αρχικό σημείο A , κατά την οποία το σύστημα δεν ανταλλάσσει θερμότητα, αλλά δέχεται έργο $W'' < 0$.

Στις ισόθερμες καμπύλες, αφού η θερμοκρασία είναι σταθερή και αναφερόμαστε σε ιδανικό αέριο, η εσωτερική ενέργεια δεν αλλάζει, άρα

$$Q_2 = W_2 = nRT_2 \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) > 0, \quad Q_1 = W_1 = nRT_1 \ln \left(\frac{V_D}{V_C} \right) < 0. \quad (5.53)$$

Οι ανισότητες προκύπτουν από τις προφανείς ανισότητες: $V_B > V_A$ και $V_D < V_C$. Εξ άλλου τα B και C βρίσκονται στην ίδια αδιαβατική καμπύλη. Οι σχέσεις $P_B V_B^\gamma = P_C V_C^\gamma$ και $PV = nRT$, $T_B = T_2$, $T_C = T_1$, δίνουν:

$$T_2 V_B^{\gamma-1} = T_1 V_C^{\gamma-1}. \quad (5.54)$$

Με την ίδια λογική, αφού τα D και A βρίσκονται επίσης στην ίδια αδιαβατική καμπύλη θα ισχύει:

$$T_2 V_A^{\gamma-1} = T_1 V_D^{\gamma-1}. \quad (5.55)$$

Διαιρώντας κατά μέλη τις δύο τελευταίες εξισώσεις (5.54) και (5.55) βρίσκουμε ότι:

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}. \quad (5.56)$$

Η εξίσωση (5.56) μαζί με την (5.53) δίνουν το αποτέλεσμα:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = -\frac{T_1}{T_2}, \quad (5.57)$$

οπότε και

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}. \quad (5.58)$$

Βλέπουμε ότι, αφού $T_1 < T_2$ θα ισχύει η ανισότητα $\eta < 1$, δηλαδή πάντα κάτι χάνουμε στις θερμικές μηχανές, αφού η απόδοσή τους είναι μικρότερη από τη μονάδα.

Επαναλαμβάνουμε τα βασικά χαρακτηριστικά της μηχανής του Carnot: λειτουργεί μεταξύ δύο δεξαμενών με ιδανικό αέριο και οι διαδικασίες είναι αντιστρεπτές. Ο Carnot έδειξε ότι η απόδοση που δίνεται από τη σχέση (5.58) είναι η μέγιστη που μπορεί να πετύχει κανείς, για οποιαδήποτε θερμική μηχανή που λειτουργεί μεταξύ δύο δεξαμενών θερμότητας. Αυτός είναι και ο λόγος που έχει τόσο μεγάλο ενδιαφέρον. Σημειώνουμε ότι η απόδοση δε μπορεί να είναι μονάδα (100%), εκτός αν η ψυχρή δεξαμενή βρεθεί στο απόλυτο μηδέν ($T_1 = 0$), πράγμα που όμως αποκλείεται από το τρίτο θερμοδυναμικό αξίωμα, όπως θα δούμε.

Η ψυκτική μηχανή του Carnot είναι μια θερμική μηχανή που λειτουργεί αντίστροφα: προσφέρεται έργο στη μηχανή, έτσι ώστε να αφαιρεθεί θερμότητα από μια δεξαμενή χαμηλής θερμοκρασίας (το εσωτερικό της ψυκτικής μηχανής) και να αποδοθεί σε μια δεξαμενή υψηλής θερμοκρασίας (το δωμάτιο). Η απόδοση και σ' αυτήν την περίπτωση ορίζεται ως το πηλίκο του κέρδους ($|Q_1|$) προς τη δαπάνη ($|W|$):

$$c \equiv \frac{|Q_1|}{|W|} = \frac{|Q_1|}{|Q_2| - |Q_1|} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}, \quad (5.59)$$

αφού $\left| \frac{Q_1}{Q_2} \right| = \frac{T_1}{T_2}$. Αυτή η απόδοση μπορεί να γίνει (και συνήθως είναι) αρκετά μεγαλύτερη από τη μονάδα, αντίθετα με το η . Για ψυγεία οικιακής χρήσης παίρνει τιμές μεταξύ 5 και 10.

5.7 Λυμένες ασκήσεις

Άσκηση 5.1: Ιδανικό διατομικό αέριο έχει $c_v = \frac{5R}{2}$, όγκο $V_1 = 2 \text{ m}^3$ και πίεση $P_1 = 4 \text{ atm}$ σε θερμοκρασία $T_1 = 20^\circ\text{C}$. Το αέριο συμπιέζεται μέχρι η πίεσή του να γίνει $P_2 = 8 \text{ atm}$. Να υπολογιστούν ο τελικός όγκος V_2 , η τελική θερμοκρασία T_2 , το έργο W που παρήχθη, η αλλαγή στην εσωτερική ενέργεια ΔU και η θερμότητα ΔQ που εκλύθηκε, αν η συμπίεση ήταν:

- (1) Αντιστρεπτή και ισόθερμη,
- (2) Αντιστρεπτή και αδιαβατική.

Υπόδειξη 5.1: Η ποσότητα του αερίου μπορεί να υπολογιστεί: $n = \frac{P_1 V_1}{RT_1}$. Επίσης θα είναι $c_P = \frac{7R}{2} \Rightarrow \gamma = \frac{7}{5} = 1.4$. Κατόπιν τούτων:

(1) Τελικός όγκος: $P_2 V_2 = P_1 V_1 \Rightarrow V_2 = \frac{P_1 V_1}{P_2} = 1 \text{ m}^3$. Τελική θερμοκρασία: $T_2 = T_1$ εξ υποθέσεως. Έργο: $W = \int_1^2 P dV = \int_1^2 \frac{nRT_1}{V} dV = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = P_1 V_1 \ln \frac{P_1}{P_2} = -5.62 \times 10^5 \text{ J}$. Μεταβολή εσωτερικής ενέργειας: $\Delta U = 0$. Θερμότητα: $\Delta Q = \Delta U + W = W = -5.62 \times 10^5 \text{ J}$.

(2) Τελικός όγκος: $P_2 V_2^\gamma = P_1 V_1^\gamma \equiv K \Rightarrow V_2 = V_1 \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1}{\gamma}} = 1.22 \text{ m}^3$. Τελική θερμοκρασία: $T_2 = \frac{P_2 V_2}{nR} = \frac{P_2 V_2 T_1}{P_1 V_1} = \frac{P_2 V_1 \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1}{\gamma}} T_1}{P_1 V_1} = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{1-\frac{1}{\gamma}} = 357 \text{ K}$. Έργο: $W = \int_1^2 P dV = \int_1^2 \frac{K}{V^\gamma} dV = K \frac{V_1^{1-\gamma} - V_2^{1-\gamma}}{\gamma-1} = \frac{P_1 V_1^\gamma}{\gamma-1} \left(\frac{1}{V_1^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_2^{\gamma-1}} \right) = -4.48 \times 10^5 \text{ J}$. Θερμότητα: $\Delta Q = 0$ εξ υποθέσεως. Μεταβολή εσωτερικής ενέργειας: $\Delta Q = \Delta U + W \Rightarrow \Delta U = -W = +4.48 \times 10^5 \text{ J}$.

Άσκηση 5.2: Ιδανικό μονοατομικό αέριο με αρχική πίεση P_0 και όγκο V_0 εκτονώνεται αδιαβατικά και ο όγκος διπλασιάζεται.

- (1) Υπολογίστε την τελική πίεση.

(2) Υπολογίστε τη μεταβολή της ενθαλπίας.

Υπόδειξη 5.2: Αφού το αέριο είναι μονατομικό: $c_P = \frac{5}{2}R$, $\gamma = \frac{5}{3}$.

(1) Αφού έχουμε αδιαβατική μεταβολή: $P_0V_0^\gamma = P(2V_0)^\gamma \Rightarrow P = 2^{-\gamma}P_0 = 0.315P_0$. Θα μας χρειαστεί σε λίγο η ταυτότητα: $PV = 2^{1-\gamma}P_0V_0$.

(2) $\Delta Q = \Delta U + W = 0 \Rightarrow \Delta U = -W = -\left[\frac{PV - P_0V_0}{1-\gamma}\right] = P_0V_0\frac{2^{1-\gamma}-1}{\gamma-1} = -0.555P_0V_0$. $\Delta H = \Delta(U + PV) = \Delta U + (PV - P_0V_0) = P_0V_0(2^{1-\gamma} - 1)\left(\frac{1}{\gamma-1} + 1\right) = \frac{\gamma}{\gamma-1}(2^{1-\gamma} - 1)P_0V_0 = -0.925P_0V_0$.

Άσκηση 5.3: Δύο κιλά πάγος ($m = 2\text{ kg}$) στους -20°C θερμαίνονται μέχρι τους 0°C και λειώνουν. Το νερό που προκύπτει θερμαίνεται μέχρι τους 100°C , όπου εξαερώνεται και ο ατμός θερμαίνεται στους 400°C . Όλες οι διαδικασίες είναι ισοβαρείς. Να υπολογιστεί η μεταβολή στην ενθαλπία. Οι ειδικές θερμότητες σε σταθερή πίεση του πάγου είναι $c_{P,\pi} = 0.55 \text{ kcal kg}^{-1}\text{K}^{-1}$, του νερού $c_{P,\nu} = 1.00 \text{ kcal kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ και του ατμού $c_{P,\alpha} = 0.48 \text{ kcal kg}^{-1}\text{K}^{-1}$. Οι λανθάνουσες θερμότητες είναι: από πάγο σε νερό: $l_1 = 80 \text{ kcal kg}^{-1}$ και από νερό σε ατμό: $l_2 = 538 \text{ kcal kg}^{-1}$.

Υπόδειξη 5.3: (1) Μεταβολή της ενθαλπίας κατά τη θέρμανση του πάγου: $H_2 - H_1 = mc_{P,\pi}(0 \text{ K} - (-20) \text{ K}) = 2 \times 0.55 \times 20 \text{ kcal} = 22 \text{ kcal}$. (2) Μεταβολή της ενθαλπίας κατά την τήξη του πάγου: $H_3 - H_2 = ml_1 = 160 \text{ kcal}$. (3) Μεταβολή της ενθαλπίας κατά τη θέρμανση του νερού: $H_4 - H_3 = mc_{P,\nu}(100 \text{ K} - 0 \text{ K}) = 2 \times 1.00 \times 100 \text{ kcal} = 200 \text{ kcal}$. (4) Μεταβολή της ενθαλπίας κατά την εξαέρωση του νερού: $H_5 - H_4 = (2 \text{ kg})l_2 = 1076 \text{ kcal}$. (5) Μεταβολή της ενθαλπίας κατά τη θέρμανση του ατμού: $H_6 - H_5 = (2 \text{ kg})c_{P,\alpha}(400 \text{ K} - 100 \text{ K}) = 2 \times 0.48 \times 300 \text{ kcal} = 288 \text{ kcal}$.

Άσκηση 5.4: Ένα λάστιχο αυτοκινήτου έχει αρχικά πίεση 270 kPa , η οποία, μετά από τρεις ώρες οδήγησης αυξάνεται στα 300 kPa . Ποια είναι η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας; Υποθέστε ότι ο αέρας είναι

ιδανικό αέριο με σταθερό $c_v = \frac{5R}{2}$ και ότι ο όγκος παραμένει σταθερός: $V_0 = 0.057 \text{ m}^3$.

Υπόδειξη 5.4: Η ζητούμενη μεταβολή θα είναι: $U - U_0 = \int_{T_0}^T n c_v dT = \frac{5}{2} n R (T - T_0)$. Εξ άλλου, $n R T_0 = P_0 V_0$ και $n R T = P V_0$, οπότε: $n R (T - T_0) = (P - P_0) V_0$ και $U - U_0 = \frac{5}{2} (P - P_0) V_0 = \frac{5}{2} \times (300 - 270) \times 0.057 \text{ J} = 4.28 \times 10^3 \text{ J}$.

Άσκηση 5.5: Η μοριακή εσωτερική ενέργεια ενός αερίου van der Waals δίνεται από την έκφραση: $u = u_0 + c_v T - \frac{a}{v}$, όπου τα u_0 , c_v και a είναι σταθερές.

(1) Βρείτε μια έκφραση για το η και δείξτε ότι $\eta = 0$, αν $a = 0$.

(2) Βρείτε μια έκφραση για την μοριακή ενθαλπία h συναρτήσει των v και T .

(3) Δείξτε ότι $\mu = \frac{\kappa_T R T v}{c_P v - b} - \frac{v}{c_P}$.

(4) Υπολογίστε την ισόθερμη συμπιεστότητα κ_T για το αέριο van der Waals.

(5) Δείξτε ότι, αν $a = b = 0$, τότε και $\kappa_T = \frac{v}{R T}$, καθώς και $\mu = 0$.

Υπόδειξη 5.5: (1) Από την έκφραση για την ειδική εσωτερική ενέργεια βρίσκουμε ότι: $\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u + \frac{a}{v^2} = 0 \Rightarrow \eta \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u = -\frac{a}{c_v v^2}$.

(2) Είναι απλό να δούμε ότι $h = u + P v = u_0 + c_v T - \frac{a}{v} + P v$. Από την εξίσωση του van der Waals, $(P + \frac{a}{v^2})(v - b) = R T$, προκύπτει η $P v = \frac{a}{v} + \frac{R T v}{v - b}$, οπότε: $h = u_0 + c_v T + \frac{R T v}{v - b} - \frac{2a}{v}$.

(3) Από τις σχέσεις ορισμού $\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h$, $c_P = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P$ προκύπτει εύκολα ότι: $\mu c_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial h}\right)_T} = -\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T$. Όμως από τη σχέση $h = u_0 + c_v T - \frac{a}{v} + P v$, που είδαμε στο προηγούμενο ερώτημα, βρίσκουμε ότι $\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = v + P \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T + \frac{a}{v^2} \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = v - P v \kappa_T - \frac{a}{v} \kappa_T$, όπου υπενθυμίζουμε ότι $\kappa_T \equiv \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T$. Συνεπώς: $\mu c_P = -v + P v \kappa_T - \left(P v - \frac{R T v}{v - b}\right) \kappa_T = -v + \left(\frac{R T v}{v - b}\right) \kappa_T \Rightarrow \mu = \frac{\kappa_T R T v}{c_P v - b} - \frac{v}{c_P}$.

(4) Παραγωγίζουμε την εξίσωση του van der Waals ως προς v υπό σταθερή θερμοκρασία T και βρίσκουμε: $\frac{\partial}{\partial v} \left[\left(P + \frac{a}{v^2}\right) (v - b) \right] = 0 \Rightarrow$

$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T (v - b) - \frac{2a}{v^3}(v - b) + \left(P + \frac{a}{v^2}\right) = 0$. Αλλά $\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = -\frac{1}{\kappa_T v}$, όπως προκύπτει από τον ορισμό του κ_T που δώσαμε στο προηγούμενο ερώτημα. Αντικαθιστώντας και λύνοντας ως προς κ_T καταλήγουμε στην έκφραση: $\kappa_T = \frac{1}{\frac{RTv}{(v-b)^2} - \frac{2a}{v^2}}$.

(5) Αν $a = b = 0$, η τελευταία σχέση δίνει: $\kappa_T = \frac{v}{RT} = \frac{1}{P}$. Στη συνέχεια η έκφραση για το μ δίνει: $\mu = \frac{\kappa_T RT}{c_P} - \frac{v}{c_P} = \frac{v}{RT} \frac{RT}{c_P} - \frac{v}{c_P} = 0$.

Άσκηση 5.6: Να δείξετε ότι:

$$(1) \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_v = c_P \left(1 - \frac{\beta\mu}{\kappa_T}\right).$$

$$(2) \left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_T = \frac{c_P \mu}{\kappa_T v}.$$

$$(3) \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_h = \frac{\mu}{v(\mu\beta - \kappa_T)}.$$

Υπόδειξη 5.6: (1) Ξεκινάμε από τη γνωστή σχέση

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T dP \Rightarrow \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v. \quad (5.60)$$

Αρκεί να δούμε με τι ισούται η παράσταση $-\frac{c_P \beta \mu}{\kappa_T}$. Οι ορισμοί των διαφορών μεγεθών δίνουν:

$$\begin{aligned} -\frac{c_P \beta \mu}{\kappa_T} &= -\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P \frac{\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h}{-\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T} = \\ &= \left[\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h\right] \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T\right] = \\ &= \left[-\frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial h}\right)_T}\right] \left[-\frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v}\right] = \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v. \end{aligned}$$

Αν θυμηθούμε ότι $c_P = \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T$, η εξίσωση (5.60) γίνεται:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_v = c_P - \frac{c_P \beta \mu}{\kappa_T} = c_P \left(1 - \frac{\beta \mu}{\kappa_T}\right).$$

(2) Εφαρμόζοντας κανόνες παραγωγής:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial h}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T} = \frac{-\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T} = \frac{c_P \mu}{\kappa_T v}.$$

(3) Το πιο εύκολο είναι να ξεκινήσουμε από το δεύτερο μέλος:

$$\begin{aligned} \frac{\mu}{v\mu\beta - v\kappa_T} &= \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h}{v \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P - v \left[-\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T\right]} \\ &= \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h}{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T}. \end{aligned}$$

Όμως $dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T dP \Rightarrow \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_h = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T$,
 οπότε: $\frac{\mu}{v\mu\beta - v\kappa_T} = \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h}{\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_h} = \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_h$.

Άσκηση 5.7: Η απόδοση μιας μηχανής του Carnot θα μεγαλώσει περισσότερο αν μεγαλώσουμε τη θερμοκρασία T_2 της θερμής δεξαμενής κατά δT , ή αν μικρύνουμε τη θερμοκρασία T_1 της ψυχρής δεξαμενής κατά δT ;

Υπόδειξη 5.7: Θα είναι: $\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}$, $\eta_1 = 1 - \frac{T_1 - \delta T}{T_2}$, $\eta_2 = 1 - \frac{T_1}{T_2 + \delta T}$. Το ερώτημα είναι αν $\eta_1 > \eta_2$ ή αντίστροφα και εύκολα μπορούμε να δείξουμε ότι ισχύει το πρώτο: $\eta_1 > \eta_2 \Leftrightarrow 1 - \frac{T_1 - \delta T}{T_2} > 1 - \frac{T_1}{T_2 + \delta T} \Leftrightarrow T_1 - T_2 - \delta T < 0$, που ισχύει, αφού $T_1 < T_2$ και $\delta T > 0$.

Άσκηση 5.8: Θεωρήστε ότι ιδανικό αέριο υφίσταται τον λεγόμενο κύκλο του Otto, που ουσιαστικά συνίσταται από τα ακόλουθα βήματα: (1) Μια αδιαβατική συμπίεση $a \rightarrow b$ από όγκο V_a σε όγκο V_b . (2) Μια ισόχωρη αύξηση της θερμοκρασίας $b \rightarrow c$ (ανάφλεξη). (3) Μια αδιαβατική εκτόνωση $c \rightarrow d$ από όγκο $V_c = V_b$ σε όγκο $V_d = V_a$ (παραγωγή έργου). (4) Μια ισόχωρη ελάττωση $d \rightarrow a$ της θερμοκρασίας. Δείξτε ότι η απόδοση του κύκλου δίνεται από τη σχέση:

$$\eta = 1 - \frac{T_d - T_a}{T_c - T_b} = 1 - \left(\frac{V_b}{V_a}\right)^{\gamma-1}.$$

Υπόδειξη 5.8: Κατά την αδιαβατική μεταβολή $a \rightarrow b$ θα ισχύει ότι $\Delta U_{a \rightarrow b} = -\Delta W_{a \rightarrow b} = c_v(T_b - T_a)$. Παρόμοια, κατά την αδιαβατική μεταβολή $c \rightarrow d$ θα ισχύει ότι $\Delta U_{c \rightarrow d} = -\Delta W_{c \rightarrow d} = c_v(T_d - T_c)$. Κατά τις ισόχωρες μεταβολές: $Q_{b \rightarrow c} = \Delta U_{b \rightarrow c} = c_v(T_c - T_b)$ και $Q_{d \rightarrow a} = \Delta U_{d \rightarrow a} = c_v(T_a - T_d)$. Επισημαίνουμε ότι: $\Delta U_{a \rightarrow b} > 0$, $\Delta U_{c \rightarrow d} <$

0, $\Delta U_{b \rightarrow c} > 0$, $\Delta U_{d \rightarrow a} < 0$ και ότι: $\Delta W_{a \rightarrow b} < 0$, $\Delta W_{c \rightarrow d} > 0$, $\Delta W_{b \rightarrow c} = 0$, $\Delta W_{d \rightarrow a} = 0$. Το έργο που αποδίδει η μηχανή είναι ίσο με $\Delta W = \Delta W_{a \rightarrow b} + \Delta W_{c \rightarrow d} = -c_v(T_b - T_a) + c_v(T_c - T_d)$, ενώ $|Q_2| = Q_{b \rightarrow c} = c_v(T_c - T_b)$, οπότε $\eta = \frac{|\Delta W|}{|Q_2|} = \frac{-c_v(T_b - T_a + T_d - T_c)}{c_v(T_c - T_b)} = \left| \frac{T_d - T_a}{T_c - T_b} - 1 \right| = 1 - \frac{T_d - T_a}{T_c - T_b}$. Λόγω του αδιαβατικού χαρακτήρα των μεταβάσεων $a \rightarrow b$ και $c \rightarrow d$, ισχύουν οι σχέσεις: $T_d V_d^{\gamma-1} = T_c V_c^{\gamma-1}$, $T_b V_b^{\gamma-1} = T_a V_a^{\gamma-1}$, οπότε:

$$\begin{aligned} \eta &= 1 - \frac{T_d - T_a}{T_c - T_b} = 1 - \frac{T_c \left(\frac{V_c}{V_d}\right)^{\gamma-1} - T_a}{T_c - T_a \left(\frac{V_a}{V_b}\right)^{\gamma-1}} = \\ &= 1 - \frac{\left(\frac{V_b}{V_a}\right)^{\gamma-1} \left[T_c - T_a \left(\frac{V_a}{V_b}\right)^{\gamma-1} \right]}{T_c - T_a \left(\frac{V_a}{V_b}\right)^{\gamma-1}} = 1 - \left(\frac{V_b}{V_a}\right)^{\gamma-1}, \end{aligned}$$

όπου χρησιμοποιήσαμε το γεγονός ότι $\frac{V_c}{V_d} = \frac{V_b}{V_a}$.

