

Δ. Σ. Κυριάκος  
Αν. Καθηγητής  
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ Α.Π.Θ.

# ΦΥΣΙΚΗ

ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ – ΗΛΕΚΤΡΙΣΜΟΣ

ΕΚΔΟΣΕΙΣ  
**ΖΗΤΗ**

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ

Κάθε γνήσιο αντίτυπο υπογράφεται από τους συγγραφείς

ISBN 960-431-442-4

© Copyright: Δ.Σ. Κυριάκος, Γ.Α. Μπλέρης, Εκδόσεις Ζήτη,

Φεβρουάριος 1998, Διορθωμένη ανατύπωση: Σεπτέμβριος 2003, Θεσσαλονίκη

Η κατά οποιονδήποτε τρόπο και μέσο αναπαραγωγή, δημοσίευση ή αντιγραφή όλου ή μερών του βιβλίου αυτού απαγορεύεται χωρίς την έγγραφη άδεια των συγγραφέων.



Φοτοστοιχειοθεσία  
Εκτύπωση

**Π. ΖΗΤΗ & ΣΙΑ ΟΕ**

180 χλμ Θεσ/νίκης-Περαίας

Τ.Θ. 4171 • Περαία Θεσσαλονίκης • Τ.Κ. 570 19

Τηλ.: 23920 72.222 (5 γραμ.) - Fax: 23920 72.229

*e-mail: info@ziti.gr*

Βιβλιοπωλείο

**ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΖΗΤΗ**

Αρμενοπούλου 27 • 546 35 Θεσσαλονίκη

Τηλ. 2310 203.720, Fax 2310 211.305

*e-mail: sales@ziti.gr*

[www.ziti.gr](http://www.ziti.gr)

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ ΤΡΙΤΗΣ ΕΚΔΟΣΗΣ .....	9
-------------------------------	---

ΠΡΟΛΟΓΟΣ .....	11
----------------	----

## Κεφαλαίο 1: Θερμοκρασία

1.1. Εισαγωγή .....	13
1.2. Η έννοια της θερμοκρασίας και η θερμότητα .....	14
1.3. Ορισμός της θερμοκρασίας .....	16
1.4. Μέτρηση της θερμοκρασίας .....	18
1.5. Απόλυτη κλίμακα ιδανικού αερίου .....	22
1.6. Θερμομετρικές ιδιότητες .....	27

## Κεφαλαίο 2: Θερμικές ιδιότητες των αερίων

2.1. Αντιστρεπτές και μη αντιστρεπτές μεταβολές συστήματος .....	31
2.2. Καταστατικές συντεταγμένες και εξισώσεις αερίου .....	34
2.3. Καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων .....	36
2.4. Εύρεση της καταστατικής εξίσωσης ιδανικού αερίου με αναλυτικό τρόπο .....	39
2.5. Βαθμοί ελευθερίας συστήματος. Αρχή ισοκατανομής της ενέργειας .....	44
2.6. Κατανομή της ενέργειας του αερίου .....	48
2.7. Η κατανομή Maxwell των μοριακών ταχυτήτων .....	50

2.8.	Ιδιότητες της κατανομής Maxwell . . . . .	52
2.9.	Πειραματική επιβεβαίωση του νόμου της κατανομής Maxwell . . . . .	55
2.10.	Πραγματικά αέρια . . . . .	56

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Η ενέργεια στα θερμικά φαινόμενα**

3.1.	Διατήρηση της ενέργειας . . . . .	61
3.2.	Θερμότητα . . . . .	65
3.3.	Έργο . . . . .	70
3.4.	Εφαρμογές της αρχής διατήρησης ενέργειας . . . . .	73
3.5.	Γραμμομοριακές ειδικές θερμότητες αερίων . . . . .	83
3.6.	Συστήματα με μεταβαλλόμενες συντεταγμένες κέντρου μάζας . . . . .	87

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Κατεύθυνση των θερμικών φαινομένων**

4.1.	Μετατροπή θερμότητας σε έργο και αντίστροφα . . . . .	89
4.2.	Η φορά των θερμικών φαινομένων . . . . .	93
4.3.	Κύκλος Carnot . . . . .	95
4.4.	Απόλυτη θερμοδυναμική κλίμακα θερμοκρασιών . . . . .	102
4.5.	Εντροπία . . . . .	103
4.6.	Η ανισότητα του Clausius . . . . .	110
4.7.	Αρχή της αύξησης της εντροπίας . . . . .	114
4.8.	Εντροπία και πιθανότητα . . . . .	120
4.9.	Εντροπία και αταξία . . . . .	124
4.10.	Θεμελιώδης εξίσωση της θερμοδυναμικής . . . . .	126
4.11.	Θερμική ακτινοβολία των σωμάτων . . . . .	127
4.12.	Εκπομπή και απορρόφηση ακτινοβολίας. Το μέλαν σώμα . . . . .	128
4.13.	Νόμοι της ακτινοβολίας . . . . .	130
4.14.	Ο τύπος του Planck . . . . .	133

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Μετασηματισμοί φάσεων**

5.1.	Χαρακτηριστικές ιδιότητες . . . . .	139
5.2.	Διαγράμματα φάσεων . . . . .	142
5.3.	Εξίσωση Clausius-Clapeyron . . . . .	145
5.4.	Εξαέρωση . . . . .	148
5.5.	Το τριπλό σημείο . . . . .	150

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Στατικό ηλεκτρικό πεδίο

6.1.	Ηλεκτρικό φορτίο	153
6.2.	Αλληλεπίδραση ηλεκτρικών φορτίων	155
6.3.	Ηλεκτρικό πεδίο	158
6.4.	Ηλεκτρική ροή - Νόμος του Gauss	161
6.5.	Ηλεκτρόνια	166
6.6.	Ηλεκτρικό δυναμικό	167
6.7.	Σχέση μεταξύ της έντασης του πεδίου και του δυναμικού	170
6.8.	Ενέργεια αλληλεπίδρασης συστήματος φορτίων	173
6.9.	Επικαμπύλιο ολοκλήρωμα και κυκλοφορία του ηλεκτρικού πεδίου	175
6.10.	Ηλεκτρόνιο Volt	176
6.11.	Αγωγοί, μονωτές και ημιαγωγοί	177
6.12.	Αγωγοί και ηλεκτρικό πεδίο	177
6.13.	Ηλεκτρική χωρητικότητα	180
6.14.	Πυκνωτές	181
6.15.	Ενέργεια ηλεκτρικού πεδίου	183

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: Διηλεκτρικά

7.1.	Το ηλεκτρικό δίπολο	185
7.2.	Πολικά και μη πολικά μόρια	190
7.3.	Πόλωση των διηλεκτρικών	192
7.4.	Το διάνυσμα της ηλεκτρικής μετατόπισης	196
7.5.	Ο νόμος του Gauss στα διηλεκτρικά	199
7.6.	Σιδηροηλεκτρικά υλικά	202

