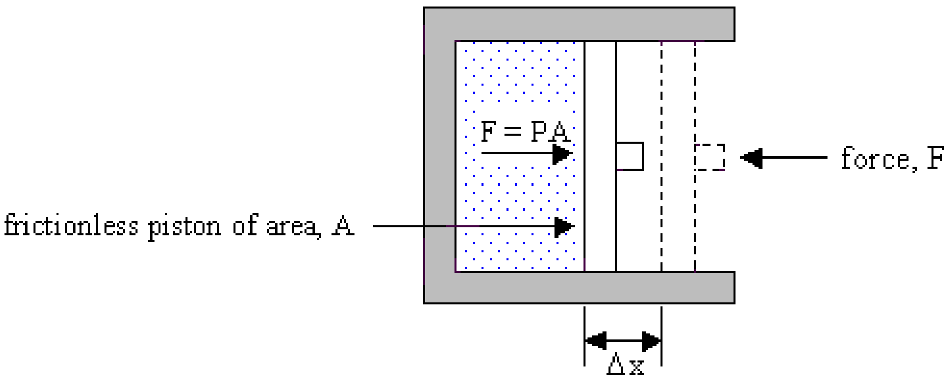
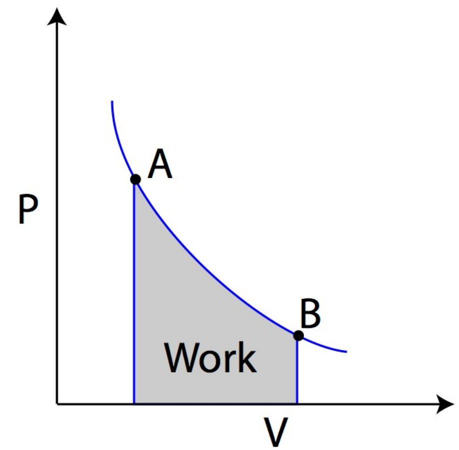
Έργο παραγώμενο στο τοίχωμα

$$\delta W = F_x \, dx = p \, S \, dx = p \, dV$$



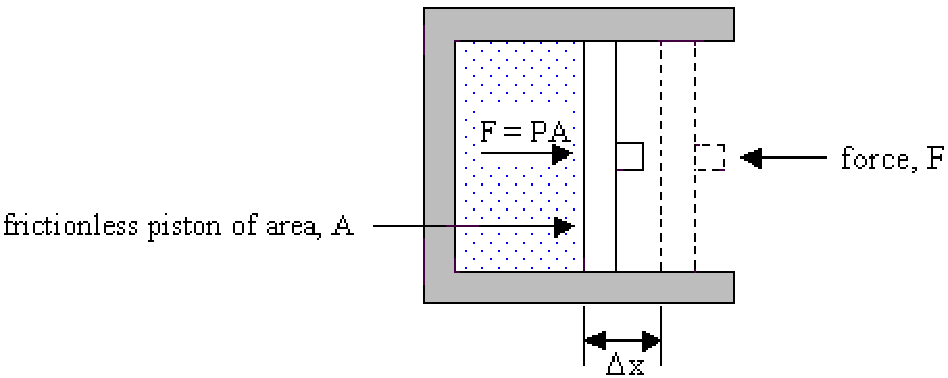


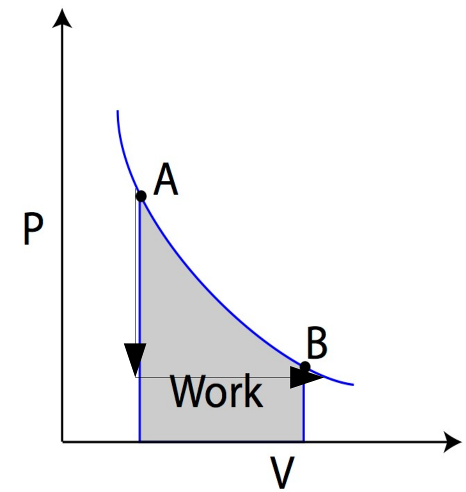
Εξαρτάται από την αρχική κατάσταση, την τελική κατάσταση και από το είδος της μεταβολής

C:\Users\Nicholas\Documents\PhysicsIV-Lectures\Thermodynamics\gas-properties_en.jar

Έργο παραγώμενο στο τοίχωμα

$$\delta W = F_x\,dx = p\,S\,dx = p\,dV$$





Εξαρτάται από την αρχική κατάσταση, την τελική κατάσταση και από το είδος της μεταβολής

C:\Users\Nicholas\Documents\PhysicsIV-Lectures\Thermodynamics\gas-properties_en.jar

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ
η μελέτη των καταστάσεων θερμοδυναμικής ισορροποίας

Πρώτος θερμοδυναμικός νόμος = αρχή διατήρησης της ενέργειας

Σε ένα κλειστό σύστημα:

$$\delta Q = dU + \delta W$$

U η εσωτερική ενέργεια

Είναι συνάρτηση καταστάσεως,δηλαδή των παραμέτρων, π.χ. p, V, T, που καθορίζουν την θερμοδυναμική ισορροποία U=U(p,V,T). Αυτός είναι και ο λόγος που για το διαφορικό του χρησιμοποιήσαμε d και όχι δ.

Επειδή για ένα κλειστό σύστημα όπως είναι τα αέρια που εξετάζουμε τα (p, V, T) είναι εξαρτημένα μεταξύ τους μέσω της καταστατικής εξίσωσης ($pV=Nk_BT$) έχουμε σε αυτή τη περίπτωση,

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

Στην περίπτωση του ιδανικού αερίου (δηλαδή των αραιών μονοατομικών αερίων) έχουμε U=K, όπου K η συνολική κινητική ενέργεια των μορίων του αερίου, όπως είδαμε,

$$K=3Nk_BT/2=U$$

Τι είναι το δQ?

Είναι η θερμότητα, δηλαδή η ενέργεια που "ρέει" από ένα σύστημα σε ένα άλλο λόγω διαφοράς "θερμοκρασίας".

Στό απλό σύστημα του ιδανικού αερίου που εξετάζουμε μπορούμε να θεωρήσουμε (όπως ήδη έχουμε κάνει) ότι οι ανακλάσεις στα τοιχώματα είναι και αυτές ελαστικές. Τότε $\delta Q=0$.

Όταν δQ=0 στο ιδανικό αέριο....

