Ε'

66

Κ. ΠΑΛΑΙΟΛΟΓΟΥ
ΤΑΚΤΙΚΟΥ ΚΑΘΗΓΗΤΟΥ ΤΟΥ Ε.Μ. ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟΥ

ΦΥΣΙΚΗ

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

ΛΙΘΟΓΡΑΦΕΙΟΝ
ΕΘΝΙΚΟΥ ΜΕΤΣΟΒΙΟΥ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟΥ
(ΚΛΗΡΟΔΟΤΗΜΑ Δ. ΘΩΜΑΪΔΟΥ)
ΑΘΗΝΑΙ
1953

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ ΠΡΩΤΟΝ

1.-Προεισαγωγικαί γνώσεις. Ἡ θερμοδυναμική κατά γενικόν ὁρισμόν ἀποτελεῖ τόν κλάδον τῆς Φυσικῆς, ὁ ὁποῖος ὡς ἀντικείμενον σπουδῆς ἔχει τήν μετατροπήν τῆς θερμότητος εἰς ἄλλας μορφάς ἐνεργείας καί ἀντιστρόφως, τήν μετατροπήν ἐνεργείας ὑπό οἱανδήποτε ἄλλην μορφήν εἰς θερμότητα.

Ὑπό στενώτερον ὅμως ὁρισμόν ἡ θερμοδυναμική, ἀποτελεῖ τόν κλάδον ἐκεῖνον τῆς Φυσικῆς ὁ ὁποῖος ἀσχολεῖται εἰδικώτερον εἰς τήν σπουδήν τῆς μετατροπῆς τῆς θερμότητος εἰς μηχανικόν ἔργον ὡς καί τῆς μετατροπῆς τοῦ μηχανικοῦ ἔργου εἰς θερμότητα.

Μέχρι τῶν ἀρχῶν τοῦ 19ου αἰῶνος ἐπεκράτει ἡ ἀντίληψις ὅτι ἡ θερμότης ἀποτελεῖ οὐσίαν καί μάλιστα ῥευστόν ἄνευ βάρους καί ἄφθαρτον.

Ἡ ἀντίληψις ὅμως αὕτη ἐθεωρήθη ὅτι δέν εὐσταθεῖ, διότι ἐπί τῇ βάσει αὐτῆς ἦτο ἀδύνατον νά ἐξηγηθῇ τό λίαν σύνηθες καί ἁπλοῦν φαινόμενον τῆς παραγωγῆς θερμότητος διά τριβῆς, τό ὁποῖον συναντῶμεν εἰς κάθε βῆμα τῆς καθημερινῆς ζωῆς μας

Πράγματι ἐκ πείρας εἰς ὅλους εἶναι γνωστόν ὅτι κατά τήν ἐποχήν τοῦ χειμῶνος ἀσυναισθήτως τρίβωμεν τάς χεῖρας μας, διότι τόσον ἐξ ἐνστίκτου ἀλλά καί ἐκ πείρας γνωρίζαμεν ὅτι αἱ χεῖρες ἡμῶν θερμαίνονται.

Ἐξ ἄλλου τό φαινόμενον τῆς ἀναπτύξεως θερμότητος διά τριβῆς ἦτο ἀπό ἀρχαιοτάτων χρόνων γνωστόν εἰς τούς προγόνους ἡμῶν, οἱ ὁποῖοι διά τήν παραγωγήν πυρός, δηλαδή θερμότητος, ἐχρησιμοποίουν τήν μέθοδον τῆς ταχείας περιστροφῆς ξυλίνου ξηροῦ στελέχους ἐντός κοιλότητος πραγματοποιουμένης ἐπί ξηρᾶς καί ἀκινήτου ξυλίνης ἐπίσης πλακός, ὅτε διά τῆς τριβῆς ἀνεπτύσσετο τό ἀπαιτούμενον ποσόν θερμότητος διά τήν ἀνάφλεξιν τοῦ ξυλίνου στελέχους.

Μολονότι πολλοί διαπρεπεῖς ἐρευνηταί ὡς οἱ LAVOISIER, LAPLACE, ROMFORD καί ἄλλοι εἶχον διαισθανθῆ καί ὑποστηρίξῃ, ὁρμώμενοι πάντοτε ἐκ τοῦ φαινομένου τῆς παραγωγῆς θερμότητος ἐκ τριβῆς, ὅτι καί ἡ θερμότης δέον νά θεωρηθῆ ὡς μία μορφή τῆς ἐνεργείας καί μάλιστα ὡς κινητική ἐνέργεια, ἐν τούτοις ἡ ἀντίληψις αὐτη ἐγένετο τελικῶς ἀποδεκτή μόνον περί τό ἔτος 1840 ἐπί τῇ βάσει τῶν ἐρευνῶν τοῦ Γερμανοῦ ἰατροῦ καί Φυσικοφιλοσόφου ROBERT MAYER:

Πράγματι, ὁ MAYER, στηριζόμενος ἀφ' ἑνός μέν εἰς τό ἀξίωμα τῆς διατηρήσεως τῆς ἐνεργείας, ἀφ' ἑτέρου δέ εἰς τό φιλοσοφικόν ἀξίωμα κατά τό ὁποῖον " τό αἴτιον εἶναι ὅμοιον πρός τό ἀποτέλεσμα ",

( ), υπεστήριξεν ότι εφ' όσον διά τῆς τριβῆς ἤτοι διά τῆς κινήσεως ἤ ἄλλως τῆς κινητικῆς ἐνεργείας παράγομεν ἔργον, δηλαδή ἐνέργειαν καί ἡ θερμότης πρέπει κατ' ἀνάγκην ν' ἀποτελῆ ἐνέργειαν.

Οὕτω κατά τόν ROBERT MAYER καί ἡ θερμότης ἀποτελεῖ μία τῶν μορφῶν τῆς ἐνεργείας, κατώρθωσε δέ μάλιστα οὗτος διά θεωρητικῆς ὁδοῦ, ὡς θά ἴδωμεν εἰς ἄλλην θέσιν, νά καθορίσῃ τήν σχέσιν τήν ὁποίαν ὑφίσταται μεταξύ τῆς μονάδος χιλιογραμμόμετρον τῆς μηχανικῆς ἐνεργείας καί τῆς μονάδος ποσοῦ θερμότητος δηλαδή τῆς χιλιοθερμίδος (Kilo - caloris).

Ἐπί τῇ βάσει τῶν ἐρευνῶν τοῦ MAYER ἐτέθησαν αἱ βάσεις τῆς νεωτέρας Μηχανικῆς θεωρίας τῆς θερμότητος κατά τήν ὁποίαν παραδεχόμεθα ὅτι ἡ θερμότης ὀφείλεται εἰς κίνησιν τῶν σωμάτων. Δεχόμεθα, δηλαδή ὅτι, τά μόρια κινοῦνται ἀτάκτως καί ἀρρύθμως ἐντός τοῦ συγκροτήματος ἑκάστου σώματος καί ὅτι αἱ ἄτακτοι αὐταί κινήσεις εἶναι τό αἴτιον τό ὁποῖον διεγείρει εἰς ἡμᾶς τό αἴσθημα τοῦ θερμοῦ, μέ ἄλλους δηλαδή λόγους, τάς ὡς ἄνω μοριακάς κινήσεις ἀντιλαμβανόμεθα διά τῶν αἰσθήσεων ἡμῶν ὡς θερμότητα.

Τήν συνολικήν κινητικήν ἐνέργειαν τήν ὁποίαν ἐγκλείουν ὅλα τά ἐν κινήσει, εὑρισκόμενα μόρια τοῦ σώματος καλοῦμεν <u>ἐσωτερικήν ἐνέργειαν τοῦ σώματος</u>.

Κατά τήν ὡς ἄνω μοριακήν θεωρίαν τῆς θερμότητος δεχόμεθα, ὅτι ὅταν προσδίδομεν εἰς τά σῶμα ἔξωθεν θερμότητα, δηλαδή, ὅταν θερμαίνωμεν τό σῶμα, ἡ κίνησις τῶν μορίων τοῦ σώματος καθίσταται ζωηροτέρα, ἤτοι, ἡ ταχύτης καί ἐπομένως ἡ κινητική ἐνέργεια αὐτῶν αὐξάνεται, τοῦτο δέ ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τήν αὔξησιν τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας τοῦ σώματος. Ἡ αὔξησις δέ αὕτη τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας τοῦ σώματος ἐκδηλοῦται εἰς ἡμᾶς ὡς αὔξησις τῆς θερμοκρασίας αὐτοῦ, συνεπείᾳ δέ τούτου ἀντιλαμβανόμεθα ὅτι τό σῶμα καθίσταται θερμότερον. Τό ἀντίθετον συμβαίνει ὅταν ψύχωμεν τό σῶμα, δηλαδή, ἀφαιροῦμεν ἐξ αὐτοῦ θερμότητα.

2.- Θερμοδυναμικά ἀξιώματα.- Ἡ θερμοδυναμική θεμελιοῦται ἐπί ὡρισμένων δεδομένων τῆς ἐμπειρίας τά ὁποῖα καλοῦνται θερμοδυναμικά ἀξιώματα.

Τά κυρίως θερμοδυναμικά ἀξιώματα εἶναι δύο καί χαρακτηρίζονται ὡς πρῶτον θερμοδυναμικόν ἀξίωμα καί δεύτερον θερμοδυναμικόν ἀξίωμα, καί τά ὁποῖα ἐνδιαφέρουν τόσον τήν θεωρητικήν ὅσον καί τήν Τεχνικήν Θερμοδυναμικήν.

Ἡ θεωρητική ὅμως θερμοδυναμική συμπληροῦται καί ὑπό τοῦ τρίτου θερμοδυναμικοῦ ἀξιώματος, τό ὁποῖον καλεῖται πολλάκις καί θεώρημα τοῦ NERNST, διότι τοῦτο κυρίως δέν ἀποτελεῖ ἐμπειρικόν, ἀλλά ἡμιεμπειρικόν δεδομένον.

Ἐπί τῇ βάσει τῶν ἀνωτέρω θερμοδυναμικῶν ἀξιωμάτων, δυνάμεθα δι' ἀναλυτικῆς ὁδοῦ νά συναγάγωμεν όλους τούς θερμοδυναμικούς νόμους ἐν πλήρει συμφωνίᾳ, τουλάχιστον διά τάς πρακτικάς ἐφαρμογάς, πρός τό πείραμα.

3.- Νεωτέρα θερμοδυναμική. Τελευταίως ὅμως ἡ θερμοδυναμική ἤρχισεν ν᾿ἀναπτύσσεται καί ἐπί ἄλλης βάσεως, δηλαδή, ἐπί τῇ βάσει τῆς κινητικῆς θεωρίας τῆς ὕλης, κατά τήν ὁποίαν ὅλα τά θερμικά φαινόμενα ἀνάγονται εἰς κινήσεις μορίων.

Ἡ μέθοδος αὕτη τῆς ἀναπτύξεως τῆς θερμοδυναμικῆς, ἡ ὁποία ἐθεμελιώθη ὑπό διαφόρων ἐρευνητῶν, ὡς τῶν BOLTZMANN, CLAUSIUS , MAXWELL, κ.ἄ, θέτει ὡς βάσιν ὡρισμένας προϋποθέσεις ἀναφορικῶς πρός τά μόρια τῶν σωμάτων ὡς καί τοῦ τρόπου τῆς κατανομῆς τῆς ἐνεργείας ἐπ᾿αὐτῶν, καί ἐπί τῇ βάσει τῶν προϋποθέσεων τούτων ὡς καί δι᾿ἐφαρμογῆς στατιστικῶν μεθόδων υπολογισμοῦ, δηλαδή δι᾿ἐφαρμογῆς τοῦ λογισμοῦ τῶν πιθανοτήτων, ἐπιδιώκει τήν ἀνεύρεσιν τῆς θερμοδυναμικῆς συμπεριφορᾶς τῶν σωμάτων ἤ ἄλλως τῶν θερμοδυναμικῶν νόμων.

Τ᾿ἀποτελέσματα εἰς τά ὁποῖα ἄγει ἡ κατά τόν ἀνωτέρω τρόπον ἀνάπτυξις τῆς θερμοδυναμικῆς εἶναι πολύ γενικωτέρας μορφῆς, ἀλλ᾿ὀλιγώτερον ἀσφαλῆ, ἀπό τ᾿ἀποτελέσματα εἰς τά ὁποῖα καταλήγομεν ἐπί τῇ βάσει τῶν θερμοδυναμικῶν ἀξιωμάτων.

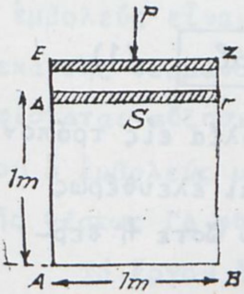
Πράγματι εἰς τήν ἀνάπτυξιν τῆς θερμοδυναμικῆς ἐπί τῇ βάσει τῆς ἀντιλήψεως τῶν μοριακῶν κινήσεων, δεχόμεθα μεταξύ ἄλλων, ὅτι ἡ ἐνέργεια κατανέμεται ὁμοιομόρφως ἐπί τῶν διαφόρων μορίων τῶν σωμάτων, ἐνῶ ἡ ἐκδοχή αὐτη, ὡς κατεδείχθη βραδύτερον ὑπό τοῦ PLANCK, εἶναι ἀσυμβίβαστος πρός τό πείραμα. Ἕνεκα δέ τοῦ λόγου τούτου ὁ PLANCK, ὅπως ἀπαλλάξῃ τήν Φυσικήν από τῆς δυσχερείας ταύτης, ἀπέρριψε τήν ἀντίληψιν ὅτι ἡ ἐνέργεια διανέμεται ὁμοιομόρφως ἐπί τῶν μορίων καί ἐδέχθη ἀντ' αὐτῆς ἀνομοιόμορφον διανομήν ἤ ὡς συνήθως λέγομεν κβαντικήν διανομήν τῆς ἐνεργείας, περί τῆς ὁποίας ἀσχολεῖται ἴδιον κεφάλαιον τῆς νεωτέρας Φυσικῆς, τό ὁποῖον ἀποκαλεῖται <u>θεωρία τῶν Κβάντα.</u>

4.- <u>Μηχανικόν ἰσοδύναμον τῆς θερμότητος.</u> Ἐφ' ὅσον σήμερον, ἡ θερμότης θεωρεῖται ὡς μία τῶν μορφῶν τῆς ἐνεργείας, ἕπεται ὅτι δυνάμεθα ὡρισμένον ποσόν θερμότητος νά ἐκφράζωμεν αὐτό εἴτε εἰς θερμικάς μονάδας π.χ. εἰς <u>χιλιοθερμίδας</u> (K.cal.), εἴτε εἰς μονάδας ἔργου, εἰς <u>χιλιογραμμόμετρα</u> (Kgr*m).

Ἵνα ὅμως ἐπιτύχωμεν τοῦτο πρέπει ἀπαραιτήτως νά γνωρίζωμεν τήν σχέσιν τήν ὑφισταμένην μεταξύ τῆς μονάδος ποσοῦ θερμότητος (Kcal) καί τῆς μονάδος μηχανικοῦ ἔργου (Kgr*m).

Πρῶτος ὁ ROBERT MAYER, ἐπέτυχε νά καθορίσῃ διά θεωρητικῆς ὁδοῦ, τήν ποσοτικήν σχέσιν, ἡ ὁποία ὑφίσταται μεταξύ τῆς (K.cal) καί τοῦ (Kgr*m) ἐπί τῇ βάσει τῆς διαφορᾶς τῆς ὑφισταμένης μεταξύ τῆς ειδικῆς θερμότητος ὑπό σταθεράν πίεσιν (C_p) καί τῆς εἰδικῆς θερμότητος ὑπό σταθερόν ὄγκον (C_v) τῶν ἀερίων.

Πρός τόν σκοπόν τοῦτον ὁ MAYER ἐστηρίχθη ἐπί τοῦ ἀκολούθου φανταστικοῦ πειράματος, δηλαδή πειράματος, τό ὁποῖον δέν εἶναι δυνατόν νά πραγματοποιηθῇ ἀλλά δέν ἀντιτίθεται πρός τάς θεμελιώδεις ἀρχάς τῆς Φυσικῆς.



Σχῆμα 1.

Ἔστω δοχεῖον ΑΒΓΔ (σχ. 1) ἐντός τοῦ ὁποίου, δι' ἐμβολέως κλείοντος ἀεροστεγῶς καί εὐκινήτου ἀποκλείομεν μᾶζαν ἀέρος ὑπό θερμοκρασίαν 0^o καί πίεσιν 76 cm Hg.

Τό δοχεῖον δεχόμεθα ὅτι ἔχει σχῆμα ὀρθογωνίου παραλληλεπιπέδου τοῦ ὁποίου ἡ βάσις εἶναι τετράγωνον, πλευρᾶς ἑνός μέτρου, ὅτε ἡ ἐπιφάνεια αὐτῆς θά εἶναι $1m^2$ καί ὅτι ὁ ἐμβολεύς ΔΓ εὑρίσκεται εἰς ὕψος 1m ἀπό τῆς βάσεως, εἰς τρόπον ὥστε ὁ ὄγκος τῆς ἀποκλεισμένης ἐντός τοῦ δοχείου ποσότητος ἀέρος νά εἶναι ἴσος πρός $1m^3$.

Ἐν ἀρχῇ στερεοῦμεν μονίμως τόν ἐμβολέα εἰς τρόπον ὥστε οὗτος νά μή εἶναι δυνατόν νά μετατοπίζεται καί θερμαίνομεν τό δοχεῖον ὥστε ἡ θερμοκρασία τοῦ ἀποκεκλεισμένου ἀέρος νά αὐξηθῇ κατά 1^oC.

Ἐπειδή ἡ θέρμανσις τοῦ ἀερίου γίνεται ὑπό σταθερόν ὄγκον, τό ἀπαιτούμενον ποσόν θερμότητος διά τήν ἀνύψωσιν τῆς θερμοκρασίας τοῦ ἀποκεκλεισμένου ἀέρος κατά $1^{o}C$ θά εἶναι :

$$Q_{\upsilon} = m C_{\upsilon}$$

ὅπου m ἡ μᾶζα τοῦ ἀέρος καί C_{υ} ἡ είδική θερμότης αὐτοῦ ὑπό σταθερόν ὄγκον.

Γνωρίζομεν ὅμως ὅτι $1 m^{3}$ ἀέρος ὑπό κανονικάς συνθήκας ἔχει μᾶζαν 1,293 Kgr καί C_{υ}=0,1690 K.cal $.Kgr^{-1}.grad^{-1}$ ὅθεν :

$$\boxed{Q_{\upsilon} = 1,293 \cdot 0,1690 \text{ Kcal}} \quad (1)$$

Ἀκολούθως ἐλευθεροῦμεν τόν ἐμβολέα εἰς τρόπον ὥστε οὗτος νά δύναται νά μετατοπίζεται ἐλευθέρως καί θερμαίνομεν τό ἀέριον, εἰς τρόπον ὥστε ἡ θερμοκρασία του νά ἀνέλθῃ κατά $1^{o}C$.

Ἐπειδή ἡ θέρμανσις τοῦ ἀερίου γίνεται ὑπό σταθεράν πίεσιν θ' ἀπαιτηθῇ ποσόν θερμότητος :

$$Q_{p} = m C_{p}$$

ὅπου C_{p} ἡ είδική θερμότης τοῦ ἀέρος ὑπό σταθεράν πίεσιν. Ἐάν δέ δεχθῶμεν ὅτι C_{p} = 0,2375 Kcal $.Kgr^{-1}.grad^{-1}$ τότε θά εἶναι :

$$\boxed{Q_{p} = 1,293 \cdot 0,2375 \text{ Kcal}} \quad (2)$$

Ἐάν συγκρίνωμεν τάς τιμάς τῶν Q_{p} καί Q_{υ} βλέπομεν ὅτι εἶναι $Q_{p} > Q_{\upsilon}$, ἡ δέ διαφορά αὐτῶν εἶναι ἴση πρός,

$$\boxed{1,293\,(0,2375-0,1690)=0,0886\ \text{kcal}}\quad (3)$$

Τό ἐπί πλέον τοῦτο ποσόν θερμότητος, τό ὁποῖον ἀπητήθη κατά τήν περίπτωσιν τῆς θερμάνσεως τοῦ ἀερίου ὑπό σταθεράν πίεσιν, κατηναλώθη είς ἔργον, ἔναντι τῆς ἔξωθεν ἐπιφερομένης πιέσεως κατά τήν μετατόπισιν τοῦ ἐμβολέως.

Πράγματι, ἐπειδή εἰς τήν δευτέραν περίπτωσιν ὁ ἐμβολεύς εἶναι ἐλεύθερος, εἶναι φανερόν ὅτι, ἕνεκα τῆς θερμάνσεως, τό ἀέριον διαστέλλεται, ἤτοι ὑφίσταται αὔξησιν τοῦ ὄγκου του, συνεπείᾳ δέ τούτου ὁ ἐμβολεύς μετατοπίζεται πρός τά ἄνω καί ἐκ τῆς θέσεως ΓΔ φθάνει τελικῶς εἰς τήν θέσιν ΕΖ.

Τό ἔργον ὅμως, τό ἐπιτελούμενον κατά τήν μετατόπισιν ταύτην τοῦ ἐμβολέως, δυνάμεθα νά ὑπολογίσωμεν εὐκόλως.

Γνωρίζομεν ἤδη ἐκ τῶν Στοιχείων τῆς Φυσικῆς ὅτι ἡ πίεσις ἡ ἀντιστοιχοῦσα εἰς στήλην Hg ὕψους 76 cm εἶναι $p = 1,033\ \text{Kgr}^*/\text{cm}^2$ καί ἐπειδή ὁ ἐμβολεύς ἔχει ἐπιφάνειαν 1m^2 ἤ $10^4\ \text{cm}^2$ ἡ δύναμις ἡ ἀσκουμένη ἐπί τοῦ ἐμβολέως θά εἶναι :

$$F = 1,033.10^4\ \text{Kgr}^*$$

Ἐξ ἄλλου γνωρίζομεν ὅτι ὁ ὄγκος τοῦ ἀποκεκλεισμένου ἀέρος εἰς 0^o εἶναι 1m^3 καί ἐπειδή ἡ θερμοκρασία αὐτοῦ αὐξάνεται κατά 1^o, ἡ αὔξησις αὐτοῦ θά εἶναι συμφώνως πρός τόν νόμον τοῦ Gay-Lussac ἴση πρός $1/273\ m^3$ καί ἐπειδή ἡ ἐπιφάνεια τοῦ ἐμβολέως εἶναι $1\ m^2$ ἡ μετατόπισις τοῦ ἐμβολέως ΓΖ=l θά εἶναι ἴση πρός $l = 1/273\ m$ καί ἑπομένως τό ἐπιτελούμενον ἔργον, θά εἶναι :

$$\boxed{1,033.10^4\ \frac{1}{273} = 37,86\ \mathrm{Kgr^*.m}}$$

Ἐπί τῇ βάσει τοῦ ἀνωτέρω φανταστικοῦ πειράματος ἤχθη ὁ MAYER εἰς τό συμπέρασμα ὅτι :

0,0886 Kcal ἀντιστοιχοῦν πρός $37,86\ \mathrm{Kgr^*m}$

καί ἑπομένως ὅτι:

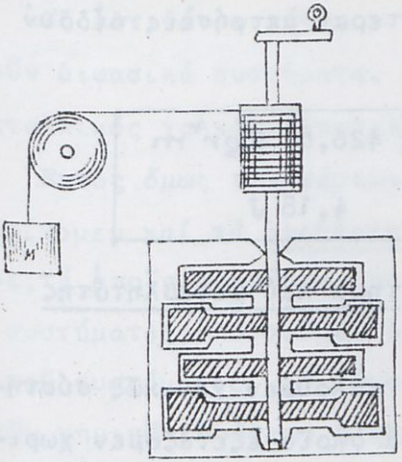
1, Kcal ἀντιστοιχεῖ πρός $\frac{37,86}{0,0886}\ \mathrm{Kgr^*m}$

οὕτω ὁ MAYER κατώρθωσε νά καθορίσῃ τό <u>μηχανικόν ἰσοδύναμον τῆς θερμότητος</u>, τό ὁποῖον παριστῶμεν διά τοῦ συμβόλου J .

Συγχρόνως ὅμως πρός τόν MAYER ἠσχολεῖτο ἐν Ἀγγλίᾳ καί ὁ JOULE, ὅπως ἀνεύρῃ διά μέσου πειραματικῆς ὁδοῦ τήν ποσοτικήν σχέσιν μεταξύ θερμότητος καί μηχανικοῦ ἔργου, τελικῶς δ'ἐπέτυχε οὗτος τοῦτο διά τῆς εἰς τό (σχ.2) εἰκονιζομένης συσκευῆς.

Ἐντός θερμιδομέτρου Δ βυθίζεται πτερυγιοφόρος ἄξων Π, ὁ ὁποῖος δύναται νά τίθεται εἰς περιστροφικήν κίνησιν τῇ βοηθείᾳ πίπτοντος βάρους Μ.

Λόγῳ τῆς τριβῆς τῶν πτερυγίων τοῦ ἄξονος ἐντός τοῦ ὕδατος τοῦ θερμιδομέτρου, ἀναπτύσσεται θερμότης, ἡ ὁποία προκαλεῖ τήν ὕψωσιν τῆς θερμοκρασίας τοῦ ὕδατος τοῦ θερμιδομέτρου, μετρουμένης διά θερμομέτρου.



Σχῆμα 2. Μηχανή Joule.

Τό καταναλισκόμενον μηχανικόν ἔργον καθορίζεται ἐκ τοῦ ὕψους τῆς πτώσεως καί ἐκ τοῦ βάρους τοῦ πίπτοντος σώματος. Ἡ κινητική ἐνέργεια τοῦ πίπτοντος σώματος δέν λαμβάνεται ὑπ' ὄψιν, διότι ἡ κάθοδος τοῦ σώματος γίνεται πολύ βραδέως, οὕτω δέ ἡ λόγῳ τριβῆς ἀναπτυσσομένη θερμότης καθορίζεται ἁπλῶς ἐκ τῆς μάζης τοῦ ὕδατος, τῆς ἀξίας εἰς ὕδωρ τοῦ θερμιδομέτρου καί τῆς ἀνυψώσεως τῆς θερμοκρασίας τοῦ ὕδατος.

Ἐκ τοιούτων θερμιδομετρικῶν μετρήσεων, κατώρθωσεν ὁ JOULE, δι' ἀμέσου πειραματικῆς ὁδοῦ νά καθορίσῃ τό μηχανικόν ἰσοδύναμον τῆς θερμότητος, τοῦ ὁποίου τήν τιμήν εὗρε συμφωνοῦσαν πρός τάς θεωρητικάς προβλέψεις τοῦ MAYER.

Σήμερον ἔχουν ἐπινοηθῆ διάφοροι τελειότεραι συσκευαί διά τῶν ὁποίων δυνάμεθα νά εὕρωμεν μέ πολύ μεγαλυτέραν ἀκρίβειαν τό μηχανικόν ἰσοδύναμον τῆς θερμότητος αἱ δέ ἀκριβέστεραι μετρήσεις δίδουν τά ἀκόλουθα ἐξαγόμενα.

1 K.cal	ἰσοδύναμος	πρός	426,81 Kgr*m
1 cal	"	"	4,18 J

5.- <u>Θερμοδυναμικόν σύστημα καί μεταβλητότης αὐτοῦ.</u>

Εἰς τήν θερμοδυναμικήν καλοῦμεν γενικῶς σύστημα ἕν ἤ περισσότερα σώματα, τά ὁποῖα ἐξετάζομεν χωριστά ἀπό τόν ὑπόλοιπον κόσμον, ὁ ὁποῖος καλεῖται περιβάλλον τοῦ συστήματος.

Ἐφ' ὅσον τό σύστημα ἀποτελεῖται ἐξ ἑνός ὁμογενοῦς σώματος, τότε λέγομεν ὅτι τό σύστημα ἀποτελεῖται ἐκ μιᾶς μόνον <u>φάσεως</u> καί τό σύστημα καλεῖται τότε <u>μονοφασικόν</u>. Ἐάν ὅμως τό σύστημα ἀποτελεῖται ἐκ δύο, τριῶν κ.ο.κ. ὁμογενῶν ἀλλά διακρίτων σωμάτων, τότε τό σύστημα λέγομεν ὅτι συγκροτεῖται ἐκ δύο, τριῶν κ.ο.κ. φάσεων καί εἰς τήν περίπτωσιν ταύτην τό σύστημα καλεῖται <u>διφασικόν</u>, <u>τριφασικόν</u>, ἤ ἐν γένει <u>πολυφασικόν</u>.

Οὕτω τό ὕδωρ ἀποτελεῖ μονοφασικόν σύστημα, ἐπίσης ὁ πάγος ἤ ὁ ἀτμός. Μονοφασικόν σύστημα ἀποτελεῖ ἐπίσης διάλυμα χλωριούχου ἀμμωνίου εἰς ὕδωρ ἤ μῖγμα δύο ἤ περισσοτέρων ἀερίων, διότι τό μῖγμα εμφανίζεται ὡς ὁμογενές.

Ἐξ ἀντιθέτου πάγος + ὕδωρ ἤ ἀτμός + ὕδωρ ἀποτελοῦν διφασικά συστήματα. Τό σύστημα Πάγος + ὕδωρ+ + μεταλλικός χαλκός, ἀποτελεῖ τριφασικόν σύστημα.

Ἐκτός ὅμως τῶν φάσεων, εἰς ἕκαστον σύστημα διακρίνομεν καί τά ἀνεξάρτητα συστατικά τοῦ συστήματος, τά ὁποῖα καλοῦνται πολλάκις καί συνιστῶσαι τοῦ συστήματος, ὑπονοοῦμεν δέ διά τοῦ ὅρου συνιστῶσαι τοῦ συστήματος, τό σύνολον τῶν ἐλευθέρων μεταβλητῶν χημικῶν ἐνώσεων ἤ χημικῶν στοιχείων πού περιέχει τό σύστημα.

Πρός καθορισμόν τοῦ ἀριθμοῦ τῶν συνιστωσῶν τοῦ συστήματος ἐξακριβοῦμεν ἀρχικῶς τό σύνολον τῶν ὑπαρχόντων εἰς τό σύστημα χημικῶν στοιχείων καί ἐκ τοῦ ἀριθμοῦ αὐτοῦ ἀφαιροῦμεν τόν ἀριθμόν τῶν στοιχείων ἐκείνων, τά ὁποῖα δύνανται νά καθορισθοῦν διά χημικῶν ἐξισώσεων.

Ἄς λάβωμεν ὡς παράδειγμα τό ὕδωρ, τό ὁποῖον ἀποτελεῖ, ὡς ἤδη γνωρίζομεν, μονοφασικόν σύστημα. Εἰς τό ὕδωρ ὑφίστανται ἐν συνόλῳ δύο στοιχεῖα τό Ὑδρογόνον (Η) καί τό Ὀξυγόνον (Ο), μεταξύ ὅμως αὐτῶν ὑφίσταται ἡ χημική ἐξίσωσις.

$$H_2 + O = H_2O$$

εἰς τρόπον ὥστε, ὅταν δοθῇ ἡ ποσότης τοῦ ἑνός στοιχείου, τοῦ ἑτέρου ἡ ποσότης εἶναι ἐντελῶς καθορισμένη ἐκ τῆς ἐξισώσεως, ἑπομένως τό σύστημα ὕδωρ περιέχει ἕν ἀνεξάρτητον συστατικόν ἤ μίαν συνιστῶσαν καί ἐπομένως τό σύστημα ὕδωρ εἶναι σύστημα <u>μονοφασικόν μέ μίαν συνιστῶσαν.</u>

Τό σύστημα ὑδατικόν διάλυμα χλωριούχου ἀμμωνίου (NH_4Cl) περιέχει τέσσαρα στοιχεῖα, Ὑδρογόνον (H), Ὀξυγόνον (O), Χλώριον (Cl) καί τήν ῥίζαν Ἀμμωνίου (NH_4) ἤτοι τέσσαρα ἐν ὅλῳ στοιχεῖα, ὑφίστανται ὅμως δύο χημικαί ἐξισώσεις· μία μεταξύ H καί O καί ἑτέρα μεταξύ NH_4 καί Cl, ἑπομένως τό σύνολον τῶν ἀνεξαρτήτων συστατικῶν ἤ συνιστωσῶν τοῦ μίγματος εἶναι 4-2=2. Ὅθεν τό σύστημα ὑδατικόν, διάλυμα χλωριούχου ἀμμωνίου, ἀποτελεῖ μονοφασικόν σύστημα μέ δύο συνιστώσας.

6.- <u>Ἡ θερμοδυναμική σπουδή τοῦ συστήματος.</u> Γενικῶς, κατά τήν θερμοδυναμικήν μεταβολήν συστήματος, παρακολουθοῦμεν ὡρισμένον ἀριθμόν φυσικῶν μεγεθῶν, τά ὁποῖα χαρακτηρίζουν τήν ἑκάστοτε κατάστασιν τοῦ συστήματος καί τά ὁποῖα μεταβάλλονται κατά τήν διάρκειαν τῆς μεταβολῆς αὐτοῦ.

Τά συνηθέστερα ἐκ τῶν μεγεθῶν τούτων εἶναι π.χ. ἡ πίεσις, ἡ θερμοκρασία καί ὁ εἰδικός ὄγκος, τά ὁποῖα ὅμως <u>δέν εἶναι</u> ἀνεξάρτητα ἀπ' ἀλλήλων ἀλλά ὑφίσταται γενικῶς μεταξύ αὐτῶν μία ἐξίσωσις, ἡ ὁποία καλεῖται ἐξίσωσις καταστάσεως.

Γενικῶς ἐάν διά m καλέσωμεν τόν ἀριθμόν τῶν μεταβλητῶν φυσικῶν μεγεθῶν συστήματος καί διά m τόν ἀριθμόν τῶν ἐξισώσεων τοῦ συστήματος, τότε ἡ διαφορά $m-n$ παριστᾷ τόν βαθμόν μεταβλητότητος τοῦ συστήματος ἤ ὡς συνήθως λέγομεν, ἡ διαφορά $m-n$ δεικνύει πόσους βαθμούς ἐλευθερίας παρουσιάζει τό σύστημα.

Οὕτω προκειμένου περί τελείου ἀερίου, τό ὁποῖον ἀποτελεῖ μονοφασικόν σύστημα μέ μίαν συνιστῶσαν, ἐάν γνωρίζωμεν τό εἶδος τοῦ ἀερίου καί τήν μᾶζαν αὐτοῦ, οὕτω ἐάν δίδωνται 10 gr ἐκ τοῦ ἀερίου Ὑδρογόνου, διά νά καθορίσωμεν τελείως τήν κατάστασιν τοῦ συστήματος, πρέπει νά γνωρίζωμεν πρός τούτοις τήν θερμοκρασίαν, τόν ὄγκον καί τήν πίεσιν τοῦ συστήματος.

Μεταξύ ὅμως αὐτῶν ὑφίσταται ἡ ἐξίσωσις καταστάσεως καθοριζομένη ὑπό τῆς σχέσεως.

$$F(p,t,V)= 0$$

καί ἡ ὁποία προκειμένου περί τελείου ἀερίου ἔχει τήν συγκεκριμένην μορφήν $pV= RT$
ὅπου T ἡ ἀπόλυτος θερμοκρασία καί R ἡ παγκοσμία σταθερά τῶν ἀερίων.

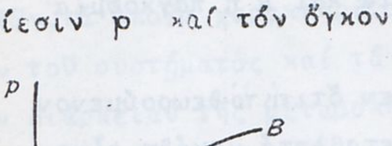
Ἐκ τῶν ἀνωτέρω βλέπομεν ὅτι εἰς τό θεωρούμενον σύστημα τά χαρακτηριστικά μεταβλητά μεγέθη εἶναι τρία $n = 3$ ἐνῷ μεταξύ αὐτῶν ὑφίσταται μία ἐξίσωσις $n = 1$, ὅθεν τό θεωρούμενον σύστημα παρουσιάζει δύο βαθμούς ἐλευθερίας ἤ ἄλλως ἔχει δύο ἐλευθέρως μεταβλητά μεγέθη, διότι $m-n = 2$.

Ἕνεκα τοῦ λόγου τούτου τό τέλειον ἀέριον ἀποτελεῖ διμεταβλητόν σύστημα, ἤτοι παρουσιάζει δύο βαθμούς ἐλευθερίας.

Ἐν γένει μόνον διά τό τέλειον ἀέριον ὡς καί διά τά πραγματικά ἀέρια, ὑφίστανται ἐξισώσεις καταστάσεως ἰσχύουσαι διά ἐκτενές διάστημα τιμῶν τῶν μεταβλητῶν φυσικῶν μεγεθῶν τοῦ συστήματος, ἐνῷ διά τά ὑγρά καί τά στερεά γνωρίζομεν τοιαύτας ἐξισώσεις, ἰσχυούσας μόνον διά στενώτατα διαστήματα τῶν τιμῶν τῶν χαρακτηριστικῶν μεγεθῶν.

7.- <u>Γραφική παράστασις μεταβολῆς συστήματος.</u> <u>Ἀνοικτή μεταβολή. Κλειστή μεταβολή.</u> Θεωρήσωμεν τήν περίπτωσιν ἀερίου, τό ὁποῖον ὡς εἴδομεν ἀποτελεῖ διμεταβλητόν σύστημα καί εἰς τό ὁποῖον ἡ κατάστασις αὐτοῦ ἐξαρτᾶται ἐκ δύο ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν αἱ ὁποῖαι δύνανται νά εἶναι ἡ πίεσις καί ὁ ὄγκος (p·V) ἤ ὁ ὄγκος καί ἡ θερμοκρασία (V,t) ἤ τέλος ἡ πίεσις καί ἡ θερμοκρασία (p.t).

Ἐάν ὡς ἀνεξαρτήτους μεταβλητάς λάβωμεν τήν πίεσιν p καί τόν ὄγκον V καί ἀναφέρωμεν αὐτάς εἰς σύστημα ὀρθογωνίων ἀξόνων, λαμβάνοντες ὡς τετμημένας τάς τιμάς τοῦ ὄγκου καί ὡς τεταγμένας τάς τιμάς τῆς πιέσεως, τότε εἰς ἕκαστον ζεῦγος τιμῶν p,V θά ἀντιστοιχῇ ὡρισμένη κατάστασις τοῦ ἀερίου, ἡ ὁποία θά ἀπει-



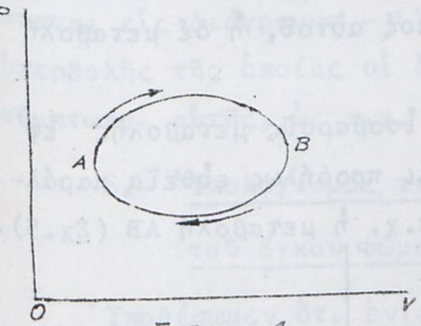
Σχῆμα 3

κονίζεται εἰς τό ἐπίπεδον ὑπό ἑνός σημείου π.χ. τοῦ Α (σχ.3) τό ὁποῖον καλοῦμεν <u>παραστατικόν σημεῖον</u> τῆς καταστάσεως τοῦ θεωρουμένου συστήματος.

Ἐφ' ὅσον τό σύστημα μεταβάλλεται, ἤτοι αἱ τιμαί τῶν p καί V μεταβάλλονται, τότε καί τό παραστατικόν σημεῖον εἰς τό διάγραμμα δέν θά παραμένῃ στάσιμον, ἀλλά θά μετατοπίζεται ἐν αὐτῷ διαγράφον, π.χ τήν καμπύλην ΑΒ (σχ.3), ὅπου Α παριστᾷ τήν ἀρχικήν καί Β τήν τελικήν κατάστασιν τοῦ συστήματος.

Ἡ καμπύλη ΑΒ καλεῖται <u>παραστατική καμπύλη</u> τῆς μεταβολῆς τοῦ συστήματος.

Ἐφ' ὅσον ἡ τελική κατάστασις Β τοῦ μεταβαλλομένου συστήματος εἶναι διάφορος τῆς ἀρχικῆς Α, τότε ἡ μεταβολή καλεῖται <u>ἀνοικτή</u> καί ἡ παραστατική καμπύλη ἔχει ἀρχήν καί τέλος.



Σχῆμα 4.

Ἐάν ὅμως τό μεταβαλλόμενον σύστημα διερχόμενον διά σειρᾶς μεταβολῶν ἐπανέρχεται τελικῶς εἰς τήν ἀρχικήν του κατάστασιν, τότε ἡ παραστατική καμπύλη τῆς μεταβολῆς αὐτοῦ εἶναι <u>κλειστή</u> δηλαδή δέν ἔχει ἀρχήν καί τέλος, ὡς π.χ. ἡ ὑπό τοῦ σχ.4 εἰκονιζομένη μεταβολή.

Αἱ μεταβολαί τοῦ εἴδους τούτου καλοῦνται <u>κλεισταί ἤ κυκλικαί μεταβολαί</u> ἤ ἁπλῶς <u>κύκλοι</u>.

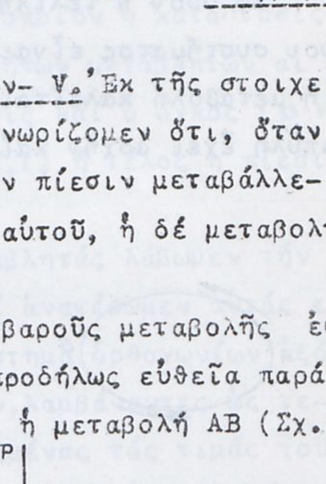
Κλειστήν π.χ.μεταβολήν ἀποτελεῖ ὡς θά ἴδωμεν εἰς ἄλλην θέσιν ὁ κύκλος τοῦ CARNOT.

Ἡ ἀνωτέρω γραφική παράστασις τῆς μεταβολῆς ἑνός συστήματος καλεῖται εἰς τήν θερμοδυναμικήν διάγραμμα τῆς μεταβολῆς καί χαρακτηρίζεται ἐκ τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν πού χρησιμοποιοῦμεν διά τήν ἐκτέλεσιν τῆς γραφικῆς παραστάσεως τῆς μεταβολῆς.

Οὕτω ἐάν ὡς ἀνεξάρτητοι μεταβληταί λαμβάνωνται ἡ πίεσις (p) καί ὁ ὄγκος (V) τότε τό διάγραμμα καλεῖται διάγραμμα pV, ἐάν ὅμως ὡς ἀνεξάρτητοι μεταβληταί χρησιμοποιοῦνται π.χ. ἡ θερμοκρασία (T) καί ὁ ὄγκος (V) τότε τό διάγραμμα θά καλεῖται διάγραμμα -TV- κ.ο.κ.

Παραδείγματα διαγραμμάτων- V. Ἐκ τῆς στοιχειώδους σπουδῆς τῆς θερμότητος γνωρίζομεν ὅτι, ὅταν θερμαίνωμεν ἀέριον ὑπό σταθεράν πίεσιν μεταβάλλεται ἡ θερμοκρασία καί ὁ ὄγκος αὐτοῦ, ἡ δέ μεταβολή αὕτη καλεῖται ἰσοβαρής.

Τό διάγραμμα-pV τῆς ἰσοβαροῦς μεταβολῆς ἐφ' ὅσον εἶναι p =σταθ. θά εἶναι προδήλως εὐθεῖα παράλληλος πρός τόν ἄξονα-V ὡς π.χ. ἡ μεταβολή AB (Σχ.5).

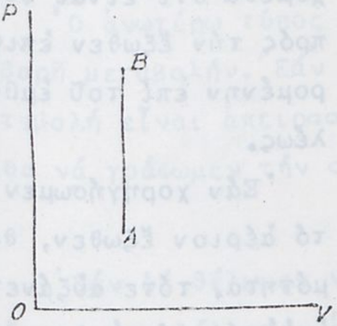


Σχῆμα 5

Ἐάν ὅμως διατηροῦμεν τόν ὄγκον σταθερόν καί θερμαίνομεν τό ἀέριον,τότε μεταβάλλεται ἡ πίεσις καί ἡ θερμοκρασία,καλεῖται δέ ἡ μεταβολή αὕτη ἰσόχωρος.

Τό διάγραμμα-p V τῆς

ἰσοχώρου μεταβολῆς εἶναι εὐθεῖα παράλληλος πρός τόν ἄξονα-p ,ὡς π.χ. ἡ μεταβολή ΑΒ (σχ.6).



Σχῆμα 5

Ἐάν τέλος τό ἀέριον μεταβάλλεται διατηρουμένης ὅμως τῆς θερμοκρασίας αὐτοῦ σταθερᾶς,τότε μεταβάλλονται ἡ πίεσις καί ὁ ὄγκος,ἡ δέ μεταβολή αὕτη καλεῖται ἰσόθερμος.

Κατά τήν ἰσόθερμον μεταβολήν ἡ πίεσις καί ὁ ὄγκος μεταβάλλονται συμφώνως πρός τόν νόμον τῶν BOYLE-MARIOTTE ὁ ὁποῖος ἐκφράζεται ὑπό τῆς σχέσεως,

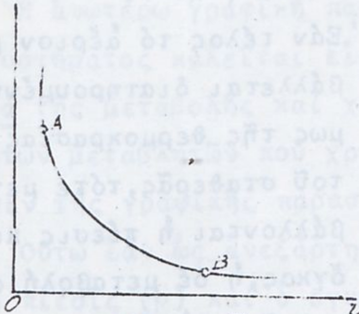
$$pV = \text{σταθ.}$$

Ἰσόθερμος ἀνοικτή μεταβολή Α ⟶ Β θά παρίσταται εἰς διάγραμμα -pV ὑπό τμήματος ἰσοσκελοῦς ὑπερβολῆς τῆς ὁποίας οἱ ἄξονες ἀναφορᾶς εἶναι αἱ ἀσύμπτωτοι αὐτῆς, ὡς π.χ. ἡ μεταβολή ΑΒ (σχ.7).

δ.- Ὑπολογισμός τοῦ ἔργου κατά τήν μεταβολήν τοῦ ὄγκου σώματος.

