

## 1

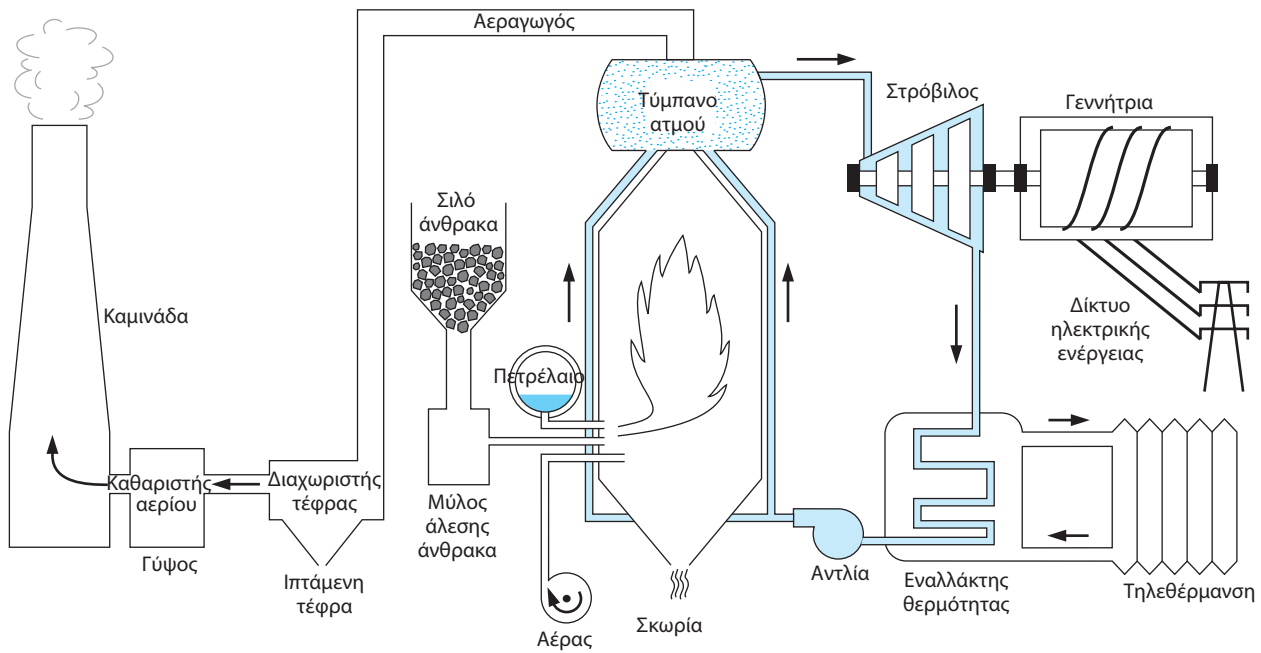
# Εισαγωγή και βασικές έννοιες

Το πεδίο της θερμοδυναμικής ασχολείται με την επιστημονική μελέτη της ενέργειας, θέτοντας στο επίκεντρο την αποθήκευση και τις διεργασίες μετατροπής της. Θα μελετήσουμε τις επιδράσεις της ενέργειας σε διάφορες ουσίες, καθώς εκθέτουμε μια μάζα σε θέρμανση/ψύξη ή σε ογκομετρική συμπίεση/εκτόνωση. Κατά τη διάρκεια αυτών των διεργασιών μεταφέρουμε ενέργεια προς ή από τη μάζα, επομένως οι συνθήκες της που εκφράζονται από ιδιότητες όπως η θερμοκρασία, η πίεση και ο όγκος μεταβάλλονται. Χρησιμοποιούμε πολλές παρόμοιες διεργασίες στην καθημερινή μας ζωή. Ζεσταίνουμε νερό για να φτιάξουμε καφέ ή τσάι ή το ψύχουμε στο ψυγείο ή το τοποθετούμε στην κατάψυξη για να φτιάξουμε παγάκια. Στη φύση, το νερό εξατμίζεται από τους ωκεανούς και τις λίμνες και αναμειγνύεται με τον αέρα όπου μπορεί να το μεταφέρει ο άνεμος· στη συνέχεια εγκαταλείπει τον αέρα είτε ως βροχή (νερό στην υγρή φάση) είτε ως χιόνι (νερό στη στερεά φάση). Καθώς θα μελετάμε λεπτομερώς αυτές τις διεργασίες, θα επικεντρωθούμε σε καταστάσεις που είναι απλές από επιστημονική άποψη αλλά και πολύ συνηθισμένες στην καθημερινή μας ζωή, στη βιομηχανία ή στη φύση.

Συνδυάζοντας διάφορες διεργασίες, είμαστε σε θέση να περιγράψουμε πιο σύνθετες διατάξεις ή ολόκληρα συστήματα, όπως, για παράδειγμα, έναν απλό ατμοηλεκτρικό σταθμό ο οποίος αποτελεί το βασικό σύστημα παραγωγής του μεγαλύτερου μέρους της ηλεκτρικής μας ενέργειας. Η Εικόνα 1.1 παρουσιάζει μια μονάδα ηλεκτροπαραγωγής η οποία παράγει ηλεκτρική ενέργεια και ζεστό νερό για τηλεθέρμανση με καύση άνθρακα. Ο άνθρακας μεταφέρεται με πλοία και οι σωλήνες τηλεθέρμανσης βρίσκο-



