

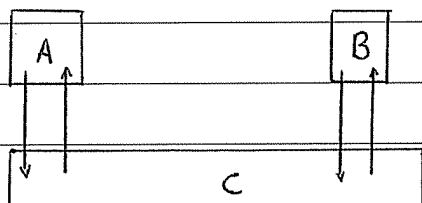
Ιδιότητα - Θερμού/Ψυχρού



• Η θερμοκρασία είναι σχέση διάταξης

μέγεθος - θερμοκρασία θ

• Είναι σχετική



Μηδενικός

νόμος

→

$$A \rightleftharpoons C$$

$$B \rightleftharpoons C$$

}

⇒ $A \rightleftharpoons B$ ισορροπία

⊙ Δηλ. αν το σύστημα A βρίσκεται σε ισορροπία με το σύστημα C και το σύστημα B βρίσκεται σε ισορροπία με το C, τότε το A βρίσκεται σε ισορροπία με το B

το κοινό χαρακτηριστικό των συστημάτων το ορίζω ως θερμοκρασία

Υπάρχει μέγεθος θερμοκρασία

- μονόμετρο
- ισοπία ικανή και αναγκαία συνθήκη

Σύστημα ισορροπία

⊙ θερμοκρασία είναι το μέτρο της τάσης που έχει το σύστημα όταν ανταλλάσει αυθόρμητα ενέργεια

θερμοκρασία ← θερμομετρικές ιδιότητες

"θερμόμετρο" - κλίμακα

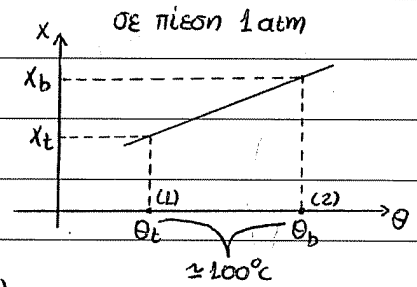
- | | | |
|-----------------------------------|---|------------------------------------|
| 1. ουσία (σύστημα) | } | Εμπειρική κλίμακα
"θερμοκρασία" |
| 2. ιδιότητα x | | |
| 3. σχέση $x-\theta$ $x=f(\theta)$ | | |

Την τυχαία και άτακτη κίνηση των μορίων της ύλης την ονομάζουμε θερμική κίνηση
 Η θερμοκρασία, ως ποσότητα, εκφράζει τη θερμική ενέργεια που αναλλάσσει το σώμα
 Η εσωτερική ενέργεια εκφράζει το σύνολο της ενέργειας των μορίων του σώματος
 (κινητική, δυναμική) ως προς το κέντρο μάζας

Η απόλυτη κλίμακα πρέπει να εξαρτάται μόνο από θεμελιώδεις νόμους

$$x = a\theta + b, \quad a = \frac{\Delta x}{\Delta \theta} \quad (\text{κλίση της ευθείας})$$

$$\eta \quad \frac{x - x_t}{x_b - x_t} = \frac{\theta - \theta_t}{\theta_b - \theta_t} \quad \eta \quad x = x_0 \left[1 + \frac{1}{x_0} \frac{x_c - x_0}{\theta_c - \theta_0} (\theta - \theta_0) \right]$$



(1): Τριπλό σημείο (σημείο που το νερό είναι πάχος, υγρό, αέριο)

Αυτό συμβαίνει στους $0,16^\circ\text{C} \pm 0^\circ\text{C}$

(2): Σημείο βρασμού στους 100°C

Διάφορες κλίμακες:

Celsius 0 100 °C (T_c)

Fahrenheit 32 212 °F (T_f)

$$\} \Rightarrow T_f = \frac{9}{5} T_c + 32$$

Reomerus 0 80 (έχει καταργηθεί)

- ορισμένα αέρια (κυρίως μονοατομικά)

- χαμηλή πυκνότητα

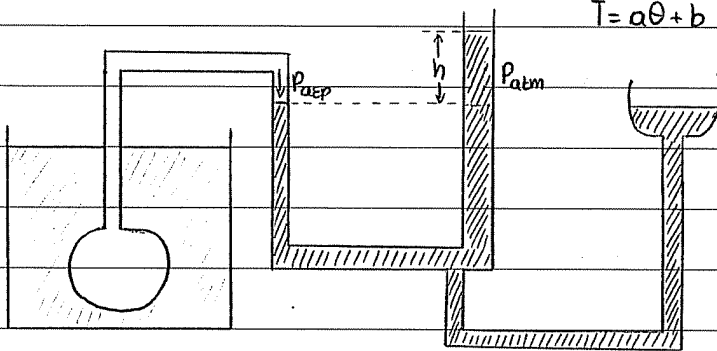
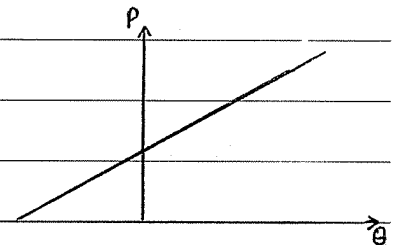
- σταθερή μάζα

η μεταβολή πίεσης ΔP είναι

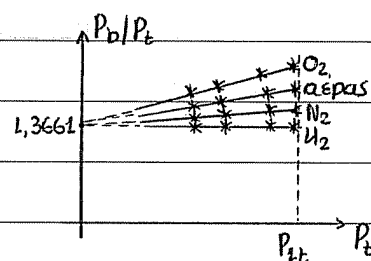
ανάλογη της μεταβολής θερμοκρασίας $\Delta \theta$

$$\} \Rightarrow \frac{\Delta P}{\Delta \theta} = \text{σταθ.} \Rightarrow \frac{P}{T} = \text{σταθ.}$$

$$T = a\theta + b$$



m	N_2		
m	P_t	P_b	P_b/P_t
m_1	P_{1t}	P_{1b}	P_{1b}/P_{1t}
m_2	P_{2t}	P_{2b}	P_{2b}/P_{2t}
m_3	P_{3t}	P_{3b}	P_{3b}/P_{3t}



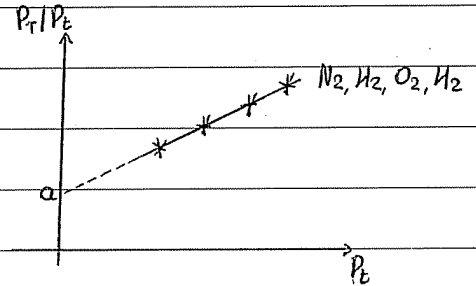
Δύο σώματα βρίσκονται σε θερμική ισορροπία αν και μόνο αν οι θερμοκρασίες τους είναι ίσες. Όταν ένα σύστημα έχει σταθερή θερμοκρασία και πίεση παντού, τότε η ισορροπία του είναι θερμοδυναμική.

$$\lim_{P_b \rightarrow 0} \frac{P_b}{P_b} = 1,3661 \quad \text{όμως} \quad \frac{P_b}{P_b} = \frac{T_b}{T_b} \Rightarrow T_b = 1,3661 \text{ για συμπεριφορά ιδανικού αερίου}$$

σε βαθμούς Κέλβιν Κ $1\text{K} \cong 1^\circ\text{C}$

$$\frac{T_b + 100}{T_b} = 1,3661 \Rightarrow T_b = 273,16 \text{ K}$$

m	P_b	P_T	P_T/P_b
m_1	P_{1b}	P_{1T}	P_{1T}/P_{1b}
m_2	P_{2b}	P_{2T}	P_{2T}/P_{2b}
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots



$$a = \lim_{P_b \rightarrow 0} \frac{P_T}{P_b} = \frac{T}{T_b} \Rightarrow T = a T_b \quad \frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

Ιδανικό αέριο

Η μέτρηση της θερμοκρασίας γίνεται με έμμεσο τρόπο

Χρησιμοποιούμε ιδιότητες των σωμάτων οι οποίες εξαρτώνται από τη θερμοκρασία και τις οποίες ονομάζουμε θερμομετρικές ιδιότητες

$$x = f(\theta) \quad \text{ή} \quad x = f(T)$$

$$d\theta \rightarrow dx$$

Για γραμμική σχέση ιδιότητας-θερμοκρασίας έχουμε:

$$x = x_0 + f'(\theta_0)(\theta - \theta_0) \Rightarrow x = x_0 \left[1 + \frac{1}{x_0} f'(\theta_0)(\theta - \theta_0) \right] \Rightarrow x = x_0 \left[1 + \frac{1}{x_0} \left(\frac{x - x_0}{\theta - \theta_0} \right) (\theta - \theta_0) \right]$$

$$\text{Άρα} \quad x = x_0 [1 + a(\theta - \theta_0)]$$

Ο συντελεστής $a = \frac{1}{x} \frac{dx}{d\theta}$ αποτελεί χαρακτηριστικό του συστήματος

και ονομάζεται θερμικός συντελεστής της ιδιότητας x

Εκφράζει την ανηγμένη μεταβολή μεγέθους της θερμομετρικής ιδιότητας ανά μονάδα θερμοκρασίας

↓
αναγωγή στη μονάδα

$$a \text{ [K}^{-1}\text{] ή [}^\circ\text{C}^{-1}\text{]}$$

Έστω ότι a σταθερός, τότε:

$$a = \frac{1}{x} \frac{dx}{d\theta} \quad \text{ή} \quad a = \frac{1}{x} \frac{dx}{dT} \Rightarrow a d\theta = \frac{dx}{x} \Rightarrow \int_{x_0}^x \frac{dx}{x} = \int_{\theta_0}^{\theta} a d\theta \Rightarrow \ln \left| \frac{x}{x_0} \right| = \int_{\theta_0}^{\theta} a d\theta \Rightarrow$$

$$\frac{x}{x_0} = e^{\int_{\theta_0}^{\theta} a d\theta}, \quad \text{για } a \neq \text{σταθ.}$$

Από τον τύπο McLaurin έχουμε $e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2} + \dots$

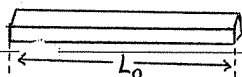
Για $x \ll 1$ όμως έχουμε $e^x \approx x + 1$

Επομένως θεωρώντας $\int_{\theta_0}^{\theta} a d\theta \ll 1$ έχουμε:

$$\frac{x}{x_0} = 1 + \int_{\theta_0}^{\theta} a d\theta \Rightarrow x = x_0 \left(1 + \int_{\theta_0}^{\theta} a d\theta \right)$$

Για $a = \text{σταθ.}$ είναι $x = x_0 (1 + a \Delta\theta)$ ^{οκ ή κ}

Γραμμική διαστολή (μόνο σκευά)



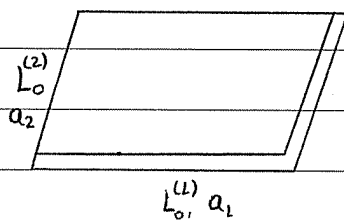
Αν για ένα ορισμένο υλικό οι δύο διαστάσεις του είναι πολύ μικρές σε σχέση με την ελίξη, τότε η διαστολή σε συνάρτηση με την θερμοκρασία είναι γραμμική

$$\text{Τότε είναι: } \alpha_L = \frac{1}{L} \frac{\Delta L}{\Delta T} \quad \text{ή} \quad \alpha_L = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT} \Rightarrow \alpha_L dT = \frac{dL}{L} \Rightarrow \int_{T_0}^T \alpha_L dT = \int_{L_0}^L \frac{dL}{L}$$

Σύμφωνα με την προηγούμενη διαδικασία για $\alpha_L = \text{σταθ.}$

$$\text{είναι } L = L_0 (1 + \alpha_L \Delta T)$$

Επιγανειακή διαστολή



ανισότροπο υλικό

$$A = L^{(1)} L^{(2)} = L_0^{(1)} L_0^{(2)} (1 + \alpha_1 \Delta T)(1 + \alpha_2 \Delta T) = L_0^{(1)} L_0^{(2)} [L + (\alpha_1 + \alpha_2) \Delta T + \alpha_1 \alpha_2 \Delta T^2]$$

Για να καταλήξουμε εδώ υποθέσαμε ότι $\int_{T_0}^T \alpha_1 dT \ll 1$ και $\int_{T_0}^T \alpha_2 dT \ll 1$ και επειδή $\alpha_1, \alpha_2 = \text{σταθ.}$ είναι

$\alpha_1 \Delta T \ll 1$ και $\alpha_2 \Delta T \ll 1$ άρα $\alpha_1 \alpha_2 \Delta T^2 \ll 1 \approx 0$

$$\text{Επομένως } A = L_0^{(1)} L_0^{(2)} [L + (\alpha_1 + \alpha_2) \Delta T] \Rightarrow A = A_0 [L + (\alpha_1 + \alpha_2) \Delta T]$$

Αν $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_L$ τότε έχουμε ισότροπο σκευά και είναι:

$$A = A_0 (L + 2\alpha_L \Delta T) = A_0 (L + \gamma \Delta T), \quad \text{όπου } \gamma = \text{συντελεστής επιγανειακής διαστολής}$$

και $\gamma = 2\alpha_L$

Διαστολή όγκου

$$V = L^{(1)} L^{(2)} L^{(3)} = L_0^{(1)} L_0^{(2)} L_0^{(3)} (1+a_1 \Delta T)(1+a_2 \Delta T)(1+a_3 \Delta T) = L_0^{(1)} L_0^{(2)} L_0^{(3)} [1 + (a_1+a_2) \Delta T + a_1 a_2 \Delta T^2] (1+a_3 \Delta T) =$$

$$= L_0^{(1)} L_0^{(2)} L_0^{(3)} [1 + (a_1+a_2+a_3) \Delta T + a_3(a_1 a_2) \Delta T^2 + a_1 a_2 \Delta T^2 + a_1 a_2 a_3 \Delta T^3] =$$

$$= L_0^{(1)} L_0^{(2)} L_0^{(3)} [1 + (a_1+a_2+a_3) \Delta T] = V_0 [1 + (a_1+a_2+a_3) \Delta T]$$

Αν το σώμα είναι ισότροπο, δηλ. $a_1 = a_2 = a_3 = \alpha$, είναι:

$V = V_0 (1 + 3\alpha \Delta T)$, όπου $\beta = 3\alpha$, ο συντελεστής διαστολής όγκου

Ρευστά υγρά + ΑΕΡΙΑ

Έχουμε μόνο διαστολή όγκου

$\beta = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} \Rightarrow \beta dT = \frac{dV}{V} \Rightarrow \beta = V_0 (1 + \beta \Delta T)$

$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{V_0(1+\beta \Delta T)} = \frac{m}{V_0} \cdot \frac{1}{1+\beta \Delta T} = \rho_0 (1+\beta \Delta T)^{-1} \approx \rho_0 (1 - \beta \Delta T)$ (Από τον νόμο Mc-Laurin)
 $(1+x)^n \approx 1 + nx$

Επομένως σε όλα τα ρευστά εκτός του νερού και σε όλα τα αέρια όταν αυξάνουμε την θερμοκρασία, ελαττώνουμε την πυκνότητα

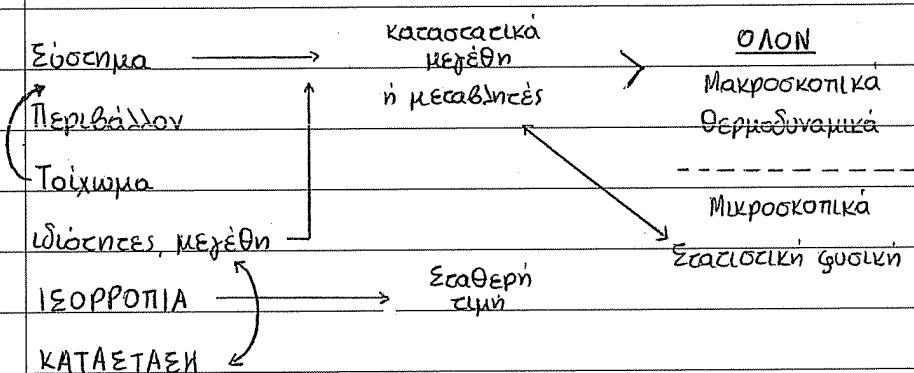
Ηλεκτρική αντίσταση

$\alpha_R = A + \beta \Delta T$, $\Delta T = T - T_0$

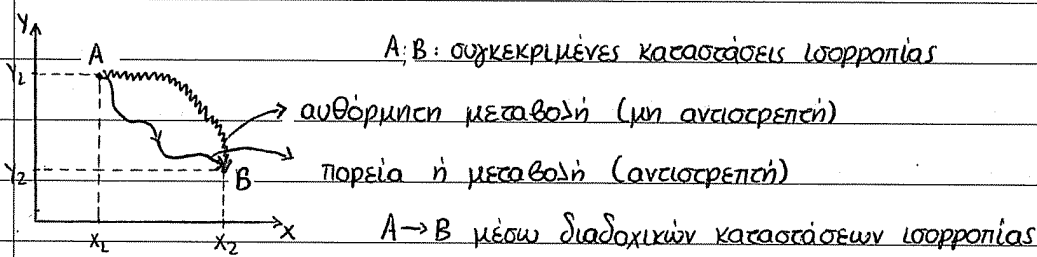
$\alpha_R = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} \Rightarrow \alpha_R dT = \frac{dR}{R} \Rightarrow R = R_0 (1 + \int_{T_0}^T \alpha_R dT)$

$\int_{T_0}^T [A + \beta(T - T_0)] dT = \int_{T_0}^T A dT + \int_{T_0}^T \beta(T - T_0) dT = A(T - T_0) + \frac{1}{2} \beta (T - T_0)^2$

Άρα $R = R_0 (1 + A \Delta T + \frac{1}{2} \beta \Delta T^2)$



Ένα σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία όταν δεν πραγματοποιούνται μεταβολές



Ορισμός: Καταστατικές συνεπαγμένες ή μεταβλητές ονομάζονται οι μακροσκοπικά μετρούμενες ιδιότητες ενός συστήματος, οι οποίες περιγράφουν μονοσήμαντα την κατάσταση του. Τέτοιες μεταβλητές είναι ο όγκος, η πίεση, η θερμοκρασία κτλ.

Ορισμός: Το σύστημα βρίσκεται σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας όταν όλες οι καταστατικές μεταβλητές του έχουν ορισμένες τιμές που παραμένουν σταθερές κάτω από αμετάβλητες εξωτερικές συνθήκες.

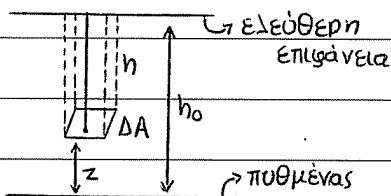
Ορισμός: Με τον όρο πορεία ή μεταβολή εννοούμε τη μετάβαση του συστήματος από μία κατάσταση ισορροπίας σε μια άλλη. Τέτοια μεταβολή μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο με εξωτερική επίδραση.