Άσκηση 5.9: Θεωρήστε ότι ιδανικό αέριο υφίσταται τον λεγόμενο κύκλο του Joule, που ουσιαστικά συνίσταται από τα ακόλουθα βήματα: (1) Μια αδιαβατική συμπίεση $a \rightarrow b$ από πίεση P_a σε πίεση P_b . (2) Μια ισοβαρή εκτόνωση $b \rightarrow c$ από όγκο V_b σε όγκο V_c , ενώ $P_c = P_b$. (3) Μια αδιαβατική εκτόνωση $c \rightarrow d$ από πίεση P_c σε πίεση P_d . (4) Μια ισοβαρή συμπίεση $d \rightarrow a$ από όγκο V_d σε όγκο V_a , ενώ $P_a = P_d$. Δείξτε ότι η απόδοση του κύκλου δίνεται από τη σχέση:

$$\eta = 1 - \left(\frac{P_a}{P_b}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}.$$

Υπόδειξη 5.9: Καταγράφουμε τις σχέσεις για τις αδιαβατικές μεταβολές: $\Delta U_{a \rightarrow b} = -\Delta W_{a \rightarrow b} = n c_v(T_b - T_a)$, $\Delta U_{c \rightarrow d} = -\Delta W_{c \rightarrow d} = n c_v(T_d - T_c)$. Από αυτές τις σχέσεις κρατάμε τις εκφράσεις:

$$\Delta W_{a \rightarrow b} = -n c_v(T_b - T_a) < 0,$$

$$\Delta W_{c \rightarrow d} = -n c_v(T_d - T_c) > 0.$$

Για τις δύο διαδρομές που απομένουν:

$$\Delta W_{b \rightarrow c} = -\Delta U_{b \rightarrow c} + \Delta Q_{b \rightarrow c} = -n c_v(T_c - T_b) + n c_p(T_c - T_b) = n R(T_c - T_b),$$

$$\Delta W_{d \rightarrow a} = -\Delta U_{d \rightarrow a} + \Delta Q_{d \rightarrow a} = -nc_v(T_a - T_d) + nc_P(T_a - T_d) = nR(T_a - T_d).$$

Το έργο που παράγεται από τη μηχανή είναι το άθροισμα των τεσσάρων επί μέρους έργων:

$$\begin{aligned} \Delta W &= nR(T_a - T_d) + nR(T_c - T_b) - nc_v(T_b - T_a) - nc_v(T_d - T_c) = \\ &= n(c_v + R)T_a - n(c_v + R)T_b + n(c_v + R)T_c - n(c_v + R)T_d = \\ &= nc_P T_a - nc_P T_b + nc_P T_c - nc_P T_d. \end{aligned}$$

Η θερμότητα που απορροφάται από το σύστημα ισούται με:

$$Q_{b \rightarrow c} = nc_P(T_c - T_b).$$

Η απόδοση θα είναι:

$$\eta = \left| \frac{\Delta W}{Q_{b \rightarrow c}} \right| = \left| \frac{nc_P(T_a - T_b + T_c - T_d)}{nc_P(T_c - T_b)} \right| = \left| 1 - \frac{T_d - T_a}{T_c - T_b} \right|.$$

Για τις ισοβαρείς μεταβολές ισχύουν οι:

$$\frac{V_c}{T_c} = \frac{V_b}{T_b}, \quad \frac{V_d}{T_d} = \frac{V_a}{T_a}. \quad (5.61)$$

Επί πλέον, οι σχέσεις $P_a V_a^\gamma = P_b V_b^\gamma$, $P_d V_d^\gamma = P_c V_c^\gamma$, $P_d = P_a$, $P_c = P_b$ συνεπάγονται ότι: $\frac{V_a}{V_d} = \frac{V_b}{V_c}$, που, μαζί με τις σχέσεις (5.61), δίνουν τελικά τις ισότητες:

$$\frac{V_a}{V_d} = \frac{V_b}{V_c} = \frac{T_a}{T_d} = \frac{T_b}{T_c} \Rightarrow \frac{T_d}{T_a} - 1 = \frac{T_c}{T_b} - 1 \Rightarrow \frac{T_d - T_a}{T_c - T_b} = \frac{T_a}{T_b}.$$

Λαμβάνοντας υπόψη αυτές τις ισότητες, η απόδοση γράφεται:

$$\eta = 1 - \frac{T_a}{T_b}.$$

Κεφάλαιο 6

Δεύτερο Θερμοδυναμικό Αξίωμα

6.1 Εισαγωγή

Το Πρώτο θερμοδυναμικό Αξίωμα είναι γενικό και κομψό, αλλά ατελές. Για παράδειγμα, είδαμε κατά τη συζήτηση της μηχανής του Carnot ότι υπάρχουν διαδικασίες οι οποίες επιτρέπονται από το Πρώτο θερμοδυναμικό Αξίωμα, αλλά δεν είναι δυνατόν να πραγματοποιηθούν, όπως ας πούμε η αδυναμία πλήρους μετατροπής της θερμότητας σε έργο. Φαίνεται ότι λείπει κάποιος νόμος που να καθορίζει αυτά τα πράγματα. Εξ άλλου, τονίσαμε μέχρι τώρα την κεφαλαιώδη σημασία των αντιστρέψιμων διαδικασιών, ενώ οι πραγματικές διαδικασίες δεν είναι αντιστρεπτές. Το Πρώτο θερμοδυναμικό Αξίωμα δεν έχει τρόπο να διακρίνει μεταξύ των δύο τύπων, οπότε θα θέλαμε να ορίσουμε κάποια μεταβλητή που να μπορεί να κάνει τη διάκριση. Τέλος, οι καταστατικές μεταβλητές έχουν αποδειχθεί πάρα πολύ εύχρηστες μέχρι τώρα. Όμως, στο Πρώτο θερμοδυναμικό Αξίωμα τα δύο από τα τρία διαφορικά δεν είναι τέλεια, οπότε δικαιούται κανείς να διερωτηθεί αν υπάρχει κάποιος τρόπος να το γράψουμε συναρτήσει μόνο καταστατικών μεταβλητών.

6.2 Η μαθηματική έννοια της εντροπίας

Το Πρώτο Θερμοδυναμικό Αξίωμα μπορεί να εκφραστεί με τη μορφή:

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (6.1)$$

Θα θέλαμε να εκφράσουμε τα μη τέλεια διαφορικά δQ και δW συναρτήσει καταστατικών μεταβλητών. Για αντιστρεπτές διαδικασίες ξέρουμε ότι το δW μπορεί να σχετιστεί με τέλειο διαφορικό με τη βοήθεια της μεταβλητής P : $\frac{\delta W}{P} = dV \Rightarrow \delta W = PdV$. Θα μπορούσε κανείς να μαντέψει ότι για να εκφράσουμε το δQ μ' έναν παρόμοιο τρόπο (πάλι για αντιστρεπτές διαδικασίες) ίσως η μεταβλητή T , που δεν έχει ακόμη χρησιμοποιηθεί, είναι κατάλληλη να παίζει κάποιο ρόλο όπως η πίεση προηγουμένως:

$$\frac{dQ}{T} = dS \Rightarrow \delta Q = TdS. \quad (6.2)$$

Το dS θα δούμε ότι είναι πράγματι τέλειο διαφορικό και η αντίστοιχη καταστατική μεταβλητή λέγεται *εντροπία*. Με βάση τα παραπάνω, το Πρώτο Θερμοδυναμικό Αξίωμα μπορεί να εκφραστεί με τη μορφή:

$$dU = TdS - PdV, \quad (6.3)$$

για αντιστρεπτές μεταβολές. Φυσικά μένουν ανοιχτά δύο προβλήματα: (1) Να αποδειχτεί ότι πράγματι το dS , όπως ορίστηκε παραπάνω, είναι τέλειο διαφορικό και (2) Να εξεταστεί κατά πόσο η έκφραση (6.3) ισχύει και για μη αντιστρεπτές διαδικασίες. Αυτό είναι σημαντικό, γιατί η σχέση (6.1) ισχύει για οποιαδήποτε διαδικασία, και δε θα θέλαμε αυτό που επινοήσαμε ως βελτιωμένη έκδοσή του να υστερεί σε γενικότητα.

6.3 Διατυπώσεις του Δεύτερου Θερμοδυναμικού Αξιώματος

Υπάρχουν δύο παραδοσιακές εκφράσεις για το Δεύτερο Θερμοδυναμικό Αξίωμα, που αναφέρονται σε μη αντιστρεπτές διαδικασίες και τις οποίες

δίνουμε αμέσως:

- *Διατύπωση του Clausius:* Είναι αδύνατον να κατασκευαστεί συσκευή που να λειτουργεί με κυκλική διαδικασία και της οποίας το μόνο αποτέλεσμα να είναι η μεταφορά θερμότητας από ψυχρό σε θερμό σώμα.
- *Διατύπωση των Kelvin-Planck:* Είναι αδύνατον να κατασκευαστεί συσκευή που να λειτουργεί με κυκλική διαδικασία και της οποίας το μόνο αποτέλεσμα να είναι η παραγωγή έργου και η ανταλλαγή θερμότητας με μία και μοναδική δεξαμενή.

Ένα αποτέλεσμα που είναι απαραίτητο να δείξουμε είναι ότι, αν παραβιαστεί η εκδοχή του Clausius για το Δεύτερο Θερμοδυναμικό Αξίωμα, τότε θα παραβιαστεί και η εκδοχή των Kelvin και Planck. Θεωρούμε υποθετική μηχανή M' που απορροφά θερμότητα Q_1 από την ψυχρή δεξαμενή και την αποδίδει ολόκληρη στη θερμή δεξαμενή, παραβιάζοντας την εκδοχή του Clausius. Την συνδέουμε με μηχανή M του Carnot, που απορροφά θερμότητα Q_2 από την θερμή δεξαμενή και αποδίδει ένα μέρος (που φροντίζουμε να ισούται με Q_1 κατ' απόλυτη τιμή) στην ψυχρή δεξαμενή, ενώ παράγει και έργο. Ισχύει η σχέση: $Q_2 = W - Q_1 \Rightarrow W = Q_1 + Q_2$. Η σύνθετη μηχανή δεν θα ανταλλάσσει καθόλου θερμότητα με την ψυχρή δεξαμενή (αφού ό,τι παίρνει το ένα μέρος της μηχανής το επιστρέφει το άλλο), θα απορροφά θερμότητα $Q_2 + Q_1 = |Q_2| - |Q_1|$ από τη θερμή δεξαμενή και θα παράγει έργο $W = Q_1 + Q_2 = |Q_2| - |Q_1|$, δηλαδή θα παραβιάζει και την εκδοχή των Kelvin και Planck. Θα μπορούσε κανείς παρόμοια να δείξει ότι ισχύει και το αντίστροφο, δηλαδή, αν παραβιαστεί η εκδοχή των Kelvin και Planck, τότε θα παραβιαστεί και η εκδοχή του Clausius. Αυτό σημαίνει ότι οι δύο διατυπώσεις του Δεύτερου Θερμοδυναμικού Αξιώματος είναι ισοδύναμες.

6.4 Θεώρημα του Carnot

Η διατύπωση του Clausius του Δεύτερου Θερμοδυναμικού Αξιώματος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την απόδειξη του θεωρήματος του Carnot που λέει το εξής:

Είναι αδύνατον να κατασκευαστεί συσκευή που να λειτουργεί μεταξύ δύο δεξαμενών και να έχει μεγαλύτερη απόδοση από τη μηχανή Carnot που λειτουργεί μεταξύ των ίδιων δεξαμενών.

Η απόδειξη γίνεται δια της εις άτοπον απαγωγής. Θεωρούμε δύο μηχανές, την M (μηχανή Carnot) και την M' και υποθέτουμε ότι $\eta' > \eta$, δηλαδή:

$$\frac{W'}{Q'_2} > \frac{W}{Q_2} \Rightarrow \frac{|W'|}{|Q'_2|} > \frac{|W|}{|Q_2|}. \quad (6.4)$$

(Η τελευταία συνεπαγωγή προέρχεται από την παρατήρηση ότι τα W και Q_2 είναι είτε θετικά και τα δύο (αν έχουμε λειτουργία θερμικής μηχανής) είτε αρνητικά και τα δύο (αν έχουμε λειτουργία ψυκτικής μηχανής), δηλαδή είναι πάντα ομόσημα. Η ίδια παρατήρηση ισχύει και για τα W' και Q'_2). Αφού η μηχανή Carnot είναι αντιστρεπτή, μπορεί να λειτουργήσει και σαν ψυκτική μηχανή. Η υποθετική μηχανή με τη μεγάλη απόδοση λειτουργεί ως θερμική μηχανή και μπορεί κανείς να ρυθμίσει τα πράγματα ώστε

$$|W'| = |W|, \quad (6.5)$$

δηλαδή το έργο που χρειάζεται για τη λειτουργία της ψυκτικής μηχανής να παρέχεται ακριβώς από την M' . Αν γράψουμε τις ισότητες $|W'| = |Q'_2| - |Q'_1|$ και $-|W| = |Q_1| - |Q_2|$, η ισότητα των έργων συνεπάγεται ότι:

$$|Q_2| - |Q'_2| = |Q_1| - |Q'_1|. \quad (6.6)$$

Εξ άλλου η ισότητα των έργων μαζί με την (6.4) δίνει την ανισότητα $|Q_2| > |Q'_2|$, η οποία με τη βοήθεια της (6.6) συνεπάγεται ότι $|Q_1| > |Q'_1|$. Δηλαδή η σύνθετη μηχανή που κατασκευάσαμε συνδέοντας τις

M και M' δεν παράγει ούτε καταναλώνει έργο, όμως αφαιρεί θερμότητα $|Q_1| - |Q'_1|$ από την ψυχρή δεξαμενή και μεταφέρει θερμότητα $|Q_2| - |Q'_2|$ στη θερμή δεξαμενή, πράγμα που αντιφάσκει με τη διατύπωση του Clausius, όπερ άτοπον! Δηλαδή, μ' αυτά τα επιχειρήματα καταλήξαμε στο ότι $\eta \geq \eta'$, δηλαδή η μηχανή του Carnot έχει μεγαλύτερη (ή το πολύ ίση) απόδοση από την υποθετική μηχανή. Η ιδιότητα της μηχανής M του Carnot που χρησιμοποιήθηκε στην απόδειξη ήταν βασικά το ότι είναι αντιστρεπτή. Αν, όχι μόνο η M , αλλά και η M' ήταν αντιστρεπτή, θα μπορούσαμε να θεωρήσουμε την αντίστροφη διαδικασία, δηλαδή M να λειτουργεί ως θερμική μηχανή και η M' ως ψυκτική. Τότε, ακολουθώντας τα ίδια ακριβώς βήματα, θα συμπεραίναμε ότι πρέπει να ικανοποιείται εκτός από την $\eta \geq \eta'$, και η $\eta' \geq \eta$, οπότε καταλήγουμε ότι $\eta = \eta'$. Δηλαδή, για οποιαδήποτε αντιστρεπτή μηχανή η απόδοση ισούται με την απόδοση $\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}$ της μηχανής του Carnot, ενώ οποιαδήποτε μη αντιστρεπτή μηχανή έχει μικρότερη απόδοση. Αυτό είναι το θεώρημα του Carnot.

6.5 Ανισότητα του Clausius και Δεύτερο Θερμοδυναμικό Αξίωμα

Για έναν κύκλο του Carnot έχουμε δείξει ότι ισχύει η σχέση (5.57), δηλαδή η:

$$\frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} = 0. \quad (6.7)$$

Το πηλίκο $\frac{Q}{T}$ λέγεται λόγος του Carnot. Θεωρούμε τώρα αυτήν την ισότητα για την περίπτωση ενός κύκλου Carnot απειροστού πάχους, δηλαδή έναν κύκλο όπου οι ισόθερμες καμπύλες έχουν απειροστό μήκος.

Η εξίσωση γράφεται:

$$\frac{\delta Q_2}{T_2} + \frac{\delta Q_1}{T_1} = 0. \quad (6.8)$$

Ας θεωρήσουμε τώρα έναν αυθαίρετο (δηλαδή όχι υποχρεωτικά απει-

ροστό) αντιστρεπτό κύκλο στο επίπεδο PV . Μπορούμε να τον προσεγγίσουμε με έναν πολύ μεγάλο αριθμό από απειροστούς κύκλους Carnot. Για τον κάθε απειροστό κύκλο θα ισχύει η παραπάνω ισότητα, οπότε, αθροίζοντας όλους μαζί βρίσκουμε ότι για την αυθαίρετη αντιστρεπτή καμπύλη θα ισχύει:

$$\sum_k \frac{\delta Q_k}{T_k} \rightarrow \oint \frac{\delta Q_{αντ}}{T} = 0. \quad (6.9)$$

Η ισότητα αυτή ισχύει για αυθαίρετες αλλά αντιστρεπτές διαδικασίες και αυτό υποδηλώνεται με τον δείκτη στην στοιχειώδη θερμότητα. Το γεγονός ότι το ολοκλήρωμα στην κλειστή διαδρομή είναι μηδέν αποδεικνύει το γεγονός ότι το $dS = \frac{\delta Q_{αντ}}{T}$ είναι τέλειο διαφορικό.

Θεωρούμε τώρα έναν μη αντιστρεπτό απειροστό κύκλο και συμβολίζουμε τις αντίστοιχες ποσότητες με τόνους. Η απόδοσή του θα είναι μικρότερη από του αντιστρεπτού ($\eta' < \eta$), οπότε

$$\frac{Q'_1}{Q'_2} < \frac{Q_1}{Q_2} = -\frac{T_1}{T_2} \Rightarrow \frac{Q'_1}{T_1} < -\frac{Q'_2}{T_2} \Rightarrow \frac{Q'_2}{T_2} + \frac{Q'_1}{T_1} < 0 \quad (6.10)$$

και η σχέση (6.8) τροποποιείται και γίνεται:

$$\frac{\delta Q'_2}{T_2} + \frac{\delta Q'_1}{T_1} < 0. \quad (6.11)$$

Για αυθαίρετο κύκλο θα ισχύει, επομένως, η σχέση: $\oint \frac{\delta Q'}{T} < 0$. Δηλαδή το ολοκλήρωμα για έναν αυθαίρετο κύκλο θα είναι είτε αρνητικό (για μη αντιστρεπτό κύκλο) είτε μηδέν (για αντιστρεπτό κύκλο), άρα το γενικό αποτέλεσμα είναι η πολύ γνωστή ανισότητα του *Clausius*:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0, \quad (6.12)$$

με την κατανόηση ότι το ίσον ισχύει για αντιστρεπτές διαδικασίες. Μερικές φορές η εξίσωση (6.12) θεωρείται ως η πιο κατάλληλη διατύπωση του Δεύτερου Θερμοδυναμικού Αξιώματος.

Ας θεωρήσουμε τώρα μια κυκλική διαδικασία που αποτελείται από μία ενδεχομένως μη αντιστρεπτή μεταβολή από την κατάσταση 1 στην 2 και

από μια αντιστρεπτή αλλαγή από την κατάσταση 2 στην 1. Η εξίσωση (6.12) θα δώσει:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_2^1 \frac{\delta Q_{αντ}}{T} \leq 0 \Rightarrow \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} - \int_1^2 \frac{\delta Q_{αντ}}{T} \leq 0. \quad (6.13)$$

Δηλαδή η ανισότητα του Clausius συνεπάγεται ότι

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \leq \int_1^2 \frac{\delta Q_{αντ}}{T} \equiv S_2 - S_1 \Rightarrow dS \geq \frac{\delta Q}{T}. \quad (6.14)$$

Η ισότητα ισχύει για αντιστρεπτές διαδικασίες, ενώ για τις μη αντιστρεπτές ισχύει αυστηρά η ανισότητα.

Ας θεωρήσουμε ένα απομονωμένο σύστημα, οπότε $\delta Q = 0$ και η ανισότητα (6.14) συνεπάγεται ότι $dS \geq 0$ ή $\Delta S \equiv S_2 - S_1 \geq 0$ για πεπερασμένη μεταβολή. Συμπεραίνουμε το εξής:

Η εντροπία ενός απομονωμένου συστήματος αυξάνει σε κάθε μη αντιστρεπτή μεταβολή, ενώ μένει η ίδια σε κάθε αντιστρεπτή μεταβολή. Αυτή είναι η αρχή αύξησης της εντροπίας.

