

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι

Θερμοδυναμικά Συστήματα

1. Η ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΕΝΟΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΚΑΙ ΟΙ ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΣ ΤΗΣ.
Στη Μηχανική, η κατάσταση ενός συστήματος σε μια δεδομένη χρονική στιγμή είναι πλήρως καθορισμένη αν είναι γνωστή η θέση και η ταχύτητα κάθε υλικού σημείου του συστήματος. Για σύστημα N υλικών σημείων απαιτείται η γνώση των τιμών $6N$ μεταβλητών.

Στη Θερμοδυναμική, η έννοια της κατάστασης ενός συστήματος εισάγεται με διαφορετικό και πολύ απλούστερο τρόπο. Τα φυσικά συστήματα τα οποία εξετάζονται στη Θερμοδυναμική αποτελούνται από έναν τεράστιο αριθμό υλικών σημείων (ατόμων ή/και μορίων)· αν στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιηθεί ο δυναμικός ορισμός της κατάστασης του συστήματος, θα χρειαστεί να προσδιοριστούν οι τιμές $6N$ μεταβλητών, πράγμα πρακτικά αδύνατον. Κάτι τέτοιο θα ήταν επιπλέον περιττό, μια και στη Θερμοδυναμική επιδιώκεται ο προσδιορισμός των μέσων τιμών των ποσοτήτων που χαρακτηρίζουν το σύστημα ως σύνολο, και όχι η λεπτομερής περιγραφή της κίνησης των υλικών του σημείων.

Για να γίνει αντιληπτή η έννοια της κατάστασης ενός συστήματος στη Θερμοδυναμική, θα αναφερθούμε σε μερικά απλά παραδείγματα.

Το σύστημα αποτελείται από ένα χημικά ομογενές ρευστό: Σε ένα τέτοιο σύστημα μπορούμε να μετρήσουμε τη θερμοκρασία t , τον όγκο V , και την πίεση p . Τη θερμοκρασία τη μετράμε φέρνοντας σε επαφή με το σύστημα ένα θερμόμετρο για χρονικό διάστημα αρκετό ώστε να αποκατασταθεί θερμική ισορροπία. Όπως είναι γνωστό, η τιμή της θερμοκρασίας που δείχνει ένα ορισμένο θερμόμετρο (για παράδειγμα, ένα θερμόμετρο υδραργύρου) εξαρτάται από τις ιδιότητες του υλικού του. Για την ώρα, κάνουμε τη σύμβαση να χρησιμοποιούμε ίδιου τύπου θερμόμετρο για όλες τις μετρήσεις της θερμοκρασίας, έτσι ώστε τα αποτελέσματα να είναι συγκρίσιμα.

Βέβαια, η γεωμετρία του συστήματός μας δεν χαρακτηρίζεται μόνον από τον όγκο του αλλά και από το σχήμα του. Ωστόσο, οι περισσότερες θερμοδυναμικές ιδιότητες είναι σε μεγάλο βαθμό ανεξάρτητες από το σχήμα και, κατά συνέπεια, ο όγκος είναι το μόνο γεωμετρικό δεδομένο που απαιτείται για τον προσδιορισμό τους. Μόνο στις περιπτώσεις εκείνες όπου ο λόγος της επιφάνειας προς τον όγκο είναι πολύ μεγάλος (για παράδειγμα, σε ουσίες αποτελούμενες από πολύ μικρούς κόκκους) θα πρέπει να λαμβάνεται υπ' όψιν και η επιφάνεια.

Για μια ορισμένη ποσότητα μάζας από το υλικό του συστήματος, η θερμοκρασία, ο όγκος και η πίεση δεν είναι ανεξάρτητα μεταξύ τους· συνδέονται με μια σχέση του γενικού τύπου

$$f(p, V, t) = 0, \quad (1)$$

η οποία ονομάζεται *καταστατική εξίσωση*. Η συγκεκριμένη μορφή της εξίσωσης εξαρτάται από τις ιδιότητες του υλικού. Κάθε μια από τις τρεις μεταβλητές (p , V , t) εκφράζεται ως συνάρτηση των δύο άλλων λύνοντας την εξίσωση (1) ως προς αυτήν. Κατά συνέπεια, οποιεσδήποτε δύο από τις τρεις μεταβλητές p , V , t προσδιορίζουν πλήρως την κατάσταση του συστήματος.

Πολλές φορές η μελέτη του συστήματος διευκολύνεται από τη γραφική παράσταση των δύο μεταβλητών που το προσδιορίζουν, σ' ένα ορθογώνιο σύστημα αξόνων. Για παράδειγμα, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε ένα διάγραμμα (V , p), στο οποίο ο όγκος V παίρνει τιμές στον οριζόντιο ενώ η πίεση p στον κατακόρυφο άξονα. Κάθε σημείο στο επίπεδο (V , p) αντιστοιχεί σε μια κατάσταση του συστήματος. Η καμπύλη που περνά από τα σημεία που αντιστοιχούν σε καταστάσεις με την ίδια θερμοκρασία ονομάζεται *ισόθερμη*.

Το σύστημα *αποτελείται από ένα χημικά ομογενές στερεό*. Σε αυτή την περίπτωση, εκτός από τη θερμοκρασία t και τον όγκο V , μπορούμε να εισάγουμε και τις πιέσεις σε διαφορετικές κατευθύνσεις προκειμένου να προσδιορίσουμε την κατάσταση του συστήματος. Πολλές φορές όμως θεωρούμε ότι το υλικό υπόκειται σε *ισοτροπική* (ίδια προς όλες τις κατευθύνσεις) πίεση, έτσι ώστε να απαιτείται η γνώση μόνο μίας τιμής της πίεσης, όπως και στο ρευστό του προηγούμενου παραδείγματος.

Το σύστημα αποτελείται από ένα ομογενές μείγμα χημικών ενώσεων. Εδώ οι μεταβλητές που απαιτούνται για τον καθορισμό της κατάστασης του συστήματος, πέραν της θερμοκρασίας, του όγκου και της πίεσης, είναι επίσης οι συγκεντρώσεις των χημικών ενώσεων που συνθέτουν το μείγμα.

Μη ομογενή συστήματα. Για να ορίσει κανείς την κατάσταση ενός μη ομογενούς συστήματος, πρέπει να μπορεί να το χωρίσει σε έναν αριθμό ομογενών μερών. Ανάλογα με την περίπτωση, ο αριθμός των υποδιαιρέσεων είναι άλλοτε πεπερασμένος και άλλοτε τείνει στο άπειρο. Το τελευταίο ενδεχόμενο, το οποίο εξετάζεται σπάνια στη Θερμοδυναμική, προκύπτει όταν οι ιδιότητες του συστήματος, ή τουλάχιστον μερικών από τα μέρη του, μεταβάλλονται με συνεχή τρόπο από σημείο σε σημείο. Η κατάσταση του συστήματος είναι τελικά γνωστή αν δίνονται η μάζα, η χημική σύσταση, ο βαθμός της συσσωμάτωσης, η πίεση, ο όγκος και η θερμοκρασία για κάθε ένα από τα ομογενή μέρη του.

Είναι προφανές ότι όλες αυτές οι μεταβλητές δεν είναι ανεξάρτητες μεταξύ τους. Για παράδειγμα, το άθροισμα των ποσοτήτων κάθε χημικού στοιχείου που είναι παρόν στα ομογενή μέρη του συστήματος πρέπει να διατηρείται σταθερό και ίσο με το συνολικό ποσό του στοιχείου στο σύστημα. Ακόμη, ο όγκος, η πίεση και η θερμοκρασία του κάθε ομογενούς μέρους με ορισμένη μάζα και χημική σύσταση, συνδέονται με μια καταστατική εξίσωση.