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: Ηλεκτρικό ρεύμα

8.1.	Ένταση και πυκνότητα του ηλεκτρικού ρεύματος	205
8.2.	Ορισμός της ηλεκτρεγερτικής δύναμης	209
8.3.	Ηλεκτρεγερτική δύναμη και πτώση τάσης	212
8.4.	Νόμος του Ohm. Ηλεκτρική αντίσταση	214
8.5.	Ηλεκτρικά κυκλώματα	216
8.6.	Ενέργεια και ισχύς ρεύματος. Νόμος του Joule	219
8.7.	Πολύβροχα κυκλώματα. Κανόνες του Kirchhoff	221
8.8.	Φόρτιση και εκφόρτιση πυκνωτή μέσα από αντίσταση	226
8.9.	Αγωγιμότητα των μετάλλων	228

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΤΟ μαγνητικό πεδίο

9.1.	Εισαγωγή . . . . .	231
9.2.	Καθορισμός του μαγνητικού πεδίου. Μαγνητική επαγωγή . . . . .	232
9.3.	Μαγνητική δύναμη σε ρευματοφόρο αγωγό . . . . .	236
9.4.	Βρόχος ρεύματος μέσα σε μαγνητικό πεδίο . . . . .	237
9.5.	Έργο κατά την κίνηση ρεύματος μέσα σε μαγνητικό πεδίο . . . . .	241
9.6.	Παραγωγή του μαγνητικού πεδίου. Νόμος των Biot-Savart . . . . .	244
9.7.	Αλληλεπίδραση ηλεκτρικών ρευμάτων. Ορισμός του Ampere . . . . .	247
9.8.	Μαγνητικό πεδίο κινούμενου ηλεκτρικού φορτίου . . . . .	249
9.9.	Η δύναμη Lorentz . . . . .	251
9.10.	Μαγνητικό πεδίο κυκλικού βρόχου ρεύματος . . . . .	253
9.11.	Οι νόμοι του Gauss και του Ampere . . . . .	255
9.12.	Το φαινόμενο Hall . . . . .	262

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10: Ηλεκτρομαγνητική επαγωγή

10.1.	Νόμος του Faraday της ηλεκτρομαγνητικής επαγωγής . . . . .	265
10.2.	Ηλεκτρομαγνητική επαγωγή από χρονικά αμετάβλητο μαγνητικό πεδίο. . . . .	268
10.3.	Ηλεκτρομαγνητική επαγωγή από χρονικά μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο. . . . .	274
10.4.	Αυτεπαγωγή. . . . .	275
10.5.	Ενέργεια του μαγνητικού πεδίου . . . . .	281
10.6.	Συζευγμένα κυκλώματα. Αμοιβαία επαγωγή . . . . .	283
10.7.	Χρονικά μεταβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Ρεύμα μετατόπισης . . . . .	285
10.8.	Εξισώσεις του Maxwell . . . . .	289

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11: ΤΟ μαγνητικό πεδίο στην ύλη

11.1.	Εισαγωγή . . . . .	291
11.2.	Το διάνυσμα της έντασης του μαγνητικού πεδίου. . . . .	292
11.3.	Είδη μαγνητικών υλικών . . . . .	299
11.4.	Μαγνητική διπολική ροπή του ατόμου. Γυρομαγνητικά φαινόμενα . . . . .	300
11.5.	Διαμαγνητισμός . . . . .	304
11.6.	Παραμαγνητισμός . . . . .	309
11.7.	Σιδηρομαγνητισμός. . . . .	311

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12: Ηλεκτρομαγνητικές ταλαντώσεις - Εναλλασσόμενα ρεύματα

12.1. Εισαγωγή . . . . .	315
12.2. Ελεύθερες ηλεκτρικές ταλαντώσεις . . . . .	317
12.3. Αμείωτες ηλεκτρικές ταλαντώσεις . . . . .	320
12.4. Εξαναγκασμένες ηλεκτρικές ταλαντώσεις . . . . .	323
12.5. Παραγωγή εναλλασσόμενης αρμονικής τάσης . . . . .	327
12.6. Ενεργός ένταση και τάση. Σύνθετη αντίσταση ac-κυκλώματος . . . . .	328
12.7. Κυκλώματα σειράς . . . . .	330
12.8. Πολύβροχα κυκλώματα εναλλασσόμενου ρεύματος . . . . .	331
12.9. Ισχύς του εναλλασσόμενου ρεύματος . . . . .	334

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ: ΜΕΡΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΠΙΘΑΝΟΤΗΤΩΝ

Π.1. Εισαγωγή . . . . .	341
Π.2. Βασικές έννοιες . . . . .	342
Π.3. Κανονική κατανομή . . . . .	344
Π.4. Συνάρτηση σφάλματος (Error function) . . . . .	346
Π.5. Ολοκλήρωμα γενικευμένης μορφής . . . . .	348

## **ΠΡΟΛΟΓΟΣ ΤΡΙΤΗΣ ΕΚΔΟΣΗΣ**

Η παρούσα τρίτη έκδοση του βιβλίου Φυσική (Θερμότητα - Ηλεκτρισμός) δεν διαφέρει ουσιαστικά από την αντίστοιχη δεύτερη έκδοση. Οι προσθήκες είναι ελάχιστες, δόθηκε όμως ιδιαίτερη προσοχή στις διορθώσεις (φραστικές και ουσίας), καθώς και στις διορθώσεις των τυπογραφικών λαθών της προηγούμενης έκδοσης.

Η θεαματική όμως βελτίωση του βιβλίου αφορά την παρουσίαση των σχημάτων και των διαγραμμάτων. Οι σημερινές δυνατότητες των ηλεκτρονικών υπολογιστών επιτρέπουν σ' αυτούς που έχουν τη φυσική γνώση, αλλά όχι και το φυσικό ταλέντο, να σχεδιάζουν και να παρουσιάζουν με αρτιότητα την εικόνα που φαντάζονται.

Το βιβλίο απευθύνεται στους φοιτητές των Α.Ε.Ι. για το μάθημα της Γενικής Φυσικής –ή όποιο αντίστοιχο– μαζί όμως με το βιβλίο “Προβλήματα Γενικής Φυσικής II. Θερμότητα - Ηλεκτρισμός” του ενός εξ ημών (Δ.Σ. Κυριάκος) αποτελούν ένα πλήρες βοήθημα για καθηγητές, φοιτητές και μαθητές, αλλά και για όλους που ενδιαφέρονται για τη βασική γνώση στο τμήμα αυτό της Φυσικής.

Θεσσαλονίκη, Δεκέμβριος 1997

Οι συγγραφείς



# ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το βιβλίο αυτό περιλαμβάνει την ύλη του μαθήματος Γενική Φυσική II που περιέχεται στο δεύτερο εξάμηνο του τμήματος Φυσικής της σχολής Θετικών Επιστημών του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης. Η ύλη αυτή περιέχει βασικές έννοιες της θερμότητας και του ηλεκτρισμού.