Ορισμός: Ξεση αντιστρεπτή μεταβολή μπορεί κανείς να ξεκινήσει από την τελική κατάσταση και να καταλήξει στην αρχική και οι δύο καταστάσεις δεν μπορούν να διακριθούν. Από θερμοδυναμική άποψη μια αντιστρεπτή πορεία είναι εκείνη κατά την οποία οι μεταβολές γίνονται κατά τέτοιο τρόπο ώστε το σύστημα να βρίσκεται διαρκώς σε θερμοδυναμική ισορροπία.

Το αέριο τείνει να καταλάβει όλο το διαθέσιμο χώρο ομοιόμορφα.

Ομοιόμορφα σημαίνει ότι σε κάθε σημείο έχει την ίδια πυκνότητα.

Σύνδεση της πίεσης με εξωτερικούς παράγοντες (βαρύτητα)



$$\left. \begin{aligned} V &= h \Delta A \\ m &= \rho V \end{aligned} \right\} \Rightarrow m = \rho h \Delta A$$

$$B = mg = \rho g h \Delta A$$

$$P = \frac{B}{\Delta A} \Rightarrow P = \rho g h$$

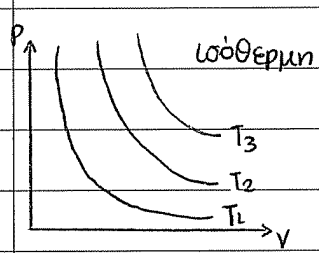
$$r = \frac{A}{Lm^2} = 2 \text{ Pa} \quad 2 \text{ atm} = 2,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 10^5 \text{ Pa}$$

Όμως $h = h_0 - z$, άρα $P = \rho g (h_0 - z)$, $\frac{dP}{dz} = -\rho g$ βαρομετρική σχέση, πίεση συναρτάσει του ύψους από τον πυθμένα

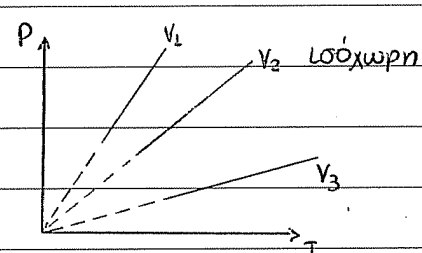
Boyle: Ορισμένα αέρια (κυρίως μονοατομικά H_2, O_2 κλπ.) σε μικρή πυκνότητα, με σταθερή μάζα και σταθερή θερμοκρασία είναι: $PV = \text{σταθ.} \Rightarrow P_1 V_1 = P_2 V_2$

Charles, Gay-Lussac: Ορισμένα ... μάζα και σταθερό όγκο είναι: $\frac{P}{T} = \text{σταθ.} \Rightarrow \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$

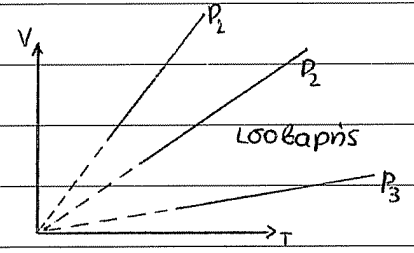
Ορισμένα ... μάζα και σταθερή πίεση είναι: $\frac{V}{T} = \text{σταθ.} \Rightarrow \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$



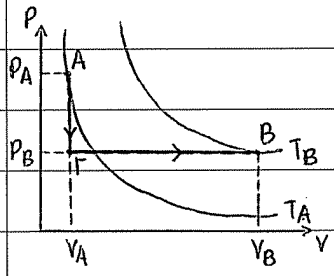
$$T_1 < T_2 < T_3$$



$$V_1 < V_2 < V_3$$



$$P_1 < P_2 < P_3$$



A (P_A, V_A, T_A) B (P_B, V_B, T_B) Γ (P_B, V_A, T_Γ)

AΓ → ισόχωρη, ΓB → ισοβαρής

$$\frac{P_A}{T_A} = \frac{P_\Gamma}{T_\Gamma} \Rightarrow \frac{P_A}{T_A} = \frac{P_B}{T_\Gamma}, \quad \frac{V_\Gamma}{T_\Gamma} = \frac{V_B}{T_B} \Rightarrow \frac{V_A}{T_\Gamma} = \frac{V_B}{T_B}$$

$$\frac{V_A P_A}{T_A P_B} = \frac{V_B}{T_B} \Rightarrow \frac{V_A P_A}{T_A} = \frac{P_B V_B}{T_B}, \text{ άρα } \frac{PV}{T} = \text{σταθ.} \leftarrow \begin{matrix} \text{εξαρτάται} \\ \text{από μάζα} \end{matrix}$$

$PV = nR \Rightarrow PV = nRT$, όπου n [mole] και R = παγκόσμια σταθερά ιδανικού αερίου

$n = 1 \text{ mole}$ περιέχει $6,023 \cdot 10^{23}$ μόρια

Αέριο υπό κανονικές συνθήκες ($P = 1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $T = 0^\circ \text{C} = 273,16 \text{ K}$) → $V = 22,4 \text{ l} = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$

$$PV = nRT \Rightarrow R = \frac{PV}{nT} \Rightarrow R = \frac{1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ mol} \cdot 273,16 \text{ K}} = 8,317 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$f(P, V, T) = 0 \leftrightarrow$ ιδανικό αέριο (καταστασική εξίσωση)

Ιδανικό αέριο: το σύστημα που υπακούει στους 2 από τους 3 νόμους (Boyle, Charles) και περιγράφεται από την εξίσωση $PV = nRT$ (2 μόνο αρκούν)

Εισαγωγή στη στατιστική φυσική

Διακριτές τιμές	τιμή x	N μετρήσεις πλήθος μετρήσεων N_i	Ποσοστό μετρήσεων N_i/N
	x_1	N_1	N_1/N
	x_2	N_2	N_2/N
	\vdots	\vdots	\vdots
	x_i	N_i	N_i/N
	\vdots	\vdots	\vdots

$N_i/N \rightarrow$ ποσοστό μετρήσεων με τιμή x_i
 \rightarrow σχετική συχνότητα εμφάνισης της τιμής x_i
 \rightarrow πιθανότητα εμφάνισης της τιμής x_i , $P_i = \lim_{N_i \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N}$

Μέση τιμή

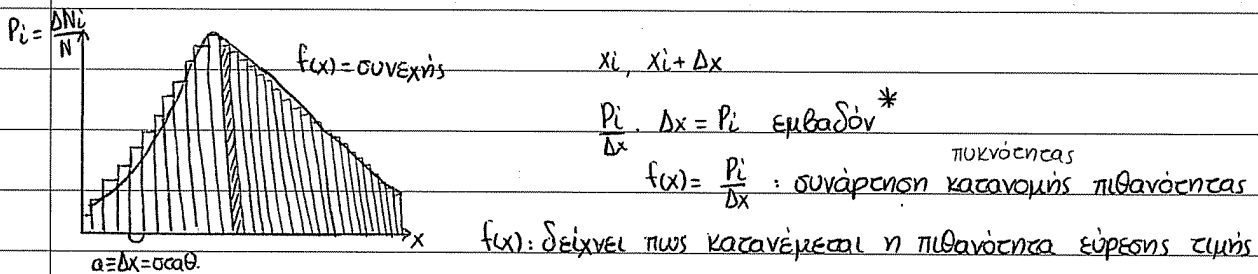
$$\langle x \rangle = \frac{x_1 N_1 + x_2 N_2 + \dots + x_i N_i}{N} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^L x_k N_k = \frac{\sum_{k=1}^L x_k N_k}{\sum_{k=1}^L N_k} = \sum_{k=1}^L x_k \frac{N_k}{N} = \sum_{k=1}^L x_k P_k$$

$$\langle x^2 \rangle = \frac{x_1^2 N_1 + x_2^2 N_2 + \dots + x_i^2 N_i}{N} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^L x_k^2 N_k = \dots = \sum_{k=1}^L x_k^2 P_k$$

N μετρήσεις, x - συνεχείς τιμές

Διάστημα μέτρησης $\Delta x = a$

Συνεχείς τιμές	τιμές x	πλήθος τιμών ΔN_i	ποσοστό εμφάνισης = πιθανότητα $\Delta N_i/N = P_i$
	$0 < x < a$	ΔN_0	$\Delta N_0/N = P_0$
	$a < x < 2a$	ΔN_1	$\Delta N_1/N = P_1$
	\vdots	\vdots	\vdots
	$x_i < x < x_i + a$	ΔN_i	$\Delta N_i/N = P_i$



* Αν στον άξονα y βάλουμε αντί για P_i $\frac{P_i}{\Delta x}$ δεν αλλάζει η καμπύλη

Όταν $\Delta x \rightarrow 0$ έχουμε dx , τότε $\sum \rightarrow \int$ και $\Delta P \rightarrow dP$, $\Delta N \rightarrow dN$

$dN = \text{πλήθος τιμών μεταξύ } x, x+dx$
 $dP = \text{πιθανότητα μια τιμή να είναι στο } x, x+dx$

$$\left\{ \begin{aligned} \langle x \rangle &= \int x \frac{dN}{N} = \int x dP \\ \langle x^2 \rangle &= \int x^2 dP \end{aligned} \right\}$$

Η φύση του ιδανικού αερίου - Προϋποθέσεις που πρέπει να πληρεί

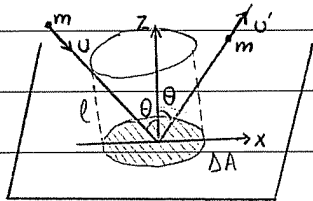
1. Αποτελείται από όμοια σωματίδια (μόρια) τα οποία συμπεριφέρονται σαν σφαιρικές ελαστικές τέλειες σφαίρες
2. Τα μόρια του αερίου κάνουν άτακτη κίνηση προς όλες τις δυνατές κατευθύνσεις με όλες τις δυνατές ταχύτητες η οποία υπακούει στους νόμους του Newton
3. Υπάρχει μεγάλος αριθμός μορίων τα οποία διατηρούν τα γενικά χαρακτηριστικά τους σταθερά
4. Ο όγκος των μορίων είναι πολύ μικρός, η πυκνότητά τους είναι μικρή, άρα όλος ο χώρος είναι διαθέσιμος για κίνηση
5. Σημαντικές δυνάμεις αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων μόνο κατά τις κρούσεις
Τον περισσότερο χρόνο όμως τα μόρια είναι ελεύθερα (δεν ασκούνται δυνάμεις πάνω τους)
σωματίδια \rightarrow εκτελούν ευθύγραμμη ομαλή κίνηση
6. Οι κρούσεις είναι πολύ λίγες ως προς τον συνολικό αριθμό μορίων που σημαίνει ότι η εσωτερική δυναμική ενέργεια είναι αμελητέα και $E_{\text{ο}} \approx E_{\text{κιν}}$

Προϋποθέσεις που πρέπει να πληρεί το δοχείο

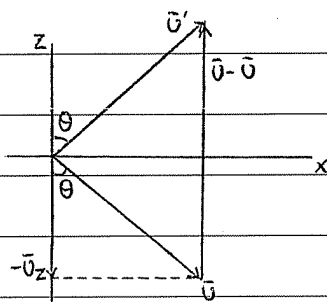
1. Να έχει τέλειως ανακλαστικά/άκαμπτα τοιχώματα (για να μην υπάρχει απώλεια ενέργειας)
2. Δεν μεταβάλλεται σε σχέση με το σχήμα του
Συνήθως το θεωρούμε παραλληλεπίπεδο (χωρίς αυτό να περιορίζει τη γενικότητα)

ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

- συμπεριφορά ενός μορίου εκφράζει όλα τα μόρια
- περισσότερα μόρια γύρω από τη μέση τιμή



Υποθέτουμε ότι το μόριο μέχρι να φτάσει στο τοίχωμα δεν συγκρούεται με άλλο μόριο και η κρούση του με το τοίχωμα είναι ελαστική, άρα $u = u'$ ($E^{(μπ)} = E^{(εξ)} \Rightarrow \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}mv'^2 \Rightarrow u = u'$)



$$u_z = u \cos \theta$$

$$\bar{u}' - \bar{u} = 2\bar{u}_z = 2\bar{u} \cos \theta = 2u \cos \theta \hat{z}$$

$$\Delta \vec{p} = \vec{p}' - \vec{p} = m(\bar{u}' - \bar{u}) = 2m u \hat{z} \cos \theta$$

Σε χρόνο Δt γράνουν μόρια στην επιφάνεια ΔA που απέχουν απόσταση ℓ από αυτήν

Τα μόρια εκτελούν ΕΟΚ, άρα $\ell = U_z \Delta t$ και $\Delta V = \Delta A \ell \Rightarrow \Delta V = U_z \Delta t \Delta A$

N : ολικός αριθμός μορίων στον όγκο V

N_z : πλήθος μορίων που έχει U_z

$$\left. \begin{array}{l} N \\ N_z \end{array} \right\} \frac{N_z}{N} = \text{ποσοστό μορίων}$$

Επειδή τα μόρια κάνουν άτακτη κίνηση τα μισά μόρια έχουν συνολικά ταχύτητα προς το τοίχωμα και τα άλλα μισά έχουν αντίθετη συνολικά

δηλαδή έχουμε $\frac{1}{2} \frac{N_z}{V}$: πυκνότητα μορίων ή αριθμός μορίων ανά μονάδα όγκου τα οποία κατευθύνονται προς το τοίχωμα

$$N_z^* = \frac{1}{2} \frac{N_z}{V} \Delta V = \frac{1}{2} \frac{N_z}{V} U_z \Delta t \Delta A : \text{ο ζητούμενος αριθμός μορίων}$$

$$\Delta P_z^{(os)} = 2 m U_z \cdot \frac{1}{2} \frac{N_z}{V} U_z \Delta t \Delta A \Rightarrow \Delta P_z^{(os)} = m U_z^2 \frac{N_z}{V} \Delta t \Delta A$$

$$\frac{\Delta P_z}{\Delta t} = m U_z^2 \frac{N_z}{V} \Delta A \Rightarrow F_z = N_z \frac{m U_z^2}{V} \Delta A$$

$$P_{Uz} = \frac{F_z}{\Delta A} \Rightarrow P_{Uz} = N_z \frac{m U_z^2}{V}$$

$$P = \sum_i P_{U_i} = \sum_i \frac{m U_{z_i}^2}{V} N_i \Rightarrow PV = \sum_i m U_{z_i}^2 N_i$$

$$PV = N \sum_i \frac{m U_{z_i}^2}{N} \frac{N_i}{N} \Rightarrow PV = Nm \sum_i U_{z_i}^2 \frac{N_i}{N} \Rightarrow PV = mN \langle U_z^2 \rangle$$

Άτακτη κίνηση \rightarrow ισοπίθανη x, y, z κατεύθυνση

$$\langle U_x^2 \rangle = \langle U_y^2 \rangle = \langle U_z^2 \rangle$$

$$\langle U^2 \rangle = \langle U_x^2 \rangle + \langle U_y^2 \rangle + \langle U_z^2 \rangle = 3 \langle U_z^2 \rangle \Rightarrow \langle U_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle U^2 \rangle$$

$$\text{Άρα } PV = \frac{1}{3} mN \langle U^2 \rangle = 2 \cdot \frac{1}{3} N \frac{m \langle U^2 \rangle}{2} \Rightarrow PV = \frac{2}{3} N \langle E \rangle \rightarrow \text{μέση κινητική ενέργεια}$$

$$\text{Πρέπει: } \frac{2}{3} N \langle E \rangle = nRT \Rightarrow \langle E \rangle = \frac{3}{2} \frac{n}{N} RT = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T \rightarrow \text{σταθερά Boltzmann, διότι } N = nN_A$$

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} kT \Rightarrow \frac{1}{2} m \langle U^2 \rangle = \frac{3}{2} kT \Rightarrow U = \sqrt{\frac{3kT}{m}}, \text{ όπου } k = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

\rightarrow Θερμική ταχύτητα ενός μορίου

κατανομή Maxwell των μοριακών ταχυτήτων

Υποθέτουμε ότι η συνάρτηση που δίνει το ποσοστό (κλάσμα) των μορίων που έχουν συνεταγμένες ταχύτητες μέσα στο διάστημα $[u_x, u_x+du_x]$, $[u_y, u_y+du_y]$ και $[u_z, u_z+du_z]$ είναι γνωστή και συμβολίζουμε το διαφορικό της με $f(u) du_x du_y du_z$

Ο ολικός αριθμός N είναι σταθερός, άρα $\frac{dN(u)}{N} = f(u) du_x du_y du_z \Rightarrow dN(u) = N f(u) du_x du_y du_z$

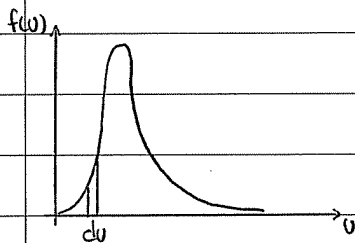
Θα είναι ο αριθμός των μορίων με ταχύτητες στο $[u, u+du]$

Όμως $f(u) = c e^{-\frac{mu^2}{2kT}}$, άρα $dN(u) = N c e^{-\frac{mu^2}{2kT}} du_x du_y du_z$

Όμως $dN(u) = du_x du_y du_z$ δίνει ένα στοιχειώδη όγκο στο χώρο των ταχυτήτων

$dN(u) = 4\pi u^2 du$, άρα $dN(u) = N f(u) 4\pi u^2 du \Rightarrow dN(u) = N c e^{-\frac{mu^2}{2kT}} u^2 du$

Τελικά καταλήγουμε στην $f(u) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mu^2}{2kT}} u^2$: συνάρτηση κατανομής πιθανότητας πυκνότητας



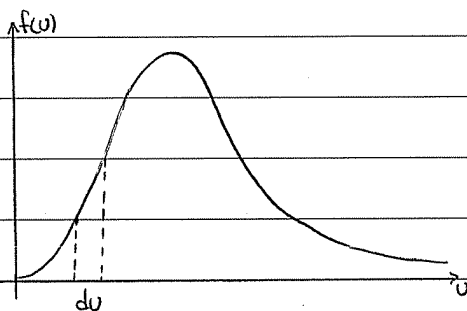
$$f(u) = \frac{dP}{du} \Rightarrow dP = f(u) du \Rightarrow \frac{dN}{N} = f(u) du \Rightarrow dN = N f(u) du$$

$$\frac{dN}{N} = \text{ποσοστό μορίων}$$

$$N = \int_0^{\infty} dN = \int_0^{\infty} N f(u) du = N \int_0^{\infty} f(u) du$$

