

4 ΠΡΩΤΟΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΣ ΝΟΜΟΣ

4.1 Ο ΠΡΩΤΟΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΣ ΝΟΜΟΣ ΓΙΑ ΚΥΚΛΙΚΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ

Ο Πρώτος Θερμοδυναμικός Νόμος είναι γνωστός και ως Αρχή Διατήρησης της Ενέργειας. Για την αρχική του διατύπωση θα θεωρήσουμε ένα κλειστό σύστημα, το οποίο εκτελεί μία κυκλική διεργασία και ανταλλάσσει θερμότητα και έργο με το περιβάλλον του. Κατά την παρατήρηση τέτοιων διεργασιών στο παρελθόν, όταν δεν ήταν γνωστή η ενεργειακή φύση της θερμότητας, έγινε φανερό ότι το συνολικό ποσό του έργου, που αντάλασσε με το περιβάλλον το σύστημα κατά την κυκλική διεργασία, ήταν πάντα ανάλογο με το συνολικό ποσό της θερμότητας (για μέτρηση θερμότητας και έργου σε διαφορετικές μονάδες). Το γεγονός αυτό μπορεί να εκφραστεί μαθηματικά στη μορφή:

$$C \oint \delta Q = \oint \delta W$$

όπου το κλειστό ολοκλήρωμα δηλώνει την κυκλική μεταβολή που εκτελεί το θερμοδυναμικό σύστημα. Η σταθερά C εξαρτάται από τις μονάδες στις οποίες μετράται η θερμότητα και το έργο. Έτσι, μετά τη διαπίστωση ότι η θερμότητα είναι μία μορφή ενέργειας και έχει τις ίδιες μονάδες με το έργο, ο Πρώτος Θερμοδυναμικός Νόμος για κυκλικές μεταβολές κλειστών συστημάτων διατυπώθηκε ως εξής:

Κατά την κυκλική διεργασία κλειστού συστήματος, το συνολικό έργο που προσδίδεται στο σύστημα ισούται με το συνολικό ποσό θερμότητας που αποδίδεται από το σύστημα στο περιβάλλον.

Ο παραπάνω Νόμος διατυπώνεται και μαθηματικά ως:

$$\oint \delta Q = \oint \delta W$$

Πρέπει να σημειωθεί ότι ο Πρώτος Θερμοδυναμικός Νόμος είναι αποτέλεσμα φυσικής παρατήρησης (όπως και κάθε νόμος της φύσης). Δεν αποτελεί προϊόν κάποιας θεωρητικής απόδειξης. Σε κάθε πείραμα που έχει διεξαχθεί έχει αποδειχθεί η ισχύς του.

4.2 Ο ΠΡΩΤΟΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΣ ΝΟΜΟΣ ΓΙΑ ΚΛΕΙΣΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΠΟΥ ΕΚΤΕΛΕΙ ΤΥΧΑΙΑ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ

Για να διατυπωθεί ο Πρώτος Θερμοδυναμικός Νόμος για μία τυχαία (μη κυκλική) μεταβολή θα θεωρήσουμε την κυκλική μεταβολή κλειστού συστήματος σε διάγραμμα p - V του Σχήματος 4.1, από την κατάσταση 1 στην κατάσταση 2 μέσω της διαδρομής A και την επιστροφή στην 1 μέσω της διαδρομής B .

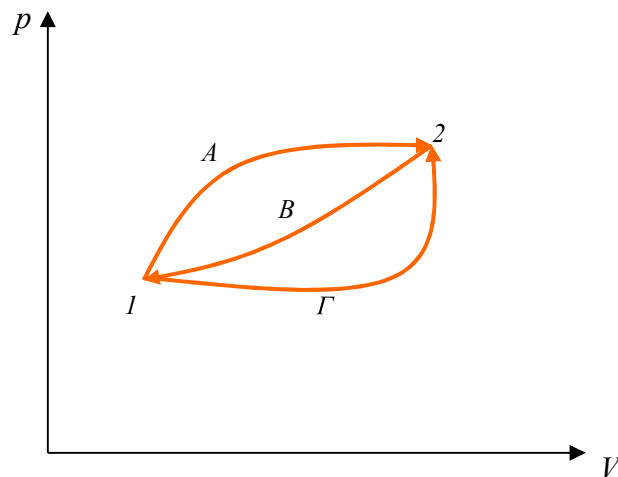
Από τον Πρώτο Θερμοδυναμικό Νόμο για κλειστά συστήματα που εκτελούν κυκλική διεργασία θα έχουμε:

$$\oint \delta Q = \oint \delta W$$

Θεωρώντας τις δύο συνεχόμενες διεργασίες 1-2 και 2-1 η παραπάνω σχέση μπορεί να γραφεί:

$$\int_1^2 \delta Q_A + \int_2^1 \delta Q_B = \int_1^2 \delta W_A + \int_2^1 \delta W_B$$

ΣΧΗΜΑ 4.1:
Ο Πρώτος
Θερμοδυναμικός Νόμος
για τυχαία διεργασία
κλειστού συστήματος.



Επιστρέφουμε στο Σχήμα 4.1 και θεωρούμε την κυκλική διεργασία από την κατάσταση 1 στη 2 μέσω της διαδρομής Γ και επιστροφή στην 1 μέσω της Β. Εφαρμόζοντας ξανά τον Πρώτο Θερμοδυναμικό Νόμο για κυκλικές διεργασίες κλειστών συστημάτων θα έχουμε:

$$\int_1^2 \delta Q_{\Gamma} + \int_2^1 \delta Q_B = \int_1^2 \delta W_{\Gamma} + \int_2^1 \delta W_B$$

Αφαιρώντας κατά μέλη τις δύο παραπάνω εξισώσεις θα έχουμε τελικά:

$$\int_1^2 \delta Q_A - \int_1^2 \delta Q_{\Gamma} = \int_1^2 \delta W_A - \int_1^2 \delta W_{\Gamma}$$

και εκτελώντας τις πράξεις έχουμε:

$$\int_1^2 [\delta Q - \delta W]_A = \int_1^2 [\delta Q - \delta W]_{\Gamma}$$

Επειδή όμως οι διεργασίες A, B, Γ είναι τυχαίες, η παραπάνω ισότητα θα ισχύει για οποιαδήποτε διεργασία ενώνει δύο σημεία 1 και 2, δηλαδή το

ολοκλήρωμα στο κάθε μέλος της παραπάνω εξίσωσης δεν εξαρτάται από τη διαδρομή αλλά μόνο από την αρχική και την τελική κατάσταση (1 και 2). Προφανώς το μέγεθος ($\delta Q - \delta W$) είναι συνάρτηση σημείου (point function) και συνεπώς είναι τέλει διαφορικό (αν και προκύπτει ως διαφορά δύο μη τέλει διαφορικών). Το μέγεθος αυτό είναι η **Ενέργεια** που περιέχει η μάζα του συστήματος και συμβολίζεται με το γράμμα E . Επομένως μπορούμε να γράψουμε:

$$dE = \delta Q - \delta W$$

ή

$$\delta Q = dE + \delta W$$

και για μία μεταβολή από το σημείο 1 στο σημείο 2 θα έχουμε:

$${}_1Q_2 = E_2 - E_1 + {}_1W_2$$

Στην παραπάνω σχέση χρησιμοποιήσαμε τα σύμβολα E_1 και E_2 για να δηλώσουμε την τιμή της Ενέργειας στις καταστάσεις 1 και 2. Αυτό μπορεί να γίνει γιατί η ενέργεια, ως τέλει διαφορικό και συνάρτηση σημείου, είναι ένα καταστατικό μέγεθος που εξαρτάται μόνο από την κατάσταση (την οποία και περιγράφει). Για τα αντίστοιχα ειδικά μεγέθη (ανά μονάδα μάζας) θα έχουμε:

$${}_1q_2 = e_2 - e_1 + {}_1w_2$$

Οι προηγούμενες δύο εξισώσεις εκφράζουν ποσοτικά τον Πρώτο Θερμοδυναμικό Νόμο για τυχαία μεταβολή κλειστού συστήματος:

Η θερμότητα που προσδίδεται σε κλειστό σύστημα κατά τη διάρκεια τυχαίας μεταβολής ισούται με το έργο που παράγει το σύστημα συν την αύξηση της ενέργειας του συστήματος.