Πρέπει να διευκρινίσουμε ότι η εντροπία ενός μέρους κάποιου συστήματος είναι δυνατόν και να μειωθεί, αλλά θα αυξηθεί κάπου αλλού, ώστε η συνολική εντροπία θα αυξηθεί. Ένα καλό παράδειγμα είναι η μεταφορά θερμότητας από ένα θερμό σώμα Α σ' ένα ψυχρό σώμα Β. Η εντροπία του Α θα μειωθεί ($\Delta S_A < 0$, αφού $\delta Q_A < 0$), όμως η συνολική μεταβολή $\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B$ θα είναι θετική. Ένα απομονωμένο σύστημα μπορεί να θεωρηθεί ως το σύμπαν, για τους σκοπούς μιας θερμοδυναμικής μελέτης. Αν, λοιπόν, θεωρήσουμε το Α ως το σύστημα που μελετάμε και το Β ως το περιβάλλον του, τότε $\Delta S_{\text{συστ}} + \Delta S_{\text{περιβ}} \geq 0$.

Το γεγονός ότι η εντροπία ενός απομονωμένου συστήματος δεν πρόκειται ποτέ να μειωθεί, προσδίδει μια κατεύθυνση στην ακολουθία των φυσικών γεγονότων. Οι νόμοι της κλασικής μηχανικής είναι συμμετρικοί ως προς την αλλαγή $t \rightarrow -t$, οπότε η πρόβλεψη είναι ότι όλες οι διαδικασίες μπορούν να εξελιχθούν προς οποιαδήποτε χρονική κατεύθυνση, πράγμα ψευδές. Γι' αυτό το λόγο η αρχή αύξησης της εντροπίας

λέγεται ότι γεννάει το βέλος του χρόνου για την εξέλιξη των φυσικών συστημάτων, αφού βεβαιώνει ότι θα εξελιχθούν προς την κατεύθυνση αυξανόμενης εντροπίας.

6.6 Διαθέσιμη ενέργεια

Ας θεωρήσουμε σώμα θερμοκρασίας T_2 , το οποίο μπορεί να δώσει θερμότητα, αντλώντας από την εσωτερική του ενέργεια, σε μια αντιστρεπτή μηχανή που λειτουργεί μεταξύ αυτού και μιας ψυχρής δεξαμενής με θερμοκρασία T_1 . Αν το σώμα προσφέρει θερμότητα δQ στη μηχανή, ξέρουμε ότι $\eta = \frac{\delta W}{\delta Q} \Rightarrow \delta W = \eta \delta Q = \delta Q \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right)$, οπότε μόνο ένα μέρος της εσωτερικής ενέργειας μπορεί να μετατραπεί σε μηχανικό έργο. (Φυσικά, τα πράγματα είναι ακόμη χειρότερα, αν η μηχανή δεν είναι αντιστρεπτή). Δηλαδή υπάρχει η ενέργεια $\frac{T_1 \delta Q}{T_2}$, που δεν είναι διαθέσιμη για μετατροπή σε έργο. Η αρχή της αύξησης της εντροπίας μπορεί να ειπωθεί και ως αρχή της ελάττωσης της διαθέσιμης ενέργειας. Μπορεί να υιοθετήσει κανείς τη διατύπωση ότι:

Δεν υπάρχει διαδικασία που να μπορεί να αυξήσει τη διαθέσιμη ενέργεια στο σύμπαν.

Αυτό είναι το φαινόμενο υποβάθμισης της ενέργειας. Μπορεί κανείς να καταλάβει αυτά τα φαινόμενα καλύτερα, αν θυμηθεί ότι η θερμότητα είναι αποτέλεσμα της κίνησης των μορίων. Το θέμα είναι ότι δεν μπορεί κανείς να δράσει πάνω στο σώμα ως σύνολο και να μηδενίσει τις ταχύτητες όλων των μορίων, ώστε να αξιοποιήσει την ενέργεια για παραγωγή έργου. Η αύξηση της εντροπίας αντιστοιχεί σε αύξηση της αταξίας των μοριακών κινήσεων, επομένως ακόμα μεγαλύτερη ελάττωση της διαθέσιμης ενέργειας.

6.7 Απόλυτη θερμοκρασία

Προχωρούμε στον ορισμό της απόλυτης θερμοδυναμικής κλίμακας θερμοκρασιών με τη βοήθεια δύο κύκλων του Carnot που λειτουργούν: ο πρώτος μεταξύ των εμπειρικών θερμοκρασιών θ_2 και $\theta_{\epsilon\nu\delta}$, ενώ ο δεύτερος μεταξύ της $\theta_{\epsilon\nu\delta}$ και της θ_1 , όπου $\theta_{\epsilon\nu\delta}$ είναι μια ενδιάμεση εμπειρική θερμοκρασία. Ξέρουμε από τη μελέτη του κύκλου του Carnot που έχουμε κάνει, ότι ισχύουν οι τρεις σχέσεις:

$$\frac{Q_1}{Q_{\epsilon\nu\delta}} = f(\theta_{\epsilon\nu\delta}, \theta_1), \quad \frac{Q_{\epsilon\nu\delta}}{Q_2} = f(\theta_2, \theta_{\epsilon\nu\delta}), \quad \frac{Q_1}{Q_2} = f(\theta_2, \theta_1). \quad (6.15)$$

Όμως

$$\frac{Q_1}{Q_{\epsilon\nu\delta}} \cdot \frac{Q_{\epsilon\nu\delta}}{Q_2} = \frac{Q_1}{Q_2} \Rightarrow f(\theta_{\epsilon\nu\delta}, \theta_1) f(\theta_2, \theta_{\epsilon\nu\delta}) = f(\theta_2, \theta_1). \quad (6.16)$$

Το τελευταίο είναι δυνατό μόνο αν

$$f(\theta_{\epsilon\nu\delta}, \theta_1) = \frac{\phi(\theta_1)}{\phi(\theta_{\epsilon\nu\delta})}, \quad f(\theta_2, \theta_{\epsilon\nu\delta}) = \frac{\phi(\theta_{\epsilon\nu\delta})}{\phi(\theta_2)}, \quad (6.17)$$

οπότε:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = f(\theta_2, \theta_1) = \frac{\phi(\theta_1)}{\phi(\theta_2)}. \quad (6.18)$$

Το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό του κύκλου του Carnot είναι ότι αυτό το πηλίκο είναι ανεξάρτητο από τις ιδιότητες του αερίου που υφίσταται τις ισόθερμες και αδιαβατικές μεταβολές. Μπορούμε τώρα να ορίσουμε ως θερμοκρασία όχι την θ , αλλά την $\phi(\theta)$, σύμφωνα με τη σχέση:

$$T = A\phi(\theta) \Rightarrow \frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \frac{T_1}{T_2}. \quad (6.19)$$

Το θέμα είναι να προσδιοριστεί η συνάρτηση $\phi(\theta)$. Υπενθυμίζουμε την εξίσωση (5.39):

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P, \quad (6.20)$$

που αποδείχθηκε στην παράγραφο για το πείραμα ελεύθερης εκτόνωσης των Gay-Lussac και Joule. Προφανώς, από τον ορισμό του T , ισχύουν

οι σχέσεις:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_\theta, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial P}{\partial \theta}\right)_v \left(\frac{d\theta}{dT}\right). \quad (6.21)$$

Μ' αυτές τις παρατηρήσεις, η εξίσωση (5.39) γίνεται:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_\theta = T \left(\frac{\partial P}{\partial \theta}\right)_v \left(\frac{d\theta}{dT}\right) - P \quad (6.22)$$

και δίνει τη σχέση:

$$\frac{dT}{T} = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial \theta}\right)_v d\theta}{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_\theta + P}. \quad (6.23)$$

Για ιδανικό αέριο, $\frac{Pv}{\theta} = K$ και $u = u(\theta)$, οπότε:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \theta}\right)_v = \frac{K}{v} = \frac{P}{\theta}, \quad \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_\theta = 0. \quad (6.24)$$

Αντικαθιστώντας στην εξίσωση (6.23) βρίσκουμε:

$$\frac{dT}{T} = \frac{d\theta}{\theta} \Rightarrow T = B\theta, \quad (6.25)$$

με B μια σταθερά αναλογίας, την οποία μπορούμε να επιλέξουμε έτσι ώστε το θ να γίνει ίσο με το T . Ο πλήρης ορισμός της κλίμακας του Kelvin γίνεται θέτοντας στην εξίσωση (6.19) $T_2 = T, Q_2 = Q, T_1 = 213.16K$ (τριπλό σημείο του νερού), οπότε:

$$T = 273.16K \frac{|Q|}{|Q_1|}. \quad (6.26)$$

Η μικρότερη τιμή του $|Q|$ είναι μηδέν και η αντίστοιχη τιμή της θερμοκρασίας T είναι το λεγόμενο απόλυτο μηδέν. Σ'εναν κύκλο του Carnot μεταφέρεται θερμότητα κατά τις ισόθερμες διαδικασίες. Αν, λοιπόν, ένα σύστημα ακολουθεί μια ισόθερμη αντιστρεπτή διαδικασία χωρίς μεταφορά θερμότητας, τότε η θερμοκρασία αυτής της ισόθερμης καμπύλης είναι το απόλυτο μηδέν.

6.8 Συνδυασμένα θερμοδυναμικά αξιώματα

Όπως έχουμε ήδη δει:

$$dU = \delta Q_{αντ} - \delta W_{αντ} = TdS - PdV, \quad (6.27)$$

όπου $\delta Q_{αντ} = TdS$ και $\delta W_{αντ} = PdV$ για αντιστρεπτές διαδικασίες. Η ισότητα

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (6.28)$$

ισχύει γενικότερα. Όμως, το Δεύτερο Θερμοδυναμικό Αξίωμα μας λέει ότι $TdS = \delta Q_{αντ} > \delta Q$, αν το δQ περιγράφει μη αντιστρεπτή διαδικασία. Μπορούμε, δηλαδή, να γράψουμε:

$$\delta Q_{αντ} = \delta Q + \epsilon, \quad \epsilon > 0. \quad (6.29)$$

Αντικαθιστώντας βρίσκουμε ότι:

$$dU = \delta Q + \epsilon - \delta W_{αντ} \quad (6.30)$$

Συγκρίνοντας τις (6.28) και (6.30) βρίσκουμε τη σχέση:

$$\delta W = \delta W_{αντ} - \epsilon. \quad (6.31)$$

Δηλαδή το χρήσιμο μηχανικό έργο δW που παράγεται σε μια μη αντιστρεπτή διαδικασία είναι το αντίστοιχο αντιστρεπτό έργο $\delta W_{αντ}$, αν αφαιρέσουμε το έργο ϵ που χάνεται λόγω τριβών. Αυτό το έργο εμφανίζεται με τη μορφή θερμότητας στην (6.29). Δηλαδή:

$$dU = \delta Q - \delta W = [\delta Q_{αντ} - \epsilon] - [\delta W_{αντ} - \epsilon], \quad (6.32)$$

δηλαδή

$$dU = TdS - PdV. \quad (6.33)$$

Προφανώς η (6.33) έχει την ίδια γενικότητα με την (6.28). Απλά, για να ταυτίσουμε χωριστά το δQ με το TdS και το δW με το PdV , πρέπει η μεταβολή να είναι αντιστρεπτή. Η έκφραση όμως για τη διαφορά τους

ισχύει γενικά. Για παράδειγμα, στην ελεύθερη εκτόνωση, το δW είναι μηδέν και φυσικά δεν ισούται με το PdV , που είναι πεπερασμένο και μη μηδενικό. Παρόμοια, $\delta Q = 0$, αλλά $TdS \neq 0$. Άλλο παράδειγμα είναι η αδιαβατική ανάδευση υγρού. Σ' αυτήν την περίπτωση, $\delta Q = 0$, αλλά $TdS \neq 0$ και $dS > 0$. Επίσης, $dV = 0$, αλλά $\delta W \neq 0$, αφού η ανάδευση παράγει έργο. Η εξίσωση (6.33) είναι μακράν η πιο σημαντική εξίσωση της κλασικής θερμοδυναμικής.

6.9 Λυμένες ασκήσεις

Άσκηση 6.1: Βρείτε τη μεταβολή της εντροπίας ιδανικού αερίου, καθώς μεταβαίνει:

- (1) από την κατάσταση (T_1, V_1) στην (T_2, V_2) ,
- (2) από την κατάσταση (T_1, P_1) στην (T_2, P_2) .

Υποθέστε ότι οι ειδικές θερμότητες του αερίου είναι σταθερές.

Υπόδειξη 6.1: (1) Ξεκινάμε από το πρώτο θερμοδυναμικό αξίωμα και εκφράζουμε τα διαφορικά συναρτήσεων των dT και dv :

$$\begin{aligned} Tds &= du + Pdv \Rightarrow ds = \frac{du}{T} + \frac{Pdv}{T} = \\ &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv + \frac{P}{T} dv = \\ &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + \frac{P}{T} \right] dv. \end{aligned}$$

Όμως, για ιδανικά αέρια ισχύουν οι σχέσεις: $\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = c_v$, $\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = 0$ και $\frac{P}{T} = \frac{R}{v}$, οπότε:

$$\begin{aligned} ds &= c_v \frac{dT}{T} + \frac{R}{v} dv \Rightarrow \Delta s = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1} \Rightarrow \\ &\Rightarrow \Delta S = n c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + n R \ln \frac{V_2}{V_1}. \end{aligned}$$

(2) Ξεκινάμε από το πρώτο θερμοδυναμικό αξίωμα όπως πριν, αλλά χρησιμοποιούμε την ενθαλπία, ώστε να εκφράσουμε τα διαφορικά συναρτήσεων των dT και dP :

$$\begin{aligned} Tds &= dh - vdP \Rightarrow ds = \frac{dh}{T} - \frac{vdP}{T} = \\ &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P dT + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T dP - \frac{v}{T} dP = \\ &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P dT + \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T - \frac{v}{T} \right] dP. \end{aligned}$$

Όμως, για ιδανικά αέρια ισχύουν οι σχέσεις: $\left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P = c_P$, $\left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T = 0$ και $\frac{v}{T} = \frac{R}{P}$, οπότε:

$$\begin{aligned} ds &= c_P \frac{dT}{T} - \frac{R}{P} dP \Rightarrow \Delta s = c_P \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \Rightarrow \\ &\Rightarrow \Delta S = n c_P \ln \frac{T_2}{T_1} - n R \ln \frac{P_2}{P_1}. \end{aligned}$$

Άσκηση 6.2: Θεωρήστε ένα αέριο van der Waals. (1) Δείξτε ότι η c_v είναι συνάρτηση μόνο της T . (2) Δείξτε ότι η μοριακή εσωτερική ενέργεια δίνεται από τη σχέση: $u = \int c_v dT - \frac{a}{v} + u_0$. (3) Δείξτε ότι η μοριακή εντροπία δίνεται από τη σχέση: $s = \int \frac{c_v}{T} dT + R \ln(v - b) + s_0$.

Υπόδειξη 6.2: (1) Ξεκινάμε από τη γνωστή σχέση: $\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P$, που συνδέεται με τον ορισμό $c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v$. Η εξίσωση van der Waals συνεπάγεται: $P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v-b}$, οπότε: $\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \frac{R}{v-b} - \left(\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \right) = \frac{a}{v^2}$, δηλαδή $\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = \frac{a}{v^2}$. Επικαλούμενοι τον ορισμό: $\left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T = \frac{\partial^2 u}{\partial v \partial T} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \right]_v = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{a}{v^2} \right) \right]_v = 0$.

(2) Θεωρώντας ως ανεξάρτητες μεταβλητές τις T και v :

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv = c_v dT + \frac{a}{v^2} dv \Rightarrow u = \int c_v dT - \frac{a}{v} + u_0.$$

(3) Παρόμοια:

$$ds = \frac{du + Pdv}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv + \frac{P}{T} dv =$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{c_v}{T} dT + \frac{1}{T} \frac{a}{v^2} dv + \frac{P}{T} dv \Rightarrow \\
\Rightarrow s - s_0 &= \int \frac{c_v}{T} dT + \int \frac{1}{T} \left(\frac{a}{v^2} + P \right) dv = \int \frac{c_v}{T} dT + \int \frac{1}{T} \left(\frac{RT}{v-b} \right) dv \Rightarrow \\
&\Rightarrow s = s_0 + \int \frac{c_v}{T} dT + R \ln(v-b).
\end{aligned}$$

Άσκηση 6.3: Ένα $kmol$ ιδανικού μονοατομικού αερίου υφίσταται μια αντιστρεπτή κυκλική διαδρομή που αποτελείται από τρεις κλάδους: (1) Αδιαβατική εκτόνωση από το (a) στο (b), όπου $P_a = 10atm$, $V_a = 2m^3$, $V_b = 4m^3$. (2) Ισοβαρής συμπίεση από το (b) στο (c), $P_c = P_b$ και (3) Ισόχωρη ελάττωση της πίεσης από το (c) στο (a). Υπολογίστε τη μεταβολή της εντροπίας για κάθε κλάδο και για τη συνολική διαδικασία.

Υπόδειξη 6.3: Προφανώς,

$$\Delta S_{a \rightarrow b} = 0.$$

Εξ άλλου, σύμφωνα με την άσκηση 6.1 θα είναι: $\Delta S_{b \rightarrow c} = n c_v \ln \frac{T_c}{T_b} + nR \ln \frac{V_c}{V_b} = n(c_v + R) \ln \frac{V_c}{V_b} \Rightarrow$

$$\Delta S_{b \rightarrow c} = n(c_v + R) \ln \frac{V_a}{V_b},$$

όπου χρησιμοποιήσαμε το γεγονός ότι για ισοβαρή μεταβολή ισχύει: $\frac{T_c}{T_b} = \frac{V_c}{V_b}$ και ότι $V_c = V_a$. Πάλι στην άσκηση 6.1 έχουμε αποδείξει ότι: $\Delta S_{c \rightarrow a} = n c_P \ln \frac{T_a}{T_c} - nR \ln \frac{P_a}{P_c} = n(c_P - R) \ln \frac{P_a}{P_c} = n(c_P - R) \ln \frac{P_a}{P_b}$, γιατί $P_c = P_b$ και γιατί, λόγω ισόχωρης μεταβολής: $\frac{T_a}{T_c} = \frac{P_a}{P_c}$. Όμως, λόγω αδιαβατικής μεταβολής: $P_a V_a^\gamma = P_b V_b^\gamma \Rightarrow \ln \frac{P_a}{P_b} = -\gamma \ln \frac{V_a}{V_b}$, οπότε:

$$\Delta S_{c \rightarrow a} = -n(c_P - R)\gamma \ln \frac{V_a}{V_b}.$$

Στη συνέχεια θα χρησιμοποιήσουμε τις σχέσεις: $c_P = c_v + R$, $\gamma = \frac{c_P}{c_v}$.

Υπολογίζουμε την ολική μεταβολή της εντροπίας:

$$\begin{aligned}
\Delta S &= \Delta S_{a \rightarrow b} + \Delta S_{b \rightarrow c} + \Delta S_{c \rightarrow a} = 0 + n(c_v + R) \ln \frac{V_a}{V_b} - n(c_P - R)\gamma \ln \frac{V_a}{V_b} = \\
&= n[(c_v + R) - c_v \gamma] \ln \frac{V_a}{V_b} = n \left[(c_v + R) - c_v \frac{c_P}{c_v} \right] \ln \frac{V_a}{V_b} =
\end{aligned}$$

$$= n[(c_v + R) - c_P] \ln \frac{V_a}{V_b} = 0.$$

Κεφάλαιο 7

Εφαρμογές του Δευτέρου Θερμοδυναμικού Αξιώματος

7.1 Αλλαγές εντροπίας σε αντιστρεπτές διαδικασίες

Για αντιστρεπτές διαδικασίες ισχύει:

$$\delta q_{αντ} = du + Pdv \Rightarrow ds = \frac{\delta q_{αντ}}{T} = \frac{du}{T} + \frac{P}{T}dv. \quad (7.1)$$

Εξετάζουμε ειδικές περιπτώσεις:

- *Αδιαβατική διαδικασία:* $\delta q_{αντ} = 0, ds = 0$. Η εντροπία παραμένει σταθερή και μια αντιστρεπτή αδιαβατική διαδικασία είναι *ισεντροπική*. Αυτό δεν ισχύει για μη αντιστρεπτές αδιαβατικές διαδικασίες.
- *Ισόθερμη διαδικασία:* $s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{\delta q_{αντ}}{T} = \frac{q_{αντ}}{T}$.
- *Ισόθερμη και ισοβαρής αλλαγή φάσης:* $s_2 - s_1 = \frac{l}{T}$, όπου l είναι η λανθάνουσα θερμότητας της αλλαγής φάσης.
- *Ισόχωρη διαδικασία:* $\delta q_{αντ} = du + Pdv = du = c_v dT$, οπότε: $s_2 - s_1 = \int_1^2 c_v \frac{dT}{T}$.
- *Ισοβαρής διαδικασία:* Εδώ είναι πιο βολικό να χρησιμοποιήσουμε την ενθαλπία:

$$h = u + Pv \Rightarrow dh = du + Pdv + vdP \Rightarrow ds = \frac{\delta q_{αντ}}{T} = \frac{dh}{T} - \frac{v}{T}dP.$$

Αλλά $dP = 0$ και $dh = c_p dT$, οπότε: $s_2 - s_1 = \int_1^2 c_p \frac{dT}{T}$. Αν το c_p είναι σταθερό, προκύπτει: $s_2 - s_1 = c_p \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$.

7.2 Αλλαγές εντροπίας για ιδανικά αέρια

Αντικαθιστούμε την ισότητα $du = c_v dT$ στην εξίσωση (7.1) και βρίσκουμε:

$$ds = \frac{\delta q_{αντ}}{T} = c_v \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dv. \quad (7.2)$$

Για ιδανικά αέρια: $\frac{P}{T} = \frac{R}{v}$, οπότε:

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + \frac{R}{v} dv \Rightarrow s_2 - s_1 = c_v \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + R \ln \left(\frac{v_2}{v_1} \right), \quad (7.3)$$

με την προϋπόθεση, βέβαια, ότι η c_v είναι σταθερή.