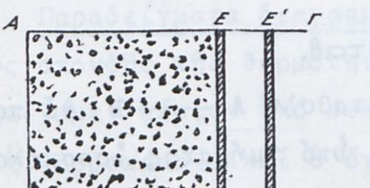
Ὑποθέσωμεν ὅτι ἐντός κυλίνδρου ΑΒΓΔ (σχ.8)ἀποτελουμένου ἐκ θερμοπερατοῦ ὑλικοῦ,ἀποκλείομεν διά τοῦ εὐκινήτου καί ἀεροστεγῶς κλείοντος ἐμβολέως,μᾶζαν ἀερίου,ἡ ὁποία κατά τήν θεωρουμένην στιγμήν ἔχει ὄγκον V, ἴσον πρός τόν ὄγκον τοῦ τμήματος τοῦ κυλίνδρου ΑΒΓΔ

῞Εστω δέ T ἡ θερμοκρασία τοῦ ἀερίου καί p ἡ πίεσις αὐτοῦ, ἡ ὁποία δεχόμεθα ὅτι εἶναι ἴση πρός τήν ἔξωθεν ἐπιφερομένην ἐπί τοῦ ἐμβολέως.



Σχημα 7.

᾿Εάν χορηγήσωμεν εἰς τό ἀέριον ἔξωθεν, θερμότητα, τότε αὐξάνεται ἀφ' ἑνός μέν ἡ θερμοκρασία τοῦ ἀέριου, ἀφ' ἑτέρου δέ ὁ ὄγκος, λόγῳ διαστολῆς τοῦ ἀερίου, ὁ δέ εὐκίνητος ἐμβολεύς EZ μετατίθεται καί λαμβάνει τελικῶς τήν θέσιν EZ, ἐνῷ ἡ πίεσις τοῦ ἀερίου παραμένει ἀμετάβλητος, διότι πάντοτε ἰσοῦται πρός τήν ἔξωθεν ἐπί τοῦ ἐμβολέως ἐπιφερομένην πίεσιν.



Σχῆμα 8

῾Η μεταβολή αὐτη εἶναι προδήλως ἰσοβαρής καί κατά τήν διάρκειαν τῆς μεταβολῆς ὁ ὄγκος τοῦ ἀερίου ηὐξήθη κατά τό ποσόν ΔV = ὄγκος EZZ΄E΄.

Εάν διά S καλέσωμεν τήν ἐπιφάνειαν τοῦ ἐμβολέως ἐφ' ὅσον ἡ ἐπ' αὐτοῦ ἀσκουμένη πίεσις εἶναι p , τότε ἡ δύναμις ἡ ἐπενεργοῦσα ἐπί τοῦ ἐμβολέως θά εἶναι $f = pS$ καί ἐπειδή ὁ ἐμβολεύς μετατοπίζεται κατά l = EE΄, ἔπεται ὅτι τό ἔργον τό ἀντιστοιχοῦν εἰς τήν μεταβολήν αὐτήν θά εἶναι $A = f.l = p.l.S$.

Ἀλλ' εἶναι $l.S = \Delta V$ ὅθεν

$$A = p \cdot \Delta V$$

Ὁ ἀνωτέρω τύπος παρέχει τό ἔργον κατά τήν ἰσοβαρῆ μεταβολήν. Ἐάν δέ μάλιστα ὑποθέσωμεν ὅτι ἡ μεταβολή εἶναι ἀπειροστή θά εἶναι $\Delta V = dV$ καί δυνάμεθα νά γράψωμεν τήν σχέσιν :

$$dA = p\,dV \qquad (1)$$

Ἐάν δέ θέλωμεν νά ὑπολογίσωμεν τό ἔργον ὅταν ὁ ὄγκος μεταβάλλεται ἀπό V_1 εἰς V_2 ὁλοκληροῦμεν τήν ἀνωτέρω παράστασιν μεταξύ τῶν ὁρίων V_1 καί V_2 ὅτε θά ἔχωμεν :

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p\,dV \qquad (2)$$

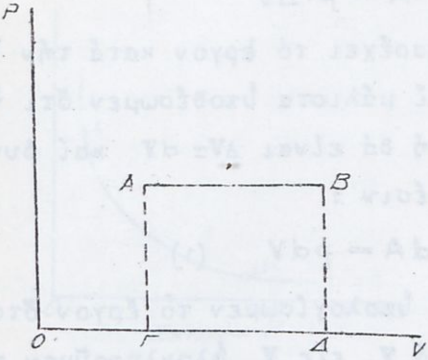
Προκειμένου περί ἰσοβαροῦς μεταβολῆς εἶναι p =σταθ. ἑπομένως

$$A = p \int_{V_1}^{V_2} dV = p\,(V_2 - V_1)$$

Ἐάν ἀνατρέξωμεν εἰς τό διάγραμμα - pV (σχ.5) τῆς ἰσοβαροῦς μεταβολῆς εὑρίσκομεν ὅτι τό ἔργον κατά τήν ἰσοβαρῆ μεταβολήν ἐκφράζεται ὑπό τοῦ ἐμβαδοῦ τοῦ ὀρθογωνίου ΑΒΓΔ (σχ.9) ὅπου $O\Gamma = V_1$ καί $O\Delta = V_2$ ἐνῷ $A\Gamma = B\Delta = p$.

Τήν ἰδιότητα ταύτην δεικνύει μόνον τό διάγραμμα - pV , τό ὁποῖον ἕνεκα τοῦ λόγου τούτου καλεῖται πολλάκις καί <u>διάγραμμα ἔργου</u> ἤ <u>δυναμικόν διάγραμμα</u>

<u>'Αριθμητικόν παράδειγμα.</u> 'Η ἐξαέρωσις τοῦ ὕδατος εἰς 100^o ὑπό τήν ἀτμοσφαιρικήν πίεσιν ἀποτελεῖ ἰσοβαρῆ καί ταυτοχρόνως ἰσόθερμον μεταβολήν.



Σχῆμα 9.

Γνωρίζομεν ὅτι 1gr ὕδατος εἰς 100^oC ἔχει πυκνότητα $0{,}958\ gr/cm^3$, ἑπομένως ὁ ὄγκος αὐτοῦ εἶναι $V_1=1/0{,}958=1{,}04$ 'Επίσης γνωρίζομεν ὅτι ἡ πυκνότης τοῦ ἀτμοῦ εἰς 100^oC εἶναι $0{,}000598\ gr/cm^3$ ὅθεν 1gr ἀτμοῦ καταλαμβάνει ὄγκον $1/0{,}000598=1671\ cm^3$ ἑπομένως $V_2-V_1=1671-1{,}04=1670\ cm^3$.

'Εάν δεχθῶμεν ὅτι ἡ ἀτμοσφαιρική πίεσις ἰσορροπεῖται ὑπό στήλης 'Υδραργύρου 76 cm ἡ πίεσις p ὑπολογίζεται ὑπό τῆς σχέσεως,

$$p = 76.13{,}56.980 = 1{,}013 \cdot 10^6\ Dyn/cm^2$$

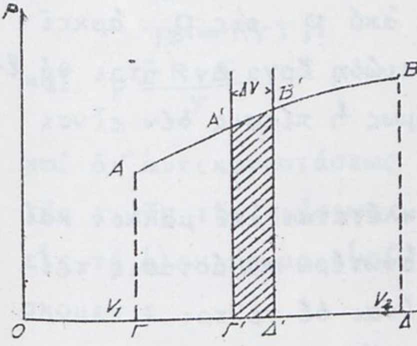
καί τό ἔργον τό ἀποδιδόμενον ὑπό 1gr. ὕδατος ἐξαερουμένου εἰς θερμοκρασίαν 100^oC θά εἶναι :

$$A = 1670.1{,}013.10^6 = 1691{,}71.10^6\ erg$$

ἤ $$A = \frac{1691.71.10^6}{10^7} = 169.2\ \text{Joulee}$$

§ 9.- <u>Γενική ἔκφρασις τοῦ ἔργου.</u>

'Η ἀνωτέρω ὅμως ἔκφρασις τοῦ ἔργου διά τοῦ τύπου δέν ἰσχύει μόνον διά τήν ἰσοβαρῆ μεταβολήν ἀλλ' ἐν γένει δι'οἱουδήποτε εἴδους μεταβολήν. Πράγματι



Σχήμα 10

ἔστω μεταβολή τυχόντος συστήματος ἡ ὁποία παρίσταται ὑπό τυχούσης καμπύλης AB (σχ.10), ἡ δέ ἐξίσωσις αὐτῆς ἔστω $p = f(v)$. Τό σημεῖον A ἀντιστοιχεῖ εἰς τήν ἀρχικήν κατάστασιν διά τήν ὁποίαν $O\Gamma = V_1$ καί $A\Gamma = p_1$, ἐνῶ τό B ἀντιστοιχεῖ εἰς τήν τελικήν κατάστασιν διά τήν ὁποίαν ἔχομεν $O\Delta = V_2$ καί $B\Delta = p_2$.

Πρός ὑπολογισμόν τοῦ ἔργου, ὑποδιαιροῦμεν τήν $\Gamma\Delta = O\Delta - O\Gamma = V_2 - V_1$ εἰς ἀπείρως πολλά στοιχειώδη μέρη ἔχοντα μῆκος ἀπειροστόν ΔV, ἐκ τῶν ὁποίων παριστῶμεν ἕν εἰς τό σχῆμα Γ'Δ' ὑπό μεγέθυνσιν

Τό στοιχειῶδες ἔργον ΔA, τό ἀντιστοιχοῦν εἰς τήν μεταβολήν ταύτην ἰσοῦται πρός τό ἐμβαδόν τοῦ χωρίου Α΄Γ΄Δ΄Β΄, τό ὁποῖον πάλιν ἰσοῦται, ἄνευ αἰσθητοῦ σφάλματος, πρός τό ἐμβαδόν ὀρθογωνίου τοῦ ὁποίου βάσις εἶναι $\Gamma'\Delta' = \Delta V$ καί ὕψος ἡ $A'\Gamma' = p$ δεδομένου ὅτι Α΄Γ΄ καί Β΄Δ΄ διαφέρουν κατ'ἀπειροστήν ποσότητα ἤτοι.

$$\Delta A = p . \Delta V.$$

Ὅπως εὕρωμεν τό συνολικόν ἔργον A, τό προκῦπτον ἐκ τῆς πεπερασμένης μεταβολῆς ἀπό V_1 εἰς V_2 τοῦ ὄγκου, εἰς τήν ὁποίαν πάλιν ἀντιστοιχεῖ πεπερασμένη μεταβολή τῆς πιέσεως ἀπό p_1 εἰς p_2, ἀρκεῖ νά ἀθροίσωμεν ὅλα τά στοιχειώδη ἔργα Δ, ἤτοι θά ἔχωμεν : $A=\Sigma\Delta A=\Sigma p\Delta V$, ὅπου ὅμως ἡ πίεσις δέν εἶναι πλέον σταθερά.

Ἐφ' ὅσον ὅμως τό ΔV ἐκλέγεται ἐπί μᾶλλον καί μᾶλλον μικρότερον, τότε ἡ ἀνωτέρω παράστασις τείνει πρός ὡρισμένον ὅριον εἶναι δέ τοῦτο:

$$A=\int_{V_1}^{V_2} p\,dV$$

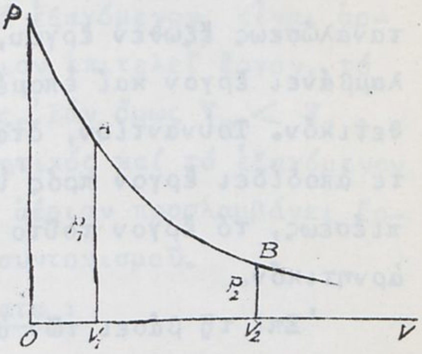
Ἡ ὡς ἄνω ὅμως παράστασις ἐκφράζει τό ἐμβαδόν τό περιλαμβανόμενον ὑπό τοῦ τόξου τῆς καμπύλης AB τοῦ ἄξονος τῶν V καί τῶν ἄκρων τεταγμένων p_1 καί p_2.

Οὕτω συνάγομεν τήν ἀκόλουθον πρότασιν: Εἰς διάγραμμα- pV τό ἔργον τό ἀντιστοιχοῦν εἴς τινα μεταβολήν παριστᾶται ὑπό τοῦ ἐμβαδοῦ τοῦ εὑρισκομένου κάτωθεν τῆς παραστατικῆς καμπύλης τῆς μεταβολῆς.

Παράδειγμα.- Νά ὑπολογισθῇ τό ἔργον τό ἀντιστοιχοῦν εἰς ἰσόθερμον μεταβολήν ἀερίου εἰκονιζομένην ὑπό τῆς παραστατικῆς καμπύλης AB (σχ. 11) ἡ ὁποία ἀποτελεῖ τμῆμα ἰσοθέρμου καμπύλης τοῦ ἀερίου. Τό ἔργον ὡς εἴδομεν θά παρέχεται ὑπό τῆς σχέσεως:

$$A=\int_{V_1}^{V_2} p\,dV$$

'Εκ τῆς ἐξισώσεως τῶν τελείων ἀερίων ἀναφερομένης εἰς ν γραμμομόρια (Mol) ἔχομεν :



Σχῆμα 11

$$pV = R\nu T$$

καί $$p = \frac{R\nu T}{V}$$

καί δι' ἀντικαταστάσεως τῆς τιμῆς τῆς πιέσεως εἰς τό ὁλοκλήρωμα εὑρίσκομεν :

$$A = \int_{V_1}^{V_2} R\nu T \frac{dV}{V} \qquad (1)$$

'Επειδή ἡ παράστασις $R\nu T$ εἶναι σταθερά ἡ ἐξίσωσις (1) γράφεται

$$A = R\nu T \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \qquad (2)$$

ἐκ τῆς ὁποίας προκύπτει εὐκόλως

$$A = R\nu T \left[\ln V_2 - \ln V \right] = R\nu T . \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad (3)$$

10.- <u>'Αλγεβρική ἔκφρασις τοῦ ἔργου.-</u> Εἰς τήν θερμοδυναμικήν κατά καθιερωθεῖσαν συνήθειαν, ἐκφράζομεν τό ἔργον ἀλγεβρικῶς, δηλαδή ἀποδίδομεν εἰς αὐτό ἀλγεβρικό σημεῖον

Οὕτω δεχόμεθα ὅτι, ὅταν τό σῶμα προσλαμβάνει ἔργον, δηλαδή ὅταν καταναλίσκεται ἔξωθεν ἐπί τοῦ σώματος ἔργον, τοῦτο νά θεωρῆται ὡς θετικόν, ἐνῶ ὅταν τό σῶμα παράγει ἔργον ἤ ἄλλως ἀποδίδει ἔργον, τοῦτο νά θεωρῆται ὡς ἀρνητικόν.

Οὕτω π.χ., ὅταν συμπιέζωμεν ἀέριον διά τῆς καταναλώσεως ἔξωθεν ἔργου, τό ἀέριον ἀπορροφᾷ ἤ προσλαμβάνει ἔργον καί ἑπομένως τό ἔργον θεωρεῖται ὡς θετικόν. Τοὐναντίον, ὅταν τό ἀέριον διαστάλλεται, ὅτε ἀποδίδει ἔργον πρός ὑπερνίκησιν τῆς ἐξωτερικῆς πιέσεως, τό ἔργον τοῦτο θεωρεῖται διά τό ἀέριον ὡς ἀρνητικόν.

Ἐπί τῇ βάσει τῶν ἀνωτέρω, ἡ διαφορική ἐξίσωσις τοῦ ἔργου γράφεται γενικῶς ὡς ἀκολούθως :

$$dA = -p\,dV \qquad (1)$$

τοῦ ἀρνητικοῦ σημείου δικαιολογουμένου, διότι τό γινόμενον pdV εἶναι ἀρνητικόν. Πράγματι ἐλαττουμένου τοῦ ὄγκου τοῦ ἀερίου, αὐξάνεται ἡ πίεσις αὐτοῦ ἤ αὐξανομένου τοῦ ὄγκου τοῦ ἀερίου ἐλαττοῦται ἡ πίεσις αὐτοῦ.

Ἐάν κατά τόν ὑπολογισμόν τοῦ ἔργου, προκύψῃ ἀποτέλεσμα θετικόν, τοῦτο ὑποδηλοῖ ὅτι τό ἀέριον προσέλαβεν ἔξωθεν ἐνέργειαν ὑπό μορφήν ἔργου, ἐάν δέ τό ἀποτέλεσμα εἶναι ἀρνητικόν τό ἀέριον ἐπετέλεσεν ἤ ἀπέδωσεν ἔργον.

Οὕτω, ὡς εἴδομεν προηγουμένως , ὁ ὑπολογισμός τῆς ἐξισώσεως (1), εἰς τήν περίπτωσιν ἰσοθέρμου μεταβολῆς, ἄγει εἰς τό ἀποτέλεσμα

$$A = -R\nu T \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad (2)$$

ὅπου V_2 ὁ τελικός ὄγκος καί V_1 ὁ ἀρχικός κατά τήν μεταβολήν τοῦ ἀερίου. Ἐάν $V_2 > V_1$, τότε ἐπειδή ὁ λογάριθμος εἶναι θετικός, τό ἐξαγόμενον εἶναι ἀρνητικόν καί ἐπομένως τό ἀέριον ἐπιτελεῖ ἔργον, τό ὁποῖον εἶναι ἔργον διαστολῆς. Ἐάν ὅμως $V_2 < V_1$, τότε ὁ λογάριθμος εἶναι ἀρνητικός καί τό ἐξαγόμενον καθίσταται θετικόν, ἤτοι τό ἀέριον προσλαμβάνει ἔργον, τό ὁποῖον εἶναι ἔργον συντονισμοῦ.

<u>Ἀριθμητικά παραδείγματα :</u>

1) 500 cm^3 ἀερίου ὑπό πίεσιν μιᾶς ἀτμοσφαίρας καί θερμοκρασίαν 27°C ὑφίστανται ἰσόθερμον μεταβολήν τοῦ ὄγκου αὐτῶν εἰς 100 cm^3. Ζητεῖται τό ἀντίστοιχον ἔργον κατά τήν μεταβολήν.

Λύσις: ὁ τύπος ὁ παρέχων τό ἔργον εἶναι:

$$A = -R\nu T \ell n \frac{V_2}{V_1} = -2,30\, R.\nu.T.\log \frac{V_2}{V_1}$$

ὅπου R ἡ παγκοσμία σταθερά καί ν ἡ μᾶζα τοῦ ἀερίου εἰς γραμμομόρια.

Ἐξ ἄλλου γνωρίζομεν ὅτι $P_1V_1 = RT$ ὅτε ἡ ἀνωτέρω ἐξίσωσις γράφεται

$$A = -2,30 . p_1 V_1 \log \frac{V_2}{V_1}$$

Ἐάν δέ λάβωμεν ὑπ' ὄψιν ὅτι μία ἀτμόσφαιρα=10^6 Dynes/cm^2 τότε εἶναι V_1=500 cm^3 καί p_1 =10^6 dynes/cm^2

Ἐπομένως R. .T=100.10^6. Ἐκ τούτων ὁ ἀνωτέρω τύπος ὑπολογισμοῦ τοῦ ἔργου ἐάν ληφθῇ ὑπ' ὄψιν ὅτι V_2=100 cm^3 γράφεται:

$$A = 2,30.500.10^6 \log \frac{100}{500} \text{ ή}$$

$$A = -2,30.500.10^6 (\bar{1},3010) \text{ ή}$$

$$A = +11,5.10^6 .0699 = 8,038.10^6 \text{ ergs}$$

ἤτοι τό ἔργον εὑρίσκεται θετικόν καί ἑπομένως τό ἀέριον προσλαμβάνει ἐνέργειαν ἥτις ἀντιπροσωπεύει τό ἔργον συμπιέσεως ὅπερ καταναλίσκεται ἐπί τοῦ ἀερίου ἔξωθεν. Ἡ θερμοκρασία δέ τοῦ ἀερίου παραμένει σταθερά διότι τοῦτο ἀποδίδει ἰσοδύναμον ποσόν (ἐνεργείας) εἰς τό περιβάλλον.

2) 100 gr Ὑδρογόνου ὑφίστανται ἰσόθερμον μεταβολήν ὑπό θερμοκρασίαν 27°C κατά τήν ὁποίαν ὁ ὄγκος αὐτοῦ διπλασιάζεται. Νά ὑπολογισθῇ τό ἀντίστοιχον ἔργον.

Λύσις: Ἐφαρμόζομεν τόν τύπον,

$$A = -2.30 \, R \nu T \log \frac{V_2}{V_1}$$

Ἡ μᾶζα τοῦ Ὑδρογόνου εἰς γραμμόμορια, ἄν ληφθῇ ὡς μοριακόν αὐτοῦ βάρος 2, εἶναι $\nu = \frac{100}{2} = 50$ Mol

Ἐξ ἄλλου εἶναι $R = 8,26.10^7$ erg grad^{-1} Mol

$T = 273+27 = 300°C$ καί $V_2 = 2V_1$ ἑπομένως :

$A = -2,30.8,26.10^7 . 50.300 \log 2$ καί ἐπειδή $\log 2 = 0,3010$ εὑρίσκομεν τελικῶς:

$$A = -8,58.10^{11} \text{ ergs.}$$

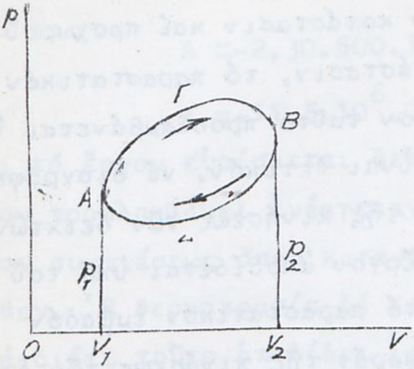
ἤτοι: τό ἀέριον ἀποδίδει ἔργον, διατηρεῖται ὅμως ἡ θερμοκρασία του σταθερά, διότι προσλαμβάνει ἐκ τοῦ περιβάλλοντος ἰσοδύναμον ποσόν θερμότητος.

Εἰς τήν περίπτωσιν γραφικῆς παραστάσεως τοῦ ἔργου διά νά εἶναι τό ἔργον θετικόν πρέπει, ὅταν ἀναχωροῦμεν ἀπό τήν ἀρχικήν κατάστασιν καί προχωροῦμεν πρός τήν τελικήν κατάστασιν, τό παραστατικόν ἐμβαδόν τοῦ ἔργου, ἐφ' ὅσον τοῦτο προσλαμβάνεται ὑπό τοῦ σώματος, δηλαδή εἶναι θετικόν, νά διαγράφεται κατά φοράν ἀντίθετον τῆς κινήσεως τῶν δεικτῶν τοῦ ὡρολογίου, ἐάν δέ τό ἔργον ἀποδίδεται ὑπό τοῦ μεταβαλλομένου σώματος, τό παραστατικόν ἐμβαδόν νά διαγράφεται κατά τήν φοράν τῆς κινήσεως τῶν δεικτῶν τοῦ ὡρολογίου.

Οὕτω ἄν ἀναχωρίσωμεν ἐκ τῆς ἀρχικῆς καταστάσεως Α καί διαγράφωμεν τήν περίμετρον τοῦ ἀνωτέρω καμπυλογράμμου χωρίου βαίνοντες ἐξ Α πρός Β ἤτοι ἀπό V_1 πρός V_2, ἡ φορά καθ' ἥν διαγράφομεν τήν περίμετρον τοῦ ἐμβαδοῦ συμπίπτει πρός τήν κίνησιν τῶν δεικτῶν τοῦ ὡρολογίου, ὅτε τό ἀμβαδόν εἶναι ἀρνητικόν καί τό σύστημα ἀποδίδει ἔργον (ἔργον διαστολῆς).

Ἄν ὅμως ὡς ἀρχικήν κατάστασιν λάβωμεν τήν Β καί ἀναχωροῦντες ἐξ αὐτῆς διαγράψωμεν τό ἐμβαδόν τοῦ αὐτοῦ καμπυλογράμμου χωρίου βαίνοντες ἐκ τοῦ Β πρός Α, ἤτοι ἀπό V_2 πρός V_1, ἡ φορά καθ' ἥν διαγράφομεν τήν περίμετρον τοῦ καμπυλογράμμου χωρίου εἶναι ἀντίθετος τῆς κινήσεως τῶν δεικτῶν τοῦ ὡρολογίου, τό δέ ἐμβαδόν αὐτοῦ τότε θεωρεῖται ὡς θετικόν, ἤτοι τό σύστημα προσλαμβάνει ἔργον (ἔργον συμπιέσεως).

θεωρήσωμεν ἤδη τυχοῦσαν κλειστήν μεταβολήν εἰκονιζομένην ὑπό τοῦ (σχ.12) εἰς διάγραμμα -pV.



Σχῆμα 12

Ἐάν φέρωμεν τάς ἐφαπτομένας εἰς τήν κλειστήν καμπύλην κατά τά σημεῖα Α καί Β παραλλήλως πρός τόν p ἄξονα,ὡς ὡς ἄνω κλειστή καμπύλη δύναται νά θεωρηθῇ ὡς παριστῶσα δύο ἀνοικτάς μεταβολάς, τήν μίαν εἰκονιζομένην ὑπό τῆς ἀνοικτῆς μεταβολῆς ΑΓΒ, ἡ ὁποία ἀντιστοιχεῖ εἰς διαστολήν καί ἑτέραν τῆς ΒΔΑ ἀντιστοιχοῦσαν εἰς συμπίεσιν.

Τό ἔργον τό ἀντιστοιχοῦν εἰς τήν κλειστήν μεταβολήν ΑΓΒΔ θά εἶναι τό ἀλγεβρικόν ἄθροισμα τῶν ἔργων τῶν δύο ἀνοικτῶν μεταβολῶν.

Εἰς τήν μεταβολήν ΑΓΒ ἀντιστοιχεῖ ἀρνητικόν ἔργον ὁριζόμενον ὑπό τοῦ καμπυλογράμμου χωρίου τοῦ περιοριζομένου ὑπό τῆς καμπύλης ΑΓΒ, τῶν ἄκρων τεταγμένων p_1 καί p_2 καί τῶν ἄκρων τετμημένων V_1 καί V_2, ἐνῶ εἰς τήν μεταβολήν ΒΔΑ ἀντιστοιχεῖ ἔργον ὁριζόμενον τοῦ καμπυλογράμμου χωρίου τοῦ περιοριζομένου ὑπό τῆς καμπύλης ΒΔΑ τῶν ἄκρων τεταγμένων P_1 καί P_2 καί τῶν ἄκρων τετμημένων V_1 καί V_2.

Τό ἔργον τό ἀντιστοιχοῦν εἰς τήν κλειστήν μεταβολήν ΑΓΒΔΑ εἶναι τό ἀλγεβρικόν ἄθροισμα τῶν ἀνωτέρω ἔργων τό ὁποῖον ἰσοῦται πρός τό ἐμβαδόν τό περικλειόμενον ὑπό τῆς κλειστῆς καμπύλης ΑΓΒΔΑ καί τό ὁποῖον συμφώνως πρός ὅσα ἐλέχθησαν προηγουμένως εἶναι ἀρνητικόν, ἤτοι, τό σύστημα κατά τήν ἐκτέλεσιν τῆς ἀνωτέρω κλειστῆς μεταβολῆς ἐπιτελεῖ ἤ ἀποδίδει ἔργον.

§ 11. Διάφοροι θερμικοί συντελεσταί καί συσχέτισις αὐτῶν.

α)'Ισόχωρος θερμικός συντελεστής. 'Εκ τῆς σπουδῆς τῆς θερμότητος γνωρίζομεν ὅτι ἡ ἐξίσωσις τῆς ἰσοβαροῦς μεταβολῆς (p=σταθ) εἶναι

$$V = Vo\ (1+\alpha t)$$

ἐξ ἧς λαμβάνομεν $\qquad \alpha = \dfrac{V - Vo}{Vot}$

ὅπου ὁ ὄγκος Vo ἀντιστοιχεῖ εἰς τήν θερμοκρασίαν $0^{o}C$ καί ὁ ὄγκος V εἰς θερμοκρασίαν t, ἐνῷ α παριστᾶ τόν ἰσοβαρῆ θερμικόν συντελεστήν.

'Εάν ἤδη καλέσωμεν τήν διαφοράν ὄγκων V-Vo θεωρουμένην ἀπειροστήν διά ΔV καί τήν διαφοράν θερμοκρασίας διά Δ εἰς τό ὅριον ὁ ἰσοβαρής θερμικός συντελεστής λαμβάνει μορφήν : $\quad \alpha = \dfrac{1}{V_o}\left(\dfrac{\partial V}{\partial t}\right)_p \quad (1)$

τοῦ συμβόλου $(\partial V/\partial t)_p$ παριστῶντος τήν μερικήν παράγωγον τοῦ ὄγκου ὡς πρός τήν θερμοκρασίαν, τῆς πιέσεως διατηρουμένης σταθερᾶς.

Φυσ...

β) Ισόχωρος θερμικός συντελεστής. Εκ της σπουδής της θερμότητος γνωρίζομεν ότι η εξίσωσις της ισοχώρου μεταβολής (V = σταθ.) εκφράζεται υπό της σχέσεως

$$p = p_0 \, (1+\beta t)$$

όπου β ο ισόχωρος θερμικός συντελεστής.

Εκ της σχέσεως ταύτης προκύπτει:

$$\beta = \frac{p-p_0}{p_0 \cdot t}$$

η οποία κατά τα προηγουμένως λεχθέντα γραφομένη υπό διαφορικήν μορφήν παρέχει την εξίσωσιν

$$\beta = \frac{1}{p_0}\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_V \qquad (2)$$

του συμβόλου $(\partial p/\partial t)_V$ παριστώντος την μερικήν παράγωγον της πιέσεως ως πρός την θερμοκρασίαν, του όγκου διατηρουμένου σταθερού.

γ) Ισόθερμος θερμικός συντελεστής. Γνωρίζομεν ότι διατηρουμένης της θερμοκρασίας σταθεράς, εάν αυξηθή η πίεσις κατά Δp ο όγκος ελαττούται κατά ΔV, ο δέ ισόθερμος θερμικός συντελεστής ορίζεται υπό της σχέσεως

$$\kappa = -\frac{1}{V} \cdot \frac{\Delta V}{\Delta p}$$

η οποία εκφράζει την ελάττωσιν της μονάδος του όγκου δι' αύξησιν της πιέσεως κατά μονάδα.

Η παράστασις δέ αύτη υπό διαφορικήν μορφήν γράφεται .

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t \qquad (3)$$

τοῦ συμβόλου ($\partial p/\partial t$)$_v$ παριστῶντος τήν μερικήν παράγωγον τοῦ ὄγκου ὡς πρός τήν πίεσιν, τῆς θερμοκρασίας διατηρουμένης σταθερᾶς.

Οἱ τρεῖς συντελεσταί α, β, καί κ δέν εἶναι ἀνεξάρτητοι ἀπ' ἀλλήλων.

Πράγματι ὑποθέσωμεν ὅτι ἡ ἐξίσωσις καταστάσεως ὑπό τήν γενικήν αὐτῆς μορφήν

$$F\,(p.V.T) = 0$$

ὑπό ἀπόλυτον θερμοκρασίαν. ἔχει λυθεῖ ὡς πρός p ὅτε θά προκύψῃ ἡ ἐξίσωσις.

$$p = p\ (V.T)$$

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως ταύτης διά διαφορίσεως αὐτῆς λαμβάνομεν :

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

Ἐάν ὑποθέσωμεν p = σταν. ὅτε dp=0 καί

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right) dV + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT = 0$$

καί διαιροῦντες ἀμφότερα τά μέλη διά dT λαμβάνομεν,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \frac{dV}{dT} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0 \qquad (4')$$

ἐξ ἄλλου εἶναι: $V = V(T.p)$ καί $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp$

Ἐφ' ὅσον ὅμως p ὑποτίθεται σταθερόν εἶναι dp=0 καί

$$\frac{dV}{dT} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

ότε η ανωτέρω εξίσωσις (1) γράφεται

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0 \quad (5)$$

'Εάν δέ λάβωμεν υπ' όψιν τάς προηγουμένας εξισώσεις (1) (2) καί (3) ευρίσκομεν ευκόλως

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha V_0 \ , \ \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \beta p_0$$

καί

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \frac{1}{V\kappa}$$

Αι αντικαταστάσεις τών τιμών τούτων είς τήν εξίσωσιν (5) ευρίσκομεν

$$-\frac{1}{V\kappa}\alpha V_0 + \beta p_0 = 0$$

καί

$$\boxed{\beta = \frac{\alpha V_0}{\kappa p_0 V}}$$

'Εάν δέ πρός τούτοις δεχθώμεν ότι άνευ αισθητού σφάλματος είναι $V_0 = V$, τούτο δέ ισχύει διά τά στερεά καί τά υγρά, προκύπτει;

$$\boxed{\alpha = p_0 \kappa \beta}$$

Προκειμένου περί τών αερίων ο συντελεστής α σχετίζεται πρός τόν υπό θερμοκρασίαν 0^o C όγκον V_0 του αερίου, ενώ ο συντελεστής β, σχετίζεται πρός τήν υπό θερμοκρασίαν 0^o C πίεσιν του αερίου p_0.

Προκειμένου όμως περί του συντελεστού συμπιεστότητος κ. Οὗτος σχετίζεται πρός τόν ἑκάστοτε ὑφιστάμενον ὄγκον τοῦ ἀερίου.

Ἡ ἀντίστροφος τιμή τοῦ συντελεστοῦ συμπιεστότητος κ καλεῖται ἰσόθερμον μέτρον συμπιεστότητος ἤ ἐλαστικότητος ὄγκου, εἶναι δέ

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

<u>Ἀριθμητική ἐφαρμογή</u>. Ὑδραργυρικόν θερμόμετρον ἔχει τριχοειδῆ σωλῆνα ὁ ὁποῖος ἔχει πληρωθεῖ εἰς 45^0C. Ζητεῖται ἡ πίεσις ἐντός τοῦ τριχοειδοῦς σωλῆνος ὅταν θερμανθῇ εἰς 50^0C. Διά τόν ὑδράργυρον εἶναι $\alpha = 18.10^{-5}$ βαθμ^{-1}, $\kappa = 39,10^{-7}$ Atm^{-1}.

Ἐπειδή ὁ ὑδράργυρος εἶναι σῶμα ἐν ὑγρᾷ καταστάσει θά ἰσχύῃ συμφώνως πρός τά προηγουμένως λεχθέντα ὁ τύπος:

$$\alpha = p_0 \cdot \kappa \cdot \beta$$

ἐκ τοῦ ὁποίου εὑρίσκομεν ἐάν τεθῇ $p_0 = 1$Atm

$$\beta = \frac{\alpha}{\kappa} = \frac{18.\ 10^{-5}}{39.10^{-7}} = 0,46.10^2$$

καί

$$P_{50} = P_{45}\left[1 + 0,46\ (50-45)\right]$$

$$\boxed{P_{50} = 231\ \text{Atm}}$$

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ ΔΕΥΤΕΡΟΝ

12.- <u>Πρῶτον θερμοδυναμικόν ἀξίωμα</u>. Ἐκ τῶν προηγουμένων γνωρίζομεν ἤδη, ὅτι ἡ θερμότης συμφώνως πρός τάς νεωτέρας ἀντιλήψεις θεωρεῖται ὡς μία μορφή τῆς ἐνεργείας καί ὑπό τήν προϋπόθεσιν ταύτην τό πρῶτον θερμοδυναμικόν ἀξίωμα καθορίζει ὅτι ἐντός ἀποκεκλεισμένου συστήματος, τό εἰς αὐτό περικλειόμενον συνολικόν ποσόν ἐνεργείας, ὑπό οἱασδήποτε μορφάς καί ἄν εὑρίσκεται, π.χ. θερμότητος, μηχανικῆς ἐνεργείας, ἠλεκτρικῆς ἐνεργείας κ.λ.π. παραμένει σταθερόν.

Μέ ἄλλους λόγους τό πρῶτον θερμοδυναμικόν ἀξίωμα συμπίπτει πρός τό θεμελιῶδες ἀξίωμα τῆς φυσικῆς τῆς <u>διατηρήσεως τῆς ἐνεργείας</u>.

Ἐφ' ὅσον τό ἐντός ἀποκεκλεισμένου συστήματος, δηλαδή συστήματος εἰς τό ὁποῖον οὔτε ἔξωθεν δύναται νά εἰσχωρήσῃ ἐνέργεια, ἀλλ' οὔτε καί ἐκ τοῦ συστήματος νά ἐκφύγῃ πρός τά ἔξω ἐνέργεια, συμφώνως πρός τό ἀξίωμα τῆς διατηρήσεως τῆς ἐνεργείας (τό ἐντός τούτου ποσόν ἐνεργείας) πρέπει νά παραμένῃ σταθερόν, εἶναι πρόδηλον ὅτι εἶναι ἀδύνατον ἐντός τοῦ συστήματος τούτου νά κατασκευασθῇ μηχανή ἡ ὁποία νά δημιουργῇ ἔργον ἤ ἐνέργειαν ἐξ ἑτέρας πηγῆς, δηλ. εἶναι ἀδύνατος ἡ κατασκευή μηχανῆς ἡ ὁποία νά δημιουργῇ ἐνέργειαν ἐκ τοῦ μηδενός.

Ἐπειδή δέ τοιαύτη μηχανή ἐάν ἦτο δυνατή ἡ κατασκευή αὐτῆς καλεῖται <u>ἀεικίνητον πρώτου εἴδους</u>, συνάγομεν ὅτι τό πρῶτον θερμοδυναμικόν ἀξίωμα ἀποκλείει τήν κατασκευήν μηχανῆς τοῦ εἴδους τούτου καί μία διατύπωσις τοῦ πρώτου θερμοδυναμικοῦ ἀξιώματος εἶναι ἡ ἀκόλουθος :

Εἶναι ἀδύνατος ἡ πραγματοποίησις τοῦ ἀεικινήτου πρώτου εἴδους.

β.- Ἀναλυτική ἔκφρασις τοῦ πρώτου θερμοδυναμικοῦ ἀξιώματος. Εἰς τήν παράγραφον (3) ὡρίσαμε τήν ἐσωτερικήν ἐνέργειαν συστήματος ἐπί τῇ βάσει δέ τῆς ἐννοίας τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας δυνάμεθα νά διατυπώσωμεν ἀναλυτικῶς τό πρῶτον θερμοδυναμικόν ἀξίωμα.

Πρός τοῦτο εἰσάγομεν τήν συνάρτησιν U , ἡ ὁποία ἐκφράζεται τήν ἐσωτερικήν ἐνέργειαν συστήματος τήν ὁποίαν θεωροῦμεν ὡς συνάρτησιν τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν τοῦ θεωρουμένου συστήματος.

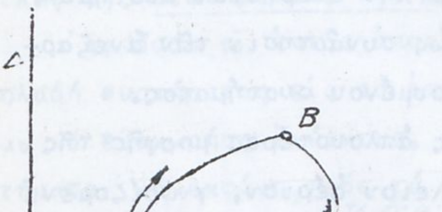
Προκειμένου περί τῆς ἁπλουστέρας μορφῆς τῆς ὕλης, ἡ ὁποία εἶναι τό τέλειον ἀέριον, γνωρίζομεν ἤδη ὅτι ὅταν δίδεται ἡ μᾶζα τοῦ ἀερίου καί τό εἶδος αὐτοῦ, τότε ἡ κατάστασις αὐτοῦ ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς πιέσεως p , τοῦ ὄγκου V καί τῆς θερμοκρασίας T. Γνωρίζομεν ὅμως ὅτι μεταξύ τῶν μεγεθῶν p, V, T, προκειμένου περί τελείων ἀερίων ὑφίσταται ἡ σχέσις

$$pV = R. \nu. T \qquad (1)$$

ὅπου ν ἡ μᾶζα τοῦ ἀερίου εἰς γραμμομόρια (Mol) καί R ἡ παγκοσμία σταθερά τῶν ἀερίων ($R=8,319.10^7$ $erg.grad^{-1}mol^{-1}$). Οὕτω συνάγομεν ὅτι προκειμένου περί τελείου ἀερίων, τό ὁποῖον ὡς ἤδη γνωρίζομεν, ἀποτελεῖ καί μονοφασικόν σύστημα, ἡ κατάστασις αὐτοῦ καθορίζεται ἐκ δύο ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν ἤτοι τῶν (P,V) ἤ (P,T) ἤ (V,T) διότι ὅταν δοθοῦν δύο ἐξ αὐτῶν ἡ τρίτη μεταβλητή καθορίζεται ἐκ τῆς ἀνωτέρω ἐξισώσεως (1).

Ἀλλά καί ἡ ἐσωτερική ἐνέργεια V ἐξαρτᾶται ἐπίσης ἐκ δύο ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν τῶν χαρακτηριστικῶν τῆς καταστάσεως τῆς ἀερίου μάζης καί μάλιστα ἀποτελεῖ μονότιμον συνάρτησιν αὐτῶν, μέ ἄλλους δηλ. λόγους, τό μέγεθος dU ἀποτελεῖ τέλειον διαφορικόν.

Πράγματι θεωρήσωμεν διάγραμμα P,V (σχ.15) καί φαντασθῶμεν ὅτι διά σειρᾶς μεταβολῶν εἰκονιζομένων ὑπό τῆς παραστατικῆς καμπύλης (α) τό σύστημα ἄγεται ἐκ τῆς καταστάσεως (A) εἰς τήν ὁποίαν ἀντιστοιχεῖ ἐνέργεια U_1, εἰς τήν κατάστασιν (B) εἰς τήν ὁποίαν ἀντιστοιχεῖ ἐνέργεια U_2, ὅτε ἡ μεταβολή τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας εἶναι $U_2 - U_1$.



Σχῆμα 15

Ἐάν ἤδη τό σύστημα ἀπό τῆς αὐτῆς ἀρχικῆς καταστάσεως (A) δι' ἑτέρας σειρᾶς μεταβολῶν εἰκονιζομένων ὑπό τῆς καμπύλης (B) ἄγεται εἰς τήν αὐτήν τελικόν κατάστασιν (Β), πάλιν πρέπει, ἡ ἐσωτερική ἐνέργεια τήν ὁποίαν ἀποκτᾶ τό σύστημα νά εἶναι U_2, δηλ. ἡ μεταβολή τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας ὅταν τό σύστημα μεταβαίνῃ ἐκ τῆς ἀρχικῆς καταστάσεως (Α) εἰς τήν τελικήν κατάστασιν (Β), πρέπει νά εἶναι ἀνεξάρτητος τοῦ τρόπου ἤ ἄλλως, τῆς σειρᾶς τῶν ἐνδιαμέσων μεταβολῶν καθ' ἥν προκύπτει ἡ ὡς ἄνω μεταβολή τοῦ συστήματος ἀπό Α εἰς Β.

Ὄντως ἐάν συνέβαινε τό ἀντίθετον καί ὑποτεθῇ ὅτι τό σύστημα ὅταν μεταβαίνῃ ἐκ τῆς καταστάσεως (Α) εἰς τήν (Β) διά τῆς σειρᾶς μεταβολῶν εἰκονιζομένων ὑπό τῆς καμπύλης (α), ὑφίσταται μεταβολήν τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας $U_2 - U_1$ ὅταν δέ μεταβαίνῃ ἐκ τῆς καταστάσεως (Α) πρός τήν (Β) διά τῆς σειρᾶς μεταβολῶν (β) ὑφίσταται μεταβολήν τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας κατά $U_2' - U_1$ ὑποτεθῇ δέ $U_2' > U_2$ τότε θά ἦτο δυνατόν νά πραγματοποιήσωμεν τό ἀεικίνητον πρώτου εἴδους.

Πράγματι ἐάν φέρωμεν τό σύστημα ἐκ τῆς καταστάσεως (Α) εἰς τήν κατάστασιν (Β) διά τῆς σειρᾶς μεταβολῶν (β) θά ἔχωμεν κέρδος ἐνεργείας $U_2' - U_1$. Ἐάν δέ ἐπαναφέρωμεν τό σύστημα ἐκ τῆς καταστάσεως (Β) εἰς τήν κατάστασιν (Α) διά τῆς σειρᾶς μεταβολῶν (α) θά ἔχωμεν ἀπώλειαν ἐνεργείας $U_2 - U_1$. Κατά τήν ἐκτέλεσιν δέ τοῦ κύκλου τούτου θά ἔχωμεν κέρδος ἐνεργείας, διότι

$$(U_2' - U_1) - (U_2 - U_1) = (U_2' - U_2) > 0$$

τό όποῖον ὅμως προκύπτει ἄνευ προσλήψεως ἐνεργείας ἐξ ἄλλης πηγῆς, ἤτοι ἐκ τοῦ μηδενός· τοῦτο ὅμως προδήλος ἀντιτίθεται πρός τό πρῶτον θερμοδυναμικόν ἀξίωμα.

Ἐπειδή τό αὐτό συμβαίνει καί διά τήν περίπτωσιν καθ'ἥν θεωροῦμεν μεταβολήν τοῦ συστήματος ἀναφερομένην εἰς διάγραμμα TV ἤ διάγραμμα PT, συνάγομεν ὅτι ἡ ἐσωτερική ἐνέργεια συστήματος εἶναι μονότιμος συνάρτησις τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν αὐτοῦ καί δυνάμεθα νά γράψωμεν τάς σχέσεις

$$U = U(T,V),\ U = U(P,V) \text{ καί } U = U(P,T)$$

καί ἡ παράστασις dU εἶναι πάντοτε τέλειον διαφορικόν μιᾶς τῶν ἀνωτέρω συναρτήσεων, καί δυνάμεθα π.χ. εἰς τήν περίπτωσιν τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν T καί V νά γράψωμεν τήν σχέσιν :

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

Τοῦτο ὅμως δέν ἰσχύει διά τήν θερμότητα Q δηλ. αὐτη δέν εἶναι πάντοτε μονότιμος συνάρτησις τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβολῶν τοῦ συστήματος, δεδομένου ὅτι τό ποσόν τῆς θερμότητος, τό ὁποῖον περιέχει σῶμα δέν εἶναι ἀπαραιτήτως ἀναγκαῖον νά ἔχῃ χορηγηθῆ εἰς αὐτό καθ'ὁλοκληρίαν ὑπό μορφήν θερμότητος, ἀλλ' ἕν μέρος εἶναι δυνατόν νά ἔχῃ μεταδοθῆ ἔξωθεν ὑπό μορφήν μηχανικοῦ ἔργου ὡς π.χ. διά συμπιέσεως τοῦ σώματος.

Ὡς ἐκ τούτου μικρόν ποσόν θερμότητος δέν παριστᾶται διά dQ ἀλλά διά τοῦ συμβόλου δQ διά τοῦ ὁποίου ὑποδηλοῦται ὅτι τό Q δέν εἶναι μονότιμος συνάρτησις καί ἐπομένως τέλειον διαφορικόν συναρτήσεως τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν τοῦ συστήματος. Τό αὐτό ἰσχύει καί διά τό ἔργον.