Σύστημα με κινούμενα μέρη. Σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις στη Θερμοδυναμική, γίνεται η υπόθεση ότι τα μέρη των σύνθετων συστημάτων παραμένουν ακίνητα ή ότι κινούνται τόσο αργά ώστε η κινητική τους ενέργεια να μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα. Αν η υπόθεση αυτή δεν ικανοποιείται, ο καθορισμός της κατάστασης του υπό μελέτη συστήματος απαιτεί επιπλέον τον προσδιορισμό των ταχυτήτων των μερών του.

Από τα μέχρι τώρα λεχθέντα θα έχει γίνει αρκετά σαφές ότι η γνώση της θερμοδυναμικής κατάστασης ενός συστήματος δεν επαρκεί, σε καμία περίπτωση, για τον προσδιορισμό της δυναμικής του κατάστασης. Μελετώντας τη θερμοδυναμική κατάσταση ενός ομογενούς ρευστού για δεδομένη τιμή του όγκου και της θερμοκρασίας (η πίεση προκύπτει από την καταστατική εξίσωση), παρατηρούμε ότι υπάρχουν άπειρες καταστάσεις της μορια-

κής κίνησης που αντιστοιχούν σε αυτήν. Με την πάροδο του χρόνου, το σύστημα περνά διαδοχικά από όλες τις δυναμικές καταστάσεις οι οποίες αντιστοιχούν στη δεδομένη θερμοδυναμική κατάσταση. Από τη σκοπιά αυτή, μπορούμε να πούμε ότι μια θερμοδυναμική κατάσταση είναι το σύνολο όλων των δυναμικών καταστάσεων από τις οποίες περνά ακατάπαυστα το σύστημα εξ αιτίας της μοριακής κίνησης. Αυτός ο ορισμός της κατάστασης είναι μάλλον αφηρημένος και όχι μονοσήμαντος: για τον λόγο αυτόν, σε κάθε συγκεκριμένη περίπτωση, θα δηλώνουμε ποιες είναι οι μεταβλητές που καθορίζουν την κατάσταση του υπό μελέτη συστήματος.*

Μεταξύ των θερμοδυναμικών καταστάσεων ενός συστήματος, κεντρικής σημασίας είναι οι *καταστάσεις ισορροπίας*. Το χαρακτηριστικό των καταστάσεων αυτών είναι ότι δεν μεταβάλλονται σε όλη τη διάρκεια κατά την οποία οι εξωτερικές συνθήκες παραμένουν σταθερές. Για παράδειγμα, ένα αέριο σε δοχείο σταθερού όγκου βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας όταν η πίεση είναι η ίδια σε κάθε σημείο του και η θερμοκρασία του ισούται με αυτήν του περιβάλλοντος.

Πολύ συχνά μελετούμε συστήματα τα οποία μεταβαίνουν από μια αρχική σε μια τελική κατάσταση μέσω μιας συνεχούς διαδοχής ενδιάμεσων καταστάσεων. Εάν οι καταστάσεις ενός συστήματος μπορούν να απεικονιστούν σε ένα διάγραμμα (V, p), μια μεταβολή όπως η παραπάνω παριστάνεται με μια συνεχή γραμμή η οποία ενώνει τα δύο σημεία που αντιστοιχούν στην αρχική και την τελική κατάσταση του συστήματος.

Μια μεταβολή** ονομάζεται *αντιστρεπτή* όταν οι ενδιάμεσες διαδοχικές καταστάσεις διαφέρουν απειροελάχιστα από καταστάσεις ισορροπίας. Ως εκ τούτου, η αρχική και η τελική κατάσταση σε μια αντιστρεπτή μεταβολή είναι απαραίτητως κατα-

* Σ.τ.μ.: Ο αναγνώστης μπορεί να αναζητήσει ορισμούς των εννοιών: *σύστημα, κατάσταση συστήματος, θερμοδυναμική κατάσταση*, κ.ά. στις σελίδες 313-316 και 354-356 του βιβλίου: Ε. Ν. Οικονόμου, «Ασκήσεις Στατιστικής Φυσικής και Θερμοδυναμικής», Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο (1994).

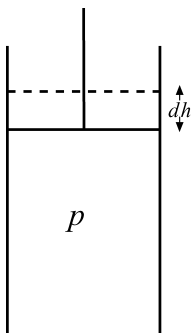
** Σ.τ.μ.: Στη συνέχεια, θα χρησιμοποιείται σε ισοδυναμία με τον όρο «θερμοδυναμική μεταβολή» και ο όρος «θερμοδυναμική διεργασία».

στάσεις ισορροπίας. Στην πράξη, μια αντιστρεπτή μεταβολή μπορεί να πραγματοποιηθεί αν οι εξωτερικές συνθήκες μεταβάλλονται τόσο αργά ώστε το σύστημα να προλαβαίνει να φτάνει σε ισορροπία για τις εκάστοτε τιμές των εξωτερικών συνθηκών. Για παράδειγμα, μπορούμε να προκαλέσουμε αντιστρεπτή εκτόνωση σε ένα αέριο, εγκλείοντάς το σε έναν κύλινδρο που φράσσεται από κινητό έμβολο και κινώντας το έμβολο προς τα έξω με πολύ αργό ρυθμό. Εάν κινήσουμε το έμβολο απότομα, θα προκληθούν ρεύματα στη μάζα του εκτονούμενου αερίου, με αποτέλεσμα οι ενδιάμεσες καταστάσεις από τις οποίες περνά το σύστημα να μην είναι πλέον καταστάσεις ισορροπίας.

Εάν σε μια αντιστρεπτή μεταβολή ένα σύστημα μεταβαίνει από μια αρχική κατάσταση A σε μια τελική κατάσταση B , τότε κάνοντας την αντίστροφη μεταβολή μπορούμε να το επαναφέρουμε από την B στην A περνώντας το από τις ίδιες ενδιάμεσες διαδοχικές καταστάσεις, αλλά με αντίστροφη σειρά. Αυτό το επιτυγχάνουμε αλλάζοντας τις συνθήκες του περιβάλλοντος πολύ αργά και με αντίθετη φορά από εκείνη της αρχικής μεταβολής. Όσον αφορά το παράδειγμα του αερίου της προηγούμενης παραγράφου, μπορούμε να το συμπιέσουμε ξανά και να το επαναφέρουμε στον αρχικό του όγκο και συνεπώς στην αρχική του κατάσταση, αν ωθήσουμε το έμβολο πολύ αργά προς τα μέσα. Η συμπίεση είναι αντιστρεπτή, και το αέριο περνά από όλες τις ενδιάμεσες καταστάσεις από τις οποίες πέρασε και κατά την εκτόνωση.

Κατά τη διάρκεια μιας μεταβολής, το σύστημα μπορεί να εκτελέσει θετικό ή αρνητικό έργο προς το περιβάλλον: αυτό σημαίνει αντίστοιχα ότι το σύστημα αποδίδει έργο στο περιβάλλον (παράγεται έργο) ή το περιβάλλον αποδίδει έργο στο σύστημα (καταναλώνεται έργο). Ας θεωρήσουμε για παράδειγμα ένα σώμα εντός δοχείου με κινητό έμβολο εμβαδού S στο άνω άκρο του (Σχήμα 1). Εάν p είναι η πίεση του σώματος στα τοιχώματα του δοχείου, τότε η δύναμη που ασκείται από το σώμα στο έμβολο είναι pS . Σε μια απειροστή μετατόπιση dh του εμβόλου παράγεται μια απειροστή ποσότητα έργου* εκτελείται

* Σ.τ.μ.: Στο πρωτότυπο, το έργο συμβολίζεται με L . Εδώ θα προτιμήσουμε το W , ως επικρατέστερο στη βιβλιογραφία.



