

Θερμοδυναμική

# ΦΡΟΝΤΙΣΤΗΡΙΑ ΦΥΣΙΚΗΣ

**Δρ. Δήμητρα Παπαδάκη**



National and Kapodistrian  
University of Athens

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

# Υπολογισμός εσωτερικής ενέργειας ιδανικού αερίου

(Μέση) Κινητική Ενέργεια  
ενός μορίου ιδανικού αερίου

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

Εσωτερική ενέργεια N  
μορίων ιδανικού αερίου

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

$$U = \frac{3}{2} n R T$$

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

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

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

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

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



Όταν το σύστημα αποβάλλει θερμότητα  $Q$ , τότε η εσωτερική ενέργεια θα ελαττωθεί κατά  $\Delta U$ .

Αρχή διατήρησης της ενέργειας.

$$Q = \Delta U + W$$

1<sup>ο</sup> Θερμοδυναμικό νόμο

$$\Delta U = Q - W = \frac{3}{2} n R \Delta T_{AB}$$

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ:

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

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

## Διερεύνηση του 1ου Θερμοδυναμικού νόμου

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

$Q > 0$	Το σύστημα απορροφά θερμότητα
$Q < 0$	Το σύστημα αποβάλλει θερμότητα
$\Delta U > 0$	Αύξηση θερμοκρασίας συστήματος
$\Delta U < 0$	Μείωση θερμοκρασίας συστήματος
$W > 0$	Το αέριο εκτονώνεται
$W < 0$	Το αέριο συμπιέζεται

# Βασικές έννοιες: έργο, θερμότητα και ενέργεια

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

# Βασικές έννοιες: εσωτερική ενέργεια

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

$$\Delta U = U_f - U_i$$

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



# Πρώτος Νόμος της Θερμοδυναμικής

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

# Θερμοχωρητικότητα

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

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

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

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

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

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

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

# Αδιαβατικές μεταβολές

## □ Εκτόνωση τέλειου αερίου

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

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

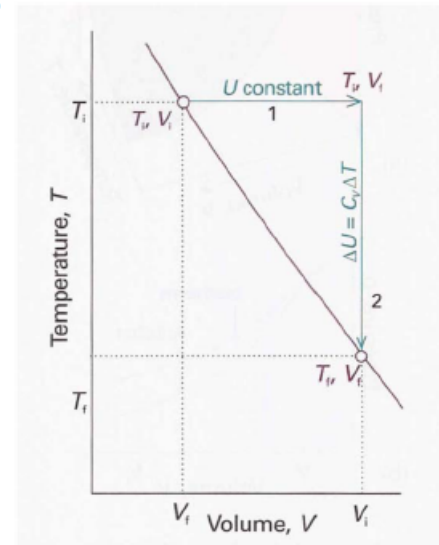
✓ Επειδή η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας είναι ανεξάρτητη του όγκου, η συνολική μεταβολή της εξαρτάται μόνο από το βήμα ②:

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

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

$$W_{\text{αδιαβ.}} = -C_V \Delta T$$

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



# Χρήσιμες σταθερές που χρησιμοποιούνται στη Θερμοδυναμική

**1 eV** =  $9.6522 \times 10^4$  J/mol

**k** η σταθερά του Boltzmann =  $1.38 \times 10^{-23}$  J/K

**Όγκος (volume):**  $1 \text{ cm}^3 = 0.1 \text{ kJ/kbar} = 0.1 \text{ J/bar}$

**mole:** 1 mole ενός υλικού περιέχει αριθμό μορίων ίσο με το αριθμό Avogadro ( $N = 6.02 \times 10^{23}$ )

**Ατομικά βάρη:** βασίζονται στον ορισμό ότι ο  $^{12}\text{C}$  περιέχει ακριβώς  $12 \text{ g/mol}$

**R :** σταθερά των αερίων =  $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

**Μονάδες Θερμοκρασίας: βαθμοί (degrees) Celsius και Kelvin**

Η κλίμακα των βαθμών Celsius βασίζεται στο ορισμό του  $0^\circ\text{C}$  ως σημείο ψύξης του νερού και οι  $100^\circ\text{C}$  το σημείο βρασμού. Η κλίμακα Kelvin βασίζεται στον ορισμό ως  $0 \text{ K}$ , «απόλυτο 0," : η θερμοκρασία σε  $P=0$  όπου ο όγκος όλων των αερίων είναι μηδενικός.  $0 \text{ K} = -273.15^\circ\text{C}$ . Άρα το σημείο ψύξης του νερού είναι  $273.15 \text{ K}$ . Όλοι οι θερμοδυναμικοί υπολογισμοί γίνονται σε βαθμούς Kelvin!