<u>Παρατήρησις Ι.</u> Δυνάμεθα καί δι᾽ ἀναλυτικῆς ὁδοῦ νά δείξωμεν ὅτι ἡ συνάρτησις U εἶναι μονότιμος συνάρτησις τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν τοῦ μεταβαλλομένου συστήματος. Πράγματι ἐφ᾽ ὅσον τό ἐπικαμπύλιον ὁλοκλήρωμα κατά μῆκος οἱασδήποτε κλειστῆς μεταβολῆς εἰς τό διάγραμμα $-PV$ πρέπει νά εἶναι μηδέν ἵνα ἰσχύῃ τό ἀξίωμα τῆς διατηρήσεως τῆς ἐνεργείας, ἕπεται ὅτι ἡ παράστασις dU ἀποτελεῖ τέλειον διαφορικόν τῆς συναρτήσεως U τῶν δύο ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν τοῦ συστήματος.

<u>Παρατήρησις ΙΙ.</u> Εἰς τόν ὑπολογισμόν τοῦ ὁλοκληρώματος $\int p\,dV$ πρέπει, ὅσον ἀφορᾷ τήν πίεσιν, νά δεχθῶμεν τά ἀκόλουθα. Εάν ἐν κυλίνδρῳ ἔχωμεν ἀποκλείσῃ ποσότητα ἀερίου δι᾽ εὐκινήτου ἐμβολέως, ἡ δέ ἐξωτερική πίεσις εἶναι ἴση πρός τήν ἐσωτερικήν, ὁ ἐμβολεύς παραμένει ἀκίνητος. Εάν ὅμως ἐλαττώσωμεν τήν ἔξωθεν πίεσιν κατά πεπερασμένην ποσότητα, τότε θά προκύψῃ ἀποτόμως ἀποτόνωσις τοῦ ἀερίου. Συνεπείᾳ ταύτης τό ἀέριον ἀποκτᾷ ἐνέργειαν ῥοῆς, λόγῳ ὅμως

τῆς στροβιλώδους κινήσεως τοῦ ἀποτονουμένου ἀερίου ἐντός τοῦ κυλίνδρου, αὕτη μετατρέπεται εἰς θερμότητα, οὕτω δέ ὑπό τόν αὐτόν βαθμόν ἀποτονώσεως, ἀναλόγως τῆς ταχύτητος ὑπό τήν ὁποίαν αὕτη ἐπιτελεῖται, προκύπτει διάφορον ἐξωτερικόν ἔργον.

Οὕτω ἀγόμεθα εἰς τήν παραδοχήν ὅτι ἐπιτυγχάνομεν τό μέγιστον ἔργον, ὅταν κατά τήν διάρκειαν τῆς ἀποτονώσεως ὑφίστανται ἀπειροελάχιστη διαφορά μεταξύ ἐσωτερικῆς καί ἐξωτερικῆς πιέσεως μέ ἄλλους λόγους, ὅταν ἡ μεταβολή συντελεῖται μέ ἀπείρως μικράν ταχύτητα.

Ἀπό μαθηματικῆς ἀπόψεως τ' ἀνωτέρω ἐκτιθέμενα ὑποδηλοῦν ὅτι, ἡ μεταβολή τῆς πιέσεως μετά τοῦ ὄγκου, εἶναι συνεχής, δηλ. ἡ συνάρτησις ρV ποσταθ. εἶναι συνεχής, διότι τότε μόνον εἶναι δυνατός ὁ ὑπολογισμός τοῦ $\int \rho dV$.

Ἐφ' ὅσον δέ, ἡ ἀποτόνωσις τοῦ ἀερίου γίνεται ὑπό τάς ἀνωτέρω συνθήκας, λέγομεν εἰς τήν Φυσικήν, ὅτι <u>πρόκειται περί ἀντιστρεπτῆς μεταβολῆς</u> ἡ ὁποία ἀποτελεῖ συνεχῆ διαδοχήν καταστάσεως ἰσορροπίας.

Ἐπί τῶν ἀντιστρεπτῶν μεταβολῶν συστήματος, αἱ ὁποῖαι ἔχουν μεγίστην σημασίαν εἰς τήν σπουδήν τῆς θερμοδυναμικῆς, θά ἐπανέλθωμεν ἐκτενέστερον εἰς ἄλλην θέσιν τοῦ βιβλίου τούτου.

Τήν ἐσωτερικήν ἐνέργειαν συστήματος τινός, δυνάμεθα νά μεταβάλλωμεν κατάδυ προσδίδοντες εἰς τό σύστημα ποσόν τι ἐνεργείας δQ ὑπό μορφήν θερμότητος καί ποσόν τι ἐνεργείας δA ὑπό μορφήν μηχανικοῦ ἔργου εἰς τρόπον ὥστε συμφώνως πρός τήν ἀρχήν τῆς διατηρήσεως τῆς ἐνεργείας νά ἰσχύῃ ἡ σχέσις :

$$\boxed{dU = \delta A + \delta Q} \qquad (1)$$

Ἐνταῦθα παρατηροῦμεν ὅτι εἰς τό δεύτερον μέλος δέν συμβολίζομεν τά ποσά ἔργου καί θερμότητος διά διαφορικῶν, διότι οὔτε ἡ θερμότης οὔτε τό ἔργον ἀποτελοῦν γενικῶς μονοτίμους συναρτήσεις τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν τοῦ συστήματος, τό ἄθροισμα ὅμως αὐτῶν ἀποτελεῖ τέλειον διαφορικόν ἤτοι μονότιμον συνάρτησιν τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν.

Ἐπίσης εἰς τήν ἐξίσωσιν (1) θεωροῦμεν ὅτι ὅλα τά ποσά ἐνεργείας ἐκφράζονται εἴτε εἰς θερμικάς εἴτε εἰς μηχανικάς μονάδας.

Ἐξ ἄλλου εἰς τήν Φυσικήν κατά τήν σπουδήν τῆς θερμοδυναμικῆς, θεωροῦμεν ὅτι ἡ μεταβολή τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας, γίνεται διά χορηγήσεως εἰς τό σύστημα ἐνεργείας ὑπό μορφήν θερμότητος καί μηχανικοῦ ἔργου. Δυνατόν ὅμως ὡς τοῦτο δέχονται εἰς τήν Ἐφηρμοσμένην θερμοδυναμικήν, ἡ μεταβολή τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας νά προκύπτῃ διά χορηγήσεως ἔξωθεν ἐνεργείας καί ὑπό ἄλλας μορφάς εἴτε νά ἐμφανίζωνται κατά τήν διάρκειαν τῆς θεωρουμένης μεταβολῆς καί ἄλλαι μορφαί ἐνεργείας, ὅτε εἰς τήν περίπτωσιν ταύτην θά ὑπεισέρχωνται εἰς τό δεύτερον μέλος τῆς ἐξισώσεως (1) καί ἄλλοι πρόσθετοι ὅροι χαρακτηριστικοί τῶν ἄλλων μορφῶν ἐνεργείας.

Ἐπί τοῦ παρόντος, κατά τήν σπουδήν τῆς θερμοδυναμικῆς, δέν θά λάβωμεν ὑπ'ὄψιν ἄλλας μορφάς ἐνεργείας εἰ μή μόνον θερμότητα καί μηχανικόν ἔργον, οὕτω δέ θά περιορισθῶμεν εἰς τήν ἐξίσωσιν (1).

Ἐάν ὅμως λάβωμεν ὑπ'ὄψιν ὅτι τό χορηγούμενον ἤ καταναλισκόμενον ἔξωθεν στοιχειῶδες ἔργον ἐκφράζεται ὑπό τῆς σχέσεως $-pdV$, ἡ ἐξίσωσις (1) γράφεται :

$$\delta Q = dU + pdV \qquad (2)$$

Αἱ ἐξισώσεις (1) καί (2) ἀποτελοῦν τήν ἀναλυτικήν διατύπωσιν τοῦ πρώτου θερμοδυναμικοῦ ἀξιώματος.

14.- Ἐφαρμογαί τῆς ἐξισώσεως τοῦ πρώτου θερμοδυναμικοῦ ἀξιώματος. Εἰδική θερμότης. Ἐάν διαιρέσωμεν τήν ἐξίσωσιν (2) ὑποτιθεμένου ὅτι αὕτη ἀναφέρεται εἰς τήν μονάδα μάζης ἤ εἰς ἕν γραμμομόριον τοῦ σώματος εὑρίσκομεν :

$$\frac{\delta Q}{dT} = \frac{dU + pdV}{dT} \qquad (3)$$

Τό πρῶτον μέλος τῆς ἐξισώσεως ταύτης παριστᾶ τήν εἰδικήν ἤ τήν μοριακήν θερμότητα τοῦ σώματος δηλαδή τό ποσόν τῆς θερμότητος τό ὁποῖον ἀπαιτεῖται διά τήν ἀνύψωσιν τῆς θερμοκρασίας τῆς μονάδος μάζης σώματος (1 gr) ἤ (1Mol) κατά ἕνα βαθμόν.

15.- Περίπτωσις τελείου ἀερίου. Προκειμένου περί ἀερίων διακρίνομεν είδικήν θερμότητα C_v ὑπό σταθερόν ὄγκον καί εἰδικήν θερμότητα C_p ὑπό σταθεράν πίεσιν, τάς ὁποίας θεωροῦμεν ἀναφερομένας εἰς μᾶζαν 1 Mol ,δηλ. ἐξετάζομεν μοριακῶς θερμότητας.

Ἐξ ἄλλου ἐάν θεωρήσωμεν ἀνεξαρτήτους μεταβλητάς τήν θερμοκρασίαν T καί τόν ὄγκον V θά ἔχωμεν διά τήν ἐσωτερικήν ἐνέργειαν $U=U\ (T,V)$ καί

$$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \qquad (4)$$

καί ἐάν ὑποτεθῇ V = σταθερόν τότε $dV=0$ αἱ δέ ἐξισώσεις (3) καί (4) γράφονται

$$C_V=\frac{dU}{dT}\,, \qquad dU=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

ἐκ τῶν ὁποίων πάλιν προκύπτει

$$C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad (5)$$

ἐάν ὅμως τό V δέν εἶναι σταθερόν τότε δι'ἀντικαταστάσεως τῆς τιμῆς τοῦ dU εἰς τήν ἐξίσωσιν (3) προκύπτει :

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

ἤ

$$\text{ἤ}\quad \frac{\delta Q}{\delta T}=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V+\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T+p\right]\frac{dV}{dT} \qquad (6)$$

ἐάν εἰς τήν ἐξίσωσιν αὐτήν ὑποθέσωμεν p=σταθ τότε $\delta Q/\delta T$ παριστᾶ τήν μοριακήν ειδικήν θερμότητα ὑπό σταθερόν πίεσιν Cp.

Ἐξ ἄλλου εἶναι $V = V(T,P)$ ἑπομένως :

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

ἐάν δέ ληφθῆ ὑπ' ὄψιν ὅτι P = σταθ. θά εἶναι $dp=0$ καί ἑπομένως ἡ ἀνωτέρω σχέσις γράφεται

$$\frac{dV}{dT}=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Οὕτω ἡ ἐξίσωσις (6) γράφεται :

$$Cp=C_v+\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T+p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (7)$$

$$\boxed{Cp-C_v=\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T+p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (8)}$$

Ἡ ἐξίσωσις αὕτη ἔχει ἰδιάζουσαν σημασίαν διά τήν περίπτωσιν τῶν τελείων ἀερίων.

Πράγματι εἰς τήν περίπτωσιν τοῦ τελείου ἀερίου δεχόμεθα ὅτι μεταξύ τῶν μορίων αὐτοῦ, δέν ἐπενεργοῦν μοριακαί δυνάμεις, καί ἑπομένως ἡ ἑκάστοτε ἐνέργεια τῶν μορίων δέν ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς ἀποστάσεως αὐτῶν, μέ ἄλλους δηλ. λόγους ἡ ἐσωτερική ἐνέργεια μάζης τελείου ἀερίου εἶναι ἀνεξάρτητος τοῦ ὄγκου αὐτῆς.

Ὑπό τήν προϋπόθεσιν ταύτην εἶναι :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=0$$

Ἡ ἐξίσωσις αὐτη συνδυαζομένη πρὸς τὴν ἐξίσω-
(5) παρέχει :

$$C_v = \left(\frac{U\vartheta}{T\vartheta}\right)_v = \frac{du}{dT}$$

καί ἐξ αὐτῆς λαμβάνομεν :

$$U = \int C_v \, dT + C$$

ὅπου C παριστᾶ σταθεράν ποσότητα δηλ.ἀνεξάρτητον ἀπό τοῦ ὄγκου καί τῆς θερμοκρασίας.

Ἐάν δέ δεχθῶμεν ὅτι διά τῆς θερμοκρασίας τοῦ ἀπολύτου μηδενός, ἡ ἐσωτερική ἐνέργεια U_o τοῦ ἀερίου εἶναι μηδέν, τότε θα εἶναι $C=U_o=0$ καί ἡ ἀνωτέρω ἐξίσωσις ὑπό τήν προϋπόθεσιν ὅτι καί ἡ εἰδική θερμότης C_v, εἰς πρώτην προσέγγισιν θεωρεῖται ὡς σταθερά παρέχει

$$U = C_v \cdot T \cdot \qquad (10)$$

Ἡ σχέσις αὐτη ἐκφράζει τήν ἀκόλουθον πρότασιν. Ἡ ἐσωτερική ἐνέργεια ἀερίου εἶναι ἀνάλογος τῆς ἀπολύτου θερμοκρασίας αὐτοῦ.

Ἡ ἀνωτέρω πρότασις ἰσχύει ἐπακριβῶς διά τήν περίπτωσιν τοῦ τελείου ἀερίου καί ὑπό τήν προϋπόθεσιν, ὅτι ἡ ἐσωτερική ἐνέργεια τοῦ ἀερίου εἰς τήν θερμοκρασίαν τοῦ ἀπολύτου μηδενός εἶναι ἴση πρός μηδέν, προϋπόθεσις ἡ ὁποία ἰσχύει ἐφ'ὅσον τηρούμεθα εἰς τό πλαίσιον τῆς κλασσικῆς Φυσικῆς.

Ἡ ἀνωτέρω ὅμως ἀντίληψις δέν ἰσχύει εἰς τήν νεωτέραν Φυσικήν, ἡ ὁποία δέν δέχεται ὅτι εἰς τήν θερμοκρασίαν τοῦ ἀπολύτου μηδενός ἡ εσωτερική ἐνέργεια ἰσοῦται πρός μηδέν. Εν τούτοις ἡ λεπτομερεστέρα ὅμως ἐξέτασις τοῦ ζητήματος τούτου, ἐξέρχεται τῶν ὁρίων τῆς κλασσικῆς θερμοδυναμικῆς μέ τήν ὁποίαν ἀσχολούμεθα.

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (10) προκύπτει καί ἡ ἀκόλουθος πρότασις:

<u>Ἡ ἐσωτερική ἐνέργεια τελείου ἀερίου εἶναι ἀνεξάρτητος ἀπό τῆς πιέσεως καί τοῦ ὄγκου αὐτοῦ.</u>

Ἐπίσης ἐκ τῆς αὐτῆς ἐξισώσεως, συνάγομεν τ'ἀκόλουθα: Ἐάν μεταβάλλεται ὁ ὄγκος καί ἡ πίεσις ἀερίου μάζης, χωρίς ὅμως νά μεταβάλεται ἡ θερμοκρασία αὐτῆς, μέ ἄλλους δηλ. λόγους, ἐάν ἀέριος μᾶζα ὑφίσταται ἰσόθερμον μεταβολήν, ἡ ἐσωτερική ἐνέργεια αὐτῆς παραμένει ἀμετάβλητος.

Οὕτω ὅταν ἀέριος μᾶζα, ὑφίσταται ἰσόθερμον μεταβολήν διά χορηγήσεως εἰς αὐτήν ἔξωθεν ποσοῦ θερμότητος, τοῦτο ἀναλίσκεται καθ'ὁλοκληρίαν, εἰς τό ἔργον, τό ὁποῖον ἀποδίδει τό ἀέριον, χωρίς ἡ ἐσωτερική ἐνέργεια αὐτοῦ νά μεταβληθῇ, ἕνεκα δέ τοῦ λόγου τούτου ἡ ἰσόθερμος μεταβολή καλεῖται καί <u>ἰσοενεργειακή μεταβολή</u>.

Ἐάν πρός τήν ἐξίσωσιν

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

συνδυάσωμεν πρός τήν ἐξίσωσιν τῶν τελείων ἀερίων

$$PV = RT$$

εὑρίσκομεν

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{P}$$

Ἐάν εἰς τάς τιμάς τῶν $(\partial u/\partial v)_T$ καί $(\partial u/\partial T)_p$ θέσωμεν εἰς τήν ἐξίσωσιν (8) προκύπτει εὐκόλως διά τό τέλειον ἀέριον ἡ σχέσις

$$\boxed{C_p - C_v = R} \qquad (9)$$

ὅπου C_p καί C_v ἀντιστοιχοῦν εἰς μοριακάς θερμότητος, δηλ. ὅταν ὡς μᾶζα ἀερίου δέν λαμβάνεται 1 gr ἀλλά γραμμομόριον (Mol).

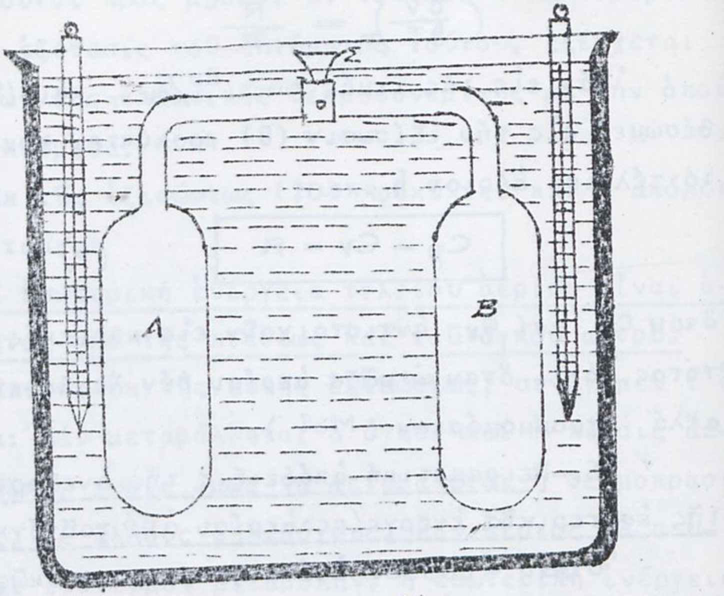
16.-<u>Πειραματική ἀπόδειξις τῆς ἀνεξαρτησίας τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας ἀερίου ἀπό τοῦ ὄγκου.</u>

Ὁ Gay - Lussac ἀπέδειξε πειραματικῶς, ὅτι ἡ ἐσωτερική ἐνέργεια ἀερίου εἶναι ἀνεξάρτητος τοῦ ὄγκου αὐτῆς διά τοῦ ἀκολούθου πειράματος.

Δύο ὑάλινα δοχεῖα Α καί Β (σχ. 16) τῆς αὐτῆς χωρητικότητος συγκοινωνοῦν διά σωλῆνος δυναμένου νά κλείῃ διά στρόφιγγος.

Τό σύστημα τῶν δύο δοχείων ἐτοποθέτησε ἐντός θερμιδομέτρου καλῆς θερμικῆς μονώσεως περιέχοντος ὕδωρ, τοῦ ὁποίου τήν θερμοκρασίαν ἤλεγχε διά θερμομέτρου.

Εἰς τό δοχεῖον Α ὁ GAY-LUSSAC ἔθεσεν ἐν ἀρχῇ ἀέριον ὑπό πίεσιν, εἰς δέ τό Β ἐσχημάτισεν κενόν καί ἀκολούθως διά χειρισμοῦ τῆς στρόφιγγος Σ ἀφῆκεν τό ἀέριον νά ἐκτονωθῇ ἀπό τοῦ δοχείου Α εἰς τό Β, ὅτε εἰς τήν περίπτωσιν ταύτην τό ἀέριον κατά



Σχῆμα 16

τήν ἐκτόνωσίν του, δέν παράγει ἔργον, ἐπειδή δέ ἡ ὡς ἄνω μεταβολή γίνεται ἄνευ προσλήψεως ἔξωθεν ποσοῦ θερμότητος, λόγῳ τῆς θερμικῆς μονώσεως τοῦ θερμιδομέτρου εἶναι $\delta Q=0$. Οὕτω διά τήν περίπτωσιν πραγματικοῦ ἀερίου δέν κατώρθωσε κατά τήν μεταβολήν ταύτην ὁ GAY-LUSSAC νά παρατηρήσῃ μεταβολήν τῆς θερμοκρασίας τοῦ ὕδατος τοῦ θερμιδομέτρου.

Τό πείραμα ἐπανέλαβε μεταγενεστέρως ὁ JOULE καί κατέληξεν εἰς τό αὐτό ἀποτέλεσμα.

Ἐάν γράψωμεν τήν ἐξίσωσιν τοῦ πρώτου θερμοδυναμικοῦ ἀξιώματος ὑπό τήν μορφήν

$$dU = \delta Q + \delta A$$

καί ὑποθέσωμεν ὅτι $\delta Q = 0$ καί $\delta A = 0$ προκύπτει $dU = 0$ καί U = σταθ.

Ἤτοι ὅταν ἀέριον διαστάλλεται ἐν τῷ κενῷ, ἄνευ χορηγήσεως θερμότητος καί χωρίς νά παράγῃ ἔργον ἡ ἐσωτερική ἐνέργεια αὐτοῦ παραμένει ἀμετάβλητος, ἤτοι εἶναι ἀνεξάρτητος τοῦ ὄγκου αὐτοῦ.

Τήν ὡς ἄνω διάταξιν ἐτροποποίησεν βραδύτερον ὁ JOULE, θέσας τά δύο δοχεῖα Α καί Β πρό τῆς ἐπικοινωνίας αὐτῶν, εἰς δύο διάφορα θερμιδόμετρα, ὅτε κατά τήν ἀποτόνωσιν παρετήρησεν ὅτι εἰς τό θερμιδόμετρον τό ὁποῖον περιεῖχε τό δοχεῖον Α, ἡ θερμοκρασία του ὑφίστατο μικράν πτῶσιν, λόγῳ τῆς ἀποτονώσεως, ἐνῷ εἰς τό θερμιδόμετρον τό ὁποῖον περιεῖχε τό δοχεῖον Β, ἡ θερμοκρασία ὑφίστατο ἴσην ἀνύψωσιν λόγῳ τῆς συμπιέσεως.

Ἐπειδή ὅμως ἡ πτῶσις τῆς θερμοκρασίας εἰς τό ἕν δοχεῖον ἐξουδετεροῦτο ὑπό τῆς ἀνυψώσεως εἰς τό ἄλλο, ὁ JOULE πάλιν ἤχθη εἰς τό συμπέρασμα ὅτι, ἡ ἐσωτερική ἐνέργεια τῆς ἀερίου μάζης ὡς σύνολον δέν μετεβλήθη καί οὕτω κατέληξε νά δεχθῇ πάλιν ὅτι, ἡ ἐσωτερική ἐνέργεια ἀερίου εἶναι ἀνεξάρτητος τοῦ ὄγκου.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω ἐπίσης προκύπτει ὅτι ἡ ἐλευθέρα ἐκτόνωσις ἀερίου, δηλαδή ἄνευ ἐπιτελέσεως ἐξωτερικοῦ ἔργου εἶναι μεταβολή ἰσόθερμος.

Τ' ἀνωτέρω ἰσχύουν ἐπακριβῶς μόνον διά τόν τύπον τοῦ τελείου ἀερίου μεταξύ τῶν μορίων τοῦ ὁποίου δεχόμεθα ὅτι δέν ἐπενεργοῦν μοριακαί δυνάμεις,ἐνῷ ἰσχύει μόνον κατά προσέγγισιν διά τά πραγματικά ἀέρια.

Τοῦτο ὁ JOULE δέν κατώρθωσε νά τό ἐξακριβώσῃ εὐθύς ἀμέσως, διότι αἱ μεταβολαί τῆς θερμοκρασίας ἦσαν τόσον μικραί, ὥστε νά μή εἶναι δυνατόν νά ἐπηρεάσουν αἰσθητῶς τήν θερμοκρασίαν τῆς σχετικῶς μεγάλης μάζης τοῦ ὕδατος.

Βραδύτερον ὅμως ὁ JOULE ἐν συνεργασίᾳ μετά τοῦ WILLIAM THOMSON, τοῦ μετέπειτα λόρδου KELVIN, κατώρθωσε πράγματι διά τροποποιήσεως τῆς πειραματικῆς διατάξεως, ν'ἀποδείξῃ ὅτι κατά τήν ἐλευθέραν ἀποτόνωσιν πραγματικοῦ ἀέριου παρατηρεῖται πτῶσις τῆς θερμοκρασίας καί ὅτι ἡ ἐσωτερική ἐνέργεια ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ ὄγκου.

Ἐκ τῆς πειραματικῆς ταύτης διατάξεως θά ἐπανέλθωμεν εἰς ἄλλην θέσιν.

17.- <u>Ἀδιαβατική μεταβολή ἀερίου.</u> Ὅταν σῶμα μεταβάλεται κατά τοιοῦτον τρόπον, ὥστε νά μήν προσλαμβάνῃ ἐνέργειαν ὑπό <u>μορφήν θερμότητος</u> ἐκ τοῦ περιβάλλοντος οὔτε νά ἀποδίδῃ θερμότητα εἰς τό περιβάλλον, τότε λέγομεν ὅτι τό σύστημα ὑφίσταται <u>ἀδιαβατικήν μεταβολήν.</u>

Ἀέριον π.χ. ὑφίσταται ἀδιαβατικήν μεταβολήν ὅταν τοῦτο μεταβάλλεται ἐντός χώρου,π.χ.δοχείου, τελείως θερμικῶς μεμονωμένου ἀπό τό περιβάλλον,ὅτε τοῦτο δέν δύναται οὔτε νά προσλάβῃ θερμότητα ἐκ τοῦ περιβάλλοντος, οὔτε νά μεταδώσῃ θερμότητα εἰς τό περιβάλλον.

Εἶναι ὅμως πρόδηλον, ὅτι ἐν τῇ πράξει εἶναι ἀδύνατον νά πραγματοποιήσωμεν ἀδιαβατικήν μεταβολήν, διότι εἶναι ἔξω τῶν δυνάμεων ἡμῶν ἡ κατασκευή τελείων θερμικῶν μονώσεων.

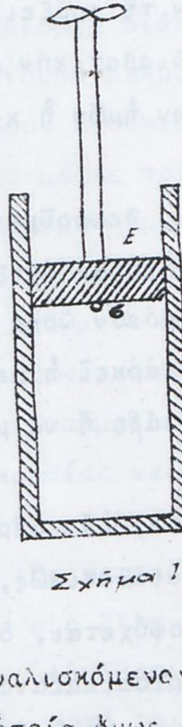
Ὡς ἐκ τούτου, ἐν τῇ πράξει, θεωροῦμεν ὡς ἀδιαβατικάς μεταβολάς ἐκείνας, αἱ ὁποῖαι διεξάγονται ὑπό λίαν μεγάλην ταχύτητα, εἰς τρόπον ὥστε κατά τό βραχύ χρονικόν διάστημα πού διαρκεῖ ἡ μεταβολή, τό σύστημα νά μή δύναται νά προσλάβῃ ἤ νά μεταδώσῃ θερμότητα εἰς τό περιβάλλον.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω προκύπτει ὅτι, ἐάν ἀέριον διαστάλλεται ἤ ἄλλως, ἀποτονοῦται ἀδιαβατικῶς, μέ ἄλλους λόγους πολύ ταχέως, τότε ἀποψύχεται, διότι πρός ἐπιτέλεσιν τοῦ ἐξωτερικοῦ ἔργου, καταναλίσκεται μέρος τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας τοῦ ἀερίου.

Ἀντιστρόφως, ὅταν τό ἀέριον συμπιέζεται ἀδιαβατικῶς, τότε τό ἀέριον θερμαίνεται, διότι τό ἔργον τῆς συμπιέσεως, τό ὁποῖον καταναλίσκεται ἔξωθεν, μετατρέπεται εἰς θερμότητα, ἡ ὁποία αὐξάνει τήν θερμοκρασίαν καί ἐπομένως τήν ἐσωτερικήν ἐνέργειαν τοῦ ἀερίου.

Τήν τελευταίαν ταύτην περίπτωσιν δεικνύομεν διά τοῦ ἀεροθλίπτου ἤ ἄλλως τοῦ ἀερικοῦ πυρείου.

Ὁ ἀεροθλίπτης ἀποτελεῖται ἐξ ὑαλίνου κυλινδρικοῦ δοχείου Α (σχ.20) μέ παχέα τοιχώματα. τό ὁποῖον κλείεται ἄνωθεν ἀεροστεγῶς δι' εὐκινήτου εμβολέως Ε, εἰς τό κάτω μέρος (6) τοῦ ὁποίου ἐξαρτᾶται μικρά ποσότης εὐφλέκτου ουσίας (π.χ. ἴσκας).



Σχῆμα 17

Ἐάν διά τοῦ ἐμβολέως συμπιέζωμεν βραδέως τόν εἰς τό δοχεῖον εὑρισκόμενον ἀέρα, η εὔφλεκτος οὐσία δέν ἀναφλέγεται, ἐάν ὅμως ἡ συμπίεσις τοῦ ἀερίου γίνῃ ἀποτόμως, τότε τό καταναλισκόμενον ἔργον μετατρέπεται εἰς θερμότητα, ἡ ὁποία ὅμως λόγῳ τῆς μεγάλης ταχύτητας μέ τήν ὁποίαν ἔγινεν ἡ μεταβολή δέν προλαμβάνει νά μεταδοθῇ εἰς τό περιβάλλον, οὕτω δέ ἀνυψοῦται ἡ θερμοκρασία τοῦ ἀερίου μέχρι τοῦ σημείου ἀναφλέξεως τῆς εὐφλέκτου οὐσίας.

Πρακτικῶς ἡ ἀδιαβατική συμπίεσις χρησιμοποιεῖται εἰς τούς κινητῆρας DIESEL , εἰς τούς ὁποίους
συμπίεσις
γίνεται μέχρι τοιούτου βαθμοῦ. ὥστε ἡ ἐξ αὐτῆς προ-

ερχομένη αὔξισις τῆς θερμοκρασίας, νά εἶναι ἱκανή νά προκαλέσῃ τήν ἀνάφλεξιν τοῦ ἀερίου μίγματος, τοῦ ὑπάρχοντος ἐντός τοῦ κυλίνδρου τῆς μηχανῆς.

18.- <u>Ἐξίσωσις ἀδιαβατικῆς μεταβολῆς</u>. Ἡ ἐξίσωσις τοῦ πρώτου θερμοδυναμικοῦ ἀξιώματος εἶναι :

$$\delta Q = dU + p dv$$

είς τήν περίπτωσιν ἀδιαβατικῆς γράφεται

$$dU + p dv = 0 \qquad (1)$$

διότι εἰς τήν ἀδιαβατικήν μεταβολήν δέν γίνεται ἀνταλλαγή θερμότητος μεταξύ τοῦ μεταβαλλομένου συστήματος καί τοῦ περιβάλλοντος καί ἑπομένως εἶναι $\delta Q = 0$:

Ἐάν ἤδη θεωρήσωμεν καί τήν ἐξίσωσιν τῶν τελείων ἀερίων

$$PV = R\nu T$$

ὅπου ν ἡ μᾶζα τοῦ ἀερίου 1gr ἐκπεφρασμένη εἰς Mol καί διαφορίσωμεν αὐτήν, προκύπτει.

$$p dv + V dp = R\nu dT \qquad (2)$$

Ἐξ ἄλλου γνωρίζομεν ὅτι εἶναι

$$dU = C_V\, dT \ (3) \text{ καί } C_p - C_V = R\nu \quad (4)$$

Ἐπί τῇ βάσει τῶν σχέσεων τούτων (2), (3) καί (4) ἡ ἐξίσωσις (1) γράφεται

$$C_v V dp + C_p p dV = 0$$

Ἐάν δέ πρός τούτοις ληφθῇ ὑπ᾽ ὄψιν ὅτι $C_p/C_V = \varkappa$ ἡ ἀνωτέρω ἐξίσωσις γράφεται

$$\frac{dp}{p} + \varkappa \frac{dv}{V} = 0$$

Ἡ ἐξίσωσις (5) ἀποτελεῖ τήν διαφορικήν ἐξίσωσιν τῆς ἀδιαβατικῆς μεταβολῆς.

Δι ὁλοκληρώσεως τῆς ἀνωτέρω ἐξισώσεως εὑρίσκομεν

$$\ln p + \varkappa \ln V = \text{σταθ.}$$

ἤ

$$\ln p . V^{\varkappa} = \text{σταθ.}$$

καί

$$\boxed{pV^{\varkappa} = \text{σταθ.}} \qquad (6)$$

Ἡ ἐξίσωσις (6) παριστᾷ τήν ἐξίσωσιν τῆς ἀδιαβατικῆς μεταβολῆς ἡ ὁποία δύναται νά τεθῇ καί ὑπό δύο ἄλλας μορφάς.

Πράγματι θεωρήσωμεν τήν ἐξίσωσιν τῶν τελείων ἀερίων

$$p . V = R_{\gamma} T$$

τήν ὁποίαν θέτομεν ὑπό τήν μορφήν

$$\frac{Pv}{T} = R_{\gamma} = \text{σταθ} \qquad (7)$$

Ἐάν διαιρέσωμεν κατά μέλη τάς (6) καί (7) προκύπτει

$$\boxed{TV^{\varkappa-1} = \text{σταθ}} \qquad (8)$$

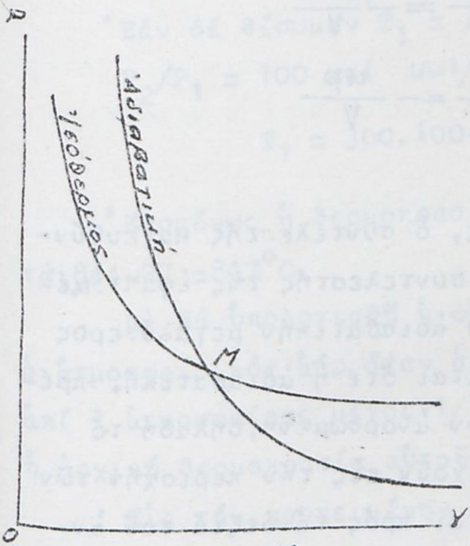
Τέλος ἐάν ὑψώσωμεν τήν (7) είς τήν κ δύναμιν καί συνδυάσωμεν αὐτήν πρός τήν (6) εὑρίσκομεν

$$\boxed{\frac{p^{\varkappa-1}}{T^{\varkappa}} = \text{στάθ.}} \qquad (9)$$

Αἱ ἐξισώσεις (6), (8) καί (9) παριστοῦν τρεῖς διαφόρους μορφάς τῆς ἐξισώσεως τῆς ἀδιαβατικῆς μεταβολῆς ἀερίου.

19.- <u>Γραφική παράστασις ἀδιαβατικῆς μεταβολῆς.</u>

Εἰς διάγραμμα -pV ἡ ἐξίσωσις (6) παρίσταται ὑπό τῆς καμπύλης (σχ.21) εἰς τό αὐτό δέ διάγραμμα εἰκονίζεται καί ἡ ἀντίστοιχος ἰσόθερμος διά τήν ὁποίαν pV= σταθ.



Σχῆμα 18

Ἐκ τοῦ σχ.21 παρατηροῦμεν ὅτι εἰς τήν περιοχήν μεγάλων πιέσεων ἡ ἀδιαβατική κεῖται πρός τά δεξιά τοῦ ἀντιστοίχου σκέλους τῆς ἰσοθέρμου, τῷ εἰς τήν περιοχήν μικρῶν πιέσεων ἡ ἀδιαβατική κεῖται κάτωθεν τοῦ ἀντιστοίχου σκέλους τῆς ἰσοθέρμου, ἀμφότεραι δέ αἱ καμπῦλαι ἔχουν ὡς ἀσυμπτώτους, τούς ἄξονας ἀναφορᾶς καί τέμνονται εἰς ἕν μόνον σημεῖον τό M.

Διά τοῦ σημείου M διέρχεται ἑπομένως μία μόνον ἰσόθερμος, καί μία ἀδιαβατική, ἡ δέ θερμοκρασία T, ἡ ἀντιστοιχοῦσα εἰς τό σημεῖον M, ὁρίζεται ὑπό τῆς σχέσεως:

$$T = \frac{FV}{R\nu} \qquad (1)$$

Οἱ συντελεσταί κατευθύνσεως τῆς ἐφαπτομένης εἰς τό Μ διά τάς δύο καμπύλας, ὁρίζονται ἐκ τῶν σχέσεων:

Διά τήν ἰσόθερμον $\dfrac{dp}{dV} = -\dfrac{p}{V}$

Διά τήν ἀδιαβατικήν $\dfrac{dp}{dV} = -\dfrac{\varkappa p}{V}$

Ἐπειδή δέ ἀπολύτως, ὁ συντελεστής κατευθύνσεως ἤ ἄλλως ὁ γωνιακός συντελεστής τῆς ἐφαπτομένης εἰς Μ, εἶναι διά τήν ἀδιαβατικήν μεγαλύτερος ἤ διά τήν ἰσόθερμον, ἕπεται ὅτι ἡ ἀδιαβατική, πρέπει νά εἶναι περισσότερον ἀνορθωμένη, δηλαδή τό σκέλος αὐτῆς, τό ἀντιστοιχοῦν εἰς τήν περιοχήν τῶν μεγάλων πιέσεων, νά κεῖται πρός τά δεξιά τοῦ ἀντιστοίχου σκέλους τῆς ἰσοθέρμου.

<u>Ἐφαρμογαί</u>. α) Νά ὑπολογισθῇ ἡ αὔξησις τῆς θερμοκρασίας τήν ὁποίαν ὑφίσταται ὁ ἀτμοσφαιρικός ἀήρ ὅταν συμπιέζεται ἀδιαβατικῶς ἀπό 1 ἀτμοσφαίρας εἰς 100 ἀτμοσφαίρας, ἡ δέ ἀρχική θερμοκρασία αὐτοῦ εἶναι $27^{\circ}C$ καί $\varkappa = 7/5$.

Πρός τοῦτο, χρησιμοποιοῦμεν τήν ἐξίσωσιν

$$\frac{p^{\varkappa-1}}{T^{\varkappa}} = \sigma\tau\alpha\theta$$

καί γράφομεν

$$\frac{P_2^{\varkappa-1}}{T_2^{\varkappa}} = \frac{P_1^{\varkappa-1}}{T_1^{\varkappa}}$$

καί

$$\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\varkappa-1} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\varkappa}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\varkappa-1}{\varkappa}}$$

'Εάν δέ θέσωμεν $T_1 = 273 + 27 = 300^0 K$

$P_2/P_1 = 100$ καί $\varkappa-1/\varkappa = 2/7$ προκύπτει

$$T_1 = 300 . 100^{\frac{2}{7}} = 1117^0 K \text{ ή } 844^0 C$$

'Επομένως ή θερμοκρασία τοῦ ἀερίου ἀνῆλθεν κατά $844-27 = 817^0 C$.

β) Νά ὑπολογισθῆ ή ψῦξις τήν ὁποίαν ὑφίσταται ὁ ἀτμοσφαιρικός ἀήρ, ὅταν ἀποτονοῦται ἀδιαβατικῶς ἀπό 1 ἀτμοσφαίρας μέχρι 1/10 ἀτμοσφαίρας, ἐφ' ὅσον ή ἀρχική θερμοκρασία αὐτοῦ, εἶναι $27^0 C$.

Είς τήν προκειμένην ἔχομεν $P_2/P_1 = 1/10$ ὅθεν:

$$T_1 = 300 \frac{1}{10^{2/7}} = 300 . 10^{-2/7} = 155^0 K \text{ ή } -118^0 C$$

ὅθεν ή θερμοκρασία τοῦ ἀερίου κατέρχεται ἀπό $27^0 C$ εἰς $-118^0 C$ ἤτοι καί $145^0 C$.

20.- '<u>Υπολογισμός τοῦ ἔργου εἰς ἀδιαβατικήν μεταβολήν.</u>

'Ως ἤδ γνωρίζομεν τό ἔργον ὑπολογίζεται βάσει τῆς ἐξισώσεως.

$$A = -\int_{V_1}^{V_2} p\,dV$$

'Εάν τήν ἄνω σχέσιν συνδυάσωμεν πρός τήν ἐξίσωσιν τῶν τελείων ἀερίων, εὑρίσκομεν:

$$P.V = R\nu T$$

καί

$$p = \frac{R\nu T}{V}$$

ὅτε θά ἔχωμεν

$$A = -R\nu \int_{V_1}^{V_2} T \cdot \frac{dV}{V} \qquad (1)$$

Εἰς τήν προκειμένην περίπτωσιν ἡ θερμοκρασία δέν εἶναι σταθερά.

Ὅπως καταστήσωμεν ὁλοκληρώσιμον τήν ἀνωτέρω σχέσιν, ἀναχωροῦμεν ἀπό τήν ἐξίσωσιν.

$$TV^{u-1} = \sigma\tau\alpha\theta.$$

και διά λογαριθμήσεως αὐτῆς λαμβάνομεν

$$\ln T + (u-1)\ln V = \ln(\sigma\tau\alpha\theta.)$$

καί διά διαφορίσεως αὐτῆς ἔχομεν

$$\frac{dT}{T} + (u-1)\frac{dV}{V} = 0 \qquad (2)$$

ἐκ δέ τῆς σχέσεως αὐτῆς προκύπτει

$$\frac{dV}{V} = -\frac{1}{u-1} \cdot \frac{dT}{T}$$

Ἐάν δέ τήν τιμήν ταύτην τοῦ dV/V, ἀντικαταστήσωμεν εἰς τό ὁλοκλήρωμα (1) καί ἀλλάξωμεν τά ὅρια τῆς ὁλοκληρώσεως, θά ἔχωμεν :

$$A = \frac{R\nu}{u-1} \int_{T_1}^{T_2} dT$$

ἤ

$$\boxed{A = \frac{R\nu}{u-1}(T_2 - T_1)} \qquad (3)$$

Ἐάν $T_2 > T_1$, τό ἔργον εὑρίσκεται θετικόν καί τό ἀέριον προσλαμβάνει ἐνέργειαν (συμπίεσις ἀδιαβατική) ἐάν ὅμως $T_2 < T_1$, τό ἔργον εὑρίσκεται ἀρνητικόν καί τό ἀέριον ἀποδίδει ἐνέργειαν (ἀποτόνωσις ἀδιαβατική).

Ἡ σχέσις (3) ἐάν ληφθῇ ὑπ' ὄψιν ὅτι

$$pV^{\kappa} = C = \sigma\tau\alpha\vartheta.$$

δύναται νά γραφῇ καί ἄλλως :

Πράγματι ἐάν εἰς τήν σχέσιν

$$A = -\int_{V_1}^{V_2} p\,dV$$

θέσωμεν $p = \frac{C}{V^{\kappa}}$, προκύπτει :

$$A = -C\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^{\kappa}} = -C\int_{V_1}^{V_2} V^{-\kappa}\,dV$$

καί

$$A = -\frac{C}{1-\kappa}\left[V_2^{1-\kappa} - V_1^{1-\kappa}\right]$$

Ἐάν δέ τήν σταθεράν C εἰσάγωμεν ἐντός τῆς παρενθέσεως καί ἀντικαταστήσωμεν αὐτήν διά pV^{κ}=σταθ. εὑρίσκομεν

$$A = -\frac{1}{1-\kappa}\left[P_2 V_2^{\kappa} V_2^{1-\kappa} - P_1 \cdot V_1^{\kappa} \cdot V_1^{1-\kappa}\right]$$

ἤ τελικῶς

$$\boxed{A = \frac{1}{\kappa-1}\left[P_2 V_2 - P_1 V_1\right]} \qquad (4)$$

Κατά τόν ὑπολογισμόν τοῦ ἔργου, προυποθέτομεν ὡς καί εἰς τήν περίπτωσιν τῆς ἰσοθέρμου μεταβολῆς ὅτι ὑφίσταται σχεδόν ἐξίσωσις μεταξύ τῆς ἔξωθεν καί τῆς ἔσωθεν ἀσκουμένης πιέσεως, καθ'ὅλην τήν διάρκειαν τῆς μεταβολῆς, ἤ μέ ἄλλους λόγους, ὅτι ἡ μεταβολή γίνεται πολύ βραδέως, εἰς τρόπον ὥστε καθ' ὅλην τήν διάρκειαν τῆς μεταβολῆς νά ἰσχύῃ ἡ ἐξίσωσις τοῦ POISSON $pV^{\varkappa}=$σταθ.

'Εκ τῆς σχέσεως (4) παρατηροῦμεν ὅτι τό ἔργον Α ἰσοῦται πρός τό 1/κ-1, μέρος τῆς διαφορᾶς τῶν ὀρθογωνίων τῶν συντεταγμένων εἰς τήν ἀρχήν P_1V_1 καί εἰς τό τέλος P_2V_2 τῆς μεταβολῆς.

<u>Μέγιστον ἔργον.</u> 'Η ταπεινοτέρα θερμοκρασία, εἰς τήν ὁποίαν δύναται νά ἀχθῇ ἀέριον ὅταν διαστέλλεται ἀδιαβατικῶς εἶναι τό ἀπόλυτον μηδέν.

'Εάν ὅθεν εἰς τόν τύπον

$$A=\frac{Rv}{\varkappa-1}\left(T_2-T_1\right)$$

θέτωμεν $T_2=0$ καί $T_1=T$ προκύπτει:

$$\boxed{A=-\frac{Rv}{\varkappa-1}\cdot T} \qquad (1)$$

καί ἄν ληφθῇ ὑπ'ὄψει ὅτι $PV=RT$ λαμβάνομεν:

$$\boxed{A=-\frac{PV}{\varkappa-1}} \qquad (2)$$

Οἱ τύποι (1) καί (2) ἐκφράζουν τό μέγιστον ἔργον τό ὁποῖον δύναται νά ἀποδώσῃ ἀέριος μᾶζα, ὅταν διαστέλλεται ἤ ἀποτονοῦται ἀδιαβατικῶς.