Η εξίσωση (7.3), αν και ισχύει μόνο για ιδανικά αέρια, έχει χαρακτηριστικά που συναντάμε γενικότερα: (1) Αν μεταβάλλεται μόνο η θερμοκρασία, η εντροπία είναι αύξουσα συνάρτηση της θερμοκρασιακής αλλαγής. (2) Αν μεταβάλλεται μόνο ο όγκος, η εντροπία είναι αύξουσα συνάρτηση της αλλαγής του όγκου.

Ας θεωρήσουμε μια αδιαβατική και αντιστρεπτή (άρα ισεντροπική) εκτόνωση ενός αερίου. Η αύξηση του όγκου επιφέρει μια θετική αλλαγή της εντροπίας. Αφού η διαδικασία είναι ισεντροπική, η θετική αυτή αλλαγή πρέπει να αντισταθμίζεται από μια αρνητική συνεισφορά του δεύτερου όρου, δηλαδή της θερμοκρασίας. Άρα η θερμοκρασία πρέπει να ελαττωθεί και αυτό το γνωστό φαινόμενο βλέπουμε ότι μπορεί να γίνει κατανοητό από την άποψη της διατήρησης της εντροπίας.

7.3 Οι εξισώσεις Tds

Ξεκινώντας από το Πρώτο Θερμοδυναμικό Αξίωμα:

$$Tds = du + Pdv, \quad (7.4)$$

μπορούμε να βρούμε τρεις εξισώσεις με μεγάλη χρησιμότητα που λέγονται εξισώσεις Tds . Η διαφορά μεταξύ τους είναι απλά η διαφορετική επιλογή των δύο ανεξάρτητων καταστατικών μεταβλητών μέσα από την τριάδα P, v, T . Οι εξισώσεις είναι οι εξής:

$$Tds = c_v dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv = c_v dT + \frac{T\beta}{\kappa_T} dv, \quad (7.5)$$

$$Tds = c_P dT - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dP = c_P dT - T\beta v dP, \quad (7.6)$$

$$Tds = c_P \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_P dv + c_v \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v dP = \frac{c_P}{\beta v} dv + \frac{c_v \kappa_T}{\beta} dP. \quad (7.7)$$

Η εξίσωση (7.5) έχει αποδειχθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο: Αντικαθιστώντας το αποτέλεσμα (5.39):

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P$$

στην εξίσωση (5.38):

$$ds = \frac{\delta q}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + P \right] dv$$

βρίσκουμε το αποτέλεσμα:

$$\begin{aligned} ds &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \frac{1}{T} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \right] dv \Rightarrow \\ &\Rightarrow Tds = c_v dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv, \end{aligned} \quad (7.8)$$

που είναι η πρώτη ισότητα στην (7.5). Για τη δεύτερη ισότητα παρατηρούμε ότι:

$$\frac{\beta}{\kappa_T} = \frac{\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P}{-\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v.$$

Θα αποδείξουμε τώρα την (7.6). Ως εισαγωγή θα αποδείξουμε πρώτα μια άλλη σπουδαία σχέση. Από την (7.4), με τη βοήθεια της $h = u + Pv \Rightarrow dh = du + Pdv + vdP$ βρίσκουμε την

$$Tds = dh - vdP = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T dP - vdP \Rightarrow$$

$$ds = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T - v \right] dP. \quad (7.9)$$

Όμως το ds είναι τέλειο διαφορικό και για κάθε τέλειο διαφορικό $Mdx + Ndy$ ισχύει η σχέση: $\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y$, που στην περίπτωση μας μεταφράζεται στην

$$\left[\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P \right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T \right]_P.$$

Αντικαθιστώντας και κάνοντας τις παραγωγίσεις, προκύπτει:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P + v. \quad (7.10)$$

Η εξίσωση (7.10) είναι πολύ σημαντική και ανάλογη της (5.39), που είχαμε αποδείξει στο κεφάλαιο 4 και ξαναγράψαμε λίγο πριν. Τώρα θα αντικαταστήσουμε την (7.10) στην (7.9), οπότε θα καταλήξουμε στην

$$Tds = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P dT - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dP. \quad (7.11)$$

Τέλος οι σχέσεις $\left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P = c_P$, $\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = v\beta$ δίνουν την

$$Tds = c_P dT - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dP = c_P dT - T\beta v dP.$$

Αφήνουμε την τρίτη εξίσωση ως άσκηση.

Εφαρμογή 1: Έστω ότι ένα kilomole τέλειου αερίου υφίσταται αντιστρεπτή ισόθερμη αλλαγή στην πίεση, από P_1 σε P_2 . Θέλουμε να υπολογίσουμε τη θερμότητα που μεταφέρθηκε κατά τη διαδικασία. Υπενθυμίζουμε ότι για τέλεια αέρια: $\beta = \frac{1}{T}$. Σημειώνουμε ότι: $Tds = c_P dT - v dP$, το οποίο, για ισόθερμη διαδικασία, ανάγεται στο $-v dP = -\frac{RT}{P} dP$, οπότε:

$$q_{αντ} = \int Tds = -RT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = -RT \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right). \quad (7.12)$$

Εφαρμογή 2: Θα προσδιοριστεί γενικά το $c_P - c_v$. Από τις δύο πρώτες εξισώσεις Tds βρίσκουμε:

$$c_v dT + \frac{T\beta}{\kappa_T} dv = c_P dT - T\beta v dP \Rightarrow dT = \frac{T\beta}{\kappa_T(c_P - c_v)} dv + \frac{Tv\beta}{c_P - c_v} dP. \quad (7.13)$$

Αν θεωρήσουμε το T ως συνάρτηση των v και P , προκύπτουν οι σχέσεις:

$$\frac{T\beta}{\kappa_T(c_P - c_v)} = \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P, \quad \frac{Tv\beta}{c_P - c_v} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v. \quad (7.14)$$

Επιλύουμε οποιαδήποτε από αυτές τις σχέσεις ως προς $c_P - c_v$, έστω την πρώτη, και βρίσκουμε:

$$c_P - c_v = \frac{T\beta}{\kappa_T} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{Tv\beta^2}{\kappa_T}. \quad (7.15)$$

Είναι μια χρήσιμη σχέση, γιατί το c_P είναι πειραματικά μετρήσιμο μέγεθος, ενώ το c_v είναι πολύ δύσκολο να μετρηθεί. Αν εξειδικεύσουμε στα ιδανικά αέρια, και αντικαταστήσουμε στην εξίσωση τις τιμές $\beta = \frac{1}{T}$, $\kappa_T = \frac{1}{P}$, θα προκύψει η σχέση $c_P - c_v = R$, που έχουμε ήδη αποδείξει και αλλιώς.

Εφαρμογή 3: Θα υπολογίσουμε την μοριακή θερμότητα c_v του χαλκού σε πίεση μιας ατμόσφαιρας και σε θερμοκρασία $1000K$. Δίνονται τα $c_P = 29 \times 10^3 J \text{ kilomole}^{-1} K^{-1}$, $\beta = 6.4 \times 10^{-5} K^{-1}$, $\kappa_T = 9.5 \times 10^{-12} Pa^{-1}$. Ο μοριακός όγκος είναι:

$$v = \frac{V}{n} = \frac{m}{\rho} = \frac{63.6 kg \text{ kilomole}^{-1}}{8.96 \times 10^3 kg m^{-3}} = 7.1 \times 10^{-3} m^3 \text{ kilomole}^{-1}.$$

Άρα:

$$\begin{aligned} c_v &= c_P - \frac{Tv\beta^2}{\kappa_T} = \\ &= \left[29 \times 10^3 - \frac{(1000)(7.1 \times 10^{-3})(6.4 \times 10^{-5})^2}{9.5 \times 10^{-12}} \right] J \text{ kilomole}^{-1} K^{-1} \approx \\ &\approx 26 \times 10^3 J \text{ kilomole}^{-1} K^{-1}. \end{aligned}$$

Εφαρμογή 4: Θεωρούμε αντιστρεπτή αδιαβατική διαδικασία, οπότε και $ds = 0$. Η εξίσωση (7.7) συνεπάγεται ότι

$$\frac{c_P}{\beta v} dv = -\frac{c_v \kappa_T}{\beta} dP \Rightarrow -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_s = \kappa_T \frac{c_v}{c_P} = \frac{\kappa_T}{\gamma} \equiv \kappa_s. \quad (7.16)$$

Οδηγηθήκαμε να εισαγάγουμε τον συντελεστή αδιαβατικής συμπίεσής της:

$$\kappa_s \equiv -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_s = \frac{\kappa_T}{\gamma}. \quad (7.17)$$

Παρατηρούμε ότι ο κ_s είναι μικρότερος από τον κ_T . Αυτό έχει φυσική εξήγηση: όταν συμπιέζει κανείς αδιαβατικά, αυξάνεται η θερμοκρασία και αυτό συνεπάγεται διαστολή, που αντισταθμίζει κατά ένα μέρος τη μείωση του όγκου που προέρχεται από τη συμπίεση. Άρα η αδιαβατική μείωση του όγκου είναι μικρότερη από την ισόθερμη και ως εκ τούτου $\kappa_s < \kappa_T$. Σημειώνουμε ότι η ταχύτητα του ήχου σε αέριο δίνεται από τη σχέση: $c = \sqrt{\frac{1}{\rho\kappa_s}} = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho\kappa_T}}$. Ο λόγος που εμφανίζεται το κ_s είναι ότι τα πυκνώματα και τα αραιώματα του αερίου συμβαίνουν πολύ γρήγορα και δεν υπάρχει αρκετός χρόνος για ανταλλαγή θερμότητας. Αν θεωρήσουμε ότι ο αέρας είναι ιδανικό διατομικό αέριο, θα είναι: $\gamma \approx 1.4$, $\kappa_T \approx \frac{1}{P} \approx 10^{-5} Pa^{-1}$, $\rho = 1.2 kg m^{-3}$. Αντικαθιστώντας βρίσκουμε: $c = \sqrt{\frac{1.4}{(1.2)(10^{-5})}} \frac{m}{s} \approx 340 \frac{m}{s}$, που είναι μια αρκετά πετυχημένη πρόβλεψη.

7.4 Αλλαγές εντροπίας σε μη αντιστρεπτές διαδικασίες

Όπως έχουμε εξηγήσει, είναι δύσκολο να υπολογίσει κανείς την αλλαγή της εντροπίας σε μη αντιστρεπτές διαδικασίες ιχνηλατώντας την ίδια τη διαδικασία. Εκείνο που γίνεται είναι ότι εκμεταλλευόμαστε το γεγονός ότι η εντροπία είναι καταστατική μεταβλητή και η μεταβολή της δεν εξαρτάται από τα ενδιάμεσα βήματα, αλλά μόνο από την αρχική και τελική κατάσταση. Τούτου δοθέντος, θεωρεί κανείς μια βολική αλλά αντιστρεπτή μεταβολή που συνδέει τις δύο ακραίες καταστάσεις και υπολογίζει τη μεταβολή της εντροπίας κατά μήκος αυτής.

Ας θεωρήσουμε το παράδειγμα ενός σώματος με θερμοκρασία T_1 , που έρχεται σε θερμική επαφή με δεξαμενή θερμοκρασίας $T_2 > T_1$. Φυσικά, θα μεταδοθεί θερμότητα από τη δεξαμενή στο σώμα και η διαδικασία είναι μη αντιστρεπτή. Θεωρούμε μια διαδικασία αντιστρεπτή και ισοβαρή, οπότε $\delta q_{αντ} = c_P dT - v dP$ το οποίο, για ισοβαρή διαδικασία, ανάγεται

$$\begin{aligned} \text{στο } c_P dT \text{ και } ds &= \frac{\delta q_{αντ}}{T} = c_P \frac{dT}{T} \Rightarrow \\ &\Rightarrow (\Delta s)_{\sigma\acute{\omega}\mu\alpha} = c_P \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right). \end{aligned} \quad (7.18)$$

Μπορούμε επίσης να υπολογίσουμε την αλλαγή εντροπίας της δεξαμενής, που είναι το περιβάλλον του σώματος:

$$(\Delta s)_{\pi\epsilon\rho\iota\beta} = -\frac{|q_{αντ}|}{T_2} = -c_P \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2} \right), \quad (7.19)$$

γιατί η θερμοκρασία της δεξαμενής παραμένει σταθερά ίση με T_2 καθ' όλη τη διαδικασία. Η ποσότητα $-c_P(T_2 - T_1)$ είναι η θερμότητα που φεύγει από τη δεξαμενή. Τώρα μπορεί κανείς να υπολογίσει την αλλαγή της εντροπίας του σύμπαντος, όπου ως σύμπαν ορίζουμε σ' αυτήν την περίπτωση το σύστημα σώματος και δεξαμενής, που υποθέτουμε ότι είναι απομονωμένο από τον υπόλοιπο κόσμο.

$$(\Delta s)_{\sigma\acute{\upsilon}\mu\pi\alpha\nu} = (\Delta s)_{\sigma\acute{\omega}\mu\alpha} + (\Delta s)_{\pi\epsilon\rho\iota\beta} = c_P \left[\ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - \frac{T_2 - T_1}{T_2} \right]. \quad (7.20)$$

Αν θέσουμε $\frac{T_2}{T_1} = x$, προκύπτει η σχέση:

$$\frac{(\Delta s)_{\sigma\acute{\upsilon}\mu\pi\alpha\nu}}{c_P} = \ln x - \left(1 - \frac{1}{x} \right) \equiv f(x). \quad (7.21)$$

Με στοιχειώδεις μεθόδους μπορούμε να δούμε ότι η συνάρτηση $f(x)$ έχει ελάχιστο στο $x = 1$, όπου η συνάρτηση παίρνει την τιμή μηδέν. Άρα

$$(\Delta s)_{\sigma\acute{\upsilon}\mu\pi\alpha\nu} \geq 0, \quad (7.22)$$

δηλαδή η αλλαγή της εντροπίας του σύμπαντος είναι θετική (ή μηδέν, αν $x = 1 \Rightarrow T_2 = T_1$, που είναι η τετριμμένη περίπτωση, χωρίς μεταφορά θερμότητας). Το αποτέλεσμα αυτό ισχύει αν είτε $T_2 > T_1$, είτε $T_2 < T_1$. Δηλαδή εντροπία διαρκώς δημιουργείται σε οποιαδήποτε διαδικασία. Θα δώσουμε κάποια παραδείγματα.

Παράδειγμα 1: Αντί για ένα σώμα και μια πολύ μεγαλύτερή του δεξαμενή, ας θεωρήσουμε για απλότητα δύο δεξαμενές, των οποίων οι

θερμοκρασίες δεν αλλάζουν κατά τη διαδικασία. Έστω, λοιπόν, ότι θερμότητα Q μεταφέρεται από τη δεξαμενή με υψηλή θερμοκρασία T_Y προς τη δεξαμενή με χαμηλή θερμοκρασία T_X . Τότε:

$$(\Delta s)_{\text{σύμπαν}} = (\Delta s)_Y + (\Delta s)_X = -\frac{Q_{\text{αντ}}}{T_Y} + \frac{Q_{\text{αντ}}}{T_X} > 0. \quad (7.23)$$

Παράδειγμα 2: Θεωρούμε μάζα m που πέφτει στο έδαφος από ύψος H σε θερμοκρασία T . Η συγκεκριμένη διαδικασία δεν είναι αντιστρεπτή, αλλά μπορούμε να θεωρήσουμε μια εναλλακτική, κατά την οποία η μάζα μεταφέρεται σιγά-σιγά και αντιστρεπτά. Η μεταβολή της εντροπίας θα είναι η ίδια. Εξ άλλου, δεν ανταλλάσσεται θερμότητα κατά τη διαδικασία, οπότε

$$(\Delta s)_{\text{σύστ}} = 0, \quad (7.24)$$

άρα

$$(\Delta s)_{\text{σύμπαν}} = (\Delta s)_{\text{περιβ}} = \frac{\Delta U_{\text{περιβ}} + W_{\text{αντ}}}{T} = \frac{W_{\text{αντ}}}{T} = \frac{mgH}{T}. \quad (7.25)$$

Παράδειγμα 3: Επειδή η ελεύθερη εκτόνωση δεν είναι αντιστρεπτή, θεωρούμε μια αντιστρεπτή ισόθερμη διαδικασία που συνδέει τις δύο καταστάσεις. Η σχέση $ds = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v} \rightarrow R \frac{dv}{v}$ δίνει:

$$(\Delta s)_{\text{σύστ}} = R \ln \left(\frac{v_1}{v_0} \right), \quad (\Delta s)_{\text{σύμπαν}} = (\Delta s)_{\text{σύστ}} > 0. \quad (7.26)$$

Σημειώνουμε ότι σε μια ισόθερμη αντιστρεπτή μεταβολή το έργο που παράγεται ισούται με $w_{\text{αντ}} = RT_0 \ln \left(\frac{v_1}{v_0} \right)$. Εξ άλλου $du = 0 \Rightarrow q_{\text{αντ}} = w_{\text{αντ}} \Rightarrow \Delta s = \frac{q_{\text{αντ}}}{T_0} = R \ln \left(\frac{v_1}{v_0} \right)$.

7.5 Αλλαγές εντροπίας για στερεά ή υγρά

Σε πρώτη προσέγγιση η καταστατική εξίσωση ενός στερεού ή υγρού εκφράζεται από τη σχέση:

$$v = v_0 [1 + \beta(T - T_0) - \kappa_T(P - P_0)]. \quad (7.27)$$

Η εξίσωση (7.6):

$$Tds = c_P dT - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dP,$$

με την αντικατάσταση $\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = v_0 \beta$ δίνει:

$$ds = c_P \frac{dT}{T} - v_0 \beta dP \Rightarrow s - s_0 = c_P \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - v_0 \beta (P - P_0).$$

7.6 Λυμένες ασκήσεις

Άσκηση 7.1: Δύο ίσες ποσότητες νερού, που η κάθε μία περιλαμβάνει $n \text{ kmol}$ νερού με θερμοκρασίες T_1 και T_2 , αναμειγνύονται αδιαβατικά υπό σταθερή πίεση.

(1) Δείξτε ότι η αλλαγή της εντροπίας του σύμπαντος είναι

$$\Delta S = 2nc_P \ln \left(\frac{T_1 + T_2}{2\sqrt{T_1 T_2}} \right),$$

όπου c_P είναι η μοριακή θερμότητα του νερού υπό σταθερή πίεση.

(2) Δείξτε ότι $\Delta S > 0$, για οποιεσδήποτε τιμές των T_1 και T_2 .

Υπόδειξη 7.1: (1) Κατ' αρχάς $T_{\tau\epsilon\lambda} = \frac{T_1 + T_2}{2}$. Η συνέχεια, για γενικές θερμοκρασίες $T_{\alpha\rho\chi}$ και $T_{\tau\epsilon\lambda}$ ισχύει:

$$\begin{aligned} Tds &= c_P dT - T v_0 \beta dP \Rightarrow Tds|_P = c_P dT \Rightarrow \Delta s|_P = c_P \int \frac{dT}{T} = \\ &= c_P \ln \left(\frac{T_{\tau\epsilon\lambda}}{T_{\alpha\rho\chi}} \right) \Rightarrow \Delta S|_P = nc_P \ln \left(\frac{T_{\tau\epsilon\lambda}}{T_{\alpha\rho\chi}} \right). \end{aligned}$$

Εξειδικεύοντας στις ποσότητες 1 και 2:

$$\Delta S_1|_P = nc_P \ln \left(\frac{T_{\tau\epsilon\lambda}}{T_1} \right) \text{ και } \Delta S_2|_P = nc_P \ln \left(\frac{T_{\tau\epsilon\lambda}}{T_2} \right),$$

οπότε:

$$\Delta S|_P = nc_P \ln \left(\frac{T_{\tau\epsilon\lambda}^2}{T_1 T_2} \right) = nc_P \ln \left(\frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} \right) = 2nc_P \ln \left(\frac{T_{\tau\epsilon\lambda}}{2\sqrt{T_1 T_2}} \right).$$

(2) Προκύπτει από γνωστή σχέση: $(\sqrt{T_1} - \sqrt{T_2})^2 \geq 0 \Rightarrow T_1 + T_2 \geq 2\sqrt{T_1 T_2} \Rightarrow \Delta S|_P \geq 0$.

Άσκηση 7.2: (1) Υποθέτοντας ότι οι ανεξάρτητες μεταβλητές είναι οι P και v , δείξτε ότι σε μια αντιστρεπτή διαδικασία ισχύουν οι σχέσεις:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_v = \frac{c_v}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v, \quad \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_P = \frac{c_P}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P.$$

(2) Χρησιμοποιήστε αυτές τις σχέσεις για να αποδείξετε την εξίσωση (7.7).

Υπόδειξη 7.2: (1) Παρατηρούμε ότι:

$$c_v \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_v$$

και

$$c_P \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P = \left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_P,$$

οπότε οι δύο σχέσεις που πρέπει ν' αποδειχτούν ανάγονται στις

$$T \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_v$$

και

$$T \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_P = \left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_P.$$

Όμως ξέρουμε ότι $\delta q = \left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_v dP + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_P + P\right] dv$ και $h = u + Pv \Rightarrow \left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_P = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_P + P$, άρα:

$$\delta q = T ds = \left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_v dP + \left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_P dv.$$

Η τελευταία σχέση συνεπάγεται τις δύο προς απόδειξη σχέσεις.