**kilo και kelvin:** k αντιστοιχεί στις 1000's και K for kelvin. Ποτέ δε γράφουμε  $^\circ\text{K}$ .

**Μονάδες Ενέργειας : Joules και Calories**

Ένα (1) calorie ορίζεται ως το ποσό ενέργειας που απαιτείται για να αυξηθεί η θερμοκρασία  $1 \text{ g}$  νερού από  $14.5$  σε  $15.5^\circ\text{C}$ , σε πίεση  $1 \text{ atm}$ .  $4.184 \text{ J} = 1 \text{ cal}$ ;

# ΕΣΩΤΕΡΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ (U)

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

Περιλαμβάνει πάντα τους παρακάτω ενεργειακούς όρους:

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

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

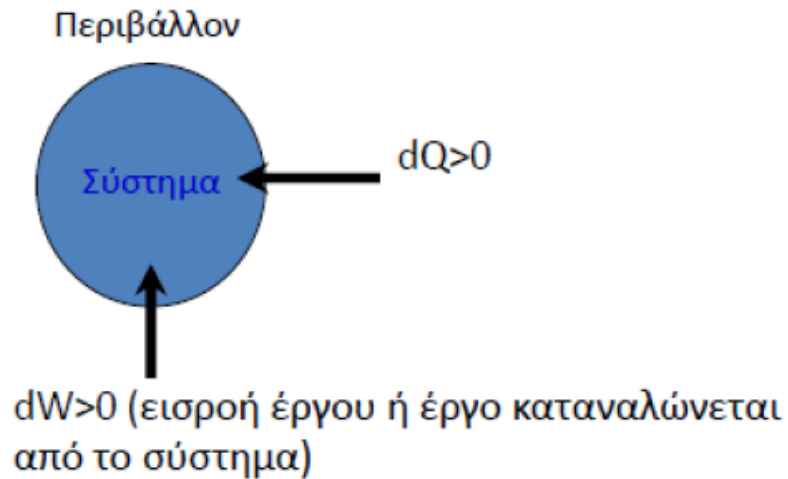
# 1ος Θερμοδυναμικός Νόμος

Διατύπωση 1ου θερμοδυναμικού νόμου σε κλειστό σύστημα

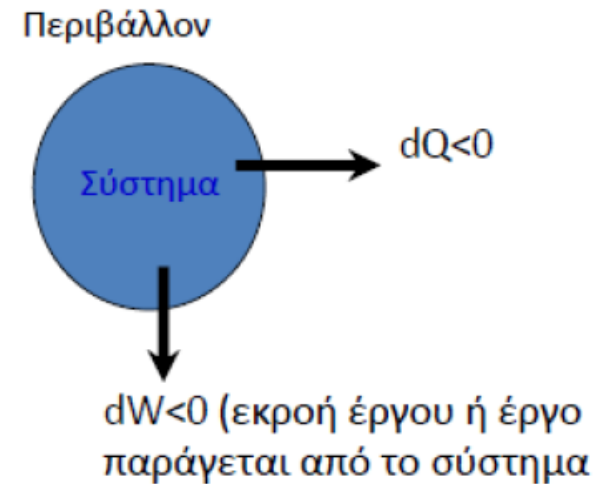
$$dU = dQ + dW \text{ ή}$$
$$\Delta U = Q + W$$

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

# 1ος Θερμοδυναμικός Νόμος



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



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

# 1ος Θερμοδυναμικός Νόμος

Σύμβαση πρόσημων:

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



# 1ος Θερμοδυναμικός Νόμος

Με τον όρο **έργο** ( $W$ ) χαρακτηρίζουμε:

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

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

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

# ΕΝΘΑΛΠΙΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ (H)

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

$$H = U + PV$$

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

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

$$dH = dQ_p$$

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

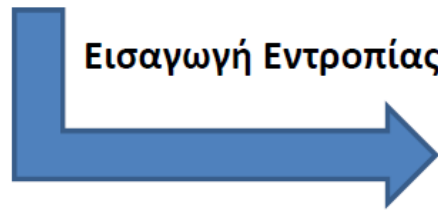
# ΕΝΤΡΟΠΙΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ (S)

•“Η ΕΝΕΡΓΕΙΑ όλων των ειδών στον υλικό μας κόσμο έχει τη τάση να ΔΙΑΣΚΟΡΠΙΖΕΤΑΙ (Dissipation or Dispersion) και όχι να ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΝΕΤΑΙ”

- Αυτή η φυσική τάση σημαίνει αύξηση της Εντροπίας.
- Διασκορπισμός ενέργειας σημαίνει ότι τα μόρια των υλικών σωμάτων τείνουν να αποκτήσουν ενέργεια που κατανέμεται σε ένα ευρύ φάσμα δυνατών ενεργειακών επιπέδων
- Συγκέντρωση ενέργειας σημαίνει ότι τα μόρια των υλικών σωμάτων έχουν ενέργεια που κατανέμεται σε ένα πολύ στενό φάσμα ενεργειακών επιπέδων

# ΕΝΤΡΟΠΙΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ (S)

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



Εισαγωγή Εντροπίας

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

## 2ος θερμοδυναμικός νόμος

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

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

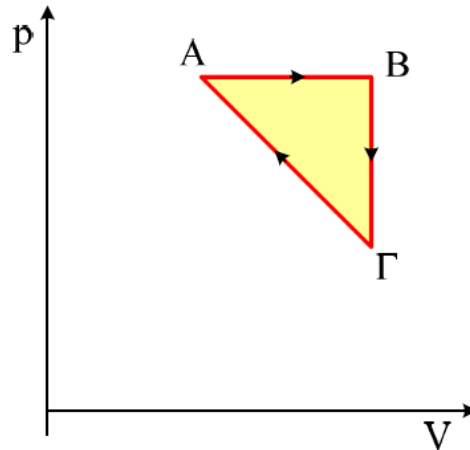
**ΑΥΘΟΡΜΗΤΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ** ονομάζεται κάθε διεργασία που διεξάγεται από μόνη της. Συνεπώς, κάθε αυθόρμητη διεργασία οδηγεί σε διασκορπισμό της ενέργειας του σύμπαντος.

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

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

## *1<sup>ος</sup> Θερμοδυναμικός νόμος σε μεταβολές αερίων.*

Ένα αέριο εκτελεί την κυκλική μεταβολή του σχήματος, όπου  $P_A=4\text{K}10^5\text{ N/m}^2$ ,  $V_A=20\text{L}$  και  $V_B=40\text{L}$ .



Αν κατά την μεταβολή AB το αέριο προσλαμβάνει θερμότητα  $15.000\text{J}$ , ενώ κατά την μεταβολή BΓ αποβάλλει θερμότητα  $7.000\text{J}$ , να βρεθούν το έργο, η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας και η θερμότητα που ανταλλάσσει το αέριο με το περιβάλλον στη μεταβολή ΓΑ.

Το έργο που παράγει το αέριο κατά την ισοβαρή θέρμανση AB είναι:

$$W_{AB}=p \cdot \Delta V = 4 \cdot 10^5 \cdot 20 \cdot 10^{-3} \text{J} = 8.000 \text{J}$$

Από τον 1<sup>ο</sup> νόμο της θερμοδυναμικής έχουμε για την AB:

$$Q=\Delta U+W_{AB} \rightarrow \Delta U_{AB}= 15.000\text{J}-8.000\text{J} = 7.000\text{J}.$$

Για την ισόχωρη ψύξη ΒΓ εξάλλου έχουμε:

$$Q_{B\Gamma}=\Delta U_{B\Gamma} = -7.000\text{J}$$

$$\text{Αφού } W_{B\Gamma}=0.$$

Παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται η εσωτερική ενέργεια στην μεταβολή AB, τόσο μειώνεται κατά την ΒΓ, συνεπώς το αέριο απέκτησε στην κατάσταση Γ εσωτερική ενέργεια, όση αρχικά είχε στην κατάσταση Α. Αλλά αφού  $U_A=U_\Gamma$ , οι καταστάσεις Α και Γ έχουν την ίδια θερμοκρασία.