Από 1^oΘΝ,

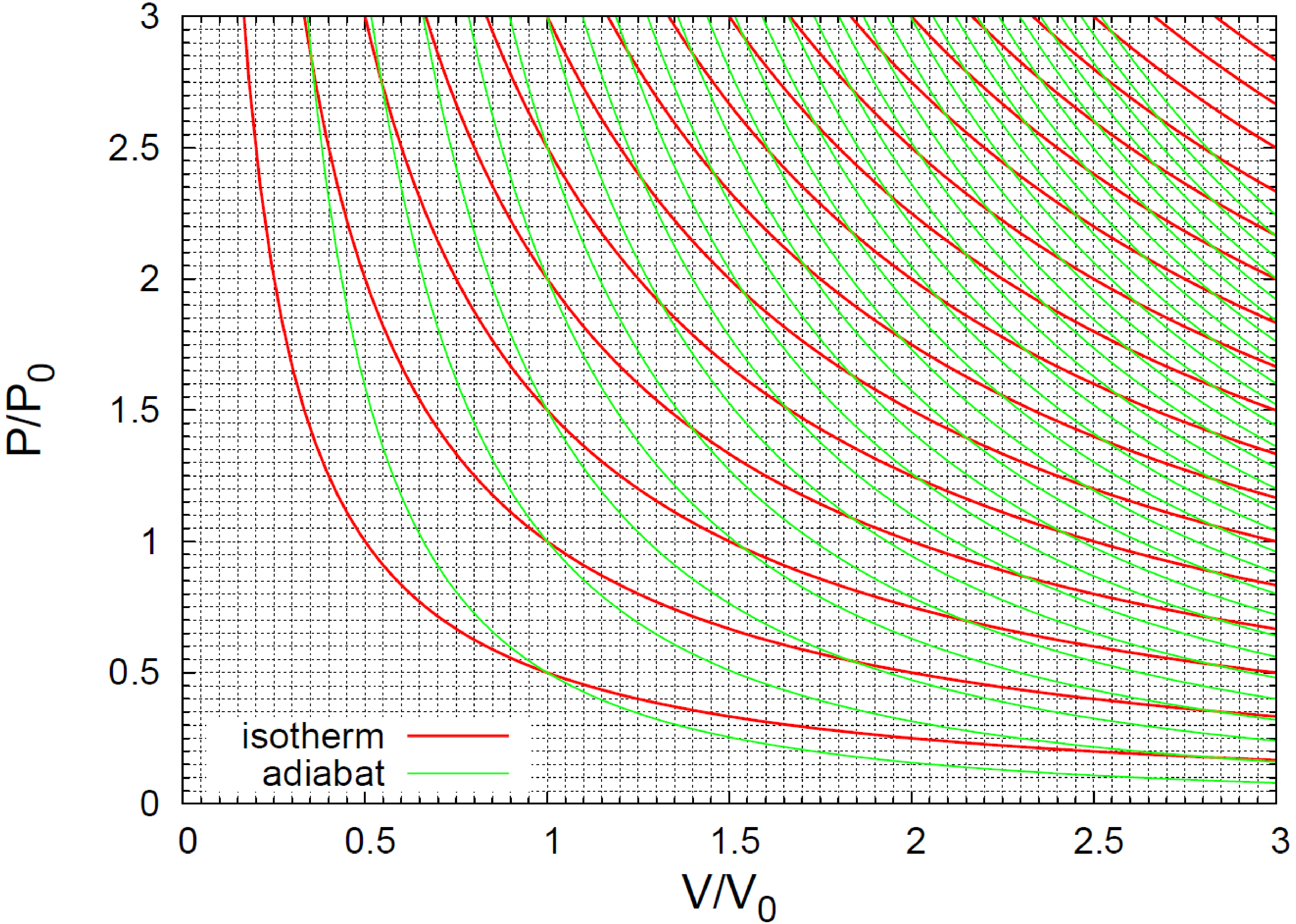
$$\delta Q=0=dU+\delta W \quad (1)$$

με $U=K=3Nk_BT/2$ και εφόσον η μεταβολή είναι **αντιστρεπτή** *(δηλαδή διέρχεται από διαδοχικές καταστάσεις θερμοδυναμικής ισορροποίας)* έχουμε $\delta W=pdV$ με $pV=2K/3$ για κάθε τιμή του V.

Τότε η εξ. (1) γράφεται

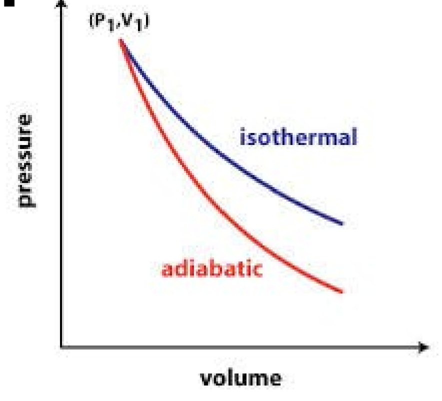
$0=dK+pdV=dK+2KdV/(3V)$ ή $dK/K+(2/3)dV/V=0$

Δηλαδή $d[\log(KV^{(2/3)})]=0$ άρα $KV^{(2/3)}=c$, όπου c σταθερά, ή ισοδύναμα $TV^{(2/3)}=c'$ και αφού $T=pV/Nk_B$, $pV^{(2/3+1)}=pV^{(5/3)}=c''$ ή όπως γράφουμε συνήθως $pV^{\gamma}=$σταθερό με $\gamma=5/3$



P/P_0
V/V_0
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
isotherm
adiabat

Όταν δQ=0, και η μεταβολή είναι αντιστρεπτή στο ιδανικό αέριο έχουμε τις "αδιαβατικές" αντιστρεπτές μεταβολές για τις οποίες pV^{γ}=σταθερό με γ=5/3 που δεν μας επιτρέπουν να πάμε από μια αρχική κατάσταση σε αυθαίρετη τελική κατάσταση.



Όταν δQ≠0, και η μεταβολή είναι αντιστρεπτή στο ιδανικό αέριο ο 1ος Θερμοδυναμικός Νόμος γίνεται...

$$\delta Q = dU + \delta W$$

$$\delta W = pdV \;, pV = Nk_B T \;, U = \frac{3}{2} Nk_B T$$

$$\delta Q = \frac{3}{2} Nk_B dT + Nk_B T \frac{dV}{V}$$

$$\frac{\delta Q}{T} = \frac{3}{2} Nk_B \frac{dT}{T} + Nk_B \frac{dV}{V} = d\left[Nk_B \log\left(T^{3/2} V \right) \right]$$

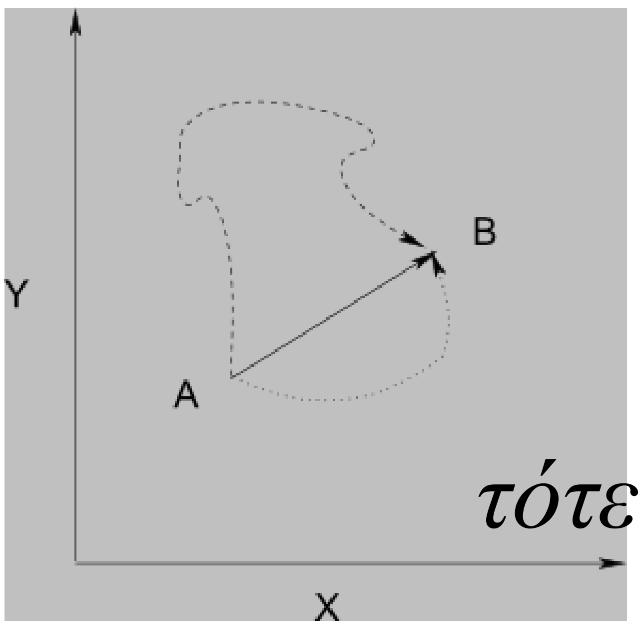
επομένως το μέγεθος δQ/T είναι συνάρτηση καταστάσεως. Η νέα αυτή συνάρτηση καταστάσεως ονομάζεται ΕΝΤΡΟΠΙΑ S, dS≡δQ/T

ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟ ΣΥΜΠΛΗΡΩΜΑ Ας θυμηθούμε από το πρώτο εξάμηνο τις διατηρητικές δυνάμεις

$$\delta W=\vec{f}\cdot d\vec{x}=f_x dx+f_y dy\,,$$

$$\vec{f}=(f_x,f_y),\, d\vec{x}=(dx\,,dy)$$

$$\textit{Πότε το έργο είναι ανεξάρτητο της διαδρομής ?}$$



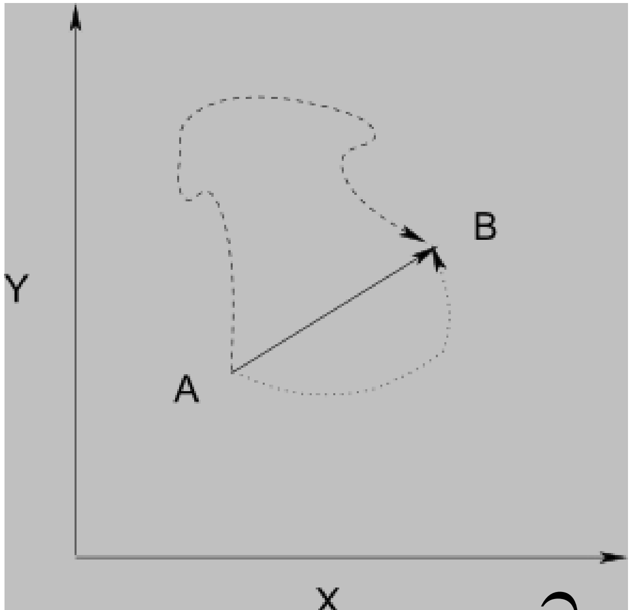
$$\textit{Όταν}\ \vec{f}=-\nabla V\ \textit{δηλαδή}$$