Κατά την ανάπτυξη των θεμάτων θεωρήθηκε ότι είναι γνωστές η ύλη που περιέχεται στο αντίστοιχο μάθημα Γενική Φυσική I, καθώς και στοιχειώδεις γνώσεις διανυσματικού, διαφορικού και ολοκληρωτικού λογισμού. Η έκφραση των τύπων και η μέτρηση των μεγεθών γίνεται αποκλειστικά στο διεθνές σύστημα μονάδων (SI).

Θεσσαλονίκη, Φεβρουάριος 1986

*Δ.Σ. Κυριάκος*

*Γ.Λ. Μπλήρης*

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ ΔΕΥΤΕΡΗΣ ΕΚΔΟΣΗΣ

Με ευχαρίστηση παρουσιάζουμε τη δεύτερη έκδοση του βιβλίου μας Φυσική (Θερμότητα - Ηλεκτρισμός) το οποίο προορίζεται για τους φοιτητές που παρακολουθούν μαθήματα Γενικής Φυσικής. Η βασική διάρθρωση της ύλης παραμένει η ίδια όπως και στην πρώτη έκδοση, σημαντικές όμως βελτιώσεις, διορθώσεις και προσθήκες έχουν γίνει με σκοπό την καλύτερη παρουσίαση και κατανόηση των θεμάτων. Στην κατεύθυνση αυτή συνέβαλε η εμπειρία που αποκτήθηκε από την εξαιρετική διδασκαλία του μαθήματος στους φοιτητές Φυσικής του Α.Π.Θ., οι αντιδράσεις των οποίων υπήρξαν πολύτιμες, καθώς και των άλλων συναδέλφων ΔΕΠ που δίδαξαν παράλληλα το μάθημα. Για τη συμπλήρωση της ύλης, προστέθηκε στο τέλος ένα κεφάλαιο ακόμη σχετικό με τις ηλεκτρικές ταλαντώσεις και τα εναλλασσόμενα ρεύματα. Ο αναγνώστης θα πρέπει να συνηθίσει την πολική μορφή των μιγαδικών αριθμών, ευρεία χρήση της οποίας γίνεται σ' αυτό το τελευταίο κεφάλαιο.

Πιστεύουμε και προσδοκάμε ότι το βιβλίο υπό τη νέα του μορφή θα είναι χρήσιμο όχι μόνο στους φοιτητές αλλά και σε όλους που ενδιαφέρονται να βρουν στην ελληνική βιβλιογραφία μια σαφή, ακριβή και πλήρη περιγραφή των εννοιών, των φαινομένων και της ερμηνείας τους, που πρέπει να υπάρχουν σε ένα εισαγωγικό βιβλίο Φυσικής.

Θεσσαλονίκη, Φεβρουάριος 1992

*Δ.Σ. Κυριάκος*

*Γ.Λ. Μπλήρης*

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

# ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ

### 1.1. Εισαγωγή

Το περιεχόμενο της θερμότητας και της θερμοδυναμικής έχει να κάνει με μοριακή φυσική, δηλαδή μ' ένα ιδιαίτερο τρόπο μελέτης και επεξεργασίας φαινομένων και αποτελεσμάτων. Η διαπραγμάτευση των φαινομένων σχετίζεται με τη φύση των σωμάτων η οποία είναι μοριακή.

Τα μόρια των σωμάτων βρίσκονται σε μία διαρκή, αέναη και χαοτική κίνηση. Στα στερεά βέβαια, τα μόρια κατέχουν ορισμένη θέση στο κρυσταλλικό πλέγμα και η κίνησή τους είναι δονητική περί τη μέση θέση ισορροπίας. Στα υγρά όμως και στα αέρια (πολύ περισσότερο στα αέρια) τα μόρια είναι ελεύθερα να κινηθούν προς οποιαδήποτε διεύθυνση, η κίνηση είναι άτακτη και συνεπώς μη προκαθορισμένη. Επιβεβαίωση της αέναης και άτακτης μοριακής κίνησης είναι η παρατήρηση της **κίνησης Brown**.

Κατά τη μελέτη λοιπόν των συστημάτων ή σωμάτων έχουμε να αντιμετωπίσουμε ένα μεγάλο πλήθος στοιχείων. Για παράδειγμα σ' ένα γραμμομόριο ουσίας (1 mol) υπάρχουν  $N_A = 6,0225 \times 10^{23}$  μόρια (αριθμός Avogadro). Για το λόγο αυτό η μελέτη τέτοιων συστημάτων δεν γίνεται με τους τρόπους και τις μεθόδους που γνωρίζουμε από τη Μηχανική. Έτσι όταν το πλήθος των στοιχείων είναι πολύ μεγάλο και οι διαστάσεις τους μικροσκοπικές, καταφεύγουμε σε μέσες τιμές μεγεθών, δηλαδή σε μεθόδους στατιστικής. Μ' αυτό τον τρόπο ορίζουμε ιδιότητες στο σύνολο ενός συστήματος ή σώματος και όχι για καθένα από τα στοιχεία του. Στη θερμοδυναμική, το αντικείμενο είναι η μελέτη φαινομένων στα οποία η θερμοκρασία παίζει πρωταρχικό ρόλο. Αλλά όπως θα δούμε, η θερμοκρασία εξαρτάται από τη μικροσκοπική υφή του σώματος, δηλαδή το πλήθος

των μορίων του και την ενέργειά τους. Θα πρέπει να τονίσουμε ότι όλα τα δυναμικά μεγέθη που μελετούμε αναφέρονται στο κέντρο μάζας του συστήματος, δηλαδή σε σύστημα αναφοράς που έχει αρχή το κέντρο μάζας του συστήματος.

## 1.2. Η έννοια της θερμοκρασίας και η θερμότητα

Μία από τις βασικές ιδιότητες της ύλης είναι αυτή που προκαλεί το αίσθημα του ψυχρού ή του θερμού, το οποίο όμως είναι καθαρά υποκειμενικό. Δεν μπορούμε να καθορίσουμε αντικειμενικά κριτήρια της θερμικής κατάστασης ενός σώματος με βάση την αφή. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται ένα θεμελιώδες (βασικό) αντικειμενικό μέγεθος, η **θερμοκρασία**, η οποία χαρακτηρίζει τη θερμική κατάσταση των σωμάτων.

Σήμερα γνωρίζουμε ότι κάθε μεταβολή της θερμοκρασίας ενός σώματος είναι συνυφασμένη με μία αντίστοιχη μεταβολή της εσωτερικής κινητικής ενέργειας των μορίων του σώματος, η οποία καλείται **θερμική ενέργεια**. Το αίτιο της μεταβολής της θερμοκρασίας είναι η παροχή στο ή η απαγωγή από το σώμα θερμικής ενέργειας με μηχανισμό διακίνησης που ονομάζεται **θερμότητα**. Η θερμότητα, ως ποσότητα, εκφράζει και τη θερμική ενέργεια που ανταλλάσσει το σώμα.

Μετράμε τις μεταβολές της θερμοκρασίας χρησιμοποιώντας τα **θερμόμετρα**. Η απλή και καθημερινή εμπειρία της χρήσης του θερμόμετρου μας κάνει να ξεπερνάμε μερικά ερωτήματα όπως η αρχή της λειτουργίας του, η βαθμονόμησή του και τελικά μας κάνει να ξεπερνάμε και το κύριο ερώτημα ποια ακριβώς φυσική ιδιότητα αντιπροσωπεύει η θερμοκρασία.