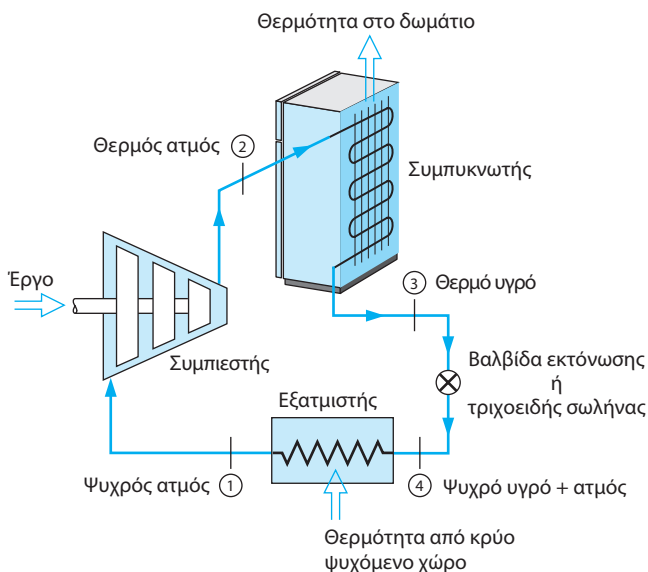
**ΕΙΚΟΝΑ 1.1** Μονάδα ηλεκτροπαραγωγής στην περιοχή Avedoere στη Δανία. (Ευγενική παραχώρηση της Dong Energy, Δανία.)



**ΣΧΗΜΑ 1.1** Σχηματικό διάγραμμα ενός ατμοηλεκτρικού σταθμού.

νται σε υπόγειες σήραγγες, επομένως δεν είναι ορατοί. Για να το κατανοήσετε καλύτερα, ανατρέξτε στην τεχνική περιγραφή της μονάδας ηλεκτροπαραγωγής στο Σχήμα 1.1. Στο σχήμα περιλαμβάνονται διάφορα προϊόντα της μονάδας, π.χ., ηλεκτρική ενέργεια στο δίκτυο, ζεστό νερό για τηλεθέρμανση, σκωρία από την καύση άνθρακα και άλλα υλικά όπως τέφρα και γύψος· το τελευταίο προϊόν είναι μια ροή καυσαερίων από την καμινάδα.

Μια άλλη σειρά διεργασιών αποτυπώνεται στην αναλυτική περιγραφή ενός ψυγείου το οποίο χρησιμοποιούμε για την ψύξη τροφίμων ή αξιοποιούμε σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες στην κρυογονική χειρουργική προκειμένου να παράγουμε μια ροή κρύου ρευστού, ψύχοντας τους ιστούς ώστε να ελαχιστοποιείται η αιμορραγία. Ένα τέτοιο σύστημα παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.2. Το ίδιο σύστημα μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως κλιματιστικό με διπλή λειτουργία: ψύξη ενός κτιρίου το καλοκαίρι και θέρμανσή του τον χειμώνα. Στην τελευταία περίπτωση ονομάζεται επίσης *αντλία θερμότητας*. Για εφαρμογές που αφορούν την κίνηση μπορούμε να κατασκευάσουμε απλά μοντέλα για βενζινοκινητήρες και πετρελαιοκινητήρες, που χρησιμοποιούνται τυπικά στις χερσαίες μεταφορές, καθώς και για αεριοστροβίλους στα αεριοθούμενα αεροσκάφη, όπου το χαμηλό βάρος και ο μικρός όγκος διαδραματίζουν



**ΣΧΗΜΑ 1.2** Σχηματικό διάγραμμα ενός ψυγείου.

σημαντικό ρόλο. Τα παραπάνω αποτελούν μερικά μόνο παραδείγματα γνωστών συστημάτων τα οποία μπορούν να αναλυθούν με τη θεωρία της θερμοδυναμικής. Μόλις μάθουμε και κατανοήσουμε τη θεωρία, θα είμαστε σε θέση να επεκτείνουμε την ανάλυση και σε άλλες περιπτώσεις, τις οποίες ενδεχομένως να μη γνωρίζουμε.

Εκτός από την περιγραφή βασικών διεργασιών και συστημάτων, η θερμοδυναμική επεκτείνεται ώστε να καλύψει ειδικές περιπτώσεις όπως είναι ο υγρός ατμοσφαιρικός αέρας, ο οποίος αποτελεί ένα μείγμα αερίων, και η καύση ορυκτών καυσίμων για χρήση τους στην καύση του άνθρακα, του πετρελαίου ή του φυσικού αερίου, η οποία αποτελεί χημική διεργασία και διεργασία μετατροπής ενέργειας που χρησιμοποιείται σε όλες σχεδόν τις διατάξεις παραγωγής ενέργειας. Υπάρχουν πολλές ακόμη προεκτάσεις της θερμοδυναμικής, οι οποίες μπορούν να μελετηθούν σε εξειδικευμένα κείμενα. Δεδομένου ότι όλες οι διεργασίες που αντιμετωπίζουν οι μηχανικοί έχουν περιβαλλοντικές επιπτώσεις, πρέπει να έχουμε πλήρη γνώση των τρόπων με τους οποίους μπορούμε να βελτιστοποιήσουμε τη χρήση των φυσικών μας πόρων και να προκαλέσουμε τις ελάχιστες αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον μας. Για αυτό τον λόγο, η διαχείριση των αποτελεσμάτων των διεργασιών και των διατάξεων είναι σημαντική σε μια σύγχρονη ανάλυση και απαιτείται γνώση για μια ολοκληρωμένη μηχανική μελέτη της απόδοσης και της λειτουργίας ενός συστήματος.