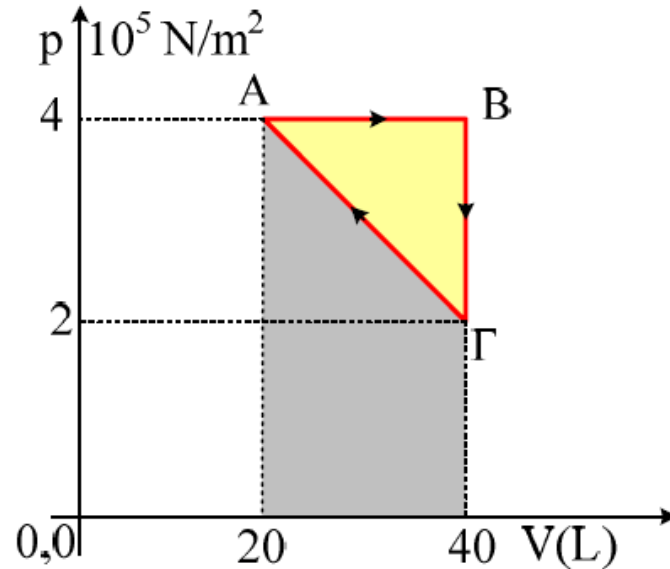
Έτσι για τις καταστάσεις Α και Γ ισχύει ο νόμος του Boyle (προσοχή η μεταβολή ΓΑ δεν είναι ισόθερμη, απλά  $T_A=T_\Gamma$ ).

$$P_A \cdot V_A = p_\Gamma \cdot V_\Gamma \rightarrow$$

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

Με βάση τα παραπάνω για την ΑΓ έχουμε:

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



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

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

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

# Παραδοχές για την ατμόσφαιρα

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



# Καταστατική ξηρού αέρα

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

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

# Καταστατική υγρού αέρα

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

$$P = \rho_m R_m T$$

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

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

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

	Μοριακό βάρος ( $\text{kg mol}^{-1}$ )	Ειδική σταθερά αερίων ( $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
Ξηρός αέρας	28.96	287
Υγρός αέρας	18.02	461

# Έργο και θερμότητα στην ατμόσφαιρα

- Διαβατικές μεταβολές
- Αδιαβατικές μεταβολές
  - Ξηρή αδιαβατική (ξηρό αέρα)
  - Υγρή αδιαβατική (υγρό αέρα)

Στην ατμόσφαιρα έχουμε ισορροπίες:

- Ευσταθής
- Ασταθής
- Ουδέτερη

## Δυναμική Αστάθεια

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

## Στατική Αστάθεια

- Κατακόρυφες κινήσεις του αέρα μέσα στην ατμόσφαιρα

# Επομένως

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

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

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

Όσο πιο καλά 'ανακατεμένος' είναι ο αέρας, τόσο πιο κοντά



στην ουδέτερη ατμόσφαιρα θα βρισκόμαστε.

# Η έννοια της αντιστρεπτής μεταβολής

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

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

π.χ.  $P_{\text{εξ}} = P$

# Ο Πρώτος Νόμος και η Εσωτερική Ενέργεια - 2

## Πρώτος Νόμος


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

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



# Ο Πρώτος Νόμος και η Εσωτερική Ενέργεια - 3

Έτσι, για μια αδιαβατική μεταβολή ενός συστήματος από μια κατάσταση **A** σε μια κατάσταση **B** ( $A \rightarrow B$ ) δεχόμαστε την ύπαρξη μιας συνάρτησης «δυναμικού», δηλ. μιας θερμοδυναμικής συνάρτησης,  $U$ , τέτοιας ώστε το έργο που γίνεται να είναι  $U_B - U_A$