$\int_0^{\infty} f(u) du = 1 = \text{βεβαιότητα, εμβαδό καμπύλης}$

$$N_{u_1, u_2} = \int_{u_1}^{u_2} dN = \int_{u_1}^{u_2} f(u) du$$



$f(u)$: συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας

$$f(u) du = dP = \frac{dN}{N}$$

dP : πιθανότητα 1 μόριο να έχει ταχύτητα $[u, u+du]$

$\frac{dN}{N}$: ποσοστό μορίων που έχουν ταχύτητα $[u, u+du]$

$dN = N dP = N f(u) du$: πλήθος μορίων

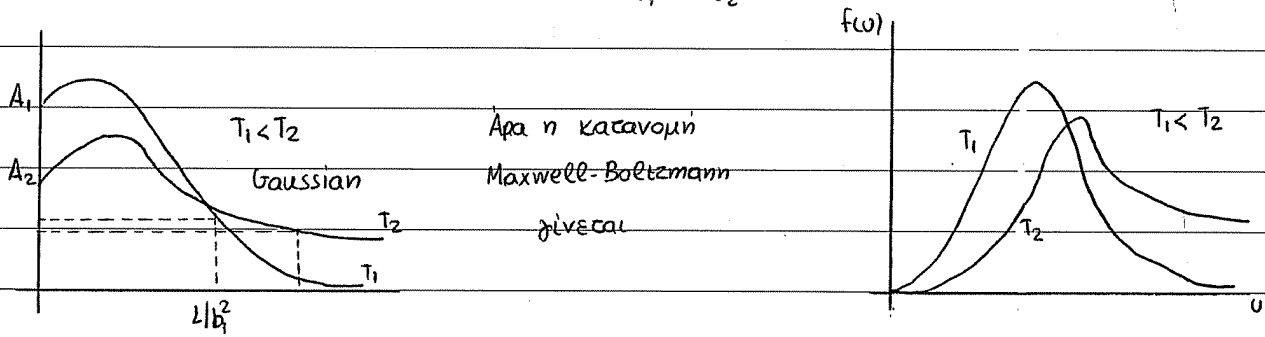
$$f(u) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mu^2}{2kT}} u^2$$

Κωδωνοειδής ή Gaussian: είναι της μορφής $A e^{-b^2 u^2}$

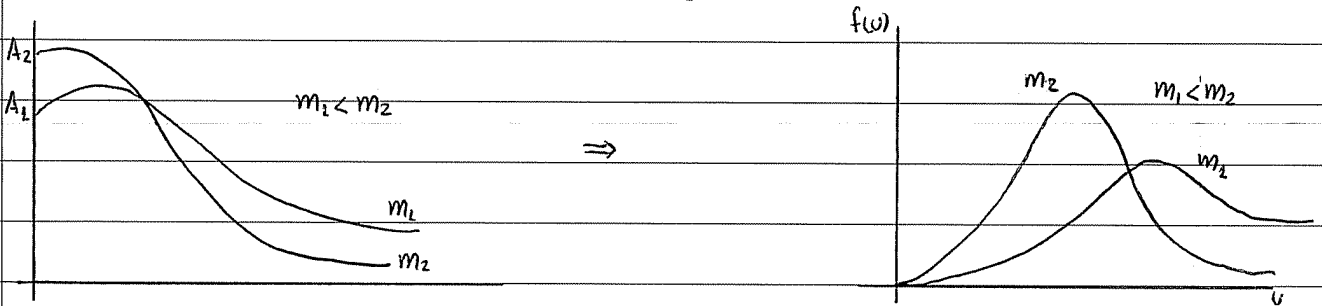
Το A καθορίζει το ύψος και το b^2 το πόσο στενή είναι η καμπύλη

$A = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{3/2}$, $b^2 = \frac{m}{2kT}$, άρα υπό σταθερή μάζα όσο αυξάνουμε τη θερμοκρασία
 ελαττώνεται το ύψος της καμπύλης και γαρδώνει

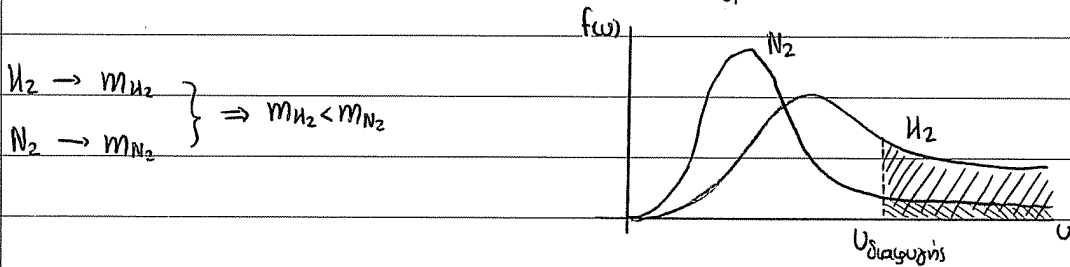
$m = \text{σταθ.}$ $T_1 < T_2 \Rightarrow A_1 > A_2$, $b_1^2 > b_2^2 \Rightarrow \frac{1}{b_1^2} < \frac{1}{b_2^2}$



$T = \text{σταθ.}$ $m_1 < m_2 \Rightarrow A_1 < A_2$, $b_1^2 < b_2^2 \Rightarrow \frac{1}{b_1^2} > \frac{1}{b_2^2}$



$[u_1, u_2] \rightarrow P_{u_1, u_2} = \int_{u_1}^{u_2} f(u) du = \frac{\Delta N_{12}}{N}$, $\Delta N_{12} = N \int_{u_1}^{u_2} f(u) du$



Από το διάγραμμα συμπεραίνουμε ότι πολύ περισσότερα μόρια υδρογόνου έχουν ταχύτητα μεγαλύτερη από την ταχύτητα διαφυγής παρά αζώτου

- Πιθανότερη ταχύτητα μορίων

Έστω u_{π} η πιθανότερη ταχύτητα, τότε η καμπύλη παρουσιάζει μέγιστο στο u_{π} .

Δn . $df(u)/du = 0 \Rightarrow \frac{d}{du} (A e^{-m u^2 / 2kT} u^2) = 0 \Rightarrow -\frac{2mu}{2kT} e^{-m u^2 / 2kT} u^2 + 2 e^{-m u^2 / 2kT} u = 0 \Rightarrow$

$2 e^{-m u^2 / 2kT} u (1 - \frac{m u^2}{2kT}) = 0$

Άρα $e^{-mv^2/2kT} = 0 \Rightarrow v = \infty$ ελάχιστο

$v = 0$ ελάχιστο

$\frac{mv^2}{2kT} = 1 \Rightarrow v = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$ μέγιστο

Άρα $U_{π} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$: η ταχύτητα των περισσότερων μορίων

$$\langle U \rangle = \frac{\text{σύνολο ταχυτήτων}}{\text{πλήθος μορίων}} = \frac{\int_0^{\infty} U dN}{\int_0^{\infty} dN} = \int_0^{\infty} U \frac{dN}{N} = \int_0^{\infty} U dP = \int_0^{\infty} f(u) u du$$

$$\langle U \rangle = \int_0^{\infty} A e^{-mv^2/2kT} v^3 dv = A \int_0^{\infty} v e^{-mv^2/2kT} v^2 dv = \frac{A}{2} \left(-\frac{2kT}{m}\right) \int_0^{\infty} e^{-mv^2/2kT} v^2 d(-mv^2/2kT) =$$

$$= -\frac{AkT}{m} \int_0^{\infty} v^2 d(e^{-mv^2/2kT}) = -\frac{AkT}{m} v^2 e^{-mv^2/2kT} \Big|_0^{\infty} + \frac{AkT}{m} \int_0^{\infty} e^{-mv^2/2kT} dv^2 =$$

$$= \frac{AkT}{m} \int_0^{\infty} e^{-mv^2/2kT} d(-mv^2/2kT) \left(-\frac{2kT}{m}\right) = -2A \left(\frac{kT}{m}\right)^2 \int_0^{\infty} d(e^{-mv^2/2kT}) =$$

$$= -2A \left(\frac{kT}{m}\right)^2 e^{-mv^2/2kT} \Big|_0^{\infty} **$$

$$* e^{-mv^2/2kT} v^2 \Big|_0^{\infty} = \lim_{v \rightarrow \infty} (e^{-mv^2/2kT} v^2) - 0 = \lim_{v \rightarrow \infty} \frac{v^2}{e^{mv^2/2kT}} = \lim_{v \rightarrow \infty} \frac{(v^2)'}{(e^{mv^2/2kT})'} = \lim_{v \rightarrow \infty} \frac{2v}{2v e^{mv^2/2kT}} =$$

$$= \frac{1}{v} \lim_{v \rightarrow \infty} \frac{1}{e^{mv^2/2kT}} = \frac{2kT}{m} \lim_{v \rightarrow \infty} e^{-mv^2/2kT} = 0$$

$$** e^{-mv^2/2kT} \Big|_0^{\infty} = \lim_{v \rightarrow \infty} e^{-mv^2/2kT} - 1 = -1$$

Άρα $\langle U \rangle = 2A \left(\frac{kT}{m}\right)^2 = \frac{8}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{3/2} \left(\frac{kT}{m}\right)^2 = \frac{8}{2^{3/2} \sqrt{\pi}} \left(\frac{kT}{m}\right)^{-3/2} \left(\frac{kT}{m}\right)^2 = \frac{8}{\sqrt{8\pi}} \left(\frac{kT}{m}\right)^{1/2} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$

Επομένως $\langle U \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$: η μέση ταχύτητα των μορίων

$$\langle U^2 \rangle = \frac{\int_0^{\infty} U^2 dN}{\int_0^{\infty} dN} = \int_0^{\infty} U^2 \frac{dN}{N} = \int_0^{\infty} U^2 dP = \int_0^{\infty} f(u) u^2 du = \int_0^{\infty} A e^{-mv^2/2kT} v^2 v^2 dv =$$

$$= -A \frac{kT}{m} \int_0^{\infty} e^{-mv^2/2kT} v^3 d(-mv^2/2kT) = -A \frac{kT}{m} \int_0^{\infty} v^3 d(e^{-mv^2/2kT}) =$$

$$= -A \frac{kT}{m} v^3 e^{-mv^2/2kT} \Big|_0^{\infty} + A \frac{kT}{m} \int_0^{\infty} e^{-mv^2/2kT} dv^3 = 3 \frac{kT}{m} \int_0^{\infty} A e^{-mv^2/2kT} v^2 dv =$$

$$= 3 \frac{kT}{m} \int_0^{\infty} f(u) du = 3 \frac{kT}{m}$$

Άρα $\langle u^2 \rangle = \frac{3kT}{m}$

$$u_{\pi} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad \sqrt{2}$$

$$\langle u \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad \sqrt{\frac{8}{\pi}}$$

$$\sqrt{\langle u^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad \sqrt{3} \rightarrow \langle E \rangle = \frac{1}{2} m \langle u^2 \rangle = \frac{3}{2} kT \quad \langle E \rangle = \frac{3}{2} kT$$

Άρα η κατανομή Maxwell-Boltzmann συγκρίνει με την καταστατική εξίσωση του ΙΔ. ΑΕΡΙΟΥ

$$pV = \frac{2}{3} N \langle E \rangle = \frac{2}{3} n N_A \langle E \rangle = \frac{2}{3} n N_A \cdot \frac{3}{2} kT = n N_A kT = nRT$$

Άρα $pV = nRT$

$$\frac{dN}{N} : u \rightarrow E$$

$$\frac{dN}{N} = f(u) du = F(E) dE$$

$$\frac{dN}{N} : u + du \rightarrow E + dE$$

$$E = \frac{1}{2} m u^2 \Rightarrow u = \sqrt{\frac{2E}{m}}$$

$$dE = m u du \Rightarrow du = \frac{dE}{m u}$$

$$\left. \begin{array}{l} u = \sqrt{\frac{2E}{m}} \\ du = \frac{dE}{m u} \end{array} \right\} \Rightarrow du = \frac{dE}{\sqrt{2Em}}$$

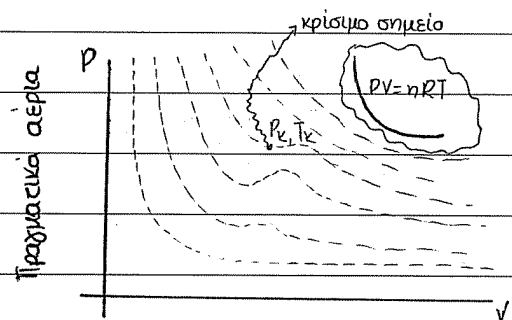
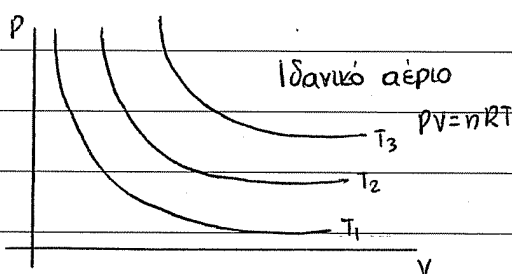
$$f(u) du = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} e^{-m u^2 / 2kT} u^2 du = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} e^{-E/kT} \frac{2E}{m} \frac{dE}{\sqrt{2Em}} =$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT} \right)^{3/2} e^{-E/kT} \sqrt{E} dE$$

$F(E)$

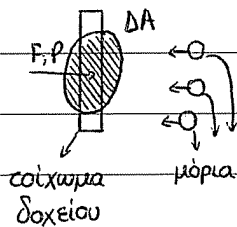
Όπως και προηγουμένως: $\langle E \rangle = \frac{\int_0^{\infty} E dN}{\int_0^{\infty} dN} = \int_0^{\infty} E \frac{dN}{N} = \int_0^{\infty} F dE = \int_0^{\infty} F(E) E dE = \dots = \frac{3}{2} kT$

- Πραγματικά αέρια - Εξίσωση Van der Waals



Για υψηλές θερμοκρασίες οι ισοθερμές των πραγματικών αερίων δεν διαφέρουν απ' αυτές του ιδανικού αερίου. Σε κάποια θερμοκρασία όμως που ονομάζεται κρίσιμη $T = T_c$ παρουσιάζεται ένα σημείο ανωμαλίας. Από τη θερμοκρασία αυτή και κάτω και για ορισμένη τιμή της πίεσης, ενώ έχουμε μεταβολή του όγκου, δεν παρατηρείται όπως θα έπρεπε μεταβολή της πίεσης.

"Απόδειξη" εξίσωσης Van der Waals



$$F = p \Delta A$$

$$F_{kin} = \frac{\Delta(mv)}{\Delta t}$$

$$\left. \begin{array}{l} F = p \Delta A \\ F_{kin} = \frac{\Delta(mv)}{\Delta t} \end{array} \right\} \Rightarrow F \approx F_{kin}$$

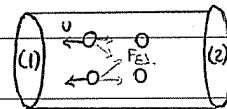
$$F_{kin} = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \langle E \rangle \Delta A = \frac{nRT}{V} \Delta A$$

μόριο \rightarrow υλικό σημείο (μόνο στο ιδανικό, όχι στα πραγματικά αέρια)

V_g : όγκος μορίων, V ανάλογο (d) των moles

$$V_{kin} = V - V_g = V - nb, \quad nb = \text{σύνολος, } m^3/\text{mole}$$

όγκος κίνησης μορίων



$$\text{Άρα } F \approx F_{kin} = \frac{nRT}{V-nb} \Delta A$$

Όμως μεταξύ των μορίων ασκούνται ελκτικές δυνάμεις (όχι για ελεύθερα σωματίδια)

$$F = F_{kin} - F_e, \quad F_e \text{ δ πηθούς αλληλεπιδράσεων}$$

N μόρια στον όγκο (1) επειδή το υλικό

-||- -||- (2) είναι ομογενές (έχει παντού την ίδια πυκνότητα)

$$N(N-1) \approx N^2 \propto \left(\frac{n}{V}\right)^2$$

$F_e = \frac{n^2}{V^2} a \Delta A$, όπου $\frac{n^2 a}{V^2}$: ενδοπίεση = εκφράζει τη μείωση της πίεσης επί των τοιχωμάτων, εξαιτίας των ελκτικών δυνάμεων των μορίων, που οφείλονται στην αλληλεπίδραση τους

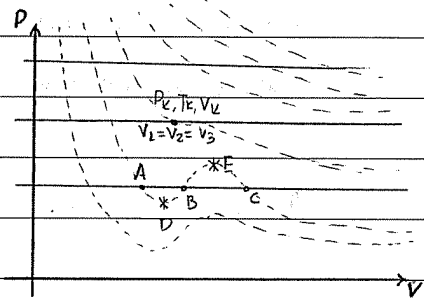
$$F = F_{kin} - F_e \Rightarrow p \Delta A = \frac{nRT}{V-nb} \Delta A - \frac{n^2}{V^2} a \Delta A \Rightarrow \left(p + \frac{n^2}{V^2} a\right) (V-nb) = nRT$$

$$\left(p + \frac{n^2}{V^2} a\right) (V-nb) = nRT \quad \text{Εξίσωση Van der Waals}$$

$$(p + \frac{n^2}{v^2}a)(v-nb) = nRT \Rightarrow (v^2p + n^2a)(v-nb) = nRTv^2 \Rightarrow$$

$$v^3 - n(b + \frac{RT}{p})v^2 + n^2a \frac{v}{p} - n^3 \frac{ba}{p} = 0$$

- 1) Τρεις ρίζες διαδοδικές $v_1, v_2, v_3 \in \mathbb{R}$
- 2) Μια τριπλή ρίζα $v_1 = v_2 = v_3$ στο κρίσιμο σημείο
- 3) $v_1 \in \mathbb{R}$ και $v_2, v_3 \in \mathbb{C}$



$$\left. \begin{array}{ll} AD & \Delta P < 0 \quad \Delta V > 0 \\ EC & \Delta P < 0 \quad \Delta V > 0 \end{array} \right\} \text{αποδεκτό για αέριο}$$

$$DF \quad \Delta P > 0 \quad \Delta V > 0 \quad !!! \text{ μη αποδεκτό}$$

Στο κρίσιμο σημείο έχουμε αλλαγή κυρτότητας, άρα κρίσιμο σημείο = σημείο καμπής

δηλαδή $\frac{dP}{dv} = 0$ (γιατί η κλίση της καμπύλης είναι 0, ευθεία // x'x) και $\frac{d^2P}{dv^2} = 0$

Στο κρίσιμο σημείο $v_1 = v_2 = v_3 = v_k \rightarrow P = P_k, T = T_k$

$$v^3 - n(b + \frac{RT}{p})v^2 + n^2a \frac{v}{p} - n^3 \frac{ba}{p} = (v-v_1)(v-v_2)(v-v_3) \Rightarrow$$

$$v^3 - n(b + \frac{RT_k}{P_k})v^2 + n^2a \frac{v}{P_k} - n^3 \frac{ba}{P_k} = (v-v_k)^3 \Rightarrow$$

$$v^3 - n(b + \frac{RT_k}{P_k})v^2 + n^2a \frac{v}{P_k} - n^3 \frac{ba}{P_k} = v^3 - 3v^2v_k + 3vv_k^2 - v_k^3$$

Από ισότητα πολυωνύμων έχουμε:

$$\left\{ \begin{array}{l} 3v_k = n(b + \frac{RT_k}{P_k}) \\ 3v_k = \frac{n^2a}{P_k} \\ v_k^3 = n^3 \frac{ba}{P_k} \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} v_k = 3bn \\ P_k = \frac{a}{27b^2} \\ T_k = \frac{8a}{27Rb} \end{array} \right.$$