(2) Οι σχέσεις που μόλις αποδείξαμε συνεπάγονται ότι:

$$T ds = c_P \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P dv + c_v \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v dP,$$

που είναι το πρώτο σκέλος της ζητούμενης εξίσωσης. Από τους ορισμούς των β και κ_T προκύπτουν οι σχέσεις:

$$\frac{1}{\beta v} = \frac{1}{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P} = \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P,$$

$$\frac{\kappa_T}{\beta} = -\frac{\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T}{\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P} = - \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_P = \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v,$$

οπότε η

$$T ds = c_P \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_P dv + c_v \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v dP$$

συνεπάγεται την:

$$T ds = \frac{c_P}{\beta v} dv + \frac{c_v \kappa_T}{\beta} dP.$$

Άσκηση 7.3: (1) Να δείξετε τη σχέση:

$$\kappa_T - \kappa_s = \frac{T v \beta^2}{c_P}$$

(2) Πώς εξειδικεύεται αυτό το αποτέλεσμα για μονοατομικό τέλει αέριο;

Υπόδειξη 7.3: (1) Βασικές σχέσεις είναι οι: $\kappa_s \equiv -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_s = \frac{\kappa_T}{\gamma}$, οπότε: $\kappa_T - \kappa_s = \kappa_T - \frac{\kappa_T}{\gamma} = \kappa_T \left(1 - \frac{c_v}{c_P} \right) = \frac{\kappa_T}{c_P} (c_P - c_v)$. Αλλά ξέρουμε ότι: $c_P - c_v = \frac{T v \beta^2}{\kappa_T}$, άρα τελικά: $\kappa_T - \kappa_s = \frac{T v \beta^2}{c_P}$.

(2) Για μονοατομικό ιδανικό αέριο: $c_P = \frac{5R}{2}$, $c_v = \frac{3R}{2}$, $v = \frac{RT}{P} \Rightarrow \beta \equiv \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{T}$. Αντικαθιστώντας στο προηγούμενο αποτέλεσμα: $\kappa_T - \kappa_s = \frac{T v \left(\frac{1}{T} \right)^2}{c_P} = \frac{2}{5P}$.

Άσκηση 7.4: (1) Δείξτε ότι ο συντελεστής του Joule μπορεί να γραφτεί:

$$\eta \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_u = \frac{1}{c_v} \left(P - \frac{\beta T}{\kappa_T} \right).$$

(2) Δείξτε ότι ο συντελεστής των Joule-Thomson μπορεί να γραφτεί:

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h = \frac{v}{c_P} (\beta T - 1).$$

(3) Χρησιμοποιώντας αυτά τα αποτελέσματα, βρείτε τα η και μ για αέριο van der Waals και δείξτε ότι και τα δύο είναι μηδέν για ιδανικό αέριο.

Υπόδειξη 7.4: (1) Ξεκινήστε εκφράζοντας τις ποσότητες του δεύτερου μέλους συναρτήσει μερικών παραγώγων:

$$\frac{P}{c_v} = P \left(\frac{\partial T}{\partial u} \right)_v$$

και

$$\begin{aligned} \frac{\beta T}{\kappa_T c_v} &= \frac{\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P T}{-\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v} = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial u} \right)_v = \\ &= -T \left[-\frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v} \right] \left(\frac{\partial T}{\partial u} \right)_v = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial u} \right)_v = T \left(\frac{\partial P}{\partial u} \right)_v. \end{aligned}$$

Στη συνέχεια υπενθυμίζουμε τη θεμελιώδη σχέση:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P,$$

από την οποία συμπεραίνουμε διαδοχικά ότι:

$$\begin{aligned} - \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_u \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v &= T \left(\frac{\partial P}{\partial u} \right)_v \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v - P \\ \Rightarrow \left[\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_u \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \right] \left(\frac{\partial T}{\partial u} \right)_v &= \left[-T \left(\frac{\partial P}{\partial u} \right)_v \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v + P \right] \left(\frac{\partial T}{\partial u} \right)_v \\ \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_u &= P \left(\frac{\partial T}{\partial u} \right)_v - T \left(\frac{\partial P}{\partial u} \right)_v. \end{aligned}$$

Με βάση τις σχέσεις που δείξαμε στην αρχή της υπόδειξης, $P \left(\frac{\partial T}{\partial u} \right)_v = \frac{P}{c_v}$ και $T \left(\frac{\partial P}{\partial u} \right)_v = \frac{\beta T}{\kappa_T c_v}$, οπότε:

$$\eta = \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_u = \frac{P}{c_v} - \frac{\beta T}{\kappa_T c_v}. \quad (7.28)$$

(2) Παρόμοια με το προηγούμενο ερώτημα, αλλά πρέπει πρώτα ν' αποδείξουμε τη σχέση:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T = v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P.$$

Πράγματι,

$$\begin{aligned} \delta Q &= dh - v dP = \left[\left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T dP \right] - v dP \Rightarrow \\ \Rightarrow ds &= \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P dT + \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T - \frac{1}{T} \right] dP. \end{aligned}$$

Το τελευταίο διαφορικό είναι τέλει, οπότε θα ικανοποιείται η συνθήκη του Euler:

$$\frac{\partial}{\partial P} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P \right]_T = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T - \frac{1}{T} \right]_P.$$

Αν κάνουμε τις παραγωγίσεις στην τελευταία σχέση και απλοποιήσουμε, θα προκύψει πράγματι η:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P. \quad (7.29)$$

Στη συνέχεια σημειώνουμε ότι $\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P$ και ότι $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial v}{\partial h}\right)_P \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P$. Αντικαθιστώντας στην (7.29) προκύπτει η σχέση:

$$-\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P = v - T \left(\frac{\partial v}{\partial h}\right)_P \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P,$$

και πολλαπλασιάζοντας και τα δύο μέλη με το $\left(\frac{\partial T}{\partial h}\right)_P$ η τελευταία σχέση απλοποιείται στην:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h = -v \left(\frac{\partial T}{\partial h}\right)_P + T \left(\frac{\partial v}{\partial h}\right)_P. \quad (7.30)$$

Τέλος, σημειώνουμε ότι

$$\frac{\beta v T}{c_P} = \frac{\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P v T}{\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P} = T \left(\frac{\partial v}{\partial h}\right)_P$$

και

$$\frac{v}{c_P} = \frac{v}{\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P} = v \left(\frac{\partial T}{\partial h}\right)_P,$$

οπότε η (7.30) θα δώσει:

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h = \frac{v}{c_P} (\beta T - 1). \quad (7.31)$$

(3) Για να εφαρμόσουμε τα αποτελέσματα που βρήκαμε, θα χρειαστεί να βρούμε τις παραμέτρους β και κ_T από την εξίσωση van der Waals. Παραγωγίζοντας την εξίσωση ως προς την πίεση υπό σταθερή θερμοκρασία βρίσκουμε:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T \left[P + \frac{a}{v^2} - (v - b) \frac{2a}{v^3} \right] = b - v,$$

οπότε, αν λύσουμε ως προς τη μερική παράγωγο, μπορούμε να προσδιορίσουμε το κ_T :

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = \frac{v - b}{Pv - \frac{a}{v} + \frac{2ab}{v^2}}. \quad (7.32)$$

Παρόμοια, παραγωγίζοντας την εξίσωση ως προς τη θερμοκρασία υπό σταθερή πίεση βρίσκουμε:

$$-\frac{2a}{v^3} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P (v - b) + \left(P + \frac{a}{v^2} \right) \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = R$$

και ακολουθώντας παρόμοια πορεία με το προηγούμενο βρίσκουμε το β :

$$\beta \equiv \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{Pv - \frac{a}{v} + \frac{2ab}{v^2}}. \quad (7.33)$$

Παρατηρούμε ότι οι (7.32) και (7.33) συνεπάγονται την:

$$\frac{\beta}{\kappa_T} = \frac{R}{v - b}. \quad (7.34)$$

Αντικαθιστώντας στην (7.28) βρίσκουμε:

$$\eta = \frac{1}{c_v} \left[P - \frac{RT}{v - b} \right] = \frac{1}{c_v} \left[P - \frac{\left(P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b)}{v - b} \right] = -\frac{a}{c_v v^2}.$$

Αντικαθιστώντας εξ άλλου στην (7.31) βρίσκουμε:

$$\mu = \frac{v}{c_P} \left[\frac{R}{Pv - \frac{a}{v} + \frac{2ab}{v^2}} T - 1 \right] = \frac{v}{c_P \left(Pv - \frac{a}{v} + \frac{2ab}{v^2} \right)} \left[\frac{2a}{v} - \frac{3ab}{v^2} - Pb \right].$$

Άσκηση 7.5: (1) Η θερμοκρασία ενός κομματιού χαλκού αυξάνεται από T_0 σε T χωρίς αξιόλογη μεταβολή του όγκου του. Δείξτε ότι η αλλαγή στη ειδική του εντροπία είναι:

$$\Delta s = c_P \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - \frac{\beta^2 v_0}{\kappa_T} (T - T_0).$$

(2) Υπολογίστε την Δs σε μονάδες $Jkg^{-1}K^{-1}$, αν η θερμοκρασία αυξάνει από $300K$ σε $310K$. Θεωρήστε ότι: $c_P = 390Jkg^{-1}K^{-1}$, $\beta = 4.9 \times 10^{-5}K^{-1}$ και $\kappa_T = 7.7 \times 10^{-12}Pa^{-1}$. Η πυκνότητα του χαλκού είναι $9.85 \times 10^3 kgm^{-3}$.

Υπόδειξη 7.5: (1) $Tds = c_v dT + \frac{T\beta}{\kappa_T} dv \Rightarrow ds|_v = c_v \frac{dT}{T} \Rightarrow ds|_v = \left(c_P - \frac{Tv\beta^2}{\kappa_T} \right) \frac{dT}{T} \Rightarrow ds|_{v=v_0} = c_P \frac{dT}{T} - \frac{v_0\beta^2}{\kappa_T} dT \Rightarrow \Delta s = c_P \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - \frac{v_0\beta^2}{\kappa_T} (T - T_0).$

(2) Στα προηγούμενα χρησιμοποιήσαμε τη μοριακή εντροπία $\Delta s = \frac{\Delta S}{n}$ και τον μοριακό όγκο $v_0 = \frac{V_0}{n}$. Η έκφραση ισχύει και αν χρησιμοποιηθούν οι ειδικές ποσότητες $\Delta s = \frac{\Delta S}{m}$ και $v_0 = \frac{V_0}{m} = \frac{1}{\rho_0}$. Δηλαδή η σχέση θα γράφεται: $\Delta s = c_P \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - \frac{1}{\rho_0} \frac{T\beta^2}{\kappa_T} (T - T_0)$, με την κατανόηση ότι το Δs αναφέρεται σε αλλαγή εντροπίας ανά μονάδα μάζας και το ίδιο η c_P . Απομένει απλά να αντικαταστήσουμε:

$$\begin{aligned} \Delta s &= (390 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}) \ln \left(\frac{310}{300} \right) - \\ &= \frac{1}{9.85 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}} \frac{310 (4.9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1})^2}{7.7 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}} (310 \text{ K} - 300 \text{ K}) = \\ &= 11.246 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}. \end{aligned}$$

Κεφάλαιο 8

Θερμοδυναμικά δυναμικά

8.1 Εισαγωγή

Θα ξεκινήσουμε από το συνδυασμό των δύο θερμοδυναμικών αξιωμάτων, δηλαδή τη σχέση:

$$dU = TdS - PdV. \quad (8.1)$$

Παρατηρούμε ότι έχουμε δύο εκτατικές μεταβλητές (τις S και V) που είναι συζυγείς με δύο αντίστοιχες εντατικές μεταβλητές, τις T και $-P$ αντίστοιχα. Δηλαδή τα (T, S) και $(-P, V)$ είναι δυο ζευγάρια συζυγών μεταβλητών. Μια ακόμα παρατήρηση είναι ότι τα T και S είναι θερμικές μεταβλητές, ενώ τα P και V είναι μηχανικές μεταβλητές. Αν θεωρήσουμε την εσωτερική ενέργεια ως συνάρτηση των S και V , όπως υποδεικνύεται από την εξίσωση (8.1), θα ισχύει:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P, \quad (8.2)$$

που περιγράφει εκφραστικότερα την έννοια της συζυγίας που αναφέραμε προηγουμένως. Παρ' όλ' αυτά, η επιλογή των δύο μεταβλητών που θα χρησιμοποιηθούν είναι θέμα αυθαίρετης επιλογής. Αναρωτιόμαστε, λοιπόν, αν μπορούν να οριστούν δυναμικά (που να παίζουν αντίστοιχο ρόλο με την εσωτερική ενέργεια) που να εξαρτώνται, αντί για το ζευγάρι (S, V) , από κάποιο άλλο από τους τέσσερεις δυνατούς συνδυασμούς, δηλαδή τους (S, P) , (T, V) , (T, P) .

8.2 Ο μετασχηματισμός Legendre

Ας θεωρήσουμε μια συνάρτηση μιας μεταβλητής $m(y)$. (Θα μπορούσε να είναι η εσωτερική ενέργεια). Ενδεχομένως η μεταβλητή y να μην είναι εύχρηστη από πρακτική πλευρά (μπορεί να είναι, π.χ., η εντροπία, που είναι δύσκολο να μετρηθεί) και θα θέλαμε να την αντικαταστήσουμε με την

$$Y = \frac{dm}{dy}. \quad (8.3)$$

Η μεταβλητή Y μπορεί να είναι προτιμότερη από πρακτική άποψη, π.χ., μπορεί να είναι η θερμοκρασία, που, όπως εξηγήσαμε στην προηγούμενη παράγραφο, είναι μια παράγωγος της εσωτερικής ενέργειας ως προς την εντροπία και που είναι άμεσα μετρήσιμη μεταβλητή. Ο μετασχηματισμός που θα περιγράψουμε είναι μια καθαρά μαθηματική διαδικασία και δεν περιορίζεται υπό καμμιάν έννοια μόνο στη θερμοδυναμική. Στη συνέχεια θα τον εφαρμόσουμε σε συναρτήσεις δύο μεταβλητών, αλλά η ουσία του μπορεί να περιγραφεί με τη συνάρτηση μιας μεταβλητής $m(y)$. Ο μετασχηματισμός απαιτεί, εκτός από την αλλαγή της ανεξάρτητης μεταβλητής y , και την αλλαγή της εξαρτημένης μεταβλητής $m(y)$ σύμφωνα με τη σχέση:

$$M(Y) = m(y) - yY \quad (8.4)$$

Διαφορίζοντας βρίσκουμε ότι

$$dM(Y) = (dm) - (Ydy + ydY) = (Ydy) - (Ydy + ydY) = -ydY. \quad (8.5)$$

Η τελευταία ισότητα συνεπάγεται ότι

$$y = -\frac{dM}{dY}, \quad (8.6)$$

που είναι συζυγής της (8.3). Αφού το διαφορικό του $M(Y)$ περιέχει μόνο το dY (όχι και το dy), αυτό δείχνει ότι το $M(Y)$ εξαρτάται μόνο από το Y (και όχι, π.χ., και από το y). Αυτό είναι ίσως κάτι που δεν

περιμένει κανείς εκ πρώτης όψεως, γιατί η σχέση (8.4) περιέχει ρητά το y , δε θα ήταν, λοιπόν, παράλογο να υποθέσει κανείς ότι υπάρχει εξάρτηση και από τα δύο, το Y και το y . Η απάντηση σ' αυτό είναι ότι μπορούμε να απαλείψουμε το y με τη βοήθεια της $Y = \frac{dm}{dy}$, από την οποία βρίσκουμε το $y(Y)$. Καλό είναι να δούμε τη γεωμετρική ερμηνεία του μετασχηματισμού. Έστω ότι η εφαπτομένη της γραφικής παράστασης της συνάρτησης στο σημείο (y, m) , που έχει κλίση Y , τέμνει τον κατακόρυφο άξονα στο σημείο M . Τότε:

$$Y = \frac{m - M}{y - 0} \Rightarrow M = m - yY, \quad (8.7)$$

που είναι ακριβώς η εξίσωση (8.4) που ορίζει το μετασχηματισμό. Συμπεραίνουμε ότι ο μετασχηματισμός Legendre είναι μια απεικόνιση από το ζευγάρι $(y, m(y))$ στο ζευγάρι $(Y, M(Y))$. Και οι δύο αναπαραστάσεις περιγράφουν την ίδια συνάρτηση. Απλά, η $(y, m(y))$ την περιγράφει δίνοντας την τιμή της $m(y)$ για κάθε τιμή του y , ενώ η $(Y, M(Y))$ δίνοντας την τιμή της τομής κε τον κάθετο άξονα για κάθε δοσμένη τιμή της κλίσης. Μπορεί κανείς να πεί ότι η αρχική συνάρτηση $m(y)$ είναι η περιβάλλουσα της οικογένειας εφαπτόμενων ευθειών (μία για κάθε τιμή της κλίσης), που εκφράζονται από τη συνάρτηση $M(Y)$.

Συνοψίζοντας: ο μετασχηματισμός ορίζει δύο συναρτήσεις που είναι συζυγείς η μία με την άλλη. Η συνάρτηση $m(y)$ αντιστοιχεί στη συνάρτηση $M(Y)$. Οι μεταβλητές σχετίζονται με τις παραγώγους βάσει των $y = -\frac{dM}{dY}$ και $Y = \frac{dm}{dy}$. Οι σχέση που μας μεταφέρουν από τη μία συνάρτηση στην άλλη είναι: $M(Y) = m(y) - yY$ ή $m(y) = M(Y) + yY$. Οι δύο τελευταίες εξισώσεις φαίνονται ίδιες, αλλά εκείνο που γίνεται είναι ότι στην πρώτη χρησιμοποιούμε τη λύση της $Y = \frac{dm}{dy}$ ως προς y , ώστε να απαλειφθεί η y από το δεύτερο μέλος, ενώ στη δεύτερη, αντίστροφα, χρησιμοποιούμε τη λύση της $y = -\frac{dM}{dY}$ ως προς Y , ώστε να απαλειφθεί η Y . Παρατηρούμε ότι ο μετασχηματισμός του μετασχηματισμού είναι η αρχική συνάρτηση, δηλαδή έχουμε δύο μόνο συναρτήσεις κάθε φορά που

συνδέονται μ' αυτόν τον τρόπο και είναι οι μετασχηματισμοί Legendre η μία της άλλης.

Παράδειγμα Έστω:

$$m = e^{ky} \Rightarrow Y = \frac{dm}{dy} = ke^{ky} \Rightarrow y = \frac{1}{k} \ln \left(\frac{Y}{k} \right). \quad (8.8)$$

Ο μετασχηματισμός θα είναι:

$$M = m - Yy = e^{ky} - Yy = \frac{Y}{k} - Y \left[\frac{1}{k} \ln \left(\frac{Y}{k} \right) \right] = \frac{Y}{k} \left[1 - \ln \left(\frac{Y}{k} \right) \right]. \quad (8.9)$$

Παραγωγίζοντας την τελευταία σχέση ως προς Y βλέπουμε εύκολα ότι:

$$\frac{dM}{dY} = -\frac{1}{k} \ln \left(\frac{Y}{k} \right) = -y, \quad (8.10)$$

όπως πρέπει.

Αν η m είναι συνάρτηση δύο μεταβλητών, $m(x, y)$, μπορούμε να μετασχηματίσουμε ως προς είτε την πρώτη μεταβλητή, είτε τη δεύτερη, είτε και τις δύο. Αν μετασχηματίσουμε μόνο ως προς y , το x απλά θα παραμείνει στη θέση του ως παράμετρος. Ανάλογα πράγματα ισχύουν, αν μετασχηματίσουμε μόνο ως προς x . Θα γράψουμε στη συνέχεια τις εξισώσεις για την πιο σύνθετη περίπτωση, όπου μετασχηματίζουμε ως προς και τις δύο μεταβλητές. Τότε:

$$dm(x, y) = Xdx + Ydy \Rightarrow X = \frac{\partial m}{\partial x}, \quad Y = \frac{\partial m}{\partial y} \quad (8.11)$$

και

$$M(X, Y) = m(x, y) - xX - yY \Rightarrow dM(X, Y) = -x dX - y dY. \quad (8.12)$$

Συνολικά οι δυϊκές σχέσεις γράφονται:

$$X = \frac{\partial m}{\partial x}, \quad Y = \frac{\partial m}{\partial y}, \quad x = -\frac{\partial M}{\partial X}, \quad y = -\frac{\partial M}{\partial Y}. \quad (8.13)$$

Φυσικά, χρησιμοποιούνται οι λύσεις αυτών των εξισώσεων για την απαλοιφή των (x, y) από το δεξιό μέλος της $M(X, Y)$ και των (X, Y) από το δεξιό μέλος της $m(x, y) = M(X, Y) + xX + yY$.