Θα αρχίσουμε από αυτό το ερώτημα χρησιμοποιώντας για οδηγό την παρατήρηση και τις προηγούμενες γνώσεις μας. Γνωρίζουμε ότι η μεταβολή της θερμοκρασίας ενός σώματος έχει σαν αίτιο τη διακίνηση κάποιας ενέργειας από ή προς αυτό. Ακόμη γνωρίζουμε από τη Μηχανική ότι η ενέργεια μπορεί να αποδοθεί σε κινητικό φαινόμενο ή σε πεδίο. Η καθημερινή πρακτική μας έχει δείξει ότι αν καμιά άλλη φυσική ιδιότητα ενός σώματος δεν αλλάζει παρά μόνο η θέση του, τότε η θερμοκρασία του δεν θα αλλάξει. Το γεγονός αυτό μας κάνει να συνδέσουμε το ερώτημά μας με την κίνηση και σε επέκταση με την κινητική ενέργεια.


Σε κάθε σώμα στη φύση και κάτω από οποιεσδήποτε συνθήκες, τα στοιχειώδη μέρη που το αποτελούν κινούνται. Αυτό αποτελεί μία παγκόσμια αλήθεια. Τα μόρια κάθε τμήματος ύλης κινούνται, τα άτομα αυτών των μορίων κινούνται και τέλος τα ηλεκτρόνια των ατόμων κινούνται. Η χαρακτηριστική ιδιότητα της κίνησης που συζητάμε είναι ότι γίνεται με τυχαίο τρόπο. Υπάρχει σε κάθε περίπτωση, επομένως υπάρχει και στην περίπτωση όπου η ταχύτητα του κέντρου μάζας του σώματος είναι μηδέν. Αλλά για ένα ακίνητο σώμα, τα μόριά του μπορούν να κινούνται μόνο σε τυχαίες διευθύνσεις. Αν αυτό δεν ήταν αληθινό, τότε θα υπήρχε μία συνισταμένη κίνηση και το κέντρο μάζας θα είχε ταχύτητα διαφο-

ρετική από μηδέν. Την τυχαία και άτακτη κίνηση των μορίων της ύλης θα την ονομάζουμε **θερμική κίνηση**.

Μολονότι η παραπάνω συζήτηση οδηγεί στη σκέψη ότι η θερμική κίνηση είναι ένα μικροσκοπικό φαινόμενο, πρέπει να σημειώσουμε ότι έχει παρατηρηθεί και μακροσκοπικά. Το 1827 ο Άγγλος βοτανολόγος R. Brown (1773 - 1858), παρατήρησε με το μικροσκόπιο μία άτακτη και χωρίς καμία ιδιαίτερη κανονικότητα κίνηση μικρών σωματιδίων ύλης μέσα σε μία σταγόνα νερού. Όσο πιο μικρά ήταν τα σωματίδια (διαστάσεις τάξης  $10^{-4}$  cm), τόσο και πιο άτακτη και έντονη ήταν η κίνησή τους. Το φαινόμενο έγινε γνωστό σαν κίνηση Brown και ερμηνεύτηκε πολύ αργότερα. Το 1876 ο W. Ramsay (1852 - 1916) πρότεινε σαν αιτιολόγηση την κρούση των σωματιδίων με τα μόρια του υγρού, γεγονός που σημαίνει ότι τα τελευταία βρίσκονται σε κίνηση.

Είναι φανερό τώρα ότι η ύπαρξη της θερμικής κίνησης ισοδυναμεί με την ύπαρξη ενέργειας, η οποία μπορεί να διακινηθεί σε διάφορες κατευθύνσεις όταν βρεθεί ο κατάλληλος μηχανισμός. Ας πάρουμε δύο σώματα σε επαφή, τότε τα μόριά τους θα συγκρούονται και θα ανταλλάσουν θερμική ενέργεια. Έτσι, ενέργεια μεταφέρεται από το σώμα που τα μόριά του έχουν περισσότερη στο σώμα που τα μόριά του έχουν λιγότερη ενέργεια. Είναι συνηθισμένο να διακρίνουμε τα δύο σώματα λέγοντας ότι το πρώτο είναι θερμότερο από το δεύτερο.

Η παρατήρηση μας έχει δείξει ότι όποια και αν είναι η σχέση θερμού-ψυχρού μεταξύ δύο σωμάτων που έρχονται σε επαφή, μετά από παρέλευση ικανοποιητικού χρόνου, δεν μπορούμε να τα διακρίνουμε σε σχέση με την έννοια θερμό-ψυχρό. Σύμφωνα με όσα είπαμε παραπάνω, μετά από παρέλευση ικανοποιητικού χρόνου, τα μόρια των δύο σωμάτων πρέπει να έχουν την ίδια μέση ενέργεια σε ό,τι αφορά τη θερμική κίνηση. Θα επαναλάβουμε τώρα κάποιους ορισμούς, που είναι ήδη γνωστοί από τη μηχανική.

 *Η εσωτερική ενέργεια ενός σώματος ορίζεται ως η ενέργεια του σώματος εκτός της κινητικής ενέργειας που έχει ως ένα σύνολο το σώμα και της δυναμικής ενέργειας που έχει το σώμα μέσα σε πεδίο εξωτερικών δυνάμεων.*

Για παράδειγμα, η εσωτερική ενέργεια ποσότητας αερίου, που βρίσκεται μέσα σε δοχείο, είναι το άθροισμα των επιμέρους ενεργειών που έχει κάθε μόριο του αερίου, από το οποίο αφαιρούμε την τυχόν ενέργεια που υπάρχει λόγω κίνησης του δοχείου, όπως και τη δυναμική ενέργεια λόγω επίδρασης του πεδίου βαρύτητας. Είναι φανερό ότι αυτό που ονομάσαμε εσωτερική ενέργεια, αναφέρεται στο κέντρο μάζας του συστήματος. Συνεπώς, η εσωτερική ενέργεια εκφράζει το σύνολο της ενέργειας των μορίων του σώματος (κινητική και δυναμική ενέργεια αλληλεπίδρασης) ως προς το κέντρο μάζας. Τέλος, η εσωτερική κινητική ενέργεια είναι αυτή που ονομάσαμε θερμική ενέργεια του σώματος.