  
Εξαρτώνται μόνο από τις A, B

τη θερμοδυναμική αυτή ιδιότητα (που εισάγεται με τον 1<sup>ο</sup> Νόμο) την ονομάζουμε **εσωτερική ενέργεια**. Έτσι,

$$\Delta U = U_B - U_A = w_{\text{αδιαβ}} \quad \text{για αδιαβατική μεταβολή}$$

# Ο Πρώτος Νόμος και η Εσωτερική Ενέργεια - 6

## Πρώτος Θερμοδυναμικός Νόμος. Τελική διατύπωση

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

$$\Delta U = q + w$$

$q$ : θερμότητα που απορροφά το σύστημα

$w$ : έργο που γίνεται στο σύστημα

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

# Ο Πρώτος Νόμος και η Εσωτερική Ενέργεια - 7

Μια ειδική περίπτωση: το **απομονωμένο σύστημα**

Σε ένα απομονωμένο σύστημα δεν μπορούμε να προσφέρουμε έργο ή θερμότητα. Δηλαδή,  $q=0$  και  $w=0$ .

Έτσι, μια εναλλακτική διατύπωση του Πρώτου Νόμου είναι:

**Πρώτος Θερμοδυναμικός Νόμος (διατήρηση ενέργειας)**

Η εσωτερική ενέργεια ενός απομονωμένου συστήματος είναι σταθερή

## Άσκηση 4

Ένα σύστημα που περιέχει ένα αέριο θερμαίνεται με προσφορά θερμότητας 6200 J. Το αέριο εκτονώνεται παράγοντας έργο 2500 J. Ποιά θα είναι η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας;

Λύση:

Θα χρησιμοποιήσουμε τον 1<sup>ο</sup> Νόμο:

Έχουμε **προσφορά θερμότητας στο** σύστημα:  $q = 6200 \text{ J}$

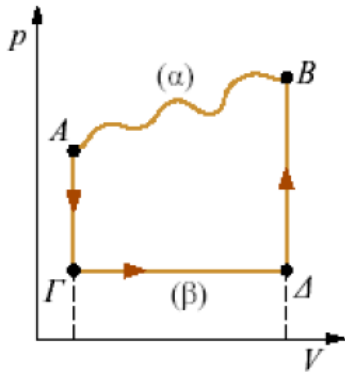
Έχουμε **παραγωγή έργου**

(έργο γίνεται από το σύστημα στο περιβάλλον):  $w = -2500 \text{ J}$

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



# Άσκηση 5



Θεωρούμε μια μεταβολή  $A(p_1, V_1) \rightarrow B(p_2, V_2)$ . Η μεταβολή αυτή μπορεί να γίνει με άπειρους τρόπους (με διαφορετικά αποτελέσματα έργου και θερμότητας) αλλά κάθε φορά το  $\Delta U = U_B - U_A$  θα είναι το ίδιο, σύμφωνα με τον Πρώτο Νόμο. Δείξτε με τη βοήθεια ενός διαγράμματος  $(p, V)$  ότι το έργο (και κατά συνέπεια και η θερμότητα) θα εξαρτάται από τη διαδρομή. Θεωρείστε ότι οι μεταβολές γίνονται αντιστρεπτά.

## Λύση:

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

$$\text{Για το έργο έχουμε: } w = -\int p dV \quad (\text{με } p_{εξ} = p)$$

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

## Άσκηση 6

Να εκφράσετε τις παρακάτω ποσότητες στις μονάδες που δίνονται:

3.5 atm σε kPa, 200 nm σε  $\mu\text{m}$ , 20  $\text{m}^3$  σε  $\text{dm}^3$ , 1 (atm L) σε J

$$\alpha) (3.5 \text{ atm}) \times \frac{101325 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}} \times 10^{-3} \frac{\text{kPa}}{\text{Pa}} = 354.6 \text{ kPa}$$

$$\beta) (200 \text{ nm}) \times \frac{10^{-9}}{10^{-6}} = 0.2 \mu\text{m}$$

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

$$\delta) 1 (\text{atm L}) \times \frac{101325 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}} \times \frac{10^{-3} \text{ m}^3}{\text{L}} = 101.325 \text{ J}$$