8.3 Ορισμοί των θερμοδυναμικών δυναμικών

Οι θερμοδυναμικές συναρτήσεις που είναι χρήσιμες για τον προσδιορισμό καταστάσεων ισορροπίας (γί αυτό λέγονται δυναμικά, κατ' αναλογία με τον ηλεκτρομαγνητισμό) είναι: η εσωτερική ενέργεια, που έχουμε ήδη δει και τρεις καινούργιες, η ενθαλπία $H(S, P)$, η ελεύθερη ενέργεια του Helmholtz $F(T, V)$ και η συνάρτηση του Gibbs, που θα ορίσουμε στη συνέχεια. Υπενθυμίζουμε αρχικά κάποιες σχέσεις που ικανοποιούνται από την εσωτερική ενέργεια $U(S, V)$:

$$dU = TdS - PdV, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P, \quad (8.14)$$

(1) Ο μετασχηματισμός της εσωτερικής ενέργειας $U(S, V)$ στην ενθαλπία $H(S, P)$ γίνεται αντικαθιστώντας τη μεταβλητή V με την συζυγή της $-P$:

$$H \equiv U + PV, \quad (8.15)$$

$$dH = TdS + VdP, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V. \quad (8.16)$$

(2) Ο μετασχηματισμός της εσωτερικής ελεύθερης ενέργειας $U(S, V)$ στην ελεύθερη ενέργεια του Helmholtz $F(T, V)$ γίνεται αντικαθιστώντας τη μεταβλητή S με την συζυγή της T :

$$F \equiv U - TS, \quad (8.17)$$

$$dF = -PdV - SdT, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S. \quad (8.18)$$

(3) Ο μετασχηματισμός της εσωτερικής ελεύθερης ενέργειας $U(S, V)$ στη συνάρτηση του Gibbs $G(T, P)$ γίνεται αντικαθιστώντας τη μεταβλητή S με την συζυγή της T και ταυτόχρονα τη μεταβλητή V με την συζυγή της $-P$:

$$G \equiv U - TS + PV, \quad (8.19)$$

$$dG = -SdT + VdP, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V. \quad (8.20)$$

Σε επόμενη παράγραφο θα συζητήσουμε τις ιδιότητες αυτών των συναρτήσεων.

8.4 Οι σχέσεις του Maxwell

Τα τέσσερα δυναμικά που ορίσαμε στην προηγούμενη παράγραφο είναι καταστατικές μεταβλητές, οπότε τα διαφορικά τους είναι τέλεια. Παραδείγματος χάριν, η εσωτερική ενέργεια ικανοποιεί τη σχέση

$$dU = TdS - PdV.$$

Αφού για κάθε τέλειο διαφορικό $Mdx + Ndy$ ισχύει

$$\frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial N}{\partial x},$$

συμπεραίνουμε ότι:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}. \quad (8.21)$$

Αυτή είναι μία από τις λεγόμενες *σχέσεις του Maxwell*. Οι υπόλοιπες τρεις, που προκύπτουν από τα τέλεια διαφορικά των υπόλοιπων τριών δυναμικών είναι:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S}, \quad (8.22)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \quad (8.23)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T}. \quad (8.24)$$

Θα δώσουμε κάποιους μνημοτεχνικούς κανόνες για να τις θυμάται ο αναγνώστης: (1) Η μερική παράγωγος μιας ιδιότητας A ως προς μία άλλη B , π.χ. $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$, ισούται με την μερική παράγωγο της συζυγούς μεταβλητής της B ως προς τη συζυγή μεταβλητή της A . Στην περίπτωση μας η συζυγής της T είναι η S και της P η V , οπότε η προηγούμενη έκφραση ισούται με: $\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$. Υπενθυμίζουμε ότι συζυγείς λέγονται δύο μεταβλητές που το γινόμενο της εντατικής επί το διαφορικό της εκτατικής συνεισφέρει στο έργο, π.χ. PdV , TdS κλπ. (2) Η ποσότητα που διατηρείται σταθερή είναι η συζυγής της ποσότητας που παραγωγίζεται.

Στην προηγούμενη περίπτωση, την $(\frac{\partial T}{\partial P})_S = (\frac{\partial V}{\partial S})_P$, η S στο αριστερό μέλος είναι συζυγής της T που παραγωγίζεται και η P στο αριστερό μέλος είναι συζυγής της V που παραγωγίζεται. (3) Το αρνητικό πρόσημο εμφανίζεται όταν υπάρχει παράγωγος εκτατικής ως προς εντατική μεταβλητή ή αντίστροφα. Για παράδειγμα, $(\frac{\partial S}{\partial P})_T = -(\frac{\partial V}{\partial T})_P$, γιατί τα T, P είναι εντατικές ιδιότητες, ενώ τα V, S εκτατικές.

8.5 Η ελεύθερη ενέργεια του Helmholtz

Ας θεωρήσουμε ένα σύστημα σε θερμική επαφή με δεξαμενή (σταθερής) θερμοκρασίας T . Έστω ότι το σύστημα υφίσταται μια μεταβολή από μια αρχική σε μια τελική κατάσταση. Αν ΔS είναι η αλλαγή της εντροπίας του συστήματος και ΔS_0 η αλλαγή της εντροπίας της δεξαμενής, ισχύει η ανισότητα: $\Delta S + \Delta S_0 \geq 0$. Αν η δεξαμενή προσφέρει θερμότητα στο σύστημα, ισχύει επί πλέον ότι $\Delta S_0 = -\frac{Q}{T}$, οπότε

$$\Delta S - \frac{Q}{T} \geq 0 \Rightarrow Q \leq T\Delta S. \quad (8.25)$$

Το πρώτο Θερμοδυναμικό αξίωμα δίνει

$$W = -\Delta U + Q \leq -\Delta U + T\Delta S = -\Delta(U - TS), \quad (8.26)$$

δηλαδή:

$$W \leq -\Delta F, \quad (8.27)$$

για ισόθερμες διαδικασίες. Δηλαδή η ελάττωση της ελεύθερης ενέργειας είναι το μέγιστο ποσό ενέργειας που μπορεί να απελευθερωθεί και να γίνει έργο κατά μια ισόθερμη διαδικασία. Σημειώνουμε ότι οι ανισότητες γίνονται ισότητες για αντιστρεπτές διαδικασίες. Αν τώρα υποθέσουμε ότι ο όγκος του συστήματος διατηρείται σταθερός, δηλαδή δεν παράγεται έργο, θα ισχύει ότι

$$0 \leq -(\Delta F)_{T,V} \Leftrightarrow (\Delta F)_{T,V} \leq 0 \Leftrightarrow F_{\tau\epsilon\lambda} \leq F_{\alpha\rho\chi}, \quad (8.28)$$

οπότε οι αυθόρμητες διαδικασίες τείνουν να μειώσουν το F . Δηλαδή, αν η ελεύθερη ενέργεια είναι ελάχιστη, οποιαδήποτε μεταβολή θα έπρεπε να μεγαλώσει την τιμή της F , πράγμα που απαγορεύεται από την τελευταία εξίσωση. Άρα η συνθήκη ισορροπίας για σύστημα σε θεμική επαφή με δεξαμενή είναι η

$$dF = 0, \quad (8.29)$$

με την F να είναι ελάχιστη. Διαπιστώνουμε ότι η ελεύθερη ενέργεια αντλεί τη χρησιμότητά της από το γεγονός ότι είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και του όγκου, που είναι άμεσα μετρήσιμες ποσότητες.

8.6 Η συνάρτηση του Gibbs

Όπως η ελεύθερη ενέργεια εξαρτάται από τη θερμοκρασία και τον όγκο, η συνάρτηση του Gibbs εξαρτάται από τη θερμοκρασία και την πίεση. Πολλές διαδικασίες συμβαίνουν υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση, όπως π.χ. οι πιο πολλές χημικές αντιδράσεις. Υποθέτουμε ότι ένα σύστημα βρίσκεται σε θεμική και μηχανική επαφή με δεξαμενή που εξασφαλίζει ότι η θερμοκρασία και η πίεση διατηρούνται σταθερές κατά τη διάρκεια της οποιας διαδικασίας. Οι σχέσεις:

$$Q \leq T\Delta S, \quad Q = \Delta U + P\Delta V \quad (8.30)$$

συνεπάγονται ότι:

$$\Delta U + P\Delta V \leq T\Delta S \Leftrightarrow \Delta(U + PV - TS) \leq 0, \quad (8.31)$$

δηλαδή:

$$(\Delta G)_{T,P} \leq 0 \Leftrightarrow G_{\tau\epsilon\lambda} \leq G_{\alpha\rho\chi}. \quad (8.32)$$

Δηλαδή οι αυθόρμητες διαδικασίες υπό αυτές τις συνθήκες τείνουν να μειώνουν το G . Ένα σύστημα σε θεμική και μηχανική επαφή με δεξαμενή κινείται προς μια κατάσταση ισορροπίας όπου

$$dG = 0, \quad (8.33)$$

με το G να είναι ελάχιστο. Αν θεωρήσουμε μη μηχανικό έργο W (π.χ. έργο από ηλεκτρικές δυνάμεις, που δεν έχει να κάνει με την αλλαγή όγκου, το οποίο έχει ήδη ληφθεί υπόψη) μπορεί να αποδειχθεί ότι

$$W \leq -\Delta G, \quad (8.34)$$

αν δεν αλλάζουν τα T και P . Δηλαδή η ελάττωση της συνάρτησης του Gibbs είναι το μέγιστο ποσό ενέργειας που μπορεί να απελευθερωθεί και να γίνει (μη μηχανικό) έργο κατά μια ισόθερμη και ισοβαρή διαδικασία.

8.7 Αλλαγές φάσης - Εξίσωση Clausius-Clapeyron

Θεωρούμε σύστημα που αποτελείται από n_1'' kilomole στην υγρή και n_1''' kilomole στην αέρια φάση κάποιου υλικού σε θερμοκρασία T και πίεση P . Συμβολίζουμε αυτήν την κατάσταση του συστήματος με το (T, P, n_1'', n_1''') . Υποθέτουμε ότι το σύστημα μπορεί να μεταβεί σε μια άλλη κατάσταση, την (T, P, n_2'', n_2''') . Για παράδειγμα, ενδεχομένως το υγρό να βρίσκεται σε φάση εξάτμισης, οπότε το n_1'' μπορεί να μειωθεί (και να αυξηθεί αντίστοιχα το n_1'''). Φυσικά ισχύει ότι:

$$n_1'' + n_1''' = n_2'' + n_2'''. \quad (8.35)$$

Ορίζουμε, ως συνήθως, την μοριακή συνάρτηση του Gibbs διαιρώντας με τον αριθμό των kilomole : $g \equiv \frac{G}{n}$, οπότε μπορούμε να εκφράσουμε τα G_1 και G_2 με τη μορφή:

$$G_1 = n_1''g'' + n_1'''g''', \quad G_2 = n_2''g'' + n_2'''g'''. \quad (8.36)$$

Αφού εξ υποθέσεως τα T και P είναι σταθερά και $dG = -SdT + VdP$, το $(\Delta G)_{T,P}$ θα μηδενίζεται, δηλαδή $G_2 = G_1$. Αυτή η ισότητα μαζί με τις (8.35) και (8.36) δίνουν το ενδιαφέρον αποτέλεσμα:

$$g''' = g'', \quad (8.37)$$

ότι δηλαδή η μοριακή συνάρτηση του Gibbs είναι η ίδια στις δύο φάσεις. Αυτό ισχύει για όλα τα σημεία της καμπύλης που διαχωρίζει τις φάσεις,

π.χ. σ' ένα διάγραμμα $P-T$. Το ζητούμενο είναι να βρούμε μια έκφραση για τη μεταβολή της πίεσης dP αν μεταβληθεί η θερμοκρασία κατά dT , ενώ βρισκόμαστε πάντα πάνω στην καμπύλη της αλλαγής φάσης. Κατ' αρχάς θα υπενθυμίσουμε ότι

$$dG = -SdT + VdP \Rightarrow dg = -sdT + vdP, \quad (8.38)$$

οπότε η $g''' = g'' \Rightarrow dg''' = dg''$ συνεπάγεται:

$$-s'''dT + v'''dP = -s''dT + v''dP \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{s''' - s''}{v''' - v''}.$$

Υπενθυμίζουμε όμως ότι:

$$s''' - s'' = \frac{l_{23}}{T},$$

όπου είναι η λανθάνουσα θερμότητα της εξαέρωσης. Αντικαθιστώντας και συμβολίζοντας με τους αριθμούς 1, 2, 3 τη στερεά, υγρή και αέρια φάση αντίστοιχα, καταλήγουμε στην εξίσωση:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{23} = \frac{l_{23}}{T(v''' - v'')}. \quad (8.39)$$

Αυτή είναι η πολύ γνωστή εξίσωση των Clausius και Clapeyron, που δίνει την κλίση της καμπύλης των εξαέρωσης που είναι το σύνορο μεταξύ της υγρής και της αέριας φάσης. Παρόμοιες εξισώσεις ισχύουν και για τις δύο άλλες αλλαγές φάσης, της τήξης και της εξάχνωσης:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{12} = \frac{l_{12}}{T(v'' - v')}, \quad \left(\frac{dP}{dT}\right)_{13} = \frac{l_{13}}{T(v''' - v')}. \quad (8.40)$$

Αυτή η εξίσωση μπορεί να συνδυαστεί με τις καταστατικές εξισώσεις και να δώσει ακριβείς εκφράσεις για την καμπύλη αλλαγής φάσης. Θα δώσουμε το παράδειγμα της καμπύλης εξαέρωσης ή υγροποίησης ή κορεσμένων υδρατμών για το νερό. Επειδή $v''' \gg v''$, θέτουμε $v''' - v'' \approx v'''$ και η εξίσωση απλοποιείται στην:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{23} \approx \frac{l_{23}(T)}{Tv'''}$$

Εξ άλλου η καταστατική εξίσωση μας πληροφορεί ότι

$$v''' \approx \frac{RT}{P},$$

οπότε η εξίσωση γράφεται:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{23} \approx \frac{l_{23}(T)P}{RT^2}.$$

Τώρα η ολοκλήρωση είναι έφικτή και το αποτέλεσμα είναι:

$$P \approx P_0 \exp \left[\frac{1}{R} \int \frac{l_{23}(T)}{T^2} dT \right] \approx P_0 \exp \left[-\frac{l_{23}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right].$$

Στο τελευταίο βήμα υποθέσαμε ότι το $l_{23}(T)$ είναι ανεξάρτητο της θερμοκρασίας και το (T_0, P_0) είναι κάποιο σταθερό σημείο της καμπύλης.

Επίσης, με βάση την εξίσωση $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{12} = \frac{l_{12}}{T(v''-v')}$ μπορούμε να εκτιμήσουμε πόσο κάτω από το τριπλό σημείο του νερού ($273.16K$) είναι το σημείο πήξης του νερού ($273.15K$), δηλαδή να υπολογίσουμε περίπου αυτό το $0.01K$. Το θέμα είναι ότι στο τριπλό σημείο η πίεση είναι $4.58Torr$, ενώ το σημείο πήξης μετριέται σε πίεση μιας ατμόσφαιρας. Δηλαδή θέλουμε να υπολογίσουμε το ΔT καθώς η πίεση αυξάνεται. Στην προσεγγιστική μορφή της εξίσωσης

$$\Delta T \approx \frac{T(v'' - v')}{l_{12}} \Delta P$$

όλες οι ποσότητες είναι γνωστές και το αποτέλεσμα είναι $\Delta T \approx -0.0074K$. Επειδή το νερό περιέχει διαλυμένο αέρα, αυτή η τιμή μειώνεται κατά ακόμα $0.0023K$ και η συνολική ελάττωση της θερμοκρασίας λόγω αύξησης της πίεσης είναι $-0.0097K \approx -0.01K$.

8.8 Μια εφαρμογή των σχέσεων του Maxwell

Θεωρούμε αέριο που υφίσταται αντιστρεπτή ισόθερμη μεταβολή και η πίεσή του μεταβάλλεται από την τιμή P_0 στην P . Οι σχέσεις

$$\delta Q_{αντ} = TdS, dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP \quad (8.41)$$

συνεπάγονται ότι:

$$\delta Q_{αντ} = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP. \quad (8.42)$$

Υπενθυμίζουμε τη σχέση του Maxwell $\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ και καταλήγουμε στην

$$\delta Q_{αντ} = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP. \quad (8.43)$$

Για τέλειο αέριο ισχύει η καταστατική εξίσωση:

$$PV = nRT \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{nR}{P}$$

και

$$Q_{αντ} = -nRT \int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = -nRT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right). \quad (8.44)$$

Αν $P > P_0$, το αρνητικό πρόσημο δηλώνει ότι θερμότητα βγαίνει από το σύστημα προς τα έξω σ' αυτή τη διαδικασία συμπίεσης.

8.9 Συνθήκες ευσταθούς ισορροπίας

Ευσταθής ισορροπία σημαίνει μέγιστη εντροπία. Θέλουμε λοιπόν να μελετήσουμε τις συνθήκες μεγιστοποίησης της συνάρτησης $S(U, V)$. Κατ' αρχάς αναφέρουμε το θεώρημα ότι μια συνάρτηση $f(x, y)$ παρουσιάζει μέγιστο σε μια περιοχή, αν, για οποιοδήποτε σημείο της περιοχής, ικανοποιούνται οι συνθήκες: (1) $\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} < 0$, (2) $\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} > 0$. Άρα για την εντροπία απαιτούμε τις συνθήκες:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} < 0, \quad \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} - \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} > 0. \quad (8.45)$$

Τα συνδυασμένα δύο θερμοδυναμικά αξιώματα δίνουν $TdS = dU + PdV \Rightarrow dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV$, που σημαίνει ότι:

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}, \quad (8.46)$$

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{P}{T}. \quad (8.47)$$

Διαφορίζοντας την (8.46) βρίσκουμε:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} dU + \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} dV = -\frac{dT}{T^2} \Rightarrow \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = -\frac{1}{T^2} \quad (8.48)$$

Αλλά $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V$, άρα

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} = -\frac{1}{C_V T^2} \quad (8.49)$$

και η απαίτηση αυτή η ποσότητα να είναι αρνητική συνεπάγεται ότι πρέπει

$$C_V > 0, \quad (8.50)$$

δηλαδή η προσφορά θερμότητας στο σύστημα πρέπει να προκαλεί αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό λέγεται *θερμική σταθερότητα*.

Στη συνέχεια διαφορίζουμε τις (8.46) και (8.47) με αποτέλεσμα:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} dU + \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} dV = -\frac{dT}{T^2}, \quad (8.51)$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} dU + \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} dV = -\frac{P}{T^2} dT + \frac{dP}{T}. \quad (8.52)$$

Λύνοντας το σύστημα ως προς dV βρίσκουμε τη σχέση:

$$\left[\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} - \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \right] dV = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} dP + \left[\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} - P \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right] \frac{dT}{T^2}. \quad (8.53)$$

Κρατώντας τη θερμοκρασία σταθερή ($dT = 0$) βρίσκουμε:

$$\left[\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} - \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \right] \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 S}{\partial U^2}. \quad (8.54)$$

Όμως, δείξαμε μόλις προηγουμένως ότι $\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} = -\frac{1}{C_V T^2}$ και υπενθυμίζοντας τον ορισμό $\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ βρίσκουμε εύκολα ότι:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} - \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} = \frac{1}{C_V \kappa_T T^2 V}. \quad (8.55)$$

Η συνθήκη αυτή η παράσταση να είναι θετική συνεπάγεται ότι πρέπει $\kappa_T > 0$, δηλαδή η αύξηση της πίεσης να προκαλεί μείωση του όγκου. Αυτό λέγεται *μηχανική σταθερότητα*.

8.10 Λυμένες ασκήσεις

Άσκηση 8.1: Να αποδειχθούν οι ακόλουθες ισότητες για αδιαβατικές διαδικασίες:

$$(1) F = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V,$$

$$(2) C_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V,$$

$$(3) H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P,$$

$$(4) C_P = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P.$$

Υπόδειξη 8.1: (1) Από τις σχέσεις $F = U - TS \Rightarrow dF = -PdV - TdS$ συμπεραίνουμε ότι $\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -P$, $\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S$. Άρα, εξ ορισμού: $F = U + T(-S) = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$.

(2) Η σχέση $\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S$ (που μόλις δείξαμε) συνεπάγεται ότι: $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V = - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$. Εξ άλλου, αν αξιοποιήσουμε και τη γνωστή σχέση: $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$, θα βρούμε διαδοχικά:

$$-T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V.$$

(3) Από τη σχέση $\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S$ και την $H = G + TS$ συμπεραίνουμε ότι $H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$.

(4) Η σχέση $\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S$ (που μόλις είδαμε) συνεπάγεται ότι: $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$. Εξ άλλου, αν αξιοποιήσουμε και τη γνωστή σχέση: $T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P$, θα βρούμε διαδοχικά:

$$-T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_P.$$

Άσκηση 8.2: Ένα αέριο van der Waals εκτονώνεται ισόθερμα από μοριακό όγκο v_1 σε μοριακό όγκο v_2 . Υπολογίστε την επερχόμενη αλλαγή στη συνάρτηση Helmholtz. Επίσης, υπολογίστε την αλλαγή στη μοριακή εσωτερική ενέργεια συναρτήσει των v_1 και v_2 .

Υπόδειξη 8.2: Για τη μοριακή συνάρτηση Helmholtz ισχύει: $df =$

$-sdT - Pdv$, άρα, για ισόθερμη μεταβολή: $df = -Pdv$, οπότε:

$$\Delta f = - \int_{v_1}^{v_2} Pdv = - \int_{v_1}^{v_2} \left(\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \right) dv = -RT \ln \frac{v_2-b}{v_1-b} - \frac{a}{v_2} + \frac{a}{v_1}.$$

Για την εσωτερική ενέργεια, πρέπει να υπολογίσουμε πρώτα την αλλαγή της μοριακής εντροπίας:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v-b},$$

οπότε:

$$\Delta s|_T = \int_{v_1}^{v_2} \frac{R}{v-b} dv = R \ln \frac{v_2-b}{v_1-b}.$$

Χρησιμοποιούμε τώρα την

$$f = u - Ts \Rightarrow \Delta f = \Delta u - T\Delta s \Rightarrow \\ \Rightarrow \Delta u = \left[-RT \ln \frac{v_2-b}{v_1-b} - \frac{a}{v_2} + \frac{a}{v_1} \right] + T \left[R \ln \frac{v_2-b}{v_1-b} \right] = \frac{a}{v_1} - \frac{a}{v_2}.$$

Άσκηση 8.3: Έχει αναφερθεί ότι οι ισόθερμες του van der Waals για θερμοκρασία μικρότερη από την κρίσιμη θερμοκρασία δεν αναπαριστούν τη φυσική διαδικασία, αλλά πρέπει να καταφύγουμε στην κατασκευή του Maxwell: φέρουμε μια οριζόντια ευθεία (δηλαδή παράλληλη προς τον άξονα των όγκων) τέτοια ώστε τα εμβαδά ϵ_1 και ϵ_2 των χωρίων που περιλαμβάνονται μεταξύ της ισόθερμης και της ευθείας να είναι ίσα. Κατά μήκος αυτής της ευθείας έχουμε συνύπαρξη υγρής και αέριας φάσης. Να δικαιολογηθεί η κατασκευή αυτή.