Η ανταλλαγή θερμικής ενέργειας μεταξύ των σωμάτων, που έχει ως συνέπεια μεταβολή της θερμοκρασίας τους, γίνεται με ιδιαίτερο μηχανισμό διακίνη-

σης ενέργειας που ονομάζεται θερμότητα. Γνωρίζουμε ότι η ανταλλαγή κινητικής και δυναμικής ενέργειας γίνεται με τη βοήθεια του έργου, που είναι ο γνωστός μας τρόπος διακίνησης ενέργειας. Υπάρχουν βασικές διαφορές μεταξύ του έργου και της θερμότητας. Το έργο είναι το μακροσκοπικό αποτέλεσμα επενέργειας δύναμης και εκφράζεται από το γινόμενο της δύναμης επί την προκαλούμενη μετατόπιση του σώματος. Αντίθετα η θερμότητα είναι ένας μικροσκοπικός μηχανισμός, που δεν μπορεί να αποδοθεί σε γινόμενο δύναμης επί μετατόπιση. Με τη θερμότητα μεταφέρεται εσωτερική κινητική ενέργεια ανάμεσα στο σώμα και το περιβάλλον. Αυτό επιτυγχάνεται με αλληλεπίδραση μέρους των μορίων του σώματος και του περιβάλλοντος, είτε με κρούσεις μεταξύ των μορίων, είτε με ακτινοβολία.

### 1.3. Ορισμός της θερμοκρασίας

Απ' όσα είπαμε προηγουμένως, είναι φανερό ότι η θερμική κατάσταση ενός σώματος είναι ανάλογη της θερμικής ενέργειάς του. Παίρνοντας σα βάση ότι η κίνηση των μορίων είναι τυχαία, μπορούμε να αντιστοιχίσουμε σε κάθε μόριο μόνο μία μέση κινητική ενέργεια

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} m \langle u^2 \rangle, \quad (1.1)$$

όπου με το σύμβολο  $\langle \rangle$  συμβολίζουμε τη μέση τιμή μιας τυχαίας ποσότητας. Μπορούμε τώρα να πούμε ότι όταν δύο σώματα δεν μπορούν να διακριθούν σε σχέση με την έννοια θερμο-ψυχρό, τα μόριά τους έχουν ίση μέση τιμή κινητικής ενέργειας και επομένως η μεταφορά ενέργειας από το ένα σώμα στο άλλο τελείωσε.

Υπάρχει λοιπόν μία κοινή ιδιότητα που χαρακτηρίζει δύο οποιαδήποτε σώματα σε επαφή και η οποία μπορεί να αποτελέσει τη βάση για να ορίσουμε την έννοια της θερμοκρασίας. Παρατηρούμε αρχικά ότι η ιδιότητα αυτή είναι μικροσκοπική μια και αναφέρεται σε μόρια. Είναι επομένως ακατάλληλη για μία μακροσκοπική μέτρηση. Έτσι στην καθημερινή πρακτική καταφεύγουμε στη χρήση μακροσκοπικών ιδιοτήτων που έμμεσα εξαρτώνται από τις μεταβολές της κινητικής ενέργειας των μορίων. Θα συζητήσουμε τις ιδιότητες αυτές στην επόμενη παράγραφο. Είναι όμως δυνατό να ορίσουμε την έννοια της θερμοκρασίας με βάση τις έμμεσες εξαρτήσεις; Θα πρέπει για κάθε ιδιότητα και για κάθε εξάρτηση να δίνουμε και κάποιους πρόσθετους ορισμούς.

Στη Φυσική, θεωρία ή πείραμα, χρησιμοποιούμε την **απόλυτη θερμοκρασία**  $T$ , η οποία όπως θα δούμε στα επόμενα σχετίζεται με τη θερμοκρασία κάθε θερμομέτρου με πολύ απλό τρόπο. Ορίζουμε την απόλυτη θερμοκρασία  $T$  σαν ένα μέτρο της μέσης κινητικής ενέργειας των μορίων ενός σώματος, δηλαδή

$$T = C \frac{1}{2} m \langle u^2 \rangle, \quad (1.2)$$

όπου  $C$  είναι μία σταθερή, την τιμή της οποίας θα ορίσουμε αργότερα.

Με τον παραπάνω ορισμό, όλη η προηγούμενη συζήτηση γίνεται φαινομενολογικά φανερή. Όταν τα μόρια δύο σωμάτων έχουν διαφορετική μέση κινητική ενέργεια, τότε έχουν διαφορετική θερμοκρασία και αντίστροφα. Δύο σώματα που έχουν διαφορετική θερμοκρασία όταν έρθουν σε επαφή θα πραγματοποιηθεί ροή ενέργειας υπό μορφή θερμότητας, από το θερμότερο στο ψυχρότερο, με ταυτόχρονη μεταβολή της θερμοκρασίας τους. Η ροή συνεχίζεται μέχρι τη στιγμή που τα μόρια των δύο σωμάτων θα αποκτήσουν την ίδια μέση κινητική ενέργεια και επομένως την ίδια απόλυτη θερμοκρασία.

Έχοντας τελειώσει με τον ορισμό της θερμοκρασίας, μπορούμε να δώσουμε ένα ακόμη ορισμό πολύ χρήσιμο για τα επόμενα. Δύο σώματα βρίσκονται σε **θερμική ισορροπία** αν και μόνον αν οι θερμοκρασίες τους είναι ίσες. Μία άμεση συνέπεια του ορισμού αυτού είναι η επόμενη πρόταση: Όταν όλα τα τμήματα ενός σώματος έχουν την ίδια θερμοκρασία, τότε λέμε ότι το σώμα βρίσκεται σε θερμική ισορροπία. Η έννοια της θερμικής ισορροπίας αναφέρεται μόνο στη θερμοκρασία και όχι στα άλλα μεγέθη που μπορούν να χαρακτηρίσουν την κατάσταση ενός σώματος. Για παράδειγμα, αν σ' ένα σύστημα η θερμοκρασία και η πίεση είναι παντού η ίδια, τότε η ισορροπία του συστήματος είναι **θερμοδυναμική**.



### Παράδειγμα 1

Ακίνητη μεταλλική σφαίρα από σίδηρο ( $M = 55,85 \times 10^{-3} \text{ kg}$ ) διατηρείται σε απόλυτη θερμοκρασία  $T = 500 \text{ K}$  (Kelvin). Αν για τη δονητική κίνηση των μορίων των στερεών η σταθερή  $C$  της σχέσης (1.2) έχει τιμή  $4,83 \times 10^{22} \text{ J}^{-1} \text{ K}$ , βρείτε την ταχύτητα της θερμικής κίνησης των μορίων της σφαίρας. Μία δεύτερη ίδια σφαίρα έχει τη θερμοκρασία περιβάλλοντος και βρίσκεται σε όχημα που κινείται με ταχύτητα  $90 \text{ km/h}$ . Πόση είναι η κινητική ενέργεια των μορίων της εξαιτίας της μεταφορικής κίνησης; Αν αυτή η ενέργεια ήταν θερμική, πόση αύξηση της θερμοκρασίας της σφαίρας θα προκαλούσε;

Από τη σχέση (1.2) έχουμε

$$\langle E \rangle = \frac{T}{C} = 1,04 \times 10^{-20} \text{ J}.$$

Επομένως η “μέση ταχύτητα” της θερμικής κίνησης των μορίων είναι

$$\left( \langle u^2 \rangle \right)^{1/2} = \sqrt{\frac{2\langle E \rangle}{m}} = \sqrt{\frac{2\langle E \rangle N_A}{M}},$$



όπου  $M$  η γραμμομοριακή μάζα του σιδήρου και  $N_A$  ο αριθμός Avogadro. Άρα  $(\langle u^2 \rangle)^{1/2} = 472,44 \text{ m/s} = 1700,77 \text{ km/h}$ . Η ταχύτητα αυτή είναι τεράστια και δεδομένου ότι η σφαίρα είναι ακίνητη, αντιλαμβανόμαστε ότι τα μεγέθη αναφέρονται στο σύστημα αναφοράς κέντρου μάζας.