Για θερμοκρασίες πάνω από την κρίσιμη θερμοκρασία T_k οι ισόθερμες έχουν την ίδια μορφή με αυτές του ιδανικού αερίου. Για θερμοκρασίες κάτω από την T_k το αέριο παύει να συμπεριφέρεται ιδανικά και αρχίζει να υφροποιείται.

$$p = \frac{m}{v}$$

πυκνότητα

$$n = \frac{m}{M_r}$$

$$M_r = m N_A$$

$$m = \frac{M_r}{N_A}$$

$$R = k N_A$$

Boltzmann

$$N = n N_A$$

1. $p = 1.24 \cdot 10^5 \text{ g/cm}^3$ $T = 273 \text{ K}$ $P = 10^2 \text{ atm}$ $\langle U^2 \rangle = ?$

$$p = 1.24 \cdot 10^5 \cdot 10^3 \text{ kg/}10^6 \text{ m}^3 = 1.24 \cdot 10^2 \text{ kg/m}^3$$

$$P = 10^2 \text{ atm} = 1.013 \cdot 10^5 \cdot 10^2 \text{ Pa} = 1.013 \cdot 10^3 \text{ Pa}$$

$$PV = nRT \Rightarrow P \frac{m}{P} = \frac{m}{M_r} RT \Rightarrow \frac{P}{P} = \frac{RT}{M_r} \Rightarrow M_r = \frac{PRT}{P} \Rightarrow M_r = \dots$$

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} kT \Rightarrow \frac{1}{2} m \langle U^2 \rangle = \frac{3}{2} kT \Rightarrow \langle U^2 \rangle = \frac{3kT}{m}$$

όπου m = μάζα ενός μορίου

$$\langle U^2 \rangle = 3k \frac{N_A}{M_r} T \Rightarrow \langle U^2 \rangle = \frac{3RT}{M_r} = \dots$$

2. $\frac{dp}{dz} = -\rho g$ αέρας → ιδανικό αέριο $M_r = 28.8$ $T = 273 \text{ K}$ σταθ
 Να βρεθεί η $P(z)$

Η πυκνότητα δεν μένει σταθερή, γι' αυτό δεν μπορούμε να ολοκληρώσουμε αμέσως

$$PV = nRT \Rightarrow P \frac{m}{P} = \frac{m}{M_r} RT \Rightarrow \frac{P}{P} = \frac{RT}{M_r} \Rightarrow p = \frac{PM_r}{RT} \Rightarrow p(P) = \frac{PM_r}{RT}$$

$$\frac{dp}{dz} = -\frac{p g M_r}{RT} \Rightarrow \frac{dp}{p} = -\frac{g M_r}{RT} dz \Rightarrow \int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = \int_0^h -\frac{g M_r}{RT} dz \Rightarrow \ln p - \ln p_0 = -\frac{g M_r}{RT} h \Rightarrow$$

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{g M_r h}{RT} \Rightarrow \frac{p}{p_0} = e^{-\frac{g M_r h}{RT}} \Rightarrow \boxed{p = p_0 e^{-\frac{g M_r h}{RT}}}$$

* $z=0$ επιφάνεια θάλασσας

Θερμότητα

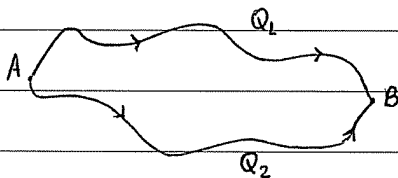
Θερμότητα → Ενέργεια { μη αντιστρεπτες μεταβολές, διαδικασίες
 αυθόρμητες

Η Θερμότητα είναι μικροσκοπικός μηχανισμός διακίνησης ενέργειας, οι μεταβολές της εξαρτώνται από τα χαρακτηριστικά του κάθε συστήματος και από τις συνθήκες.

1 cal Q 1g H₂O 14.5 - 15.5 °C 1 cal = 4.186 J

1 Btu 1 pound H₂O 63-64 F 1 Btu = 252 cal = 1055 J

Δεν υπάρχει αναστροφή θερμότητας και μεταβολή θερμότητας για ένα σώμα από μια κατάσταση A σε μια άλλη B
 Το σώμα δεν έχει θερμότητα



Δεν υπάρχουν μονοσήμαντα ορισμένες συναρτήσεις Q και W. Δεν περιγράφουν την κατάσταση ενός συστήματος σε μια θέση, αλλά από μια θέση σε μια άλλη

Έχουμε μη γνήσιο διαφορικό δQ ή δQ

Θερμοχωρητικότητα C: ποσότητα που είναι χαρακτηριστική των σωμάτων

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{\delta Q}{dT} \quad [J K^{-1}]$$

Επειδή το ποσό της θερμότητας που απαιτείται για να αυξήσουμε τη θερμοκρασία ενός σώματος εξαρτάται από τη μάζα του ορίζουμε ένα άλλο μέγεθος

c: ειδική θερμότητα (θερμοχωρητικότητα) $c = \frac{1}{m} \frac{\delta Q}{dT} \quad [J K^{-1} kg^{-1}]$

Αν η μάζα είναι σε moles (m → n) έχουμε γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα

$$c = \frac{1}{n} \frac{\delta Q}{dT} \quad \text{για } n=1 \text{ mole, } dT=1 \quad c = \delta Q$$

$$c = \frac{1}{m} \frac{\delta Q}{dT} \Rightarrow \delta Q = mc dT \Rightarrow \int_{Q_1}^{Q_2} \delta Q = \int_{T_1}^{T_2} mc dT \Rightarrow \Delta Q = m \int_{T_1}^{T_2} c dT$$

Αν c = σταθ τότε $\delta Q = mc dT \rightarrow$ εξίσωση θερμιδομετρίας

Επειδή όμως και η ειδική θερμότητα εξαρτάται από τις συνθήκες κατώ από τις οποίες γίνεται η μεταβολή ορίζουμε τις συνθήκες:

$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V$: θερμοχωρητικότητα με σταθερό όγκο, C_V

$C_P = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_P$: θερμοχωρητικότητα με σταθερή πίεση, C_P

Θερμιδομετρητήριο

m_{H_2O}	T_{H_2O}	C_{H_2O}	T_0
$m_{καλ.}$	$T_{καλ.}$	$C_{καλ.}$	
m_{Σ}	T_{Σ}	C_{Σ}	

$Q_{H_2O} = m_{H_2O} C_{H_2O} (T_0 - T_{H_2O})$
 $Q_{καλ.} = m_{καλ.} C_{καλ.} (T_0 - T_{καλ.})$
 $Q_{\Sigma} = m_{\Sigma} C_{\Sigma} (T_0 - T_{\Sigma})$

$Q_{H_2O} + Q_{καλ.} + Q_{\Sigma} = 0 \Rightarrow$

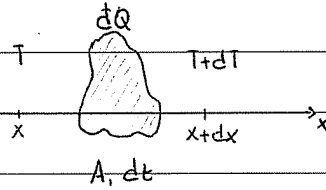
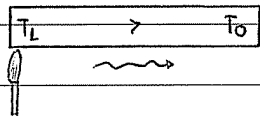
$$m_{H_2O} C_{H_2O} (T_0 - T_{H_2O}) + m_{καλ.} C_{καλ.} (T_0 - T_{καλ.}) + m_{\Sigma} C_{\Sigma} (T_0 - T_{\Sigma}) = 0 \Rightarrow$$

$$m_{\Sigma} C_{\Sigma} (T_0 - T_{\Sigma}) = m_{H_2O} C_{H_2O} (T_0 - T_{H_2O}) + m_{καλ.} C_{καλ.} (T_0 - T_{καλ.})$$

"Μεταφορά" Θερμότητας

A. Μέσω υλικού γορέα

α. χωρίς μεταφορά μάζας (σχερετό)



$$H = \frac{dQ}{dt} \propto A \frac{dT}{dx} \Rightarrow \frac{dQ}{dt} = -KA \frac{dT}{dx}$$

K : συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας [$J m^{-1} sec^{-1} K^{-1}$]

χαρακτηριστικό του υλικού

$$T_1 = \sigma \epsilon \theta \quad \left| \quad \xleftarrow{H = \sigma \epsilon \theta} \quad \right| \quad T_2 = \sigma \epsilon \theta$$

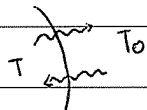
$\frac{dQ}{dt}$: ανά μονάδα χρόνου διακινούμενη θερμική ενέργεια

Δυναμική ισορροπία

β. Με μεταφορά μάζας (ρευστό)

B. Χωρίς υλικό γορέα

Κενό \rightarrow ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία



Νόμος Stefan-Boltzmann: $W(T) = \epsilon \sigma (T^4 - T_0^4)$, όπου

W = η συνολικά ακτινοβολούμενη ενέργεια που εκπέμπεται από ένα σώμα

στη μονάδα του χρόνου και από τη μονάδα επιφάνειας του

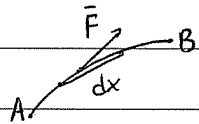
ϵ = ολική ικανότητα εκπομπής της επιφάνειας ή συντελεστής εκπομπής

είναι αδιάστατο μέγεθος και εξαρτάται αποκλειστικά και μόνο από το είδος της

επιφάνειας και η τιμή του είναι μεταξύ 0 και 1

σ = σταθερά των Stefan-Boltzmann, $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} J m^{-2} s^{-1} K^{-4}$

Έργο - Θερμότητα

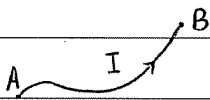


$$dW = \vec{F} \cdot d\vec{x}$$

Για συντηρητικές δυνάμεις δεν έχει σημασία η διαδρομή

$$W_{AB} = \int_c \vec{F} \cdot d\vec{x} \rightarrow \text{επικαμπύλιο ολοκλήρωμα}$$

Θερμότητα



$$c, \quad c = \frac{1}{n} \left. \frac{dQ}{dT} \right|_I \Rightarrow dQ = n c dT|_I$$

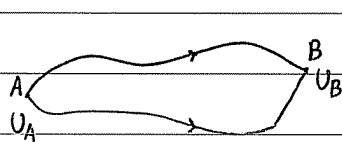
$$Q_{AB} = \int_A^B n c dT : \text{εξαρτάται από τη διαδρομή}$$

Αν $c = \text{const}$ τότε $Q_{AB} = n c \Delta T$

Εσωτερική Ενέργεια U [J]

Η εσωτερική ενέργεια εκφράζει το ενεργειακό σύνολο του συστήματος καθ'αυτό (μόνο του)

Χαρακτηρίζει το σύστημα και αποτελεί καταστατικό μέγεθος



$$\Delta U_{AB} = \overset{W_{AB}}{\Delta W_{AB}} + \overset{Q_{AB}}{\Delta Q_{AB}}$$

$$dU = dW + dQ$$

W, Q: μεγέθη διεργασιών (αυτά που εξαρτώνται από τη διαδρομή)

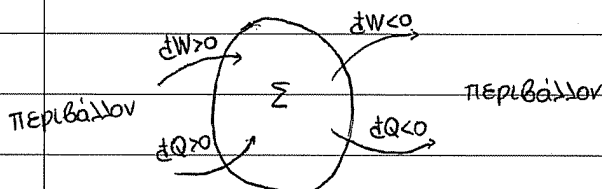
Απομονωμένο σύστημα: $\Delta U = W$, γιατί δεν υπάρχουν απώλειες ενέργειας

Πραγματικότητα: $\Delta U - W \neq 0$, γιατί υπάρχουν απώλειες (ΔQ)

$$\Delta U = W + \Delta Q : \text{πρώτος νόμος της θερμοδυναμικής}$$

Πρώτος νόμος θερμοδυναμικής: Το ποσό της θερμότητας που προσφέρεται σ'ένα σύστημα δαπανάται για την αύξηση της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος και την παραγωγή έργου απ'αυτό

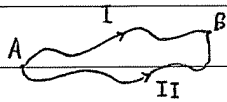
Σύμβαση: Όταν προσφέρουμε στο σύστημα (ή όταν το σύστημα δέχεται) ενέργεια (θερμότητα) και έργο, τότε αυτά είναι θετικά· σε αντίθετη περίπτωση είναι αρνητικά



Η εσωτερική ενέργεια ενός κλειστού και απομονωμένου συστήματος παραμένει σταθερή

δηλαδή $U_{\text{ολ}} = \text{σταθ}$ ή $dU = 0$

Η εσωτερική ενέργεια (σαν καταστατικό μέγεθος που είναι) δεν εξαρτάται από τη διαδρομή



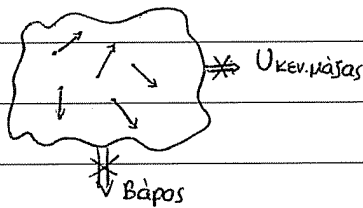
$$U_{ABA} = U_A - U_A = 0$$

$$U_{ABA} = U_{AB_I} + U_{BA_{II}} = U_{AB_I} - U_{AB_{II}} = 0, \quad U_{AB_I} = U_{AB_{II}}$$

$$dU_{AB_I} = Q_{AB_I} + W_{AB_I}$$

$$dU_{AB_{II}} = Q_{AB_{II}} + W_{AB_{II}}$$

$$\Rightarrow Q_{AB_I} + W_{AB_I} = Q_{AB_{II}} + W_{AB_{II}}$$



αλληλεπιδράσεων

$$U = E_{\text{κιν.}} + E_{\text{δυν.}} + E_{\text{ελασ.}} = \frac{1}{2} \sum m_i v_i^2 + \sum E_{ij} + \sum E_{\text{ελασ.}}$$

ατακτική κίνηση μορίων και αλληλεπίδρασή τους

πολύ μικρό και \approx σταθ.

ΓΗ

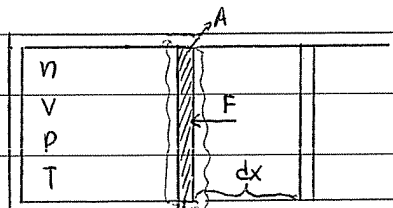
Μόνο για ιδανικό αέριο

Για ιδανικό αέριο $U = \sum \frac{1}{2} m_i v_i^2 + \sum E_{ij}$

Άρα $U = N \sum \frac{1}{2} m_i v_i^2 = N \sum \frac{1}{2} m_i \frac{v_i^2}{N} = N \sum \frac{1}{2} m_i \langle v_i^2 \rangle = N \langle E \rangle$

Επειδή $\langle E \rangle = \frac{3}{2} kT \Rightarrow U = \frac{3N}{2} kT = \frac{3}{2} N \frac{R}{N_A} T = \frac{3}{2} nRT$

Επομένως $U = \frac{3}{2} nRT = U(T)$, άρα η εσωτερική ενέργεια είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας



αβαρές, χωρίς εφελκές

$$dU = dW + dQ$$

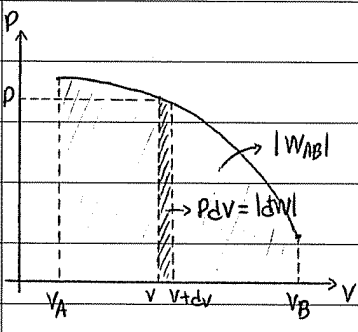
$$dQ = n c dT$$

$$dW = \vec{F} \cdot d\vec{x} = -F dx$$

$$F = PA$$

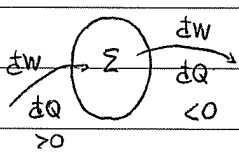
$$\Rightarrow dW = -PA dx \Rightarrow dW = -P dV$$

Άρα $dW = -P dV$

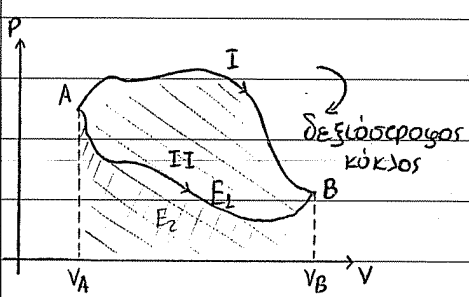


Για πολύ μικρή μεταβολή του όγκου κατά dV είναι $P dV \approx \delta W$
 $W_{AB} = - \int_{V_A}^{V_B} P dV$: εξαρτάται από τη μεταβολή (διαδρομή)

$|W_{AB}| = \text{εμβαδό κατω από την καμπύλη } P(V)$ $|W_{AB}| = E$



$V_A < V_B \rightarrow \Delta V > 0$ εκτόνωση
 $W_{AB} < 0 \rightarrow$ Σύστημα \Rightarrow Περιβάλλον



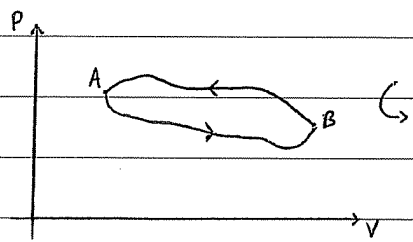
$V_A > V_B \rightarrow \Delta V < 0$ συμπίεση
 $W_{AB} > 0 \rightarrow$ Σύστημα \Leftarrow Περιβάλλον

$\Delta U_{AB I} = \Delta U_{AB II}$
 $|W_{AB I}| = E_1$, $|W_{AB II}| = E_2$ με $E_1 > E_2$

$W_{AB I} < 0$, $W_{BA II} > 0$

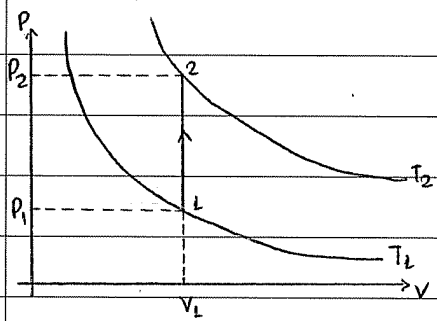
$W_{03} = W_{AB I} + W_{BA II}$ ΑΛΓΕΒΡΙΚΑ

$W_{03} < 0$ τότε $\Sigma \Rightarrow \Pi$ αποδοτικός κύκλος



$W_{03} > 0 \rightarrow \Pi \Rightarrow \Sigma$
 αποδοτικός κύκλος

1. Ισόχωρη μεταβολή ($V = \text{σταθ.} \Rightarrow \frac{P}{T} = \text{σταθ.}$)



$$C_V = \frac{1}{\eta} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_{V=\text{σταθ.}}$$

$$V = \text{σταθ.} \Rightarrow dV = 0 \Rightarrow \delta W = 0$$

$$\text{Άρα } dU = dQ$$

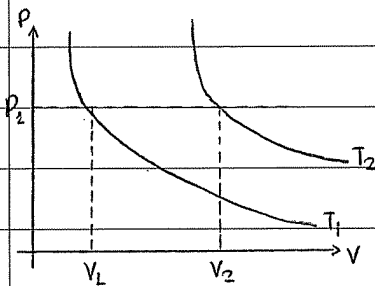
$$dQ = n c_v dT \quad \text{όσα} \quad dU = n c_v dT$$