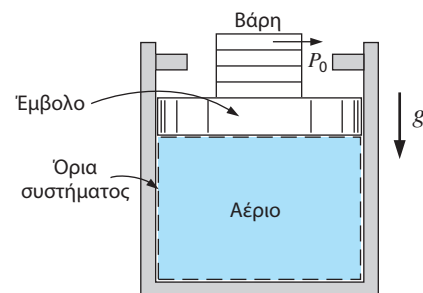
Προτού ασχοληθούμε με την εφαρμογή της θεωρίας, θα καλύψουμε ορισμένες βασικές έννοιες και ορισμούς χρήσιμους για την ανάλυσή μας και θα θυμηθούμε ορισμένα θέματα φυσικής και χημείας τα οποία μας είναι απαραίτητα.

## 1.1 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΚΑΙ ΟΓΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΥ

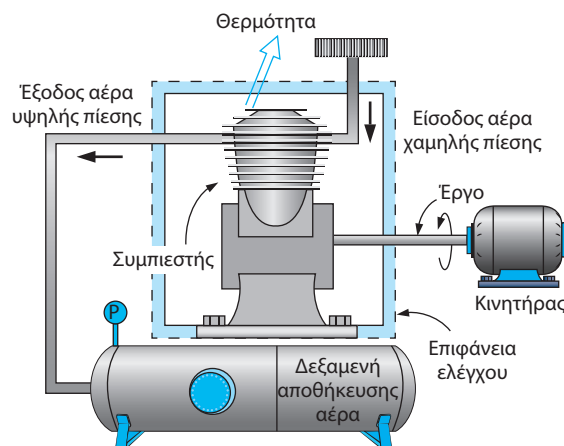
Θερμοδυναμικό σύστημα είναι μια διάταξη ή ένας συνδυασμός διατάξεων που περιέχουν μια ποσότητα ύλης προς μελέτη. Για τον ακριβέστερο ορισμό του θερμοδυναμικού συστήματος, επιλέγεται ένας όγκος ελέγχου (control volume, c.v.) έτσι ώστε να περιέχει την ύλη και τις διατάξεις στο εσωτερικό μιας επιφάνειας ελέγχου. Οτιδήποτε βρίσκεται εκτός του όγκου ελέγχου αποτελεί το περιβάλλον, που διαχωρίζεται από το εσωτερικό μέσω της επιφάνειας ελέγχου. Η επιφάνεια μπορεί να είναι ανοιχτή ή κλειστή σε ροές μάζας, ενώ μπορεί να σημειώνονται ροές ενέργειας διά μέσου της με τη μορφή μεταφοράς θερμότητας και έργου. Τα όρια μπορεί να είναι κινητά ή σταθερά. Μια επιφάνεια ελέγχου η οποία είναι κλειστή στη ροή μάζας, ώστε καμιά μάζα να μην μπορεί να διαφύγει ή να εισέλθει στον όγκο ελέγχου, ονομάζεται μάζα ελέγχου (control mass, c.m.) και περιέχει πάντοτε την ίδια ποσότητα ύλης.

Αν επιλέξουμε το αέριο στον κύλινδρο του Σχήματος 1.3 ως όγκο ελέγχου τοποθετώντας μια επιφάνεια ελέγχου γύρω του, τότε τον λαμβάνουμε ως μάζα ελέγχου. Αν κάτω από τον κύλινδρο τοποθετηθεί ένας καυστήρας Bunsen, η θερμοκρασία του αερίου θα αυξηθεί και το έμβολο θα αλλάξει θέση. Καθώς το έμβολο κινείται, τα όρια της μάζας ελέγχου μεταβάλλονται επίσης. Όπως θα δούμε στη συνέχεια, η θερμοκρασία και το έργο διαπερνούν τα όρια της μάζας ελέγχου κατά τη διάρκεια αυτής της διεργασίας, η ύλη όμως που αποτελεί τη μάζα ελέγχου μπορεί πάντοτε να ταυτοποιηθεί και παραμένει η ίδια.

Απομονωμένο σύστημα είναι ένα σύστημα που δεν επηρεάζεται με κανέναν τρόπο από το περιβάλλον, έτσι ώστε να μη μεταφέρεται μάζα, θερμότητα ή έργο διά μέσου των ορίων του. Σε μια πιο τυπική περίπτωση θα πρέπει να διεξαχθεί θερμοδυναμική ανάλυση για μια διάταξη όπως ένας συμπιεστής αέρος στον οποίο η μάζα ρέει προς το εσωτερικό και προς τα έξω, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.4. Το πραγματικό σύστημα περιλαμβάνει πιθανότατα μια δεξαμενή αποθήκευσης, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.2. Σε μια τέτοια ανάλυση ορίζουμε έναν όγκο ελέγχου που περιβάλλει τον συμπιεστή με μια επιφάνεια που



ΣΧΗΜΑ 1.3 Παράδειγμα μιας μάζας ελέγχου.



ΣΧΗΜΑ 1.4 Παράδειγμα ενός όγκου ελέγχου.

ονομάζεται επιφάνεια ελέγχου, διά μέσου της οποίας μπορεί να σημειωθεί μεταφορά μάζας και ορμής καθώς και θερμότητας και έργου.