Η ταχύτητα μεταφορικής κίνησης των μορίων της δεύτερης σφαίρας είναι  $u = 90 \text{ km/h} = 25 \text{ m/s}$  και η κινητική τους ενέργεια

$$E' = \frac{1}{2} m u^2 = \frac{1}{2} \frac{M u^2}{N_A} = 2,90 \times 10^{-23} \text{ J.}$$

Αν η ενέργεια αυτή ήταν θερμική, θα προκαλούσε αύξηση της θερμοκρασίας της σφαίρας κατά

$$\Delta T = C E' = 1,40 \text{ K,}$$

που είναι πάρα πολύ μικρή.

## 1.4. Μέτρηση της θερμοκρασίας

Όπως αναφέραμε στην προηγούμενη παράγραφο, στην πράξη η μέτρηση της θερμοκρασίας γίνεται με έμμεσο τρόπο. Χρησιμοποιούμε ιδιότητες των σωμάτων οι οποίες εξαρτώνται από τη θερμοκρασία και τις οποίες ονομάζουμε **θερμομετρικές ιδιότητες**. Ως θερμομετρικές ιδιότητες μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι γραμμικές διαστολές στερεών, ο όγκος υγρού ή αέριου, η πίεση αέριου, η ηλεκτρική αντίσταση αγωγού κλπ.


Τα όργανα τα οποία χρησιμοποιούν μία θερμομετρική ιδιότητα, βαθμολογημένα με κατάλληλη θερμομετρική κλίμακα πάνω στην οποία παρατηρείται η μεταβολή της θερμομετρικής ιδιότητας, ενώ από τη μέτρηση παίρνουμε τις τιμές της θερμοκρασίας, ονομάζονται **θερμόμετρα**.

Πρέπει να γίνει ξεκάθαρο ότι οι θερμοκρασίες που μετράμε με αυτόν τον τρόπο δεν είναι απόλυτες θερμοκρασίες, γι' αυτό συνήθως τις ονομάζουμε **εμπειρικές** και τις συμβολίζουμε με το γράμμα  $\theta$ .

Όπως είπαμε παραπάνω, περισσότερες από μία ιδιότητες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή ενός θερμομέτρου. Προβάλλει επομένως το ερώτημα ποια θα πρέπει να είναι τα χαρακτηριστικά ενός θερμομέτρου για να είναι δυνατή η επικοινωνία μεταξύ των ανθρώπων με απλό και εύκολο τρόπο. Παρατηρούμε πρώτα απ' όλα ότι η λειτουργία κάθε θερμομέτρου στηρίζεται στο ότι θερμόμετρο και θερμομετρούμενο σώμα θα έρθουν σε επαφή\* και αφού αποκατασταθεί μεταξύ τους θερμική ισορροπία, θερμόμετρο και σώμα θα έχουν την ίδια θερμοκρασία.

\* Υπάρχουν και θερμόμετρα που μετρούν από απόσταση. Αυτά είναι για ειδικές τεχνικές χρήσεις και δεν θα μας απασχολήσουν.

Ουσιαστικά η μέτρηση της θερμοκρασίας με το θερμόμετρο στηρίζεται σ' αυτό που σήμερα ονομάζεται **μηδενικός νόμος** της θερμοδυναμικής.

 Σύμφωνα με το νόμο αυτό, όταν ένα σύστημα (σώμα)  $A$  είναι σε θερμική ισορροπία με το σύστημα  $B$ , και το σύστημα  $B$  είναι σε θερμική ισορροπία με το  $\Gamma$ , τότε και το σύστημα  $A$  είναι σε θερμική ισορροπία με το  $\Gamma$ .

Αν και η πρόταση αυτή φαίνεται κοινότοπος, εντούτοις δεν είναι τόσο προφανής ώστε να εφαρμόζεται σε οποιαδήποτε κατάσταση. Είναι αυτή όμως που καθιστά δυνατή την περιγραφή της πολύπλοκης αλληλεπίδρασης της ροής της θερμότητας, με μία μόνο μακροσκοπική ιδιότητα, τη θερμοκρασία, ανεξάρτητα από άλλες ιδιότητες του συστήματος. Προκειμένου λοιπόν το θερμόμετρο να δείχνει την πραγματική θερμοκρασία του σώματος, θα πρέπει η θερμική ισορροπία να πραγματοποιείται αρκετά γρήγορα χωρίς να απαιτούνται μεγάλα ποσά ενέργειας.

Ας πάρουμε τώρα μία οποιαδήποτε θερμομετρική ιδιότητα  $x$ . Αρχικά παρατηρούμε ότι για μία αναλογική μέτρηση θα πρέπει ίσες μεταβολές της  $x$  να αντιστοιχούν σε ίσες μεταβολές της  $\theta$ . Αυτό σημαίνει ότι αν

$$x = f(\theta) \quad (1.3)$$

είναι η σχέση θερμομετρικής ιδιότητας και θερμοκρασίας, τότε αυτή θα πρέπει να είναι γραμμική. Επομένως μπορούμε να τη γράψουμε με τη μορφή

$$x = x_0 + f'(\theta_0)(\theta - \theta_0) \quad (1.4)$$

όπου η  $f'(\theta_0)$  είναι η σταθερή κλίση της ευθείας που περιγράφει η Εξ. (1.4). Πρέπει να παρατηρήσουμε εδώ ότι η  $f'(\theta_0)$  μπορεί να μην είναι σταθερή και στο ανάπτυγμα της Εξ. (1.4) να υπάρχουν και άλλοι όροι. Σ' αυτήν την περίπτωση το θερμόμετρό μας πρέπει να συνοδεύεται από κατάλληλο μηχανισμό που να μετατρέπει τη μεταβολή της  $x$  σε γραμμική για να μπορούμε να έχουμε μία αναλογική μέτρηση ή να έχουμε ψηφιακό μετρητή. Σε κάθε τέτοια περίπτωση το θερμόμετρο δεν θα είναι ένα απλό και φθινό εργαλείο καθημερινής χρήσης, αλλά ένα ειδικό όργανο για ειδική χρήση. Βέβαια με τη σημερινή πρόοδο των ηλεκτρονικών τίποτα δεν αποκλείει να δούμε ένα κοινό θερμόμετρο με ψηφιακή ένδειξη να κυκλοφορεί στην αγορά. Και αυτό θα στηρίζεται όμως στην απλή μορφή της Εξ. (1.4), η οποία αποτελεί τη βάση για κάθε περαιτέρω επέκταση, γι' αυτό θα ασχοληθούμε συστηματικά μ' αυτήν.