U: καταστατικό μέγεθος

$$dU: \text{ανεξάρτητο μεταβολής} \Rightarrow dU = n c_v dT : \text{γενική σχέση για κάθε μεταβολή}$$

$$U = \frac{3}{2} nRT \Rightarrow dU = \frac{3}{2} nR dT \quad \left. \begin{array}{l} \\ \text{όμως } dU = n c_v dT \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{3}{2} nR dT = n c_v dT \Rightarrow c_v = \frac{3}{2} R \quad [J \text{ mol}^{-1} K^{-1}]$$

2. Ισοβαρής μεταβολή ($P = \text{όσα} \Rightarrow \frac{V}{T} = \text{όσα}$)



$$c_p = \frac{1}{n} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_{P=\text{όσα}}$$

$$dQ = n c_p dT \Rightarrow \Delta Q = n c_p \Delta T$$

$$dW = -P dV \Rightarrow W_{1,2} = -P \Delta V = -nR \Delta T$$

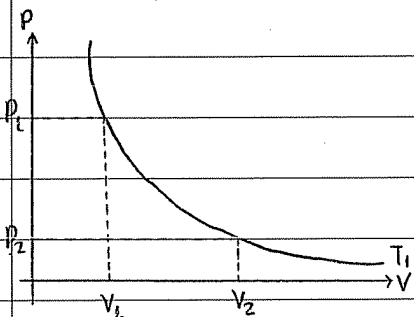
$$V_2 > V_1 \rightarrow \text{εκτόνωση} \rightarrow W < 0 \rightarrow \Sigma \Rightarrow \Pi$$

$$dU = n c_v dT \Rightarrow \Delta U = n c_v \Delta T$$

$$dU = dW + dQ \Rightarrow n c_v dT = -P dV + n c_p dT \Rightarrow n c_v dT = -nR dT + n c_p dT \Rightarrow$$

$$c_v = c_p - R \Rightarrow c_p - c_v = R \Rightarrow c_p = \frac{5}{2} R$$

Ισόθερμη μεταβολή ($T = \text{όσα} \Rightarrow PV = \text{όσα}$)



$$T = \text{όσα} \Rightarrow dT = 0 \Rightarrow c = \frac{1}{n} \left(\frac{dQ}{dT} \right) \rightarrow \infty$$

$$U(T) = \text{όσα} \Rightarrow dU = 0$$

$$\text{όσα } dU = dW + dQ \Rightarrow dW + dQ = 0 \Rightarrow dQ = -dW = P dV$$

$$W_{1,2} = - \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad \left. \begin{array}{l} \\ P = \frac{nRT}{V} \end{array} \right\} \Rightarrow W_{1,2} = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} =$$

$$= -nRT \ln V \Big|_{V_1}^{V_2} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} \quad \text{όσα} \quad W_{1,2} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

Βαθμοί ελευθερίας συστήματος - αρχή ισοκατανομής της ενέργειας

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$$

$$\frac{1}{2} m \langle v_i^2 \rangle = \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} kT = \frac{1}{2} kT, \quad i = x, y, z$$

Η εσωτερική ενέργεια του ιδανικού αερίου είναι περίπου ίση με την κινητική

$$U = E_{kin} + E_{ωμ} \quad \text{άρα} \quad U \approx E_{kin}$$

$$U = N \langle E_{kin} \rangle = N \cdot \frac{1}{2} kT$$

μόρια είναι ελαστικές σφαιρικές σφαίρες

$$\langle E_{kin} \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \quad U = N \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$$

Σύμφωνα με την κατανομή Maxwell-Boltzmann $U = \frac{3}{2} nRT$

$$dU = n c_v dT \Rightarrow c_v = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} \Rightarrow c_v = \frac{3}{2} R \quad \text{γενικά για όλα τα αέρια}$$

$$c_p = c_v + R \Rightarrow c_p = \frac{5}{2} R$$

$$\frac{2c_v}{R} = 3$$

$$\text{Ar: } 2.98$$

$$\text{CO}_2: 4.94$$

$$\text{O}_2: 5.04$$

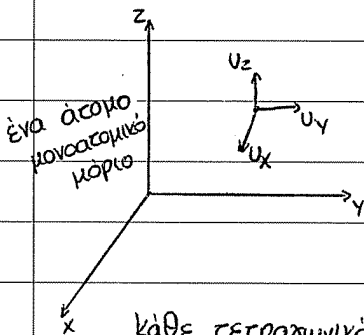
$$\text{He: } 2.98 \approx 3!!!$$

$$\text{H}_2: 4.87$$

$$\text{N}_2: 4.93$$

$$\approx 5$$

Συμπλοή ελαστική σφαίρα

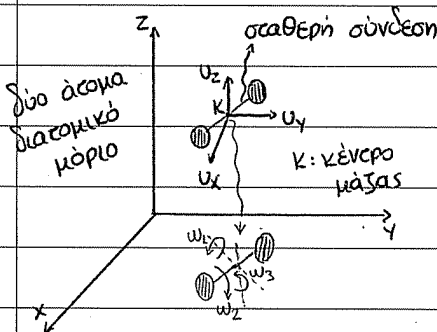


$$\langle E_{kin} \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m \langle v_x^2 \rangle + \frac{1}{2} m \langle v_y^2 \rangle + \frac{1}{2} m \langle v_z^2 \rangle$$

Επειδή η κίνηση προς όλες τις κατευθύνσεις είναι ισοπρόβνη

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle \quad \langle E_{kin} \rangle = \frac{3}{2} kT$$

αρχή της ισοκατανομής της ενέργειας
κάθε τετραγωνικός όρος ενέργειας συνεισφέρει κατά $\frac{1}{2} kT$ στη μέση ενέργεια



$$\langle E_{kin} \rangle = \frac{1}{2} m (\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle) + \frac{1}{2} I_1 \omega_1^2 + \frac{1}{2} I_2 \omega_2^2 + \frac{1}{2} I_3 \omega_3^2$$

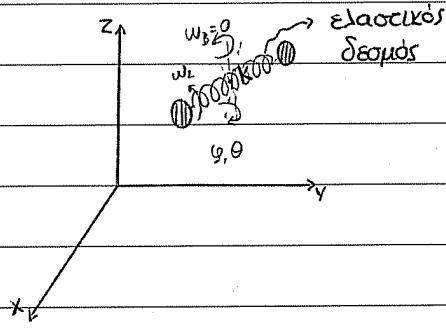
$$= \frac{1}{2} kT + \frac{1}{2} kT + \frac{1}{2} kT + \frac{1}{2} kT + \frac{1}{2} kT$$

$$= \frac{5}{2} kT$$

$$U = N \langle E_{kin} \rangle \Rightarrow U = \frac{5}{2} nRT$$

$$dU = n c_v dT \Rightarrow c_v = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} \Rightarrow c_v = \frac{5}{2} R \quad \text{και} \quad c_p = \frac{7}{2} R$$

Γενικά: $\langle E_{kin} \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle + \dots + \frac{1}{2} I_1 \omega_1^2 + \frac{1}{2} I_2 \omega_2^2 + \dots + \frac{1}{2} k (dr)^2 + \frac{1}{2} \mu \left(\frac{dr}{dt}\right)^2$



$$\langle E_{kin} \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle + \dots + \frac{1}{2} I_1 \omega_1^2 + \frac{1}{2} I_2 \omega_2^2 + \dots + \frac{1}{2} k (dr)^2 + \frac{1}{2} \mu \left(\frac{dr}{dt}\right)^2$$

Συνολικά $\langle E_{kin} \rangle = \frac{7}{2} kT$

f: βαθμοί ελευθερίας (συγκεκριμένα 7)

Οι βαθμοί ελευθερίας ενός σωματιδίου (συστήματος) είναι ο αριθμός των ανεξάρτητων συντεταγμένων με τις οποίες ορίζεται η θέση του ή ο αριθμός των ανεξάρτητων γεωμετρικών όρων με τους οποίους καθορίζεται η κίνηση ή οι τρόποι με τους οποίους γίνεται απορρόγηση ενέργειας

Υπάρχουν μεταφορικοί, περιστροφικοί, δονητικοί βαθμοί ελευθερίας

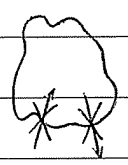
Οι δονητικοί βαθμοί ελευθερίας έχουν διπλάσια "χωρητικότητα" από τους άλλους

Ένα μονοατομικό μόριο έχει 3 βαθμούς ελευθερίας και ολική ενέργεια $\frac{3}{2} kT$

- - διατομικό	- - - - 5	- -	- - $\frac{5}{2} kT$ (σταθερό δεσμό)
- -	- - 6	- -	- - $\frac{7}{2} kT$ (ελαστικό δεσμό)

Αδιαβατική μεταβολή (το σύστημα δεν ανταλλάσσει θερμότητα με το περιβάλλον, $dQ=0$)

$dQ=0$, $dU = dQ + dW \Rightarrow dU = dW = nC_v dT$
 $DU_{1,2} = nC_v (T_2 - T_1)$, $C_p = C_v + R$



Γενικά $dU = dW = nC_v dT = -P dV$
 Ιδαν. αέριο $PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V}$
 $\Rightarrow nC_v dT = -\frac{nRT}{V} dV \Rightarrow \frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_v} \frac{dV}{V}$

$\frac{R}{C_v} = \frac{C_p - C_v}{C_v} = \frac{C_p}{C_v} - 1 = \gamma - 1$, όπου $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$: λόγος Poisson με $\gamma > 1$

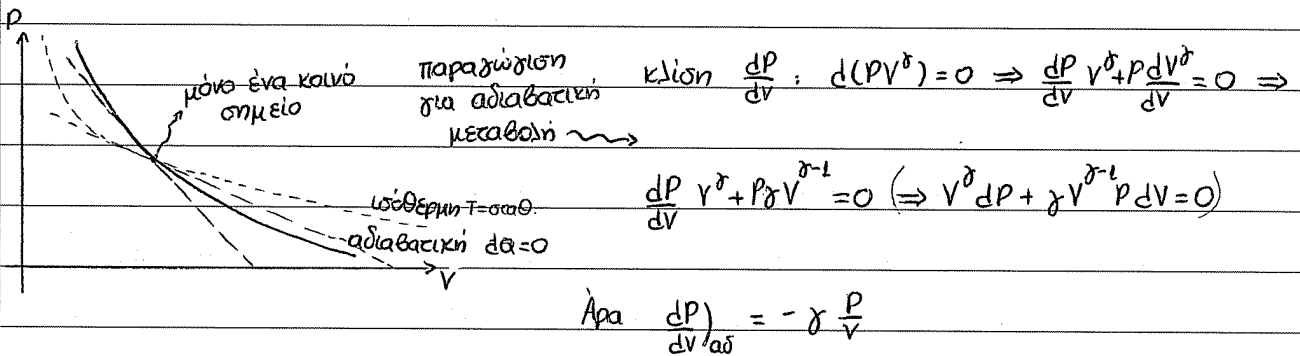
Άρα $\frac{dT}{T} = -(\gamma - 1) \frac{dV}{V} \Rightarrow \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -(\gamma - 1) \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \Rightarrow \ln \frac{T_2}{T_1} = -(\gamma - 1) \ln \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow$

$\ln \frac{T_2}{T_1} + (\gamma - 1) \ln \frac{V_2}{V_1} = 0 \Rightarrow \ln \left[\frac{T_2}{T_1} \cdot \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma - 1} \right] = 0 \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} \cdot \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma - 1} = 1 \Rightarrow T_2 V_2^{\gamma - 1} = T_1 V_1^{\gamma - 1}$

Άρα $T V^{\gamma - 1} = \text{σταθ.}$ (1)

$$PV = nRT \Rightarrow T = \frac{PV}{nR} \quad \text{όρα} \quad \frac{dV}{nR} V^{\delta-1} = \sigma \alpha \theta \Rightarrow \boxed{PV^\delta = \sigma \alpha \theta} \quad (2) \quad \text{SOS}$$

$$PV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{P} \quad \text{όρα} \quad T (\ln R) \left(\frac{T}{P}\right)^{\delta-1} = \sigma \alpha \theta \Rightarrow \boxed{T^\delta P^{1-\delta} = \sigma \alpha \theta} \quad (3)$$



$$\text{Στην ισόθερμη: } PV = \sigma \alpha \theta \Rightarrow d(PV) = 0 \Rightarrow \frac{dP}{dV} V + P = 0 \Rightarrow \frac{dP}{dV}|_{is} = -\frac{P}{V}$$

Η κλίση της αδιαβατικής είναι μικρότερη ($\gamma > 1$) ή μεγαλύτερη κατά απόλυτη τιμή από αυτήν της ισόθερμης, άρα η πρώτη ελαττώνεται γρηγορότερα από τη δεύτερη

Πολυτροπική ($PV^k = \sigma \alpha \theta$, γενική μεταβολή, περιγράφει όλες τις μεταβολές)

$$k = \frac{C_p - C_v}{C_v - C} = \sigma \alpha \theta \quad \text{όπου } C = \sigma \alpha \theta$$

$$\left. \begin{aligned} dU &= nC_v dT \\ dQ &= nC dT \\ dW &= -P dV \end{aligned} \right\} \Rightarrow dU = dQ + dW \Rightarrow nC_v dT = nC dT - n \frac{RT}{V} dV \Rightarrow n(C_v - C) dT = -n \frac{RT}{V} dV \Rightarrow \frac{dT}{T} = -\frac{C_p - C_v}{C_v - C} \frac{dV}{V} \Rightarrow \frac{dT}{T} = -(k-1) \frac{dV}{V} \Rightarrow$$

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -(k-1) \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \Rightarrow \ln \frac{T_2}{T_1} = -(k-1) \ln \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow \ln \frac{T_2}{T_1} + (k-1) \ln \frac{V_2}{V_1} = 0 \Rightarrow$$

$$\ln \left[\frac{T_2}{T_1} \cdot \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{k-1} \right] = 0 \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{k-1} = 1 \Rightarrow T_2 V_2^{k-1} = T_1 V_1^{k-1} \quad \text{όρα} \quad \boxed{TV^{k-1} = \sigma \alpha \theta} \quad \boxed{PV^k = \sigma \alpha \theta} \\ \boxed{T^\delta P^{1-\delta} = \sigma \alpha \theta}$$

ισόθερμη

$$C = \frac{1}{n} \frac{dQ}{dT} \quad C \rightarrow \infty \quad k = \frac{C_p - C_v}{C_v - C} = \frac{L - \frac{C_p}{C}}{L - \frac{C_v}{C}} = 1 \quad TV^0 = \sigma \alpha \theta \Rightarrow T = \sigma \alpha \theta$$

$$\text{ή } PV^1 = \sigma \alpha \theta \Rightarrow PV = \sigma \alpha \theta$$

Αδιαβατική

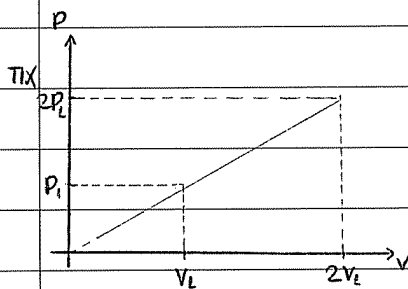
$$C = \frac{1}{n} \frac{dQ}{dT}, \quad C=0 \quad \therefore \quad \kappa = \frac{C-C_p}{C-C_v} = \frac{C_p}{C_v} = \gamma, \quad \text{όρα } PV^\gamma = \text{σταθ}$$

Ισοβαρής

$$C = C_p, \quad \kappa = \frac{C-C_p}{C-C_v} = 0, \quad PV^0 = \text{σταθ} \Rightarrow P = \text{σταθ} \quad \text{ή} \quad TV^{-1} = \text{σταθ} \Rightarrow \frac{T}{V} = \text{σταθ}$$

Ισοχωρή

$$C = C_v, \quad \kappa = \frac{C-C_p}{C-C_v} \rightarrow \infty, \quad T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{σταθ} \Rightarrow TP^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{σταθ} \Rightarrow \frac{T}{P} = \text{σταθ}$$

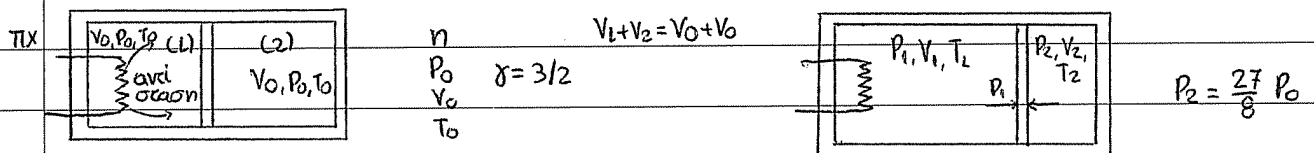


$$P = a_0 + a_1 V$$

$$\left. \begin{aligned} P_1 &= a_0 + a_1 V_1 \\ 2P_1 &= a_0 + 2a_1 V_1 \end{aligned} \right\} \Rightarrow a_0 = 0, \quad \text{όρα } \frac{P}{V} = a_1$$

Επομένως η μεταβολή είναι πολυτροπική με $\kappa = -1$

$$\kappa = \frac{C-C_p}{C-C_v} = -1 \Rightarrow C-C_p = -C+C_v \Rightarrow C = \frac{1}{2}(C_v+C_p)$$



Αγού έχουμε μηδενική μεταφορά θερμότητας \rightarrow έχουμε αδιαβατική μεταβολή

$$\text{Πυκνωτική} \approx \text{ισορροπία} \Rightarrow P_1 = P_2 = 27P_0/8$$

$$P_2 V_2^\gamma = P_0 V_0^\gamma \Rightarrow V_2^\gamma = \frac{P_0}{P_2} V_0^\gamma \Rightarrow V_2 = \left(\frac{P_0}{P_2}\right)^{1/\gamma} V_0 \Rightarrow V_2 = \left(\frac{8}{27}\right)^{2/3} V_0 \Rightarrow V_2 = \frac{4}{9} V_0$$