Ἐάν δέ δεχθῶμεν καί τοῦτο ἰσχύει διά τήν κλασσικήν Φυσικήν, ὅτι ἡ ἐνέργεια ἀερίου εἰς τήν θερμοκρασίαν τοῦ ἀπολύτου μηδενός ἰσοῦται πρός τό μηδέν, τότε συμφώνως πρός τό ἀξίωμα τῆς διατηρήσεως τῆς ἐνεργείας οἱ τύποι (1) καί (2) ἐκφράζουν τό ποσόν τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας, τό ὁποῖον ἐγκλείει ἡ θεωρουμένη ἀέριος μᾶζα ὑπό τήν ἀπόλτυον θερμοκρασίαν Τ.

Ἐξ ἄλλου τό ἔργον κατά τήν ἀδιαβατικήν μεταβολήν ἐξαρτᾶται, ὡς εἴδομεν, μόνον ἐκ τῆς ἀρχικῆς καί τελικῆς θερμοκρασίας τῆς ἀερίου μάζης καί ἐπομένως ὅταν ἀέριος μᾶζα διαστέλλεται ἀδιαβατικῶς μέχρι τοιούτου βαθμοῦ, ὥστε ἡ θερμοκρασία τοῦ ἀερίου νά κατέλθη ἀπό T_1 εἰς T_2, τό ἀέριον θά ἀποδώση ὡρισμένον ἔργον, τό ὁποῖον καλεῖται ἔργον διαστολῆς. Ἐάν θελήσωμεν νά συμπιέσωμεν τό ἀέριον ἀδιαβατικῶς, εἰς τρόπον ὥστε ἡ θερμοκρασία του ν'αὐξηθῆ ἀπό T_2 εἰς T_1, πρέπει νά δαπανανήσωμεν ἔξωθεν ἔργον, ἰσότιμον πρός τό ἔργον διαστολῆς.

Μέ ἄλλους λόγους τό ἔργον διαστολῆς, διά τά ὅρια θερμοκρασίας T καί T_2 εἶναι ἴσον

πρός τό ἔργον συμπιέσεως, διά τά ὅρια θερμοκρασίας T_2 καί T.

<u>Παρατήρησις</u>.- Γενικῶς, ἡ περίπτωσις τῆς ἰσοθέρμου μεταβολῆς, ὡς καί ἡ περίπτωσις τῆς ἀδιαβατικῆς τοιαύτης, ἀποτελοῦν ὁρικάς περιπτώσεις, μή δυναμένας

πρακτικώς νά πραγματοποιηθοῦν.

Πράγματι διά τήν πραγματοποίησιν ἰσοθέρμου μεταβολῆς πρέπει νά διαθέτωμεν δοχεῖα, τῶν ὁποίων τά τοιχώματα νά εἶναι τελείως διαπερατά ὑπό τῆς θερμότητος, πρᾶγμα τό ὁποῖον εἶναι ἐκτός τῶν δυνάμεων ἡμῶν.

Ἐπίσης διά τήν πραγματοποίησιν ἀδιαβατικῆς μεταβολῆς, πρέπει νά διαθέτωμεν δοχεῖα, τῶν ὁποίων τά τοιχώματα, εἶναι τελείως ἀδιαπέρατα ὑπό τῆς θερμότητος, πρᾶγμα τό ὁποῖον εἶναι ἐπίσης ἐκτός τῶν δυνάμεων ἡμῶν.

Πρακτικῶς πραγματοποιήσιμοι μεταβολαί, εἶναι ἐκεῖναι αἱ ὁποῖαι δύνανται νά παρασταθοῦν ὑπό ἐξισώσεως τῆς μορφῆς :

$$p \cdot V^{m} = \sigma\tau\alpha\theta.$$

ὅπου ὁ m πληροῖ τήν συνθήκην $1 < m < 1,41$

<u>Μέση πίεσις.</u> Ὡς ἐκ τῶν προηγουμένων γνωρίζομεν, ἡ γενική ἐξίσωσις ὑπολογισμοῦ τοῦ ἔργου κατά τινα μεταβολήν ἐκφράζεται ὑπό τῆς σχέσεως :

$$A = -\int_{V_1}^{V_2} p dV$$

τό δέ ἔργον, παρίσταται γραφικῶς ὑπό τοῦ ἐμβαδοῦ καμπυλογράμμου χωρίου, περιοριζομένου ὑπό τοῦ τμήματος τῆς παραστατικῆς καμπύλης τῆς μεταβολῆς τῶν ἄκρων, τεταγμένων, τῶν ἀντιστοιχουσῶν εἰς τάς ἄκρας τιμάς τοῦ ὄγκου.

Ἐάν διά P_m καλέσωμεν τό ὕψος ὀρθογωνίου, τοῦ ὁποίου ἡ βάσις νά ἰσοῦται πρός V_2-V_1 καί τοῦ ὁποίου τό ἐμβαδόν νά ἰσοῦται κατ᾽ ἀπόλυτον τιμήν πρός τό ἔργον A, τότε θά εἶναι :

$$P_m(V_2-V_1) = A = \int_{V_1}^{V_2} p dv$$

αἱ

$$P_m = \frac{\int_{V_1}^{V_2} p dv}{V_2 - V_1}$$

τό μέγεθος P καλεῖται <u>μέση πίεσις</u>.

21.- <u>Στοιχεῖα ἐκ τῆς θερμοδυναμικῆς τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων.</u> <u>Προεισαγωγικαί γνώσεις.</u> Ἐκ τῆς σπουδῆς τῆς Χημείας, γνωρίζομεν ὅτι, ὅταν δύο ἤ περισσότερα σώματα ἐπιδροῦν χημικῶς μεταξύ των, ἡ χημική ἀντίδρασις ἄλλοτε συνοδεύεται ὑπό ἐκλύσεως θερμότητος, ὅτε ἡ ἀντίδρασις καλεῖται <u>ἐξώθερμος</u>, ἄλλοτε δέ συνοδεύεται ὑπό ἀπορροφήσεως θερμότητος, ὅτε ἡ ἀντίδρασις καλεῖται <u>ἐνδόθερμος</u>.

Εἰς τήν σπουδήν τῆς θερμοδυναμικῆς τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων, ἀσχολεῖται ἴδιος κλάδος, ὁ ὁποῖος καλεῖται <u>θερμοχημεία</u>, τό δέ φαινόμενον τῆς ἐκλύσεως ἤ ἀπορροφήσεως θερμότητος κατά τινα χημικήν ἀντίδρασιν καλεῖται <u>θερμοτονισμός</u>, τῆς χημικῆς ἀντιδράσεως.

Εἰς τήν θερμοχημείαν κατά τήν σπουδήν τοῦ θερμοτονισμοῦ τῶν διαφόρων χημικῶν ἀντιδράσεων, ἐν ἀντιθέσει πρός τήν μέχρι τοῦδε γενομένην ἐκδοχήν εἰς τήν θερμοδυναμικήν, παραδέχονται ὅτι, πᾶν ποσόν θερμότητος, τό ὁποῖον ἐκλύεται ἤ ἀποδίδεται ὑπό τοῦ μεταβαλλομένου συστήματος, θεωρεῖται ὡς θετικόν, ἐνῷ πᾶν ποσόν θερμότητος τό ὁποῖον ἀπορροφᾶται ἤ προσλαμβάνεται ὑπό τοῦ μεταβαλλομένου συστήματος θά θεωρεῖται ὡς ἀρνητικόν.

Πρός τούτοις κατά τήν θερμοδυναμικήν σπουδήν τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων, καθιερώθη ὁ ἀκόλουθος συμβολισμός.

Ἡ εἰς ἐνέργειαν περιεκτικότητος μάζης ἑνός γραμμομορίου οὐσίας τινός, παρίσταται ὑπό τοῦ χημικοῦ συμβόλου τῆς οὐσίας, ἄνευ οὐδενός ἄλλου διακριτικοῦ, ἐφ' ὅσον ἡ οὐσία εὑρίσκεται ὑπό τήν ὑγράν κατάστασιν. Οὕτω, τό σύμβολον H_2O παριστᾶ ἀπό θερμοχημικῆς ἀπόψεως, τήν ἐνέργειαν τήν ὁποίαν ἐγκλείει ἕν γραμμομόριον ὕδατος.

Ἐάν ὅμως ἡ οὐσία εὑρίσκεται ἐν στερεᾷ καταστάσει, ἡ εἰς ἐνέργειαν περιεκτικότητος αὐτῆς ἀνά γραμμομόριον, θά ἐκφράζεται ὑπό τοῦ χημικοῦ συμβόλου αὐτῆς ἐγκεκλεισμένου ἐντός ἀγκυλῶν. Οὕτω ἡ εἰς ἐνέργειαν περιεκτικότης ἑνός γραμμομορίου μολύβδου θά παρίσταται διά τοῦ συμβόλου [Pb].

Τέλος, ἐάν ἡ οὐσία εὑρίσκεται ὑπό τήν ἀέριον κατάστασιν, ἡ εἰς ἐνέργειαν περιεκτικότης αὐτῆς ἀνά γραμμομόριον θά παρίσταται ὑπό τοῦ Χημικοῦ συμβόλου αὐτῆς ἐγκλειομένου ἐντός παρενθέσεως. Οὕτω ἡ εἰς ἐνέργειαν περιεκτικότης ἀνά γραμμομόριον τοῦ διοξει δίου τοῦ ἄνθρακος, ὑπό τήν ἀέριον κατάστασιν αὐτοῦ, θά παριστᾶται ὑπό τοῦ συμβόλου (CO_2).

α) <u>Χημική ἀντίδρασις ὑπό σταθερόν ὄγκον.</u> Ὅταν μία χημική ἀντίδρασις παράγεται ὑπό σταθερόν ὄγκον, μέ ἄλλους λόγους χωρίς νά συνοδεύεται ὑπό τῆς ἀποδόσεως ἤ προσλήψεως ἐξωτερικοῦ ἔργου ($dV=0$), τότε ἡ κατά τήν ἀντίδρασιν ἐκλυομένη ἤ ἀπορροφουμένη θερμότης, ἤ ἄλλως ὁ θερμοτονισμός τῆς χημικῆς ἀντιδράσεως, ἀντιστοιχεῖ ἀκριβῶς εἰς τήν μεταβολήν τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας τοῦ συστήματος.

Οὕτω ἐάν καλέσωμεν διά U_1 τήν ἀρχικήν τιμήν τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας τοῦ μεταβαλλομένου συστήματος καί διά U_2 τήν τελικήν τιμήν τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας καί διά Q_v τό ποσόν τῆς θερμότητος τό ὁποῖον προσλαμβάνεται ὑπό τοῦ συστήματος, ὅταν ἡ μεταβολή λαμβάνει χώραν ὑπό σταθερόν ὄγκον τότε θά εἶναι : $Q_v = U_2 - U_1$

ἤ $$\boxed{Q_v = U_1 - U_2} \qquad (1)$$

Εἰς τάς θερμοχημικάς ἐξισώσεις δεχόμεθα πάντοτε ὅτι τό ὑπεισερχόμενον ποσόν θερμότητος προσλαμβάνεται ὑπό τοῦ συστήματος. Ἐάν δέ κατά τόν ὑπολογισμόν τῆς ἐνεργειακῆς μεταβολῆς τό ἐξαγόμενον εὑρίσκεται ἀρνητικόν, τοῦτο ὑποδηλοῖ ὅτι, τό ποσόν τῆς θερμότητος προσλαμβάνεται ὑπό τοῦ συστήματος, καί ἡ χημική ἀντίδρασις εἶναι ἐνδόθερμος, ἐάν ὅμως τό πο-

σόν τῆς θερμότητος ἀποδίδεται ὑπό τοῦ συστήματος.
εὑρίσκεται θετικόν
τοι ἡ θεωρουμένη ἀντίδρασις εἶναι ἐξώθερμος.

Οὕτω γνωρίζομεν ὅτι, ἐάν τό γραμμομόριον στερεοῦ μολύβδου [Pb] ἑνωθῇ πρός ἕν γραμμομόριον στερεοῦ θείου [S], θά προκύψῃ ἕν γραμμομόριον στερεοῦ θειούχου μολύβδου [PbS], ἡ ἀντίδρασις δέ αὐτη συνοδεύεται ὑπό ἐκλύσεως θερμότητος 18000 cal. ἐφ' ὅσον ἡ ἀντίδρασις λαμβάνει χώραν ὑπό σταθερόν ογκον.

Ἡ ἀνωτέρω ἀντίδρασις από απόψεως τῆς θερμοχημείας γράφεται ἐπί τῇ βάσει τοῦ τύπου (1) ὡς ἑξῆς, ἐάν τεθῇ $Q_V = 18C$:

$$U_1 = [Pb] + [S] \text{ καί } U_2 = [PbS] \, 88018000 = [Pb] + [S] - [PbS]$$

Εκ τῆς ἀνωτέρω θερμοχημικῆς εξισώσεως προκύπτει ὅτι ἕν Mol (γραμμομόριον) [PbS], περιέχει ολιγώτερον ποσόν ἐνεργείας εσωτερικῆς, οπο ἕν Mol [Pb] καί 1 Mol [S] κατά 18000 cal.

8) <u>Χημική ἀντίδρασις ὑπό σταθεράν πίεσιν</u>: Εάν ἡ ἀντίδρασις λαμβάνει χώραν ὑπό σταθεράν πίεσιν, ὅτε προκύπτει καί ἐξωτερικόν ἔργον κατά τήν ἀντίδρασιν καί γράφωμεν πάλιν, συμφώνως πρός τό πρῶτον θερμοδυναμικόν ἀξίωμα, ὅτι ἡ μεταβολή τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας, ἰσοῦται πρός τό ἄθροισμα τῆς προσλαμβανομένης θερμότητος (Q_p) καί τοῦ προσλαμβανομένου ἔργου A, τοῦ μεταβαλλομένου συστήματος, θά ἔχωμεν:

$$\boxed{-Q_p + A = U_2 - U_1} \qquad (2)$$

Προκειμένου περί τοῦ ἔργου γνωρίζομεν ὅτι ἰσχύει ἡ σχέσις :

$$dA = -p \cdot dV$$

ἢ

$$A = -\int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV$$

'Εάν δέ ἡ ἀντίδρασις χωρεῖ ὑπό σταθεράν πίεσιν θά εἶναι:

$$A = -p(V_2 - V_1).$$

ὅτε ἡ ἐξίσωσις (2) γράφεται :

$$Q_p = (U_1 - U_2) - p(V_2 - V_1)$$

ἢ

$$Q_p = (U_1 + pV_1) - (U_2 + pV_2) \qquad (3)$$

'Εάν δέ θέσωμεν γενικῶς : $J = U + pV$ καί καλέσωμεν τήν συνάρτησιν J, <u>ἐνδαλπίαν</u> τότε ἡ ἀνωτέρω σχέσις γράφεται :

$$\boxed{Q_p = J_1 - J_2} \qquad (4)$$

'Εκ τῆς σχέσεως ταύτης συνάγομεν ὅτι: ὁ <u>θερμοτονισμός χημικῆς ἀντιδράσεως, συντελουμένης ὑπό σταθεράν πίεσιν, ἰσοῦται πρός τήν μεταβολήν τῆς ἐνδαλπίας τοῦ μεταβαλλομένου συστήματος.</u>

'Εάν κατά τόν ὑπολογισμόν, προκύπτει ὅτι $Q_p > 0$, τοῦτο ὑποδηλοῖ ὅτι ἡ θεωρουμένη ἀντίδρασις εἶναι ἐξώθερμος, ἐάν δέ $Q_p < 0$, τότε ἡ ἀντίδρασις εἶναι ἐνδόθερμος.

<u>Περίπτωσις ἀερίων προϊόντων</u>. Εἰς τήν θερμοχη-

μείαν. Ἐφ᾽ὅσον κατά τάς χημικάς ἀντιδράσεις προκύπτουν ἀέρια προϊόντα, θεωροῦμεν ὅτι ταῦτα συμπεριφέρονται ὡς τέλεια ἀέρια.

Προκειμένου περί τελείων ἀερίων, δυνάμεθα εἰς τήν σχέσιν (3) νά θέσωμεν, ἐφ᾽ὅσον πρόκειται περί σταθερᾶς πιέσεως :

$$pV_1 = R\nu_1 T, \quad pV_2 = R\nu_2 T,$$

ὅπου ν_1 καί ν_2 αἱ μᾶζαι τῶν ἀερίων προϊόντων ἐκπεφρασμέναι εἰς γραμμομόρια (Mol). Ἐπί τῇ βάσει τῶν ἀνωτέρω σχέσεων, ἡ ἐξίσωσις (3) γράφεται :

$$Q_p = (U_1 + R\nu_1 T) - (U_2 + R\nu_2 T).$$

ἤ

$$Q_p = (U_1 - U_2) + (\nu_1 - \nu_2) RT$$

Γνωρίζομεν ὅμως ὅτι :

$$Q_V = U_1 - U_2$$

ὅθεν:

$$\boxed{Q_p = Q_V + (\nu_1 - \nu_2) RT} \qquad (5)$$

Ὁ τύπος οὗτος ἐπιτρέπει, ἐφ᾽ὅσον κατά τήν ἀντίδρασιν παρατηροῦνται ἀέρια προϊόντα ν᾽ἀνάγωμεν τόν θερμοτονισμόν υπό σταθεράν πίεσιν.

22.- <u>Ἀρχή τοῦ HESS.</u>- Εἰς τήν Θερμοχημείαν μεγίστην σημασίαν ἔχει, ἡ ἀρχή ἤ ὡς συνήθως ἀποκαλεῖται <u>νόμος τοῦ HESS</u>, ὁ ὁποῖος διατυποῦται ὡς ἑξῆς:

Αἱ διαφοραί ἐνεργείας αἱ παρατηρούμεναι κατά τινα χημικήν ἀντίδρασιν, εἶναι πάντοτε αἱ αὐταί, εἴτε ἡ ἀντίδρασις λαμβάνει χώραν ἀμέσως, πρός σχηματισμόν τοῦ τελικοῦ προϊόντος, εἴτε ἐμμέσως, ὅτε ἐν τῷ μεταξύ λαμβάνουν χώραν διάφοροι ἐνδιάμεσοι χημικαί δράσεις.

Τήν ὡς ἄνω ἀρχήν διετύπωσεν πρῶτος ὁ HESS, κατά τό ἔτος 1840, πολύ πρότερον ἀπό τῆς διατυπώσεως τοῦ πρώτου θερμοδυναμικοῦ ἀξιώματος.

Ἐάν ὅμως δεχθῶμεν ὅτι ἡ ἐσωτερική ἐνέργεια U καί ἡ ἐνδαλπία J, εἶναι μονότιμοι συναρτήσεις τῶν μεταβλητῶν τοῦ συστήματος καί ἐπομένως ἡ τιμή αὐτῶν εἶναι ἀνεξάρτητος τοῦ τρόπου καθ' ὅν τό σύστημα ἔχει ἀχθεῖ εἰς τήν θεωρουμένην κατάστασιν, δηλαδή ἐξαρτᾶται μόνον ἐκ τῆς ἀρχικῆς καί τελικῆς καταστάσεως, ἡ ἀρχή τοῦ HESS, προκύπτει ὡς ἄμεσος συνέπεια τοῦ πρώτου θερμοδυναμικοῦ ἀξιώματος.

Ὅταν δέν εἶναι δυνατόν νά προσδιορίσωμεν ἀμέσως τόν θερμοτονισμόν, ἤ ἄλλως τήν ἐνωτικήν θερμότητα οὐσίας τινός AB, προκυπτούσης ἐκ τῆς ἑνώσεως δύο χημικῶν στοιχείων A καί B ἐργαζόμεθα ὡς ἑξῆς.

Πρός τοῦτο καίομεν τήν οὐσίαν AB ἐντός θερμιδομετρικῆς ὀβίδος, εὑρισκομένης ἐντός θερμιδομέτρου καί προσδιορίζομεν τόν ἀντίστοιχον θερμοτονισμόν.

Ἀκολούθως καίομεν χωριστά τά στοιχεῖα A καί B καί προσδιορίζομεν πάλιν τούς ἀντιστοίχους θερμοτονισμούς.

Ἐπί τῇ βάσει τέλος τῶν θερμοχημικῶν ἐξισώσεων, συνδυαζομένων καταλλήλως, πρᾶγμα τό ὁποῖον ἐπιτρέπει ἡ ἀρχή τοῦ HESS, ὑπολογίζομεν τήν ἑνωτικήν θερμότητα τῆς οὐσίας ΑΒ. Κατά τούς ἄνω προσδιορισμούς δεχόμεθα ὅτι ἐφ'ὅσον τά σώματα εἶναι στερεά ἤ ὑγρά εὑρίσκονται ἐν καταστάσει ἀτόμων ἐφ'ὅσον ὅμως εἶναι ἀέρια, θεωροῦμεν αὐτά ὡς τέλεια καί εὑρισκόμενα εν καταστάσει μορίων, τά ὁποῖα θεωροῦμεν ὡς διατομικά.

23.- Ἐφαρμογή. Προσδιορισμός τῆς ἑνωτικῆς θερμότητος τῆς Βενζόλης (C_6H_6). Εν ἀρχῇ καίομεν ἐντός τῆς θερμιδομέτρου ὀβίδος τήν Βενζόλην, ὅτε προκύπτει ἔκλυσις θερμότητος 781000 cal, συμφώνως πρός τήν θερχημικήν ἐξίσωσιν τοῦ προηγουμένως ἀναφερομένου συμβολισμοῦ.

$$C_6H_6 + \frac{15}{2}(O_2) - 6(CO_2) - 3H_2O = 781000\,cal \quad (1)$$

Ἡ θερμοχημική αὕτη ἐξίσωσις εἶναι ἰσοδύναμος πρός τήν θερμοδυναμικήν :

$$Q_v = U_1 - U_2$$

δεδομένου ὅτι ἡ ἀντίδρασις λαμβάνει χώραν ὑπό σταθερόν ὄγκον.

Τήν ὡς ἄνω θερμοχημικήν ἐξίσωσιν, ἀναφερομένην εἰς καῦσιν ὑπό σταθερόν ὄγκον δυνάμεθα εὐκόλως νά τήν ἀναγάγωμεν ὑπό σταθεράν πίεσιν ἐπί τῇ βάσει τῆς θερμοδυναμικῆς ἐξισώσεως.

$$Q_p = Q_v + (\nu_1 - \nu_2)\,RT$$

Ἐπί τῇ βάσει τῆς θερμοχημικῆς ἐξισώσεως (1) παρατηροῦμεν ὅτι κατά τήν τελείαν καῦσιν τῆς Βενζόλης ἐξαφανίζονται 3/2 γραμμόμορια Ὀξυγόνου, διότι ἐνῷ ἀρχικῶς ἔχομεν $\nu_1=15/2$ γραμμομόρια Ὀξυγόνου, προκύπτουν τελικῶς $\nu_2= 6$ γραμμομόρια διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος, ἑπομένως εἶναι,

$$\nu_1-\nu_2 = \frac{15}{2} - 6 = \frac{3}{2}$$

Ἐάν δέ πρός τούτοις λάβωμεν ὑπ᾽ ὄψιν ὅτι ἡ θερμοκρασία τοῦ περιβάλλοντος εἶναι $t =27^oC$, ἤ $T=300^oK$ καί R=2 cal grad εὑρίσκομεν

$$(\nu_1-\nu_2)RT = \frac{3}{2}.2.300 = 900 \ cal.$$

ὅθεν

$$Q = 781000 + 900 = 781900$$

καί ἡ ἀντίστοιχος πρός αὐτήν θερμοχημική ἐξίσωσις εἶναι,

$$C_6H_6 + \frac{15}{2}(O_2)-6(CO_2)-3H_2O = 781900 \ cal \quad (2)$$

ἐάν ἤδη καύσωμεν 3 γραμμομόρια Ὑδρογόνου ὑπό σταθεράν πίεσιν θά ἔχωμεν:

$$3(H_2) + \frac{3}{2}(O_2)- 3H_2O = 205200 \ cal \quad (3)$$

Ἐάν δέ πρός τούτοις καύσωμεν 6 γραμμομόρια ἄνθρακος καί 6 γραμμομόρια Ὀξυγόνου ὑπό σταθεράν πίεσιν, θά ἔχωμεν ἐπίσης.

$$6[C] + 6(O_2)-6(CO_2)= 566000 \ cal \quad (4)$$

Αἱ ἐξισώσεις (3) καί (4) γράφονται εὐκόλως, διότι αἱ ἐνωτικαί θερμότητες ὕδατος καί διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος ἔχουν μετρηθεῖ ἐπακριβῶς. Πρός ὑπολογισμόν τῆς ἐνωτικῆς θερμότητος τῆς Βενζόλης, συνδυάζομεν τάς ἐξισώσεις (2), (3) καί (4) κατά τόν ἀκόλουθον τρόπον : 'Αφαιροῦμεν τήν ἐξίσωσιν (2) ἀπό τῆς ἐξισώσεως (4), ὅτε προκύπτει :

$$6\left[C\right] - \frac{3}{2}(O_2) + 3H_2O - C_6H_2 = 21550 \ cal \qquad (5)$$

'Εάν δέ τέλος προσθέσωμεν τάς (3) καί (5) κατά μέλη προκύπτει:

$$6\left[C\right] + 3\,(H_2) - C_6H_6 = -10300 \ cal$$

'Επειδή ἡ ἐνωτική θερμότης εὑρίσκεται ἀρνητική συνάγομεν ὅτι ἡ ἕνωσις τοῦ ἄνθρακος καί τοῦ 'Υδρογόνου πρός Βενζόλην, γίνεται ὑπό ἀπορρόφησιν θερμότητος καί ἐπομένως ἡ ἕνωσις αὐτη εἶναι ἐνδόθερμος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ ΤΡΙΤΟΝ

24.- Προεισαγωγικαί γνώσεις.- Εἰς τήν ἐποχήν τήν ὁποίαν ζῶμεν, ὅλαι αἱ βιομηχανίαι ἐπιδιώκουν νά χρησιμοποιοῦν ἀντί τῆς ἐνεργείας τῆς παρεχομένης ὑπό τῶν μυώνων τῶν ἀνθρώπων καί τῶν ζώων ἄλλας πηγάς ἐνεργείας.

Τοιαύτας πηγάς ἐνεργείας παρέχει ἀφθόνως ἡ φύσις ὡς π.χ. εἶναι αἱ ὑδροπτώσεις, ὅπου ἡ μηχανική ἐνέργεια εἶναι ἀμέσως διαθέσιμος, ἐνῷ ὅλαι αἱ ἄλλαι πηγαί ἐνεργείας εἶναι τά διάφορα καύσιμα, εἰς τά ὁποῖα ὅμως ἡ ἐνέργεια εἶναι ἀποταμιευμένη ἐντός αὐτῶν ὡς ἐσωτερική ἐνέργεια.

Ἑτέρα πηγή ἐνεργείας εἶναι ἡ αἰολική ἐνέργεια δηλαδή ἡ ἐνέργεια τοῦ ἀνέμου ὡς καί ἡ ἀτομική ἐνέργεια, τήν ὁποίαν ὅμως ὁ ἄνθρωπος δέν ἐπέτυχεν ἀκόμη νά χαλιναγωγίσῃ, εἰς τρόπον ὥστε νά δύναται νά χρησιμοποιήσῃ αὐτήν εἰς βιομηχανικούς σκοπούς.

Γνωρίζομεν ἤδη ἐκ πείρας, ὅτι διά τοῦ φαινομένου τῆς καύσεως δυνάμεθα νά ἀποδεσμεύσωμεν ἐσωτερικήν ἐνέργειαν καί νά μετατρέψωμεν αὐτήν εἰς θερμότητα, ὑπό τήν μορφήν δέ τῆς θερμότητος, ἡ ἐνέργεια δύναται νά ἐξυπηρετήσῃ διαφόρους, περιορισμένας ὅμως , ἀνάγκας μας ὡς π.χ. διά τήν διατήρησιν ἑνός κλιβάνου εἰς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν πρός ἐκτέλεσιν διαφόρων φυσικῶν ἤ χημικῶν ἐργασιῶν, διά θέρμανσιν διαμερισμάτων κ.λ.π.

Ἐν τούτοις, διά νά θέσωμεν εἰς κίνησιν τήν ἕλικα ἑνός πλοίου ἤ ἀεροπλάνου, εἶναι ἀνάγκη ἡ θερμότης νά μετατραπῇ εἰς μηχανικήν ἐνέργειαν, ἡ μετατροπή δέ αὕτη ἀποτελεῖ ἕν ἀπό τά κυριώτερα ἔργα τοῦ μηχανολόγου καί πρέπει μάλιστα ἡ μετατροπή τῆς θερμότητος εἰς μηχανικόν ἔργον νά γίνῃ ὑπό τήν καλυτέραν δυνατήν ἀπόδοσιν.

Γενικῶς, ἡ ἐσωτερική ἐνέργεια δέν δύναται νά χρησιμοποιηθῇ ἀμέσως πρός παραγωγήν μηχανικοῦ ἔργου, ἀλλά πρέπει προηγουμένως νά μετατραπῇ αὕτη εἰς θερμότητα.

Αἱ μεταβολαί αἱ ὁποῖαι παράγονται εἰς τήν προκειμένην περίπτωσιν παρίστανται σχηματικῶς ὡς ἑξῆς:

Ἐσωτερική Ἐνέργεια → Θερμότης → Μηχανική Ἐνέργεια

Ἡ μετατροπή ὅμως

Ἐσωτερική Ἐνέργεια → Θερμότης

δέν παρουσιάζει δυσκολίας καί αἱ μᾶλλον συνήθεις περιπτώσεις τοιαύτης μετατροπῆς εἶναι ἡ καῦσις ἄνθρακος Πετρελαίου, Βενζίνης, Φωταερίου κ.λ.π.

Ἡ μετατροπή ὅμως

θερμότης → Μηχανική Ἐνέργεια

παρουσιάζει σοβαρωτάτας δυσχερείας καί διά τοῦτο ὁ ἄνθρωπος μόλις πρό ἑνός αἰῶνος κατώρθωσε νά λύσῃ πρακτικῶς τό πρόβλημα τοῦτο ὑπό σχετικῶς ἱκανοποιητικήν ἀπόδοσιν, διότι προηγουμένως ἔπρεπε νά ἐπινοήσῃ τάς καταλλήλους μηχανάς διά νά ἐκτελέσῃ τήν μετατροπήν ταύτην ὡς π.χ. τάς ἀτμομηχανάς, τάς μηχανας ἐκρήξεως, τάς μηχανάς DIESEL κ.λ.π.

25.- <u>Δεύτερον θερμοδυναμικόν ἀξίωμα.</u>- Ἐκ πρώτης ὄψεως τό πρόβλημα τῆς μετατροπῆς τῆς θερμότητος εἰς μηχανικόν ἔργον, δέν φαίνεται ὅτι ἔπρεπε νά παρουσιάζῃ δυσχερίας, διότι γνωρίζομεν ἤδη ὅτι 1 Kcal εἶναι ἰσοδύναμος πρός 427 Kgr*m καί ἐάν λάβωμεν ὑπ' ὄψιν ὅτι 1 Kgr ἄνθρακος καιομένου παρέχει περίπου 7000 Kcal , ἔπρεπε νά ἀναμένωμεν ὅτι μέ 1 Kgr ἄνθρακος θά ἔχωμεν εἰς τήν διάθεσίν μας μηχανικήν ἐνέργειαν 2989000 Kgr*m.

Ἐν τούτοις ἐκ πείρας γνωρίζομεν ὅτι αἱ θερμικαί μηχαναί μᾶς ἀποδίδουν μόνον 5% - 30% τῆς ἀνωτέρω μηχανικῆς ἐνεργείας καί γεννᾶται εὐλόγως τό ἐρώτημα, τί ἀπογίνονται τά 70% - 95% τῆς διαθεσίμου ἐνεργείας.

Ἐφ' ὅσον αἱ τριβαί συντελοῦν εἰς τήν ἀπώλειαν μικρῶν μόνον ποσοστῶν τῆς ἀνωτέρω διαθεσίμου ἐνεργείας, πρέπει νά δεχθῶμεν ὅτι τό ἀπολεῖπον ποσόν ἐνεργείας, ἀναφαίνεται εἰς τήν ἐξαγωγήν τῆς μηχανῆς ὡς θερμότης, πράγματι δέ τοῦτο ἐπεβεβαιώθη ὑπό τῆς πείρας. Παρ' ὅλας τάς μέχρι σήμερον καταβληθείας προσπαθείας ὁ ἄνθρωπος δέν κατώρθωσε νά κατασκευάσῃ θερμικήν μηχανήν, ἡ ὁποία νά μή ἀποδίδῃ εἰς τήν ἐξαγωγήν της ἕν σχετικῶς μικρόν ποσοστόν θερμότητος ἐκ τοῦ ἀρχικῶς χορηγηθέντος εἰς αὐτήν καί μάλιστα σήμερον δεχόμεθα ὅτι τοιαύτην μηχανήν οὐδέποτε θά δυναθῇ ὁ ἄνθρωπος νά τήν κατασκευάσῃ.

Ἡ ἀδυναμία τοῦ ἀνθρώπου νά κατασκευάσῃ θερμικήν μηχανήν ἡ ὁποία θά μετέτρεπε ἅπαν τό προσφερόμενον εἰς αὐτήν ποσόν θερμότητος, χωρίς ἄλλας μονίμους μεταβολάς, καθ' ὁλοκληρίαν εἰς μηχανικόν ἔργον ἀποτελεῖ σήμερον φυσικόν νόμον ὁ ὁποῖος εἶναι γνωστός ὡς <u>δεύτερον θερμοδυναμικόν ἀξίωμα</u>.

Ὡς ἤδη γνωρίζομεν τό πρῶτον θερμοδυναμικόν ἀξίωμα ἀποτελεῖ ἄλλην διατύπωσιν ἤ ἀκόμη καί ἐπιβεβαίωσιν τοῦ γενικωτέρου ἀξιώματος τῆς <u>διατηρήσεως τῆς ἐνεργείας</u> καί ἁπλῶς τοῦτο ἐπιβάλλει τόν περιορισμόν, ὅτι δέν δυνάμεθα νά ἔχωμεν ἀπό 1 Kcal περισσοτέραν μηχανικήν ἐνέργειαν ἀπό 427 Kgr m.

Ἐν τούτοις τό πρῶτον θερμοδυναμικόν ἀξίωμα δέν ἐπιβάλλει οὐδένα περιορισμόν ἀναφορικῶς πρός τό ποσοστόν τῆς θερμότητος, τό ὁποῖον μία θερμική μηχανή δύναται νά μετατρέψῃ εἰς μηχανικόν ἔργον.

Τό δεύτερον ὅμως θερμοδυναμικόν ἀξίωμα προχωρεῖ ἀκόμη περισσότερον ἀπό τό πρῶτον θερμοδυναμικόν ἀξίωμα, διότι ὑποδηλοῖ ὅτι εἶναι ἀδύνατος ἡ κατά τοῦτο ἤτοι ἡ ἐξ ὁλοκλήρου μετατροπή θερμότητος εἰς μηχανικόν ἔργον ἀπό οἱανδήποτε θερμικήν μηχανήν.

Ἐν τούτοις ὅμως διά τό ποσοστόν τῆς θερμότητος τό ὁποῖον δύναται θερμική μηχανή νά μετατρέψῃ εἰς μηχανικόν ἔργον, ἰσχύει ἡ ἰσοδυναμία μεταξύ θερμότητος καί μηχανικοῦ ἔργου, τήν ὁποίαν ἐπιβάλλει τό πρῶτον θερμοδυναμικόν ἀξίωμα.

Πρῶτος ὁ Γάλλος μηχανικός SADI CARNOT ἐπελήφθη κατά τό 1824 τῆς μελέτης τοῦ προβλήματος τῆς ἀποδόσεως θερμικῆς μηχανικῆς ἐπί ἀσφαλῶν ἐπιστημονικῶν δεδομένων.

Μέχρι τῆς ἐποχῆς τοῦ CARNOT ἐγένοντο βελτιώσεις τῶν τότε ὑφισταμένων μηχανῶν, ἀλλά τοῦτο ἐπεδιώκετο εἴτε διά καλυτέρας μελέτης καί σχεδιάσεως τῆς μηχανῆς καί ἐάν ἐγένοντο μερικαί τελειοποιήσεις, αὗται ὠφείλοντο εἴτε εἰς τήν τύχην, εἴτε εἰς τήν ἔμπνευσιν καί δέν ἐστηρίζοντο ἐπί τῶν βασικῶν ἀρχῶν τῆς λειτουργίας τῶν θερμικῶν μηχανῶν.

Ἡ συμβολή τοῦ CARNOT ὑπῆρξε κυρίως καθαρῶς θεωρητική, ἐπέδρασε ὅμως πολύ περισσότερον εἰς τήν ἀνάπτυξιν τῶν θερμικῶν μηχανῶν, καί τῶν διαφόρων βιομηχανιῶν κατά τήν διάρκειαν τοῦ 19ου αἰῶνος, ἤ τό ἔργον οἱουδήποτε ἐκ τῶν ἐμπειρικῶν μηχανικῶν οἱ ὁποῖοι προηγήθησαν τοῦ CARNOT εἰς τό αὐτό πεδίον ἐρεύνης.

Ὁ CARNOT δέν ἐπέστησε τήν προσοχήν του εἰς τάς λεπτομερείας τῆς λειτουργίας μιᾶς θερμικῆς μηχανῆς. ἀλλά προσήλωσε τήν προσοχήν του είς τά πραγματικά χαρακτηριστικά αὐτῆς.

Οὕτω ὁ CARNOT ἀντελήφθη, ὅτι ἐν ἀρχῇ προσδίδομεν εἰς τήν μηχανήν ενεργειαν ὑπό μορφήν θερμότητος ὑπό σχετικῶς ὑψηλήν θερμοκρασίαν. Ἀκολούθως ἡ μηχανή παράγει ἔργον, καί τέλος ἡ μηχανή ἀποβάλλει θερμότητα ὑπό χαμηλωτέραν θερμοκρασίαν.

Ἐξ ἄλλου εἰς τήν εποχήν τοῦ CARNOT ἐπεκράτη, ὅσον ἀφορᾷ τήν θερμότητα, ὅτι αὐτη ἀποτελεῖ ἀβαρές καί ἄφθαρτον ρευστόν, οὕτω δέ ὁ CARNOT ἐξομοίωσε τήν ροήν θερμότητος διά μέσου τῆς μηχανῆς ἀπό σώματος ὑψηλοτέρας θερμοκρασίας εἰς σῶμα ταπεινοτέρας θερμοκρασίας. πρός τήν ἀνάλογον ροήν ὕδατος διά μέσου ὑδραυλικοῦ τροχοῦ ἤ στροβίλου ἀπό ὑψηλοτέρας στάθμης εἰς χαμηλοτέραν.

Εἰς ἕκαστον χρονικόν διάστημα ἴση ποσότης ὕδατος εἰσέρχεται καί ἐξέρχεται ἐκ τοῦ ὑδροστροβίλου ἀλλά κατά τήν λειτουργίαν τοῦ αὐτοῦ ,ἀφαιρεῖται ἀπό τοῦ ὕδατος ποσόν τι μηχανικῆς ἐνεργείας.

Ὁ CARNOT ἐπρέσβευεν ὅτι ἀνάλογόν τι συμβαίνει εἰς τάς θερμικάς μηχανάς, δηλαδή ὅτι ἐκ τῆς θερμότητος ἡ ὁποία ρέει διά τῆς μηχανῆς, ἀφαιρεῖται ποσόν τι μηχανικῆς ἐνεργείας, ἀλλά τό ποσόν τῆς θερμότητος τό ὁποῖον ἀποβάλλει ἡ μηχανή εἶναι ἴσον πρός τό ποσόν τῆς θερμότητος, τό ὁποῖον αὐτη προσλαμβάνει. ἡ δέ παραγωγή ἔργου ἐδέχετο, ὅτι ὀφείλεται εἰς τήν πτῶσιν τῆς θερμοκρασίας.

Σήμερον όμως γνωρίζομεν ότι ή άντίληψις αύτη δέν είναι όρθή καί ότι τό ποσόν τής θερμότητος τό άποβαλλόμενον ύπό τής μηχανής είναι μικρότερον τοΰ ποσοΰ τής θερμότητος, τό όποΐον αύτη προσλαμβάνει κατά τό ποσόν τής θερμότητος, τό όποΐον μετατρέπεται είς μηχανικόν έργον.

Παρά τήν έσφαλμένην άντίληψιν πού είχεν ό CARNOT, όσον άφορά τήν φύσιν τής θερμότητος, κατώρθωσε έν τούτοις νά άνεύρη τήν άληθή έκφρασιν τής άποδόσεως, οίασδήποτε θερμικής μηχανής έργαζομένης μεταξύ τών αύτών θερμοκρασιών.

Έκ πείρας γνωρίζομεν ότι ή μετατροπή τοΰ μηχανικοΰ έργου είς θερμότητα είναι φαινόμενον λίαν άπλοΰν καί συναντώμεν τό φαινόμενον τοΰτο είς τόν καθ'ήμέραν βίον, ήτο δέ γνωστόν άπό άρχαιοτάτων χρόνων καί έχρησιμοποιεΐτο πρός παραγωγήν πυρός.

Τό άντίστροφον όμως φαινόμενον τής μετατροπής τής θερμότητος είς μηχανικόν έργον είναι ώς είδομεν ήδη όχι τόσον άπλοΰν.

Ένώ δέ ώρισμένον ποσόν μηχανικοΰ έργου δυνάμεθα νά μετατρέψωμεν καθ'όλοκληρίαν είς θερμότητα,τό άντίστροφον δέν άληθεύει, άλλά μόνον μέρος τής άρχικώς διατιθεμένης θερμότητος δυνάμεθα νά μετατρέψωμεν είς μηχανικόν έργον, ένώ τό ύπόλοιπον παραμένει ώς θερμότης.

Ή φύσις παρέχει είς ήμάς άνεξαντλήτους πηγάς ή δεξαμενάς θερμότητος, δηλαδή σώματα άπό τά όποΐα δυνάμεθα νά ἀφαιροῦμεν μεγάλα ποσά θερμότητος χωρίς ἡ θερμοκρασία αὐτῶν νά μεταβάλλεται οὐσιωδῶς. Τοιαῦται θερμικαί δεξαμεναί εἶναι π.χ. ἡ θάλασσα, ἡ ἀτμόσφαιρα.

Τό πρῶτον θερμοδυναμικόν ἀξίωμα δέν ἀποκλείει τήν κατασκευήν μιᾶς μηχανῆς ἡ ὁποία ν'ἀφαιρῇ θερμότητα ἀπό τήν θάλασσαν καί νά μετατρέπῃ αὐτήν εἰς μηχανικόν ἔργον, διότι προδήλως μέ τήν μηχανήν αὐτήν δέν δημιουργοῦμεν ἐνέργειαν ἐκ τοῦ μηδενός.

Ἐν τούτοις μακροχρόνιος προσπάθεια τοῦ ἀνθρώπου πρός κατασκευήν τοιαύτης μηχανῆς παρέμεινεν μέχρι σήμερον ἄκαρπος. Οὕτως ἤχθημεν εἰς τό συμπέρασμα ὅτι: <u>εἶναι ἐκτός τῶν δυνάμεων ἡμῶν νά κατασκευάσωμεν μηχανήν ἡ ὁποία νά ἀφαιρῇ θερμότητα π.χ. ἀπό τήν θάλασσαν κατά μεγάλας ποσότητας καί νά μετατρέπῃ αὐτήν εἰς μηχανικόν ἔργον.</u>

Τό ἐμπειρικόν τοῦτο δεδομένον ἀποτελεῖ κυρίως τό δεύτερον <u>θερμοδυναμικόν ἀξίωμα</u> τό ὁποῖον δύναται νά διατυπωθῇ ὡς ἑξῆς :

<u>Εἶναι ἀδύνατον νά κατασκευάσωμεν θερμικήν δεξαμενήν ἡ ὁποία νά ἀφαιρῇ ὅσον θέλομεν μεγάλα ποσά θερμότητος ἐκ μιᾶς θερμικῆς δεξαμενῆς καί νά παράγῃ συγχρόνως μηχανικόν ἔργον.</u>

Ἐάν δέ ἦτο δυνατόν ἡ κατασκευή μιᾶς τοιαύτης μηχανῆς, θά ἦτο εἰς ἡμᾶς δυνατόν νά ἐκμεταλλευόμεθα ὠφελίμως τήν κολοσσιαίαν παρακαταθήκην θερμότητος

τὴν ὑφισταμένην εἰς τὴν θάλασσαν ἢ τὴν ἀτμόσφαιραν,
καί ἡ μηχανή αὕτη θά ἦτο ἰσοδύναμος πρός εἶδος ἀεικι-
του, τό ὁποῖον βεβαίως δέν θά ἐδημιούργει ἐνέργει-
αν ἐκ τοῦ μηδενός, ἀλλά θά μᾶς ἐπέτρεπε νά διαθέτωμεν
μηχανικήν ἐνέργειαν ὑπό πολύ χαμηλήν τιμήν. Ἕνεκα
τοῦ λόγου τούτου τό ἀεικίνητον τοῦτο ἐκλήθη <u>ἀεικίνη-</u>
<u>τον δευτέρου εἴδους</u> πρός διάκρισιν ἀπό τοῦ ἀεικινή-
του πρώτου εἴδους, ἤτοι μηχανῆς δημιουργούσης ἐνέρ-
γειαν ἐκ τοῦ μηδενός.

Οὕτω βλέπομεν ὅτι τό πρῶτον θερμοδυναμικόν ἀ-
ξίωμα ἀποκλείει τήν πραγματοποίησιν τοῦ ἀεικινήτου
πρώτου εἴδους, ἐνῷ τό δεύτερον θερμοδυναμικόν ἀξίω-
μα ἀποκλείει τήν πραγματοποίησιν τοῦ ἀεικινήτου
δευτέρου εἴδους.

<u>26. Κύκλος τοῦ CARNOT.</u> Κατά τόν ὑπολογισμόν
τοῦ ἔργου εἰς τήν περίπτωσιν ἰσοθέρμου μεταβολῆς π.
χ. διαστολῆς ἀερίου, ἀποκεκλεισμένου ἐντός κυλίνδρου,
κλειομένου ἀεροστεγῶς δι' ἐμβολέως, εἴδομεν ὅτι τό
διαστελλόμενον ἀέριον παράγει ἔργον

$$A = -R\nu T \ell n \frac{V_2}{V_1}$$

ὅπου V_1 παριστᾷ τόν ἀρχικόν ὄγκον τοῦ ἀερίου καί V_2
τόν τελικόν ὄγκον αὐτοῦ.