Το κρίσιμο βήμα είναι να φτιάξουμε ένα μέτρο για την ιδιότητα  $x$ . Διαλέγουμε δύο χαρακτηριστικές θερμοκές καταστάσεις οι οποίες να είναι διακριτές με σαφήνεια και στις οποίες η θερμομετρική ιδιότητα έχει αριθμητικές τιμές  $x_T$ ,  $x_0$ , όπου

$$x_T > x_0. \quad (1.5)$$



Αντιστοιχούμε στις τιμές (1.5) δύο κατάλληλους αριθμούς  $\theta_\tau, \theta_0$ ,

$$\theta_\tau > \theta_0, \quad (1.6)$$

που ονομάζονται **θερμοκρασίες βάσης**. Εδώ οι επιλογές που κάναμε δικαιολογούν να πούμε ότι αρχίζει να προβάλλει στον ορίζοντα η αυθαιρεσία, ο καθένας μπορεί να διαλέξει ό,τι θέλει. Η αυθαιρεσία μπορεί να εκλείψει αν κάνουμε ορισμένες συμφωνίες. Για παράδειγμα, εκλέγουμε σαν κατάσταση τιμής  $x_0$  αυτή που αντιστοιχεί στην επαφή του θερμόμετρου με τηκόμενο πάγο, ενώ σαν κατάσταση τιμής  $x_\tau$  την επαφή του θερμόμετρου με τους ατμούς νερού που βράζει\*. Οι δύο αυτές καταστάσεις είναι τελείως διακριτές και μπορούν να αναπαραχθούν παγκόσμια με τις ίδιες ακριβώς συνθήκες. Μπορούν επομένως να υπάρχουν παγκόσμια σταθερές συνθήκες για τον ορισμό ενός διακριτού διαστήματος μεταβολής μιας θερμομετρικής ιδιότητας. Αν τώρα συμφωνήσουμε να έχουμε δύο σταθερούς αριθμούς  $\theta_0, \theta_\tau$ , τότε υπάρχει βέβαια μία αυθαιρεσία η οποία είναι παγκόσμια, αλλά υπάρχει και μία παγκόσμια συμφωνία, γεγονός που κάνει την επικοινωνία μας δυνατή.

Για μία οποιαδήποτε τιμή της  $x$  στο διάστημα  $[x_0, x_\tau]$  θα ισχύει η Εξ. (1.4). Επίσης ισχύει η σχέση

$$x_\tau = x_0 + f'(\theta_0)(\theta_\tau - \theta_0), \quad (1.7)$$

οπότε με απαλειφή της άγνωστης ποσότητας  $f'(\theta_0)$  μεταξύ των Εξ. (1.4) και (1.7), παίρνουμε

$$x = x_0 \left[ 1 + \frac{1}{x_0} \left( \frac{x_\tau - x_0}{\theta_\tau - \theta_0} \right) (\theta - \theta_0) \right] \quad (1.8)$$

$$\text{ή} \quad x = x_0 \left[ 1 + a(\theta - \theta_0) \right]. \quad (1.9)$$

Ο συντελεστής  $a$  ονομάζεται **θερμικός συντελεστής** της ιδιότητας  $x$  και παρατηρούμε ότι έχει διαστάσεις αντίστροφης θερμοκρασίας. Ακόμη γράφοντας τον  $a$  με τη μορφή

$$a = \frac{1}{x_0} \frac{\Delta x}{\Delta \theta}, \quad (1.10)$$

παρατηρούμε ότι εκφράζει την ανηγμένη μεταβολή της θερμομετρικής ιδιότητας ανά μονάδα θερμοκρασίας. Ο συντελεστής  $a$  μπορεί να βρεθεί με πειραματικές μετρήσεις και συνήθως προσδιορίζεται ως η μέση τιμή μετά από ένα μεγάλο αριθμό μετρήσεων. Από τις μετρήσεις αυτές έχει βρεθεί ότι ο  $a$  είναι σχεδόν σταθερός για διάφορα υλικά και για ικανοποιητικά εύρη θερμοκρασιών. Αυτό το αναμένουμε και από την παραπάνω ανάλυση, αφού σε αντίθετη περίπτωση καμία από τις γραμμικές σχέσεις δεν θα ήταν αληθινή.

\* Θα δούμε αμέσως μετά τις επιλογές αυτές.

Ας υποθέσουμε ότι ο  $a$  δεν είναι σταθερός. Τότε για  $x$  πολύ κοντά στο  $x_0$  η Εξ. (1.9) δίνει

$$dx = x_0 a d\theta,$$

και επομένως

$$\int_{x_0}^x dx = x_0 \int_{\theta_0}^{\theta} a d\theta, \quad (1.11)$$

ή

$$x = x_0 \left[ 1 + \int_{\theta_0}^{\theta} a d\theta \right]. \quad (1.12)$$

Η Εξ. (1.12) μας δείχνει ότι κάθε ένδειξη  $x$  εξαρτάται πλέον από το διάστημα  $[\theta_0, \theta]$ . Στην πράξη και εφόσον ο  $a$  παρουσιάζει μεταβολές, η Εξ. (1.12) μπορεί να χρησιμοποιηθεί αν οι μεταβολές του  $a$  είναι αρκετά μικρές.

Έχοντας δει τις γενικές συνθήκες με τις οποίες μπορούμε να προχωρήσουμε στην κατασκευή ενός θερμόμετρου, θα δούμε τώρα παραδείγματα που αφορούν σε όλες τις έννοιες που διαπραγματευτήκαμε παραπάνω.



### Παράδειγμα 2. Εκατονταβάθμια κλίμακα Celsius

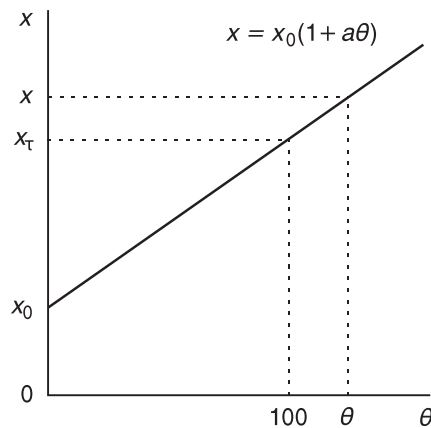
Σε μία οποιαδήποτε πρακτική εφαρμογή διαλέγουμε δύο αριθμούς  $\theta_0$  και  $\theta_T$ , για παράδειγμα  $\theta_0 = 0$  και  $\theta_T = 100$ , οπότε η Εξ. (1.8) γίνεται

$$\theta = 100 \frac{x - x_0}{x_T - x_0}. \quad (1.13)$$

Είναι φανερό από την Εξ. (1.13) ότι ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας  $\theta$  απαιτεί τρεις μετρήσεις, της  $x$  και των  $x_0$ ,  $x_T$ . Όπως έχουμε παρατηρήσει προηγουμένως, οι καταστάσεις στις οποίες αντιστοιχούμε τις αυθαίρετες θερμοκρασίες βάσης  $\theta_0$  και  $\theta_T$  εκλέγονται με σταθερές φυσικές συνθήκες οι οποίες μπορούν εύκολα να αναπαράγονται ακριβώς οι ίδιες παντού. Τέτοιες καταστάσεις ονομάζονται **σταθερά σημεία** και πριν το 1954 σαν δύο σταθερά σημεία είχαν οριστεί:

- i. Η κατάσταση εκείνη στην οποία νερό, κορεσμένο με αέρα, και πάγος βρίσκονται σε ισορροπία κάτω από πίεση μιας ατμόσφαιρας (σημείο πάγου).
- ii. Η κατάσταση εκείνη των ατμών νερού που βράζει υπό πίεση μιας ατμόσφαιρας (σημείο ατμού).