Σχ. 1

$$dW = pSdh, \quad (2)$$

εφ' όσον η μετατόπιση είναι παράλληλη με τη δύναμη. Αλλά Sdh είναι ακριβώς η αύξηση, dV , του όγκου του συστήματος. Επομένως γράφουμε¹:

$$dW = pdV. \quad (3)$$

Εάν η μεταβολή είναι πεπερασμένη, το έργο που παράγει το σύστημα βρίσκεται ολοκληρώνοντας την εξίσωση (3)

$$W = \int_A^B p dV, \quad (4)$$

όπου η ολοκλήρωση εκτείνεται σε όλη τη μετάβαση από την κατάσταση A στην κατάσταση B .

1. Είναι προφανές ότι η (3) ισχύει ανεξάρτητα από το σχήμα του δοχείου. Πράγματι, θεωρήστε ένα σώμα υπό σταθερή πίεση p , εντός δοχείου A ακανόνιστου σχήματος (Σχήμα 2), και μια απειροστή μεταβολή του συστήματός μας κατά την οποία τα τοιχώματα του δοχείου μετατοπίζονται από την αρχική θέση A στην τελική B , επιτρέποντας στο σώμα να εκτονωθεί. Έστω $d\sigma$ μία στοιχειώδης επιφάνεια του δοχείου, και dn η μετατόπισή της κάθετα προς την επιφάνεια του δοχείου. Το έργο που παράγει η πίεση p κατά τη μετακίνηση της στοιχειώδους επιφάνειας $d\sigma$ λόγω της μετάβασης του δοχείου από την κατάσταση A στην κατάσταση B , είναι $p d\sigma dn$. Το ολικό έργο που παράγεται κατά την απειροστή μεταβολή βρίσκεται αν ολοκληρώσουμε την παραπάνω έκφραση σε ολόκληρη την επιφάνεια σ του δοχείου. Εφ' όσον η πίεση p είναι σταθερή, έχουμε:

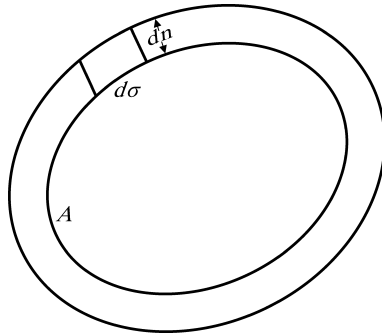
$$dW = p \int d\sigma dn.$$

Το τελευταίο επιφανειακό ολοκλήρωμα, (βλ. Σχήμα 2), δίνει τη μεταβολή, dV , του όγκου του δοχείου, δηλαδή

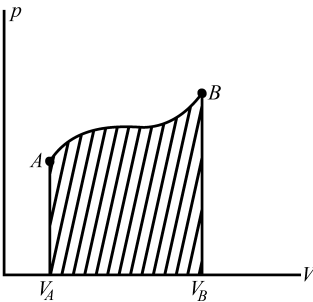
$$dV = \int d\sigma dn.$$

Από τις δύο τελευταίες σχέσεις προκύπτει αμέσως η εξίσωση (3).

Στην περίπτωση όπου οι καταστάσεις του συστήματος μπορούν να παρασταθούν σε διάγραμμα (V, p) , το εκτελούμενο σε μία μετάβαση έργο αποκτά μία απλή γεωμετρική σημασία. Έστω ότι τα σημεία A και B (Σχήμα 3) αντιστοιχούν στην αρχική και τελική κατάσταση του συστήματος. Η μεταβολή παριστάνεται από τη συνεχή καμπύλη που συνδέει τα σημεία A και B . Η μορφή της καμπύλης εξαρτάται από το είδος της μεταβολής. Το έργο που εκτέλεσε το σύστημα κατά τη μεταβολή αυτή δίνεται από το ολοκλήρωμα



Σχ. 2



Σχ. 3

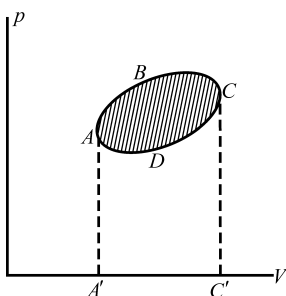
$$W = \int_{V_A}^{V_B} p dV, \quad (5)$$

όπου V_A και V_B είναι οι όγκοι του συστήματος στις καταστάσεις A και B αντίστοιχα. Το ολοκλήρωμα αυτό, και ως εκ τούτου και το εκτελούμενο έργο, παριστάνεται γεωμετρικά από το εμβαδόν της γραμμοσκιασμένης επιφάνειας του Σχήματος 3.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι διεργασίες εκείνες στις οποίες η αρχική και η τελική κατάσταση ταυτίζονται. Πρόκειται για τις αποκαλούμενες *κυκλικές διεργασίες* ή *κύκλους*. Ένας κύκλος δεν είναι παρά μία διεργασία που επαναφέρει το σύστημα στην αρχική του κατάσταση. Σε διάγραμμα (V, p) ένας κύκλος θα παριστάνεται από μία κλειστή καμπύλη, όπως η καμπύλη $ABCD$ (Σχήμα 4).

Το έργο W , που εκτελεί ένα σύστημα σε μία κυκλική διεργασία, δίνεται γεωμετρικά από το εμβαδόν της επιφάνειας που πε-

ρικλείεται από την καμπύλη της διεργασίας. Έστω A και C τα σημεία του κύκλου μας με ελάχιστη και μέγιστη, αντίστοιχα, τετμημένη, και A' , C' οι προβολές τους στον άξονα V . Το εκτελούμενο έργο κατά τη διαδρομή ABC είναι θετικό και δίνεται από το εμβαδόν της επιφάνειας που περικλείει η καμπύλη $ABCC'A'A$, ενώ το έργο για το υπόλοιπο τμήμα της διεργασίας, CDA , είναι αρνητικό και ίσο κατ' αριθμητική τιμή με το εμβαδόν της επιφάνειας με σύνορο την καμπύλη $CC'A'ADC$. Το ολικό έργο κατά την κυκλική αυτή διεργασία είναι θετικό και ισούται με το εμβαδόν της διαφοράς των δύο επιφανειών, δηλαδή με το εμβαδόν της φραγμένης από τον κύκλο περιοχής του Σχήματος 4.



Σχ. 4

Θα πρέπει να τονιστεί ότι το ολικό έργο είναι θετικό διότι ο κύκλος πραγματοποιήθηκε με ωρολογιακή φορά. Αν αντιστραφεί η φορά διαγραφής του κύκλου και γίνει αντίθετη της φοράς των δεικτών του ρολογιού, το έργο θα είναι αρνητικό, ενώ η απόλυτη τιμή του θα δίνεται πάλι από το εμβαδόν της περικλειόμενης από τον κύκλο περιοχής.