$$f_x=-\frac{\partial V}{\partial x},\, f_y=-\frac{\partial V}{\partial y}$$

$$\textit{τότε}\ \delta W=-\frac{\partial V}{\partial x}dx-\frac{\partial V}{\partial y}dy=-dV$$

$$\textit{τότε}\ W_{A\rightarrow B}=V_A-V_B$$

ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟ ΣΥΜΠΛΗΡΩΜΑ



$$\acute{O}\tau\alpha\nu\ \vec{f} = -\nabla V\ \delta\eta\lambda\alpha\delta\acute{\eta}$$

$$f_x = -\frac{\partial V}{\partial x},\ f_y = -\frac{\partial V}{\partial y}$$

τότε επίσης

$$\frac{\partial f_x}{\partial y} = -\frac{\partial^2 V}{\partial y \partial x} = -\frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y} = \frac{\partial f_y}{\partial x}$$

επομένως για να είναι το έργο ανεξάρτητο της διαδρομής πρέπει

$$\frac{\partial f_x}{\partial y} = \frac{\partial f_y}{\partial x}$$

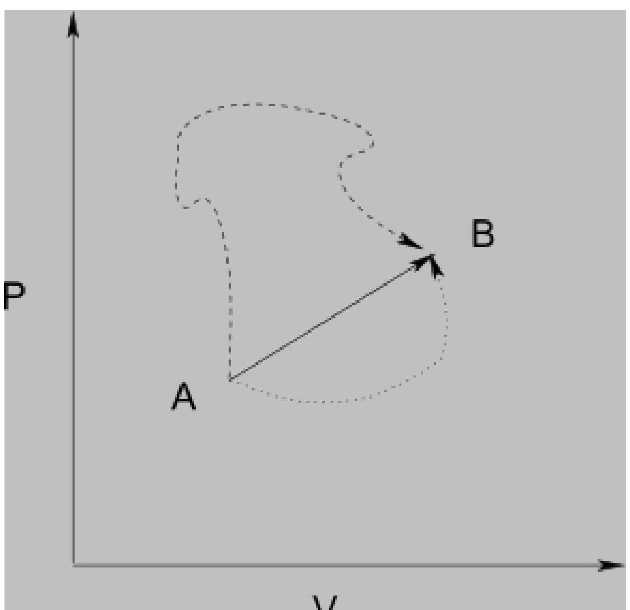
ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟ ΣΥΜΠΛΗΡΩΜΑ

$$Επομένως\ στη\ θερμοδυναμική\ εάν$$

$$\delta R = A(p, V)\,dp + B(p, V)\,dV$$

$$και\ \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_p = \left(\frac{\partial B}{\partial p}\right)_V$$

$$τότε\ η\ ποσότητα\ R\ είναι\ συνάρτηση\ καταστάσεως$$



$$ομοίως\ και\ για\ την\ R'\ εάν$$

$$\delta R' = A'(T, V)\,dT + B'(T, V)\,dV$$

$$και\ \left(\frac{\partial A'}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial B'}{\partial T}\right)_V.\ Όπως\ πριν$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{3}{2} N k_B \frac{dT}{T} + N k_B \frac{dV}{V}$$

ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟ ΣΥΜΠΛΗΡΩΜΑ

$$Επειδή\, τα\, (p\,, V\,, T)\, είναι\, εξαρτημένα$$

$$από\, τη\, εξίσωση\, καταστάσεως\, (π.χ.\ pV = Nk_B T),$$

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

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV\ \ έχουμε$$

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\right] dV$$

$$επομένως$$

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

Η θερμική πίεση

$$\Delta\eta\lambda\alpha\delta\acute{\eta} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \beta B$$

$$\acute{o}\pi o\upsilon\ \beta\ o\ \sigma\upsilon\nu\tau\varepsilon\lambda\varepsilon\sigma\tau\acute{\eta}\varsigma\ \kappa\upsilon\beta\iota\kappa\acute{\eta}\varsigma\ \delta\iota\alpha\sigma\tau o\lambda\acute{\eta}\varsigma$$

$$\beta \equiv \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad \kappa\alpha\iota$$

$$B\ \tau o\ \mu\acute{\varepsilon}\tau\rho o\ \varepsilon\lambda\alpha\sigma\tau\iota\kappa\acute{o}\tau\eta\tau\alpha\varsigma\ \acute{o}\gamma\kappa o\upsilon\ (Bulk\ modulus)$$

$$B = -V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

Μετρώντας τη θερμότητα ...

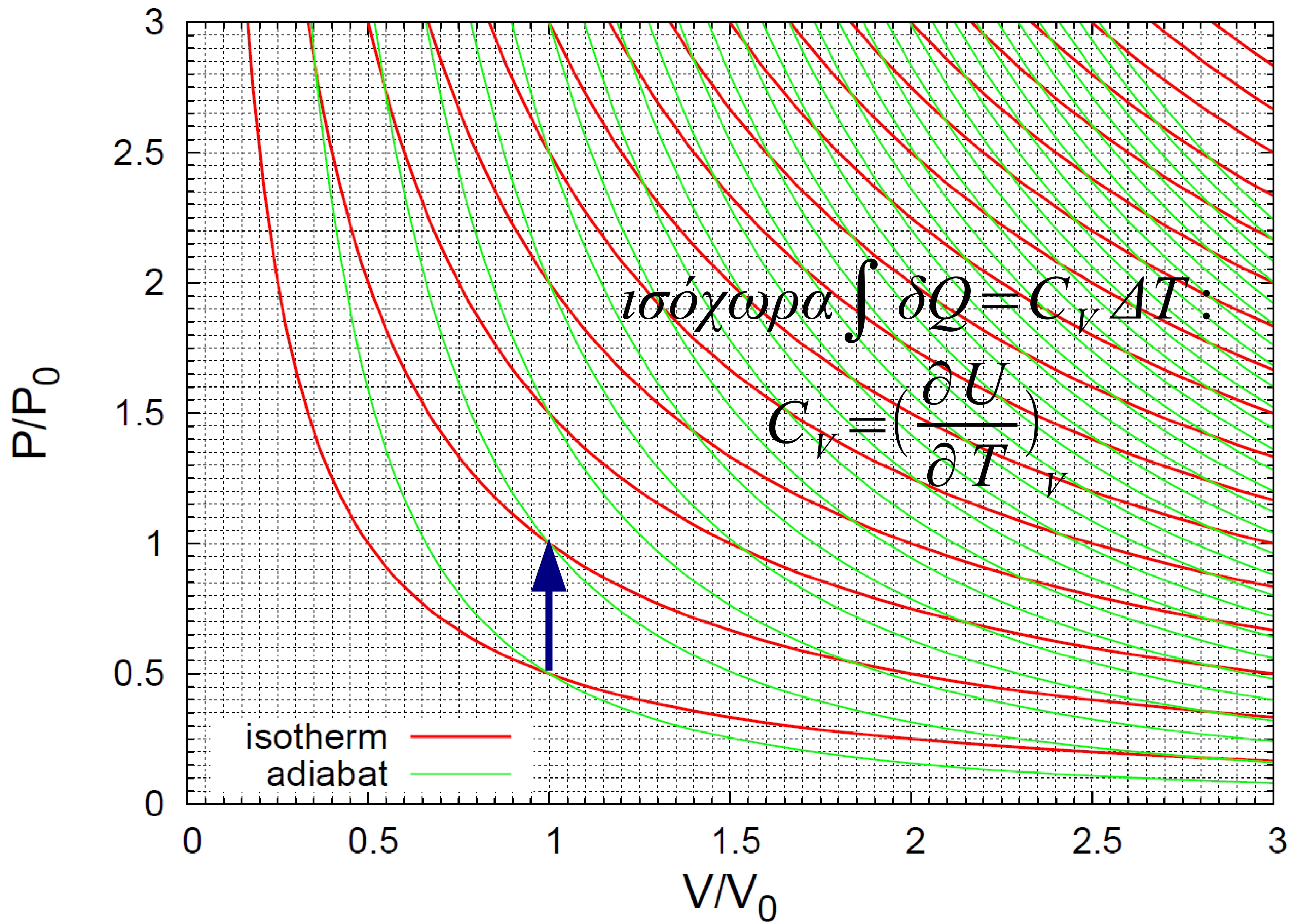
μέσω της εσωτερικής ενέργειας U, του όγκου V και της ΕΝΘΑΛΠΙΑΣ Η.