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_0 V_0^{\gamma-1} \Rightarrow T_2 = T_0 \left(\frac{V_0}{V_2}\right)^{\gamma-1} \Rightarrow T_2 = \left(\frac{9}{4}\right)^{1/2} T_0 \Rightarrow T_2 = \frac{3}{2} T_0$$

$$P_2 V_2^\gamma = \text{σταθ} \Rightarrow P_2 (2V_0 - V_1)^\gamma = \text{σταθ}$$

$$V_1 = 2V_0 - V_2 = 2V_0 - \frac{4}{9} V_0 = \frac{14}{9} V_0$$

$$P_1 V_1 = nRT_1 \Rightarrow T_1 = \frac{P_1 V_1}{nR} \Rightarrow T_1 = \frac{1}{nR} \cdot \frac{27}{8} P_0 \cdot \frac{14}{9} V_0 \Rightarrow T_1 = \frac{21}{4} T_0$$

$$dQ_2 = 0 \Rightarrow dU_2 = dW_2 = n c_v dT$$

$$\Delta U_2 = W_2 = n c_v (T_2 - T_0)$$

$$c_v = \frac{f}{2} R \quad \text{βαθμει ελευθερίας}$$

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{c_v + R}{c_v} = \frac{R}{c_v} + 1 \Rightarrow c_v = \frac{R}{\gamma - 1} = 2R$$

$$\Delta U_2 = n 2R \left(\frac{3}{2} T_0 - T_0\right) = n R T_0 > 0$$

$$W_2 > 0 \Rightarrow \Sigma < \pi$$

$$dU_1 = dQ_1 + dW_1$$

$$dU_1 = n c_v dT \quad \Delta U_1 = n c_v (T_1 - T_0) = \frac{17}{2} n R T_0$$

$$dW_1 = -P_1 dV_1 = -P_1 (-dV_2) \quad \text{γιατι } V_1 = 2V_0 - V_2$$

$$dW_1 = -(P_2 dV_2) = -dW_2 \quad \text{δρα } W_1 = -W_2 = -n R T_0 < 0$$

$$dQ_1 = dU_1 - dW_1 \Rightarrow Q_1 = U_1 + W_1 \Rightarrow Q_1 = \frac{17}{2} n R T_0 + n R T_0 = \frac{19}{2} n R T_0$$

$$\pi x. P_1 = 100 \quad V_1 = 1 \quad P_2 = 4 \quad V_2 = 5 \quad P = \frac{100}{\sqrt{2}} : \text{νόμος της μεταβολής}$$

$$P = \frac{100}{\sqrt{2}} \Rightarrow P V^2 = 100 \Rightarrow P V^k = \text{σταθ} \quad \text{με } k=2, \text{ δρα πολυτροπική μεταβολή}$$

$$k = \frac{c_p - c_v}{c_p - c_v} = 2 \Rightarrow c_p - c_v = 2c_p - 2c_v \Rightarrow c_p = 2c_v - c_p \Rightarrow c_p = c_v - R \quad \text{δρα } c_p = \frac{R}{2}$$

$$dQ = n c_d dT \Rightarrow Q = n c_d \Delta T$$

$$P_1 V_1 = n R T_1 \Rightarrow T_1 = \frac{P_1 V_1}{n R} \Rightarrow T_1 = \frac{100}{n R}$$

$$P_2 V_2 = n R T_2 \Rightarrow T_2 = \frac{P_2 V_2}{n R} \Rightarrow T_2 = \frac{20}{n R}$$

$$\left. \begin{array}{l} T_1 = \frac{100}{nR} \\ T_2 = \frac{20}{nR} \end{array} \right\} \Rightarrow Q = \frac{1}{2} n R \left(\frac{20}{nR} - \frac{100}{nR} \right) \Rightarrow Q = -40$$
$$Q < 0 \rightarrow \Sigma \Rightarrow \pi$$

$$\left. \begin{array}{l} P V = n R T \\ P V^2 = 100 \end{array} \right\} \Rightarrow V = \frac{100}{n R T} \quad \text{η} \quad T V = \frac{100}{n R}$$

$$\Delta U = n c_v (T_2 - T_1) = \frac{3}{2} n R \left(\frac{20}{n R} - \frac{100}{n R} \right) = -120$$

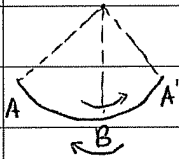
$$dW = -P dV = -100 \frac{dV}{V^2}$$

$$W_{1,2} = \int_{V_1}^{V_2} -100 \frac{dV}{V^2} = -100 \int_{V_1}^{V_2} V^{-2} dV = 100 \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) = -80$$

$$\text{Επιληθουση: } \Delta U = Q + W \Rightarrow -120 = -40 - 80, \text{ δρα ισχύει ο πρώτος νόμος}$$

$\pi x \quad a = \frac{1}{x} \frac{dx}{d\theta}$: Θερμικός συντελεστής ωδότητας

$x = x_0(1 + a\Delta\theta)$, αν $a = \alpha a\theta$.



$\theta = 20^\circ C$ $\Delta t = 3 \text{ days}$

$T = 2 \text{ sec}$ $\theta = 30^\circ C$

$a = 0.7 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ $l = l_0(1 + a\Delta\theta)$, $T_0 = 2\pi\sqrt{\frac{l_0}{g}}$

$T = 2\pi\sqrt{\frac{l_0(1+a\Delta\theta)}{g}} = 2\pi\sqrt{\frac{l_0}{g}} \sqrt{1+a\Delta\theta} = T_0(1+a\Delta\theta)^{1/2}$

Για $a\Delta\theta \ll 1$ είναι $(1+a\Delta\theta)^{1/2} \approx 1 + \frac{1}{2}a\Delta\theta$ από τον νόμο $(1+x)^n \approx 1+nx \quad \forall x \ll 1$

Άρα $T = T_0(1 + \frac{1}{2}a\Delta\theta)$ και $\Delta T = \frac{1}{2}a\Delta\theta T_0$: καθυστέρηση σε κάθε περίοδο

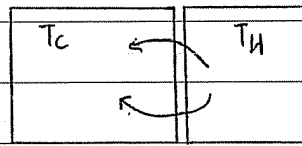
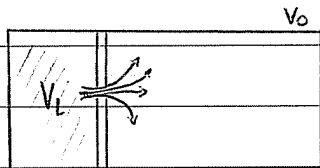
Για N περιόδους : $N\Delta T = \frac{N}{2}a\Delta\theta T_0 = \Delta t$

Χρησιμοποιώντας τα δεδομένα έχουμε:

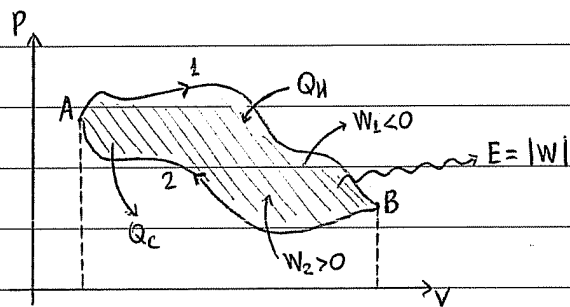
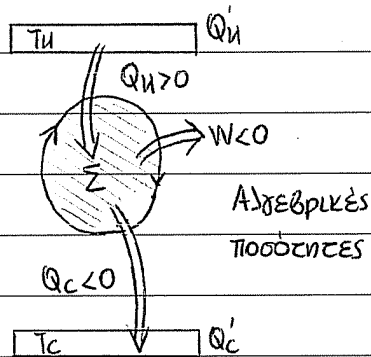
$\Delta\theta = 30^\circ C - 20^\circ C = 10^\circ C = 10 K$, $N = 30 d = 30 \cdot 24 \cdot 60 \cdot 60 \text{ sec}$

Άρα $\Delta t \approx 2.07 \text{ sec}$

Κατεύθυνση των θερμικών γαινομένων



$T_c < T_0 < T_H$



$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W \Rightarrow 0 = Q_H + Q_C + \overset{W}{W_1 + W_2} \quad W = -Q_H - Q_C \quad \text{αλγεβρικά}$$

Επειδή η U είναι καταστατικό μέγεθος (φανατορίζεται στη θέση σου)

η: συντελεστής απόδοσης

$$\eta = \frac{|\text{ωφέλιμη ενέργεια}|}{|\text{δαπανώμενη ενέργεια}|} \quad \text{γενικά} \quad \eta = \frac{|W|}{|Q_H|}$$

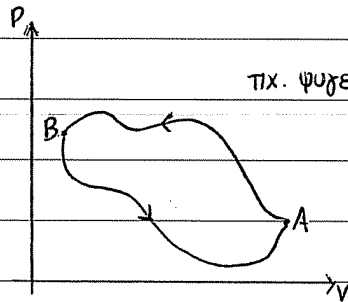
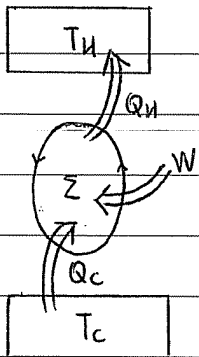
$$W < 0 \Rightarrow |W| = -W = Q_H + Q_C$$

$$Q_H > 0 \Rightarrow |Q_H| = Q_H$$

$$Q_C < 0 \Rightarrow |Q_C| = -Q_C$$

$$\Rightarrow |W| = |Q_H| - |Q_C| \quad \text{και} \quad \eta = \frac{|W|}{|Q_H|} = \frac{|Q_H| - |Q_C|}{|Q_H|} = 1 - \frac{|Q_C|}{|Q_H|}$$

Πάντα $\eta \leq 1$

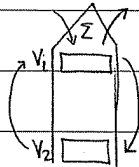
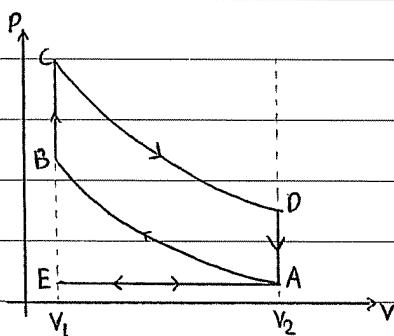


π.χ. ψυγείο

αντίθετη θερμότητα

$$\eta_{\psi} = \frac{|Q_C|}{|W|}$$

$$\eta_a = \frac{|Q_H|}{|W|} = \frac{1}{\eta} \geq 1$$



$$C_p, C_v \quad \gamma = C_p/C_v$$

AB: αδιαβατική $Q_{AB} = 0$

BC: ισοχωρή $W_{BC} = 0, Q_{BC} = n C_v (T_C - T_B) > 0$

CD: αδιαβατική $Q_{CD} = 0$

DA: ισοχωρή $W_{DA} = 0, Q_{DA} = n C_v (T_A - T_D) < 0$

$$Q_H = Q_{BC}, \quad Q_C = Q_{DA}, \quad \eta = 1 - \frac{|Q_C|}{|Q_H|} = \frac{n C_v (T_D - T_A)}{n C_v (T_C - T_B)} = 1 - \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B}$$

$$\left. \begin{aligned} \text{AB: αδιαβατική} &\rightarrow T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1} \Rightarrow T_A V_2^{\gamma-1} = T_B V_1^{\gamma-1} \\ \text{CD: αδιαβατική} &\rightarrow T_D V_D^{\gamma-1} = T_C V_C^{\gamma-1} \Rightarrow T_D V_2^{\gamma-1} = T_C V_1^{\gamma-1} \end{aligned} \right\} \Rightarrow (T_D - T_A) V_2^{\gamma-1} = (T_C - T_B) V_1^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$$

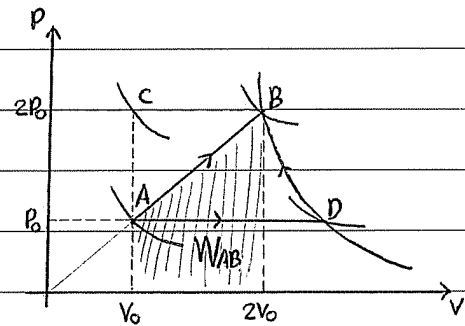
$$\text{Άρα} \quad \eta = 1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$$

πχ. Αέριο διατομικό χωρίς καλάνωση $\Rightarrow f=5$

A: V_0, P_0 B: $V_2=2V_0, P_2=2P_0$, άρα $T_2=4 \frac{P_0 V_0}{\gamma R} = 4T_0$

DB: αδιαβατική μεταβολή

$C_v = \frac{f}{2} R = \frac{5}{2} R$, $C_p = C_v + R = \frac{7}{2} R$, $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = 7/5$



AB: $P = a_0 + a_1 V$

$$\left. \begin{aligned} P_0 &= a_0 + a_1 V_0 \\ 2P_0 &= a_0 + a_1 2V_0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow a_0 = 0 \Rightarrow P = a_1 V \Rightarrow PV^{-1} = \text{σταθ.} \Rightarrow \text{AB: πολυτροπική με } \kappa = -1$$

$$\kappa = \frac{C - C_p}{C - C_v} = -1 \Rightarrow C = \frac{1}{2} (C_v + C_p) = 3R$$

DB: $T_B^\gamma P_B^{1-\gamma} = T_D^\gamma P_D^{1-\gamma} \Rightarrow T_D = \left(\frac{P_B}{P_D}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} T_B \Rightarrow T_D = \left(\frac{P_B}{P_D}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} T_B \Rightarrow T_D = 2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \cdot 4T_0 \Rightarrow T_D = 2^{\frac{12}{7}} T_0$
 $P_D V_D^\gamma = P_B V_B^\gamma \Rightarrow V_D = \frac{P_B}{P_D} V_B \Rightarrow V_D = \left(\frac{P_B}{P_D}\right)^{1/\gamma} V_B \Rightarrow V_D = 2^{1/\gamma} \cdot 2V_0 \Rightarrow V_D = 2^{\frac{12}{7}} V_0$

AB: $\Delta U_{AB} = n C_v (T_B - T_A) = 3n C_v T_0 = \frac{15}{2} n R T_0$

$W_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} -P dV = \int_{V_A}^{V_B} -a_1 V dV = -a_1 \frac{V^2}{2} \Big|_{V_A}^{V_B} = -a_1 \frac{4V_0^2 - V_0^2}{2} = -\frac{3}{2} a_1 V_0^2$

$P_0 = a_1 V_0$, άρα $W_{AB} = -\frac{3}{2} P_0 V_0 = -\frac{3}{2} n R T_0 < 0$

$Q_{AB} = n C (T_B - T_A) = 3n C T_0 = 9n R T_0$

AD: $\Delta U_{AD} = n C_v (T_D - T_A) = n C_v (2^{\frac{12}{7}} - 1) T_0 = \frac{5}{2} (2^{\frac{12}{7}} - 1) n R T_0$

$W_{AD} = \int_{V_A}^{V_D} -P dV = -P_0 (V_D - V_A) = -(2^{\frac{12}{7}} - 1) P_0 V_0 = (1 - 2^{\frac{12}{7}}) n R T_0 < 0$

$Q_{AD} = n C_p (T_D - T_A) = (2^{\frac{12}{7}} - 1) n C_p T_0 = \frac{7}{2} (2^{\frac{12}{7}} - 1) n R T_0$

DB: $\Delta U_{DB} = n C_v (T_B - T_D) = n C_v (4T_0 - 2^{\frac{12}{7}} T_0) = 5(2 - 2^{\frac{5}{7}}) n R T_0$

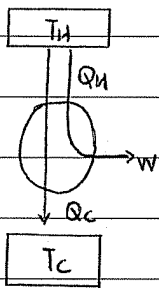
$W_{DB} = \int_{V_D}^{V_B} -P dV = + \Delta U_{DB} = 5(2 - 2^{\frac{5}{7}}) n R T_0$

Επειδή DB: αδιαβατική $Q_{DB} = 0$

Είναι: $Q_H = Q_{AB} > 0$ $Q_C = Q_{DA} < 0$

Επομένως ο συντελεστής απόδοσης είναι: $\eta = 1 - \frac{|Q_C|}{|Q_H|} = 1 - \frac{\frac{7}{2} (2^{\frac{12}{7}} - 1) n R T_0}{9n R T_0} = 1 - \frac{7}{18} (2^{\frac{12}{7}} - 1)$

ΙΔΑΝΙΚΟ ΑΕΡΙΟ



ανταλλαγή θερμότητας μόνο

1,3 $\Sigma \rightleftharpoons$ Θερμοδοχεία

με Θερμοδοχεία

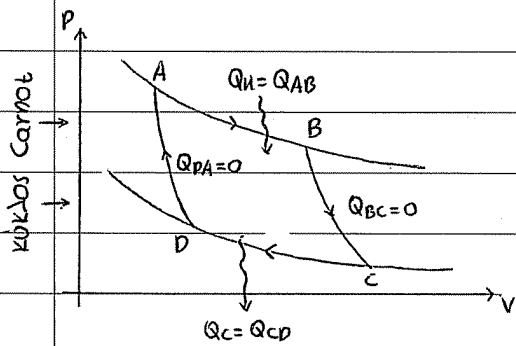
ισόθερμες T_C, T_H : σταθ

T_H, T_C : σταθερά

Θερμωρησιακότητες των

2,4 $T_C \rightleftharpoons T_H$ $Q=0$ αδιαβατικές

Θερμοδοχείων $\rightarrow \infty$



AB, CD: Ισόθερμες

BC, DA: αδιαβατικές

$$Q = Q_H + Q_C = Q_{AB} + Q_{CD} = -W_{AB} - W_{CD}$$

$$W_{AB} = -nRT_H \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$W_{CD} = -nRT_C \ln \frac{V_D}{V_C}$$

Επομένως $Q_H = -W_{AB} = nRT_H \ln \frac{V_B}{V_A} > 0$, $Q_C = -W_{CD} = nRT_C \ln \frac{V_D}{V_C} < 0$

$$\eta_C = 1 - \frac{|Q_C|}{|Q_H|} = 1 - \frac{nRT_C \ln \frac{V_D}{V_C}}{nRT_H \ln \frac{V_B}{V_A}} = 1 - \frac{T_C}{T_H} \frac{\ln \frac{V_D}{V_C}}{\ln \frac{V_B}{V_A}}$$

BC: $TV^{\delta-1} = \text{σταθ} \Rightarrow T_B V_B^{\delta-1} = T_C V_C^{\delta-1}$, DC: $T_D V_D^{\delta-1} = T_A V_A^{\delta-1}$

Από τις παραπάνω σχέσεις προκύπτει: $\left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\delta-1} = \left(\frac{V_C}{V_D}\right)^{\delta-1} \Rightarrow \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$

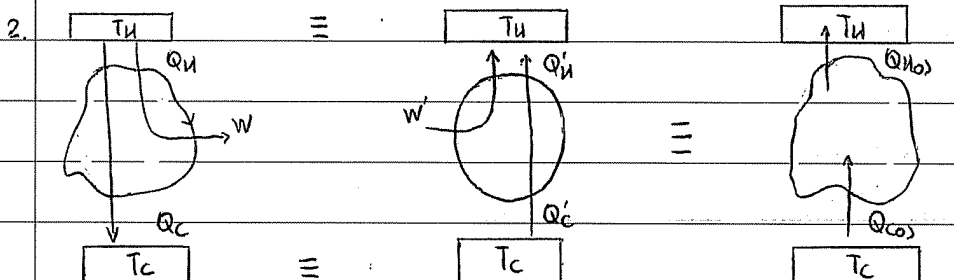
γιατί $T_C = T_D = T_{cool}$, $T_A = T_B = T_H$

Άρα $\eta_C = 1 - \frac{T_C}{T_H}$ μόνο για ιδανικό αέριο

Θερμικές μηχανές κάτω από τις ίδιες συνθήκες T_C, T_H ίδια

1. Όλες οι αντιστρεπτικές μεταβολές $\eta_r = \eta_C$
 2. Μη αντιστρεπτική $\eta_i \leq \eta_C$
- } Γενικά $\eta \leq \eta_C$