Υπόδειξη 8.3: Η ευθεία σταθερής πίεσης (ίσης με την πίεση των κορεσμένων ατμών) τέμνει την ισόθερμη καμπύλη σε τρία σημεία, από αριστερά προς τα δεξιά τα Υ (υγρό), Ε (ενδιάμεσο) και Α (ατμός). Τη διαφορά της μοριακής ελεύθερης ενέργειας μεταξύ των ακραίων σημείων Υ και Α μπορούμε να την υπολογίσουμε με δύο τρόπους. (1) Αφού κατά τη μετατροπή φάσης η μοριακή συνάρτηση του Gibbs δεν αλλάζει, θα ισχύει η $g_A = g_Y \Rightarrow f_A + Pv_A = f_Y + Pv_Y \Rightarrow f_Y - f_A = P(v_A - v_Y) = P(v_A - v_E) + P(v_E - v_Y)$. (2) Για ισόθερμες μεταβολές η $df = -sdT - Pdv$ συνεπάγεται: $\Delta f = f_Y - f_A = - \int_A^Y Pdv = \int_Y^A Pdv = \int_Y^E Pdv + \int_E^A Pdv$.

Τα ολοκληρώματα σ' αυτήν την περίπτωση εννοείται ότι υπολογίζονται κατά μήκος της ισοθέρμου. Εξισώνοντας τις δύο εκφράσεις για τη διαφορά $f_Y - f_A$ προκύπτει ότι: $P(v_A - v_E) + P(v_E - v_Y) = \int_{v_Y}^{v_E} P dv + \int_{v_E}^{v_A} P dv \Rightarrow \int_{v_E}^{v_A} P dv - P(v_A - v_E) = P(v_E - v_Y) - \int_{v_Y}^{v_E} P dv$. Όμως, το αριστερό μέλος της ισότητας είναι το ϵ_2 και το δεξιό μέλος το ϵ_1 , οπότε επαληθεύεται η αλήθεια της κατασκευής του Maxwell.

Άσκηση 8.4: Θεωρήστε έναν κύκλο του Carnot μεταξύ των δύο γειτονικών ισοθέρμων στην περιοχή κοντά στην υγροποίηση με θερμοκρασίες T και $T + dT$. Αποδείξτε μ' αυτόν τον τρόπο την εξίσωση Clausius-Clapeyron.

Υπόδειξη 8.4: Θεωρούμε ότι οι δύο ισόθερμες συμπληρώνονται με δύο αδιαβατικές. Πρέπει να υπολογίσουμε την απόδοση $\eta = \frac{\delta W}{Q} = \frac{dT}{T}$. Ξέρουμε ότι $Q = l_{v-\alpha}$, ενώ $\delta W \approx (P + dP)(v_\alpha - v_v) - P(v_\alpha - v_v) = dP(v_\alpha - v_v)$ (αφού και οι αντίστοιχες πιέσεις διαφέρουν κατά dP), οπότε: $\frac{dP(v_\alpha - v_v)}{l_{v-\alpha}} = \frac{dT}{T} \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{l_{v-\alpha}}{T(v_\alpha - v_v)}$, που δεν είναι άλλη από την εξίσωση Clausius-Clapeyron.

Άσκηση 8.5: Οι εξισώσεις των γραμμών εξάχνωσης και υγροποίησης κάποιου υλικού δίνονται αντίστοιχα από τις εξισώσεις:

$$\ln P = A_{\sigma-\alpha} - \frac{B_{\sigma-\alpha}}{T}, \quad \ln P = A_{v-\alpha} - \frac{B_{v-\alpha}}{T},$$

όπου $\sigma-\alpha$ σημαίνει στερεό-αέριο και $v-\alpha$ σημαίνει υγρό-αέριο. Οι αριθμητικές τιμές είναι: $A_{\sigma-\alpha} = 0.04$, $B_{\sigma-\alpha} = 6$, $A_{v-\alpha} = 0.03$, $B_{v-\alpha} = 4$, η πίεση μετριέται σε ατμόσφαιρες και T είναι η απόλυτη θερμοκρασία σε βαθμούς Kelvin.

(1) Βρείτε τη θερμοκρασία του τριπλού σημείου.

(2) Δείξτε ότι οι μοριακές λανθάνουσες θερμότητες εξάχνωσης και υγροποίησης είναι $4R$ και $6R$ αντίστοιχα. Θα υποθέσετε ότι ο μοριακός όγκος για τον ατμό είναι πολύ μεγαλύτερος απ' ό,τι για στερεό ή υγρό.

(3) Βρείτε τη λανθάνουσα θερμότητα της τήξης.

Υπόδειξη 8.5: (1) Βρίσκουμε πού εξισώνονται οι πιέσεις:

$$A_{\sigma-\alpha} - \frac{B_{\sigma-\alpha}}{T_{\kappa\rho}} = A_{\nu-\alpha} - \frac{B_{\nu-\alpha}}{T_{\kappa\rho}} \Rightarrow T_{\kappa\rho} = \frac{B_{\nu-\alpha} - B_{\sigma-\alpha}}{A_{\nu-\alpha} - A_{\sigma-\alpha}}.$$

Αριθμητικά: $T_{\kappa\rho} = 20K$.

(2) Από την εξίσωση Clausius-Clapeyron:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\sigma-\alpha} = \frac{l_{\sigma-\alpha}}{T(v_{\alpha} - v_{\sigma})} \approx \frac{l_{\sigma-\alpha}}{Tv_{\alpha}}.$$

Παρόμοια:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\nu-\alpha} \approx \frac{l_{\nu-\alpha}}{Tv_{\alpha}}.$$

Διαφορίζοντας τις εξισώσεις των γραμμών αλλαγής φάσης: $\frac{dP}{P} = \frac{BdT}{T^2} \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{BP}{T^2}$, άρα: $\frac{BP}{T^2} = \frac{l}{Tv_{\alpha}} \Rightarrow l = \frac{BPv_{\alpha}}{T}$. Επί πλέον, θεωρώντας ότι ο ατμός συμπεριφέρεται ως ιδανικό αέριο: $Pv_{\alpha} = RT$, οπότε $l = \frac{BRT}{T} = BR$, οπότε, για τις δύο περιπτώσεις:

$$l_{\sigma-\alpha} = B_{\sigma-\alpha}R = 6R, \quad l_{\nu-\alpha} = B_{\nu-\alpha}R = 4R.$$

(3) Ξέρουμε ότι: $l_{\sigma-\alpha} = l_{\nu-\alpha} + l_{\sigma-\nu}$, οπότε: $l_{\sigma-\nu} = l_{\sigma-\alpha} - l_{\nu-\alpha} = 2R$.

Κεφάλαιο 9

Ανοιχτά συστήματα και χημικό δυναμικό

9.1 Το χημικό δυναμικό - Εξίσωση Gibbs-Duhem

Ας υποθέσουμε ότι έχουμε ένα ανοιχτό σύστημα στο οποίο εισάγονται dn *kilomoles* ύλης. Αυτή η ποσότητα έχει τη δική της εσωτερική ενέργεια που διαχέεται και στο υπόλοιπο σύστημα μέσω αλληλεπιδράσεων. Η πρόσθετη ενέργεια είναι ανάλογη του dn και μπορεί να γραφτεί ως μdn . Η ποσότητα μ λέγεται χημικό δυναμικό. Το χημικό δυναμικό συνδέεται με μοριακές δυνάμεις. Ένα πολωμένο μόριο, για παράδειγμα, μπορεί να βρεθεί στο πεδίο ενός άλλου πολωμένου μορίου και η κίνησή του θα διέπεται από κάποιο πηγάδι δυναμικού. Πιο συγκεκριμένα, το καινούργιο μόριο θα πέσει στο ελάχιστο του πηγαδιού και θα χάσει δυναμική ενέργεια, ενώ ταυτόχρονα θα κερδίσει κινητική ενέργεια, την οποία θα μοιραστεί με το υπόλοιπο σύστημα. Επομένως, ημιποσοτικά μιλώντας, το χημικό δυναμικό είναι η χημική ενέργεια ανά *kilomole* που προσδίνεται στο σύστημα. Αν αυτό μετατραπεί σε προσφερόμενη χημική ενέργεια ανά σωματίδιο, πρέπει να βρούμε κάτι της τάξης μεγέθους του βάθους του πηγαδιού.

Παράδειγμα: Είναι γνωστό πειραματικά ότι, αν dn *kilomole* θειικού οξέος διαλυθούν σε n *kilomole* νερού, η θερμοκρασία θα αυξηθεί κατά

dT . Θέλουμε να βρούμε το χημικό δυναμικό του οξέος στο νερό. Κατ' αρχάς η θερμότητα που κέρδισε το νερό θα είναι $\delta Q = nc_P dT$. Το χημικό δυναμικό θα είναι $\mu = -\frac{\delta Q}{dn} = -nc_P \frac{dT}{dn}$. Αν αυτό διαιρεθεί με τον αριθμό N_A του Avogadro, που είναι ο αριθμός των μορίων σε κάθε *kilomole*, θα προκύψει η προσφερόμενη χημική ενέργεια ανά σωματίδιο: $\frac{\mu}{N_A} = -\frac{nc_P}{N_A} \frac{dT}{dn}$. Αν αντικαταστήσει κανείς τις γνωστές ποσότητες που εμφανίζονται στην εξίσωση, προκύπτει μια τιμή περί τα -0.43eV . Αυτή είναι μια τυπική τιμή για το βάθος του πηγαδιού. Η ποσότητα είναι αρνητική, γιατί η ενέργεια προσφέρεται από το οξύ προς το νερό.

Για να περιγράψουμε αυτά τα φαινόμενα, πρέπει να επεκτείνουμε τις γνωστές σχέσεις για την εσωτερική ενέργεια, που ισχύουν μόνο για κλειστά συστήματα. Συγκεκριμένα, η θεμελιώδης εξίσωση θα γίνει:

$$dU = TdS - PdV + \mu dn. \quad (9.1)$$

Από αυτή τη σχέση διαπιστώνουμε ότι

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S,V}, \quad (9.2)$$

δηλαδή ότι το χημικό δυναμικό ορίζεται ως η εσωτερική ενέργεια ανά *kilomole* που προστίθεται υπό συνθήκες σταθερής εντροπίας και όγκου. Η εξίσωση μπορεί να γενικευτεί εύκολα, αν προστεθούν στο σύστημα περισσότερα από ένα είδη σωματιδίων:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{j=1}^m \mu_j dn_j. \quad (9.3)$$

Ένας εναλλακτικός τρόπος για να δει κανείς τη σχέση μεταξύ των U και μ_j είναι να χρησιμοποιήσει το θεώρημα του Euler για ομογενείς συναρτήσεις, το οποίο λέει ότι, αν $f(\lambda x, \lambda y, \lambda z) = \lambda f(x, y, z)$, τότε $f = x \frac{\partial f}{\partial x} + y \frac{\partial f}{\partial y} + z \frac{\partial f}{\partial z}$. Η απόδειξη είναι απλή: παραγωγίζει κανείς ως προς λ και στη συνέχεια θέτει $\lambda = 1$. Στην περίπτωση μας (η εσωτερική ενέργεια είναι γραμμική συνάρτηση εκτατικών ποσοτήτων, άρα, αν π.χ.

διπλασιαστούν, θα διπλασιαστεί κι αυτή) προκύπτει ότι

$$U = S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_k} + V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_k} + \sum_{j=1}^m n_j \left(\frac{\partial U}{\partial n_j} \right)_{S, V, n_k}. \quad (9.4)$$

Σημειώνουμε ότι στον τελευταίο προσθετέο της (9.4) κατά την παραγωγή ως προς n_j τα υπόλοιπα n_k θεωρούνται σταθερά. Εξ άλλου, αφού η U είναι συνάρτηση των S, V και n_j , το διαφορικό της γράφεται:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_k} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_k} dV + \sum_{j=1}^m \left(\frac{\partial U}{\partial n_j} \right)_{S, V, n_k} dn_j, \quad (9.5)$$

οπότε μια σύγκριση με την (9.3) θα δώσει το αποτέλεσμα:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_k} = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_k} = -P, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial n_j} \right)_{S, V, n_k} = \mu_j. \quad (9.6)$$

Αντικατάσταση στην (9.4) μας δίνει την ισότητα:

$$U = ST - PV + \sum_{j=1}^m \mu_j n_j. \quad (9.7)$$

Έχουμε δηλαδή βρει μια νέα έκφραση για την εσωτερική ενέργεια. Εξ άλλου η τελευταία εξίσωση γράφεται και ως:

$$U - ST + PV = \sum_{j=1}^m \mu_j n_j \Rightarrow \quad (9.8)$$

$$\Rightarrow G = \sum_{j=1}^m \mu_j n_j. \quad (9.9)$$

Αν υπάρχει μόνο ένα συστατικό, αυτή η σχέση δίνει

$$G = \mu n \Rightarrow \mu = \frac{G}{n}. \quad (9.10)$$

Αυτό δίνει μια νέα ερμηνεία για το χημικό δυναμικό: ότι είναι η συνάρτηση Gibbs ανά *kilomole*.

Διαφορίζοντας την (9.12) παίρνουμε την ισότητα:

$$dU = TdS + SdT - PdV - VdP + \sum_{j=1}^m \mu_j dn_j + \sum_{j=1}^m n_j d\mu_j \quad (9.11)$$

Συγκρίνοντας με την (9.3) καταλήγουμε στην

$$SdT - VdP + \sum_{j=1}^m n_j d\mu_j = 0, \quad (9.12)$$

που λέγεται εξίσωση *Gibbs-Duhem*.

Διαφορίζοντας την (9.9) παίρνουμε την ισότητα:

$$dG = \sum_{j=1}^m \mu_j dn_j + \sum_{j=1}^m n_j d\mu_j. \quad (9.13)$$

Υπενθυμίζουμε ότι, για σταθερή θερμοκρασία και πίεση, η εξίσωση (9.12) συνεπάγεται: $\sum_{j=1}^m n_j d\mu_j = 0$, πράγμα που μας δίνει τη σπουδαία ισότητα:

$$(dG)_{T,P} = \sum_{j=1}^m \mu_j dn_j. \quad (9.14)$$

9.2 Ισορροπία φάσεων

Θέλουμε τώρα να μελετήσουμε την ισορροπία δύο υποσυστημάτων, που είναι δύο φάσεις του ίδιου υλικού, π.χ. νερό και πάγος. Υποθέτουμε ότι το σύνολο είναι απομονωμένο από τον έξω κόσμο. Οι προφανείς νόμοι διατήρησης είναι:

$$n_A + n_B = n \Rightarrow dn_B = -dn_A, \quad (9.15)$$

$$V_A + V_B = V \Rightarrow dV_B = -dV_A, \quad (9.16)$$

$$U_A + U_B = U \Rightarrow dU_B = -dU_A, \quad (9.17)$$

όπου αξιοποιήσαμε το γεγονός ότι τα n, V, U είναι σταθερά. Η εντροπία του συστήματος πρέπει να είναι μέγιστη, οπότε

$$dS = dS_A + dS_B = 0. \quad (9.18)$$

$$dS_A = \frac{1}{T_A}(dU_A + P_A dV_A - \mu_A dn_A), \quad \frac{1}{T_B}(dU_B + P_B dV_B - \mu_B dn_B), \quad (9.19)$$

άρα τελικά:

$$\left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B}\right) dU_A + \left(\frac{P_A}{T_A} - \frac{P_B}{T_B}\right) dV_A - \left(\frac{\mu_A}{T_A} - \frac{\mu_B}{T_B}\right) dn_A = 0. \quad (9.20)$$

Επειδή τα διαφορικά είναι ανεξάρτητα, πρέπει να ισχύουν οι τρεις ισότητες:

$$T_B = T_A, \quad P_B = P_A, \quad \mu_B = \mu_A. \quad (9.21)$$

Ας υποθέσουμε τώρα ότι για κάποιο σύστημα ισχύουν οι συνθήκες $T_B = T_A$ και $P_B = P_A$, αλλά υπάρχει μια περίσσεια μάζας Δn_A (και χημικό δυναμικό μ_A) στο σύστημα Α και ένα αντίστοιχο έλλειμμα μάζας $-\Delta n_A$ (και χημικό δυναμικό μ_B) στο σύστημα Β. Φυσικά, το σύστημα δε βρίσκεται σε ισορροπία, αλλά το Α θα τείνει να αποδώσει το περίσσειμα (άρα το ποσό ύλης του θα μεταβληθεί κατά $-\Delta n_A \text{ kmole}$) και το Β να κλείσει το έλλειμμα (άρα το ποσό ύλης του θα μεταβληθεί κατά $+\Delta n_A \text{ kmole}$), οπότε η εντροπία 'δε θα είναι μέγιστη, αλλά θα τείνει προς μια μέγιστη τιμή, δηλαδή

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B > 0. \quad (9.22)$$

Εξ άλλου,

$$\Delta S_A = -\frac{\mu_A}{T}(-\Delta n_A), \quad \Delta S_B = -\frac{\mu_B}{T}(+\Delta n_A). \quad (9.23)$$

Αντικαθιστώντας την (9.23) στην (9.22) βρίσκουμε:

$$\frac{\Delta n_A}{T}(\mu_A - \mu_B) > 0 \Rightarrow \mu_A > \mu_B. \quad (9.24)$$

Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι: κατά την προσέγγιση προς την κατάσταση ισορροπίας, θερμότητα θα μεταφερθεί από το σύστημα με τη μεγαλύτερη θερμοκρασία προς εκείνο με τη μικρότερη, ο όγκος του συστήματος με τη μεγαλύτερη πίεση θα μεγαλώσει εις βάρος του άλλου (αυτά τα έχουμε δει προηγουμένως) και τέλος ύλη θα περάσει από το σύστημα με το μεγαλύτερο χημικό δυναμικό προς εκείνο με το μικρότερο. Αυτές οι κατευθύνσεις αλλαγών υπαγορεύονται από το Δεύτερο Θερμοδυναμικό Αξίωμα.

9.3 Ο κανόνας φάσεων του Gibbs

Θεωρούμε σύστημα σε ισορροπία που αποτελείται από k υλικά σε π φάσεις. Συμβολίζουμε με n_i^ϕ τον αριθμό των *kilomole* του υλικού i στη φάση ϕ και με μ_i^ϕ το αντίστοιχο χημικό δυναμικό. Η απ' ευθείας γενίκευση της εξίσωσης (9.8) υποδεικνύει ότι:

$$G = \sum_{i=1}^k \sum_{\phi=1}^{\pi} \mu_i^\phi n_i^\phi. \quad (9.25)$$

Όπως έχουμε εξηγήσει ήδη, για σταθερά T και P ισχύουν οι εξισώσεις:

$$\sum_{i=1}^k \sum_{\phi=1}^{\pi} \mu_i^\phi dn_i^\phi = 0, \quad (9.26)$$

$$\sum_{i=1}^k \sum_{\phi=1}^{\pi} n_i^\phi d\mu_i^\phi = 0. \quad (9.27)$$

Θα δείξουμε πρώτα τον κανόνα φάσεων του Gibbs για την ειδική περίπτωση: $k = 2, \pi = 2$. Θα συμβολίζουμε τα δύο υλικά με τους αριθμούς 1, 2 και τις δύο φάσεις με τα γράμματα α, β . Η εξίσωση (9.26) γράφεται:

$$\mu_1^\alpha dn_1^\alpha + \mu_2^\alpha dn_2^\alpha + \mu_1^\beta dn_1^\beta + \mu_2^\beta dn_2^\beta = 0. \quad (9.28)$$

Εξ άλλου, αν θεωρήσουμε ότι το μόνο που γίνεται είναι η μεταφορά υλικού από τη μια φάση στην άλλη, αλλά η συνολική ποσότητα υλικού είναι αναλλοίωτη, θα ισχύουν επί πλέον οι σχέσεις:

$$dn_1^\alpha + dn_1^\beta = 0, \quad dn_2^\alpha + dn_2^\beta = 0, \quad (9.29)$$

άρα η προηγούμενη εξίσωση γίνεται:

$$(\mu_1^\alpha - \mu_1^\beta) dn_1^\alpha + (\mu_2^\alpha - \mu_2^\beta) dn_2^\alpha = 0. \quad (9.30)$$

Αφού τα διαφορικά είναι ανεξάρτητα, προκύπτει ότι:

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta, \quad \mu_2^\alpha = \mu_2^\beta. \quad (9.31)$$

Με την προϋπόθεση ότι δε συμβαίνουν χημικές αντιδράσεις, η συνολική μάζα κάθε υλικού διατηρείται, όπως είπαμε:

$$n_1^\alpha + n_1^\beta = n_1 \Rightarrow \frac{n_1^\beta}{n_1} = 1 - \frac{n_1^\alpha}{n_1} \Rightarrow x_1^\beta = 1 - x_1^\alpha, \quad (9.32)$$

και παρόμοια:

$$x_2^\beta = 1 - x_2^\alpha, \quad (9.33)$$

όπου:

$$x_i^\phi = \frac{n_i^\phi}{n_i}, \quad i = 1, 2, \quad \phi = \alpha, \beta. \quad (9.34)$$

Συμπερασματικά, για $k = 2$ και $\pi = 2$, η κατάσταση του συστήματος περιγράφεται από τις τέσσερις μεταβλητές T, P, x_1^α και x_2^α . Όμως, επειδή υπάρχουν δύο περιορισμοί, οι σχέσεις της (9.31), οι ανεξάρτητες μεταβλητές περιορίζονται σε δύο.