Η ενέργεια του συστήματος διακρίνεται σε δύο κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία είναι αυτή που οφείλεται σε εξωτερικές επιδράσεις, όπως παρουσία εξωτερικών πεδίων δυνάμεων (βαρυτικό πεδίο, ηλεκτρομαγνητικά πεδία κ.τ.λ.) ή κίνηση της μάζας του συστήματος. Η δεύτερη κατηγορία αναφέρεται στην ενέργεια που το ίδιο το σύστημα έχει. Η ενέργεια λόγω εξωτερικών πεδίων ονομάζεται **Δυναμική Ενέργεια** και συμβολίζεται με E_Δ , η ενέργεια λόγω της κίνησης της μάζας του συστήματος ονομάζεται **Κινητική Ενέργεια** και συμβολίζεται με E_K , ενώ η ενέργεια που περικλείει η μάζα του συστήματος (το υπόλοιπο της ενέργειας αν αφαιρεθούν οι δύο προηγούμενες κατηγορίες) ονομάζεται **Εσωτερική Ενέργεια** και συμβολίζεται με U . Δηλαδή έχουμε:

$$E = U + E_\Delta + E_K$$

Η εσωτερική ενέργεια περιλαμβάνει όλες τις υπόλοιπες μορφές ενέργειας εκτός από τη δυναμική και την κινητική και ουσιαστικά συνδέεται με τη θερμοδυναμική κατάσταση του συστήματος. Είναι συνεπώς μία θερμοδυναμική ιδιότητα του συστήματος και μπορεί να εκφραστεί μέσω δύο

οποιασδήποτε καταστατικών μεγεθών. Και οι δύο άλλες κατηγορίες Ενέργειας είναι καταστατικά μεγέθη (αφού εξαρτώνται από την κατάσταση του συστήματος – υψομετρική θέση ή ταχύτητα, όταν απουσιάζουν άλλα πεδία εκτός από το βαρυτικό). Έτσι μπορούμε να γράψουμε:

$$dE = dU + dE_K + dE_\Delta$$

ή για τα αντίστοιχα ειδικά μεγέθη στη μονάδα της μάζας:

$$de = du + de_K + de_\Delta$$

Έτσι ο Πρώτος Θερμοδυναμικός Νόμος μπορεί να γραφεί στη μορφή:

$$\delta Q = dU + dE_K + dE_\Delta + \delta W$$

ή ανά μονάδα μάζας

$$\delta q = du + de_K + de_\Delta + \delta w$$

Δηλαδή όταν ένα κλειστό σύστημα εκτελεί μία τυχαία μεταβολή και ενέργεια εισέρχεται ή εξέρχεται από τα όρια του συστήματος υπό μορφή έργου ή θερμότητας, η συνολική μεταβολή της ενέργειας του συστήματος (εσωτερικής συν δυναμικής συν κινητικής) ισούται με τη συνολική ενέργεια που περνά από τα όρια του συστήματος.

Η παραπάνω έκφραση του Πρώτου Θερμοδυναμικού Νόμου είναι ουσιαστικά η **Αρχή Διατήρησης της Ενέργειας**.

Αν θεωρήσουμε απειροστό χρόνο dt κατά τον οποίο συμβαίνει η προηγούμενη απειροστή μεταβολή και διαιρέσουμε με αυτόν την προηγούμενη έκφραση του Πρώτου Θερμοδυναμικού Νόμου, θα έχουμε:

$$\delta Q/dt = dU/dt + dE_K/dt + dE_\Delta/dt + \delta W/dt$$

Όμως από τον ορισμό της ισχύος και του ρυθμού μετάδοσης της θερμότητας θα έχουμε για την προηγούμενη σχέση (όταν το dt τείνει στο μηδέν):