Μια μεταβολή κατά την οποία το σύστημα δεν εκτελεί εξωτερικό έργο ονομάζεται *ισόχωρη* μεταβολή. Αν υποθέσουμε ότι σε μια απειροστή μεταβολή το έργο δίνεται από την εξίσωση (3), δηλ. από την ποσότητα pdV , τότε στην περίπτωση που η μεταβολή αυτή είναι *ισόχωρη* προκύπτει ότι $dV = 0$, ή ολοκληρώνοντας, $V = \text{σταθερό}$. Με άλλα λόγια, η *ισόχωρη* μεταβολή, εδώ, γίνεται υπό σταθερό όγκο. Το γεγονός αυτό δικαιολογεί τον όρο *ισόχωρη*. Ωστόσο, η έννοια της *ισόχωρης* μεταβολής είναι πολύ γενικότερη, μια και το κριτήριο γι' αυτήν είναι η σχέση $dW = 0$, ανεξάρτητα από το αν το απειροστό έργο dW μπορεί να εκφραστεί μέσω της εξίσωσης (3).

Οι μεταβολές στις οποίες διατηρούνται η πίεση ή η θερμοκρασία του συστήματος ονομάζονται *ισοβαρείς* και *ισόθερμες*, αντίστοιχα.

2. **ΙΔΑΝΙΚΑ Η ΤΕΛΕΙΑ ΑΕΡΙΑ.** Η καταστατική εξίσωση ενός συστήματος το οποίο αποτελείται από μία ορισμένη ποσότητα ενός αερίου που καταλαμβάνει όγκο V σε θερμοκρασία t και υπό πίεση p , εκφράζεται προσεγγιστικά με έναν πολύ απλό αναλυτικό νόμο. Βρίσκουμε την απλούστερη μορφή της καταστατικής εξίσωσης ενός αερίου μετατρέποντας την εμπειρική κλίμακα θερμοκρασιών, t , που έχουμε χρησιμοποιήσει μέχρι τώρα, σε μία νέα κλίμακα θερμοκρασιών T .

Ορίζουμε προσωρινά την T ως τη θερμομετρική ένδειξη ενός θερμομέτρου αερίου, στο οποίο το θερμομετρικό αέριο διατηρείται σε πολύ χαμηλή σταθερή πίεση. Σύμφωνα με τον ορισμό αυτόν η T είναι ανάλογη του όγκου που καταλαμβάνει το αέριο. Σημειώτεον ότι, υπό τις συνθήκες αυτές, οι ενδείξεις θερμομέτρων με διαφορετικά αέρια είναι σε μεγάλο βαθμό ανεξάρτητες από τη φύση των θερμομετρικών αερίων, με την προϋπόθεση ότι το αέριο βρίσκεται αρκετά μακριά από την κατάσταση συμπύκνωσής του. Θα διαπιστώσουμε ωστόσο αργότερα (παράγραφος 9) ότι είναι δυνατό να ορίσουμε την ίδια κλίμακα θερμοκρασιών T ξεκινώντας από γενικές αρχές της Θερμοδυναμικής, ανεξάρτητα από τις ειδικές ιδιότητες των αερίων.

Η θερμοκρασία T ονομάζεται *απόλυτη θερμοκρασία*. Η εκλογή της μονάδας της T γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε η διαφορά της θερμοκρασίας του σημείου πήξεως, από τη θερμοκρασία του σημείου βρασμού του νερού, υπό πίεση μίας ατμόσφαιρας, να είναι ίση με 100. Το σημείο πήξεως του νερού θα αντιστοιχεί τότε, όπως είναι γνωστό, στην απόλυτη θερμοκρασία 273,1.

Έχοντας ορίσει έτσι την απόλυτη θερμοκρασία, η καταστατική εξίσωση ενός συστήματος που αποτελείται από m γραμμάρια ενός αερίου μοριακού βάρους M δίνεται, κατά προσέγγιση, από τη σχέση

$$pV = \frac{m}{M} RT. \quad (6)$$

Το R είναι μία παγκόσμια σταθερά (με άλλα λόγια, έχει για όλα τα αέρια την ίδια τιμή: $R = 8,314 \times 10^7$ erg/K, ή (βλέπε παράγραφο 3) $R = 1,986$ cal/K). Η εξίσωση (6) ονομάζεται *καταστατική εξίσωση ενός ιδανικού ή τέλειου αερίου*· εμπεριέχει τους νόμους των Boyle, Gay-Lussac και Avogadro.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι κανένα πραγματικό αέριο δεν υπακούει επακριβώς στην εξίσωση (6). Ο όρος ιδανικό ή τέλειο αέριο αποδίδεται σε εκείνη την ιδανική ουσία η οποία υπακούει απολύτως στην εξίσωση (6).

Για ένα γραμμομόριο (ή mole) ενός αερίου (δηλαδή για ποσότητα του αερίου τόσων γραμμαρίων όσο είναι το μοριακό του βάρος), έχουμε $m = M$, οπότε η (6) γίνεται

$$pV = RT. \quad (7)$$

Από την (6) ή την (7) μπορούμε να εκφράσουμε την πυκνότητα ρ του αερίου ως συνάρτηση της πίεσης και της θερμοκρασίας:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{Mp}{RT}. \quad (8)$$

Για ισόθερμη μεταβολή ενός ιδανικού αερίου (μεταβολή υπό σταθερή θερμοκρασία), έχουμε:

$$pV = \text{σταθερό},$$

και συνεπώς οι ισόθερμες μεταβολές ενός ιδανικού αερίου θα παριστάνονται, στο διάγραμμα (V, p) , από ισοσκελείς υπερβολές με ασύμπτωτες τους άξονες V και p .

Το εκτελούμενο από ένα ιδανικό αέριο έργο κατά τη διάρκεια μιας ισόθερμης εκτόνωσης από έναν αρχικό όγκο V_1 σε έναν τελικό όγκο V_2 , υπολογίζεται εύκολα από τις σχέσεις (5) και (6):

$$\begin{aligned} W &= \int_{V_1}^{V_2} p dV = \frac{m}{M} RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \\ &= \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= \frac{m}{M} RT \ln \frac{p_1}{p_2}, \end{aligned} \quad (9)$$

όπου p_1 και p_2 είναι η αρχική και τελική πίεση αντίστοιχα. Για ένα γραμμομόριο αερίου, έχουμε:

$$W = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (10)$$

Οι νόμοι που διέπουν ένα μείγμα μερικών αερίων είναι παρόμοιοι με εκείνους στους οποίους υπακούει ένα χημικά ομογενές αέριο. Θα ονομάζουμε *μερική πίεση* ενός από τα συστατικά αέρια του μείγματος την πίεση που θα ασκούσε το αέριο αυτό εάν καταλάμβανε μόνο του τον όγκο του μείγματος σε θερμοκρασία ίση με τη θερμοκρασία του μείγματος. Μπορούμε τώρα να διατυπώσουμε τον νόμο του Dalton για μείγματα αερίων ως εξής:

Η πίεση ενός μείγματος αερίων είναι ίση με το άθροισμα των μερικών πιέσεων των συστατικών του μείγματος.

Ο νόμος ισχύει μόνο κατά προσέγγιση για τα πραγματικά αέρια, ενώ τον θεωρούμε ακριβή για τα ιδανικά αέρια.

ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

1. Υπολογίστε το παραγόμενο έργο κατά την εκτόνωση ενός σώματος από αρχικό όγκο 3,12 λίτρα σε τελικό όγκο 4,01 λίτρα, υπό πίεση 2,34 ατμόσφαιρες.
2. Υπολογίστε την πίεση 30 γραμμαρίων υδρογόνου θερμοκρασίας 18°C σε δοχείο όγκου 1 κυβικού μέτρου.
3. Υπολογίστε την πυκνότητα και τον ειδικό όγκο του αζώτου σε θερμοκρασία 0°C.
4. Υπολογίστε το παραγόμενο έργο κατά την ισόθερμη εκτόνωση, στους 20°C, 10 γραμμαρίων οξυγόνου, από 1 σε 0,3 ατμόσφαιρες πίεση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙ

Ο Πρώτος Νόμος της Θερμοδυναμικής

3. Η ΔΙΑΤΥΠΩΣΗ ΤΟΥ ΠΡΩΤΟΥ ΝΟΜΟΥ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ. Ο Πρώτος Νόμος της Θερμοδυναμικής ουσιαστικά εκφράζει την αρχή της διατήρησης της ενέργειας για θερμοδυναμικά συστήματα. Θα μπορούσε λοιπόν να διατυπωθεί ως εξής: η μεταβολή της ενέργειας ενός συστήματος κατά τη διάρκεια μίας θερμοδυναμικής διεργασίας ισούται με το ποσό της ενέργειας το οποίο παίρνει το σύστημα από το περιβάλλον. Η παραπάνω διατύπωση αποκτά ακριβές νόημα αν ορίσουμε τις φράσεις «ενέργεια του συστήματος» και «ενέργεια που παίρνει το σύστημα από το περιβάλλον κατά τη διάρκεια μίας διεργασίας».*

Στα καθαρά μηχανικά συντηρητικά συστήματα, η ολική ενέργεια ενός συστήματος ισούται με το άθροισμα της δυναμικής και της κινητικής του ενέργειας, και είναι ως εκ τούτου συνάρτηση της δυναμικής κατάστασης του συστήματος· η γνώση της δυναμικής κατάστασης στην περίπτωση αυτή ισοδυναμεί με τον προσδιορισμό των θέσεων και των ταχυτήτων όλων των υλικών σημείων που αποτελούν το σύστημα. Αν στο σύστημα δεν ασκούνται εξωτερικές δυνάμεις, η ενέργεια παραμένει σταθερή. Έτσι, εάν A και B είναι δύο διαδοχικές καταστάσεις ενός απομονωμένου συστήματος, με ενέργειες U_A και U_B αντίστοιχα, ισχύει ότι:

$$U_A = U_B.$$

Εάν στο σύστημα ασκούνται εξωτερικές δυνάμεις, τότε η U_A δεν ισούται με την U_B . Έστω $-W$ το έργο που εκτελείται από τις εξωτερικές δυνάμεις σε μία μεταβολή από την αρχική κατάσταση A στην τελική κατάσταση B · (αντίστοιχα, το έργο που εκτελεί το σύστημα είναι $+W$). Η αρχή της διατήρησης της ενέργειας παίρνει τη μορφή

* Σ.τ.μ.: Υπενθυμίζουμε ότι ο όρος «θερμοδυναμική διεργασία» χρησιμοποιείται ισοδύναμα με τον όρο «θερμοδυναμική μεταβολή».

$$U_B - U_A = -W. \quad (11)$$

Από την τελευταία εξίσωση προκύπτει αμέσως ότι το έργο W που εκτελείται κατά τη διάρκεια της μεταβολής εξαρτάται μόνον από τις ακραίες καταστάσεις A και B , και όχι από τον ιδιαίτερο τρόπο με τον οποίο γίνεται η μετάβαση από την A στην B .

Ας υποθέσουμε τώρα ότι δεν γνωρίζουμε τους νόμους αλληλεπίδρασης μεταξύ των υλικών σημείων του δυναμικού μας συστήματος. Σε αυτή την περίπτωση δεν μπορούμε να υπολογίσουμε την ενέργεια του συστήματος για μία δεδομένη δυναμική του κατάσταση. Ωστόσο, χρησιμοποιώντας την εξίσωση (11), είναι δυνατόν να καταλήξουμε σε έναν εμπειρικό ορισμό της ενέργειας του συστήματος με τον ακόλουθο τρόπο.

Επιλέγουμε αυθαίρετα μία κατάσταση O του συστήματος και θέτουμε, εξ ορισμού, την ενέργειά της, U_0 , ίση με το μηδέν:

$$U_0 = 0. \quad (12)$$

Στο εξής θα αποκαλούμε την O κατάσταση αναφοράς του συστήματος. Έστω τώρα A μία τυχαία κατάσταση του συστήματος: εφαρμόζοντας κατάλληλες εξωτερικές δυνάμεις μπορούμε να αναγκάσουμε το σύστημα να μεταβεί από την κατάσταση αναφοράς (η οποία υποθέτουμε ότι είναι η αρχική του κατάσταση) στην κατάσταση A . Έστω W_A το έργο που εκτελεί το σύστημα κατά τη διάρκεια της διεργασίας αυτής (το έργο των εξωτερικών δυνάμεων στο σύστημα, όπως και προηγουμένως, είναι $-W_A$). Εφαρμόζοντας την (11) για τη διεργασία, και με βάση τη (12), βρίσκουμε

$$U_A = -W_A. \quad (13)$$

Η εξίσωση (13) είναι ο ζητούμενος εμπειρικός ορισμός της ενέργειας U_A του συστήματός μας στην κατάσταση A .

Για να έχει ο ορισμός (13) νόημα, θα πρέπει το έργο W_A να εξαρτάται αποκλειστικά και μόνο από τις ακραίες καταστάσεις O και A , και όχι από τον συγκεκριμένο τρόπο με τον οποίο γίνεται η μετάβαση από την O στην A . Όπως έχουμε ήδη σημειώσει, η απαίτηση αυτή προκύπτει από την (11). Εάν βρεθεί πειραματικά ότι αυτή η ιδιότητα του έργου παραβιάζεται, αυτό θα σημαίνει ή ότι δεν διατηρείται η ενέργεια του συστήματός μας, ή ότι εκτός

από το μηχανικό έργο υπάρχουν και άλλοι μηχανισμοί μεταφοράς ενέργειας στο σύστημα οι οποίοι πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν.

Ας υποθέσουμε προς το παρόν ότι το έργο που εκτελείται από το μηχανικό μας σύστημα, κατά τη διάρκεια οιασδήποτε διεργασίας, εξαρτάται μόνον από την αρχική και τελική κατάσταση του συστήματος. Η υπόθεση αυτή μας επιτρέπει να χρησιμοποιούμε τη (13) για τον ορισμό της ενέργειας.

Η εξίσωση (11) προκύπτει αμέσως από τη (13) ως εξής: Μία μεταβολή μεταξύ δύο καταστάσεων A και B είναι πάντοτε δυνατόν να πραγματοποιηθεί σε δύο διαδοχικά στάδια: πρώτα με μετάβαση από την A στην κατάσταση αναφοράς O , και ακολούθως από την O στη B . Το εκτελούμενο από το σύστημα έργο κατά τις δύο αυτές διαδοχικές μεταβολές είναι $-W_A$ και W_B αντίστοιχα, ενώ το ολικό έργο που αντιστοιχεί στη μεταβολή από την A στη B (και το οποίο είναι ανεξάρτητο του ιδιαίτερου τρόπου με τον οποίο πραγματοποιείται η μεταβολή αυτή) θα είναι:

$$W = -W_A + W_B.$$

Συνδυάζοντας την τελευταία εξίσωση με τη (13) και την ανάλογή της,

$$U_B = -W_B,$$

καταλήγουμε στην (11), δηλαδή:

$$U_B - U_A = -W.$$

Θα πρέπει να τονιστεί ότι ο ορισμός της ενέργειας με βάση τη σχέση (13) δεν είναι μονοσήμαντος, δεδομένου ότι εξαρτάται από την επιλογή της εκάστοτε κατάστασης αναφοράς O . Εάν στη θέση της O είχαμε επιλέξει μία άλλη κατάσταση αναφοράς, O' , θα προέκυπτε διαφορετική τιμή, U'_A , για την ενέργεια της κατάστασης A . Εύκολα όμως αποδεικνύεται ότι οι ενέργειες U'_A και U_A διαφέρουν μόνο κατά μία προσθετική σταθερά. Πράγματι, η μεταβολή από την O' στην A μπορεί να εκφρασθεί ως άθροισμα δύο μεταβολών: μίας από την O' στην O , και στη συνέχεια μίας άλλης από την O στην A . Το έργο που εκτελείται από το σύστημα κατά τη μετάβασή του από την O' στην A θα είναι τότε,

$$W'_A = W_{O'O} + W_A,$$

όπου $W_{O'O}$ είναι το έργο από την O' στην O . Έτσι, εφ' όσον

$$U_A = -W_A, \quad U'_A = -W'_A,$$

προκύπτει ότι

$$U_A - U'_A = W_{O'O},$$

πράγμα που δηλώνει ακριβώς ότι οι τιμές της ενέργειας με βάση τους δύο ορισμούς (με διαφορετικές καταστάσεις αναφοράς) διαφέρουν μόνο κατά τη σταθερή ποσότητα $W_{O'O}$.

Η απροσδιόριστη προσθετική σταθερά στον ορισμό της ενέργειας είναι ως γνωστόν ένα σύμφυτο χαρακτηριστικό της έννοιας της ενέργειας. Ωστόσο, εφ' όσον στην πράξη ενδιαφέρον έχουν μόνον οι διαφορές ενέργειας, η προσθετική σταθερά δεν εμφανίζεται στα τελικά αποτελέσματα των υπολογισμών.

Η μοναδική παραδοχή που προϋποθέτει η παραπάνω διατύπωση του εμπειρικού ορισμού της ενέργειας, είναι ότι το ολικό έργο που εκτελείται από το σύστημα σε μία διεργασία εξαρτάται μόνο από την αρχική και την τελική κατάσταση του συστήματος. Όπως έχει ήδη σημειωθεί, εάν η παραδοχή αυτή δεν συμφωνεί με το πείραμα, και εφ' όσον δεν θέλουμε να απορρίψουμε την αρχή της διατήρησης της ενέργειας, θα πρέπει να αναζητήσουμε, πέραν του μηχανικού έργου, και άλλους μηχανισμούς ανταλλαγής ενέργειας μεταξύ του συστήματος και του περιβάλλοντος.

Για παράδειγμα, ας πάρουμε ως σύστημα μία ποσότητα νερού και ας θεωρήσουμε δύο καταστάσεις του A και B υπό ατμοσφαιρική πίεση: έστω t_A και t_B οι θερμοκρασίες του συστήματος στις δύο αυτές καταστάσεις, αντίστοιχα, με $t_A < t_B$. Μπορούμε να οδηγήσουμε το σύστημά μας από την A στην B με δύο διαφορετικούς τρόπους.

Τρόπος πρώτος: Θερμαίνουμε το νερό με μια φλόγα και αυξάνουμε τη θερμοκρασία του από την αρχική τιμή t_A στην τελική t_B . Το εκτελούμενο από το σύστημα έργο κατά τη θέρμανση είναι πρακτικά μηδέν. Θα ήταν ακριβώς μηδέν εάν η μεταβολή της θερμοκρασίας δεν συνοδευόταν από μεταβολή του όγκου του νερού. Στην πραγματικότητα, κατά τη διάρκεια της διεργασίας ο

όγκος του νερού μεταβάλλεται ελαφρά, έτσι ώστε να εκτελείται μία μικρή ποσότητα έργου (βλ. εξίσωση (3)). Την ποσότητα αυτή τη θεωρούμε αμελητέα και την αγνοούμε στους υπολογισμούς μας.

Δεύτερος τρόπος: Ανεβάζουμε τη θερμοκρασία του νερού από t_A σε t_B θερμαίνοντάς το με τη μέθοδο της τριβής. Αυτό το πετυχαίνουμε αναδεύοντας έντονα το νερό, με ένα σύνολο πτερυγίων βυθισμένων σε αυτό και προσαρτημένων κατάλληλα σε έναν κεντρικό άξονα, ώστε να μπορούν να περιστραφούν. Παρατηρούμε ότι η θερμοκρασία του νερού αυξάνεται συνεχώς κατά τη διάρκεια της περιστροφής των πτερυγίων. Εξ αιτίας της αντίστασης του νερού στην κίνηση των πτερυγίων, για τη διατήρηση της περιστροφής τους θα πρέπει να προσφέρουμε μηχανικό έργο έως ότου η θερμοκρασία του νερού φτάσει στην τιμή t_B . Το έργο που εκτελούν τα πτερύγια στο νερό είναι θετικό και ίσου μεγέθους με το αρνητικό έργο που εκτελεί το νερό μέσω της αντίστασης που ασκεί στην κίνηση των πτερυγίων.

Παρατηρούμε λοιπόν ότι το έργο που εκτελεί το σύστημα κατά τη μετάβασή του από την κατάσταση A στην κατάσταση B , εξαρτάται από το εάν η μετάβαση αυτή πραγματοποιείται με τον πρώτο ή τον δεύτερο τρόπο.

Εάν υποθέσουμε ότι το σύστημά μας υπακούει στην αρχή διατήρησης της ενέργειας, θα πρέπει να δεχθούμε ότι η ενέργεια που μεταφέρεται στο νερό με τη μορφή μηχανικού έργου από τα περιστρεφόμενα πτερύγια κατά τον δεύτερο τρόπο, μεταφέρεται και κατά τον πρώτο τρόπο αλλά σε μια μορφή μη μηχανική: αυτή ακριβώς η μορφή μεταφερόμενης ενέργειας ονομάζεται *θερμότητα*. Φτάνουμε λοιπόν στη διαπίστωση ότι η θερμότητα και το μηχανικό έργο είναι ισοδύναμα: πρόκειται για δύο διαφορετικές μορφές της ίδιας οντότητας, δηλαδή της ενέργειας. Στο εξής θα χρησιμοποιούμε τον όρο *έργο* τόσο για το μηχανικό έργο, όσο και για το ηλεκτρικό και το μαγνητικό έργο. Τα δύο τελευταία είδη έργου δεν συναντώνται τόσο συχνά στη Θερμодυναμική.

Θα προσπαθήσουμε τώρα να εκφράσουμε αυστηρότερα το γεγονός της ισοδυναμίας του έργου με τη θερμότητα.