Επομένως, η πιο γενική επιφάνεια ελέγχου οριοθετεί έναν όγκο ελέγχου, όπου η μάζα μπορεί να ρέει προς το εσωτερικό ή προς τα έξω, ενώ μια μάζα ελέγχου αποτελεί την ειδική περίπτωση κατά την οποία καμιά ποσότητα μάζας δεν ρέει προς το εσωτερικό ή προς τα έξω. Ως εκ τούτου, η μάζα ελέγχου περιέχει πάντοτε μια σταθερή μάζα. Η γενική διατύπωση της ανάλυσης παρουσιάζεται λεπτομερώς στο Κεφάλαιο 4. Ορισμένες φορές χρησιμοποιούνται οι όροι κλειστό σύστημα (σταθερή μάζα) και ανοιχτό σύστημα (που σχετίζεται με ροή μάζας) για την παραπάνω διάκριση. Στο παρόν σύγγραμμα χρησιμοποιούμε τον όρο σύστημα ως μια πιο γενική και ελεύθερη περιγραφή μιας μάζας, μιας διάταξης ή ενός συνδυασμού διατάξεων, που στη συνέχεια ορίζεται με μεγαλύτερη ακρίβεια όταν επιλέγεται ένας όγκος ελέγχου. Η παρουσίαση του πρώτου και του δεύτερου νόμου της θερμοδυναμικής γίνεται αρχικά με βάση μια μάζα ελέγχου και στη συνέχεια η ανάλυση επεκτείνεται στον γενικότερο όγκο ελέγχου.

## 1.2 ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΕΝΑΝΤΙ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗΣ ΘΕΩΡΗΣΗΣ

Η συμπεριφορά ενός συστήματος μπορεί να διερευνηθεί είτε από μικροσκοπική είτε από μακροσκοπική άποψη. Ας περιγράψουμε εν συντομία ένα σύστημα από μικροσκοπική άποψη. Θεωρήστε ένα σύστημα που αποτελείται από έναν κύβο ακμής 25 mm ο οποίος περιέχει ένα μονοατομικό αέριο σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία. Αυτός ο όγκος περιέχει περίπου  $10^{20}$  άτομα. Για να περιγράψουμε τη θέση κάθε ατόμου, πρέπει να ορίσουμε τρεις συντεταγμένες, ενώ, για να περιγράψουμε την ταχύτητα κάθε ατόμου, ορίζουμε τρεις συνιστώσες της ταχύτητας.

Επομένως, για να περιγράψουμε πλήρως τη συμπεριφορά αυτού του συστήματος από μικροσκοπική άποψη, πρέπει να ασχοληθούμε με τουλάχιστον  $6 \times 10^{20}$  εξισώσεις. Ακόμη και με έναν σύγχρονο υπολογιστή, αυτό αποτελεί έναν σχεδόν ακατόρθωτο υπολογιστικό στόχο. Ωστόσο, υπάρχουν δύο προσεγγίσεις σε αυτό το πρόβλημα που μειώνουν τον αριθμό των εξισώσεων και των μεταβλητών, ώστε να είναι σχετικά εύκολος ο υπολογισμός τους. Η μια είναι η στατιστική προσέγγιση, στο πλαίσιο της οποίας, βάσει θεωρήσεων της στατιστικής και της θεωρίας των πιθανοτήτων, ασχολούμαστε με τη μέση τιμή όλων των υπό μελέτη σωματιδίων. Αυτό γίνεται συνήθως σε σχέση με ένα μοντέλο του υπό εξέταση ατόμου. Πρόκειται για την προσέγγιση που χρησιμοποιείται στον κλάδο της κινητικής θεωρίας και της στατιστικής μηχανικής.

Η άλλη προσέγγιση για τη μείωση των μεταβλητών σε έναν σχετικά εύκολα διαχειρίσιμο αριθμό περιλαμβάνει τη μακροσκοπική σκοπιά της κλασικής θερμοδυναμικής. Όπως φανερώνει η λέξη *μακροσκοπική*, η προσέγγιση αυτή λαμβάνει υπόψη την ολική ή τη μέση επίδραση πολλών μορίων. Αυτές οι επιδράσεις μπορεί να γίνουν αντιληπτές από τις αισθήσεις μας και να μετρηθούν με όργανα. Ωστόσο, αυτό που πραγματικά αντιλαμβανόμαστε και μετράμε είναι η μέση επίδραση πολλών μορίων ως προς τον χρόνο. Για παράδειγμα, θεωρήστε την πίεση που ασκεί ένα αέριο στα τοιχώματα του δοχείου του. Αυτή η πίεση προκύπτει από τη μεταβολή της ορμής των μορίων καθώς αυτά συγκρούονται με τα τοιχώματα. Από μακροσκοπική άποψη, ωστόσο, δεν ενδιαφερόμαστε για τη δράση των μεμονωμένων μορίων αλλά για τη μέση ως προς τον χρόνο δύναμη σε μια δεδομένη επιφάνεια, η οποία μπορεί να προσδιοριστεί με έναν μετρητή πίεσης. Στην πραγματικότητα, αυτές οι μακροσκοπικές παρατηρήσεις είναι τελείως ανεξάρτητες από τις υποθέσεις μας σχετικά με τη φύση της ύλης.

Παρότι η θεωρία και η ανάπτυξη της σε αυτό το βιβλίο παρουσιάζονται από μακροσκοπική άποψη, περιλαμβάνονται επίσης ορισμένες συμπληρωματικές παρατηρήσεις σχετικά με τη σημασία της μικροσκοπικής θεώρησης, με στόχο την καλύτερη κατανόηση των εμπλεκόμενων φυσικών διεργασιών.