Τό ἔργον τοῦτο δέν ἐπιτελεῖται κυρίως ὑπό τοῦ
ἀερίου ἀλλά δαπάναις ποσοῦ θερμότητος Q, τό ὁποῖον πα-
ρέχει ἡ θερμική δεξαμενή θερμοκρασίας T_1 ἵνα ἡ θερ-

μοκρασία τοῦ ἀερίου διατηρεῖται σταθερά, τοιουτοτρόπως ὥστε τό ἀέριον χρησιμεύει ἁπλῶς ὡς ἐνδιάμεσος παράγων διά τήν μετατροπήν τοῦ ποσοῦ θερμότητος Q εἰς μηχανικόν ἔργον.

Ἐν τούτοις ἡ πρακτική πραγματοποίησις τῆς διατάξεως ταυτης, δηλαδή νά μετατρέπωμεν ὅσον θέλομεν μενάλα ποσά θερμότητος ἤ συνεχῶς ἐκ μιᾶς θερμικῆς δεξαμενῆς εἰς μηχανικό ἔργο, προσκρούει εἰς ἀνυπερβλήτους τεχνικάς δυσχερείας, διότι ἀπαιτεῖ κυλίνδρους τεραστίων διαστάσεων.

Θά ἦτο δυνατή ἡ μετατροπή ὅσον θέλομεν μεγάλων ποσῶν θερμότητος εἰς μηχανικόν ἔργον διά τῆς ἀνωτέρω διατάξεως, ἐάν ἀφοῦ ἀφήσωμεν τό ἀέριον νά διασταλῇ ἰσοθέρμως ἀπό τοῦ ὄγκου V_1 εἰς τόν ὄγκον V_2, ἐπαναφέρωμεν τοῦτο δι' ἰσοθέρμου συμπιέσεως ἀπό τοῦ ὄγκου V_2 εἰς τόν ὄγκον V_1. Ἐάν ὅμως ἡ ἰσόθερμος συμπίεσις γίνῃ ὑπό τήν αὐτήν θερμοκρασίαν T, τό ἔργον συμπιέσεως εἶναι ἀκριβῶς ἴσον πρός τό ἔργον τῆς διαστολῆς καί ἐπομένως δέν θά ἔχωμεν κέρδος εἰς ἔργον.

Θά ἦτο δυνατόν νά ἔχωμεν κέρδος εἰς ἔργον, ἐάν ἦτο δυνατόν νά ἐκτελέσωμεν τήν ἰσόθερμον συμπίεσιν ὑπό θερμοκρασίαν T' μικροτέραν τῆς T καί ἡ ὁποία εἶναι ἡ θερμοκρασία τοῦ ἀερίου κατά τήν διαστολήν.

Ἐπομένως θά ἔπρεπε κατά τήν συμπίεσιν τοῦ ἀερίου νά χρησιμοποιοῦμεν διάταξιν ψύχουσαν τό ἀέριον εἰς τήν θερμοκρασίαν T', ἡ ὁποία ὅμως θά ἔπρεπε νά μήν ἀπορροφᾷ σημαντικόν ποσόν ἐνεργείας, εἰς τρόπον ώστε, όταν διά τῆς ἰσοθέρμου συμπιέσεως, τό ἀέριον επανήρχετο εἰς τήν αρχικήν του κατάστασιν, νά προ-.

κέρδος εἰς ἔργον.

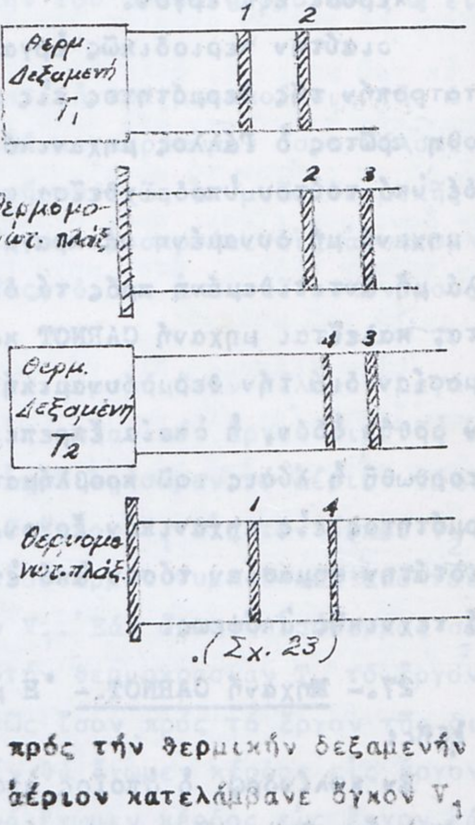
οιαύτην περιοδικῶς ἐργαζομένην μηχανήν πρός μετατροπήν τῆς θερμότητος εἰς μηχανικόν ἔργον, ἐφαντάσθη πρῶτος ὁ Γάλλος μηχανικός SADI CARNOT (1824), ἡ δέ ὑπό τούτου ὑποδειχθεῖσα φανταστική μηχανή, δηλαδή μηχανή μή δυναμένη νά πραγματοποιηθῇ πρακτικῶς, ἀλλά μή ἀντιτιθεμένη πρός τά δύο θερμοδυναμικά ἀξιώματα, καλεῖται μηχανή CARNOT καί ἔχει σπουδαιοτάτην σημασίαν διά τήν θερμοδυναμικήν, διότι ὑπέδειξεν τήν ὀρθήν ὁδόν, ἡ ὁποία ἔπρεπε νά ἀκολουθηθῇ διά νά κατορθωθῇ ἡ λύσις τοῦ προβλήματος τῆς μετατροπῆς τῆς θερμότητος εἰς μηχανικόν ἔργον, ἡ ὁποία ἔχει σπουδαιοτάτην σημασίαν τόσον ἀπό ἐπιστημονικῆς ὅσον καί ἀπό τεχνικῆς ἀπόψεως.

27.- <u>Μηχανή CARNOT</u>.- Ἡ μηχανή τοῦ CARNOT ἔχει ὡς ἑξῆς:

Εν κυλίνδρῳ, ὁ ὁποῖος ἀποτελεῖται ἐκ τοιχώματος τελείως θερμικῶς μεμονωμένου, ἐξαιρέσει τοῦ πυθμένος ὁ ὁποῖος ἀποτελεῖται ἐξ οὐσίας τελείως θερμοπερατῆς, αποκλείομεν ἀεροστεγῶς δι᾽ ἐμβολέως τελείως θερμικῶς μεμονωμένου, ποσότητα ἀερίου.

Ὁ πυθμήν τοῦ κυλίνδρου παρουσιάζει τήν ευχέρειαν ὥστε διά τῆς προσθήκης πλακός ἐξ οὐσίας τελείας θερμικῆς μονώσεως, νά ἀπομονοῦται ἐπίσης θερμικῶς, ἐνῷ ὅταν ἡ πλάξ ἀπομακρύνεται, ὁ κύλινδρος νά καθίται ὁ κύλινδρος τελείως θερμοπερατός.

'Ο CARNOT ἐφαντάσθη πρός τούτοις δύο θερμικάς δεξαμενάς ἐκ τῶν ὁποίων ἡ μία εὑρίσκετο ὑπό θερμοκρασίαν T_1 καί ἡ ἑτέρα ὑπό θερμοκρασίαν T_2 κατωτέραν τῆς T_1 καί ἀπό τῶν ὁποίων ἦτο δυνατόν νά ἀφαιροῦνται μεγάλα ποσά θερμότητος χωρίς ἡ θερμοκρασία αὐτῶν νά ἐπηρεάζεται.



.(Σχ. 23)

'Εν ἀρχῇ ὁ κύλινδρος διά τοῦ πυθμένος του ἐτίθετο εἰς ἐπαφήν πρός τήν θερμικήν δεξαμενήν θερμοκρασίας T_1 ὅτε τό ἀέριον κατελάμβανε ὄγκον V_1 ὑπό πίεσιν P_1 καί θερμοκρασίαν T_1 καί λόγῳ ἀπειροελαχίστης διαφορᾶς μεταξύ τῆς ἔσωθεν καί ἔξωθεν πιέσεως, ἐδέχετο ὁ CARNOT ὅτι τό ἀέριον διεστέλλετο ἰσοθέρμως ὑπό θερμοκρασίαν T_1, ὅτε ὁ ἐμβολεύς μετετίθετο ἀπό τῆς θέσεως (1) εἰς τήν θέσιν (2), ἐνῷ ὁ ὄγκος μετεβάλλετο εἰς V_2 καί ἡ πίεσις αὐτοῦ εἰς P_2 ἐνῷ ἡ θερμοκρασία διετηρεῖτο εἰς τήν τιμήν T_1. Τό ἐπιτελούμενον ἔργον κατά τήν ἰσόθερμον διαστολήν γίνεται διά δαπάνης ποσοῦ θερμότητος Q_1, τό ὁποῖον παρέχει ἡ θερμική δεξαμενή T_1.

Κατόπιν ἀπεμάκρυνε τόν κύλινδρον ἀπό τῆς θερμικῆς δεξαμενῆς T_1 καί ἐφοδίαζε τόν πυθμένα τοῦ κυλίνδρου διά τῆς θερμομονωτικῆς πλακός, ὅτε ὁ κύλινδρος καθίστατο τελείως θερμικῶς μεμονωμένος ἀπό τό περιβάλλον, καί ἐδέχετο ὁ CARNOT ὅτι λόγῳ πάλιν ἀπειροελαχίστης ὑπεροχῆς τῆς ἔσωθεν πιέσεως ἀπό τῆς ἔξωθεν τό ἀέριον διεστέλλετο, τοῦ ἐμβολέως μετατιθεμένου ἀπό τῆς θέσεως (2) εἰς τήν θέσιν (3)(σχ.23). Ἐπειδή ἡ μεταβολή τοῦ ὄγκου τοῦ ἀερίου ἀπό τῆς τιμῆς V_2 εἰς τήν V_3 καί τῆς πιέσεως ἀπό P_2 εἰς P_3 γίνεται λόγῳ τῆς τελείας θερμικῆς μονώσεως τοῦ κυλίνδρου ἄνευ ἀνταλλαγῆς θερμότητος μετά τοῦ περιβάλλοντος, ἡ μεταβολή αὕτη εἶναι ἀδιαβατική καί τό ἐπιτελούμενον ἐξωτερικόν ἔργον γίνεται διά δαπάνης μέρους τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας τοῦ ἀερίου, οὕτω δέ ἡ θερμοκρασία τοῦ ἀερίου κατέρχεται ἀπό τῆς τιμῆς T_1 εἰς τήν τιμήν T_2. Οὕτω ὅταν ὁ ἐμβολεύς εὑρίσκετο εἰς τήν θέσιν (3) τό ἀέριον εὑρίσκεται ὑπό τήν κατάστασιν V_3, P_3, T_2.

Ἀκολούθως ὁ CARNOT, ἀφαιρεῖ τήν θερμομονωτικήν πλάκα ἀπό τοῦ πυθμένος τοῦ κυλίνδρου καί θέτει αὐτόν εἰς ἐπαφήν πρός τήν θερμικήν δεξαμενήν T_2 καί δέχεται ὅτι λόγῳ ἀπειροελαχίστης ὑπεροχῆς τῆς ἔξωθεν πιέσεως ἔναντι τῆς ἔσωθεν, τό ἀέριον συμπιέζεται ἰσοθέρμως ὑπό θερμοκρασίαν T_2. Οὕτω ὁ ἐμβολεύς μετατοπίζεται ἀπό τῆς θέσεως (3) εἰς τήν θέσιν (4), ὅτε τό ἀέριον θά εὑρίσκεται ὑπό τήν κατάστασιν V_4, P_4, T_2. Τό ἔξωθεν καταναλισκόμενον ἔργον μετατρέπεται κατά τήν διάρκειαν τῆς ἰσοθέρμου συμπιέσεως, εἰς ἰσοδύναμον ποσόν θερμότητος Q_2, τό ὁποῖον μέσῳ τοῦ πυθμένος τοῦ κυλίνδρου μεταβιβάζεται πρός τήν θερμικήν δεξαμενήν T_2.

Τέλος ὁ CARNOT ἀπεμάκρυνε τόν κύλινδρον ἀπό τῆς θερμικῆς δεξαμενῆς T_2, ἐφωδιάζε τόν κύλινδρον διά τῆς θερμομονωτικῆς πλακός καί ἐδέχετο ὅτι λόγῳ ἀπειροελαχίστης ὑπεροχῆς τῆς ἔξωθεν πιέσεως ἔναντι τῆς ἔσωθεν, τό ἀέριον συνεπιέζετο ἀδιαβατικῶς μέχρι τῆς ἀρχικῆς καταστάσεως αὐτοῦ V_1, P_1, T_1. Τοῦτο ἐπετυγχάνετο διά τῆς ἐκλογῆς τοῦ ὄγκου V_4 τοῦ ἀερίου κατά τήν ἰσόθερμον συμπίεσιν, κατά τοιοῦτον τρόπον, ὥστε διά τῆς ἀδιαβατικῆς συμπιέσεως αὐτοῦ μέχρι τοῦ ὄγκου V_1 καί τῆς πιέσεως P_1, τό ἐκλυόμενον ποσόν θερμότητος ἦτο τοιοῦτον ὥστε ν'ἀνυψώνῃ τήν θερμοκρασίαν τοῦ ἀερίου ἀπό T_2 εἰς T_1.

Οὕτω βλέπομεν ὅτι τό ἐντός τοῦ κυλίνδρου ἀποκλεισθέν ἀρχικῶς ἀέριον, διέγραψεν κυκλικήν μεταβολήν ἤ κύκλον, διότι τελικῶς ἐπανῆλθεν εἰς τήν ἀρχικήν του κατάστασιν, ἀποτελεῖται δέ ὁ κύκλος οὗτος, ἐκ τῶν ἀκολούθων τεσσάρων στοιχειωδῶν μεταβολῶν : ἰσόθερμος διαστολή, ἀδιαβατική διαστολή, ἰσόθερμος συμπίεσις, ἀδιαβατική συμπίεσις.

Κατά τήν ἰσόθερμον διαστολήν, τό ἀέριον προσλαμβάνει ἐκ τῆς θερμικῆς δεξαμενῆς T_1, τό ποσόν θερμότητος Q_1 κατά τήν ἰσόθερμον συμπίεσιν τό ἀέριον ἀποδίδει ποσόν θερμότητος Q_2 εἰς τήν θερμικήν δεξαμενήν T_2, οὕτω δέ ἀπομένει ἔλλειμα θερμότητος Q_1-Q_2 τό ὁποῖον μετατρέπεται εἰς μηχανικόν ἔργον κατά τήν ἐκτέλεσιν τοῦ κύκλου. Ἐπειδή δέ τό διατεθέν ἀρχικῶς ποσόν θερμικῆς ἐνεργείας εἶναι Q_1 τό δέ μετατραπέν ὡς ὠφέλιμον ἔργον εἶναι Q_1-Q_2 ἔπεται ὅτι ἡ ἀπόδοσις τοῦ κύκλου εἶναι :

$$\boxed{n = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}}$$

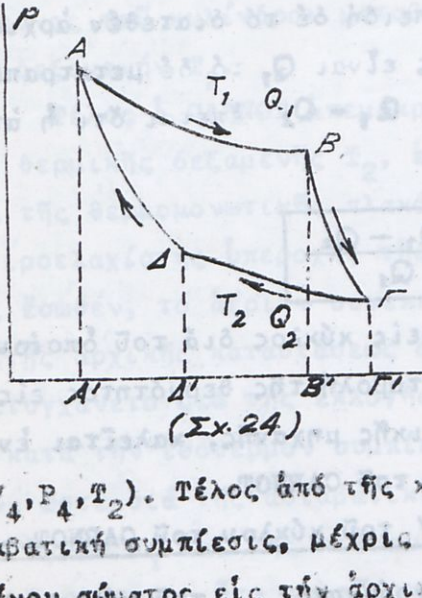
Ὁ ἀνωτέρω περιγραφείς κύκλος διά τοῦ ὁποίου τό πρῶτον κατωρθώθη ἡ μεταβολή τῆς θερμότητος εἰς μηχανικόν ἔργον διά θερμικῆς μηχανῆς, καλεῖται ἐν τῇ θερμοδυναμικῇ, κύκλος τοῦ CARNOT.

28.- <u>Διάγραμμα - pV τοῦ κύκλου τοῦ CARNOT.-</u>

Πρός σχηματισμόν τοῦ διαγράμματος τοῦ κύκλου, θεωροῦμεν σύστημα ὀρθογωνίων ἀξόνων, σχ. 24, ἐν τῷ ὁποίῳ ὁ ἄξων τετμημένων χρησιμεύει ὡς ἄξων τῶν ὄγκων καί ὁ ἄξων τῶν τεταγμένων ὡς ἄξων πιέσεων.

Ἡ ἀρχική κατάστασις τοῦ μεταβαλλομένου σώματος τό ὁποῖον διαγράφει κύκλον CARNOT, εἰκονίζεται ὑπό τοῦ παραστατικοῦ σημείου Α (V_1, P_1, T_1).

Κατά τήν ἰσόθερμον διαστολήν, τό παραστατικόν σημεῖον μετατοπίζεται κατά μῆκος τμήματος ἰσοθέρμου θερμοκρασίας T_1 μέχρι τοῦ σημείου Β (V_2, P_2, T_1). Ἀπό τοῦ σημείου Β ἐπακολουθεῖ ἀδιαβατική διαστολή, ὅτε σημεῖον Β μετατοπίζεται κατά μῆκος τμήματος ἀδιαβατικῆς μέχρι τοῦ σημείου Γ (V_3, P_3, T_2), ὅτε ἡ θερμοκρασία τοῦ μεταβαλλομένου σώματος κατέρχεται ἀπό T_1 εἰς T_2. Ἀπό τήν κατάστασιν Γ ἐπακολουθεῖ ἰσόθερμος συμπίεσις καί τό παραστατικόν σημεῖον μετατοπίζεται ἐπί τῆς ἰσοθέρμου θερμοκρασίας T_2 μέχρι τοῦ σημείου



(Σχ. 24)

Δ (V_4, P_4, T_2). Τέλος ἀπό τῆς καταστάσεως Δ ἐπακολουθεῖ ἀδιαβατική συμπίεσις, μέχρις ἐπαναφορᾶς τοῦ μεταβαλλομένου σώματος εἰς τήν ἀρχικήν κατάστασιν $A(V_1, P_1, T_1)$. τό δέ σημεῖον Δ κατά τήν φάσιν ταύτην τῆς μεταβολῆς μετατοπίζεται κατά μῆκος ἀδιαβατικῆς καί διαγράφει τό τμῆμα αὐτῆς ΔΑ, ἐνῷ ἡ θερμοκρασία τοῦ μεταβαλλομένου σώματος ἀνέρχεται ἀπό T_2 εἰς T_1.

Κατά τήν ἰσόθερμον διαστολήν, τό ἀέριον ἀποδίδει ἔργον τό ὁποῖον παρέχεται ὑπό τοῦ ἐμβαδοῦ (ΑΒΒ'Α') ἐνῷ κατά τήν ἀδιαβατικήν διαστολήν ἀποδίδει ἔργον παρεχόμενον ὑπό τοῦ ἐμβαδοῦ (ΒΓΓ'Β') καί τό συνολικῶς υπ' αυτού αποδιδόμενον έργον παρέχεται υπό του εμβαδού (ABB'A')+(ΒΓΓ'Β').

Κατά τήν ισόθερμον συμπίεσιν, τό άέριον προσλαμβάνει έργον παερχόμενον υπό του εμβαδού (ΓΔΔ'Γ') ενώ κατά τήνάδιαβατικήν συμπίεσιν,προσλαμβάνει έργον παρεχόμενον υπό του εμβαδού (ΔΑΑ'Δ') καί τό συνολικώς προσλαμβανόμενον έργον παρέχεται υπό του εμβαδού (ΓΔΔ'Γ')+(ΔΑΑ'Δ').

Τό συνολικώς υπό του μεταβαλλομένου σώματος άποδιδόμενον έργον ισούται πρός (ABB'A')+(ΒΓΓ'Β') - (ΓΔΔ'Γ')+(ΔΑΑ'Δ') =(ΑΒΓΔ), ήτοι παρέχεται υπό του εμβαδού του χωρίου, του περικλειομένου υπό του κύκλου του CARNOT, τό όποιον ισούται πρός τήν διαφοράν Q_1-Q_2 έκπεφρασμένην είς μηχανικάς μονάδας.

29.- <u>Αναλυτικός προσδιορισμός της αποδόσεως του κύκλου του CARNOT.</u> Τό έργον A τό όποιον αποδίδεται κατά τήν εκτέλεσιν του κύκλου του CARNOT, υπολογίζεται υπό του τύπου :

$$A = A_1 + A_2 + A_3 + A_4$$

ήτοι ισούται πρός τό ελγεβρικόν άθροισμα των έργων κατά τάς διαφόρους φάσεις του κύκλου του CARNOT.

Γνωρίζομεν ότι ή αναλυτική έκφρασις του έργου,καθορίζεται υπό της σχέσεως :

$$\int_{V_1}^{V_2} p\,dV$$

εφαρμόζομένην δι' εκάστην φάσιν.

διά τήν ἰσόθερμον διαστολήν ἔχομεν :

$$A_1 = -R\nu T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad (1)$$

ὅπου ν ἡ μᾶζα τοῦ μεταβαλλομένου ἀερίου ἐκπεφρασμένη εἰς Mol.

Διά τήν αδιαβαττικήν διαστολήν ἔχομεν:

$$A_2 = \frac{R\nu}{\kappa-1}\left(T_1 - T_2\right) \qquad (2)$$

Διά τήν ἰσοθερμον συμπίεσιν ἔχομεν

$$A_3 = -R\nu T_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \qquad (3)$$

καί τέλος διά τήν αδιαβατικήν συμπίεσιν ἔχομεν :

$$A_4 = \frac{R\nu}{\kappa-1}\left(T_2 - T_1\right) \qquad (4)$$

Ἐκ τῶν σχέσεων (3) καί (4) εὑρίσκομεν ὅτι $A_2 = -A_4$ καί ἐπομένως προκύπτει :

$$A = A_1 + A_3$$

$$\text{ἤ} \quad A = -R\nu T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - R\nu T_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \qquad (5)$$

$$\text{ἤ} \quad A = -R\nu\left(T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + T_2 \ln \frac{V_4}{V_3}\right)$$

Ὡς ἐκ τοῦ σχ. 24 δεικνύεται, τά σημεῖα Δ καί Α εὑρίσκονται εἰς τά ἄκρα τῆς ἀδιαβατικῆς ΑΔ, τό δέ Β καί Γ, εἰς τά ἄκρα τῆς ἀδιαβατικῆς ΒΓ ἐπομένως μεταξύ τῶν ὄγκων καί τῶν ἀντιστοίχων θερμοκρασιῶν θά ἔχωμεν τάς σχέσεις:

$$T_1 V_1^{\kappa-1} = T_2 V_4^{\kappa-1}$$
$$T_1 V_2^{\kappa-1} = T_2 V_3^{\kappa-1}$$

καί ἐξ αὐτῶν εὑρίσκομεν

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \text{ καί } \ln\frac{V_4}{V_3} = -\ln\frac{V_3}{V_4} = -\ln\frac{V_2}{V_1}$$

καί ἡ σχέσις (5) γράφεται: $= -R\nu \ln\frac{V_2}{V_1}(T_1 - T_2)$ (6)

Τό ἔργον A εὑρίσκεται ἀρνητικόν, ἐπομένως ὁ κύκλος τοῦ CARNOT ἀποδίδει ἔργον.

Ἐάν δέ δεχθῶμεν ὅτι τό ἀρχικῶς διατιθέμενον ποσόν ἐνεργείας εἶναι τό ποσόν θερμότητος Q τό ὁποῖον εἰς μηχανικάς μονάδας ἐκφράζεται ὑπό τῆς σχέσεως:

$$A_1 = R\nu T_1 \ln\frac{V_2}{V_1}$$

ἔπεται ὅτι ἡ ἀπόδοσις τοῦ κύκλου τοῦ CARNOT εἶναι:

$$\eta = \frac{A_1}{A} = \frac{R\nu(T_1 - T_2)\ln\frac{V_2}{V_1}}{R\nu T_1 \ln\frac{V_2}{V_1}}$$

$$\boxed{\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}} \qquad (6)$$

Ἐπειδή δέ ἐξ ἄλλου εἴδομεν ὅτι $\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$ (8)

ἔπεται ὅτι

$$\boxed{\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}} \qquad (9)$$

Ἡ σχέσις (8) γράφεται πρός τούτοις

$$\boxed{\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}}$$

ἐκ δέ τῆς σχέσεως (9) προκύπτει κατ' ἀπόλυτον τιμήν, δηλαδή ἄνευ διακρίσεως ἐάν τό ποσόν θερμότητος εἶναι προσλαμβανόμενον ἤ ἀποδιδόμενον.

$$\boxed{\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}}$$

Ἀντιστρεπταί μεταβολαί. Μία μεταβολή καλεῖται ἀντιστρεπτή, ὅταν εἰς οἱανδήποτε φάσιν αὐτῆς ἐπειροστή μεταβολή τῶν ἐξωτερικῶν συνθηκῶν κατά τήν ἀντίθετον ἔννοιαν ἀναγκάζει τήν μεταβολήν νά ἐκτελῆται κατά τήν ἀνάδρομον φοράν.

Πρός κατανόησιν τῆς ἀντιστρεπτῆς μεταβολῆς ἡ ὁποία ἔχει σπουδαιοτάτην σημασίαν διά τήν σπουδήν τῆς θερμοδυναμικῆς θεωροῦμεν τό ἀκόλουθον παράδειγμα.

Φανατασθῶμεν ὅτι ἐντός κυλίνδρου μέ τελείως εὐθερμαγωγά τοιχώματα ἀποκλείομεν δι' ἐμβολέως ὡρισμένην ποσότητα ἀερίων μάζης, τῆς ὁποίας ἡ ἐντός τοῦ κυλίνδρου πίεσις καθορίζεται ὑπό βάρους τιθεμένου ἐπί τοῦ ἐμβολέως.

Ἐάν διά καταλλήλου διατάξεως ἐπιτυγχάνωμεν νά ἐλαττώνωμεν συνεχῶς τό ἐπί τοῦ ἐμβολέως βάρος πάντοτε ὅμως κατ' ἀπειροστήν ποσότητα, τότε λόγῳ τῆς συνεχῶς ὑφισταμένης ἀπειροελαχίστης διαφορᾶς μεταξύ τῆς ἔσωθεν καί ἔξωθεν πιέσεως τό ἀέριον διαστέλλεται ἀπειρως βραδέως, κατά τήν ἰσόθερμον δέ ταύτην ἀποτόνωσιν τό ἀέριον προσλαμβάνει θερμότητα ἐκ τοῦ περιβάλλοντος τό ὁποῖον τηρεῖται εἰς σταθεράν θερμοκρασίαν καί μετατρέπεται εἰς ἔργον.

Ἐάν κατά τινα οἱανδήποτε φάσιν τῆς ἐν λόγῳ μεταβολῆς παύσωμεν νά ἐλαττώνωμεν τό βάρος, ἀλλά τοὐναντίον ἀρχίζωμεν νά αὐξάνωμεν αὐτό κατ' ἀπειροστήν ποσότητα, τότε λόγῳ ἀπειροελαχίστης διαφορᾶς μεταξύ τῆς ἔξωθεν καί ἔσωθεν πιέσεως ἡ φορά τῆς μεταβολῆς ἀντιστρέφεται, διότι ἀντί ἰσοθέρμου ἀποτονώσεως προκύπτει ἰσόθερμος συμπίεσις χωροῦσα ὅμως ἀπείρως βραδέως.

Ὑπό τήν ἔννοιαν ταύτην μία ἰσόθερμος μεταβολή εἶναι ἀντιστρεπτή.

Καθ' ὅμοιον τρόπον μία ἀδιαβατική μεταβολήν εἶναι ἀντιστρεπτή.

Μία μεταβολή δύναται νά εἶναι κλειστή καί ἀντιστρεπτή ἤ ἀνοικτή καί ἀντιστρεπτή, ἐν γένει δέ ἡ ἔννοια τῆς ἀντιστρεπτῆς μεταβολῆς συμπίπτει πρός τήν ἔννοιαν μεταβολῆς χωρούσης ὑπό ἀπείρως μικράν ταχύτητα, ἡ μεταβολή δέ αὕτη δύναται νά θεωρηθῇ ὡς διαδοχή ἀπείρως μεγάλου ἀριθμοῦ καταστάσεων ἰσορροπίας.

Ἡ εἰσαγωγή τῆς ἐννοίας τῆς ἀντιστρεπτῆς μεταβολῆς εἰς τήν θερμοδυναμικήν εἰσάγει τήν ἀντίληψιν ὅτι αἱ μεταβολαί τάς ὁποίας σπουδάζομεν εἶναι συνεχεῖς καί ὄχι ἀσυνεχεῖς ... ὑπό ... πεπερασμέδέ τούτου επιτυγχάνομεν νά σπουδάζωμεν τά θερμοδυναμικά φαινόμενα μέ τήν βοήθειαν Μαθηματικῆς ἀναλύσεως.

Εἰς τήν περίπτωσιν ἐπί παραδείγματι τοῦ ὑπολογισμοῦ τοῦ ἔργου, εἴδομεν ὅτι τοῦτο κατ' ἀπόλυτον τιμήν ὑπολογίζεται ἐκ τοῦ τύπου

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p\,dV$$

διά νά εἶναι ὅμως τό ὁλοκλήρωμα τοῦτο ὑπολογίσιμον ἔπρεπει εἰς ἑκάστην φάσιν τῆς μεταβολῆς ἡ πίεσις νά ἔχῃ ἐντελῶς ὡρισμένην τιμήν, τοῦτο ὅμως ἰσχύει μόνον ὅταν ἡ μετάβασις ἐκ τοῦ ὄγκου V_1 εἰς τόν ὄγκον V_2 γίνεται μέ ἀπείρως μικράν ταχύτητα, μέ ἄλλους λόγους διά συνεχοῦς μεταβολῆς τῆς πιέσεως κατ' ἀπείρως μικράν ποσότητα.

Εἰς τήν περίπτωσιν ταύτην κατά τήν μεταβολήν τοῦ ὄγκου ἀπό V_1 εἰς V_2 προκύπτει τό μέγιστον ἔργον. Ἐάν ὅμως ἡ μεταβολή τῆς πιέσεως δέν γίνεται κατ' ἀπειροστήν ποσότητα, ἀλλά κατά πεπερασμένην, τότε προκύπτει καί ἐνέργεια ροῆς ἡ ὁποία λόγῳ στροβιλώδους κινήσεως τῆς ἀερίου μάζης μετατρέπεται εἰς θερμότητα ἐντός τοῦ κυλίνδρου καί οὕτως εἰς τήν περίπτωσιν ταύτην τό ἐξωτερικόν ἔργον εἶναι μικρότερον ἤ εἰς τήν περίπτωσιν ἀντιστρεπτῆς μεταβολῆς.

Ὁ PLAUCK δίδει τόν ἀκόλουθον ὁρισμόν τῆς ἀντιστρεπτῆς μεταβολῆς.

Μία μεταβολή συστήματος ἀνοικτή ἤ κλειστή καλεῖται ἀντιστρεπτή, ὅταν δύναται νά διεξαχθῇ κατά τήν ἀνάδρομον φοράν χωρίς εἰς ἄλλην θέσιν τοῦ περιβάλλοντος νά παραμένῃ μόνιμος μεταβολή.

32.- Ἰδιότητες τοῦ κύκλου CARNOT.- α) Ὁ κύκλος CARNOT εἶναι ἀντιστρεπτός.

Ὁ κύκλος τοῦ CARNOT, ἐφ' ὅσον οὗτος ἐκτελεῖται κατά τοιοῦτον τρόπον, ὥστε αἱ μεταβολαί ἐκ τῶν ὁποίων οὗτος ἀποτελεῖται, νά ἀποτελοῦν σειράν διαδοχικῶν καταστάσεων ἰσορροπίας, ἀποτελεῖ ἀντιστρεπτήν κυκλικήν μεταβολήν ἤ ἄλλως ἀντιστρεπτόν κύκλον.

Συγκεκριμένως διά νά εἶναι ὁ κύκλος τοῦ CARNOT ἀντιστρεπτός πρέπει νά πληροῦνται αἱ ἀκόλουθοι συνθῆκαι :

1) Νά μή μεταβιβάζωνται εἰς τά τοιχώματα τοῦ κυλίνδρου θερμότης ἡ ὁποία ἀκολούθως νά ἀκτινοβολῆται εἰς τό περιβάλλον.

2) Νά μήν ὑφίστανται πεπερασμέναι διαφοραί θερμοκρασίας μεταξύ τῶν θερμικῶν δεξαμενῶν καί τοῦ περιβάλλοντος σώματος.

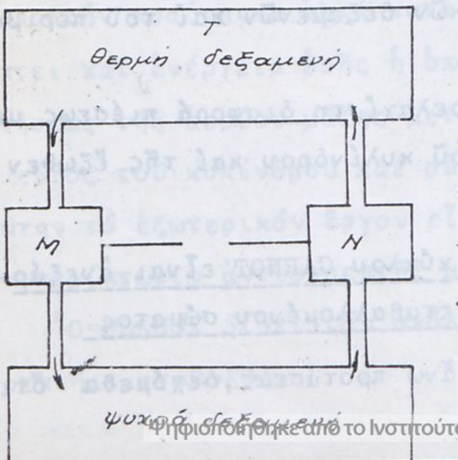
3) Νά ὑφίσταται ἀπειροελαχίστη διαφορά πιέσεως μεταξύ τῆς πιέσεως ἐντός τοῦ κυλίνδρου καί τῆς ἔξωθεν ἐνισταμένης.

β) Ἡ ἀπόδοσις τοῦ κύκλου CARNOT εἶναι ἀνεξάρτητος ἀπό τήν φύσιν τοῦ μεταβαλλομένου σώματος.

Πρός ἀπόδειξιν τῆς ἄνω προτάσεως, δεχόμεθα ὅτι ὑφίστανται δύο οὐσίαι, αἱ ὁποῖαι, ὅταν χρησιμοποιοῦνται ὡς μεταβαλλόμενα σώματα εἰς μηχανάς CARNOT, δεικνύουν διαφόρους ἀποδόσεις. θά ἀποδείξωμεν ὅτι τοῦτο εἶναι ἀδύνατον, διότι ἄγει εἰς συμπεράσματα μή συμφωνοῦντα πρός τήν εμπειρίαν.

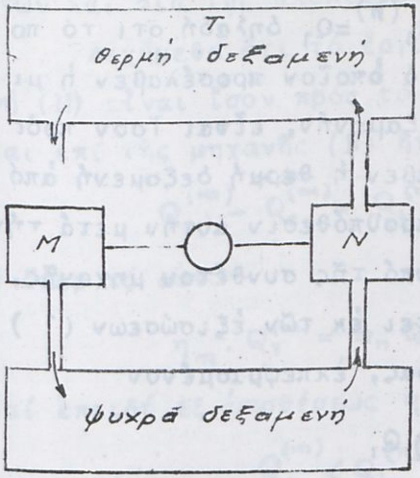
Καλοῦμεν γενικῶς τάς δύο οὐσίας δια M καί N καί τήν ἀπόδοσιν μηχανῆς CARNOT, λειτουργοῦσαν, μέ τήν οὐσίαν M παριστῶμεν $-\eta_m$, ἐνῷ τήν ἀπόδοσιν τῆς μηχανῆς μέ τήν οὐσίαν N διά .

Κατασκευάζομεν ἤδη μίαν σύνθετον θερμικήν μηχανήν διά συνδυασμοῦ τῶν δύο μηχανῶν, τήν ἐργαζομένην μέ κύκλους CARNOT, ἀντιστρεπτούς διά τῶν οὐσιῶν M καί N καί χρησιμοποιοῦμεν πρός τούτοις δύο θερμικάς δεξαμενάς θερμοκρασίας T_1, ἡ ὁποία παριστᾶ τήν ὑψηλήν θερμοκρασίαν, καί T_2, ἡ ὁποία παριστᾶ τήν ταπεινήν θερμοκρασίαν μεταξύ των ὁποίων θά ἐργάζεται ἡ σύνθετος μηχανή (M.N). Ὁ συνδυασμός τῶν δύο μηχανῶν M καί N δεικνύεται εἰς σχ (24)



Ἐπειδή αἱ δύο μηχαναί M καί N είναι ἑκάστη αντιστρεπτή καί ἡ σύνθετος θερμική (M,N), ἡ ὁποία είναι συνδιασμός τῶν δύο μηχανῶν M καί N. θά εἶ ἐπίσης ἀντιστρεπτή.

Ἀφήνωμεν ἀπό τήν ἀρχήν τήν (M) νά ἐργασθῆ κα-τὴν ὀρθὴν φοράν, ὅτε αὕτη παραλαμβάνει ἐκ τῆς θερμῆς δεξαμενῆς τὸ ποσὸν θερμότητος Q_1 , ἀποδίδει εἰς τὴν ψυχρὰν δεξαμενὴν τὸ ποσὸν θερμότητος , ἐνῷ τὸ ποσὸν θερμότητος μετατρέπεται εἰς ἰσοδύναμον ὠφέλιμον ἔργον.



Σχ 24α

Ἡ ἀπόδοσις τῆς μηχανῆς (Μ) εἶναι κατὰ τὰ γνωστά

$$\eta_m = \frac{Q_1^{(m)} - Q_2^{(m)}}{Q^{(m)}}$$

Ἤδη θέτομεν εἰς λειτουργίαν τὴν μηχανὴν Ν νὰ ἐργασθῇ κατὰ τὴν ἀνάδρομον φοράν, τοῦτο δὲ ἐπιτρέπεται διότι ἐδέχθημεν ὅτι αἱ μηχαναί (Μ) καὶ (Ν) εἶναι ἀντιστρεπταί.

Ἡ μηχανή (Ν) προσλαμβάνει ἐκ τῆς ψυχρᾶς δεξαμενῆς τὸ ποσὸν θερμότητος $Q^{(n)}$ καὶ μεταβιβάζει πρὸς τὴν θερμὴν δεξαμενὴν τὸ μεγαλύτερον ποσὸν θερμότητος $Q^{(n)} - Q^{(n)}$ ὑπὸ σύγχρονον ὅμως κατανάλωσιν ἐπὶ τοῦ μεταβαλλομένου σώματος, ἔργου ἰσοδυνάμου πρὸς τὸ ποσὸν θερμότητος τὸ ὁποῖον προέκυψε ἐκ τῆς μηχανῆς (Μ) ἀνηκούσης εἰς τὸ σύστημα.

Ἡ ἀπόδοσις τῆς μηχανῆς (Ν) εἶναι κατὰ τὰ γνωστά

$$\eta = \frac{Q_1^{(n)} - Q_2^{(n)}}{Q^{(n)}}$$

"Ηδη κάμνομεν τάς ἀκολούθους ὑποθέσεις

1) "Ας δεχθῶμεν ὅτι $Q_1^{(n)} = Q_1^{(m)} = Q_1$ δηλαδή ὅτι τό ποσόν τῆς θερμότητος $Q_1^{(n)}$ τό ὁποῖον προσέλαβεν ἡ μηχανή (Μ) ἀπό τήν θερμήν δεξαμενήν, εἶναι ἴσον πρός τό ποσόν τό ὁποῖον προσέλαβεν ἡ θερμή δεξαμενή ἀπό τήν μηχανήν (Ν). Ὑπό τήν προϋπόθεσιν αὐτήν μετά τήν ἐκτέλεσιν τῶν δύο κύκλων ὑπό τῆς συνθέτου μηχανῆς, προέκυψε ἔργον, ὡς προκύπτει ἐκ τῶν ἐξισώσεων (1) καί (2) εἰς θερμικάς μονάδας, ἐκπεφρασμένον

$$A = (\eta_m - \eta_n)\,Q_1$$

τό ὁποῖον ἐάν δεχθῶμεν $\eta_m > \eta_n$ εἶναι διάφορον τοῦ μηδενός, ἐνῷ ἡ θερμή δεξαμενή ὡς καί αἱ οὐσίαι Μ καί Ν παρέμειναν ἀμετάβλητοι, ἡ δέ ψυχρά δεξαμενή ἀπέδωκε τό ποσόν θερμότητος

$$Q_2^{(n)} - Q_2^{(m)} = Q - Q_2^{(m)} - (Q_1 - Q_2^{(n)}) = (\eta_m - \eta_n)\,Q_1$$

Οὕτω βλέπομεν ὅτι διά τοῦ συνδυασμοῦ τῶν μηχανῶν (Μ) καί (Ν) διά τῆς παραδοχῆς ὅτι $\eta_m > \eta_n$, κατωρθώσαμε νά μεταβιβάσωμεν ἐκ τῆς ψυχρᾶς δεξαμενῆς, ἡ ὁποία δύναται νά εἶναι ἡ θάλασσα, θερμότητας πρός τήν θερμήν δεξαμενήν ἄνευ καταναλώσεως ἔργου, δηλαδή χωρίς νά μείνῃ εἰς τόν περιβάλλοντα χῶρον μόνιμος μεταβολή.

Τό συμπέρασμα ὅμως ὅτι τοῦτο ἀντιτίθεται πρός τό δεύτερον θερμοδυναμικόν ἀξίωμα καί οὕτω δέον νά εἶναι $\eta_\eta = \eta_\eta$.

2) Δυνάμεθα νά αποδείξωμεν τήν ισότητα μεταξύ τῶν ἀποδόσεων καί διά τῆς ἀκολούθου παραδοχῆς

Δεχόμεθα ὅτι τό ἔργον τό ὁποῖον παράγει ἡ μηχανή (M) εἶναι ἴσον πρός τό ἔργον τό ὁποῖον καταναλίσκεται ἐπί τῆς μηχανῆς (N) ἤτοι δεχόμεθα:

$$Q_1^{(m)} - Q_2^{(m)} = Q_1^{(n)} - Q_2^{(n)}$$

ἤ ὅπερ τό αὐτό

$$\eta_m \cdot Q_1^{(m)} = \eta_n Q^{(n)}$$

καί ἐπειδή ἐξ ὑποθέσεως $\eta_m > \eta_n$ ἕπεται ὅτι

$$Q_1^{(m)} < Q_1^{(n)}$$

Ἡ σύνθετος μηχανή ὅμως δέν παρήγαγε ἔργον ἀλλά μετεβίβασε ἐκ τῆς ψυχρᾶς πηγῆς πρός τήν θερμήν, τό ποσόν θερμότητος $Q_1^{(n)} - Q_1^{(m)}$.

Τοῦτο ὅμως αντιτίθεται πρός τήν ἐμπειρίαν, διότι γνωρίζομεν ὅτι ἡ μεταβίβασις θερμότητος ἀπό ψυχροῦ σώματος εἰς θερμόν, δύναται νά γίνῃ μόνον ὑπό σύγχρονον κατανάλωσιν ἔργου.

Οὕτω ἤχθημεν εἰς τό συμπέρασμα ὅτι ὁ κύκλος τοῦ CARNOT εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς φύσεως τοῦ μεταβαλλομένου σώματος.

γ) <u>Ὁ κύκλος τοῦ CARNOT εἶναι κύκλος μεγίστης ἀποδόσεως.</u>- Εἶναι ἀδύνατον νά κατασκευασθῇ μηχανή ἡ ὁποία ἐργαζομένη μεταξύ τῶν θερμοκρασιῶν T_1 καί T_2 νά ἔχῃ ἀπόδοσιν μεγαλυτέραν ἀπό τήν ἀπόδοσιν τοῦ κύκλου CARNOT.

Τοῦτο δυνάμεθα νά ἀποδείξωμεν ὡς ἑξῆς. Ἔστω μηχανή Μ μή ἀντιστρεπτή ἡ ὁποία προσλαμβάνει ἀπό τήν θερμήν δεξαμενήν Τ, τό ποσόν θερμότητος καί ἀποδίδει εἰς τήν ψυχράν δεξαμενήν τό ποσόν θερμότητος ἐνῷ τό ποσόν θερμότητος ,μετατρέπεται εἰς ἔργον ἡ ἀπόδοσις τῆς μηχανῆς Μ εἶναι

$$n_m = \frac{Q_1^{(m)} - Q_2^{(m)}}{Q_1 m}$$

Τήν μηχανήν Μ συνδυάζομεν πρός τήν μηχανήν Ν (σχ.) τήν ὁποίαν ἀφήνομεν νά ἐργασθῇ κατά τήν ἀνάδρομον φοράν, τοῦτο δέ ἐπιτρέπεται διότι ἡ μηχανή Ν δεχόμεθα ὅτι εἶναι μηχανή CARNOT καί ἐπομένως εἶναι ἀντιστρεπτή.

Ἡ μηχανή Ν ἐργαζομένη κατά τήν ἀνάδρομον φοράν προσλαμβάνει ἐκ τῆς ψυχρᾶς δεξαμενῆς τό ποσόν θερμότητος καί μεταβιβάζει εἰς τήν θερμήν δεξαμενήν τό μεγαλύτερον ποσόν θερμότητος ὑπό κατανάλωσιν ἔργου

προερχόμενον ἐκ τοῦ συστήματος τῆς συνθέτου μηχανῆς (Μ Ν).

Ἡ ἀπόδοσις τῆς μηχανῆς Ν εἶναι.

$$n_n = \frac{Q_1^{(m)} - Q_2^{(n)}}{Q_1(n)}$$

Ἤδη κάμνομεν τάς ἀκολούθους προϋποθέσεις:

1)Ἡ ἀπόδοσις τῆς μηχανῆς Μ ἡ ὁποία εἶναι μή ἀντιστρεπτή, εἶναι μεγαλυτέρα τῆς ἀποδόσεως τῆς μηχανῆς Ν ἡ ὁποία ἐδέχθημεν ὅτι εἶναι ἀντιστρεπτή, ἤτοι

$$\frac{Q_1^{(m)} - Q_2^{(m)}}{Q_1(m)} > \frac{Q_1^{(m)} - Q_2^{(m)}}{Q_1^{(m)}} \qquad (1)$$

Ἐάν δεχθῶμεν

$$Q_1^{(m)} - Q_2^{(m)} = Q_1^{(m)} - Q_2^{(m)} \qquad (2)$$

τότε

$$Q_1^{(m)} < Q_1^{(m)} \qquad (3)$$

καί ἐκ τῶν (2) καί (3) προκύπτει

$$Q_2^{(m)} < Q_2 \qquad (4)$$

Οὕτω καταλήγομεν ὅτι ἡ θερμή δεξαμενή ἐκ τῆς λειτουργίας τῆς συνθέτου μηχανῆς (M,N) ἐκέρδισε τό ποσόν θερμότητος $Q_1^{(m)} - Q_1^{(m)}$ καί ἐκ τῆς (4) ὅτι ἡ ψυχρά δεξαμενή ἔχασε τό ποσόν θερμότητος $Q_2^{(m)} - Q_2^{(m)}$

Διά τῆς μηχανῆς (M,N) ἐπραγματοποιήσαμεν τό ἀκίνητον δευτέρου εἴδους διότι μεταβιβάζει θερμότητα ἐκ τῆς ψυχρᾶς δεξαμενῆς εἰς τήν θερμήν ἄνευ καταναλώσεως ἔργου, τοῦτο δέ ἀντιτίθεται εἰς τό δεύτερον θερμοδυναμικόν ἀξίωμα.