Η θερμότητα δεν είναι συνάρτηση καταστάσεως καί έτσι δεν έχει <<παράγωγο>> όπως συνήθως

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

$$\delta Q = dU + p dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] dV$$

$$\iota\sigma\acute{o}\chi\omega\rho\alpha \int \delta Q = C_V \Delta T : C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$


P/P$_0$
V/V$_0$
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
isotherm
adiabat
$\iota\sigma\acute{o}\chi\omega\rho\alpha \int \delta Q = C_V \Delta T$:
$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

Μετρώντας τη θερμότητα ...

μέσω της εσωτερικής ενέργειας U, του όγκου V
και της ΕΝΘΑΛΠΙΑΣ Η.
Η θερμότητα δεν είναι συνάρτηση καταστάσεως
καί έτσι δεν έχει <<παράγωγο>> όπως συνήθως

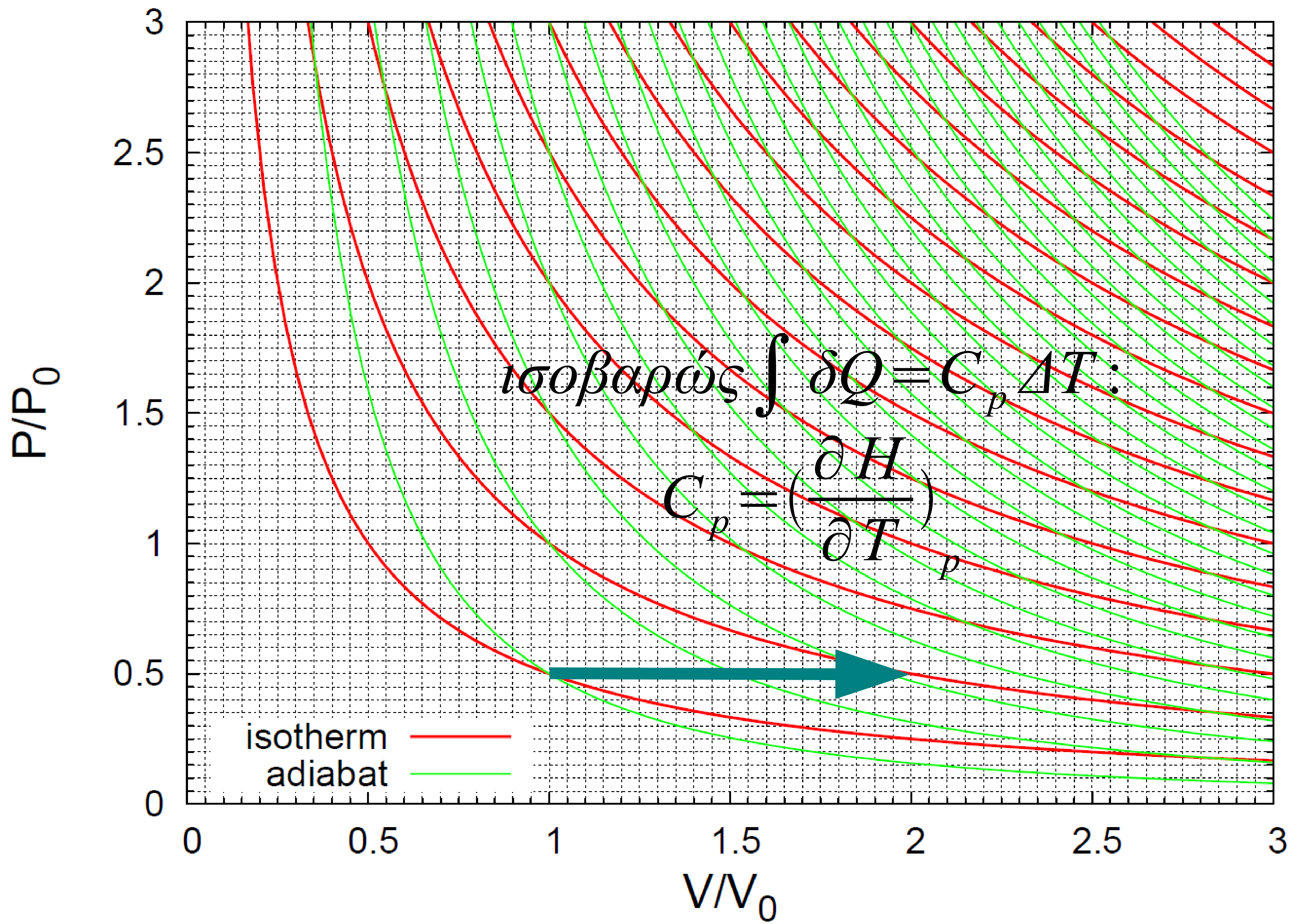
$$\delta Q = dU + pdV$$

$$H\ E\nu\theta\alpha\lambda\pi\acute{\iota}\alpha$$

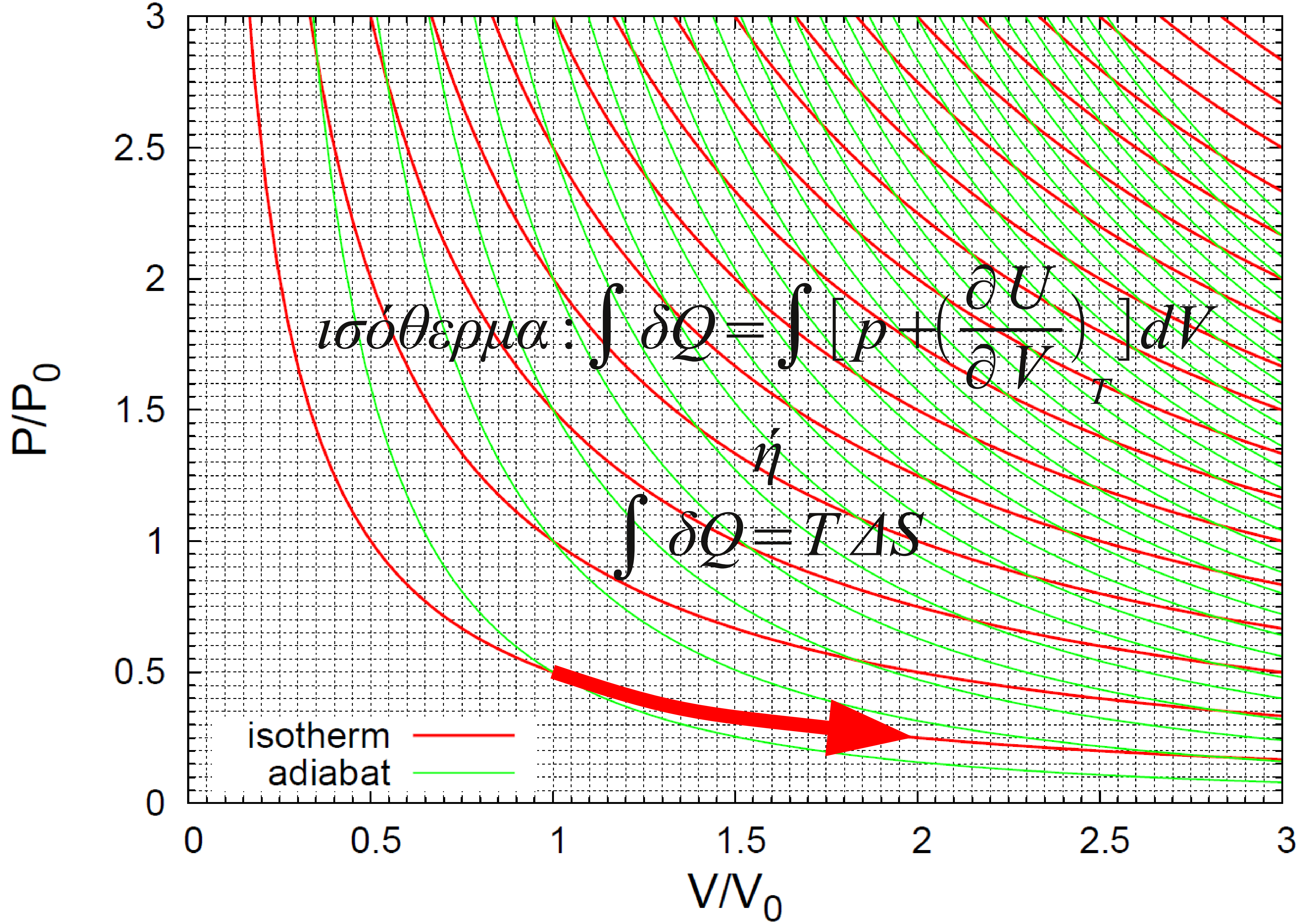
$$H \equiv U + pV\ ,\ dH = dU + Vdp + pdV = \delta Q + Vdp\ ,$$

$$\iota\sigma o\beta\alpha\rho\acute{\omega}\varsigma \int \delta Q = C_p \Delta T : C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