Θα πρέπει επίσης να κάνουμε ορισμένες παρατηρήσεις σχετικά με τη συνεχή προσέγγιση. Συνήθως ενδιαφερόμαστε για όγκους που είναι πολύ μεγάλοι σε σύγκριση με τις διαστάσεις των μορίων και με χρονικές κλίμακες πολύ μεγάλες σε σύγκριση με τις συχνότητες των διαμοριακών κρούσεων. Για τον λόγο αυτό, ασχολούμαστε με πολύ μεγάλους αριθμούς μορίων τα οποία αλληλεπιδρούν εξαιρετικά συχνά κατά την περίοδο της παρατήρησής μας, επομένως θεωρούμε το σύστημα ως μια απλή ομοιόμορφα κατανεμημένη μάζα στον όγκο που ονομάζεται συνεχές. Αυτή η ιδέα, φυσικά, αποτελεί απλώς μια παραδοχή που κάνουμε για λόγους ευκολίας, η οποία παύει να ισχύει όταν η μέση ελεύθερη διαδρομή των μορίων προσεγγίζει την τάξη μεγέθους των διαστάσεων του δοχείου, όπως, για παράδειγμα, στην τεχνολογία υψηλού κενού. Σε πολλές εργασίες μηχανικής, η παραδοχή ενός συνεχούς είναι έγκυρη και κατάλληλη, συνεπώς με τη μακροσκοπική θεώρηση.



## 1.3 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΜΙΑΣ ΟΥΣΙΑΣ

Αν θεωρήσουμε μια δεδομένη μάζα νερού, αναγνωρίζουμε ότι αυτό το νερό μπορεί να υπάρχει σε διάφορες μορφές. Αν είναι αρχικά υγρό, μπορεί να γίνει ατμός όταν θερμανθεί ή στερεό όταν ψυχθεί. Επομένως, αναφερόμαστε στις διαφορετικές φάσεις μιας ουσίας. Μια φάση περιγράφει μια κατάσταση της ύλης η οποία είναι ομοιόμορφη σε όλη την έκτασή της. Συνήθως κάνουμε λόγο για στερεά, υγρή ή αέρια φάση. Όταν υπάρχουν περισσότερες από μία φάσεις, αυτές διαχωρίζονται μεταξύ τους με τα όρια των φάσεων. Σε κάθε φάση, η ουσία είναι δυνατό να υπάρχει σε διάφορες πιέσεις και θερμοκρασίες ή, για να χρησιμοποιήσουμε τον θερμοδυναμικό όρο, σε διάφορες καταστάσεις. Η κατάσταση μπορεί να προσδιοριστεί ή να περιγραφεί με ορισμένες παρατηρήσιμες, μακροσκοπικές ιδιότητες· κάποιες γνωστές είναι η θερμοκρασία, η πίεση και η πυκνότητα. Στα επόμενα κεφάλαια θα παρουσιαστούν και άλλες ιδιότητες. Καθεμιά από τις ιδιότητες μιας ουσίας σε μια δεδομένη κατάσταση έχει μία μόνο καθορισμένη τιμή, ενώ αυτές οι ιδιότητες έχουν πάντα την ίδια τιμή για μια δεδομένη κατάσταση, ανεξάρτητα από τον τρόπο με τον οποίο η ουσία φτάνει στην κατάσταση αυτή. Στην πραγματικότητα, μια ιδιότητα μπορεί να οριστεί ως μια οποιαδήποτε ποσότητα η οποία εξαρτάται από την κατάσταση του συστήματος και είναι ανεξάρτητη της διαδρομής (δηλαδή του προηγούμενου ιστορικού) μέσω της οποίας το σύστημα έφτασε στη δεδομένη κατάσταση. Αντίθετα, η κατάσταση ορίζεται ή περιγράφεται από τις ιδιότητες. Σε επόμενες ενότητες θα εξετάσουμε τον αριθμό των ανεξάρτητων ιδιοτήτων που μπορεί να έχει μια ουσία, δηλαδή τον ελάχιστο αριθμό ιδιοτήτων που πρέπει να οριστούν για τον προσδιορισμό της κατάστασής της.

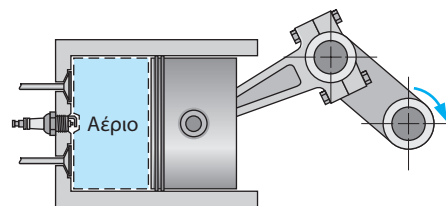
Οι θερμοδυναμικές ιδιότητες μπορούν να χωριστούν σε δύο γενικές κατηγορίες: τις εντατικές και τις εκτατικές. Μια εντατική ιδιότητα είναι ανεξάρτητη της μάζας, ενώ η τιμή μιας εκτατικής ιδιότητας μεταβάλλεται ευθέως ανάλογα με τη μάζα. Συνεπώς, αν μια ποσότητα ύλης σε μια δεδομένη κατάσταση χωριστεί σε δύο ίσα μέρη, κάθε μέρος θα έχει την ίδια τιμή εντατικών ιδιοτήτων με την αρχική και το μισό της τιμής των εκτατικών ιδιοτήτων. Η πίεση, η θερμοκρασία και η πυκνότητα αποτελούν παραδείγματα εντατικών ιδιοτήτων. Η μάζα και ο συνολικός όγκος είναι παραδείγματα εκτατικών ιδιοτήτων. Οι εκτατικές ιδιότητες ανά μονάδα μάζας, όπως ο ειδικός όγκος, (βλ. Ενότητα 1.6) αποτελούν εντατικές ιδιότητες.