Ἐάν δεχθῶμεν $Q_1^{(m)} = Q_1^{(m)}$ τότε διά νά ἰσχύῃ ἡ ἀνισότης (1) πρέπει

$$Q_1^{(m)} - Q_2^{(m)} > Q_1^{(m)} - Q_2^{(m)} \qquad (5)$$

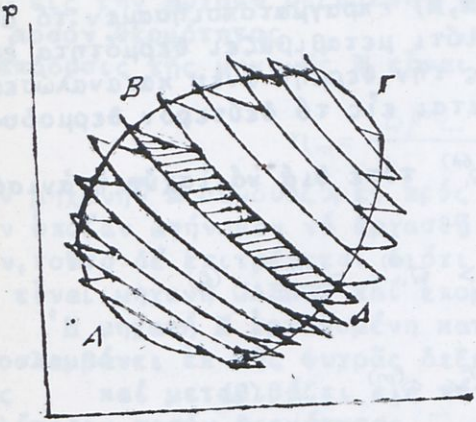
καί αἱ ἐκ τούτου

$$Q_2^{(m)} < Q_2^{(m)} \qquad (6)$$

Οὕτω ἐκ τῆς σχέσεως (6) παρατηροῦμεν ὅτι ἡ ψυχρά δεξαμενή ἔχασε τό ποσόν θερμότητος καί ἐξ ὑποθέσεως ἡ θερμή δεξαμενή ἐξ ὑποθέσεως οὔτε ἔχασε οὔτε ἐκέρδισε θερμότητα καί ἐπομένως τό ἔργον τό ὁποῖον κατηναλώθη διά τήν λειτουργίαν τῆς μηχανῆς N ἐδημιουργήθη ἀπό τήν μηχανήν N δι' ἀφαιρέσεως θερμότητος ἀπό τήν ψυχράν δεξαμενήν.

Τοῦτο ὡς εἴδομεν ἀντιτίθεται πρός τό δεύτερον θερμοδυναμικόν ἀξίωμα καί ἐπομένως ἤτοι, ὁ κύκλος τοῦ CARNOT ἀποτελεῖ κύκλον μεγίστης ἀποδόσεως.

δ) <u>Ὅλοι οἱ ἀντιστρεπτοί κύκλοι ἔχουν τήν ἰδίαν ἀπόδοσιν.</u> Ὁ κύκλος τοῦ CARNOT εἴδομεν ὅτι ἀποτελεῖ ἰδιάζουσαν κλειστήν μεταβολήν, ἡ ὁποία εἰς τό διάγραμμα παρίσταται ὑπό καμπυλογράμμου τετραπλεύρου. Θεωρήσωμεν ἤδη ἕνα τυχόντα ἀντιστρεπτόν κύκλον, ὁ ὁποῖος παρίσταται διά τῆς τυχούσης κλειστῆς καμπύλης Α Β Γ Δ (Σχ. 25). Τόν κύκλον τοῦτον δυνάμεθα διά δικτύου ἰσοθέρμων καί ἀδιαβατικῶν νά ὑποδιαιρέσωμεν εἰς στοιχειώδεις ἐπιφανείας. αἱ ὁποῖαι ἐξωτερικῶς νά περιορίζωνται ὑπό τμημάτων ἰσοθέρμων.



Σχῆμα 25.

Μίαν τοιαύτην στοιχειώδη ἐπιφάνειαν ὑποδεικνύομεν εἰς σχ. διά διαγραμμίσεως αὐτῆς.

Ἐάν τό μεταβαλλόμενον σῶμα διαγράφει τήν περίμετρον τῆς στοιχειώδους ἐπιφανείας, ἡ ὁποία ἀποτελεῖται ἐκ δύο πλευρῶν, αἱ ὁποῖαι εἶναι στοιχειώδη τμήματα ἰσοθέρμων καί ἕτερα δύο τμήματα ἀδιαβατικῶν, τότε τό σῶμα διαγράφει στοιχειώδη κύκλον CARNOT.

Ἐάν δεχθῶμεν ὅτι τό μεταβαλλόμενον σῶμα διαγράφει διαδοχικῶς τούς στοιχειώδεις κύκλους, τότε ἑκάστη αδιαβατική διαγράφεται δίς κατ᾽ ἀντίθετον φοράν, τά εἰς αὐτάς ἀντιστοιχοῦντα ἔργα, ἀναιροῦνται καί οὕτω ἀπομένουν αἱ μεταβολαί αἱ ἀντιστοιχοῦσα εἰς τήν πολύθλαστον γραμμήν, τήν διατρέχουσαν τήν περίμετρον τοῦ κύκλου καί τῆς ὁποίας τά στοιχεῖα εἶναι τμήματα ἰσοθέρμων.

Ἡ πολύθλαστος γραμμή συμπίπτει τόσον περισσότερον πρός τήν περίμετρον τοῦ κύκλου ΑΒΓΔ, ὅπου πυκνότερον ἐκλέγεται τό δίκτυον τῶν ἰσοθέρμων καί ἀδιαβατικῶν

Ἐάν θέλωμεν πρακτικῶς νά ἐκτελέσωμεν τοιαύτην μεταβολήν, πρέπει ἀπό ἑκάστην θέσιν τῆς καμπύλης νά προσλαμβάνεται ἤ νά ἀποδίδεται τόσον ποσόν θερμότητος ΔQ, τό ὁποῖον ἀντιστοιχεῖ εἰς τό θεωρούμενον στοιχεῖον τῆς καμπύλης. Ἕκαστον τοιοῦτον ποσόν θερμότητος δέον νά προσλαμβάνεται ἤ ν'ἀποδίδεται ὑπό τήν θερμοκρασίαν τῆς ἀντιστοίχου ἰσοθέρμου.

Ὅταν πληροῦται ἡ συνθήκη αὐτη τό μεταβαλλόμενον σῶμα ἐκτελεῖ ἀντιστρεπτόν κύκλον καί ἐκ τούτου προκύπτει ὅτι ὅλοι οἱ ἀντιστρεπτοί κύκλοι ἐργαζόμενοι μεταξύ τῶν αὐτῶν θερμοκρασιῶν T_1 καί T_2, ἔχουν τήν ἰδίαν ἀπόδοσιν,

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Πράγματι ἐάν ἀντιστρεπτός κύκλος, παρουσιάζε μικροτέραν αποδοσιν, τότε ἠδυνάμεθα νά κατασκευάσωμεν μίαν σύνθετον μηχανήν ἀπό μηχανήν CARNOT, ἡ ὁποία εἶναι ἀντιστρεπτή καί ἑτέραν μηχανήν μέ ἕτερον ἀντιστρεπτόν κύκλον, καί ἐάν δεχθῶμεν ὅτι ἡ ἀπόδοσις τοῦ δευτέρου κύκλου εἶναι μικροτέρα, θά ἠδυνάμεθα, ὡς εὐκόλως ἀποδεικνύεται, καθ ὅμοιον τρόπον, ἐπί τῇ βάσει τῶν προηγουμένως λεχθέντων, νά πραγματοποιήσωμεν το ἀεικίνητον τοῦ δευτέρου εἴδους.

ε) <u>Οἱ μή ἀντιστρεπτοί κύκλοι δεικνύουν ἀπόδοσιν μικροτέρα τοῦ κύκλου CARNOT.</u> Πράγματι ὅταν ὁ κύκλος εἶναι μή ἀντιστρεπτός ὑπεισέρχονται κατά τήν μετατροπήν τῆς θερμότητος εἰς μηχανικόν ἔργον, ἀπώλειαι ἕνεκα

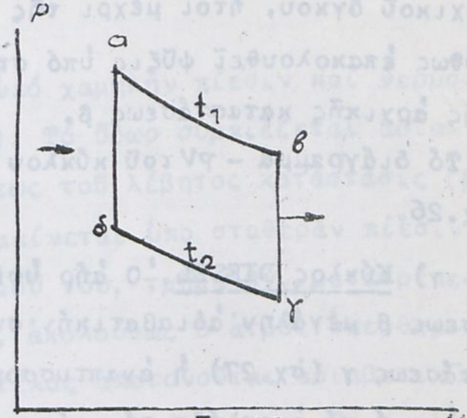
τῶν ἀκολούθων λόγων :

α) λόγῳ μεταβιβάσεως θερμότητος ἐκ τοῦ μεταβαλλομένου σώματος πρός τά τοιχώματα τοῦ κυλίνδρου, ἡ ὁποία μεταβιβάζεται εἰς τόν ἔξω χῶρον, β) λόγῳ ἀναπτυσσομένων πεπερασμένων διαφορῶν θερμοκρασίας, ἡ ὁποία ἐλαττώνει τήν διαφοράν $T_1 - T_2$ ἐκ τῆς ὁποίας ἐξαρτᾶται ἡ ἀπόδοσις καί γ) λόγῳ τοῦ ὅτι ἡ ἔξωθεν πίεσις διαφέρει κατά πεπερασμένην ποσότητα ἀπό τῶν τοῦ μεταβαλλομένου σώματος.

33. Κύκλος χρησιμοποιούμενος εἰς τάς ἐν χρήσει θερμικάς μηχανάς.

Ἐκτός τοῦ κύκλου τοῦ CARNOT ὁ ὁποῖος ἔχει κυρίως ἱστορικήν καί θεωρητικήν σημασίαν καί δέν εἶναι δυνατόν νά χρησιμοποιηθῇ πρακτικῶς, ὑπάρχουν καί ἄλλος κύκλοι διά τῶν ὁποίων δύναται ἡ θερμότης νά μετατραπῇ εἰς μηχανικόν ἔργον ἐκ τῶν ὁποίων ἀναφέρομεν τούς ἀκολούθους, χρησιμοποιουμένους εἰς τούς συνήθεις ἐν χρήσει τύπους θερμικῶν μηχανῶν.

α) Κύκλος χρησιμοποιούμενος εἰς μηχανήν διά θερμοῦ ἀέρος STEE . Θερμός ἀήρ διαστέλλεται ἰσοθέρμως εἰς θερμοκρασία ἐκ τῆς καταστάσεως α εἰς β (σχ. Ἀπό τῆς καταστάσεως β ὁ θερμός ἀήρ ἀποψύχεται ὑπό σταθερόν περίπου ὄγκον μέχρι τῆς θερμοκρασίας ὅτε λαμβάνει τήν κατάστασιν γ ἐνῷ ὑπό τῆς καταστάσεως γ ὁ ἀήρ συμπιέζεται ἰσοθέρμως μέχρι τῆς καταστάσεως δ καί τέλος ἀπό τῆς καταστάσεως δ ὁ ἀήρ θερμαίνεται ὑπό σταθερόν ὄγκον μέχρις ὅτου ἐπανέλθῃ εἰς τήν ἀρχικήν του κατάστασιν α.

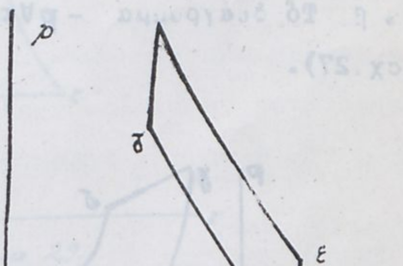


Σχ.25.

Τό διάγραμμα pV τοῦ κύκλου εἰκονίζεται εἰς τό σχ. 25.

β) Κύκλος OTTO χρησιμοποιούμενος εἰς μηχανάς ἐκρήξεως.

Τό ἀέριον, τό ὁποῖον εἶναι ἐκρηκτικόν μῖγμα ἀέρος καί ἀερίου ὑφίσταται ἀπό τῆς καταστάσεως β ἀδιαβατικήν συμπίεσιν μέχρι τῆς καταστάσεως γ.

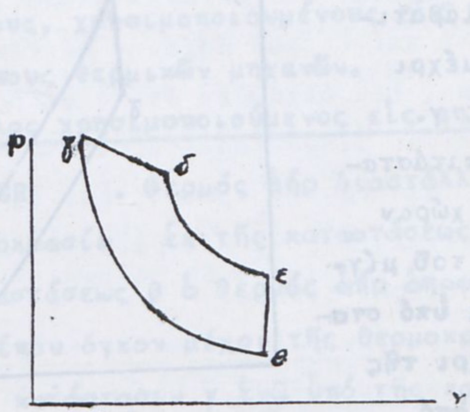


Σχ.26

Εἰς τήν κατάστασιν γ λαμβάνει χώραν ἐκ τῆς καύσεως τοῦ μίγματος θέρμανσις ὑπό σταθερόν ὄγκον μέχρι τῆς καταστάσεως δ, ἀπό τῆς καταστάσεως δ, ἐπακολουθεῖ ἀδιαβατική ἀποτόνωσις τῶν προϊόντων τῆς καύσεως μέχρι τοῦ ἀρχικοῦ ὄγκου, ἤτοι μέχρι τῆς καταστάσεως ε καί ἀκολούθως ἐπακολουθεῖ ψῦξις ὑπό σταθερόν ὄγκον μέχρι τῆς ἀρχικῆς καταστάσεως β.

Τό διάγραμμα – pV τοῦ κύκλου τούτου δεικνύεται εἰς σχ.26.

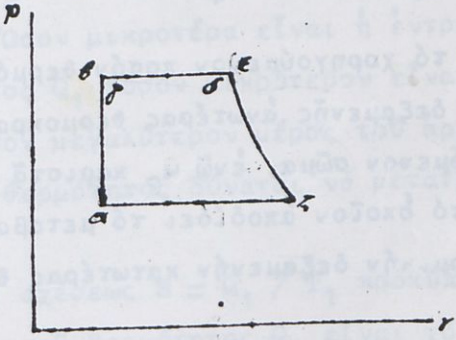
γ) <u>Κύκλος DIESEL</u>. Ὁ ἀήρ ὑφίσταται ἀπό τῆς κα-
ταστάσεως β μεγάλην ἀδιαβατικήν συμπίεσιν μέχρι τῆς
καταστάσεως γ (σχ.27) ἡ ἀναπτυσσομένη θερμοκρασία
εἶναι ἱκανή νά ἀναφλέξῃ τό καύσιμον, τό ὁποῖον εἰσά-
γεται ἀπό γ μέχρι δ κατά τοιοῦτον ῥυθμόν ὥστε τό τμῆ-
μα γδ νά θεωρῆται ὅτι ἀνήκει εἰς ἰσόθερμον.
Ἀπό τῆς καταστάσεως δ τό ἀέριον ὑφίσταται ἀδιαβατι-
κήν ἀποτόνωσιν μέχρι τοῦ ἀρχικοῦ ὄγκου ε, τέλος δέ δι'
ἰσοχώρου μεταβολῆς ἐπανέρχεται εἰς τήν ἀρχικήν κατά-
στασιν β. Τό διάγραμμα – pV τοῦ κύκλου παρέχεται ὑπό
τοῦ (σχ.27).



Σχῆμα 28

δ) <u>Κύκλος RANKINE χρησιμοποιούμενος είς τάς ἀτμομηχανάς.</u>

Ἀναχωροῦμεν ἀπό ὕδωρ ὑπό χαμηλήν πίεσιν καί θερμοκρασίαν, κατάστασις (α). Τό ὕδωρ συμπιέζεται ἀδιαβατικῶς μέχρι τῆς πιέσεως τοῦ λέβητος κατάστασις (β). Ἀκολούθως τό ὕδωρ θερμαίνεται ὑπό σταθεράν πίεσιν μέχρι τοῦ σημείου βρασμοῦ του, τμῆμα βγ, μετατρέπεται είς ἀτμόν τμῆμα γδ, ἀκολούθως ὁ ἀτμός ὑπερθερμαίνεται τμῆμα δε καί τέλος ἀποτονοῦται ἀδιαβατικῶς κατά τήν εζ καί τέλος ψύχεται καί ὑγροποιεῖται είς τό ψυγεῖον κατά τήν ζα. Τό διάγραμμα - pV τοῦ κύκλου παρέχεται ὑπό τοῦ σχημ.28.



Σχῆμα 29.

<u>Παρατήρησις</u>

Ὅλοι οἱ ἀνωτέρω ἀναφερόμενοι τυπικοί κύκλοι ἐπειδή ἐν τῇ πράξει διεξάγονται κατά τρόπον ὥστε νά μή δύνανται νά θεωρηθοῦν ὡς ἀντιστρεπτοί κύκλοι παρουσιάζουν κατά κανόνα ἀπόδοσιν μικροτέραν μηχανῆς CARNOT ἐργαζομένης μεταξύ [illegible] δεξαμενῶν τῶν αὐτῶν θερμοκρα-

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ ΤΕΤΑΡΤΟΝ

34.- Εντροπία. Η έννοια της εντροπίας έχει μεγίστην σημασία είς τήν σπουδήν τής θερμοδυναμικής ένεκα δέ τοΰ λόγου τούτου θά έξετάσωμεν τήν έννοιαν τής εντροπίας κατά τρόπον έντελώς στοιχειώδη καί άκολούθως θά έξετάσωμεν τήν έννοιαν αύτήν κατά τρόπον γενικώτερον.

Μετά τήν σπουδήν τοΰ κύκλου CARNOT εΐδομεν ότι ή άπόδοσις τοΰ κύκλου τούτου έκφράζεται ύπό τών σχέσεων

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \qquad (1)$$

όπου Q_1 παριστά τό χορηγούμενον ποσόν θερμότητος ύπό τής θερμικής δεξαμενής άνωτέρας θερμοκρασίας T_1 είς τό μεταβαλλόμενον σώμα, ένώ Q_2 παριστά τό ποσόν τής θερμότητος τό όποΐον άποδίδει τό μεταβαλλόμενον σώμα είς τήν θερμικήν δεξαμενήν κατωτέρας θερμοκρασίας T_2.

Έκ τής σχέσεως (1) προκύπτει :

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \qquad (2)$$

Είς τήν στοιχειώδη θερμοδυναμική τό πηλίκον τής θερμότητος ύπό τήν όποίαν προσλαμβάνεται ποσόν θερμότητος ὑπό τοῦ μεταβαλλομένου κύματος διά τῆς θερμοκρασίας αὐτοῦ καλεῖται ἐντροπία καί παριστᾶται ὑπό τοῦ γράμματος S.

Οὕτω ἐάν εἰς τόν τύπον (2) θέσωμεν $Q_1/T_1 = S$ προκύπτει :

$$Q_2 = S.T_2 \qquad (30)$$

'Ως γνωστόν ὅμως Q_2 παριστᾷ τό μέρος τοῦ ποσοῦ θερμότητος Q_1 τό ὁποῖον δέν δύναται νά μετατραπῇ εἰς ἔργον ἀλλά μεταβιβάζεται εἰς τήν θερμικήν δεξαμενήν κατωτέρας θερμοκρασίας.

'Εφ' ὅσον ἡ θερμοκρασία T_2 εἶναι δεδομένη τό μέγεθος Q_2 ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς ἐντροπίας S τοῦ ποσοῦ θερμότητος Q_1. Ὅσον μικροτέρα εἶναι ἡ ἐντροπία τοῦ ποσοῦ θερμότητος Q_1 τόσον μικρότερον εἶναι τό Q_2 καί ἑπομένως τόσον μεγαλύτερον μέρος τοῦ ἀρχικῶς χορηγουμένου ποσοῦ θερμότητος δύναται νά μετατραπῇ εἰς μηχανικόν ἔργον.

'Εκ τῆς σχέσεως $S = Q_1 / T_1$ προκύπτει ὅτι ἡ ἐντροπία τοῦ ποσοῦ θερμότητος Q_1 εἶναι τόσον μεγαλυτέρα ὅσον ἡ θερμοκρασία T_1 ὑπό τήν ὁποίαν τοῦτο ὑπεισέρχεται εἰς τήν θεωρουμένην μεταβολήν εἶναι ἀνωτέρα.

'Εκ τούτου συνάγομεν ὅτι ὅσον μεγαλυτέρα εἶναι ἡ θερμοκρασία ὑπό τήν ὁποίαν ὑπεισέρχεται δεδομένον ποσόν θερμότητος κατά τήν ἐκτέλεσιν τοῦ κύκλου CARNOT ἤ μέ ἄλλους λόγους ὅσον μικροτέρα εἶναι ἡ ἐντροπία αὐτοῦ τόσον μικρότερον εἶναι τό ποσόν τῆς θερμότητος τό ὁποῖον δέν εἶναι δυνατόν νά μετατραπῆ εἰς μηχανικόν ἔργον ἀλλά μεταβιβάζεται ὡς θερμότης εἰς τήν θερμικήν δεξαμενήν κατωτέρας θερμοκρασίας.

Ἐάν δέ εἰς μηχανήν CARNOT θεωρήσωμεν τάς δύο θερμικάς δεξαμενάς καί τό μεταβαλλόμενον σῶμα ὡς ἀποτελούσας τό θερμοδυναμικόν σύστημα βλέπομεν ἐκ τοῦ τύπου (3) ὅτι ὁ συντελεστής S καθορίζει τό ποσόν τῆς θερμότητος Q_2 ἐκ τοῦ ἀρχικῶς χορηγηθέντος ποσοῦ θερμότητος Q_1 τό ὁποῖον δέν εἶναι δυνατόν νά μετατραπῆ εἰς ἔργον καί νά ἐμφανισθῆ ἔξω τοῦ συστήματος ἀλλά τρέπεται πρός τά ἔνδο τοῦ συστήματος ἕνεκα δέ τοῦ λόγου τούτου ὁ συντελεστής S ἐκλήθη ὑπό τοῦ CLAUSIUS, Ἐντροπία.

Ἐξ ἄλλου ἐκ τοῦ τύπου (2) παρατηροῦμεν ὅτι ὁ ὅρος Q_1 / T_1 παριστᾶ τήν ἐντροπίαν τοῦ ποσοῦ θερμότητος τοῦ προσλαμβανομένου ὑπό τοῦ μεταβαλλομένου σώματος, ἐνῷ ὁ ὅρος Q_2 / T_2 παριστᾶ τήν ἐντροπίαν τοῦ ἀποδιδομένου ὑπ' αὐτοῦ ποσοῦ θερμότητος, καί ἐπομένως κατά τήν ἐκτέλεσιν τοῦ κύκλου CARNOT βλέπομεν ὅτι ἡ ἐντροπία παραμένει ἀμετάβλητος.

Ἀριθμητικά παραδείγματα. Ἔστω ὅτι ἡ θερμική δεξαμενή κατωτέρας θερμοκρασίας εἶναι 20°C καί ὅτι τό χορηγούμενον ποσόν θερμότητος κατά τήν ἐκτέλεσιν τοῦ κύκλου CARNOT εἶναι 10 000 Cal ὑπό ἐντροπίαν 2.

Πρός ὑπολογισμόν τοῦ μέρους τοῦ ποσοῦ θερμότητος τό ὁποῖον δέν δύναται νά μετατραπῆ εἰς ἔργο θά ἐφαρμόσωμεν τόν τύπον $Q_2 = S.T_2$. Εἰς τήν προκειμένην περίπτωσιν εἶναι $T_2 = 20 + 273 = 293^\circ K$ ἐπομένως:

$$Q_2 = 2.293 = 586$$

Ἐπομένως ἐκ τοῦ ποσοῦ θερμότητος 10 000 Cal αἱ 586 Cal δέν μετατρέπονται εἰς ἔργον καί τό ὑπόλοιπον 10000-586 = 9414 Cal μετατρέπεται εἰς ἔργον.

$$Q_2 = 20.293 = 5860 \text{ Cal}$$

καί ἐκ τοῦ ποσοῦ Q_1 10000 Ca ἐκεῖνο τό ὁποῖον μετατρέπεται εἰς ἔργον εἶναι :

$$10000 - 5860 = 4140 \text{ Cal}$$

Οὕτω βλέπομεν ὅτι ὅσον μικροτέρα εἶναι ἡ ἐντροπία δεδομένου ποσοῦ θερμότητος, τόσον πολυτιμότερον εἶναι τό ποσόν τοῦτο θερμότητος, διότι ὑπό τήν αὐτήν θερμοκρασίαν τῆς πηγῆς κατωτέρας θερμοκρασίας τόσον μεγαλύτερον μέρος αὐτοῦ μετατρέπεται εἰς μηχανικόν ἔργον.

35.-*Γενικωτέρα σπουδή τῆς ἐντροπίας.* Ἐκ τῆς σπουδῆς τοῦ κύκλου τοῦ CARNOT εὕρωμεν τήν σχέσιν :

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

ἡ ὁποία ἰσχύει ἐφ' ὅσον ὁ κύκλος τοῦ CARNOT εἶναι ἀντιστρεπτός.

Διά νά εἶναι ὅμως ὁ κύκλος ἀντιστρεπτός πρέπει νά πληροῦνται πολλαί προϋποθέσεις, ἐκ τῶν ὁποίων ἀναφέρομεν τάς ἀκολούθους : α) Δέον νά μή ἀναφαίνωνται τριβαί, αἱ ὁποῖαι ὡς ἀποτέλεσμα θά εἶχον νά αὐξάνουν τόν ὅρον Q_2 / T_2 καί νά ἐλαττώνουν τόν ὅρον Q_1 / T_1.

β) Νά μή ὑφίστανται πεπερασμέναι διαφοραί θερμοκρασίας μεταξύ τοῦ μεταβαλλομένου σώματος καί τῶν θερμικῶν δεξαμενῶν διότι εἰς ἐναντίαν περίπτωσιν ὁ ὅρος Q_1 / T_1 καθίσταται μικρότερος καί ὁ ὅρος Q_2 / T_2 καθίσταται μεγαλύτερος. Πράγματι ἐάν ληφθῇ ὑπ'ὄψιν αἱ θερμοκρασίαι T_1 καί T_2 ἀναφέρονται εἰς τάς θερμοκρασίας τῶν θερμικῶν δεξαμενῶν εἶναι φανερόν ὅτι εἰς τήν περίπτωσιν τοῦ χορηγουμένου ποσοῦ θερμότητος ἡ θερμοκρασία τῆς θερμικῆς δεξαμενῆς T_1 εἶναι ἀνωτέρα τῆς θερμοκρασίας τοῦ σώματος ἄρα ὁ ὅρος Q_1 / T_1 ἐν τῇ πραγματικότητι καθίσταται μικρότερος, ἐνῷ εἰς τήν περίπτωσιν τοῦ ἀποδιδομένου ποσοῦ θερμότητος ὁ ὅρος Q_2 / T_2 εἶναι μεγαλύτερος, διότι ἡ θερμοκρασία ὑπό τῆς ὁποίας ἀποδίδεται ἡ θερμότης ὑπό τοῦ σώματος εἶναι μεγαλυτέρα τῆς θερμοκρασίας T_2 τῆς θερμικῆς δεξαμενῆς κατωτέρας θερμοκρασίας.

γ) Πρέπει μεταξύ τῆς ἔξωθεν καί ἔσωθεν πιέσεως νά ὑφίσταται ἀπειροελαχίστη διαφορά. Ἐάν δέν συμβαίνει τοῦτο, τότε τό μεταβαλλόμενον σῶμα κατά τήν διαστολήν του παράγει μικρότερον ἔργον καί ὡς ἐκ τούτου προσλαμβάνει ἐκ τῆς θερμικῆς δεξαμενῆς ἀνωτέρας θερμοκρασίας μικρότερον ποσόν θερμότητος ἄρα ὁ ὅρος Q_1 / T_1 καθίσταται μικρότερος. Ἀντιστρόφως κατά τήν συμπίεσιν καταναλίσκεται μεγαλύτερον ἔργον καί ὡς ἐκ τούτου ἡ θερμική δεξαμενή κατωτέρας θερμοκρασίας προσλαμβάνει μεγαλύτερον ποσόν θερμότητος, οὕτω δέ ὁ ὅρος Q_2 / T_2 καθίσταται μεγαλύτερος.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω προκύπτει ὅτι ἐφ' ὅσον ὁ κύκλος CARNOT εἶναι ἀντιστρεπτός θά εἶναι,

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Ἐάν ὅμως ὁ κύκλος δέν εἶναι ἀντιστρεπτός τότε ἐπί τῇ βάσει τῶν ἀνωτέρω λεχθέντων προκύπτει:

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} < 0$$

Εἰς τήν ἀνωτέρω σπουδήν τῆς θερμοδυναμικῆς εἴθισται τό μέγεθος Q/T νά καλεῖται ἀνηγμένη θερμότης (εἰς τήν στοιχειώδη θερμοδυναμικήν εἴδομεν ὅτι καλεῖται ἐντροπία) καί θεωρεῖται ὡς θετικόν ὅταν ἀναφ... ...οι τοῦ ται εἰς προσλαμβανόμενον ποσόν θερμότητος κ... νητικόν ὅταν ἀναφέρεται εἰς ἀποδιδόμενον ...ει ἡ σχέσις μότητος, ὅτε αἱ ἀνωτέρω σχέσεις γράφο...

$\Sigma \frac{Q}{T} = 0$ δι' ἀντιστρεπτό...

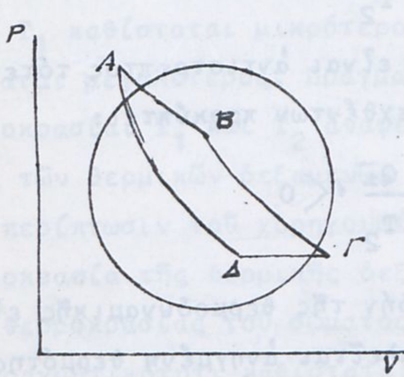
...ι δι' ἀντιστρεπτόν κύ...

$\Sigma \frac{Q}{T} < 0$ διά μή ἀντισ... ἰσχύει διά μή ἀντισ-

Αἱ δύο ἄνω σχέσεις ἐκφράζουν τὴν ἀκόλουθον πρόφασιν.

Τό ἀλγεβρικόν ἄθροισμα τῶν ἀνηγμένων θερμοτήτων ἐκ κύκλου CARNOT εἶναι μηδέν δι'ἀντιστρεπτόν κύκλον καί ἀρνητικόν διά μή ἀντιστρεπτόν.

<u>Γενίκευσις τῆς ἀνωτέρω προτάσεως</u> θεωρήσωμεν τυχόντα ἀντιστρεπτόν κύκλον. Τόν κύκλον τοῦτον δυνάμεθα νά φαντασθῶμεν ὑποδιηρημένον διά δικτύου ἰσοθέρμου καί ἀδιαβατικῶν εἰς πολλούς κύκλους CARNOT ἐκ τῶν ὁποίων εἰς τό σχ. 29εἰκονίζομεν ἕνα τόν ΑΒΓΔ πραγματοποιούμενον ὑπό τῶν ἰσοθέρμων ΑΒ καί ΓΔ καί τῶν ἀδιαβατικῶν ΒΓ καί ΑΔ.



Δι'ἕκαστον τῶν κύκλων τούτων θά ἰσχύῃ ἡ σχέσις :

περ.

Σχημα 30

$$\frac{\Delta Q_\mu}{T_\mu} \quad \frac{\Delta Q_\nu}{T_\nu} = 0$$

Q_2 / T_2 - τό ποσόν τῆς θερμότητος τό ἀντιστοιχοῦν εἰς τῆς ὁποίας α‹ τοῦ στοιχείου ἰσοθέρμου ΑΒ θερμοκρασίναι μεγαλυτέρα τ. ποσόν θερμότητος τό ἀντιστοιχοῦν ξαμενῆς κατωτέρας θε. θέρμου ΙΔ θερμοκρασίας Τ .

γ) Πρέπει μεταξύ τῆς ἐ τό δίκτυον ἰσοθέρμων πολύ πυφίσταται ἀπειροελαχίστη, ιντίστοιχον ἐξίσωσιν δι'ἕκατοῦτο, τότε τό μεταβαλλό,

λὴν του παράγει μικρότερ

στον στοιχειώδη κύκλον CARNOT καί ἀκολούθως προσθέσωμεν τάς προκυπτούσας ἐξισώσεις κατά μέλη θά ἔχωμεν ὑπό συμβολικήν γραμμήν

$$\Sigma \frac{\Delta Q}{T} = 0$$

τοῦ ΔQ θεωρουμένου ὡς θετικοῦ διά προσλαμβανομένην θερμότητα καί ἀρνητικοῦ διά ἀποδιδομένην, ἡ δέ παράστασις αὐτη είς τό ὅριον διά ΔQ πολί μικρόν γράφεται

$$\oint_{\alpha\nu} \frac{dQ}{T} = 0$$

ὅπου τό σύμβολον (αν) ὑπό τό σύμβολον ὁλοκληρώσεως ὑποδηλοῖ ἀντιστρεπτόν κύκλον, ὁ δέ κύκλος εἰς τό μέσον τοῦ συμβόλου τῆς ὁλοκληρώσεως ὑποδηλοῖ ὅτι τό ὁλοκλήρωμα ἐκτείνεται εἰς ὅλην τήν γραμμήν τοῦ κύκλου.

'Εάν ὅμως ὁ κύκλος εἶναι μή ἀντιστρεπτός θά εἶναι:

$$\oint_{\mu\,\alpha\nu} \frac{dQ}{T} < 0$$

διότι ὡς εἴδομεν προηγουμένως οἱ ἀρνητικοί ὅροι τοῦ ἀθροίσματος ὑπερέχουν τῶν δεικτῶν.

'Επί τῇ βάσει τῶν ἀνωτέρω προκύπτει ἡ σχέσις

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

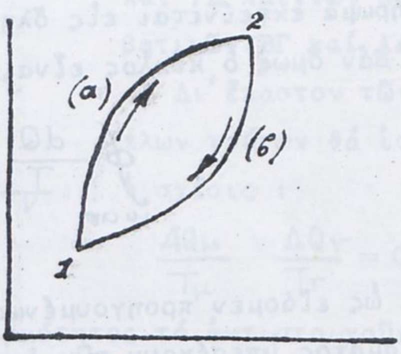
ὅπου τό σημεῖον ἰσότητος ἰσχύει δι'ἀντιστρεπτόν κύκλον καί τό σημεῖον ἀνισότητος ἰσχύει διά μή ἀντιστρεπτόν κύκλον, ἀποτελεῖ δέ ἡ ἀνωτέρω σχέσις μία τῶν ἀναλυτικῶν ἐκφράσεων τοῦ δευτέρου θερμοδυναμικοῦ ἀξιώματος.

Παρατήρησις.-Εἰς τήν ἀνωτέραν θερμοδυναμικήν διεκνύεται ὅτι σχέσις

$$\oint \frac{dQ}{T} > 0$$

δέν δύναται νά ἀληθεύῃ, διότι ἐάν δεχθῶμεν ὅτι ἀληθεύει τότε παραβιάζομεν τό δεύτερον θερμοδυναμικόν ἀξίωμα τήν ἀπόδειξιν ὅμως ταύτην παραλείπωμεν.

36.-Περίπτωσις ἀνοικτῆς ἀντιστρεπτῆς μεταβολῆς. Θεωρήσωμεν τυχοῦσαν ἀντιστρεπτήν μεταβολήν ἄγουσαν τό μεταβαλλόμενον σύστημα ἐκ τῆς καταστάσεως (1) εἰς τήν κατάστασιν (2), ἔστω δέ ὅτι ἡ ἀντιστρεπτή μεταβολή εἰκονίζεται εἰς διάγραμμα ὑπό τῆς καμπύλης α(σχ. 30) θά δείξωμεν ὅτι ἡ παράστασις $\int_{1\alpha}^{2} \frac{dQ}{T}$



Σχημα 31

ἔχει τιμήν ἡ ὁποία εἶναι ἀνεξάρτητος τοῦ τρόπου ἤ ἄλλως τοῦ δρόμου καθ' ὅν τό μεταβαλλόμενον σύστημα ἄγεται ἐκ τῆς καταστάσεως (1) εἰς τήν κατάστασιν (2).

Πράγματι ἐάν μεταφέρωμεν τό σύστημα ἐκ τῆς καταστάσεως (2) εἰς τήν κατάστασιν (1) διά ἀντιστρεπτῆς μεταβολῆς εἰκονιζομένης ἐκ τῆς καμπύλης (Β) τότε προκύπτει ἡ κλειστή μεταβολή (1),(α),(2),(β) ἡ ὁποία ἐπειδή ἀποτελεῖται ἐξ ἀντιστρεπτῶν στοιχείων εἶναι ἐπίσης ἀντιστρεπτή καί διά τήν ὁποίαν θά ἰσχύῃ ἡ σχέσις.

$$\oint_{ar} \frac{dQ}{T} = (\alpha)\int_{ar^1}^{2} \frac{dQ}{T} + (\beta)\int_{ar\,2}^{1} \frac{dQ}{T} = 0$$

ἐκ δέ ταύτης εὑρίσκομεν :

$$(\alpha)\int_{ar\,1}^{2} \frac{dQ}{T} - (\beta)\int_{ar\,1}^{2} \frac{dQ}{T} = 0$$

καί

$$(\alpha)\int_{ar\,1}^{2} \frac{dQ}{T} = (\beta)\int_{ar\,1}^{2} \frac{dQ}{T}$$

Ἐκ τῆς σχέσεως ταύτης παρατηροῦμεν ὅτι εἴτε μεταβαίνομεν ἐκ τῆς καταστάσεως (1) εἰς τήν (2) διά σειρᾶς ἀντιστρεπτῶν μεταβολῶν εἰκονιζομένων ὑπό τῆς καμπύλης (α) εἴτε διά σειρᾶς ἀντιστρεπτῶν μεταβολῶν εἰκονιζομένων ὑπό τῆς καμπύλης (β) ἡ τιμή τοῦ ὁλοκληρώματος,

$$\int_{ar\,1}^{2} \frac{dQ}{T}$$

παραμένει ἀμετάβλητος.

Ὅταν ὅμως τοῦτο συμβαίνῃ τότε ὑφίσταται μονότιμος συνάρτησις S τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν τῶν χαρακτηριζουσῶν τήν κατάστασιν τοῦ συστήματος, τῆς ὁποίας τό τέλειον διαφορικόν εἶναι ὑπό τό ὁλοκλήρωμα παράστασις ἤτοι εἶναι :

$$S = \frac{Q}{T}$$

Ἡ οὕτως ὁριζομένη συνάρτησις καλεῖται <u>ἐντροπία</u> τοῦ συστήματος, ἡ δέ ἀνωτέρω ἔκφρασις ἀποτελεῖ ἄλλην ἀναλυτικήν διατύπωσιν τοῦ δευτέρου θερμοδυναμικοῦ ἀξιώματος.

Ἐκ τῆς ἀνωτέρω σχέσεως προκύπτει ὅτι,

$$S = \int \frac{dQ}{T} + C$$

ὅπου C ἀποτελεῖ αὐθαίρετον σταθεράν, ἀπό τῆς ὁποίας θά ἠδυνάμεθα νά ἀπαλλαγῶμεν ἐάν ἦτο δυνατόν νά γνωρίζωμεν κατάστασιν τοῦ συστήματος εἰς τό ὁποῖον ν'ἀντιστοιχῇ τιμή ἐντροπίας μηδέν.

Τοιαύτην ὅμως κατάστασιν ἐφ'ὅσον τηρούμεθα εἰς τό πλαίσιον τῆς κλασσικῆς Φυσικῆς δέν γνωρίζομεν καί ὡς ἐκ τούτου δέν δυνάμεθα νά ἔχωμεν ἀπολύτους τιμάς τῆς ἐντροπίας.

Εἰς τάς ἐφαρμογάς σχετίζωμεν τήν ἐντροπίαν πάντοτε ἐν σχέσει πρός ὡρισμένην κατάστασιν τήν ὁποίαν θεωροῦμεν ὡς κατάστασιν (ο) καί εἰς τήν ὁποίαν ἀποδίδομεν τιμήν ἐντροπίας S_0 ὅτε δυνάμεθα νά γράφωμεν τήν σχέσιν :

$$\int_{0\,\alpha\rho}^{1} \frac{dQ}{T} = S_1 - S_0$$

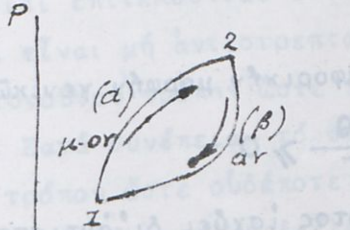
Η αυθαιρεσία αυτη περί τόν καθορισμόν τῆς ἐντροπίας εἶναι ἄνευ σημασίας διά τήν κλασσικήν Φυσικήν, διότι είς τάς ἐφαρμογάς δέν ὑπεισέρχονται ἀπόλυτοι τιμαί τῆς ἐντροπίας ἀλλά μόνον διαφοραί.

'Εάν τό σύστημα μεταβαίνη ἐκ τῆς καταστάσεως(1) είς τήν κατάστασιν (2) ἡ μεταβολή τῆς ἐντροπίας του, παρέχεται ὡς εὐκόλως δεικνύεται ὑπό τῆς σχέσεως

$$\int_{1\,\alpha\rho}^{2} \frac{dQ}{T} = S_2 - S_1$$

37.-<u>Περίπτωσις ἀνοικτῆς μή ἀντιστρεπτῆς μεταβολῆς.</u>- 'Εάν τό σῶμα μεταβαίνει ἐκ τῆς καταστάσεως (1) είς τήν κατάστασιν (2) διά σειρᾶς μή ἀντιστρεπτῶν μεταβολῶν εἰκονιζομένων είς διάγραμμα -pv ὑπό τῆς καμπύλης (2)(σχ.31) τότε ἰσχύει ἡ σχέσις :

$$\int_{1}^{2} \frac{dQ}{T} \neq S_2 - S_1$$



Σχῆμα 32

ἀλλά δέν γνωρίζομεν ἐάν τό ὁλοκλήρωμα εἶναι μεγαλύτερον ἤ μικρότερον τοῦ δευτέρου μέρους.

Πρός ἐξακρίβωσιν τοῦ σημείου τῆς ἀνισότητος σκεπτόμεθα ὡς ἑξῆς. Ἐπαναφέρομεν τό σύστημα ἐκ τῆς καταστάσεως (2) εἰς τήν κατάστασιν (1) διά σειρᾶς ἀντιστρεπτῶν μεταβολῶν εἰκονιζομένων ὑπό τῆς καμπύλης (β).

Οὕτω προκύπτει κλειστή μεταβολή ἡ ὁποία ὡς ἀποτελουμένη ἐξ ἀντιστρεπτῶν καί μή ἀντιστρεπτῶν στοιχείων μή ἀντιστρεπτή καί διά τήν ὁποίαν θά ἰσχύῃ ἡ σχέσις :

$$\oint_{\mu\eta\,\alpha\nu} \frac{dQ}{T} = (\alpha)\int_{1\,\mu\eta\,\alpha\nu}^{2} \frac{dQ}{T} + (\beta)\int_{2}^{1} \frac{dQ}{T} < 0$$

Ἀλλ' εἶναι :

$$(\beta)\int_{2\,\alpha\nu}^{1} \frac{dQ}{T} = S_1 - S_2$$

ὅθεν

$$(\alpha)\int_{1}^{2} \frac{dQ}{T} + S_1 - S < 0$$

ἤ

$$(\alpha)\int_{1\,\mu\eta\,\alpha\nu}^{2} \frac{dQ}{T} < S_2 - S_1$$

Ἡ σχέσις αὐτη ὑπό διαφορικήν μορφήν γενικῶς :

$$dS - \frac{dQ}{T} \geqslant 0$$

ὅπου τό σημεῖον τῆς ἀνισότητος ἰσχύει δι' ἀντιστρεπτήν μεταβολήν καί τό σημεῖον τῆς ἀνισότητος διά μή ἀντιστρεπτήν μεταβολήν.

Ἡ ἄνω σχέσις ἀποτελεῖ ἄλλην ἀναλυτικήν διατύπωσιν τοῦ δευτέρου θερμοδυναμικοῦ ἀξιώματος.

Δι'ἀποκεκλεισμένον σύστημα, εἰς τό ὁποῖον ὡς γνωρίζομεν δέν ὑφίσταται ἀνταλλαγή θερμότητος μετά τοῦ περιβάλλοντος καί ἐν τῷ ὁποίῳ γίνονται μή ἀντιστρεπταί μεταβολαί καί $dQ = 0$ καί $dS > 0$.

$$S_2 - S_1 > 0$$

ἤτοι: Εἰς ἀποκλεισμένον σύστημα ἐντός τοῦ ὁποίου λαμβάνουν χώραν μή ἀντιστρεπταί μεταβολαί αὗται διεξάγονται κατά τοιοῦτον τρόπον ὥστε ἡ ἐντροπία τοῦ συστήματος διαρκῶς νά αὐξάνεται.

Ἐπομένως εἰς ἀποκεκλεισμένον σύστημα θά ὑφίσταναι μεταβολαί καταστάσεως μέχρις ὅτου ἡ ἐντροπία αὐτοῦ ἀποκτήσει μεγίστην τιμήν ὅτε ἀποκαθίσταται εἰς τό σύστημα θερμοδυναμική ἰσορροπία.

Ἐάν ἐξ ἄλλου δεχθῶμεν ὅτι καί τό σύμπαν ἀποτελεῖ ἀποκεκλεισμένον σύστημα, τότε ὅλαι αἱ μεταβολαί αἱ ὁποῖαι ἐπιτελοῦνται ἐντός αὐτοῦ ἀφ'ἑαυτῶν καί αἱ ὁποῖαι εἶναι μή ἀντιστρεπταί μεταβολαί διεξάγονται κατά τοιοῦτον τρόπον ὥστε πάντοτε ἡ ἐντροπία νά αὐξάνεται. Κατά συνέπειαν τό σύμπαν ἐξελίσσεται κατά τοιοῦτον τρόπον ὥστε οὐδέποτε κατά τήν διάρκειαν τῆς μεταβολῆς νά δύναται νά διέλθῃ διά προγενεστέρας καταστάσεως ἀλλ'ἐξελίσσεται πάντοτε κατά τοιοῦτον τρόπον ὥστε ἡ ἐντροπία αὐτοῦ ν'αὐξάνεται.