$$\dot{Q} = \frac{dU}{dt} + \frac{dE_K}{dt} + \frac{dE_\Delta}{dt} + \dot{W}$$

ή

$$\dot{Q} = \frac{dE}{dt} + \dot{W}$$

Σε περίπτωση απουσίας οποιασδήποτε μεταβολής στην κινητική ενέργεια ή στη δυναμική ενέργεια του συστήματος, ο Πρώτος Θερμοδυναμικός Νόμος για απειροστές μεταβολές γίνεται:

$$\delta q = du + \delta w$$

ή για πεπερασμένη μεταβολή 1-2:

$${}_1q_2 = u_2 - u_1 + {}_1w_2$$

Αντικαθιστώντας το έργο του κλειστού συστήματος με το έργο ογκομεταβολής θα έχουμε:

$$\delta q = du + Pd v$$

Μία πολύ σοβαρή παρατήρηση, όσον αφορά τον Πρώτο Θερμοδυναμικό Νόμο, είναι ότι δεν μπορεί να δώσει καμία πληροφορία για την απόλυτη τιμή της ενέργειας που περιέχει ένα σύστημα, αλλά μόνο για τη μεταβολή της ενέργειας αυτής (εσωτερική, δυναμική, κινητική). Αν θελήσουμε να δώσουμε συγκεκριμένες τιμές στα μεγέθη αυτά σε μία θερμοδυναμική κατάσταση, θα πρέπει να ορίσουμε κάποια κατάσταση αναφοράς, στην οποία θα δώσουμε συγκεκριμένη τιμή στην κάθε μορφή ενέργειας. Έτσι, για την δυναμική ενέργεια στο πεδίο βαρύτητας της Γης δίνουμε τιμή μηδέν σε κάποιο συγκεκριμένο ύψος (το οποίο μπορεί να είναι το επίπεδο της θάλασσας). Στην κινητική ενέργεια δίνουμε τιμή μηδέν, αν το σύστημα είναι ακίνητο ως προς ένα σύστημα αναφοράς που κινείται με τη Γη. Κάτι αντίστοιχο πρέπει να γίνει και με την εσωτερική ενέργεια του συστήματος. Η τιμή της εσωτερικής ενέργειας σε μία συγκεκριμένη κατάσταση δίνεται σε σχέση με κατάσταση αναφοράς όπου η εσωτερική ενέργεια λαμβάνεται ίση με μηδέν. Αυτή η κατάσταση μηδενικής εσωτερικής ενέργειας λαμβάνεται εντελώς αυθαίρετα.

Η εσωτερική ενέργεια διακρίνεται στην **αισθητή** ή **θερμική** εσωτερική ενέργεια, η οποία συνδέεται με την τυχαία κίνηση των ατόμων του σώματος (μεταφορική, περιστροφική ή ταλάντωση), στη **λανθάνουσα** εσωτερική ενέργεια, η οποία συνδέεται με τις αλλαγές των διαμοριακών δυνάμεων κατά τις αλλαγές φάσης, τη **χημική** εσωτερική ενέργεια, η οποία συνδέεται με τις δυνάμεις των χημικών δεσμών των μορίων και την **πυρηνική** εσωτερική ενέργεια, που συνδέεται με τις δυνάμεις στον πυρήνα των ατόμων του σώματος. Όταν απουσιάζουν αλλαγές στη χημική κατάσταση του σώματος, αλλαγές φάσης και πυρηνικές αντιδράσεις, οι αλλαγές της εσωτερικής ενέργειας αναφέρονται μόνο στο θερμικό τμήμα της, οι οποίες εκφράζονται με την αλλαγή της θερμοκρασίας του σώματος.