Τοποθετούμε το σύστημά μας σε ένα δοχείο με θερμομονω-

τικά τοιχώματα ώστε να μην επιτρέπεται η ανταλλαγή θερμότητας με το περιβάλλον.¹ Επιτρέπουμε όμως την ανταλλαγή έργου μεταξύ συστήματος και περιβάλλοντος (διαλέγοντας για παράδειγμα το θερμομονωτικό δοχείο να έχει τη μορφή κυλίνδρου, το ένα άκρο του οποίου κλείνεται με κινητό έμβολο). Με τον τρόπο αυτόν η ανταλλαγή ενέργειας μεταξύ του εσωτερικού και του εξωτερικού τού δοχείου γίνεται μόνο μέσω του έργου· εφ' όσον ισχύει η αρχή της διατήρησης της ενέργειας, θα πρέπει το ποσό του έργου που εκτελείται από το σύστημα κατά τη διάρκεια μίας μεταβολής να εξαρτάται αποκλειστικά από την αρχική και την τελική κατάσταση μεταξύ των οποίων συμβαίνει η μεταβολή.²

Μπορούμε τώρα να χρησιμοποιήσουμε τον εμπειρικό ορισμό (13) της ενέργειας, και να ορίσουμε την ενέργεια U ως μία συνάρτηση που εξαρτάται μόνο από την κατάσταση του συστήματος.³ Συμβολίζοντας με $\Delta U = U_B - U_A$ το ποσό της μεταβολής της ενέργειας του συστήματός μας κατά τη μετάβαση από την κατάσταση A στην κατάσταση B , η εξίσωση (11), η οποία είναι

1. Εδώ θα πρέπει να τονιστεί ότι δεν υπάρχουν τέλεια θερμομονωτικά υλικά. Ωστόσο, είναι δυνατόν να επιτευχθεί θερμική μόνωση κατά προσέγγιση, με τις γνωστές τεχνικές της Θερμιδομετρίας.

2. Σε πιο αυστηρή, αν και μάλλον αφηρημένη, γλώσσα, το περιεχόμενο των τελευταίων προτάσεων διατυπώνεται ως εξής: Το πείραμα δείχνει ότι υπάρχουν υλικά τα οποία ονομάζονται *θερμικοί μονωτές* και έχουν τις ακόλουθες ιδιότητες: εάν ένα σύστημα περιβάλλεται απολύτως στεγανά από έναν θερμικό μονωτή, έτσι ώστε να επιτρέπεται η ανταλλαγή έργου μεταξύ του εσωτερικού (δηλ. του συστήματος) και του περιβάλλοντος, τότε το ποσό του έργου που εκτελείται από το σύστημα σε μία μεταβολή εξαρτάται μόνο από την αρχική και την τελική κατάσταση του συστήματος μεταξύ των οποίων λαμβάνει χώρα η μεταβολή.

3. Ας σημειωθεί ότι για να είναι εφαρμόσιμος ο ορισμός (13) για την ενέργεια μιας κατάστασης A του συστήματός μας, θα πρέπει να είναι εφικτή η μετάβαση του συστήματος από την κατάσταση αναφοράς O στην κατάσταση A υπό συνθήκες θερμικής μόνωσης. Θα αποδείξουμε αργότερα (βλέπε παράγραφο 13) ότι μία τέτοια μεταβολή δεν είναι πάντοτε πραγματοποιήσιμη χωρίς την ανταλλαγή θερμότητας. Σε τέτοιες όμως περιπτώσεις είναι πάντα δυνατή η αντίστροφη μεταβολή $A \rightarrow O$, κατά την οποία το εκτελούμενο έργο από το σύστημα είναι $-W_A$: συνεπώς, η (13) είναι εφαρμόσιμη και στις περιπτώσεις αυτές.

εφαρμόσιμη στο θερμικά μονωμένο σύστημά μας, γράφεται στη μορφή:

$$\Delta U + W = 0. \quad (14)$$

Αν το σύστημά μας δεν είναι θερμικά μονωμένο, το αριστερό μέλος της (14) εν γένει δεν θα ισούται με το μηδέν, μια και στην περίπτωση αυτή επιτρέπεται η ανταλλαγή ενέργειας και με τη μορφή θερμότητας. Θα πρέπει λοιπόν να αντικαταστήσουμε τη (14) με τη γενικότερη εξίσωση:

$$\Delta U + W = Q, \quad (15)$$

όπου το Q είναι ίσο με το μηδέν για μεταβολές σε θερμικά μονωμένα συστήματα, ενώ σε όλες τις άλλες περιπτώσεις έχει εν γένει τιμή διάφορη του μηδενός.

Η ποσότητα Q έχει το ακόλουθο φυσικό περιεχόμενο: εκφράζει το ποσό της ενέργειας που μεταφέρεται στο σύστημα με μορφές διαφορετικές από το έργο. Αυτό προκύπτει αμέσως, δεδομένου ότι η μεταβολή ΔU της ενέργειας του συστήματος πρέπει να είναι ίση με το συνολικό ποσό ενέργειας που μεταφέρεται σε αυτό. Λύνοντας την (15) ως προς ΔU ,

$$\Delta U = -W + Q,$$

όπου $-W$ είναι η ενέργεια που παίρνει το σύστημα υπό μορφή έργου. Κατά συνέπεια, η ποσότητα Q αντιπροσωπεύει την προσλαμβανόμενη ενέργεια σε όλες τις άλλες μορφές.

Θα ονομάσουμε τώρα το Q εξ ορισμού, ως το ποσό της θερμότητας που προσλαμβάνει το σύστημα κατά τη διάρκεια της θερμοδυναμικής διεργασίας.

Για μια κυκλική διεργασία, η εξίσωση (15) παίρνει μία πολύ απλή μορφή. Εφ' όσον η αρχική και η τελική κατάσταση του κύκλου είναι οι ίδιες, η μεταβολή της ενέργειας είναι μηδέν: $\Delta U = 0$. Κατά συνέπεια, η (15) γίνεται:

$$W = Q. \quad (16)$$

Με άλλα λόγια, το έργο που εκτελεί ένα σύστημα σε μία κυκλική διεργασία ισούται με τη θερμότητα που απορροφά το σύστημα.

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να καθορίσουμε τη σχέση μεταξύ

του παραπάνω αφηρημένου ορισμού της θερμότητας και του στοιχειώδους θερμιδομετρικού ορισμού της. Η θερμιδομετρική μονάδα της θερμότητας, η *θερμίδα* (calorie), ορίζεται ως το ποσό θερμότητας που απαιτείται για την ανύψωση της θερμοκρασίας ενός γραμμαρίου νερού από τους 14°C στους 15°C υπό ατμοσφαιρική πίεση. Έστω Δu_c η μεταβολή της ενέργειας ενός γραμμαρίου νερού, και w_c το παραγόμενο έργο που προκύπτει από τη διαστολή του καθώς η θερμοκρασία του αυξάνεται από τους 14°C στους 15°C, υπό ατμοσφαιρική πίεση. Για m γραμμάρια νερού η μεταβολή της ενέργειας και το παραγόμενο έργο θα είναι:

$$\Delta U_c = m\Delta u_c, \quad W_c = mw_c. \quad (17)$$

Θεωρούμε τώρα ένα σύστημα S το οποίο υφίσταται μία μεταβολή. Για να μετρήσουμε τη θερμότητα που ανταλλάσσεται μεταξύ του συστήματος και των σωμάτων που το περιβάλλουν, τοποθετούμε το σύστημα σε (θερμική) επαφή με ένα θερμιδομέτρο που περιέχει m γραμμάρια νερού, αρχικής θερμοκρασίας 14°C. Την τιμή τού m τη διαλέγουμε έτσι ώστε μετά το τέλος της μεταβολής, η θερμοκρασία του νερού να είναι 15°C.