$$\iota\sigma\acute{o}\theta\varepsilon\rho\mu\alpha : \int \delta Q = \int \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] dV$$



P/P0
V/V0
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
isotherm
adiabat
ισοβαρώς $\int \delta Q = C_p \Delta T$:
$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$


$\iota\sigma\acute{o}\theta\varepsilon\rho\mu\alpha : \int \delta Q = \int \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV$
$\acute{\eta}$
$\int \delta Q = T \Delta S$
isotherm
adiabat
P/P$_0$
V/V$_0$
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3

Μετρώντας τη θερμότητα ...

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

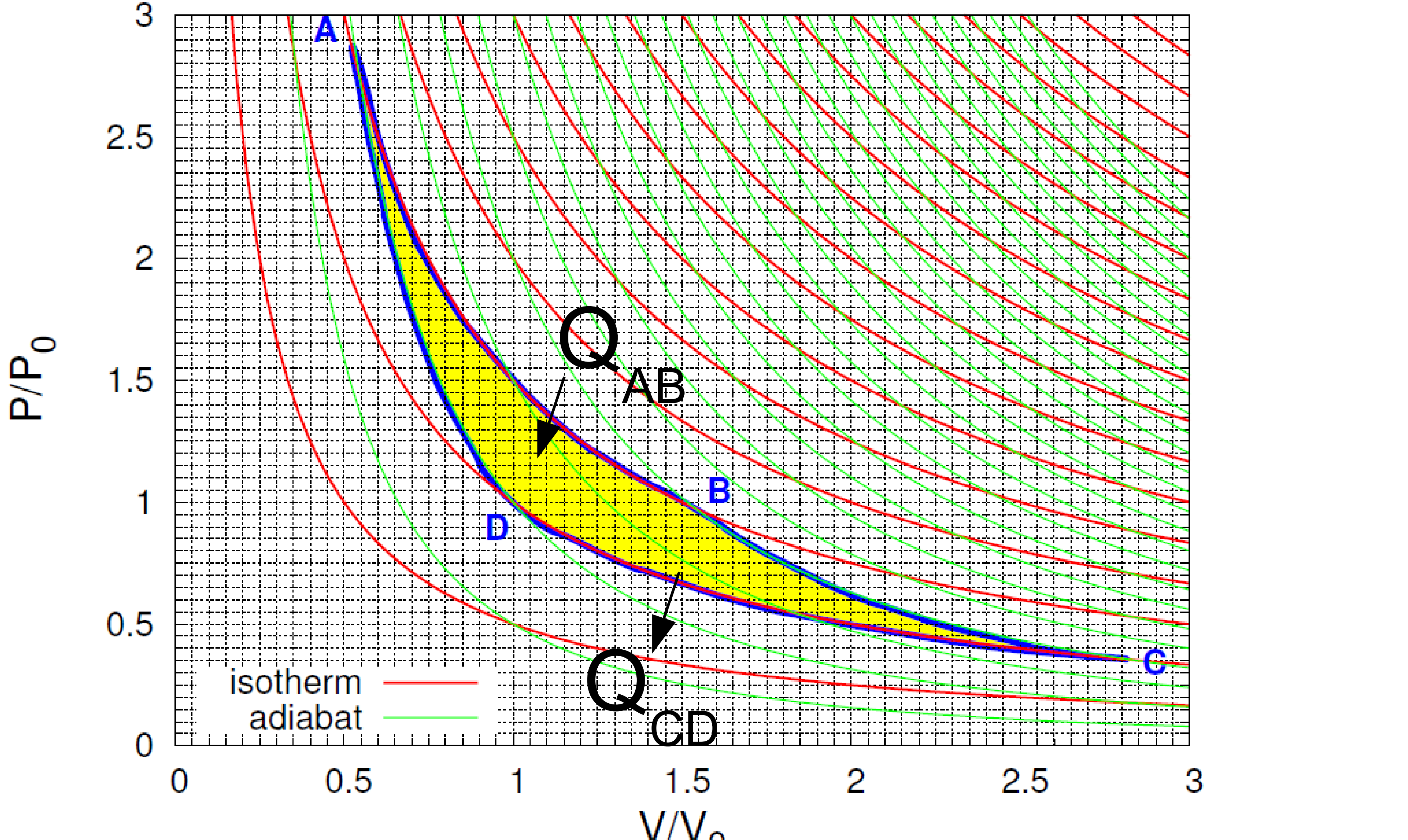
$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] dV$$

$$C_p = C_v + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = C_v + \beta V \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right]$$

$$\acute{o}\mu\omega\varsigma\ \theta\alpha\ \delta o\acute{\upsilon}\mu\varepsilon\ \acute{o}\tau\iota \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = T\beta B$$