Απόδειξη



μη αντιστρεπτική η_i

αντιστρεπτική

μη αντιστρεπτική



Έστω $n_i > n_c$, όπου n_i ο συντελεστής της μη αντιστρεπτής μεταβολής

$$n_i = \frac{|W|}{|Q_H|} > n_c = \frac{|W'|}{|Q_H'|}$$

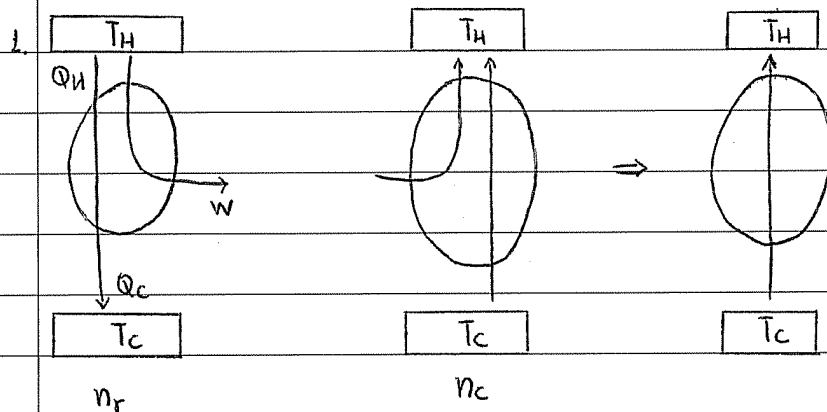
Επειδή $W+W'=0 \Rightarrow W'=-W$ είναι: $|Q_H'| > |Q_H| \Rightarrow -Q_H' > Q_H \Rightarrow Q_H + Q_H' < 0$

Άρα $Q_{H0} = Q_H + Q_H' < 0$

$$\left. \begin{aligned} W_0 &= W + W' \\ W_0 &= Q_{H0} + Q_{C0} \end{aligned} \right\} \Rightarrow Q_{H0} + Q_{C0} = 0 \Rightarrow Q_{C0} = -Q_{H0} > 0$$

Άρα $n_i > n_c \Rightarrow$ θ.μ.   μοναδικό αποτέλεσμα $T_c \rightarrow T_H$ άτοπο ~~⊗~~

Επομένως $n_i \leq n_c$

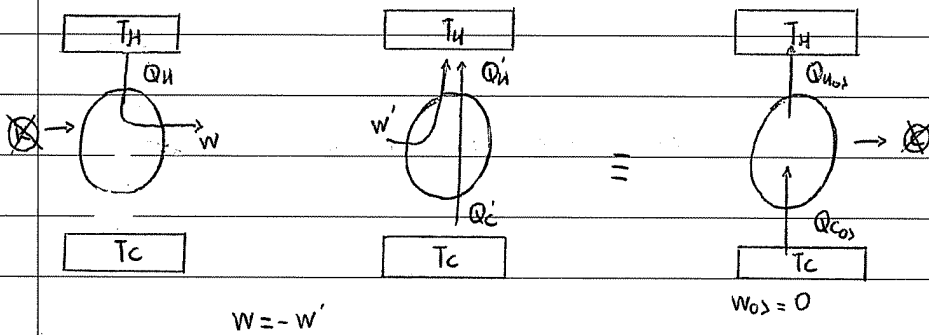


Τα παρακάτω προηγούνται του Carnot:

1. Clausius: Δεν υπάρχει μηχανή που λειτουργεί με κυκλικές διαδικασίες και της οποίας μοναδικό αποτέλεσμα να είναι η μεταφορά θερμότητας από ψυχρή σε θερμή πηγή.
2. Kelvin: Δεν υπάρχει μηχανή που λειτουργεί με κυκλικές διαδικασίες και της οποίας μοναδική λειτουργία είναι η απορρόφηση θερμότητας από μια πηγή και η μετατροπή της σε έργο.

Η πρόταση Clausius είναι λογικά ισοδύναμη με την πρόταση Kelvin

Έστω ότι δεν λοχύει η kelvin και λοχύει η clausius



$$W_0 > W + W' = 0$$

Υποθέσαμε ότι λοχύει η clausius και καταλήξαμε στο

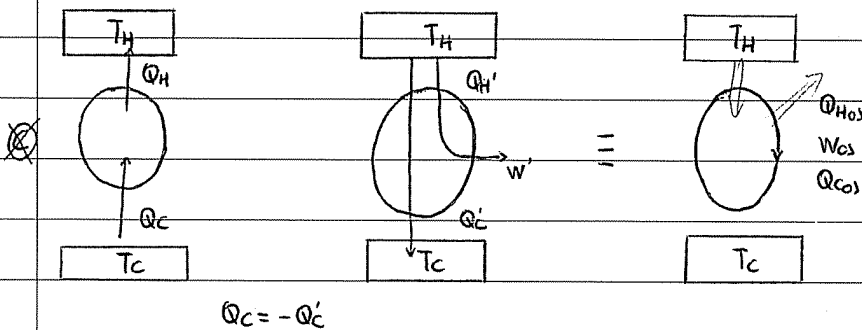
$$Q_{H0} = Q_H + Q_{H'}$$

ότι δεν λοχύει \rightarrow άτοπο

$$Q_{C0} = Q_{C'} + Q_C < 0$$

Άρα λοχύει η kelvin

Έστω ότι δεν λοχύει η clausius και λοχύει η kelvin



$$Q_{C0} = Q_C + Q_{C'} = 0$$

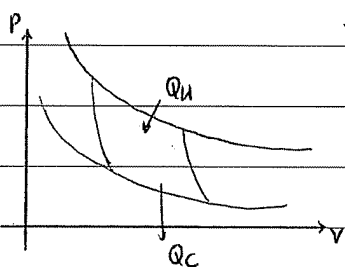
$$W_0 = W + W' = W' < 0$$

~~άτοπο~~

$$Q_{H0} = Q_H + Q_{H'} > 0$$

Συνέχεια από Carnot

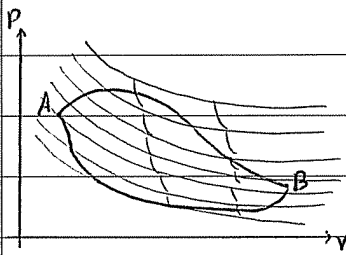
** Η απόδοση όλων των θερμικών αντιστρεπτών μηχανών, που λειτουργούν μεταξύ των ίδιων δεξαμενών θερμοκρασίας είναι ίδια, δηλ. $\eta = 1 - \frac{|Q_C|}{|Q_H|} = 1 - \frac{T_C}{T_H} = \eta_C$



$$\eta_C = 1 - \frac{|Q_C|}{|Q_H|} = 1 - \frac{T_C}{T_H} = \eta_C$$

$$\frac{|Q_C|}{|Q_H|} = \frac{T_C}{T_H} \Rightarrow -\frac{Q_C}{Q_H} = \frac{T_C}{T_H} \Rightarrow -\frac{Q_C}{T_C} = \frac{Q_H}{T_H} \Rightarrow$$

$$\frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_C}{T_C} = 0$$



Αν το πλέγμα γίνει όσο πυκνό χρειάζεται, τότε ο αντιστρεπτός κύκλος μπορεί να προσεγγιστεί από στοιχειώδη κύκλους Carnot

$$\frac{\Delta Q_{hi}}{T_{hi}} + \frac{\Delta Q_{ci}}{T_{ci}} = 0$$

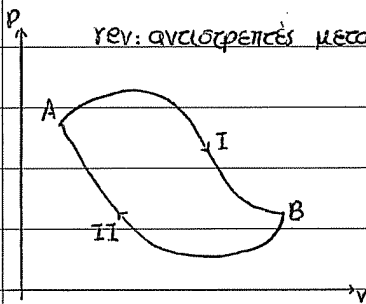
$$\sum_i \left(\frac{\Delta Q_{hi}}{T_{hi}} + \frac{\Delta Q_{ci}}{T_{ci}} \right) = 0$$

Επειδή τα διαπραγμάτευτα τμήματα είναι στοιχειώδη: $\oint \frac{dQ}{T} = 0$

$\Delta \rightarrow d$, $\Sigma \rightarrow \oint$: επικαμπύλιο ολοκλήρωμα

$\oint_{rev} \frac{dQ}{T} = 0$, αντιστρεπτός κύκλος

rev: αντιστρεπτές μεταβολές



$$\oint_{rev} \frac{dQ}{T} = 0 \Rightarrow \int_{A,I}^B \frac{dQ}{T} + \int_{B,II}^A \frac{dQ}{T} = 0 \Rightarrow$$

$$\int_{A,I}^B \frac{dQ}{T} = - \int_{B,II}^A \frac{dQ}{T}, \quad \int_{A,II}^B \frac{dQ}{T} = - \int_{B,I}^A \frac{dQ}{T} = \int_{A,I}^B \frac{dQ}{T}$$

$$\int_{A,I}^B \frac{dQ}{T} = \int_{A,II}^B \frac{dQ}{T}, \quad \Delta S_{AB} = S_B - S_A$$

** Η εντροπία είναι ανεξάρτητη της διαδρομής \rightarrow καταστατικό μέγεθος

$$dS = \left(\frac{dQ}{T} \right)_{rev} \Rightarrow \Delta S_{AB} = \int_A^B \frac{dQ}{T}, \quad S [JK^{-1}]$$

ΜΟΝΟ ΓΙΑ ΑΝΤΙΣΤΡΕΠΤΕΣ
ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ

$$dS = \left(\frac{dQ}{T} \right)_{rev} \Rightarrow TdS = dQ$$

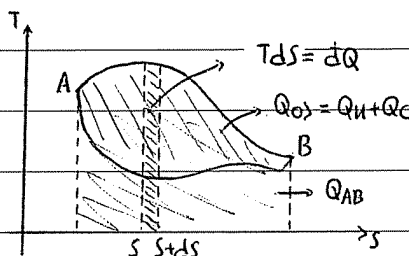
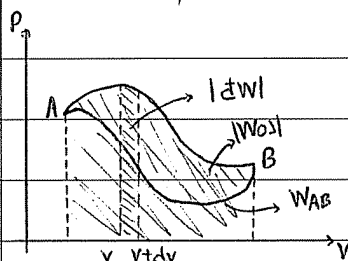
$$dU = dQ + dW \Rightarrow dU = TdS - PdV$$

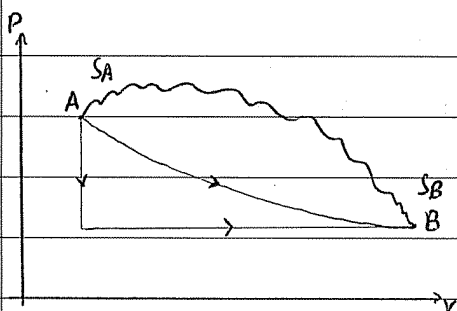
$$dU = TdS - PdV$$

Εκφράσαμε την εσωτερική ενέργεια μόνο με καταστατικά μεγέθη

$dU = TdS - PdV$: ισχύει για όλες τις μεταβολές (αντιστρεπτές και μη)

$dQ = TdS$, $dW = -PdV$: μόνο για αντιστρεπτές





$$\Delta S_{AB} = S_B - S_A$$

μέσω ανελεστέρας/πρω

Πολυτροπική $c = \sigma c_p \theta$

$$\left. \begin{aligned} c &= \frac{1}{n} \frac{dQ}{dT} \Rightarrow dQ = n c dT \\ dS &= \frac{dQ}{T} \Rightarrow dQ = T dS \end{aligned} \right\} \Rightarrow T dS = n c dT \Rightarrow dS = n c \frac{dT}{T}$$

$$\int_A^B dS = \int_{T_A}^{T_B} n c \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S_{AB} = n c \ln \frac{T_B}{T_A}$$

Αν $T_B > T_A \rightarrow \ln \frac{T_B}{T_A} > 0 \rightarrow \Delta S_{AB} > 0$

Συμπέρασμα: Όταν αυξάνει η θερμοκρασία, αυξάνει η εντροπία

α) Ισόχωρη $V = \sigma c_p \theta \rightarrow c = c_v$

$$\Delta S = n c_v \ln \frac{T_B}{T_A}$$

β) Ισοβαρής $P = \sigma c_p \theta \rightarrow c = c_p$

$$\Delta S = n c_p \ln \frac{T_B}{T_A} \quad \frac{T_B}{V_B} = \frac{T_A}{V_A} \quad \Delta S = n c_p \ln \frac{V_B}{V_A} \rightarrow \text{Όταν αυξάνει ο όγκος, αυξάνει η εντροπία}$$

γ) Ισόθερμη $T = \sigma c_p \theta$ (για ιδανικό αέριο)

$$dU = dQ + dW \Rightarrow dQ = -dW \Rightarrow dQ = P dV$$

$$dS = \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}} \Rightarrow dS = \frac{P}{T} dV \Rightarrow \int_{S_A}^{S_B} dS = \int_{V_A}^{V_B} \frac{P}{T} dV \Rightarrow \Delta S_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} \frac{nR}{V} dV \Rightarrow \Delta S_{AB} = nR \ln \frac{V_B}{V_A}$$

δ) Αδιαβατική: Ισοεντροπική $c = 0$

$$\Delta S = n c \ln \frac{T_B}{T_A} = 0 \quad \text{όρα η μεταβολή της εντροπίας είναι 0 ή}$$

η εντροπία διατηρείται σταθερή

Ισόθερμη $T = \sigma c_p \theta$, $U = \sigma c_p \theta$

Ισόχωρη $V = \sigma c_p \theta$

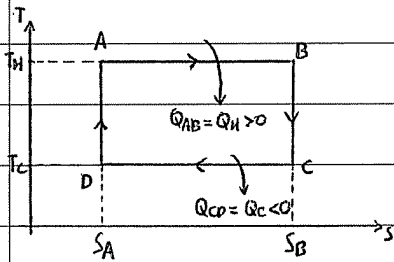
Ισοβαρής $P = \sigma c_p \theta$

Αδιαβατική $S = \sigma c_p \theta$, $Q = 0$

Τυχαίο Σύστημα (οποιοδήποτε αέριο)

2 ισοθερμές T_H, T_C

2 αδιαβατικές



$$ds = \left(\frac{dq}{T}\right)_{rev}, \quad dq = T ds$$

$$AB, T = T_H \quad Q_{AB} = T_H (S_B - S_A) \quad Q_{BC} = 0$$

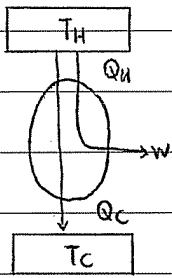
$$CD, T = T_C \quad Q_{CD} = T_C (S_A - S_B) \quad Q_{DA} = 0$$

$$\eta_C = 1 - \frac{|Q_C|}{|Q_H|} = 1 - \frac{|Q_C|}{Q_{AB}} = 1 - \frac{T_C |S_A - S_B|}{T_H |S_B - S_A|} = 1 - \frac{T_C}{T_H}$$

Επομένως ορίζουμε κλίμακα θερμοκρασιών μόνο από τον θεμελιώδη ορισμό της εντροπίας

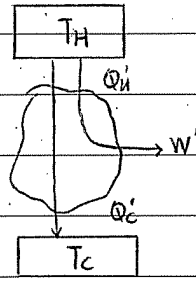
Απόλυτη θερμοδυναμική κλίμακα

Μονάδα Α.Θ.Κ. \equiv Μονάδα Ιδανικού Αερίου $0^\circ C \rightarrow 273.16 K$



η_C

\geq



η_i

μη αντιστρέψιμη μεταβολή

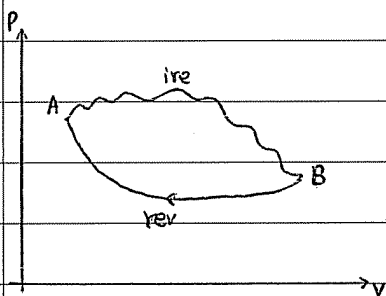
$$\eta_C = 1 - \frac{|Q_C|}{|Q_H|} \geq 1 - \frac{|Q_C'|}{|Q_H|} = \eta_i$$

$$\eta_C = 1 - \frac{T_C}{T_H} \geq 1 - \frac{|Q_C'|}{|Q_H|} \Rightarrow \frac{T_C}{T_H} \geq \frac{|Q_C'|}{|Q_H|} \Rightarrow$$

$$\frac{T_C}{T_H} \geq -\frac{Q_C'}{Q_H} \Rightarrow \frac{Q_H'}{T_H} + \frac{Q_C'}{T_C} \leq 0 \quad \left(\frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_C}{T_C} = 0 \text{ Carnot} \right)$$

* Διαστούμε τον κύκλο σε στοιχειώδεις κύκλους

$$\sum_L \frac{\Delta Q_i}{T} \leq 0 \Rightarrow \oint_{ire} \frac{dq}{T} \leq 0 : \text{ανίσωτα Clausius}, \quad T: \text{η θερμοκρασία των θερμοδοχείων}$$



$$\oint_{ire} \frac{dq}{T} = \int_A^B \frac{dq}{T} + \int_B^A \frac{dq}{T} \leq 0$$

$$\text{Είναι: } \int_B^A \frac{dq}{T} = - \int_A^B \frac{dq}{T}, \text{ άρα}$$

$$\int_A^B \frac{dq}{T} \leq - \int_B^A \frac{dq}{T} \Rightarrow \int_A^B \frac{dq}{T} \leq \int_A^B \frac{dq}{T}$$

$$\text{Επομένως } \int_A^B \frac{dq}{T} \leq \Delta S_{AB} \quad \text{ή} \quad \left(\frac{dq}{T}\right)_{ire} \leq ds, \quad \text{ίσο μόνο σε αντιστρέψιμες}$$

όμως μη αντιστρέψιμες \leq όχι μόνο $<$

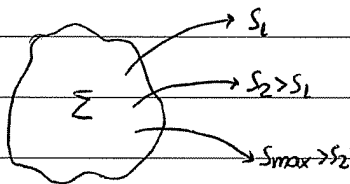
Κλειστό Απομονωμένο Σύστημα \rightarrow Αυθόρμητες μεταβολές

$$dQ=0, \quad \frac{dQ}{T}=0 \rightarrow dS \geq 0 \text{ ή } \Delta S_{AB} \geq 0$$

$$\Delta S_{AB} \geq 0 \Rightarrow S_{\text{ces}} - S_{\text{apx}} \geq 0 \Rightarrow S_{\text{ces}} \geq S_{\text{apx}} \rightarrow \text{η ενεργότητα αυξάνει} \quad \Delta S_{\text{os}} \geq 0$$