Εφ' όσον ένα ιδανικό θερμιδομέτρο έχει τέλεια θερμική μόνωση, το σύνθετο σύστημα που αποτελείται από το σύστημα S και το νερό του θερμιδομέτρου θα είναι θερμικά μονωμένο κατά τη διάρκεια της μεταβολής, και κατά συνέπεια μπορούμε να εφαρμόσουμε την εξίσωση (14). Η συνολική μεταβολή της ενέργειας δίνεται από το άθροισμα:

$$\Delta U = \Delta U_S + \Delta U_c,$$

όπου ΔU_S είναι η μεταβολή της ενέργειας του συστήματος S , και ΔU_c η μεταβολή της ενέργειας του νερού του θερμιδομέτρου. Ομοίως, για το ολικά παραγόμενο έργο, έχουμε:

$$W = W_S + W_c.$$

Αντικαθιστώντας στην εξίσωση (14), βρίσκουμε,

$$\Delta U_S + \Delta U_c + W_S + W_c = 0,$$

και με βάση την (17) καταλήγουμε στη σχέση

$$\begin{aligned}\Delta U_S + W_S &= -(\Delta U_c + W_c) \\ &= -m(\Delta u_c + w_c).\end{aligned}$$

Σύμφωνα με τον ορισμό (15), $\Delta U_S + W_S$ είναι το ποσό της θερμότητας που πήρε το σύστημα S , και συνεπώς:

$$Q_S = -m(\Delta u_c + w_c). \quad (18)$$

Από την τελευταία σχέση βλέπουμε ότι το ποσό της θερμότητας είναι ανάλογο της ποσότητας m .

Από τη σκοπιά της θερμιδομετρίας, το γεγονός ότι m γραμμάρια του θερμιδομετρικού νερού έχουν θερμανθεί από τους 14°C στους 15°C , σημαίνει ότι ποσό θερμότητας ίσο με m θερμίδες έχει μεταφερθεί από το σύστημα S στο θερμιδόμετρο· με άλλα λόγια, το σύστημα S έχει πάρει $-m$ θερμίδες, δηλ. η θερμότητα Q_S εκπεφρασμένη σε θερμίδες είναι ίση με $-m$. Παρατηρούμε ακόμη ότι το ποσό της θερμότητας, όπως ορίζεται από την εξίσωση (15), είναι ανάλογο (βλέπε εξίσωση (18)) της ποσότητας του νερού εκπεφρασμένης σε θερμίδες· η σταθερά αναλογίας είναι $(\Delta u_c + w_c)$.

Σύμφωνα με τη (15), η θερμότητα μετράται σε μονάδες ενέργειας (ergs). Ο λόγος θερμίδας και εργίου είναι σταθερός και, όπως πολλοί ερευνητές έχουν βρει από μετρήσεις,

$$1 \text{ calorie (θερμίδα)} = 4,185 \times 10^7 \text{ ergs}. \quad (19)$$

Στο εξής, τη θερμότητα θα την εκφράζουμε σε μονάδες ενέργειας.

Η εξίσωση (15), η οποία είναι μία αυστηρή μαθηματική διατύπωση της ισοδυναμίας της θερμότητας με το έργο, εκφράζει τον *Πρώτο Νόμο της Θερμοδυναμικής*.

4. Η ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΠΡΩΤΟΥ ΝΟΜΟΥ ΣΕ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΤΩΝ ΟΠΟΙΩΝ ΟΙ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΠΑΡΙΣΤΑΝΟΝΤΑΙ ΣΤΟ ΕΠΙΠΕΔΟ (V, p) . Θα εφαρμόσουμε τώρα τον Πρώτο Νόμο της Θερμοδυναμικής σε ένα σύστημα, όπως είναι ένα ομογενές ρευστό, για τον προσδιορισμό της κατάστασης του οποίου αρκούν οποιεσδήποτε δύο από τις τρεις μεταβλητές V , p και T . Οποιαδήποτε συνάρτηση της κατάστασης του συστήματος, λόγου χάρι η ενέργειά του U ,

θα είναι συνάρτηση των δύο μεταβλητών οι οποίες έχουν επιλεγεί για την απεικόνιση της κατάστασης αυτής.

Για την αποφυγή παρανοήσεων ως προς το ποιες είναι οι ανεξάρτητες μεταβλητές κατά τις μερικές παραγωγίσεις, θα περιβάλλουμε το σύμβολο της μερικής παραγωγού με μία παρένθεση, και θα θέτουμε ως δείκτες στο κάτω και δεξιό μέρος της παρένθεσης τα σύμβολα των μεταβλητών που θα διατηρούνται σταθερές κατά την εκάστοτε μερική παραγωγή. Για παράδειγμα, το σύμβολο $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ δηλώνει την παράγωγο του U ως προς το T υπό σταθερό όγκο V , εφόσον οι T και V έχουν επιλεγεί ως ανεξάρτητες μεταβλητές. Σημειώστε ότι η παραπάνω έκφραση είναι εν γένει διαφορετική από την $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p$ διότι στην πρώτη περίπτωση διατηρείται σταθερός ο όγκος ενώ στη δεύτερη διατηρείται σταθερή η πίεση.

Θεωρούμε τώρα μία απειροστή μεταβολή του συστήματός μας, με άλλα λόγια μία διεργασία στην οποία οι ανεξάρτητες μεταβλητές μεταβάλλονται κατά απειροστές ποσότητες, και εφαρμόζουμε τον Πρώτο Νόμο της Θερμοδυναμικής σύμφωνα με την εξίσωση (15). Αντί των ΔU , W και Q , πρέπει τώρα να γράψουμε dU , dW και dQ , έτσι ώστε να δηλώνουμε το ότι οι ποσότητες αυτές είναι απειροστές. Έχουμε λοιπόν:

$$dU + dW = dQ. \quad (20)$$

Εφ' όσον για το σύστημά μας, το dW δίνεται από την (3), η (20) παίρνει τη μορφή:

$$dU + pdV = dQ. \quad (21)$$

Εάν εκλέξουμε ως ανεξάρτητες μεταβλητές τις T και V , τότε η U εκφράζεται συναρτήσει των μεταβλητών αυτών, και ως εκ τούτου:

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

οπότε η (21) γίνεται

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV = dQ. \quad (22)$$

Ομοίως, αν ανεξάρτητες μεταβλητές θεωρηθούν οι T και p , τότε η (21) παίρνει τη μορφή:

$$\left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right] dp = dQ. \quad (23)$$

Τέλος, με ανεξάρτητες μεταβλητές τις V και p , βρίσκουμε:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V dp + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p + p\right] dV = dQ. \quad (24)$$

Η *θερμοχωρητικότητα* ενός σώματος είναι, εξ ορισμού, το πηλίκο dQ/dT της απειροστής ποσότητας θερμότητας dQ που απαιτείται να απορροφήσει το σώμα για να αυξηθεί η θερμοκρασία του κατά την απειροστή ποσότητα dT . Εν γένει, η τιμή της θερμοχωρητικότητας ενός σώματος θα είναι διαφορετική ανάλογα με το αν η θέρμανση γίνεται υπό σταθερό όγκο ή υπό σταθερή πίεση. Έστω C_V και C_p οι θερμοχωρητικότητες υπό σταθερό όγκο και σταθερή πίεση, αντίστοιχα.

Μία απλή έκφραση για τη C_V προκύπτει εύκολα από την (22). Για μία απειροστή μεταβολή υπό σταθερό όγκο, $dV = 0$, οπότε

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V. \quad (25)$$

Ομοίως, χρησιμοποιώντας την (23), βρίσκουμε για τη C_p την ακόλουθη έκφραση:

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (26)$$

Ο δεύτερος όρος στο δεξιό μέλος της (26) αντιπροσωπεύει τη συνεισφορά στη θερμοχωρητικότητα, του έργου που παράγεται κατά τη διαστολή. Ο αντίστοιχος όρος απουσιάζει από την (25) δεδομένου ότι στην περίπτωση αυτή ο όγκος διατηρείται σταθερός και ως εκ τούτου δεν έχουμε διαστολή.