<u>Ἀριθμητικαί ἐφαρμογαί</u>. Προκειμένου περί τῆς εν-

τροπίας μεταβαλλομένου σώματος π.χ. ὕδατος, πάγου, ἀτμοῦ, ἀναφέρομεν τὴν ἐντροπίαν εἰς τὴν μονάδα μάζης τοῦ σώματος π.χ. 1gr καὶ ἐκφράζομεν αὐτὴν εἰς Cal. gr^{-1} $grad^{-1}$, διὰ βασικὴν δὲ κατάστασιν ἀναφορᾶς τῆς ἐντροπίας εἰς τ' ἀνωτέρω παραδείγματα λαμβάνομεν συνήθως ὕδωρ θερμοκρασία 0^oC ἢ 273^oK., μὲ ἄλλους λόγους διὰ ὕδωρ θερμοκρασίας 0^oC θέτομεν $So = 0$.

Νὰ ὑπολογισθῇ ἡ ἐντροπία gr πάγου θερμοκρασίας 0^oC ἐν σχέσει πρὸς ὕδωρ 0^oC.

Ἐὰν λάβωμεν τὸν τύπον

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

καὶ ὁλοκληρώσωμεν αὐτὸν διὰ τὰς καταστάσεις 0 καὶ 1 εὑρίσκομεν, ἐπὶ τῇ ὑποθέσει ἀντιστρεπτῆς μεταβολῆς,

$$S_1 - S_o = \int_o^1 \frac{dT}{T}$$

ἐὰν δὲ λάβωμεν ὑπ' ὄψιν ὅτι $Q = T$ ὅπου C ἡ εἰδικὴ θερμότης τὴν ὁποίαν δεχόμεθα ὡς σταθεράν εὑρίσκομεν

$$S_1 - S_o = C\int_o^1 \frac{dT}{T} = C\left[\ln T_1 - \ln T_o\right]$$

ἢ λαμβάνοντες ἀντὶ φυσικῶν λογαρίθμων δεκαδικοὺς θὰ ἔχωμεν :

$$S_1 - S_o = 2{,}30\, C\left[\log T_1 - \log 273\right]$$

δεδομένου ὅτι ἡ κατάστασις 0 ἀντιστοιχεῖ εἰς θερμοκρασίαν $273^{o}K$.

Προκειμένου περί τοῦ ὕδατος εἶναι $C = 1$ ἐπειδή δέ ἡ λανθάνουσα θερμότης τήξεως τοῦ πάγου εἶναι περίπου 80 Cal /gr ἕπεται ὅτι ἡ ἐντροπία 1gr πάγου 0^{o} C ἐν σχέσει πρός ὕδωρ θερμοκρασίας $0^{o}C$ θά εἶναι

$$S = -\frac{80}{273} = -0,293$$

δεδομένου ὅτι 1gr ὕδατος $0^{o}C$ διά νά μετατραπῆ εἰς πάγον $0^{o}C$ ἤ $273^{o}C$ ἀποδίδει ποσόν θερμότητος 80 Cal .

β) Νά ὑπολογισθῆ ἡ ἐντροπία 1gr πάγου $-10^{o}C$ ὡς πρός ὕδωρ θερμοκρασίας 0^{o}.

Πρός τοῦτο ὑπολογίζομεν τήν ἐντροπίαν πάγου $-10^{o}C$ ὡς πρός πάγον $0^{o}C$ ὅτε ἐάν λάβωμεν ὑπ' ὄψιν ὅτι διά τόν πάγον εἶναι $C = 0,5$ εὑρίσκομεν.

$$2.30\text{-}0,5 \ \left[\log 263 - \log 273 \right] = -0,0186$$

Γνωρίζομεν ἐξ ἄλλου ὅτι ἡ ἐντροπία 1gr πάγου $0^{o}C$ πρός ὕδωρ $0^{o}C$ εἶναι $-0,2930$ ὅτε εὑρίσκομεν

$$S = -0.2930 + 0,0186 = -0,3116$$

γ) Νά ὑπολογισθῆ ἡ ἐντροπία πάγου $-20^{o}C$ ὡς πρός ὕδωρ $0^{o}C$. Ἐργαζόμενοι καθ' ὅμοιον τρόπον εὑρίσκομεν διά τόν πάγον $-20^{o}C$ ὡς πρός πάγον $0^{o}C$.

$$2,30.0,5 \left[\log 253 - \log 273 \right] = -0,0381$$

καί ὡς πρός ὕδωρ $0^{o}C$.

$$-0,2930 - 0,0381 = -0,3311$$

τάς ἀτμομηχανάς, ἔχουν ὑπολογισθῆ διά ἐκτενῆ ὅρια θερμοκρασιῶν, καί μάλιστα ἐπί τῇ βάσει αὐτῶν ἔχουν σχηματισθῆ διαγράμματα τά ὁποῖα εἶναι μεγίστης σημασίας ἰδίᾳ ἐν τῇ σπουδῇ τῶν ἀτμομηχανῶν.

ζ) <u>Ὑπολογισμός τῆς ἐντροπίας τελείου ἀερίου.</u> Ἐπί τῇ βάσει σχέσεως.

$$dQ = C_v dT + pdV$$

ἰσχυούσης διά τό τέλειον ἀέριον προκύπτει

$$dS = \frac{dQ}{T} = C_v \frac{dT}{T} + p \cdot \frac{dV}{T}$$

Ἐάν δέ λάβωμεν ὅτι δι' ἕν Mol ἀερίου εἶναι

$$P = \frac{RT}{V}$$

θά ἔχωμεν

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$$

Ἐάν δέ λάβωμεν ὡς βασικήν κατάστασιν πρός συσχέτισιν τῆς ἐντροπίας τήν κατάστασιν (1) δι' ἥν ἔχομεν τιμάς μεταβλητῶν T_1 V_1 τότε διά νά εὕρωμεν τήν ἐντροπίαν τοῦ ἀερίου ὑπό τήν κατάστασιν (2) χαρακτηριζομένην ὑπό τῶν τιμῶν τῶν μεταβλητῶν T_2, V_2 ἐν σχέσει πρός τήν κατάστασιν (1) ὁλοκληροῦμεν μεταξύ τῶν καταστάσεων (1) καί (2) ὅτε λαμβάνομεν :

$$S_2 - S_1 = C_v \; ln \frac{T_2}{T_1} + R \; ln \frac{V_2}{V_1}$$

Ἐξετάσωμεν ἤδη τήν μεταβολήν τῆς ἐντροπίας κατά τήν ἰσόθερμον ἀποτόνωσιν περίου ἄνευ παραγωγῆς ἐξωτερικοῦ ἔργου. Εἰς τήν περίπτωσιν ταύτην εἶναι $T_2 = T_1$ ἐπομένως

$$S_2 - S_1 = R\ell n \frac{V_2}{V_1}$$

καί ἐπειδή $V_2 > V_1$ ἕπεται $S_2 - S_1 > 0$ ἤτοι ἡ ἐντροπία τοῦ ἀερίου αὐξάνεται, τοῦτο δέ ἐξηγεῖται διότι ἡ μεταβολή αὕτη εἶναι μή ἀντιστρεπτή.

Τοὐναντίον εἰς τήν περίπτωσιν ἀδιαβατικῆς μεταβολῆς εἶναι $dQ=0$ ἐπομένως $dS=0$ ἄρα S=σταθ. οὕτως ἡ ἐντροπία τοῦ ἀερίου παραμένει ἀμετάβλητος.

Ἕνεκα τοῦ λόγου τούτου ἡ ἀδιαβατική μεταβολή ἀερίου ἀποτελεῖ <u>ἰσοεντροπικήν μεταβολήν</u> ἐνῷ ἐν ἀντιθέσει ἡ ἰσόθερμος μεταβολή ἀποτελεῖ <u>ἰσοενεργειακήν μεταβολήν</u>.

η) <u>Τέλος ὡς τελευταίαν ἐφαρμογήν τῆς ἐντροπίας ἀναφέρομεν τό ἀκόλουθον παράδειγμα.</u> Ἐάν ἀναμίξωμεν 1 Kgr ὕδατος θερμοκρασίας T_1 καί 1 Kgr ὕδατος θερμοκρασίας T_1 καί 1 Kgr ὕδατος θερμοκρασίας T_2 θά προκύψουν 2 Kgr ὕδατος θερμοκρασίας $(T_1+T_2)/2$.

Θεωροῦμεν ὡς βασικήν κατάστασιν 1 Kgr ὕδατος θερμοκρασίας T_0 τότε ἐάν λάβωμεν ὡς μονάδα μάζης τό Kgr θά εἶναι :

$$S_1 - S_0 = \int_{T_0}^{T_1} \frac{dQ}{T} = \int_{T_0}^{T_1} \frac{c\,dT}{T} = \ell n \frac{T_1}{T_0}$$

δεδομένου ὅτι διά τό ὕδωρ εἶναι $c = 1$

'Ομοίως

$$S_2 - S_0 = \int_{T_0}^{T} \frac{dQ}{T} = \ln \frac{T_2}{T_0}$$

'Η συνολική ἐντροπία πρό τῆς ἀναμίξεως εἶναι

$$S' = S_1 + S_2 - 2S_0 = \ln \frac{T_1 T_2}{T_2}$$

Μετά τήν ἀνάμιξιν ἔχομεν 2 Kgr ὕδατος θερμοκρασίας $(T_1+T_2)/2$ ἑπομένως θά εἶναι:

$$S'' = 2\,(S_1 - S_2) = 2\ln\left(\frac{T_1+T_2}{2T_0}\right) = \ln\left(\frac{T_1+T_2}{2T_0}\right)^2$$

δεδομένου ὅτι $S_1 - S_2$ ἀναφέρεται εἰς 1Kgr τοῦ μίγματος

Λόγῳ ἀναμίξεως ἡ ἐντροπία μετεβλήθη κατά

$$S'' - S' = \ln\left(\frac{T_1+T_2}{2T_0}\right)^2 - \ln\frac{T_1 T_2}{T_0^2} = \ln\left\{\left[\frac{T_1+T_2}{2T_0}\right]^2 \cdot \left[\frac{T_0^2}{T_1 T_2}\right]\right\} =$$

$$= \ln\frac{(T_1+T_2)}{4T_1 T_2}.$$

'Εξ ἄλλου εἶναι $(T_1+T_2)^2 = 4\,T_1 T_2 + (T_1-T_2)^2$ ἐπομένως

$$\frac{(T_1+T_2)^2}{4T_1 T_2} = 1 + \frac{(T_1-T_2)^2}{4T_1 T_2}$$

$$S'' - S' = \ln\left[1 + \frac{(T_1-T_2)^2}{4T_1 T_2}\right]$$

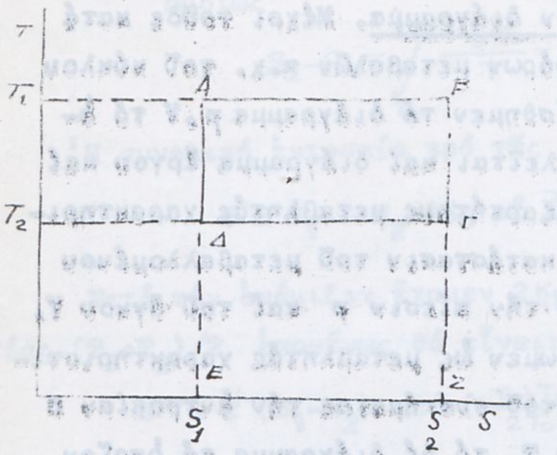
τό δεύτερον μέλος ὅμως εἶναι θετικόν ἐπομένως $S'' > S'_1$ μέ ἄλλους λόγους ἡ ἐντροπία ηὔξησε, τοῦτο δέ δικαιολογεῖται διότι τό φαινόμενον τῆς ἀναμίξεως τῶν δύο μαζῶν ὕδατος καί ἡ ἐξίσωσις τῶν θερμοκρασιῶν αὐτῶν ἀποτελεῖ φαινόμενον μή ἀντιστρεπτόν.

38.- <u>Ἐντροπικόν διάγραμμα.</u> Μέχρι τοῦδε κατά τήν σπουδήν τῶν διαφόρων μεταβολῶν π.χ. τοῦ κύκλου τοῦ CARNOT μετεχειρίσθημεν τό διάγραμμα p.V τό ὁποῖον εἴδομεν ὅτι καλεῖται καί διάγραμμα ἔργου καί εἰς τό ὁποῖον ὡς ἀνεξαρτήτους μεταβλητάς χαρακτηριζούσας τήν ἑκάστοτε κατάστασιν τοῦ μεταβαλλομένου συστήματος, ἐλάβομεν τήν πίεσιν p καί τοῦ ὄγκου V. Δυνάμεθα ὅμως νά λάβωμεν ὡς μεταβλητάς χαρακτηριστικάς τῆς καταστάσεως τοῦ συστήματος τήν ἐντροπίαν S καί τήν θερμοκρασίαν T, τό δέ διάγραμμα τό ὁποῖον προκύπτει ὅταν λαμβάνομεν ἐπί τοῦ ἄξονος τῶν τετμημένων τάς τιμάς τῆς ἐντροπίας S καί ὡς τετηγμένας τάς τιμάς τῆς θερμοκρασίας T καλεῖται ἐντροπικόν διάγραμμα.

Οὕτω εἰς ἐντροπικόν διάγραμμα ἰσόθερμος μεταβολή παρίσταται ὑπό εὐθείας παραλλήλου πρός τόν ἄξονα ἐντροπίας, ἐνῷ ἀδιαβατική μεταβολή, ἐπειδή αὐτη εἶναι ἰσοεντροπική παρίσταται ὑπό εὐθείας παραλλήλου πρός τόν ἄξονα θερμοκρασίας.

Οὕτω ὁ κύκλος τοῦ CARNOT, ὁ ὁποῖος περιορίζεται ὑπό δυο ἰσοθέρμων καί δύο ἀδιαβατικῶν μεταβολῶν θά παρίσταται εἰς σχ.32 ἐντροπικόν διάγραμμα ὑπό ὀρθογωνίου ΑΒΓΔ.

Ἔστω δέ εἰς τό διάγραμμα - τό ἐμβαδόν τό περικλειόμενον ὑπό τοῦ κύκλου CARNOT παριστᾷ τό ἔργον εἰς τό διάγραμμα -TS ἤ τό ἐντροπικόν διάγραμμα τό ἐμβαδόν τοῦ κύκλου CARNOT παρέχει τό ποσόν τῆς θερμότητος τό ὁποῖον μετατρέπεται εἰς μηχανικόν ἔργον, ἕνεκα δέ τοῦ λόγου τούτου τό ἐντροπικόν διάγραμμα καλεῖται πολλάκις καί διάγραμμα θερμότητος.



(Σx 32)

Γενικά δέ εἰς τήν καμπύλην ἐντροπικοῦ διαγράμματος τό ἐμβαδόν τοῦ χωρίου τοῦ περικλειομένου ὑπό τῆς καμπύλης τῆς θεωρουμένης μεταβολῆς τῶν ἄκρων τεταγμένων καί τοῦ ἄξονος τετμημένων ἤ ἄλλως τοῦ ἄξονος ἐντροπίας ἐκφράζει τό ποσόν τῆς θερμότητος τό ὑπεισερχόμενον κατά τήν θεωρουμένην μεταβολήν καί ἐκφράζεται ὑπό τῆς σχέσεως.

$$Q = \int T dS$$

Εἰς τήν περίπτωσιν τοῦ κύκλου τοῦ CARNOT ἀναφερομένου εἰς ἐντροπικόν διάγραμμα παρατηροῦμεν ὅτι τό μεταβαλλόμενον σῶμα προσλαμβάνει ἐκ τῆς θερμικῆς δεξαμενῆς τό ποσόν θερμότητος Q_1 τό ὁποῖον καθορίζεται ὑπό τοῦ ἐμβαδοῦ τοῦ ὀρθογωνίου ΑΒΖΕ=(ΑΒ)(ΑΕ)=

$= T_1(S_1-S_2) = Q_1$ ἐνῷ ἀποδίδει εἰς τὴν θερμικὴν δεξαμενὴν κατωτέρας θερμοκρασίας τὸ ποσὸν θερμότητος Q_2, τὸ ὁποῖον καθορίζει ἀπὸ τοῦ ὀρθογωνίου ΔΓΖΕ=(ΔΓ)(ΖΕ)$=T_2(S_1-S_2) = Q_2$ ἐνῷ τὸ ποσὸν θερμότητος Q_1-Q_2 τὸ ὁποῖον παρίσταται ὑπὸ τοῦ ἐμβαδοῦ μετατρέπεται εἰς μηχανικὸν ἔργον : Ἀλλ' εἶναι

$$ΑΒΓΔ = ΑΒΖΕ - ΔΓΖΕ = T(S_1-S_2) - T_2(S_1-S_2) =$$

$$= (T_1-T_2)(S_1-S_2) = Q_1-Q_2$$

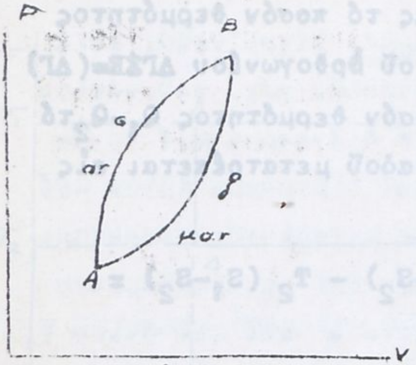
Ἡ ἀπόδοσις τοῦ κύκλου CARNOT ἐκφράζεται ὑπὸ τῆς σχέσεως

$$n = \frac{Q_1-Q_2}{Q_1} = \frac{(T_1-T_2)(S_1-S_2)}{T_1(S_1-S_2)} = \frac{T_1-T_2}{T_1}$$

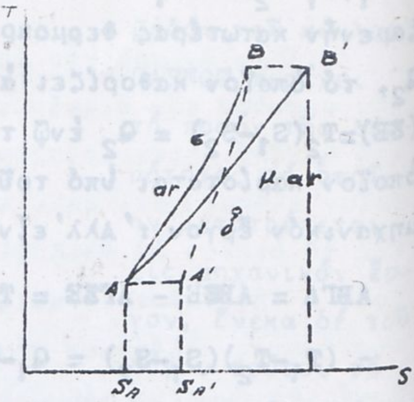
Τὸ ἀνωτέρω ἐξαγόμενον εὑρίσκεται ἐν πλήρει συμφωνίᾳ πρὸς ὅσα γνωρίζομεν ἤδη ἀναφορικῶς πρὸς τὴν σπουδὴν τοῦ κύκλου τοῦ CARNOT.

39.-<u>Μεταβολὴ τῆς ἐντροπίας εἰς μὴ ἀντιστρεπτὰς μεταβολάς.</u> Τὸ ζήτημα τοῦτο ἐξητάσαμεν ἤδη προηγουμένως θὰ ἐξετάσωμεν ὅμως ἤδη τοῦτο ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ ἐντροπικοῦ διαγράμματος ὅπως δείξωμεν τὴν χρηστότητα αὐτοῦ.

Θεωρήσωμεν ὅτι σῶμα ἄγεται ἐκ τῆς καταστάσεως Α εἰς τὴν κατάστασιν Β διὰ τῆς σειρᾶς ἀντιστρεπτῶν μεταβολῶν εἰκονιζομένων ὑπὸ τῆς καμπύλης σ εἰς διάγραμμα - (σχ.33).



(Σχ. 33)



(Σχ. 34)

Ἡ αὐτὴ μεταβολὴ εἰκονίζεται παραπλεύρως εἰς τὸ ἐντροπικὸν διάγραμμα (σχ.34). Εἶναι δὲ διὰ τὴν ἀντιστρεπτὴν μεταβολήν.

$$S_B - S_A = \int_{A\atop ar}^{B} \frac{dQ}{T}$$

Φαντασθῶμεν ἤδη ὅτι τὸ αὐτὸ σῶμα διὰ σειρᾶς μὴ ἀντιστρεπτῶν μεταβολῶν, εἰκονιζομένων εἰς διάγραμμα ρν ὑπὸ τῆς καμπύλης (p), φέρεται ἐκ τῆς καταστάσεως A εἰς τὴν κατάστασιν B.

Ἡ αὐτὴ μεταβολὴ θὰ εἰκονίζεται εἰς τὸ ἐντροπικὸν διάγραμμα ὑπὸ τῆς καμπύλης AB' διότι ἐπειδὴ ἡ μεταβολὴ εἶναι μὴ ἀντιστρεπτὴ ἡ τελικὴ τιμὴ τῆς ἐντροπίας ηὔξησε καὶ ἐπομένως

$$S_{B'} - S_{A} > \int_{A\atop ar}^{B} \frac{dQ}{T}$$

Ὁμοίως ἐὰν ἡ μεταβολὴ γίνεται ἐκ τοῦ B εἰς A κατά τρόπον ἀντιστρεπτόν καμπύλη (σ) θά εἶναι

$$S_A - S_B = \int_{B\,\alpha\rho}^{A} \frac{dQ}{T}$$

'Εάν ὅμως γίνεται κατά τρόπον μή ἀντιστρεπτόν εἰς τό ἐντροπικόν διάγραμμα θά παριστᾶται ὑπό τῆς μεταβολῆς ΒΑ' διότι πάλιν ἡ ἐντροπία αὐξάνεται.

'Εάν ἤδη δεχθῶμεν ὅτι τό σῶμα ἄγεται ἐκ τῆς καταστάσεως Α εἰς Β κατά τρόπον ἀντιστρεπτόν καί ἐπαναφέρεται ἐκ τῆς καταστάσεως Β εἰς τήν Α κατά τρόπον μή ἀντιστρεπτόν τότε προκύπτει εἰς τό διάγραμμα -ρν ὁ κύκλος ΑσΒρΑ ὁ ὁποῖος εἶναι μή ἀντιστρεπτός ὡς περιέχων μή ἀντιστρεπτά στοιχεῖα.

'Εάν δέ λάβωμεν ὑπ' ὄψιν τό ἐντροπικόν διάγραμμα βλέπομεν

$$\int_{A\,\alpha\rho}^{B} \frac{dQ}{T} = S_B - S_A$$

καί

$$\int_{B\,\mu.\alpha\rho}^{A} \frac{dQ}{T} < S_{A'} - S_B$$

'Επομένως διά κλειστόν καί μή ἀντιστρεπτόν κύκλον ἔχομεν

$$\oint \frac{dQ}{t} < S_{A'} - S_A$$

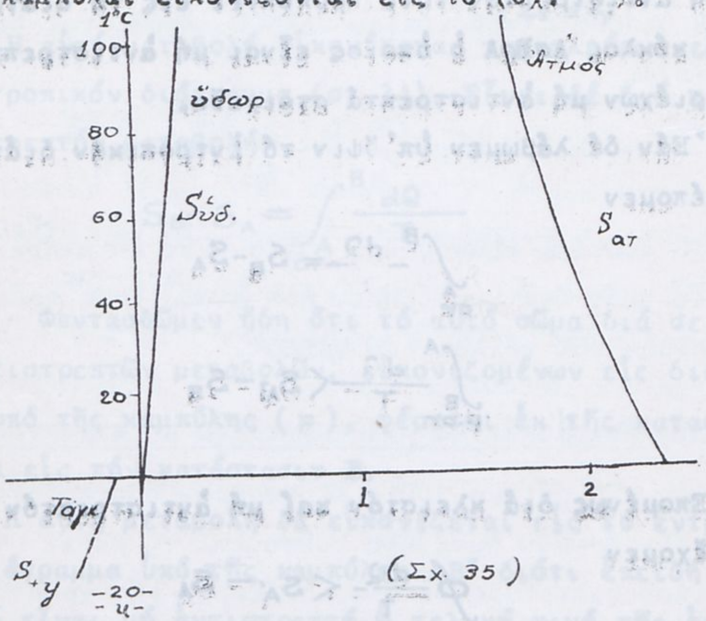
'Επομένως διά μή ἀντιστρεπτόν κύκλον δέν εἶναι $S_A - S_A = 0$ ἀλλά καί πάντοτε θετικόν καί ἐπομένως εἶναι:

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

όπου τό σημεῖον τῆς ἀνισότητος ἰσχύει διά μή ἀντιστρεπτήν μεταβολήν.

38. <u>Ἐφαρμογαί ἐντροπικῶν διαγραμμάτων</u>. Εἰς τά προηγούμενα ὑπελογίσαμεν τήν ἐντροπίαν, ἀτμοῦ ὕδατος πάγου λαβόντες ὡς βασικήν κατάστασιν ὕδωρ θερμοκρασίας $0^{o}C$.

Τάς οὕτω ὑπολογισθείσας τιμάς δυνάμεθα ἤδη νά ἀναφέρωμεν εἰς ἐντροπικόν διάγραμμα ὡς αἱ προκύπτουσαι δέ καμπύλαι εἰκονίζονται εἰς τό (σχ.).



(Σχ. 35)

Κατά τόν ἀνωτέρω τρόπον σχηματίζονται τά ἐντροπικά διαγράμματα ἀτμοῦ καί ὕδατος εἰς τά ὁποῖα καταχωροῦνται καί ἄλλα χαρακτηριστικά στοιχεῖα ὡς ὁ εἰδικός ὄγκος ὁ πόλος ἀτμοῦ κ.λ.π. καί τά ὁποῖα χρησιμοποιοῦνται μεγάλως εἰς τὴν Τεχνικὴν Θερμοδυναμικήν.

Λίαν διαδεδομένον τοιοῦτον διάγραμμα εἶναι τὸ διάγραμμα MOLLIER.

41.- <u>Ἐφαρμογὴ τῆς θερμοδυναμικῆς εἰς τὴν σπουδὴν διατάσεως.</u> Ἐάν διά A καλέσωμεν τὸ ἀποδιδόμενον ἔργον εἰς θερμικάς μονάδας κατά τὴν ἐκτέλεσιν ἀντιστρεπτοῦ κύκλου ἐργαζομένου μεταξὺ τῶν θερμοκρασιῶν T_1 καί T_2 ὅπου $T_1 > T_2$ καί διά Q τὸ χορηγούμενον ποσὸν θερμότητος ὑπὸ τῆς θερμικῆς δεξαμενῆς T_1 ἡ ἀπόδοσις τοῦ κύκλου ἐκφράζεται ὑπὸ τῆς σχέσεως.

$$\frac{A}{Q} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

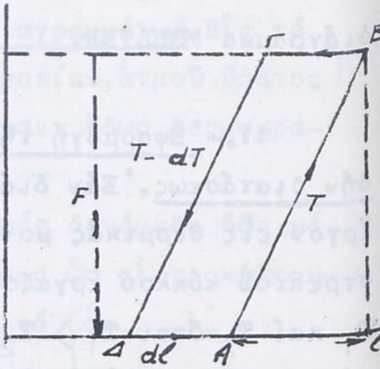
Ἐάν ἡ διαφορά θερμοκρασιῶν μεταξὺ τῶν δύο θερμικῶν δεξαμενῶν θεωρηθῇ ἀπειροστὸν τότε θέτοντες A = καί $T_1 - T_2 = T$ λαμβάνομεν τὴν σχέσιν :

$$\frac{dA}{Q} = \frac{dT}{T}$$

Μέ τὴν βοήθειαν τῆς ἐξισώσεως αὐτῆς θά σπουδάσωμεν τὴν διάτασιν σύρματος. Ἐξαρτῶμεν ἀπό ἀκλονήτου σημείου σύρμα μήκους ℓ καί μέ τὴν βοήθειαν βαρῶν ἐξαρτωμένων ἀπό τοῦ κάτω ἄκρου αὐτοῦ προκαλοῦμεν διάτασιν τοῦ σύρματος διατηροῦντες ὅμως τὴν θερμοκρασίαν σταθεράν.

Ἡ μεταβολή αὕτη ἐάν ἀναφέρωμεν τὴν ἐπιμήκυνσιν καί τά τείνοντα βάρη εἰς διάγραμμα θά παρίσταται ὑπότῆς γραμμῆς ΑΒ (Σχ.36).

Ἀκολούθως εἰς Β ἐλαττώνομεν τὴν θερμοκρασίαν κατά dT διατηροῦντες τὴν τείνουσαν δύναμιν σταθεράν ὅτε τό σῦρμα συστέλλεται κατά dl ἡ δέ μεταβολή αὐτή θά παρίσταται ὑπό τοῦ τμήματος ΒΓ.



(Σχ. 36)

Μετά τοῦτο ἐλαττοῦμεν βαθμηδόν τό τεῖνον βάρος ὅτε προκύπτει ἰσόθερμος συστολή τοῦ σύρματος ἡ ὁποία παρίσταται ὑπό τῆς ΓΔ καί τέλος αὐξάνομεν τήν θερμοκρασίαν κατά dT ὅτε τό σῦρμα ἐπανέρχεται εἰς τήν ἀρχικήν του κατάστασιν ἀκολουθοῦν τήν ΔΑ.

Οὕτω τό σύρμα διέγραψε κλειστήν μεταβολήν· τό δέ ἔργον ἰσοῦται πρός τό ἐμβαδόν τοῦ παραλληλογράμμου Α.Β.Γ.Δ = $A = F.dl$

Ἐάν δέ δεχθῶμεν ὅτι κατά τήν ἐκτέλεσιν τῆς μεταβολῆς ΑΒ χορηγοῦμεν ποσόν θερμότητος ἐκπεφρασμένον εἰς μηχανικάς μονάδας (ergc) τότε θά εἶναι

$$\frac{Fdl}{Q} = \frac{dT}{T}$$

ἐκ δέ τῆς σχέσεως ταύτης εὑρίσκομεν

$$Q = F \cdot T \frac{dl}{dT}$$

'Εξ ἄλλου γνωρίζομεν ὅτι ὁ συντελεστής τῆς γραμμικῆς διαστολῆς α ἐκφράζεται ὑπό τῆς σχέσεως

$$\alpha = \frac{dl}{l dT}$$

οὕτω ἐπί τῇ βάσει τῆς σχέσεως ταύτης εὑρίσκομεν,

$$Q = F.Tl.\alpha$$

'Επειδή τό ποσόν τῆς θερμότητος Q εἶναι θετικόν συνάγομεν ὅτι : σύρμα τό ὁποῖον διαστέλλεται ὑπό ἀπορροφήσεως θερμότητος, ψύχεται ὅταν διατείνεται ὑπό βάρους ἐφ' ὅσον δέν προσδίδομεν εἰς αὐτό ἔξωθεν θερμότητα.

'Εξ ἄλλου ἐάν διά C καλέσωμεν τήν θερμοχωρητικότητα τοῦ σύρματος ἤ ἄλλως τό εἰς ὕδωρ ἰσοδύναμον αὐτοῦ τό ποσόν τῆς θερμότητος Q ἐκπεφρασμένον εἰς μηχανικάς μονάδας εἶναι:

$$Q = T.C.dr$$

ὅπου J τό μηχανικόν ἰσοδύναμον τῆς θερμότητος 4.18. 10^7 erg/cal.

'Εάν δέ τήν τιμήν αὐτήν τοῦ Q θέσωμεν εἰς τήν προηγουμένην ἐξίσωσιν καί ἐπιλύσωμεν ὡς πρός T εὑρίσκομεν.

$$dT = \frac{F.l.T\alpha}{J.C}$$

'Αριθμητική ἐφαρμογή. Νά ὑπολογισθῇ ἡ μεταβολή τῆς θερμοκρασίας ὅταν δύναμις 10 Kgr προκαλεῖ διάτασιν τοῦ σύρματος χαλυβδίνης τομῆς 0,001cm² ἀδιαβατικῶς.

Δεδομένα: Πυκνότης χάλυβος 7.8gr/cm³ εἰδική θερμότης χάλυβος $c = 0,1\,cal\text{-}gr^{-1}grad^{-1}$, $T = 300^0K$

$a = 12.10^{-6}\,grad^{-1}$ $J = 4,18.10^7\,erg/cal$.

Προσδιορίζομεν ἐν ἀρχῇ τήν θερμοχωρητικότητα C τοῦ σύρματος. Ἐάν l τό μῆκος τοῦ σύρματος ἡ μᾶζα αὐτοῦ εἶναι: $m = l\cdot s\cdot p = l.0,001.7.8$ ὅτε ἡ θερμοχωρητικότης αὐτοῦ θά εἶναι $C = m\cdot c = l.\ 0,001.7.8\text{-}01$.

Ἐπομένως ὁ ἀνωτέρω τύπος δι' οὗ ὑπολογίζεται ἡ μεταβολή τῆς θερμοκρασίας γράφεται

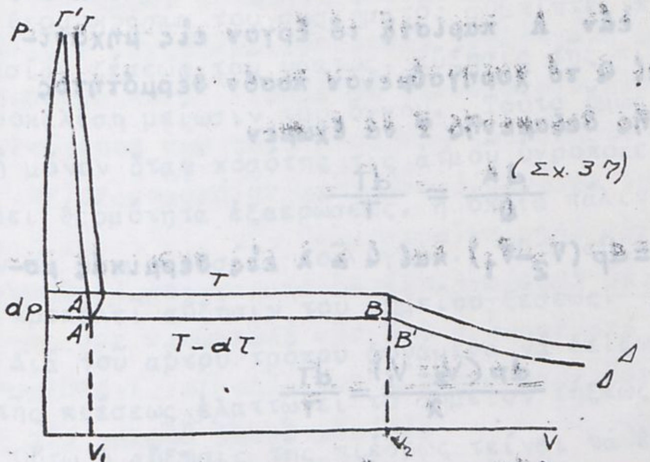
$$dT = \frac{10.981\,000.300\quad l\,12.10^{-8}}{4,18.10^7.\ l.\ 0,001.78.0,1} = 1$$

42.- <u>Σπουδή τῆς μεταβολῆς καταστάσεως σώματος.</u> Θεωρήσωμεν σῶμα ἐν ὑγρᾷ καταστάσει καί ἄς ἐξετάσωμεν τήν μεταβολήν τοῦ ὄγκου αὐτοῦ συναρτήσει τῆς πιέσεως ὑπό σταθεράν θερμοκρασίαν.

Ἡ ἰσόθερμος αὐτη ἡ ὁποία καθορίζεται πειραματικῶς δεικνύεται ὑπό τοῦ (Σχ.37).

Ἐν ἀρχῇ ἐλαττουμένης τῆς πιέσεως αὐξάνει ἀσθενῶς ὁ ὄγκος τοῦ ὑγροῦ κατά τήν καμπύλην ΓΑ μέχρι τοῦ σημείου Α κατά τό σημεῖον Α ἄρχεται τό ὑγρόν ἐξαερούμενον ὁπότε ἡ πίεσις αὐτοῦ διατηρεῖται σταθερά μέχρι τοῦ σημείου Β ὅπου τό ὑγρόν ἔχει ἐξαερωθῆ τελείως.

'Από τοῦ σημείου Β ἐλαττουμένης τῆς πιέσεως τὸ ἀέριον διαστέλλεται ἀκολουθοῦν τὸν κλάδον ΒΔ.



(Σχ. 37)

'Η ὡς ἄνω ἰσόθερμος μεταβολὴ ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν θερμοκρασίαν Τ.

Διὰ θερμοκρασίαν Τ- dΤ θ' ἀντιστοιχῇ ἑτέρα ἰσόθερμος ἡ Γ'Α'Β'Δ'(Σχ.37).

Αἱ εἰς (Σχ.37) εἰκονιζόμεναι δύο ἰσόθερμοι ἀντιστοιχοῦν εἰς τὴν μεταβολὴν καταστάσεως ἑνὸς σώματος ὑπὸ ὑγρὸν εἰς ἀέριον εἰς δὲ τὰ σημεῖα Β καὶ Β' τὸ ἀέριον ἀρχίζει νὰ μεταβάλλεται εἰς ὑγρὸν ἐνῷ εἰς Α καὶ Α' τὸ ὑγρὸν ἀρχίζει νὰ μεταβάλλεται εἰς ἀέριον, κατὰ μῆκος δὲ τῶν ΑΒ καὶ ΑΒ' συνυπάρχουν ἡ ὑγρὰ καὶ ἀέριος φάσις.

'Εὰν ἡ διαφορὰ θερμοκρασίας Τ εἶναι πολὺ μικρὰ τότε τὸ χωρίον ΑΒΒ'Α' δύναται ἄνευ αἰσθητοῦ σφάλματος νὰ θεωρηθῇ ὡς ὀρθογώνιον.

'Εὰν ἤδη δεχθῶμεν ὅτι ἡ λανθάνουσα θερμότης ἐξαερώσεως τῆς οὐσίας εἶναι λ καί φαντασθῶμεν μηχανήν ἰδανικήν (CARNOT) ἐργαζομένη μέ κύκλον ABB΄A΄΄(σχ.37) τότε θά ἔχωμεν ἐάν A παριστᾶ τό ἔργον εἰς μηχανικάς μονάδας καί Q τό χορηγούμενον ποσόν θερμότητος ὑπό τῆς θερμικῆς δεξαμενῆς T θά ἔχωμεν

$$\frac{dA}{Q} = \frac{dT}{T}$$

Ἀλλά $dA = dp(V_2 - V_1)$ καί $Q = \lambda$ εἰς θερμικάς μονάδας ἑπομένως

$$\frac{dp(V_2 - V_1)}{\lambda} = \frac{dT}{T}$$

καί

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(V_2 - V_1)}$$

Ἡ ἐξίσωσις αὐτη εἶναι γνωστή εἰς τήν θερμοδυναμικήν ὡς πρώτη ἐξίσωσις τοῦ CLAPENRON.

Ἤδη θά διακρίνωμεν δύο περιπτώσεις :

1) $V_2 > V_1$ ὡς π.χ. εἰς τήν περίπτωσιν ὕδατος μεταβαλλομένου εἰς ἀτμόν, ὅτε $dp/dT > 0$ δηλαδή αὔξησις τῆς πιέσεως προκαλεῖ ἀνύψωσιν τοῦ σημείου ζέσεως.

2) $V_2 < V_1$ τότε dp/dT ἀρνητικόν τοῦτο δέ συμβαίνει ὅταν ὁ πάγος μετατρέπεται εἰς ὕδωρ, ὅτε αὔξησις τῆς πιέσεως προκαλεῖ ταπείνωσιν τοῦ σημείου πήξεως.

Τ' ἀνωτέρω περιγραφέντα φαινόμενα δύναται νά ἑρμηνευθοῦν φυσικῶς ὡς ἑξῆς :

Θεωρήσωμεν τήν περίπτωσιν ὕδατος μεταβαλλομένου εἰς ἀτμόν ὅτε ὡς εἴδομεν αὔξησις τῆς πιέσεως προ-

καλεῖ αὔξησιν τοῦ σημείου ζέσεως. Εἶναι φανερόν ὅτι, ο-
ταν τό ὕδωρ καί ὁ ἀτμός του εὑρίσκονται ἐν ἰσορροπία. ο-
τε ἡ θερμοκρασία του συστήματος συμπίπτει πρός τήν θερ-
μοκρασίαν ζέσεως τοῦ ὕδατος, αὔξησις τῆς πιέσεως τείνει
νά προκαλέση μείωσιν τοῦ ὄγκου. Τοῦτο ὅμως δύναται νά
συμβῆ μόνον ὅταν ποσότης τις ἀτμοῦ ὑγροποιεῖται ὅτε ἀ-
ποδίδει θερμότητα ἐξαερώσεως, ἡ ὁποία πάλιν προκαλεῖ αὔ-
ξησιν τῆ θερμοκρασίας τοῦ ὑγροῦ. Οὕτω αὔξησις τῆς πιέ-
σεως προκαλεῖ αὔξησιν τοῦ σημείου ζέσεως.

Διά τοῦ αὐτοῦ τρόπου δυνάμεθα νά δείξωμεν ὅτι αὔξη-
σις τῆς πιέσεως ἐλαττώνει τό σημεῖον τήξεως τοῦ πάγου.

Οὕτω ἡ αὔξησις τῆς πιέσεως τείνει νά ἐλαττώση τόν
ὄγκον τοῦ μίγματος πάγου καί ὕδατος εὑρισκομένων ἐν ἰ-
σορροπία εἰς τήν θερμοκρασίαν τήξεως τοῦ πάγου.

Τοῦτο ὅμως δύναται νά γίνῃ μόνον διά τῆς τήξεως
ποσότητος τινός πάγου, διότι ὁ πάγος καταλαμβάνει με-
γαλύτερον ὄγκον ἀπό τό ὕδωρ. Ἡ τῆξις ὅμως τοῦ πάγου
ἀπορροφᾶ θερμότητα ἐκ τοῦ μίγματος, οὕτω δέ ἡ θερμοκρα-
σία αὐτοῦ κατέρχεται.

Τό ἀντίθετον συμβαίνει διά τόν μόλυβδον ὅπου ὁ
στερεός μόλυβδος ἔχει μικρότερον ὄγκον ἀπό τόν ὑγρόν
μόλυβδον. Ἐάν ὅθεν, εἰς μίγμα στερεοῦ καί ὑγροῦ μο-
λύβδου, εὑρισκομένων ἐν ἰσορροπία εἰς τήν θερμοκρασίαν
τήξεως τοῦ μολύβδου, προκαλέσωμεν αὔξησιν τῆς πιέσεως,
ὅτε ἡ αὔξησις τῆς πιέσεως τείνει νά προκαλέση μείωσιν
τοῦ ὄγκου τοῦ μίγματος, τοῦτο ὅμως δύναται νά γίνῃ μόνον
διά πήξεως ποσότητος τινός ὑγροῦ μολύβδου.

'Η πῆξις ὅμως τοῦ μολύβδου ἀποδίδει θερμότητα τήξεως, οὕτω δέ ἡ θερμοκρασία τοῦ μίγματος αὐξάνεται.

Τ'ἀνωτέρω ἐκτιθέμενα ἀποτελοῦν τήν ἀρχήν τοῦ LE CHATELUR ἡ ὁποία διατυποῦται ὡς ἑξῆς : "Οταν σύστημα εὑρίσκεται ἐν ἰσορροπίᾳ, μεταβολή ἑνός τῶν παραγόντων τοῦ συστήματος, παράγει ἀποτέλεσμα τό ὁποῖον τείνει ν' ἀποκαταστήσῃ τήν ἰσορροπίαν.

"Ἀριθμητική ἐφαρμογή. I) Νά ὑπολογισθῇ ἡ αὔξησις τῆς πιέσεως ἡ ἀπαιτουμένη διά τήν ἐλάττωσιν τοῦ σημείου τήξεως τοῦ πάγου κατά I°C. Δίδονται : $\lambda = 80\ cal/gr$ $J = 4,18 \cdot 10^7\ erg/cal$ εἰδικός ὄγκος ὕδατος εἰς 0^o $1\ cm^3/gr$ τοῦ πάγου εἰς 0^o $1,090\ cm^3/gr$ καί I ἀτμόσφαιρα $= 10^6\ dyn/cm^2$.

'Εκ τῆς ἐξισώσεως

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)}$$

ὅπου λ εἰς μηχανικάς μονάδας ἐπειδή $dT = 1^o$ καί $T = 273^o K$, ἔχομεν

$$dp = \frac{80 \cdot 4,18 \cdot 10^7}{273 \cdot 0,09} = 13,6 \cdot 10^7\ dyne/cm^2$$

ἤ I36 ἀτμ.

2) Νά ὑπολογισθῇ ἡ μεγίστη θερμοκρασία κατά τήν ὁποίαν δύναται νά ὑφίσταται πάγος.

'Εάν ἡ πίεσις ἐλαττωθῇ κατά I ἀτμ. τό σημεῖον τήξεως τοῦ πάγου ἀνέρχεται κατά I/I36 = 0,00735 ^{o}C. 'Η θερμοκρασία αὐτή ἀποτελεῖ τήν ἀπαιτουμένην λύσιν, διότι ἐφ' ὅσον ἡ πίεσις εἶναι μία ἀτμόσφαιρα τό σημεῖον τήξεως τοῦ πάγου εἶναι 0° C. Ἐάν δέ ἡ πίεσις ἐλαττωθῆ κατά μίαν ἀτμοσφαίραν, τότε ὁ πάγος θά εὑρίσκεται εἰς τέλειον κενόν καί ἐπομένως ἡ πίεσις δέν εἶναι δυνατόν περαιτέρω νά ἐλαττωθῆ.

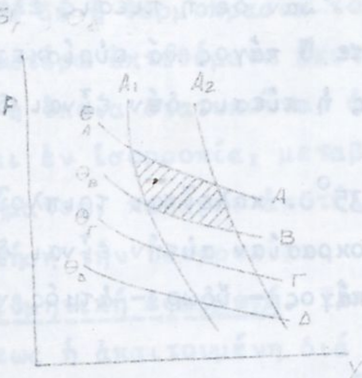
Ἡ θερμοκρασία 0,00735° C. καλεῖται τριπλοῦν σημεῖον καί μόνον εἰς τήν θερμοκρασίαν αὐτήν εἶναι δυνατόν καί αἱ τρεῖς φάσεις ἤτοι πάγος - ὕδωρ - ἀτμός νά συνυπάρχουν.

Αἱ τρεῖς δέ καμπύλαι ἰσορροπίας πιέσεως-θερμοκρασίας διά πάγον, ὕδωρ καί ἀτμόν συναντῶνται εἰς τό τριπλοῦν σημεῖον.

43. <u>Θερμοδυναμική κλίμαξ KELONI</u>. Εἰς τήν σπουδήν τῶν τελείως ἀερίων εἴδομεν ὅτι δυνάμεθα νά μετρήσωμεν θερμοκρασίας διά χρησιμοποιήσεως τοῦ φαινομένου τῆς θερμάνσεως ἀερίου ὑπό σταθερόν ὄγκον. Πράγματι κατά τήν σπουδήν τοῦ ἐν λόγῳ φαινομένου εἴδομεν ὅτι ἡ πίεσις ἑνός ἀερίου εἶναι ἀνάλογος τῆς ἀπολύτου θερμοκρασίας αὐτοῦ. Ἐπί τῆς ἀνωτέρω δέ ἀρχῆς στηρίζεται ἡ κατασκευή τοῦ ἀερικοῦ θερμομέτρου.

Φαντασθῶμεν ἤδη διαφόρους θερμικάς πηγάς Α, Β, Γ, Δ τῶν ὁποίων αἱ ἀπόλυτοι θερμοκρασίαι βαίνουν ἐλαττούμεναι σχ. 38.