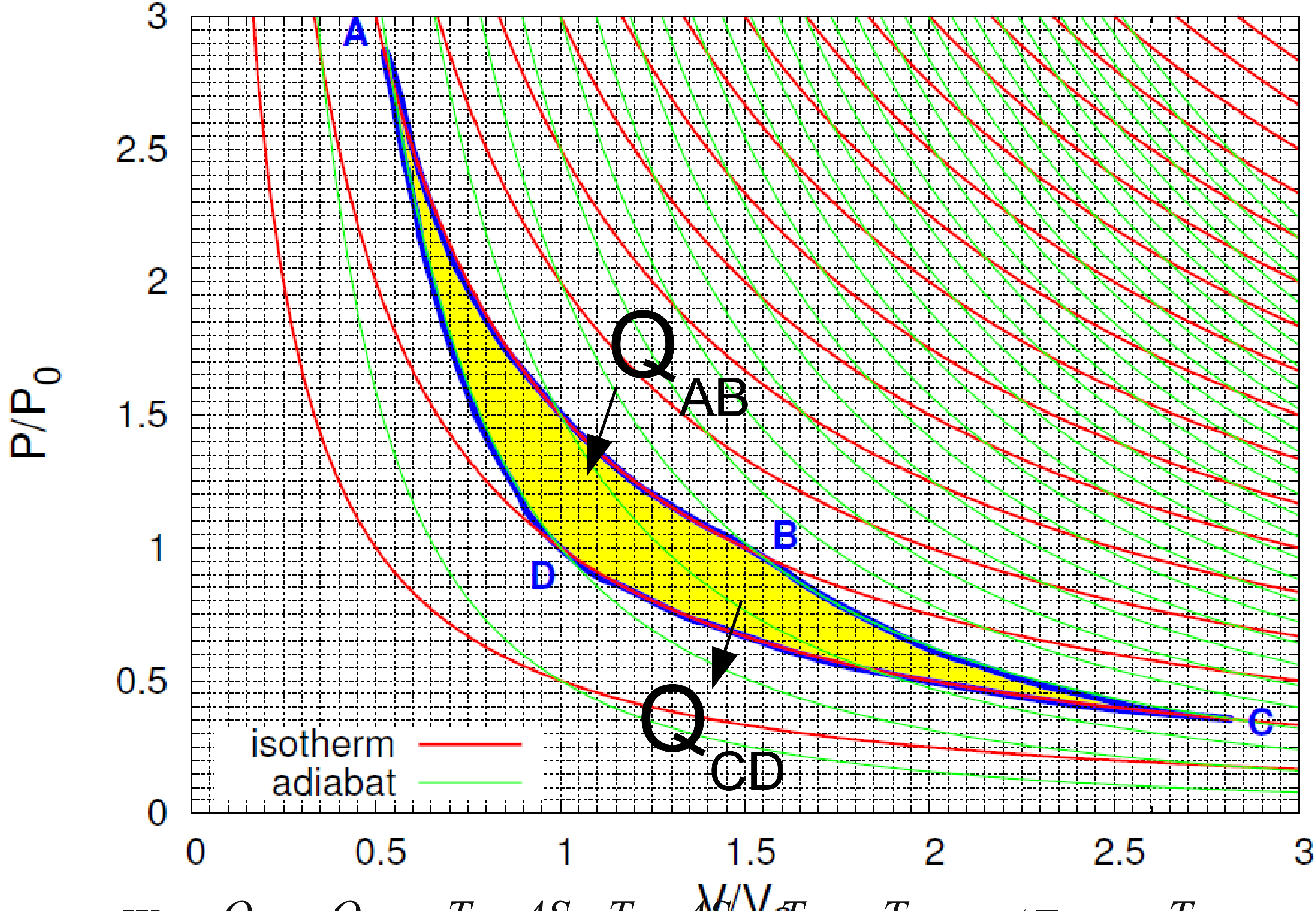
$$C_p = C_v + VT\beta^2 B$$

Αρχή του Carnot



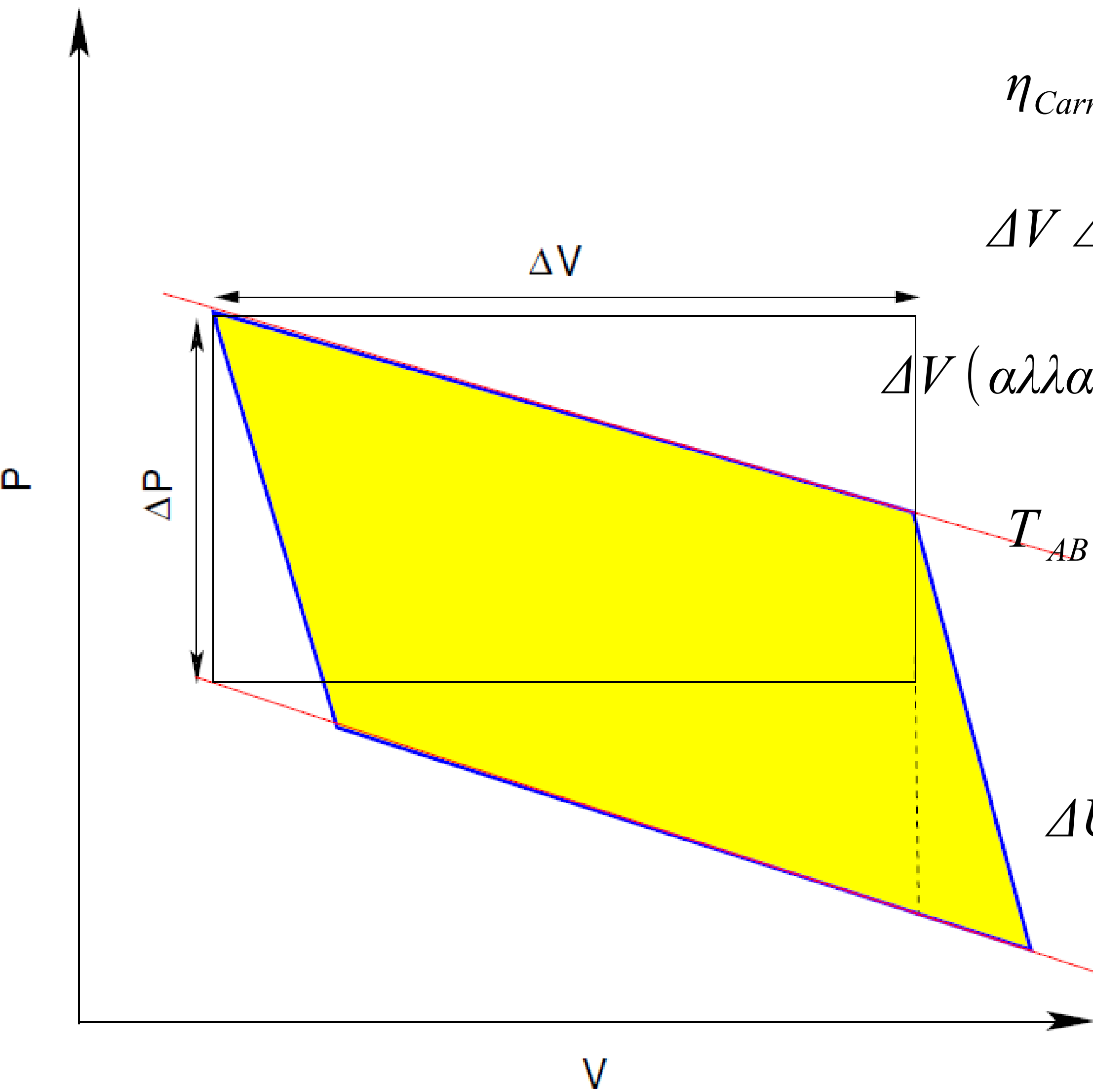
Δεν μπορεί να υπάρξει πραγματική θερμική μηχανή που να λειτουργεί ανάμεσα σε δύο δεξαμενές θερμότητας και να είναι πιο αποδοτική από μια μηχανή Carnot η οποία λειτουργεί ανάμεσα στις ίδιες δύο δεξαμενές.