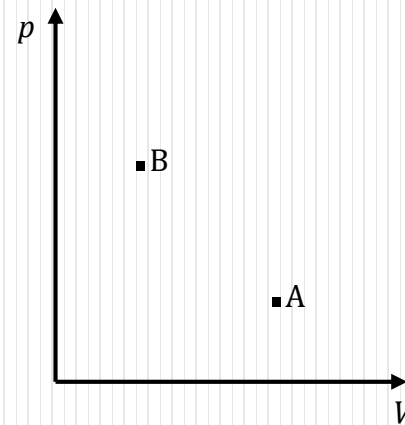
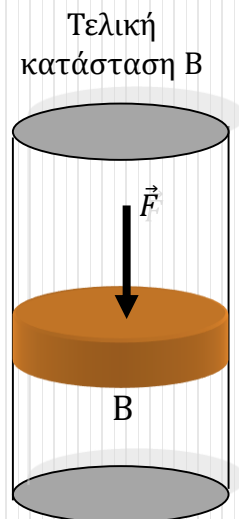
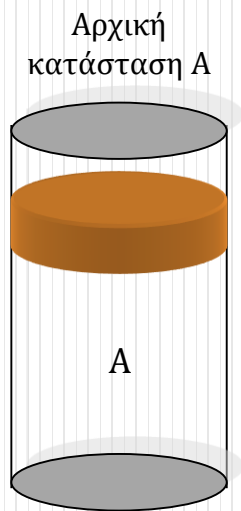


Αντιστρεπτή ονομάζουμε εκείνη τη μεταβολή κατά την οποία υπάρχει δυνατότητα επαναφοράς του συστήματος και του περιβάλλοντος στην αρχική τους κατάσταση, μέσα από διαδοχικές καταστάσεις ισορροπίας.

Οι μεταβολές στη φύση είναι **μη αντιστρεπτές**.

## Πραγματοποίηση αντιστρεπτής μεταβολής

Αν πάμε από μια κατάσταση ισορροπίας A σε μια άλλη κατάσταση ισορροπίας B  
**απότομα**, δεν μπορούμε να πραγματοποιήσουμε αντιστρεπτή μεταβολή.

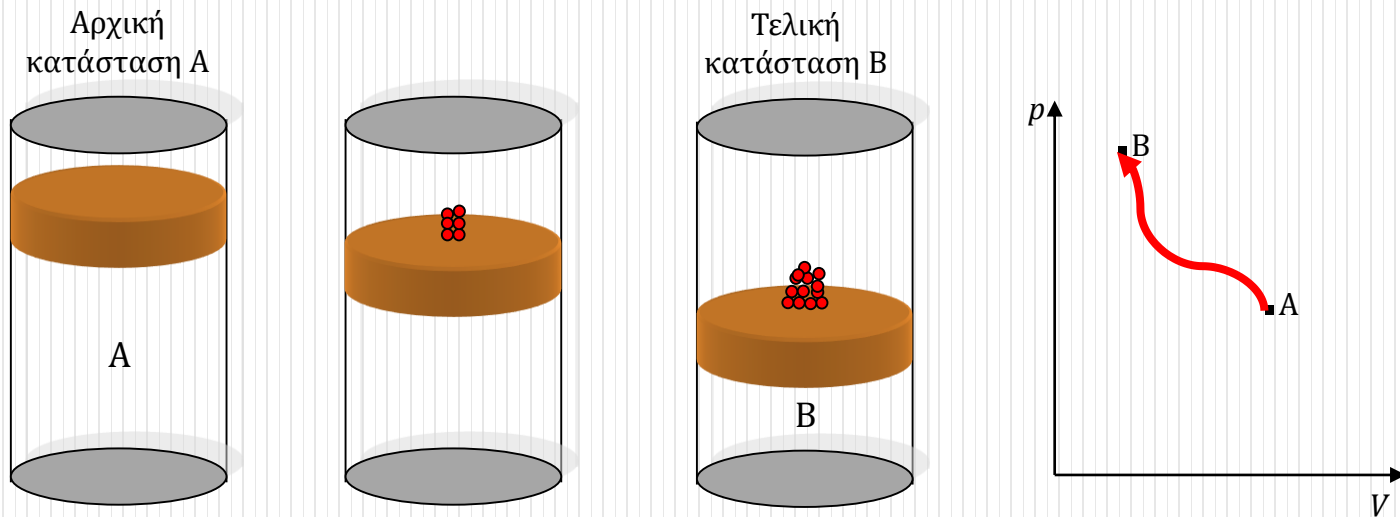


Αυτή η μεταβολή δεν μπορεί να παρασταθεί σε διάγραμμα.