Στη συνέχεια γενικεύουμε τα παραπάνω για τυχαίες τιμές των k και π . Η συνθήκη ισορροπίας είναι η:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\gamma = \dots = \mu_i^\phi, \quad i = 1, 2, \dots, k. \quad (9.35)$$

Τα κλάσματα ορίζονται ως:

$$x_i^\phi = \frac{n_i^\phi}{\sum_{j=1}^k n_j^\phi}, \quad i = 1, 2, \dots, k, \quad \phi = 1, 2, \dots, \pi. \quad (9.36)$$

Ο αριθμός των κλασμάτων φαίνεται να είναι, λοιπόν, $k\pi$, αλλά πρέπει να αφαιρέσουμε τους π περιορισμούς $\sum_{j=1}^k x_j^\phi = 1$, που προκύπτουν από τον ορισμό. Άρα ο συνολικός αριθμός ανεξάρτητων μεταβλητών είναι $(k\pi - \pi) + 2$, όπου το 2 αντιπροσωπεύει τις μεταβλητές T και P . Εξ άλλου, υπάρχουν οι $k(\pi - 1)$ συνθήκες ισορροπίας, που αναγράφονται στην εξίσωση (9.35). Τελικά ο αριθμός f των βαθμών ελευθερίας που απομένουν είναι:

$$f = [(k\pi - \pi) + 2] - [k(\pi - 1)] = k - \pi + 2. \quad (9.37)$$

Αυτός είναι ο κανόνας φάσεων του Gibbs. Αν $f = 0$, το σύστημα δεν έχει ελευθερία και είναι πλήρως καθορισμένο, αν $f = 1$ χρειάζεται ένα πρόσθετο δεδομένο κλπ. Δίνουμε ορισμένα παραδείγματα:

- Έστω ρευστό ενός υλικού και μιας φάσης. Τότε $k = 1$, $\pi = 1$, $f = 2$. Άρα μπορούμε να επιλέξουμε τα T και P κατά βούλησιν.
- Έστω ομογενές σύστημα αποτελούμενο από δύο υλικά στην αέρια φάση. Τότε $k = 2$, $\pi = 1$, $f = 3$. Μπορούμε να επιλέξουμε τα T , P και ένα x όπως θέλουμε.
- Θεωρούμε τώρα νερό σε ισορροπία με υδρατμό. Τότε $k = 1$, $\pi = 2$, $f = 1$. Μπορούμε να επιλέξουμε ένα από τα T , P και το άλλο προσδιορίζεται μονοσήμαντα, γιατί υπάρχει η καμπύλη των κορεσμένων υδρατμών που, αν προσδιορίσουμε τη μια μεταβλητή μας δίνει την άλλη.
- Ισορροπία νερού, πάγου και υδρατμού στο τριπλό σημείο του νερού. Τότε $k = 1$, $\pi = 3$, $f = 0$. Δεν υπάρχει καμιά ελευθερία επιλογής. Το τριπλό σημείο είναι πλήρως καθορισμένο.

9.4 Χημικές αντιδράσεις

Μια χημική αντίδραση περιγράφεται από μίαν εξίσωση της μορφής:



Γενικότερα, μια τέτοια εξίσωση γράφεται:

$$\sum_{j=1}^m \nu_j M_j = 0, \quad (9.39)$$

όπου τα M_j είναι τα σύμβολα των χημικών ενώσεων και τα ν_j λέγονται στοιχειομετρικοί συντελεστές. Για το προηγούμενο παράδειγμα:

$$\nu_{H_2} = -2, \nu_{O_2} = -1, \nu_{H_2O} = +2. \quad (9.40)$$

Δηλαδή οι συντελεστές των αντιδρώντων υποτίθενται αρνητικοί, ενώ των προϊόντων θετικοί. Οι αλλαγές στον αριθμό των *kilomole* κάθε ουσίας θα είναι, βέβαια, ανάλογο με τους στοιχειομετρικούς συντελεστές:

$$dn_{H_2} : dn_{O_2} : dn_{H_2O} = \nu_{H_2} : \nu_{O_2} : \nu_{H_2O} = -2 : -1 : +2. \quad (9.41)$$

Συνήθως οι χημικές αντιδράσεις συμβαίνουν υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση. Παραδείγματος χάριν, συμβαίνουν σ' ένα δοκιμαστικό σωλήνα υπό την πίεση του ατμοσφαιρικού αέρα. Η εξίσωση Gibbs-Duhem τότε προβλέπει ότι τα χημικά δυναμικά δεν αλλάζουν, επομένως η $(dG)_{T,P} = 0$ συνεπάγεται την $\sum_{j=1}^m \mu_j dn_j = 0$. Αφού τα dn_j είναι ανάλογα των ν_j , καταλήγουμε στην

$$\sum_j \nu_j \mu_j = 0 \quad (9.42)$$

που διέπει την χημική ισορροπία της αντίδρασης. Η χημική αντίδραση μπορεί να αξιοποιηθεί για τη μέτρηση χημικών δυναμικών, π.χ για την παραπάνω αντίδραση θα έχουμε: $\mu_{H_2O} = \frac{1}{2}(2\mu_{H_2} + \mu_{O_2})$.

9.5 Διαδικασίες ανάμειξης - Παράδοξο του Gibbs

Θα θεωρήσουμε την ανάμειξη δύο διαφορετικών τέλειων αερίων. Οι επί μέρους πιέσεις και η ολική πίεση δίνονται από τις σχέσεις:

$$P_j = \frac{n_j RT}{V}, \quad P = \frac{n RT}{V}. \quad (9.43)$$

Φυσικά, $n_1 + n_2 = n \Rightarrow x_1 + x_2 = 1$ και $P_1 + P_2 = \frac{n_1 RT}{V} + \frac{n_2 RT}{V} = \frac{n RT}{V} = P$. Υποθέτουμε ότι η ανάμειξη συμβαίνει υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση, οπότε χρειαζόμαστε την ειδική συνάρτηση του Gibbs. Η εξίσωση $Tds = c_P dT - v dP$, λαμβάνοντας υπόψη την $v = \frac{RT}{P}$, δίνει: $ds = c_P \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}$. Ολοκληρώνοντας: $s = c_P \ln T - R \ln P + s_0$. Προφανώς $h = c_P T + h_0$, οπότε:

$$g = u + Pv - Ts = h - Ts \Rightarrow$$

$$\Rightarrow g = c_p T + h_0 - c_p T \ln T + RT \ln P \Rightarrow g = RT[\ln P + \phi(T)]. \quad (9.44)$$

Υπολογίζουμε στη συνέχεια την αλλαγή της συνάρτησης Gibbs λόγω της ανάμειξης. Αρχικά τα αέρια χωρίζονται από ένα διάφραγμα και βρίσκονται στην ίδια θερμοκρασία T και πίεση P . Σε κάποια στιγμή το διάφραγμα σπάει και τα δύο αέρια γεμίζουν όλο το χώρο. Η θερμοκρασία και η ολική πίεση παραμένουν αναλλοίωτες, ενώ η πίεση του κάθε αερίου χωριστά είναι η μερική πίεση $P_1 = x_1 P$ ή $P_2 = x_2 P$. Φυσικά: $P_1 + P_2 = (x_1 + x_2)P = P$.

$$G_{\pi\rho\nu} = n_1 g_{1,\pi\rho\nu} + n_2 g_{2,\pi\rho\nu} = n_1 RT[\ln P + \phi_1(T)] + n_2 RT[\ln P + \phi_2(T)]. \quad (9.45)$$

Παρόμοια:

$$G_{\mu\epsilon\tau\acute{\alpha}} = n_1 RT[\ln P_1 + \phi_1(T)] + n_2 RT[\ln P_2 + \phi_2(T)] = \quad (9.46)$$

$$= n_1 RT[\ln(x_1 P) + \phi_1(T)] + n_2 RT[\ln(x_2 P) + \phi_2(T)] = \quad (9.47)$$

$$= n_1 RT[\ln x_1 + \ln P + \phi_1(T)] + n_2 RT[\ln x_2 + \ln P + \phi_2(T)]. \quad (9.48)$$

Αν ορίσουμε:

$$\mu \equiv RT[\ln x + \ln P + \phi(T)] = g + RT \ln x, \quad (9.49)$$

θα προκύψει:

$$G_{\mu\epsilon\tau\acute{\alpha}} = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 = n_1 (g_1 + RT \ln x_1) + n_2 (g_2 + RT \ln x_2), \quad (9.50)$$

η οποία, αν συγκριθεί με την εξίσωση (9.12), δείχνει ότι το μ είναι πράγματι το χημικό δυναμικό και ότι ο συμβολισμός δεν ήταν καθόλου τυχαίος. Οι ποσότητες g_1 και g_2 είναι ιδιότητες των συστατικών που δεν αλλάζουν κατά την ανάμειξη, οπότε:

$$G_{\pi\rho\nu} = n_1 g_1 + n_2 g_2, \quad G_{\mu\epsilon\tau\acute{\alpha}} = n_1 (g_1 + RT \ln x_1) + n_2 (g_2 + RT \ln x_2). \quad (9.51)$$

Καταλήγουμε, λοιπόν, στην:

$$\Delta G = G_{\mu\epsilon\tau\acute{\alpha}} - G_{\pi\rho\nu} = RT[n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2] = n RT[x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2]. \quad (9.52)$$

Αφού τα x_1 και x_2 είναι αριθμοί μεταξύ μηδέν και ένα, βλέπουμε ότι $\Delta G < 0$.

Η εξίσωση (9.52) θα μας βοηθήσει να υπολογίσουμε την αλλαγή της εντροπίας:

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \Rightarrow \Delta S = - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = -nR[x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2] > 0. \quad (9.53)$$

Εμφανίζεται ένα παράδοξο, όταν τα δύο αέρια είναι ταυτοτικά, γιατί δεν περιμένουμε αλλαγή εντροπίας σ' αυτήν την περίπτωση. Όμως, η προηγούμενη ανάλυση δίνει:

$$x_1 = x_2 = \frac{1}{2} \Rightarrow \Delta S = nR \ln 2 > 0. \quad (9.54)$$

Αυτό είναι το παράδοξο του Gibbs. Η λύση του είναι ότι ο υπολογισμός που κάναμε ισχύει δια διακρίσιμα αέρια, συνεπώς η εξίσωση (9.53) δεν ισχύει στην περίπτωση ταυτοτικών αερίων.

Κεφάλαιο 10

Το Τρίτο Θερμοδυναμικό Αξίωμα

10.1 Διατυπώσεις του Τρίτου Θερμοδυναμικού Αξιώματος

Είδαμε ότι το διαφορικό της εντροπίας ορίζεται με τη σχέση: $dS = \frac{\delta Q_{αντ}}{T}$,
οπότε

$$S = \int_0^T \frac{\delta Q_{αντ}}{T} + S_0, \quad (10.1)$$

όπου S_0 είναι η εντροπία στο απόλυτο μηδέν, που είναι άγνωστη. Σε αρκετά προβλήματα εμφανίζονται μόνο διαφορές εντροπίας, οπότε η τιμή της σταθεράς δεν παίζει ρόλο, αλλά υπάρχουν περιπτώσεις (π.χ. μπορεί να είναι αναγκαία η χρήση της εξίσωσης $dG = -SdT + PdV$, όπου η γνώση της πραγματικής τιμής της εντροπίας (και όχι μόνο των διαφορών εντροπίας) μπορεί να είναι απαραίτητη.

Έχουμε δει ότι, υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία, μια διαδικασία μπορεί να συμβεί αυθόρμητα, αν η συνάρτηση του Gibbs ελαττούται. Όμως $G = H - TS$, $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$, οπότε:

$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P. \quad (10.2)$$

Η (10.2) λέγεται εξίσωση Gibbs - Helmholtz και συνεπάγεται, για τις μεταβολές, την

$$\Delta G = \Delta H + T \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right]_P. \quad (10.3)$$

Η τελευταία σχέση δείχνει ότι τα ΔG και ΔH είναι ίσα για $T = 0$. Ο

Nernst, βασιζόμενος σε πειραματικά δεδομένα εισηγήθηκε ότι, καθώς το T τείνει στο μηδέν, είναι ίσα όχι μόνο τα ΔG και ΔH , αλλά και οι παράγωγοι

$$\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_P \quad \text{και} \quad \left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right]_P. \quad (10.4)$$

Η πρώτη από τις εξισώσεις γράφεται

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left[\frac{\partial G_{\tau\epsilon\lambda}}{\partial T} \right]_P - \lim_{T \rightarrow 0} \left[\frac{\partial G_{\alpha\rho\chi}}{\partial T} \right]_P = 0 \Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} (S_{\tau\epsilon\lambda} - S_{\alpha\rho\chi}) = 0. \quad (10.5)$$

Καταλήγουμε έτσι στην διατύπωση κατά Nernst του Τρίτου Θερμοδυναμικού Αξιώματος:

Όλες οι διαδικασίες σε στερεό ή υγρό σε θερμική ισορροπία συμβαίνουν χωρίς αλλαγή της εντροπίας στο απόλυτο μηδέν.

Υπάρχει μία ισοδύναμη εναλλακτική διατύπωση:

Είναι αδύνατον να μειώσουμε τη θερμοκρασία ενός συστήματος στο απόλυτο μηδέν με πεπερασμένο αριθμό διαδικασιών.

Η ισοδυναμία τους θαδειχθεί στην επόμενη παράγραφο. Οι διατυπώσεις αυτές πιστεύεται ότι ισχύουν γενικότερα, δηλαδή και για αέρια.

Μια ακόμα ισχυρότερη διατύπωση οφείλεται στον Planck, ο οποίος θεώρησε ότι η υπόθεση του Nernst ισχύει για τα ίδια τα G και H , και όχι μόνο για τις διαφορές τους ΔG και ΔH . Συγκεκριμένα, θεώρησε ότι:

$$\lim_{T \rightarrow 0} G(T) = \lim_{T \rightarrow 0} H(T), \quad \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P. \quad (10.6)$$

Η εξίσωση (10.2):

$$T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P - (G - H) = 0$$

μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικά συμπεράσματα. Κατ' αρχάς μπορεί εύκολα να γραφτεί:

$$T \left(\frac{\partial(G - H)}{\partial T} \right)_P - (G - H) = -T \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial(G-H)}{\partial T} \right)_P - \frac{G-H}{T} = - \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P. \quad (10.7)$$

Βάσει του κανόνα του de l' Hospital, οι δύο παραστάσεις στο αριστερό μέλος της (10.7) είναι ίσες και μάλιστα στην περίπτωση μας μηδενίζονται, λόγω της (10.6). Άρα

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = 0 \Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = 0 \Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} S = 0. \quad (10.8)$$

Αυτή είναι η διατύπωση κατά *Planck* του Τρίτου Θερμοδυναμικού Αξιώματος:

Η εντροπία μιας κατάστασης ισορροπίας στο απόλυτο μηδέν μηδενίζεται.

Η διατύπωση αυτή πρέπει να πούμε ότι δεν ισχύει σε ορισμένα υλικά, όπως τα γυαλιά.

10.2 Ισοδυναμία δύο διατυπώσεων του Τρίτου Αξιώματος

Θεωρώντας αδιαβατικές διαδικασίες θα δείξουμε ότι η αδυναμία προσέγγισης του απολύτου μηδενός συνεπάγεται ότι κατά τη μετάβαση από την κατάσταση ισορροπίας 1 στην κατάσταση ισορροπίας 2 θα ισχύει:

$$\Delta S_0 \equiv S_{02} - S_{01} = 0, \quad (10.9)$$

που είναι η διατύπωση του Nernst. Ξεκινάμε από την εξίσωση (10.1), που μπορεί να πάρει τη μορφή

$$S = \int_0^T C \frac{dT}{T} + S_0, \quad (10.10)$$

όπου έχουμε κανονίσει να διατηρείται σταθερός ο όγκος ή η πίεση, οπότε η C θα μπορούσε να είναι είτε η C_v είτε η C_p . Με τι ακριβώς ισούται δεν έχει ιδιαίτερη σημασία. Το μόνο σημαντικό είναι ότι πρόκειται για θετική ποσότητα, $C > 0$. Θεωρούμε στη συνέχεια ότι ψύχουμε το σύστημα αδιαβατικά (και ισεντροπικά) μεταξύ των δύο καμπυλών S_1 και S_2 στο

επίπεδο $S - T$, που αντιστοιχούν στις αρχικές τιμές S_{01} και S_{02} . Επαναλαμβάνουμε ότι η βασική υπόθεσή μας είναι η αδυναμία προσέγγισης του απόλυτου μηδενός.

Διακρίνουμε περιπτώσεις:

(α) Αν $S_{02} - S_{01} > 0$, η ισότητα $S_2 = S_1$ δίνει:

$$\int_0^{T_2} C_2 \frac{dT}{T} + S_{02} = \int_0^{T_1} C_1 \frac{dT}{T} + S_{01} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \int_0^{T_2} C_2 \frac{dT}{T} = -(S_{02} - S_{01}) + \int_0^{T_1} C_1 \frac{dT}{T}. \quad (10.11)$$

Η υπόθεση ότι $S_{02} - S_{01} > 0$ σημαίνει ότι για κάποια τιμή T'_1 της θερμοκρασίας το δεξιό μέλος θα μηδενιστεί, άρα θα μηδενιστεί και το αριστερό μέλος για κάποια τιμή T'_2 , που δεν μπορεί παρά να είναι μηδέν, αφού η ολοκληρωτέα παράσταση είναι θετική. Δηλαδή το απόλυτο μηδέν μπορεί να προσεγγιστεί, πράγμα που παραβιάζει τη βασική μας υπόθεση. Άρα $S_{02} \leq S_{01}$.

(β) Αν $S_{02} - S_{01} < 0$, η ισότητα $S_2 = S_1$ μπορεί να γραφτεί ως:

$$-(S_{01} - S_{02}) + \int_0^{T_2} C_2 \frac{dT}{T} = \int_0^{T_1} C_1 \frac{dT}{T}. \quad (10.12)$$

Η υπόθεση ότι $S_{02} - S_{01} < 0$ σημαίνει ότι για κάποια τιμή T''_2 της θερμοκρασίας το αριστερό μέλος θα μηδενιστεί, άρα θα μηδενιστεί και το δεξιό μέλος για κάποια τιμή T''_1 , που δεν μπορεί παρά να είναι και πάλι μηδέν, οπότε η ανισότητα $S_{02} - S_{01} < 0$, μας οδηγεί στην πρόβλεψη ότι μπορούμε να προσεγγίσουμε το απόλυτο μηδέν, πράγμα που παραβιάζει τη βασική μας υπόθεση. Άρα $S_{02} \geq S_{01}$.

Συμπεραίνουμε ότι η μόνη δυνατότητα είναι η $S_{02} = S_{01}$, που δεν είναι άλλη από τη διατύπωση του Nernst.

10.3 Συνέπειες του Τρίτου Θερμοδυναμικού Αξιώματος

10.3.1 Συντελεστής διαστολής

Από τον ορισμό $\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ και τη σχέση Maxwell $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$ προκύπτει ότι $\lim_{T \rightarrow 0} \beta = -\frac{1}{V} \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$. Αλλά η εντροπία δεν αλλάζει στο απόλυτο μηδέν, άρα:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \beta = 0, \quad (10.13)$$

δηλαδή τα στερεά δεν διαστέλλονται στο απόλυτο μηδέν.

10.3.2 Κλίση των γραμμών αλλαγής φάσης

Υπενθυμίζουμε την εξίσωση Clausius-Clapeyron: $\frac{dV}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$. Η διατύπωση του Nernst διασφαλίζει ότι $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$, οπότε $\lim_{T \rightarrow 0} \frac{dV}{dT} = 0$. Δηλαδή η κλίση της γραμμής που διαχωρίζει δύο φάσεις στο επίπεδο $P - T$ μηδενίζεται στο απόλυτο μηδέν.

10.3.3 Θερμοχωρητικότητα

Από τις σχέσεις

$$\begin{aligned} C_V &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \quad C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \Rightarrow \\ \Rightarrow S - S_0 &= \int_0^T C_V \frac{dT}{T}, \quad S - S_0 = \int_0^T C_P \frac{dT}{T} \end{aligned} \quad (10.14)$$

διαπιστώνουμε ότι, αφού τα αριστερά μέλη μηδενίζονται στο απόλυτο μηδέν, το ίδιο πρέπει να συμβαίνει και στα δεξιά, οπότε, καθώς $T \rightarrow 0$, τα C_V και C_P πρέπει να τείνουν στο μηδέν τουλάχιστον το ίδιο γρήγορα με το T , αλλιώς τα ολοκληρώματα θα απέκλιναν προς το άπειρο. Δηλαδή οι θερμοχωρητικότητες πλησιάζουν προς το μηδέν στο όριο όπου $T \rightarrow 0$.