Μεταξύ τῶν ἰσοθέρμων Α, Β, Γ, Δ καί τῶν ἀδιαβατικῶν A_1 καί A_2 φαντασθῶμεν ἐργαζομένας μηχανάς CARNOT καί δεχθῶμεν ὅτι ἡ πρώτη μηχανή προλαμβάνει πο-



Σχ. 36

τόν θερμότητος Q_A ἀπό τήν θερμικήν πηγήν Α καί ἀποδίδει τό ποσόν θερμότητος Q_B εἰς τήν πηγήν Β. Ἐπίσης ἡ δευτέρα μηχανή προσλαμβάνει ἐκ τῆς πηγῆς Β. τό ποσόν θερμότητος Q_B καί μεταδίδει εἰς τήν Γ τό ποσόν θερμότητος $Q_Γ$ κ.ο.κ.

Τό ἀποδιδόμενον ὑπό τῆς πρώτης μηχανῆς ἔργον εἶναι κατά τά γνωστά $Q_A - Q_B$ ὑπό τῆς δευτέρας $Q_B - Q_Γ$ καί ἐάν φροντίσωμεν νά ἐκλέξωμεν καταλλήλως τά ἀντίστοιχα διαστήματα θερμοκρασιῶν εἰς τρόπον ὥστε διά τά ἀποδιδόμενα ἔργα νά εἶναι $Q_A - Q_B = Q_B - Q_Γ$ κ.ο.κ. τότε καθορίζομεν ὅτι καί τ' ἀντίστοιχα θερμοκρασιακά διαστήματα θά εἶναι ἴσα καί δέν ἀπομένει ἤ νά ὁρίσωμεν τήν μονάδα καί το μηδέν, διά τήν μέτρησιν τῆς θερμοκρασίας.

Ἐάν διά $Θ_A$ καλέσωμεν τήν θερμοκρασιαν τῆς πηγῆς Α καί διά $Θ_Z$ τήν θερμοκρασίαν τῆς τελευταίας πηγῆς. τότε τό ποσόν θερμότητος τό προσλαμβανόμενον ἐκ τῆς πηγῆς Α εἶναι ἀνάλογον τοῦ ἀριθμοῦ τῶν μηχανῶν, δηλαδή πρός τά θερμοκρασιακά διαστήματα, ἤ πρός τήν πτῶσιν τῆς θερμοκρασίας $Θ_A - Θ_Z$ τοῦτο δέ γράφεται ὑπό τήν μορφήν

$a\,(\theta_A - \theta_Z)$ ὅπου a παριστᾶ τό σκιασμένον ἐμβαδό

Ἐάν εἶναι δυνατόν νά προωθήσωμεν τήν πτῶσιν τῆς θερμοκρασίας κατά τόν αὐτόν τρόπον ὥστε ὅλη ἡ θερμότης νά μετατραπῆ εἰς ἔργον, τότε ἡ ἀπόδοσις $\eta = I$, καί ἡ τελευταία θερμοκρασία εἶναι ἡ κατωτέτη τήν ὁποίαν δυνάμεθα νά φαντασθῶμεν, εἶναι δέ ἡ θερμοκρασία αὕτη τό ἀπόλυτον μηδέν.

Ὑπό τάς συνθήκας ταύτας ἡ ἀπόδοσις $\eta = I$ καί μεταβάλλεται ὡς τό μέγεθος $a\,(\theta_A - 0)$ καί ἐπομένως τό μέγεθος a εἶναι ἀνάλογον τοῦ I/θ_A.

Θεωρήσωμεν ἤδη μηχανήν CARNOT ἐργαζομένην μεταξύ τῶν ἀπολύτων θερμοκρασιῶν θ_A, θ_B τότε θά εἶναι

$$Q_A - Q_B = a(\theta_A - \theta_B)$$

καί ἡ ἀπόδοσις θά εἶναι

$$\frac{Q_A - Q_B}{Q_A} = \frac{a\,(\theta_A - \theta_B)}{a\,\theta_A} = \frac{\theta_A - \theta_B}{\theta_A}$$

Ἐκ τῆς ἄνω σχέσεως προκύπτει:

$$\frac{\quad}{Q_A} = I - \frac{\theta_B}{\theta_A} \quad ἤ \quad \frac{\theta_B}{\theta_A} = \frac{Q_B}{Q_A}$$

Ἐάν ἡ μηχανή ἐργάζεται μεταξύ τῶν θερμοκρασιῶν τοῦ ζέοντος ὕδατος καί τοῦ τηκομένου πάγου καί καθορίσωμεν ἐντός τοῦ θερμοκρασιακοῦ τούτου διαστήματος 100 βαθμούς τῆς κλίμακος μας, τότε δυνάμεθα νά γράψωμεν τήν σχέσιν :

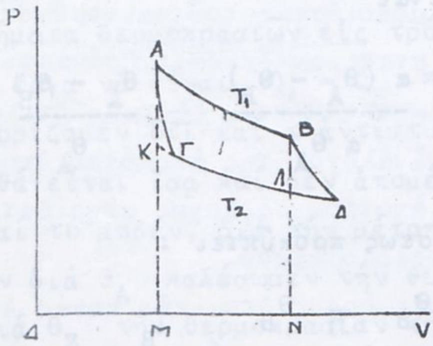
$$\frac{Q_{\alpha\tau\mu}}{Q_{\pi\alpha\gamma}} = \frac{\theta_{\alpha\tau\mu}}{\theta_{\pi\alpha\gamma}} = \frac{\theta_{\pi\alpha\gamma} + 100}{\theta_{\pi\alpha\gamma}}$$

Οὕτω ἡ θερμοδυναμική κλίμαξ ὁρίζεται τελείως.

Ἤδη θά ἐξετάσωμεν πῶς αὐτη δύναται νά πραγματοποιηθῆ πρακτικῶς.

Ἔστω ὅτι σχ. 39 ὅτι ΑΒΓΔ παριστᾶ κύκλον CARNOT ἐργαζόμενον μέ τέλειον ἀέριον.

Ἔστω T_1 ἡ ἀπόλυτος θερμοκρασία τῆς ἰσοθέρμου ΑΒ καί T_2 ἡ τῆς κατωτέρας ἰσοθέρμου ΓΔ. Ἔστω δέ ὅτι ἡ ἀρχή Ο ἀντιστοιχεῖ εἰς τό μηδέν δεχόμεθα δέ ὅτι αἱ δύο κλίμακες συμφωνοῦν εἰς τό μηδέν.



Σχ. 39.

Ἡ ἀπόδοσις τοῦ κύκλου CARNOT θά εἶναι :

$$\eta = \frac{A\,B\,\Delta\,\Gamma}{A\,B\,N\,M}$$

ἐάν δεχθῶμεν, ὅτι ἡ ΟΜΝ παριστᾶ τήν ἰσόθερμον τήν ἀντιστοιχοῦσαν εἰς μηδέν.

Εἶναι ὅμως φανερόν ὅτι ΑΜ καί ΚΜ παριστοῦν πιέσεις ὑπό σταθερόν ὄγκον συνεπῶς θά εἶναι

$$\frac{AM}{KM} = \frac{T_1}{T_2} \quad ἤ \quad \frac{AK}{AM} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Διά τόν αὐτόν λόγον θά ἔχωμεν :

$$\frac{BN}{\Lambda N} = \frac{T_1}{T_2} \quad ἤ \quad \frac{B\Lambda}{BN} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

καί ἐκ τῶν ἄνω σχέσεων εὑρίσκομεν εὐκόλως

$$\frac{AK + B\Lambda}{AM + BN} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

καί ἑπομένως

$$\eta = \frac{AB\Lambda K}{ABNM} = \frac{\frac{1}{2}(AK+B\Lambda)\ MN}{\frac{1}{2}(AM+BN)\ MN} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Ἡ ὡς ἄνω σχέσις δικαιολογεῖται ἐάν δεχθῶμεν ὅτι $T_1 - T_2$ πολύ μικρόν ἤτοι ὅτι αἱ ἰσόθερμοι AB καί ΓΔ κεῖνται πολύ πλησίον πρός ἀλλήλας.

Γνωρίζομεν ὅμως ὅτι, ἐφ' ὅσον αἱ θερμοκρασίαι θ_1 καί θ_2 ὁρίζονται εἰς τήν θερμοδυναμικήν κλίμακα εἶναι

$$\eta = \frac{\theta_1 - \theta_2}{\theta_1}$$

Έπομένως έχομεν

$$\frac{\theta_1 - \theta_2}{\theta_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

καί

$$\frac{\theta_1}{\theta_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

ήτοι αί δύο κλίμακες συμφωνοῦν πλήρως.

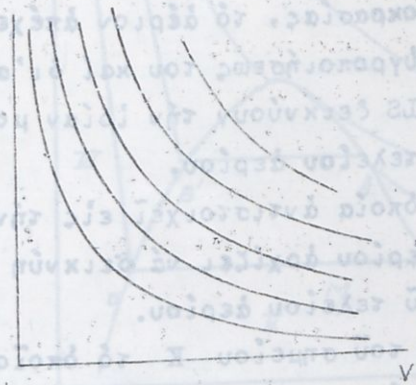
Ἡ θερμοδυναμική κλίμαξ πλεονεκτεῖ ὅλων τῶν ἄλλων θερμομετρικῶν κλιμάκων διότι εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς ὕλης.

44, Ἐφαρμογή τῆς θερμοδυναμικῆς εἰς τήν ὑγροποίησιν τῶν ἀερίων. Προκειμένου περί τελείων ἀερίων ὅταν θεωροῦμεν μάζαν ἴσην πρός 1 *mol* (γραμμομόριον) εἴδομεν ὅτι ὁ ὄγκος V ἡ πίεσις P καί ἡ θερμοκρασία T συνδέονται διά τῆς σχέσεως

$$PV = RT$$

ἡ ὁποία ἀποτελεῖ τήν ἐξίσωσιν τῶν τελείων ἀερίων.

Ἐάν διά διαφόρους θερμοκρασίας ἀναφέρομεν τήν ἄνω ἐξίσωσιν τῶν τελείων ἀερίων εἰς PV-διάγραμμα προκύπτει ἡ ἐν σχ. 40 εἰκονιζομένη οἰκογένεια καμπυλῶν, αἱ ὁποῖαι καλοῦνται ἰσόθερμοι τοῦ τελείου ἀερίου. Αἱ ἀνώτεραι καμπύλαι ἰσχύουν δι' ὑψηλάς θερμοκρασίας καί αἱ κατώτεραι εἰς ταπεινοτέρας.



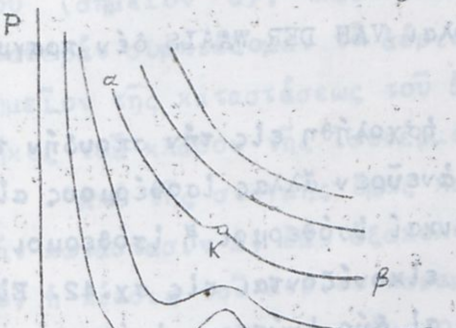
Σχ. 40.

'Εν τούτοις αἱ ἔρευναι κατέδειξαν ὅτι ἡ προηγουμένη ἐξίωσις καί αἱ θεωρητικαί καμπύλαι τοῦ σχ. 40 δέν ἰσχύουν διά τά πραγματικά ἀέρια ὁ δέ VAN DER WAALS προέτεινε διά τά πραγματικά ἀέρια τήν ἐξίσωσιν

$$\left(P+\frac{\alpha}{V^2}\right)(V-\beta) = RT$$

ὅπου α καί β χαρακτηριστικαί ἑκάστου ἀερίου.

Ἐάν ἀναφέρωμεν διά τάς διαφόρους θερμοκρασίας τάς ἀνωτέρω καμπύλας εἰς PV- διάγραμμα θά προκύψουν αἱ οἰκογένειαι τῶν καμπυλῶν τοῦ σχ. 4I, αἱ ὁποῖαι καλοῦνται ἰσόθερμοι VAN DER WAALS. 'Εκ τοῦ σχ. 4I βλέπομεν ὅτι εἰς τάς ὑψηλάς θερμοκρασίας αἱ ἰσόθερμοι VAN DER WAALS συμπίπτουν πρός τάς ἰσοθέρμους τοῦ τελείου ἀερίου, ἐνῶ εἰς τάς ταπεινάς θερμοκρασίας ἔχουν ἐντελῶς διάφορον μορφήν.



Σχημα 41

'Η ἰσόθερμος καμπύλη Κ ἀποτελεῖ ὁρικήν καμπύλην ἀπό τῆς ὁποίας αἱ ἰσόθερμοι VAN DER WAALS δέν συμπίπτουν πρός τάς ἰσοθέρμους τοῦ τελείου ἀερίου.

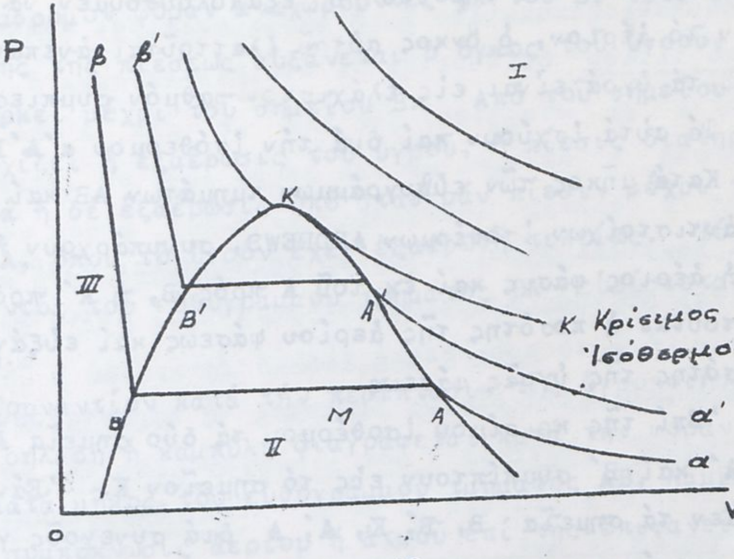
Εἰς τάς ὑψηλάς θερμοκρασίας, τό ἀέριον ἀπέχει πολύ ἀπό τάς συνθήκας τῆς ὑγροποιήσεως του καί δι'αὐτό αἱ ἰσόθερμοι VANDER WAALS δεικνύουν τήν ἰδίαν μορφήν πρός τάς ἰσοθέρμους τοῦ τελείου ἀερίου.

'Η ἰσόθερμος αβ, ἡ ὁποία ἀντιστοιχεῖ εἰς τήν κρίσιμον θερμοκρασίαν τοῦ ἀερίου ἀρχίζει νά δεικνύη διαφοράν ἀπό τήν ἰσόθερμον τοῦ τελείου ἀερίου.

'Η πίεσις καί ὄγκος τοῦ σημείου Κ τό ὁποῖον κεῖται ἐπί τῆς κρισίμου ἰσοθέρμου δηλαδή τῆς ἰσοθέρμου τῆς ἀντιστοιχούσης εἰς τήν κρίσιμον θερμοκρασίαν καλοῦνται κρίσιμος πίεσις καί κρίσιμος ὄγκος τά δέ δύο αὐτά στοιχεῖα μετά τῆς κρισίμου θερμοκρασίας ἀποτελοῦν τά κρίσιμα χαρακτηριστικά στοιχεῖα τοῦ ἀερίου.

'Εν τούτοις αἱ καμπύλαι VAN DER WAALS δέν πραγματοποιοῦνται πειραματικῶς.

'Ο ANDREWS, ὁ ὁποῖος ἠσχολήθη εἰς τήν σπουδήν τῆς ὑγροποιήσεως τῶν ἀερίων, ἀνεῦρεν ἄλλας ἰσοθέρμους αἱ ὁποῖαι καλοῦνται πειραματικαί ἰσόθερμοι ἤ ἰσόθερμοι τοῦ ANDREWS καί αἱ ὁποῖαι εἰκονίζονται εἰς σχ.42. Εἰς τάς ἀνωτέρας θερμοκρασίας αἱ δύο ἀνώτεραι ἰσόθερμοι συμπίπτουν πρός τάς ἰσοθέρμους τοῦ τελείου ἀερίου. 'Η καμπύλη Κ ἀποτελεῖ τήν κρίσιμον ἰσόθερμον. Αἱ δύο κατώτεραι καμπύλαι ὡς ἡ β'Β'Α α καί β Β Α α παριστοῦν ἰσοθέρμους ANDREWS.



Σχῆμα 42

Ἐάν θεωρήσωμεν τήν κατωτέραν ἰσόθερμον β Β Α α, παρατηροῦμεν ὅτι ὅταν ἀναχωροῦμεν ἀπό μεγάλας τιμάς ὄγκου (σημεῖον α), καί διατηροῦντες τήν θερμοκρασίαν σταθεράν συμπιέζομεν τό ἀέριον, τότε τό παραστατικόν σημεῖον τῆς καταστάσεως τοῦ ἀερίου μετατοπίζεται κατά μῆκος τοῦ κλάδου τῆς ἰσοθέρμου α Α.

Ἀπό τῆς στιγμῆς ὅμως καθ'ἥν τό ἀέριον φθάσει εἰς τήν κατάστασιν Α, ἐάν ἐξακολουθήσωμεν νά συμπιέζωμεν αὐτό, ἡ πίεσις τοῦ ἀερίου παραμένει ἀμετάβλητος, ἀλλά τό ἀέριον ἄρχεται ὑγροποιούμενον καί ἐφ'ὅσον ἡ συμπίεσις ἐξακολουθεῖ, τό ἀέριον ἐξακολουθεῖ ὑγροποιούμενον αὐξανομένης τῆς ὑγρᾶς φάσεως ἔναντι τῆς ἀερίου, εἰς δέ τό σημεῖον Β, ἡ ὑγροποίησις τοῦ ἀερίου ἔχει συντελεσθῆ ὁλοκληρωτικῶς.

'Εάν ἀπό τοῦ σημείου B ἐξακολουθοῦμεν νά συμπιέζωμεν τό ἀέριον, ὁ ὄγκος αὐτοῦ ἐλαττοῦται ἀνεπαισθήτως διότι τά ὑγρά εἶναι εἰς ἐλάχιστον βαθμόν συμπιεστά.

Τά αὐτά ἰσχύουν καί διά τήν ἰσόθερμον α΄Α΄Β΄β΄

Κατά μῆκος τῶν εὐθυγράμμων τμημάτων AB καί Α΄Β΄ τῶν ἀντιστοίχων ἰσοθέρμων ANDREWS, συνυπάρχουν ἡ ὑγρά καί ἡ ἀέριος φάσις καί ἐκ τοῦ Α πρός Β, ἡ Α΄ πρός Β΄ ἐλαττοῦται ἡ ποσότης τῆς ἀερίου φάσεως καί εὐξάνεται ἡ ποσότης τῆς ὑγρᾶς φάσεως.

'Επί τῆς κρισίμου ἰσοθέρμου τά δύο σημεῖα Α καί Β ἤ Α΄ καί Β΄ συμπίπτουν εἰς τό σημεῖον Κ. 'Εάν ἑνώσωμεν τά σημεῖα Β, Β΄, Κ, Α΄, Α διά συνεχοῦς γραμμῆς, προκύπτει χαρακτηριστική καμπύλη, ἡ ὁποία καλεῖται καμπύλη κόρου.

'Η καμπύλη κόρου διαιρεῖ τό ἐπίπεδον εἰς τρεῖς διακεκριμένας περιοχάς I II III.

'Η περιοχή I ἡ ὁποία καθορίζεται ὑπό τοῦ ἀριστεροῦ κλάδου τῆς κρισίμου ἰσοθέρμου μέχρι τοῦ σημείου Κ καί ἐκ τοῦ κλάδου ΚΑ΄Α τῆς καμπύλης κόρου ἡ θεωρουμένη οὐσία εὑρίσκεται ὑπό τήν ἀέριον φάσιν.

Εἰς τήν περιοχήν II ἡ ὁποία εὑρίσκεται κάτωθεν τῆς καμπύλης κόρου συνυπάρχουν ἡ ὑγρά καί ἡ ἀέριος φάσις ἐν ἰσορροπίᾳ ὑφ' ὅλας τάς δυνατάς ἀναλογίας.

Εἰς τήν περιοχήν III ἡ οὐσία εὑρίσκεται ὑπό τήν ὑγράν φάσιν.

'Εάν παρακολουθήσωμεν τήν ἰσόθερμον α Α΄Ββ κατά τήν ἀνάδρομον φοράν ἀναχωροῦντες ἐκ τοῦ β, τότε ἐλαττουμένης τῆς πιέσεως αὐξάνεται ὁ ὄγκος τοῦ ὑγροῦ, τοῦτο δέ διαρκεῖ μέχρι τοῦ σημείου Β. 'Από τοῦ σημείου τούτου ἀρχίζει ἡ ἐξαέρωσις τοῦ ὑγροῦ, ἡ πίεσις διατηρεῖται σταθερά ἡ δέ ἐξαέρωσις ὑπό σταθεράν πίεσιν μέχρι τοῦ σημείου Α, ὅπου τό ὑγρόν ἔχει ἐξαερωθῆ τελείως. Τό ὑγρόν οὕτω ἐντός τοῦ εὐθυγράμμου τμήματος ΒΑ εὑρίσκεται ἐν βρασμῷ.

Τουναντίον κατά τήν περίπτωσιν τῆς ὑγροποιήσεως, ὅταν, δηλαδή ἡ καμπύλη διαγράφεται κατά τήν φοράν αΑΒβ τότε κατά μῆκος τοῦ εὐθυγράμμου τμήματος ΑΒ, λαμβάνει χώραν συμπύκνωσις ἀερίου ἤ ἀτμοῦ ἐπί τῆς ἐπιφανείας τοῦ εἰς Α ἀρχικῶς ἐμανισθέντος ὑγροῦ.

45. <u>Καμπύλαι σταθεροῦ τίτλου.</u> Θεωρήσωμεν τό εὐθύγραμμον τμῆμα ΑΒ (σχ.42) καί ἄς ὑποθέσωμεν ὅτι εἰς τό σημεῖον Μ ἐπί ἑνός 1Kgr μίγματος π.χ. ὕδατος καί ἀτμοῦ ὑφίστανται xKgr ἀτμοῦ καί $1-x$ Kgr ὕδατος, ὅτε λέγομεν ὅτι ὁ τίτλος τοῦ μίγματος εἶναι x ὅπου x περιλαμβάνεται κατά μῆκος τοῦ τμήματος Α καί Β εἶναι δέ διά τό σημεῖον Α, $x=1$ καί διά τό Β $x=0$

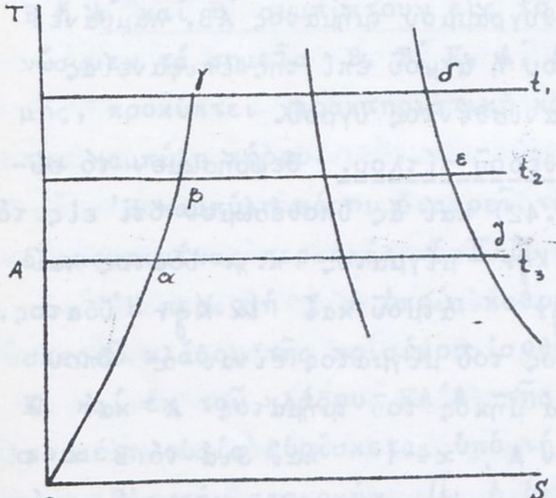
'Εάν δέ δεχθῶμεν $x=K$ ὅπου Κ σταθερά ποσότης καί ὡς τοιοῦτον σημεῖον δεχόμεθα τοῦ Μ ἐπί τοῦ τμήματος ΑΒ (σχ.42), τότε ἐπί ἑκάστου εὐθυγράμμου τμήματος τῶν ἰσοθέρμων (σχ.42) δυνάμεθα νά ἀνεύρωμεν ἀντίστοιχον σημεῖον εἰς τό ὁποῖον ν'ἀντιστοιχῇ ὁ αὐτός τίτλος.

'Εάν δέ τά σημεῖα ταῦτα ἑνώσωμεν διά συνεχοῦς γραμμῆς προκύπτει ἡ καμπύλη Γ ἡ ὁποία καλεῖται καμπύλη σταθεροῦ τίτλου δεικνύεται δέ ὅτι εἶναι

$$\frac{BM}{BA} = K$$

Αἱ καμπύλαι κόρου εἶναι ἐπίσης καμπύλαι σταθεροῦ τίτλου καί τό πρός ἀριστερά σκέλος αὐτῆς, ἀντιστοιχεῖ εἰς $x=o$ ἐνῶ τό πρός δεξιά εἰς $x=1$.

Τά ἀνωτέρω ἐκτιθέμενα δύνανται νά παρασταθοῦν γραφικῶς καί εἰς ἐντροπικόν διάγραμμα.



Σχῆμα 43.

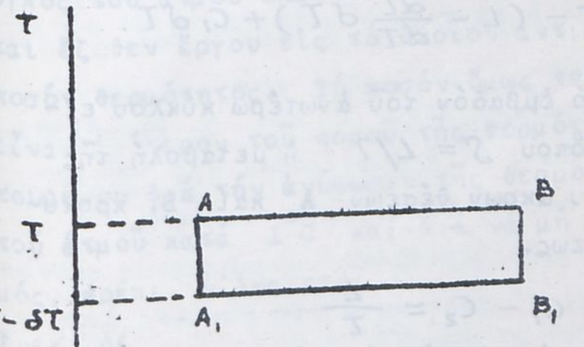
Αἱ ἰσόθερμοι εἰς τό διάγραμμα τοῦτο (σχ.43) παρίστανται δι' εὐθειῶν παραλλήλων πρός τόν S ἄξονα, ἐξ αὐτῶν δέ εἰς τό διάγραμμα παριστῶμεν τρεῖς ἀντιστοιχούσας εἰς τάς θερμοκρασίας t_1, t_2, t_3

Ἀκολούθως εἰς τό διάγραμμα ἀναφέρομεν τάς τιμάς ἐντροπίας 1Kgr. ὕδατος συσχετιζομένας ὡς πρός βάσιν ὕδωρ θερμοκρασίας 0^o, τάς ἀντιστοιχούσας εἰς τάς θερμοκρασίας t_1, t_2, t_3 ὅτε προκύπτει ἡ καμπύλη Οαβγ. Εἰς τό αὐτό διάγραμμα ἀναφέρομεν τάς τιμάς ἐντροπίας $1 Kgr$ ἀτμοῦ ὡς πρός ὕδωρ θερμοκρασίας 0^o ὅτε προκύπτει ἡ καμπύλη δεζ.

Ἀπό Α εἰς α, ἐπί τῆς ἰσοθέρμου t_3 α τό ὕδωρ εὑρίσκεται ἐν ὑγρᾷ φάσει καί τό σημεῖον α ἀποτελεῖ σημεῖον κόρου (ὕδωρ κεκορεσμένον) μεταξύ α καί ζ, ἔχομεν μίγμα ὕδατος καί ἀτμοῦ, καί ὅπου τό σημεῖον ζ παριστᾷ πάλιν σημεῖον κόρου κεκορεσμένος ἄτμός καί πέραν τοῦ ζ ὑφίσταται ὑπέρθερμος ἀτμός.

Ἡ καμπύλη Γ ἀποτελεῖ καμπύλην ἴσου τίτλου.

46. <u>Δευτέρα ἐξίσωσις τοῦ CLAPEYRON. Ὑπολογισμός εἰδικῶν θερμοτήτων.</u> Ἔστω τό διάγραμμα (σχ.44) παριστᾷ τό ἐντροπικόν διάγραμμα οὐσίας τινός, ἡ ὁποία μεταβάλλει κατά μῆκος τῶν ἰσοθέρμων ΑΒ καί $A_I B_I$ ἀντιστοιχούσας εἰς τάς θερμοκρασίας Τ καί Τ-δΤ. Ἐάν δεχθῶμεν ὅτι τό διάγραμμα ἀναφέρεται εἰς 1 gr τῆς οὐσίας καί ὑποθέσωμεν ὅτι ὁ κύκλος $ABB_I A_I$ εἶναι ἄνευ αἰσθητοῦ σφάλματος ὀρθογώνιον, καί ἐάν



Σχημα 44

δεχθῶμεν πρός τούτοις ὅτι αἱ λανθάνουσαι θερμότητες ἐπί τῶν δύο ἰσοθέρμων AB καί $A_I B_I$ εἶναι L καί L – $\delta L = L - \frac{dL}{dT}\cdot dT$ καί ὅτι αἱ εἰδικαί θερμότητες τῶν δύο φάσεων εἶναι C_I καί C_2, θά προκύψουν τά ἑξῆς :

Κατά μῆκος τῆς μεταβολῆς AB ἀπορροφᾶται τό ποσόν θερμότητος L ἐνῶ κατά μῆκος τῆς BB_I, ἀπορροφᾶται τό ποσόν θερμότητος $-C_2\cdot\delta T$ κατά μῆκος τῆς $B_I A_I$ ἀπορροφᾶται τό ποσόν θερμότητος $-(L-\frac{dL}{dT}dT)$ ἐνῶ κατά μῆκος τῆς $A_I A$ ἀπορροφᾶται τό ποσόν θερμότητος $C_1\delta T$.

Τό ποσόν τῆς θερμότητος, τό ὁποῖον ἀπορροφᾶται κατά τήν ἐκτέλεσιν τοῦ κύκλου ABB_IA_IA εἶναι :

$$L - C_2\delta T - (L - \frac{dL}{dT}\delta T) + C_1\delta T$$

Δεδομένου ὅτι τό ἐμβαδόν τοῦ ἀνωτέρω κύκλου εἶναι $S\cdot\delta T = (L/T)\delta T$ ὅπου $S = L/T$ ἡ μεταβολή τῆς ἐντροπίας, μεταξύ τῶν ἄκρων θέσεων A καί B, προκύπτει ἐκ τῆς ἄνω σχέσεως

$$\frac{dL}{dT} + C_1 - C_2 = \frac{L}{T}$$

Ἡ ἐξίσωσις αὐτή ἀποτελεῖ τήν δευτέραν ἐξίσωσιν τοῦ CLAPEYRON καί ἐπιτρέπει τόν ὑπολογισμόν τῆς εἰδικῆς θερμότητος π.χ. τοῦ κεκορεσμένου ἀτμοῦ ὕδατος, θερμοκρασίας 100^o C.

Οὕτω διά ὕδωρ καί ἀτμόν εἰς 100^o C εἶναι

$dL/dT = -0,695$ καί $C_1 = 1$ $L = 537$ cal/gr

καί T= 373 καί ἐπομένως $-0,695 + 1 - C_2 = 1,44$ καί

C_2 = - 1,135, ήτοι ... θερμότης του κεκορεσμένου ατμού εις 100°C είν... οπλαδή διά νά αυξηθή ή θερμοκρασία 1gr ...κορεσμένου ατμού κατά 1°C πρέπει αντί νά προσδώ... ...μότητα τουναντίον ν' αφαιρέσωμεν θερμότητα.

Τό φαινόμενον τούτο ... δέχεται τήν ακόλουθον φυσικήν ερμηνείαν.

Γνωρίζομεν ότι ή μεγί... του ύδρατμού αυξάνεται μετά τής θερμοκρασ... ...κειμένως διά νά αυξήσωμεν τήν θερμοκρασί... ...ατμού δι' αυξήσεως τής πιέσεως. Λόγω όμως τής ... και ... εξ αυτής προκυπτούσης αυξήσεως τής ... οπλασίας, ο ειδικός όγκος του ατμού ελαττούται καί ... καταλίσκεται έξωθεν έργου εις τό οποίον αντιστοιχεί ωρισμένον ποσόν θερμότητος. Τό ποσόν όμως τούτο θερμότητος είνα... ...τερον του ποσού τής θερμότητος, του απαιτουμένου διά τήν ανύψωσιν τής θερμοκρασίας 1gr του ατμού κατά 1°C καί διά νά μή υπερθερμανθή ο ατμός, πρέπει ν' αφαιρεσ... ...ποσόν θερμότητος ... ένεκα δε ... τούτο ... ...μότης του κεκορεσμένου α... ...ναι α...

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ ΕΚΤΟΝ

Σπουδή τῆς θερμοδυναμικῆς ἰσορροπίας συστήματος

47. Γενικά. Εἰς τά προηγούμενα ἐγνωρίσαμεν ὅτι εἰς τήν θερμοδυναμικήν καλοῦμεν θερμοδυναμικόν σύστημα, ἐν ἧ περισσότερα σώματα, τά ὁποῖα ἐξετάζομεν ὅλως ἰδιαιτέρως ἀπό τοῦ ὑπολοίπου κόσμου, ὁ ὁποῖος λέγομεν ὅτι ἀποτελεῖ τό περιβάλλον τοῦ συστήματος.

Ἐξ ἄλλου εἴδομεν ὅτι εἰς ἕκαστον σύστημα διακρίνομεν φάσεις καί ἀνεξάρτητα συστατικά.

Θεωρήσωμεν ἤδη σύστημα τοῦ ὁποίου ὁ ἀριθμός τῶν φάσεων εἶναι φ καί ὁ ἀριθμός τῶν ἀνεξαρτήτων συστατικῶν α.

Οἱ δύο οὗτοι ἀριθμοί ἤτοι φ καί α δέν εἶναι ἀνεξάρτητοι ἀπ' ἀλλήλων, ἀλλά συνδέονται ὑπό τοῦ κανόνος τοῦ GIBBS, ὁ ὁποῖος διατυποῦται ὡς ἑξῆς.

Ὁ ἀνώτατος δυνατός ἀριθμός συνυπαρχουσῶν φάσεων εἰς ἕν σύστημα εἶναι τό πολύ κατά δύο μονάδας ἀνώτερος τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἀνεξαρτήτων συστατικῶν.

Ὁ ἀνωτέρω κανών ἐκφράζεται ἀναλυτικῶς ὑπό τῆς σχέσεως :

$$\varphi \leqslant \alpha + 2$$

Οὕτω τό ὕδωρ τό ὁποῖον ἀποτελεῖ σύστημα ἐξ ἑνός ἀνεξαρτήτου συστατικοῦ, ὁ ἀνώτατος ἀριθμός φάσεων αὐτοῦ εἶναι $\varphi = 2 \quad I = 3$.

Ὑπό δεδομένας συνθήκας θερμοκρασίας καί πιέσεως εἶναι δυνατόν νά συνυπάρχουν καί αἱ τρεῖς φάσεις, ἤτοι ὕδωρ, ἀτμός καί πάγος νά εὑρίσκωνται ἐν θερμοδυναμικῇ ἰσορροπίᾳ.

Ἐάν ὁ ἀριθμός τῶν συνυπαρχουσῶν φάσεων εἶναι δύο, τότε μία τῶν μεταβλητῶν εἶναι ἐλευθέρα π.χ. διά τό σύστημα ἀτμός ὕδωρ ἡ θερμοκρασία, ἐνῶ ἡ πίεσις ὅταν δοθῇ ἡ θερμοκρασία εἶναι τελείως ὡρισμένη.

Τουναντίον ὅταν θεωρήσωμεν μονοφασικόν σύστημα ὡς π.χ. ἀέριον, τότε ἡ πίεσις δέν ἀποτελεῖ μονότιμον συνάρτησιν τῆς θερμοκρασίας, ἀλλά δευτέραν ἀνεξάρτητον μεταβλητήν.

Γενικῶς ἐάν $a+2$ παριστᾷ τόν ἀνώτατον δυνατόν ἀριθμόν φάσεων καί φ τόν ἀριθμόν τῶν πράγματι ὑπαρχουσῶν φάσεων τότε ὁ ἀριθμός η τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν ἤ ἄλλως τῶν βαθμῶν ἐλευθερίας τοῦ συστήματος ἐκφράζεται ὑπό τῆς σχέσεως

$$\eta = a + 2 - \varphi$$

Οὕτω διά τό ὕδωρ ὁ ἀνώτατος ἀριθμός δυνατῶν φάσεων εἶναι 3, εἰς τό σύστημα ὕδωρ - πάγος, ὑφίστανται δύο φάσεις ὅθεν ἔχομεν $a+2=3$ καί $\varphi = 2$ ἑπομένως $\eta = 3 - 2 = 1$ ἤτοι ὑφίσταται μία μόνον ἀνεξάρτητος μεταβλητή ἤτοι εἷς μόνον βαθμός ἐλευθερίας, καί ἐφ' ὅσον θεωροῦμεν ὡς ἀνεξαρτήτους μεταβλητάς τήν πίεσιν p καί τήν θερμοκρασίαν T, τότε ἐάν δοθῇ π.χ. ἡ θερμοκρασία ἡ πίεσις εἶναι τελείως καθωρισμένη.

Θεωρήσωμεν ὑδατικόν διάλυμα χλωριούχου Νατρίου, τό ὁποῖον ὡς γνωστόν ἀποτελεῖ μονοφασικόν σύστημα μέ δύο ἀνεξάρτητα συστατικά, εἰς τό σύστημα τοῦτο δυνάμεθα νά δεχθῶμεν ὡς δευτέραν φάσιν τόν ὑδρατμόν ὑφιστάμενον ἄνωθεν τοῦ διαλύματος, ὅτε ὁ ἀνώτατος δυνατός ἀριθμός συνυπαρχουσῶν φάσεων θά εἶναι 2+2 = 4.

Ἐάν ἀναχωρήσωμεν ἀπό ἀραιοτάτου διαλύματος καί ψύχωμεν τοῦτο τότε εἰς τήν θερμοκρασίαν τοῦ 0° περίπου σχηματίζεται πάγος καί ἑπομένως ὑπό τήν κατάστασιν ταύτην ἐκτός τῶν δύο φάσεων, διάλυμα καί ὑδρατμός ἐμφανίζεται καί τρίτη φάσις ὁ πάγος.

Συμφώνως ὅμως πρός τόν κανόνα φάσεων ὑφίσταται ἀκόμη μία μεταβλητή ἐλευθέρα ὡς τοιαύτην δέ λαμβάνομεν τήν θερμοκρασίαν, ἐκ τῆς ὁποίας καθορίζεται ἡ συμπύκνωσις τοῦ διαλύματος.

Ἐάν ἤδη ψύχωμεν περαιτέρω τό διάλυμα, τότε διά σχηματισμοῦ πάγου, ἡ συμπύκνωσις τοῦ διαλύματος αὐξάνεται καί τό σημεῖον πήξεως ἐλαττοῦται. Τελικῶς τό διάλυμα θά κατασταθῆ κεκορεσμένον ὅτε ἀρχίζει ν'ἀποχωρίζεται ἐκ τοῦ διαλύματος καί στερεόν ἅλας.

Ἡ θερμοκρασία, κατά τήν ὁποίαν λαμβάνει χώραν τό φαινόμενον τοῦτο, καλεῖται σημεῖον ευτηξίας καί ἀποτελεῖ τήν κατωτέραν θερμοκρασίαν μέχρι τῆς ὁποίας δύναται νά ψυχθῆ τό σύστημα.

Τό σημεῖον εὐτηξίας καλεῖται τετραπλοῦν σημεῖον καί εἰς αὐτό συνυπάρχουν καί αἱ τέσσαρες φάσεις ἐν ἰσορροπίᾳ ἤτοι ἀτμός, διάλυμα, πάγος καί ἅλας.

Ἐάν τουναντίον ἀναχωρήσωμεν ἀπό λίαν πυκνοῦ διαλύματος, τότε ἐλαττουμένης τῆς θερμοκρασίας ἀποχωρίζεται ὡς τρίτη φάσις στερεόν ἅλας. Ἐάν δέ ἐξακολουθήσωμεν νά ψύχωμεν τό διάλυμα, τότε ἡ συμπύκνωσις τοῦ διαλύματος ἐλαττοῦται ἐπί μᾶλλον καί μᾶλλον. Ἡ καμπύλη μέ συντεταγμένας τήν συμπύκνωσιν καί τήν θερμοκρασίαν καλεῖται καμπύλη διαλυτότητος καί ἐφ' ὅσον ἡ ψύξις συνεχίζεται τότε πάλιν θά φθάσωμεν εἰς τό σημεῖον εὐτηξίας, ὅπου ταυτοχρόνως θ'ἀποχωρίζεται ἐκ τοῦ διαλύματος πάγος καί ἅλας.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω προκύπτει ὅτι ὅταν διάλυμα ἔχει τήν συμπύκνωσιν τήν ἀντιστοιχοῦσαν εἰς τό σημεῖον εὐτηξίας, ἔχει καί τό ταπεινότερον σημεῖον πήξεως.

Θερμικά δυναμικά. Εἰς τήν σπουδήν τῶν θερμοδυναμικῶν συστημάτων μεγίστην σημασίαν ἔχουν τά θερμικά δυναμικά.

Εἰς τήν περίπτωσιν τοῦ τελείου ἀερίου τό ὁποῖον ἀποτελεῖ μονοφασικόν σύστημα μέ δύο ἀνεξαρτήτους μεταβλητάς εἴδομεν ὅτι ἡ ἐντροπία διά τήν περίπτωσιν ἀντιστρεπτῆς μεταβολῆς ὁρίζεται ὑπό τῆς σχέσεως

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

ἐάν δέ λάβωμεν ὑπ'ὄψιν ὅτι

$$dQ = dU + PdV$$

θά εἶναι

$$dS = \frac{dU + PdV}{}$$

'Εάν δέ θέλωμεν νά γράψωμεν τήν έξίσωσιν ύπό γενικωτέραν μορφήν ώστε νά περιλάβωμεν καί μή άντιστρεπτήν μεταβολήν τότε θά είναι

$$TdS - dU - PdV \geq 0 \qquad (I)$$

όπου τό σημεῖον τῆς ἰσότητος θ'ἀντιστοιχῆ εἰς ἀντιστρεπτήν καί τό σημεῖον τῆς ἀνισότητος εἰς μή ἀντιστρεπτήν μεταβολήν.

"Ηδη θά ἐφαρμόσωμεν τήν ἐξίσωσιν (I) εἰς διαφόρους περιπτώσεις.

α) <u>'Αποκεκλεισμένον σύστημα</u>. Εἰς ἕνα τοιοῦτον σύστημα εἰς τό ὁποῖον ἡ ἐνέργεια καί ὁ ὄγκος του διατηροῦν σταθεράν τιμήν $U =$ σταθ. $V =$ σταθ.

καί $PdV = 0$ ὅτε ἡ ἐξίσωσις (I) παρέχει

$$dS \geq 0 \qquad \text{ὑπό τούς περιορισμούς} \quad \begin{matrix} \delta U = 0 \\ \delta V = 0 \end{matrix}$$

καί ἐπομένως ἵνα ἀποκεκλεισμένον σύστημα εὑρίσκεται ἐν ἰσορροπίᾳ πρέπει ἡ ἐντροπία αὐτοῦ νά ἔχῃ τήν μεγίστην τιμήν.

β) <u>'Ισόχωρον - 'Ισόθερμον σύστημα.</u> Γενικῶς ὅμως δέν ἐργαζόμεθα μέ ἀποκεκλεισμένα συστήματα, ἀλλά ὅλαι αἱ μεταβολαί ἤ ἀντιδράσεις αἱ ὁποῖαι ἐκτελοῦνται εἰς τά ἐργαστήρια, λόγῳ ἐναλλαγῆς θερμότητος μετά τοῦ περιβάλλοντος λαμβάνουν χώραν ὑπό σταθεράν θερμοκρασίαν

T = σταθ.

Προκειμένου περί ἀντιστρεπτῶν μεταβολῶν ἡ ἐξίσωσις (1) διά T = σταθ παρέχει

$$+PdV = -dA = -d(U-TS)$$

καί ἐάν θέσωμεν

$$F = U - TS \qquad (2)$$

προκύπτει γενικῶς

$$-dA = -dF$$

Ἡ ἐπί τῇ βάσει τῆς ἐξισώσεως ὁριζομένη συνάρτησις F καλεῖται ἐλευθέρα ἐνέργεια οὕτω δέ βλέπομεν ὅτι ἡ ἐλάττωσις τῆς ἐλευθέρας ἐνεργείας παρέχει ὑπό σταθεράν θερμοκρασίαν τό μέγιστον ἀποδιδόμενον ἔργον κατά τήν ἐκτέλεσιν ἀντιστρεπτῆς μεταβολῆς ὑπό σταθεράν θερμοκρασίαν.

Εἰς περίπτωσιν μή ἀντιστρεπτῆς μεταβολῆς τό ἀποδιδόμενον ἔργον εἶναι μικρότερον τῆς ἐλαττώσεως τῆς ἐλευθέρας ἐνεργείας.

Ἐάν τό σύστημα διατηρῇ καί τόν ὄγκον του σταθερόν ἤτοι V = σταθ τότε $dA = 0$ καί

$$-\delta F \geqslant 0$$

ἤ $\delta F \leqslant 0$ ὑπό τούς περιορισμούς $\begin{matrix}\delta T = 0 \\ \delta V = 0\end{matrix}$

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω προκύπτει ἡ ἀκόλουθος πρότασις

'Ισόθερμον - ἰσόχωρον σύστημα εὑρίσκεται ἐν ἰσορροπίᾳ ὅταν ἡ ἐλευθέρα ἐνέργεια αὐτοῦ ἔχει ἀποκτήσει τήν ἐλαχίστην τιμήν.

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (2) προκύπτει ὅτι

$$U = F + TS$$

ἤτοι ἡ ἐσωτερική ἐνέργεια συστήματος ἀποτελεῖται ἐκ δύο μερῶν τῆς ἐλευθέρας ἐνεργείας F καί τῆς δεσμευμένης ἐνεργείας TS ἡ ὁποία δέν ἐμφανίζεται ἔξω τοῦ συστήματος.

γ) <u>Ἰσόθερμον - ἰσοβαρές σύστημα</u>. Ἐκ τῆς ἐξισώσεως

$$-dA = PdV = -d(U-TS)$$

ἐάν ληφθῇ ὅτι $P =$ σταθ. καί $T =$ σταθ. προκύπτει

$$d(U-TS+PV) = dG = 0$$

Ἡ συνάρτησις :

$$G = U - TS + PV \qquad (3)$$

καλεῖται ἐλευθέρα ἐνθαλπία ἡ ὁποία διαφέρει τῆς ἐλευ ρας ἐνεργείας διότι ὑπεισέρχεται ἡ ἔκφρασις $U+PV$ ἡ ὁποία καλεῖται ἐνθαλπία, ἀντί τῆς ἐσωτερικῆς ἐνερ ας.

ρας ἐνεργείας διότι ὑπεισέρχεται ἡ ἔκφρασις U+PV
ἡ ὁποία καλεῖται ἐνθαλπία, ἀντί τῆς ἐσωτερικῆς ἐνερ
ας.