Παριστάνονται με σημεία A και B μόνο η αρχική και η τελική κατάσταση.

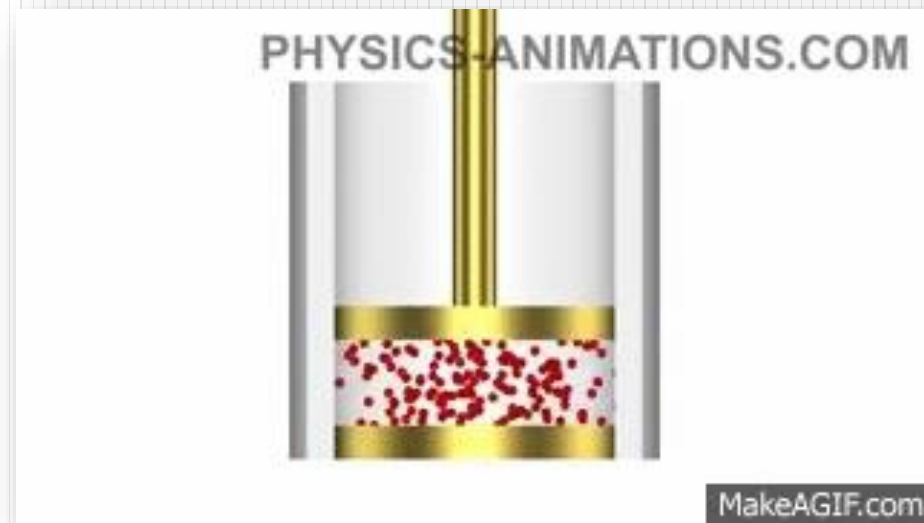


Ιδανικά, θα μπορούσαμε να πετύχουμε αντιστρεπτή μεταβολή μέσα από μια αργή διαδικασία, ώστε το σύστημα να περνά από διαδοχικές καταστάσεις ισορροπίας, χωρίς απώλεια ενέργειας.

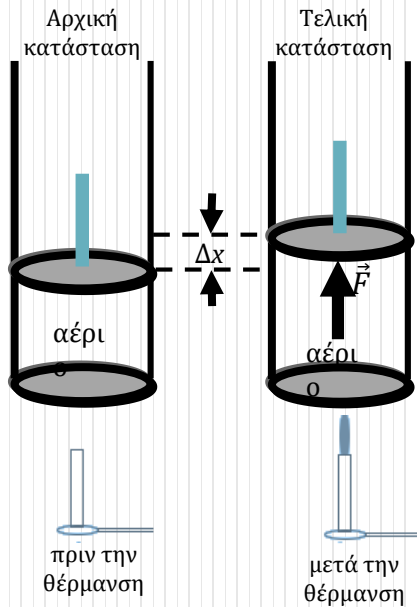


Η αντιστρεπτή μεταβολή μπορεί να παρασταθεί από μια συνεχή γραμμή.

# Έργο παραγόμενο από αέριο κατά τη διάρκεια μεταβολών όγκου



Το αέριο στον κύλινδρο εκτονώνεται, ασκείται στο έμβολο από τα μόρια δύναμη  $\vec{F}$ , το έμβολο μετατοπίζεται κατά  $\Delta x$  και παράγεται έργο  $\Delta W$ .



$$\Delta W = F \cdot \Delta x \quad (1)$$

$$F = p \cdot A \quad (2)$$

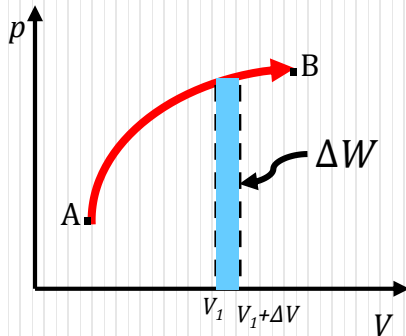
$$(1) \xrightarrow{(2)} \Delta W = p \cdot A \cdot \Delta x$$