Συχνά θα αναφερόμαστε όχι μόνο στις ιδιότητες μιας ουσίας αλλά και στις ιδιότητες ενός συστήματος. Όταν συμβαίνει αυτό, εννοούμε αναγκαστικά ότι η τιμή της ιδιότητας έχει σημασία για το σύνολο του συστήματος, και αυτό υποδεικνύει ισορροπία. Για παράδειγμα, αν το αέριο που αποτελεί το σύστημα (μάζα ελέγχου) στο Σχήμα 1.3 βρίσκεται σε θερμική ισορροπία, η θερμοκρασία θα είναι ίδια σε ολόκληρο το σύστημα και μπορούμε να μιλάμε για τη θερμοκρασία ως ιδιότητα του συστήματος. Μπορούμε επίσης να εξετάσουμε τη μηχανική ισορροπία, η οποία σχετίζεται με την πίεση. Αν ένα σύστημα βρίσκεται σε μηχανική ισορροπία, η πίεση δεν παρουσιάζει καμιά τάση να μεταβληθεί χρονικά σε οποιοδήποτε σημείο όσο το σύστημα είναι απομονωμένο από το περιβάλλον. Θα σημειωθεί μεταβολή της πίεσης με το υψόμετρο λόγω της επίδρασης των βαρυτικών δυνάμεων, αν και υπό συνθήκες ισορροπίας δεν θα υπάρχει καμιά τάση για μεταβολή της πίεσης σε οποιαδήποτε θέση. Ωστόσο, σε πολλά θερμοδυναμικά προβλήματα, αυτή η μεταβολή της πίεσης με το ύψος είναι τόσο μικρή, ώστε θεωρείται αμελητέα. Η χημική ισορροπία είναι επίσης σημαντική. Όταν ένα σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία ως προς όλες τις πιθανές μεταβολές κατάστασης, λέμε ότι βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία.

## 1.4 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΚΑΙ ΚΥΚΛΟΙ

Κάθε φορά που μία ή περισσότερες ιδιότητες ενός συστήματος μεταβάλλονται, λέμε ότι έχει λάβει χώρα μια αλλαγή κατάστασης. Για παράδειγμα, όταν ο στρόφαλος κινείται, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.5, το έμβολο κινείται προκειμένου να δώσει μεγαλύτερο όγκο κυλίνδρου, επομένως σημειώνεται μια μεταβολή κατάστασης προς μια χαμηλότερη πίεση και έναν υψηλότερο ειδικό όγκο. Η διαδρομή των διαδοχικών καταστάσεων μέσω των οποίων διέρχεται το σύστημα ονομάζεται διεργασία.

Ας εξετάσουμε την ισορροπία ενός συστήματος καθώς αυτό υπόκειται σε μια μεταβολή κατάστασης. Τη στιγμή που το έμβολο στο Σχήμα 1.5



**ΣΧΗΜΑ 1.5** Παράδειγμα συστήματος που μπορεί να υπόκειται σε μια διεργασία οιονεί ισορροπίας.

κινείται δεν υπάρχει μηχανική ισορροπία· ως αποτέλεσμα, ο όγκος και η πίεση μεταβάλλονται έως ότου αποκατασταθεί η μηχανική ισορροπία. Γεννάται, λοιπόν, το εξής ερώτημα: Εφόσον οι ιδιότητες περιγράφουν την κατάσταση ενός συστήματος μόνο όταν βρίσκεται σε ισορροπία, πώς μπορούμε να περιγράψουμε τις καταστάσεις ενός συστήματος κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας, αν η πραγματική διεργασία λαμβάνει χώρα μόνο όταν δεν υπάρχει ισορροπία; Ένα βήμα για την εξεύρεση της απάντησης σε αυτό το ερώτημα σχετίζεται με τον ορισμό της ιδανικής διεργασίας, την οποία ονομάζουμε διεργασία *οιονεί ισορροπίας*. Σε μια διεργασία *οιονεί ισορροπίας*, η απόκλιση από τη θερμοδυναμική ισορροπία είναι απειροστά μικρή, ενώ όλες οι καταστάσεις από τις οποίες διέρχεται το σύστημα κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας *οιονεί ισορροπίας* μπορούν να θεωρηθούν ως καταστάσεις ισορροπίας. Πολλές πραγματικές διεργασίες προσεγγίζουν ικανοποιητικά μια διεργασία *οιονεί ισορροπίας* και μπορούν να θεωρηθούν ως τέτοιες χωρίς να προκύπτει ουσιαστικά κάποιο σφάλμα. Αν το έμβολο κινείται αργά, η διεργασία θα μπορούσε να θεωρηθεί ως διεργασία *οιονεί ισορροπίας*. Ωστόσο, αν το έμβολο κινείται γρήγορα, θα προκύψει ανομοιογενής κατανομή της πίεσης στο αέριο. Αυτό θα αποτελούσε διεργασία μη ισορροπίας και το σύστημα δεν θα βρισκόταν σε ισορροπία σε καμιά χρονική στιγμή κατά τη διάρκεια αυτής της μεταβολής κατάστασης.