Κύκλος Carnot (θερμικές μηχανές)



$$\eta_{Carnot} = \frac{W}{Q_{AB}} = \frac{Q_{AB} - Q_{CD}}{Q_{AB}} = \frac{T_{AB}\Delta S - T_{CD}\Delta S}{T_{AB}\Delta S} = \frac{T_{AB} - T_{CD}}{T_{AB}} = \frac{\Delta T}{T_{AB}} = 1 - \frac{T_{CD}}{T_{AB}} \geqslant \eta_{\pi\rho\alpha\gamma\mu\alpha\tau\iota\kappa\acute{\eta}}$$

Στοιχειώδης (απειροστός) κύκλος Carnot



$$\eta_{Carnot} = \frac{W}{Q_{AB}} = \frac{\Delta T}{T_{AB}}, \; W = \Delta p\, \Delta V = Q_{AB} \frac{\Delta T}{T_{AB}}$$

$$\Delta V\, \Delta p = \left(\frac{\Delta T}{T_{AB}}\right)\left(\theta\varepsilon\rho\mu\acute{o}\tau\eta\tau\alpha\; \gamma\iota\alpha\; V \rightarrow V + \Delta V\right)_T$$

$$\Delta V \left(\alpha\lambda\lambda\alpha\gamma\acute{\eta}\; \sigma\tau o\; p\; \acute{o}\tau\alpha\nu\; T\; \alpha\lambda\lambda\acute{\alpha}\zeta\varepsilon\iota\; \kappa\alpha\tau\acute{\alpha}\; \Delta T\right)_V = \frac{\Delta T}{T_{AB}} Q_{AB}$$

$$T_{AB}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\left(\theta\varepsilon\rho\mu\acute{o}\tau\eta\tau\alpha\; \gamma\iota\alpha\; V \rightarrow V + \Delta V\right)_T}{\Delta V}$$

$$Q_{AB} = T_{AB}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta V$$

$$\Delta U = Q_{AB} - p\Delta V = \left[T_{AB}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]\Delta V$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

Θερμοδυναμικές Εξισώσεις Καταστάσεως

$$dU = \delta Q - pdV$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = T\beta B - p$$

$$dH = d\left(U + pV\right) = dU + pdV + Vdp = \delta Q + Vdp$$

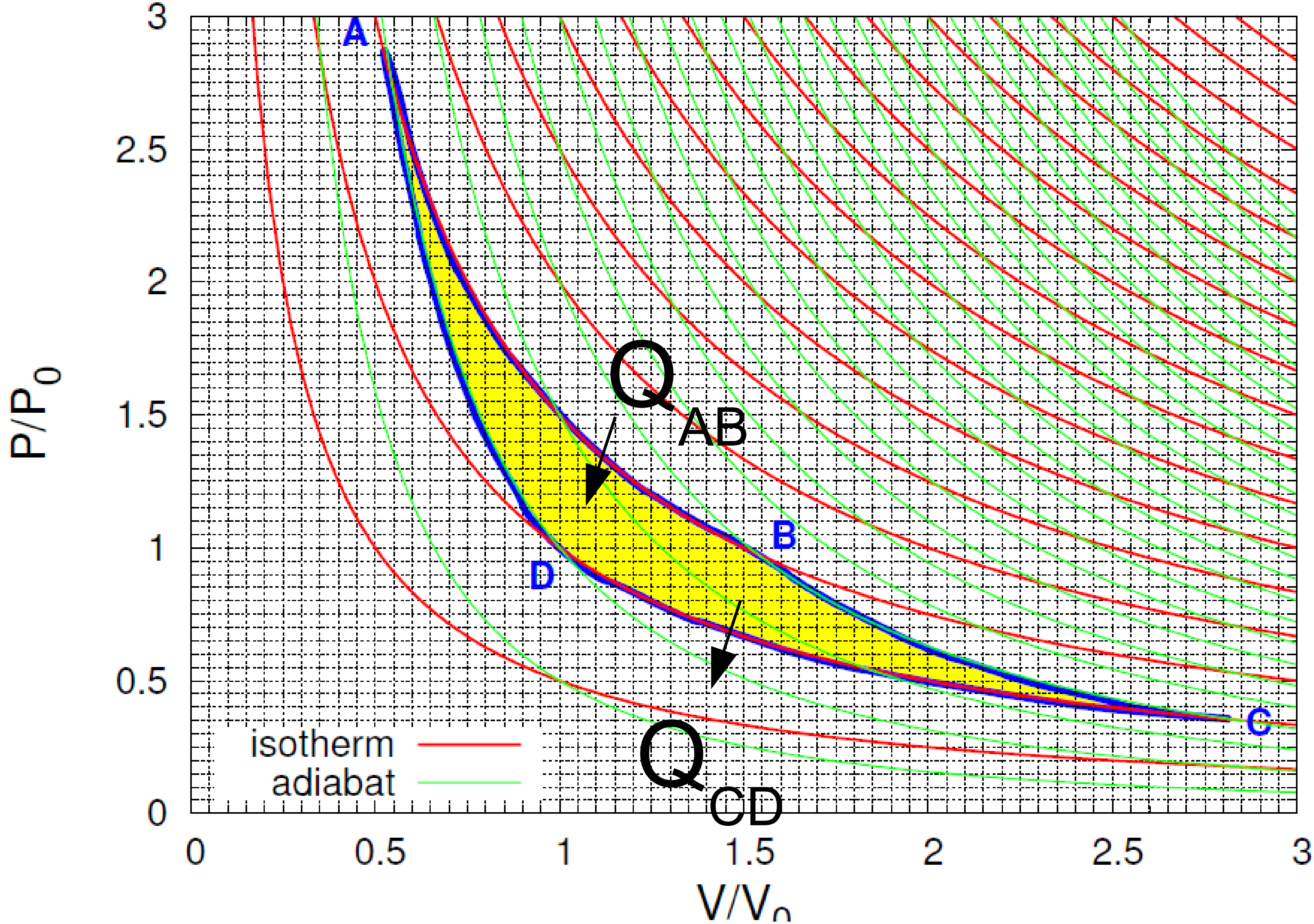
$$dH = \delta Q + Vdp$$

$$U \to H\ ,\ p \to V\ ,\ V \to -p$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V\left[1 - \frac{T}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V\left(1 - T\beta\right)$$

Κύκλος Carnot



$$\eta_{Carnot}=\frac{W}{Q_{AB}}=1-\frac{T_{DC}}{T_{AB}}\geqslant\eta_{\pi\rho\alpha\gamma\mu\alpha\tau\iota\kappa\acute{\eta}}=\frac{Q_{AB}-Q_{CD}}{Q_{AB}},-\frac{T_{DC}}{T_{AB}}\geqslant-\frac{Q_{CD}}{Q_{AB}},\frac{T_{DC}}{T_{AB}}\leqslant\frac{Q_{CD}}{Q_{AB}},\frac{Q_{AB}}{T_{AB}}+\frac{-Q_{CD}}{T_{CD}}\leqslant 0$$

Ο δεύτερος Θερμοδυναμικός Νόμος (ανισότητα Clausius)