$\Delta S \geq 0 \rightarrow \Sigma + \text{Περιβάλλον}$

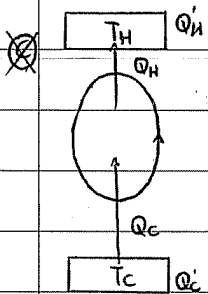
Ένα κλειστό, απομονωμένο σύστημα Σ θα πάει αυθόρμητα σε εκείνη την κατάσταση, στην οποία μεγιστοποιείται η ενεργότητα (και διασπρέεται η ενέργεια)



Το σύστημα θα πάει αυθόρμητα στην κατάσταση S_{max}

Ακόμα και αν πήγαμε στην S_1 , επειδή η ενεργότητα θα αυξάνονταν

θα πήγαμε αργά ή γρήγορα στην S_{max}



$$\Delta S_{\text{os}} = \Delta S_H + \Delta S_C + \Delta S_E$$

$$\Delta S_H = \frac{Q_H}{T_H} \quad \Delta S_C = \frac{Q_C}{T_C}$$

Για έναν κύκλο $\Delta S_E = 0$

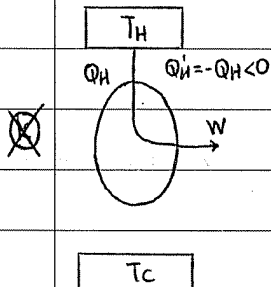
$$\Delta S_{\text{os}} = \Delta S_H + \Delta S_C = \frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_C}{T_C} =$$

$$Q_H = -Q_C < 0, \quad Q_C = -Q_H > 0$$

$$Q_H + Q_C = -W \Rightarrow Q_H = -Q_C$$

$$= -\frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_H}{T_C} = Q_H \left(\frac{1}{T_C} - \frac{1}{T_H} \right) =$$

$$= Q_H \frac{T_H - T_C}{T_C T_H} < 0 \text{ άσκοπο}$$

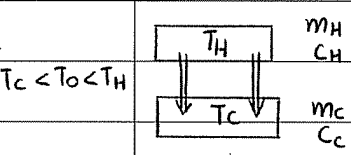


$$\Delta S_H = \frac{Q_H}{T_H}$$

$$\Delta S_E = 0$$

$$\Delta S_C = 0$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{os}} = \Delta S_H + \Delta S_C + \Delta S_E = \frac{Q_H}{T_H} < 0 \text{ άσκοπο}$$



$$\left. \begin{matrix} dQ_H \\ dQ_C \end{matrix} \right\} \Rightarrow dQ_H = -dQ_C$$

$$dQ_H = n_{cH} dT_H$$

$$dQ_C = n_{cC} dT_C$$

Διασπορά της ενέργειας

$$n_H c_H dT_H = -n_C c_C dT_C \Rightarrow \int_{T_H}^{T_0} c_H n_H dT_H = - \int_{T_C}^{T_0} n_C c_C dT_C \Rightarrow n_H c_H (T_0 - T_H) = -n_C c_C (T_0 - T_C) \Rightarrow$$

$$T_0 = \frac{n_c C_c T_c + n_H C_H T_H}{n_c C_c + n_H C_H} \quad dS_H = \frac{dQ_H}{T_H} = \frac{n_H C_H}{T_H} dT_H \Rightarrow \int_{S_H}^S dS_H = n_H C_H \int_{T_H}^{T_0} \frac{dT}{T} \Rightarrow$$

$$\Delta S_H = n_H C_H \ln \frac{T_0}{T_H} < 0 \quad \Delta S_C = n_c C_c \ln \frac{T_0}{T_c} > 0$$

Ίδια σώματα: $n_H = n_c = n$, $C_H = C_c = C$, $T_0 = \frac{T_H + T_c}{2}$

$$\Delta S_H = nC \ln \frac{T_0}{T_H} < 0$$

$$\Delta S_C = nC \ln \frac{T_0}{T_c} > 0$$

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_H + \Delta S_C = nC \ln \frac{T_0}{T_H} + nC \ln \frac{T_0}{T_c} = nC (\ln \frac{T_0}{T_H} + \ln \frac{T_0}{T_c}) = nC \ln \frac{T_0^2}{T_H T_c} =$$

$$= nC \ln \frac{(T_H + T_c)^2}{4 T_H T_c} > 0 \quad \text{γιατί } (T_H + T_c)^2 > 4 T_H T_c \Leftrightarrow T_H^2 + 2 T_H T_c + T_c^2 > 4 T_H T_c \Leftrightarrow T_H^2 - 2 T_H T_c + T_c^2 > 0 \Leftrightarrow (T_H - T_c)^2 > 0 \text{ ισχύει}$$

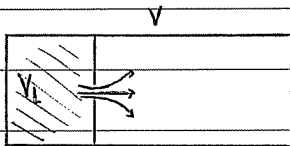
Η εντροπία είναι μια ποσότητα που μετράει την ικανότητα ενός συστήματος να παράγει έργο.
Όσο αυξάνεται η εντροπία, τόσο ελαττώνεται η ικανότητα του συστήματος να παράγει έργο.

$$T_c < T_2 < T_0 < T_1 < T_H$$

Μεταφέρεται μια ποσότητα dQ πολύ μικρή ώστε T_1, T_2 να μην μεταβάλλονται

$$dQ_1 = -dQ_2 \quad dS_{tot} = \frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2}$$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta S_H = \frac{dQ_1}{T_1} \\ \Delta S_C = \frac{dQ_2}{T_2} \\ T_1 > T_2 \end{array} \right\} \begin{array}{l} dS_{tot} = -\frac{dQ_2}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} \\ dS_{tot} = dQ_2 \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} > 0 \end{array} \quad \begin{array}{l} dQ_2 \text{ 1} \rightarrow \text{2} \\ dQ_2 > 0 \\ dS_{tot} > 0 \Rightarrow \Delta S_{tot} > 0 \end{array}$$



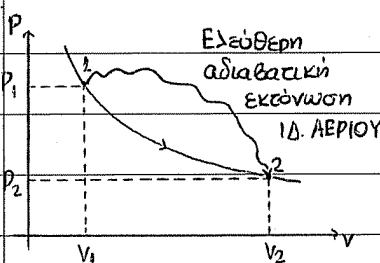
αυθόρμητη μεταβολή $\rightarrow dW = 0$

αδιαβατική εκτόνωση ΙΔ. ΑΕΡΙΟΥ

$$dQ = 0 \quad dU = dQ + dW = 0 \Rightarrow U = \text{σταθ.}$$

$$U(T) = \text{σταθ.} \Rightarrow T = \text{σταθ.} \rightarrow \text{ϊσοθερμική}$$

Επομένως η ελεύθερη αδιαβατική εκτόνωση ισοδυναμεί με ισοθερμική



$$\Delta S = S_2 - S_1 \text{ για μια αντιστρεπτική}$$

$$\text{ϊσοθερμική: } dS = \left(\frac{dQ}{T}\right)_{\text{rev}} \Rightarrow \Delta S = \frac{1}{T} \int dQ$$

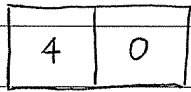
$$dQ = +PdV = + \frac{nRT}{V} dV$$

$$\text{Άρα } \Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

Εντροπία και πιθανότητα

4 μόρια διακριτά

→ στατιστική πιθανότητα ή στατιστικό βάρος
 Ω_i P_i : μαθηματική πιθανότητα

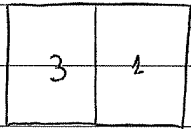


$$\frac{1234}{0}$$

1

1/16

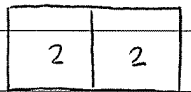
μακροκατάσταση



$$\frac{123}{4}, \frac{124}{3}, \frac{134}{2}, \frac{234}{1}$$

4

4/16

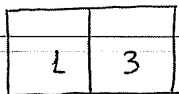


$$\frac{12}{34}, \frac{13}{24}, \frac{14}{23}, \frac{23}{14}, \frac{24}{13}, \frac{34}{12}$$

6

6/16

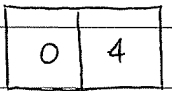
μικροκατάσταση



$$\frac{123}{4}, \frac{124}{3}, \frac{134}{2}, \frac{234}{1}$$

4

4/16



$$\frac{1234}{0}$$

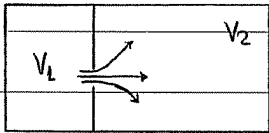
1

1/16

Υπόθεση: όλες οι καταστάσεις είναι ισοπίθανες

Τα μόρια τείνουν να πάνε στην κατάσταση με $P_{i, \max}$ (οι άλλες περιπτώσεις δεν αποκλείονται)

πx



$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

$$n = \frac{N}{N_A} \quad \frac{R}{N_A} = k$$

$$\Rightarrow \Delta S = k \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^N$$

μικροσκοπική
θεώρηση
εντροπίας

Για $N=24$: $\frac{0}{24}$ $\Omega_i=1$ $P_i=6 \cdot 10^{-7}$

1 cm³ αέρα $N=10^{20}$ $\frac{0}{N}$ $\Omega_i=1$ $P_i=10^{-3 \cdot 10^{19}}$!!! είναι 0 στην ουσία

Αν αφήσουμε ένα αέριο μέσα σ'ένα δωμάτιο, τότε αυτό θα διαχυθεί στο δωμάτιο με πιθανότητα πάρα πολύ μεγάλη. Η πιθανότητα να μαζευτεί το αέριο στη μια κερία του δωματίου είναι εξαιρετικά μικρή, όχι όμως απίθανη

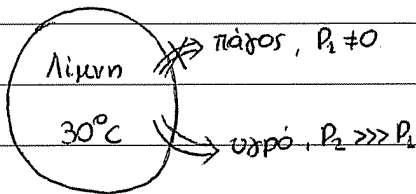
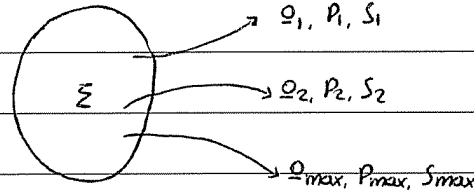
$$\Delta S = k \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^N$$

$$\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^N = \frac{\Omega_2}{\Omega_1} \Rightarrow \Delta S = k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1} = S_2 - S_1, \text{ άρα } S = k \ln \Omega + C$$

Ω: πλῆθος μικροκαταστάσεων που αντιστοιχούν στην μακροκατάσταση

ΠΙΘΑΝΟΤΕΡΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

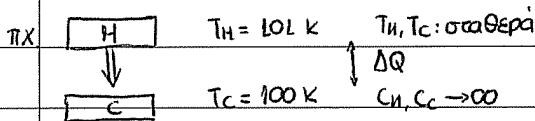
- ▷ Αβθόρμητη μετάβαση
- ▷ $P_i \max \iff \Omega_i \max$
- ▷ $S = k \ln \Omega \rightarrow \max : 2^{\text{ος}} \text{ Νόμος}$



παρατήρηση 1 γράφω / 1 sec

$t_{\text{obs}} = 10^{10}$ ηλίκιες Σύμπαντος !!!

Θεμελιώδης εξίσωση της θερμοδυναμικής: $dU = TdS - PdV$ ↑ συστήματα που χαρακτηρίζονται μόνο από P, V, T



$$\Delta Q_H = -\Delta Q_C$$

$$\Delta S_H = \frac{\Delta Q_H}{T_H}$$

$$\Delta S_C = \frac{\Delta Q_C}{T_C}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{ολ}} = \frac{\Delta Q_H}{T_H} + \frac{\Delta Q_C}{T_C} = \dots = \Delta Q_H \frac{T_C - T_H}{T_C T_H}$$

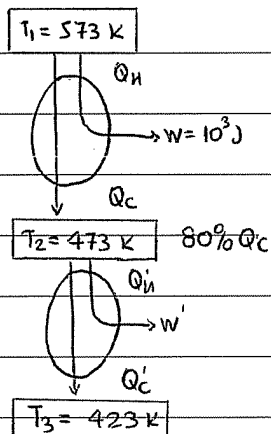
$$\Delta S_{H \rightarrow C} = k \ln \frac{\Omega_C}{\Omega_H} = \Delta Q_C \frac{T_H - T_C}{T_C T_H}$$

$$\text{Αν } \Delta Q = 1 \text{ J} \rightarrow \Delta S_{H \rightarrow C} = 9.9 \cdot 10^{-5} \text{ J K}^{-1}$$

$$\frac{\Delta S_{H \rightarrow C}}{k} = 7.7 \cdot 10^{18} \quad \frac{\Omega_C}{\Omega_H} = e^{7.7 \cdot 10^{18}} \rightarrow \infty$$

$$\frac{\Omega_C}{\Omega_H} = e^{\frac{\Delta Q_C}{k} \frac{T_H - T_C}{T_C T_H}} = \frac{P_C}{P_H}$$

$$\Omega_H / \Omega_C \rightarrow 0$$



$$\eta_1 = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 0.175 \quad \text{για Carnot}$$

$$\eta_2 = 1 - \frac{T_3}{T_2} = 0.106 \quad \text{Carnot}$$

$$\eta_2 = \frac{|W|}{|Q_H|} \Rightarrow Q_H = \frac{|W|}{\eta_2} = 5730 \text{ J}$$

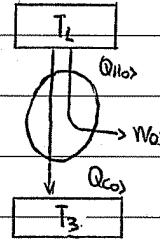
$$\eta_1 = 1 - \frac{|Q_C|}{Q_H} \Rightarrow |Q_C| = 1 - \eta_1 Q_H = 4730 \text{ J}$$

$$Q'_H = 0.8 |Q_C| = 3784.56 \text{ J}$$

$$\eta_2 = \frac{|W'|}{|Q'_H|} = 1 - \frac{|Q'_C|}{Q'_H} \Rightarrow |W'| = 400.06 \text{ J}$$

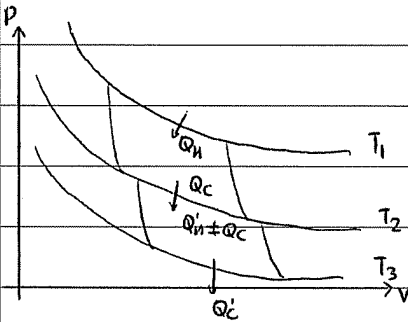
$$\eta_0 = \frac{|W_0|}{|Q_{H0}|} = \frac{|W+W'|}{Q_H+Q_H'} = \frac{|w|+|w'|}{Q_H+Q_H'} = 0.2443$$

$$\eta_c = 1 - \frac{T_3}{T_1} = 0.262 \quad \text{άρα } \eta_c > \eta_0$$



Δεν είναι Carnot,
γιατί έχουμε
απόθεσα ενέργειας

Μπορούμε να το αιτιολογήσουμε κάπως έτσι:



Για να είναι Carnot πρέπει: $|Q_C| = Q_H \cdot \delta T$

Θα πρέπει η ενέργεια που περνάει από τον ένα κύκλο

στον άλλο να είναι ίση

Όμως $|Q_H| \neq |Q_C|$

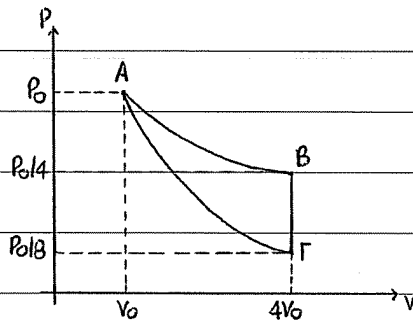
πχ. $\gamma = 3/2$

AB $\Delta U = 0$

BΓ $W_{B\Gamma} = 0$

ΓΑ $\Delta S_{\Gamma A} = 0$

$V_B = 4V_0$



AB $\Delta U = 0 \rightarrow$ ισόθερμη

BΓ $W_{B\Gamma} = 0 \rightarrow$ ισόχωρη

ΓΑ $\Delta S_{\Gamma A} = 0 \rightarrow$ αδιαβατική

AB: κλίση μικρότερη ΑΓ

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \Rightarrow \gamma = \frac{C_v + R}{C_v} \Rightarrow \gamma C_v - C_v = R \Rightarrow C_v = \frac{R}{\gamma - 1} \Rightarrow C_v = 2R, \quad C_p = 3R$$

A (P_0, V_0, T_0) B $(\frac{P_0}{4}, 4V_0, T_0)$ Γ $(\frac{P_0}{8}, 4V_0, \frac{T_0}{2})$

AB: $\Delta U_{AB} = 0$, αφού $T = \text{const}$

$$Q_{AB} = nRT_0 \ln \frac{V_B}{V_A} = nRT_0 \ln 4 = 2nRT_0 \ln 2 > 0$$

$$\Delta S_{AB} = nR \ln \frac{V_B}{V_A} = 2nR \ln 2 > 0$$

BΓ: $\Delta U_{B\Gamma} = nC_v (T_\Gamma - T_B) = -nRT_0 < 0$

$$Q_{B\Gamma} = -\Delta U_{B\Gamma} = nRT_0 > 0$$

$$\Delta S_{B\Gamma} = nC_v \ln \frac{T_\Gamma}{T_B} = -2nR \ln 2 < 0$$

ΓΑ: $\Delta U_{\Gamma A} = nC_v (T_A - T_\Gamma) = nRT_0 > 0$

$Q_{\Gamma A} = 0$ αδιαβατική

$\Delta S_{\Gamma A} = 0$ -II-

$$\Delta U_{os} = \Delta U_{AB} + \Delta U_{BR} + \Delta U_{RA} = 0 + nRT_0 - nRT_0 = 0 \text{ σωστό, γιατί } U: \text{καταστατικό μέγεθος}$$

$$Q_{os} = Q_{AB} + Q_{BR} + Q_{RA} = 2nRT_0 \ln 2 - nRT_0 \neq 0 \text{ μη καταστατικό}$$

$$\Delta S_{os} = 2nR \ln 2 - 2nR \ln 2 = 0, \text{ σωστό, γιατί } S: \text{καταστατικό μέγεθος}$$

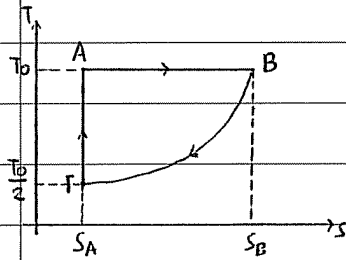
$$\eta = \frac{|W|}{|Q_H|} = 1 - \frac{|Q_C|}{|Q_H|} = 1 - \frac{1}{2 \ln 2}$$

$$W_{os} = \sum_i W_i : \text{ΑΛΓΕΒΡΙΚΟ ΑΘΡΟΙΣΜΑ}$$

$$\eta_c = 1 - \frac{T_C}{T_H} = 1 - \frac{T_r}{T_A} = 1 - \frac{1}{2} > \eta$$

$$Q_{Hos} = \sum Q_H^{(+)}$$

$$Q_{Cos} = \sum Q_C^{(-)}$$



$$\Delta S_{BR} = n c_v \ln \frac{T_r}{T_B} \Rightarrow$$

$$T_r = T_B e^{\Delta S_{BR} / n c_v}$$