Για καλύτερη κατανόηση του Πρώτου Θερμοδυναμικού Νόμου ας θεωρήσουμε ένα παράδειγμα από την καθημερινή ζωή. Έστω ότι αντιστοιχούμε το έργο στις οφειλές που πληρώνουμε (λογαριασμοί τηλεφώνου, ηλεκτρισμού, ενοίκιο κ.λπ.) και τη θερμότητα στις εισπράξεις που έχουμε (μισθοί, εισοδήματα). Η ενέργεια του συστήματος αντιστοιχεί στο συνολικό χρηματικό απόθεμα. Το απόθεμα αυτό μεταβάλλεται με την εισροή ή εκροή χρημάτων. Η συνολική αύξησή του ισούται με το καθαρό ποσό των χρημάτων που εισέρχονται. Το απόθεμα αυτό μπορεί να βρίσκεται υπό διαφορετικές μορφές (καταθέσεις, μετοχές, ομόλογα κ.λπ.), όπως και η ενέργεια αποθηκεύεται σε διαφορετικές μορφές (εσωτερική, κινητική, δυναμική). Οι λογαριασμοί που πληρώνουμε και οι μισθοί που παίρνουμε δεν μπορούν να χαρακτηρίσουν την οικονομική μας κατάσταση, όπως το έργο

και η ενέργεια δεν είναι καταστατικά μεγέθη. Το χρηματικό όμως απόθεμα μπορεί να περιγράψει την οικονομική μας κατάσταση, όπως γίνεται και με την ενέργεια, η οποία είναι καταστατικό μέγεθος.

4.3 ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΕΝΘΑΛΠΙΑΣ

Ας θεωρήσουμε ένα κλειστό σύστημα αερίου εντός κυλίνδρου που κλείνεται από κινούμενο έμβολο, το οποίο εκτελεί μία οιονεί στατική ισόθλιπτη διεργασία. Ας υποθέσουμε επίσης ότι το σύστημα δεν υπόκειται σε αλλαγές της κινητικής του κατάστασης ή της θέσης του και δεν επηρεάζεται από κανενός είδους εξωτερικά πεδία (δηλαδή η δυναμική και η κινητική του ενέργεια δε μεταβάλλονται κατά τη διάρκεια της παραπάνω διεργασίας. Εφαρμόζοντας τότε τον Πρώτο Θερμοδυναμικό Νόμο στο σύστημα του αερίου θα έχουμε, όπως είδαμε προηγουμένως:

$${}_1Q_2 = U_2 - U_1 + {}_1W_2$$

Το έργο το οποίο παράγει το σύστημα με τη μετακίνηση του εμβόλου είναι έργο ογκομεταβολής και δίδεται (αφού η πίεση είναι σταθερή) από τη σχέση:

$${}_1W_2 = \int_1^2 p dV = p \int_1^2 dV = p(V_2 - V_1)$$

Αντικαθιστώντας το έργο στην προηγούμενη σχέση θα έχουμε:

$${}_1Q_2 = U_2 - U_1 + p_2V_2 - p_1V_1 = (U_2 + p_2V_2) - (U_1 + p_1V_1)$$

Παρατηρούμε δηλαδή ότι στη συγκεκριμένη περίπτωση της ισόθλιπτης μεταβολής κλειστού συστήματος η πρόσδοση θερμότητας στο σύστημα ισούται με τη μεταβολή της ποσότητας $U + pV$ μεταξύ της αρχικής και της τελικής θέσης της διεργασίας. Το μέγεθος αυτό το ονομάζουμε Ενθαλπία και το συμβολίζουμε με H :

$$H \equiv U + pV$$

ενώ το αντίστοιχο ειδικό μέγεθος (ειδική ενθαλπία) ανά μονάδα μάζας δίνεται από τη σχέση:

$$h \equiv u + pv$$

Η ενθαλπία ως συνδυασμός καταστατικών μεγεθών θα είναι και αυτή ένα καταστατικό μέγεθος και συνεπώς συνάρτηση μόνο της κατάστασης του συστήματος και όχι της διαδρομής.

Το συμπέρασμα ότι το ποσό της συναλλασσόμενης θερμότητας ισούται με τη μεταβολή της ενθαλπίας ισχύει μόνο για τη συγκεκριμένη ισόθλιπτη μεταβολή. Αν η πίεση δεν παραμένει σταθερή, τότε η ισότητα αυτή δεν ισχύει. Όμως ο ορισμός της ενθαλπίας ως μεγέθους είναι ανεξάρτητος της μεταβολής