Για ένα κλειστό σύστημα και για μια αυθαίρετη κυκλική μεταβολή ισχύει

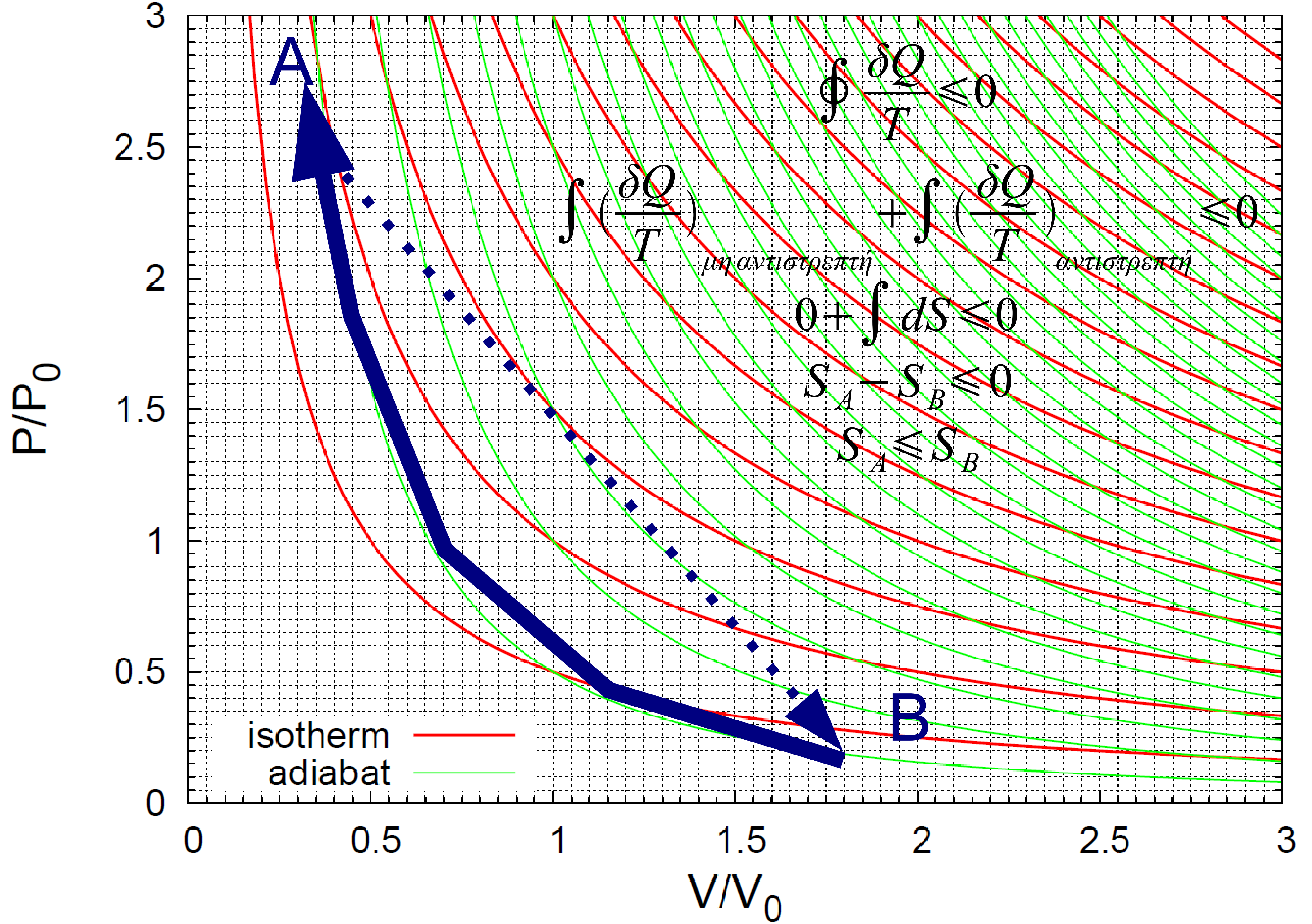
$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leqslant 0$$

Ο δεύτερος Θερμοδυναμικός Νόμος (διατύπωση Καραθεοδωρή)

Σε ένα κλειστό σύστημα και για *αδιαβατικές* μεταβολές (αντιστρεπτές ή μη-αντιστρεπτές) ισχύει

$$\Delta S = S_{\text{τελικό}} - S_{\text{αρχικό}} \geq 0$$

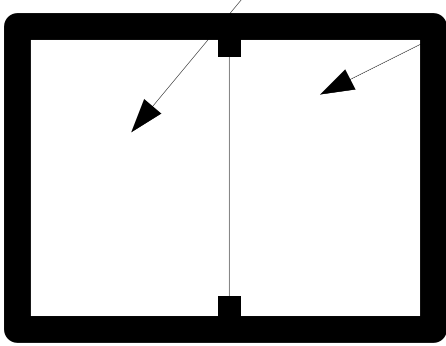
ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ ΜΗ-ΑΝΤΙΣΤΡΕΠΤΗ ΑΔΙΑΒΑΤΙΚΗ ΜΕΤΑΒΟΛΗ



Στατιστική ερμηνεία της εντροπίας κατά Boltzmann

$$S = k_B \log\left[\Omega\left(U\right)\right]$$

$$\Omega\left(U_1 + U_2\right) = \Omega\left(U_1\right)\Omega\left(U_2\right)$$



$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV$$

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

Ελεύθερη Ενέργεια Helmholtz

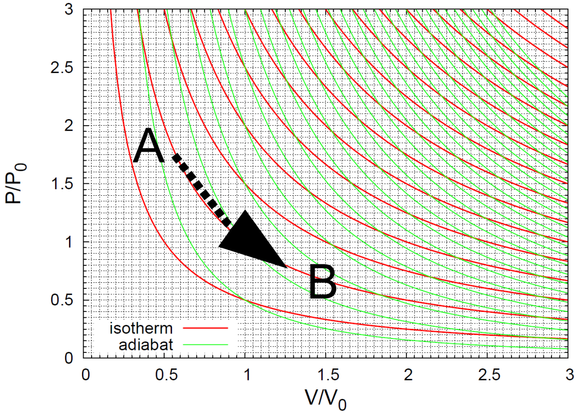
$$F = U - TS\,,\ dF = dU - S\,dT - T\,dS\,,$$

$$dU = TdS - p\,dV\ , dF = -\,pdV - SdT$$

$$\sigma\varepsilon\ \iota\sigma\acute{o}\theta\varepsilon\rho\mu\varepsilon\varsigma\ \delta\iota\alpha\delta\iota\kappa\alpha\sigma\acute{\iota}\varepsilon\varsigma$$

$$\Delta F = F_B - F_A = -\int_A^B p\,dV = -W$$

$$F_B = F_A - W$$



Αυθόρμητες διαδικασίες

$$\textit{Γενικά} \oint \frac{\delta Q}{T} \leqslant 0,$$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\mu\eta\,\alpha\nu\tau\iota\sigma\tau\rho} + \int_B^A \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\alpha\nu\tau\iota\sigma\tau\rho} \leqslant 0,$$

$$\int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\mu\eta\,\alpha\nu\tau\iota\sigma\tau\rho} + (S_A - S_B) \leqslant 0,$$

$$\textit{εάν το σύστημα παραμένει σε θερμοκρασία } T\ , \textit{τότε}$$

$$\int_A^B \delta Q_{\mu\eta\,\alpha\nu\tau\iota\sigma\tau\rho} + T(S_A - S_B) \leqslant 0,\ Q_{AB} + T(S_A - S_B) \leqslant 0$$

$$Q_{AB} = U_B - U_A + W_{AB}\,,\ F_B - F_A + W_{AB} \leqslant 0$$

$$\textit{Σε σύστημα}\ (p\,, V\,, T):$$

$$\textit{εάν ο όγκος σταθερος } W_{AB} = 0,\ F_B \leqslant F_A$$

$$\textit{εάν η πίεση σταθερή } W_{AB} = p(V_B - V_A),\ G_B \leqslant G_A$$

$$G = U - TS + pV = H - TS\ , \textit{ελεύθερη ενέργεια Gibbs}$$

$$dG = dU - T\,dS - S\,dT + p\,dV + V\,dp = -S\,dT + V\,dp$$

Δεύτερος Θερμοδυναμικός Νόμος κατά W. Kelvin και M. Planck

Είναι αδύνατον να κατασκευάσουμε θερμική μηχανή, η οποία να μπορεί να μετατρέπει όλη τη θερμότητα που λαμβάνει σε έργο

Δεύτερος Θερμοδυναμικός Νόμος κατά R. Clausius

Είναι αδύνατο να κατασκευαστεί μηχανή που θα μεταφέρει θερμότητα από ένα ψυχρό σώμα σε ένα θερμό χωρίς τη δαπάνη μηχανικού έργου

Τρίτος Θερμοδυναμικός Νόμος

Είναι αδύνατον να μειωθεί η θερμοκρασία (εντροπία) ενός συστήματος στην τιμή της του απολύτου μηδενός με πεπερασμένο αριθμό διαδικασιών.

(Η θερμοχωρητικότητα κάθε συστήματος τείνει στο μηδέν όταν η θερμοκρασία τείνει στο απόλυτο μηδέν, T=0K)

$$\eta_{Carnot} = \frac{W}{Q_{AB}} = 1 - \frac{T_{\psi\upsilon\chi\rho\acute{o}}}{T_{\theta\varepsilon\rho\mu\acute{o}}},$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C}{T} dT$$