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

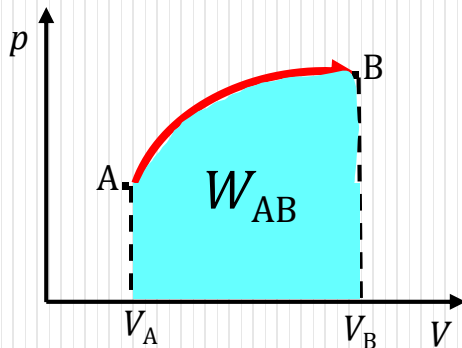
!!!!!! Το έργο που υπολογίζεται από την σχέση (3) αφορά μόνο το έργο της δύναμης από το αέριο κι όχι από οποιαδήποτε άλλη δύναμη που μπορεί να δρα στο έμβολο.

## Υπολογισμός έργου από γραφική παράσταση $p - V$

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



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



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

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

Αν  $\Delta V > 0$   $V_{\tau} - V_{\alpha} > 0$   $V_{\tau} > V_{\alpha}$  (εκτόνωση)

τότε  $W > 0$  (έργο αερίου θετικό)

(μεταφορά ενέργειας από το αέριο στο περιβάλλον)

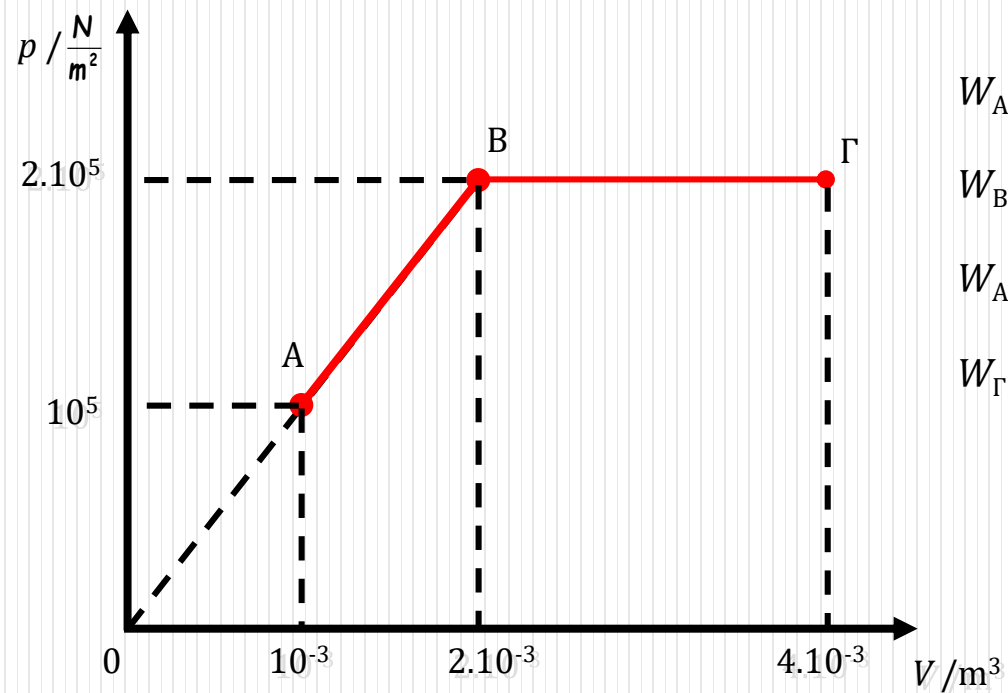
Αν  $\Delta V < 0$   $V_{\tau} - V_{\alpha} < 0$   $V_{\tau} < V_{\alpha}$  (συμπίεση)

τότε  $W < 0$  (έργο αερίου αρνητικό)

(μεταφορά ενέργειας από το περιβάλλον στο αέριο)

## Εφαρμογή υπολογισμού έργου αερίου

Ένα αέριο υφίσταται τις μεταβολές που φαίνονται στην παρακάτω γραφική παράσταση  $p$ - $V$ . Να υπολογίσετε το έργο κατά τις μεταβολές AB, BΓ, ABΓ και ΓΒΑ.



## Πηγές:

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



Dr. Dimitra Papadaki | Senior Researcher

*Tel: +30 210 727 6841*

*[dpapadaki@phys.uoa.gr](mailto:dpapadaki@phys.uoa.gr)*



National and Kapodistrian  
University of Athens