Στις διεργασίες μη ισορροπίας περιοριζόμαστε σε μια περιγραφή του συστήματος προτού η διεργασία λάβει χώρα και αφού ολοκληρωθεί και αποκατασταθεί η ισορροπία. Δεν είμαστε σε θέση να προσδιορίσουμε κάθε κατάσταση από την οποία διέρχεται το σύστημα ή τον ρυθμό με τον οποίο λαμβάνει χώρα η διεργασία. Ωστόσο, όπως θα δούμε αργότερα, μπορούμε να περιγράψουμε ορισμένες συνολικές επιδράσεις που εμφανίζονται κατά τη διάρκεια της διεργασίας.

Πολλές διεργασίες διακρίνονται από το γεγονός ότι μία ιδιότητα παραμένει σταθερή. Το πρόθεμα *ισο-* χρησιμοποιείται για να περιγράψει μια τέτοια διεργασία. Μια *ισοθερμοκρασιακή* διεργασία είναι μια διεργασία σταθερής θερμοκρασίας, μια *ισοβαρής* διεργασία είναι μια διεργασία σταθερής πίεσης και μια *ισόχωρη* διεργασία είναι μια διεργασία σταθερού όγκου.

Όταν ένα σύστημα σε μια δεδομένη αρχική κατάσταση διέρχεται από διάφορες μεταβολές κατάστασης ή διεργασίες και τελικά επιστρέφει στην αρχική του κατάσταση, τότε το σύστημα έχει διανύσει έναν κύκλο. Επομένως, στο τέλος ενός κύκλου, όλες οι ιδιότητες έχουν την ίδια τιμή με αυτή που είχαν στην αρχή του. Ο ατμός (νερό) που κυκλοφορεί μέσα σε μια ατμοηλεκτρική μονάδα υπόκειται σε έναν κύκλο.

Θα πρέπει να γίνει διάκριση μεταξύ του θερμοδυναμικού κύκλου που μόλις περιγράφηκε και του μηχανικού κύκλου. Ένας τετράχρονος κινητήρας εσωτερικής καύσης ακολουθεί έναν μηχανικό κύκλο μία φορά κάθε δύο στροφές. Ωστόσο, το εργαζόμενο ρευστό δεν διέρχεται από έναν θερμοδυναμικό κύκλο στον κινητήρα, αφού ο αέρας και το καύσιμο καίγονται και μετατρέπονται σε προϊόντα καύσης που εκλύονται στην ατμόσφαιρα. Σε αυτό το βιβλίο, ο όρος *κύκλος* θα αναφέρεται σε έναν θερμοδυναμικό κύκλο, εκτός και αν ορίζεται διαφορετικά.

## 1.5 ΜΟΝΑΔΕΣ ΜΑΖΑΣ, ΜΗΚΟΥΣ, ΧΡΟΝΟΥ ΚΑΙ ΔΥΝΑΜΗΣ

Δεδομένου ότι εξετάζουμε τις θερμοδυναμικές ιδιότητες από μακροσκοπική άποψη, ασχολούμαστε με μεγέθη τα οποία μπορούν, άμεσα ή έμμεσα, να μετρηθούν και να υπολογιστούν. Ως εκ τούτου, το ζήτημα των μονάδων είναι σημαντικό. Όλες οι μονάδες παρουσιάζονται στο Παράρτημα Α, στον Πίνακα Α.1. Στις επόμενες ενότητες αυτού του κεφαλαίου θα ορίσουμε μερικές θερμοδυναμικές ιδιότητες και τις βασικές μονάδες μέτρησης. Επειδή η σχέση μεταξύ δύναμης και μάζας συχνά δεν γίνεται εύκολα κατανοητή από τους φοιτητές, σε αυτή την ενότητα μελετάται λεπτομερώς.

Η δύναμη, η μάζα, το μήκος και ο χρόνος σχετίζονται μεταξύ τους με τον δεύτερο νόμο του Νεύτωνα για την κίνηση, ο οποίος δηλώνει ότι η δύναμη που ασκείται σε ένα σώμα είναι ανάλογη του γινομένου της μάζας επί την επιτάχυνση προς την κατεύθυνση της δύναμης:

$$F \propto ma$$

Η έννοια του χρόνου είναι καλά θεμελιωμένη. Η βασική μονάδα μέτρησης του χρόνου είναι το δευτερόλεπτο (s), το οποίο στο παρελθόν οριζόταν σύμφωνα με την ηλιακή ημέρα, το χρονικό διάστημα για μια πλήρη περιφορά της Γης σε σχέση με τον Ήλιο. Δεδομένου ότι αυτή η περίοδος μεταβάλλεται ανάλογα με την εποχή του έτους,

μια μέση τιμή σε μια περίοδο ενός έτους ονομάζεται *μέση ηλιακή ημέρα* και το μέσο ηλιακό δευτερόλεπτο ισούται με 1/86.400 της μέσης ηλιακής ημέρας. Το 1967, η Γενική Διάσκεψη Μέτρων και Σταθμών (conférence générale des poids et mesures, CGPM) υιοθέτησε έναν ορισμό του δευτερολέπτου ως του χρόνου που απαιτείται ώστε μια δέσμη ατόμων καισίου-133 να πραγματοποιήσει 9.192.631.770 κύκλους ταλαντώσεων όταν ένα άτομο καισίου-133 μεταπηδά ανάμεσα σε δύο ενεργειακές καταστάσεις.

Για χρονικές περιόδους μικρότερες από ένα δευτερόλεπτο χρησιμοποιούνται συνήθως τα προθέματα *milli*, *micro*, *nano*, *pico* ή *femto*, όπως αναφέρονται στον Πίνακα Α.0β. Για μεγαλύτερες χρονικές περιόδους χρησιμοποιούνται συχνά οι μονάδες λεπτό (min), ώρα (h) ή ημέρα (day). Πρέπει να σημειωθεί ότι τα προθέματα χρησιμοποιούνται και με πολλές άλλες μονάδες.

Η έννοια του μήκους είναι επίσης καλά θεμελιωμένη. Η βασική μονάδα μέτρησης του μήκους είναι το μέτρο (m), το οποίο συνηθιζόταν να σημειώνεται σε μια ράβδο πλατίνας-ιριδίου. Σήμερα, η Γενική Διάσκεψη Μέτρων και Σταθμών έχει υιοθετήσει έναν πιο ακριβή ορισμό με βάση την ταχύτητα του φωτός (η οποία είναι πλέον μια αμετάβλητη σταθερά): Μέτρο είναι το μήκος της διαδρομής που διανύει το φως στο κενό κατά τη διάρκεια ενός χρονικού διαστήματος ίσου με 1/299.792.458 του δευτερολέπτου.

Η θεμελιώδης μονάδα μέτρησης της μάζας είναι το χιλιόγραμμο ή κιλό (kg). Όπως υιοθετήθηκε από την πρώτη Γενική Διάσκεψη Μέτρων και Σταθμών το 1889 και επαναδιατυπώθηκε το 1901, πρόκειται για τη μάζα ενός συγκεκριμένου κυλίνδρου πλατίνας-ιριδίου που διατηρείται υπό συγκεκριμένες συνθήκες στο Διεθνές Γραφείο Μέτρων και Σταθμών (Bureau international des poids et mesures, BIPM). Μια σχετική μονάδα που χρησιμοποιείται συχνά στη θερμοδυναμική είναι το mole (mol), το οποίο ορίζεται ως μια ποσότητα ουσίας που περιέχει τόσες στοιχειώδεις οντότητες όσα και τα άτομα που υπάρχουν σε 0,012 kg άνθρακα-12. Αυτές οι στοιχειώδεις οντότητες πρέπει να ορίζονται· μπορεί να είναι άτομα, μόρια, ηλεκτρόνια, ιόντα ή άλλα σωματίδια ή συγκεκριμένες ομάδες. Για παράδειγμα, 1 mol διατομικού οξυγόνου με μοριακή μάζα 32 (σε σύγκριση με το 12 για τον άνθρακα) έχει μάζα ίση με 0,032 kg. Το mole ονομάζεται συχνά *γραμμομόριο* (gram mole), καθώς αποτελεί την ποσότητα μιας ουσίας σε γραμμάρια η οποία είναι αριθμητικά ίση με τη μοριακή μάζα. Σε αυτό το βιβλίο, όταν χρησιμοποιούμε το σύστημα μέτρησης SI, στη θέση του mole θα χρησιμοποιούμε το kilomole (kmol), την ποσότητα μιας ουσίας σε χιλιόγραμμο η οποία είναι ίση με τη μοριακή μάζα.

Το σύστημα μονάδων που χρησιμοποιείται σήμερα σε όλο τον κόσμο είναι το Διεθνές Σύστημα μέτρησης, που συνήθως αναφέρεται ως *σύστημα μονάδων SI* (από το Le Système International d'Unités). Σε αυτό το σύστημα, το δευτερόλεπτο, το μέτρο και το χιλιόγραμμο αποτελούν τις βασικές μονάδες μέτρησης για τον χρόνο, το μήκος και τη μάζα, αντίστοιχα, όπως ορίστηκαν στην προηγούμενη παράγραφο, ενώ η μονάδα δύναμης ορίζεται απευθείας από τον δεύτερο νόμο του Νεύτωνα. Οι μετατροπές μονάδων παρουσιάζονται στον Πίνακα Α.1 και καλύπτουν τις περισσότερες συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες μονάδες στο σύστημα μέτρησης SI και στο αγγλικό σύστημα μέτρησης.

Επομένως, δεν είναι απαραίτητη μια σταθερά αναλογίας και μπορούμε να γράψουμε τον παραπάνω νόμο ως μια ισότητα:

$$F = ma \quad (1.1)$$

Η μονάδα μέτρησης της δύναμης είναι το newton (N), το οποίο εξ ορισμού αποτελεί τη δύναμη που απαιτείται για την επιτάχυνση μιας μάζας 1 kg με ρυθμό 1 m/s<sup>2</sup>:

$$1 \text{ N} = 1 \text{ kg m/s}^2$$

Αξίζει να σημειωθεί ότι οι μονάδες του συστήματος SI που προέρχονται από κύρια ονόματα (όπως το newton) συμβολίζονται με κεφαλαία γράμματα· για τις υπόλοιπες χρησιμοποιούνται πεζά γράμματα, με εξαίρεση το λίτρο, που συμβολίζεται με το κεφαλαίο γράμμα L.

Το παραδοσιακό σύστημα μονάδων που χρησιμοποιείται στις ΗΠΑ είναι το αγγλικό σύστημα μέτρησης. Σε αυτό το σύστημα, η μονάδα μέτρησης του χρόνου είναι το δευτερόλεπτο, που παρουσιάστηκε προηγουμένως. Η βασική μονάδα μέτρησης του μήκους είναι το πόδι (ft), το οποίο επί του παρόντος ορίζεται ως προς το μέτρο ως

$$1 \text{ ft} = 0,3048 \text{ m} = 12 \text{ in.}$$