Έχοντας ορίσει τα δύο σταθερά σημεία, διαιρούμε πάνω στο όργανο το διάστημα  $[x_T, x_0]$  σε 100 ίσα μέρη, οπότε έχουμε κατασκευάσει την κλίμακα Κελσίου (Celsius). Διαδοχικές διαιρέσεις στην κλίμακα διαφέρουν κατά ένα βαθμό Κελσίου, που συμβολίζουμε με  $1^\circ\text{C}$ . Προφανώς η κλίμακα αυτή μπορεί να επεκταθεί αριστερά και δεξιά του διαστήματος  $[0, 100]$ . Οι αρι-



**Εικόνα 1.1.** Η κλίμακα Κελσίου δεν είναι απόλυτη κλίμακα θερμοκρασίας.



στερά του διαστήματος θερμοκρασίες είναι αρνητικές και αυτό βέβαια οφείλεται στην αυθαίρετη επιλογή  $\theta_0 = 0$ . Μία άλλη επιλογή θα μπορούσε να κάνει τις αρνητικές θερμοκρασίες θετικές.

Με τις παραπάνω προϋποθέσεις, η θερμομετρική ιδιότητα  $x$  ικανοποιεί την εξίσωση [βλ. Εξ. (1.9)]

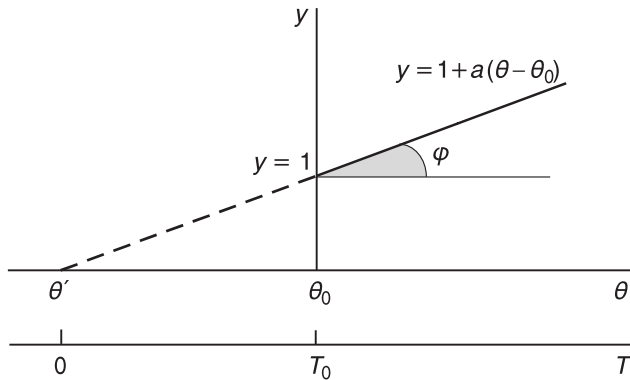
$$x = x_0(1 + a\theta), \quad (1.14)$$

όπου 
$$a = \frac{x_T - x_0}{100x_0}. \quad (1.15)$$

Μετρώντας λοιπόν την  $x$ , μετράμε μέσα από την κλίμακα κατ' ευθείαν τη θερμοκρασία. Παρατηρούμε ότι η θερμοκρασία  $\theta_0 = 0^\circ\text{C}$  δεν συμπίπτει με μηδενική τιμή της θερμομετρικής ιδιότητας,  $x_0 \neq 0$ . Συνεπώς η κλίμακα Κελσίου δεν είναι απόλυτη, δηλαδή δεν μπορεί να μας δείξει το απόλυτο μηδέν της θερμοκρασίας. Αντίθετα, η κλίμακα εξαρτάται από τις ιδιότητες του σώματος (ή συστήματος) του οποίου χρησιμοποιούμε τη θερμομετρική ιδιότητα  $x$ . Η πραγματική αυτή κατάσταση φαίνεται στην εικόνα 1.1., όπου η ευθεία της Εξ. (1.14) δεν περνάει από την αρχή του συστήματος των συντεταγμένων.

## 1.5. Απόλυτη κλίμακα ιδανικού αερίου

Από τα προηγούμενα, είναι φανερό ότι η χρήση ενός μόνο σταθερού σημείου επιτρέπει την αλλαγή της κλίσης της ευθείας  $x = f(\theta)$  κατά τέτοιο τρόπο ώστε να ορίζεται το απόλυτο μηδέν της θερμοκρασίας. Επί πλέον με ένα μόνο σημείο μειώνεται ο αριθμός των απαιτούμενων μετρήσεων. Πράγματι, μετά το 1954,



**Εικόνα 1.2.** Γραφική παράσταση της (1.16) και συσχετισμός των κλιμάκων  $\theta$  και  $T$ .

αποφασίστηκε η χρήση ενός μόνο σταθερού σημείου. Προκειμένου να γίνει φανερή η σκέψη που οδήγησε στη νέα απόφαση, παρατηρούμε ότι η Εξ. (1.9) γράφεται με τη μορφή

$$y = \frac{x}{x_0} = 1 + a(\theta - \theta_0) \quad (1.16)$$

και παριστά μία ευθεία με κλίση  $a$ . Η γραφική παράσταση της Εξ. (1.16) δίνεται στην Εικ. 1.2. Είναι φανερό ότι αν υπάρχει μία θερμομετρική ιδιότητα η οποία να μπορεί να πάρει τιμή τείνουσα στο μηδέν, τότε αυτό θα συμβαίνει σε μία θερμοκρασία  $\theta'$ , η οποία θα ικανοποιεί τη σχέση

$$\theta' - \theta_0 = -\frac{1}{a}. \quad (1.17)$$

Ωστε για  $x = 0$  είναι  $\theta = \theta'$  και αν  $\theta_0$  είναι το μηδέν της εμπειρικής κλίμακας, τότε έχουμε

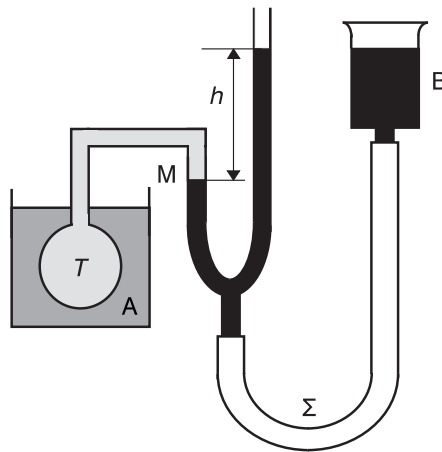
$$\theta' = -\frac{1}{a}. \quad (1.18)$$

Μετά από αυτά ορίζουμε στη θέση της κλίμακας  $\theta$  μία νέα κλίμακα  $T$ , στην οποία η τιμή  $x = 0$  αντιστοιχείται στην τιμή  $T = 0$ . Συνεπώς από την Εξ. (1.18) προκύπτει ότι το μηδέν της εμπειρικής κλίμακας θα αντιστοιχεί σε θερμοκρασία της νέας κλίμακας

$$T_0 = -\theta' = \frac{1}{a}. \quad (1.19)$$

Χρησιμοποιώντας τη νέα κλίμακα η (1.16) σε συνδυασμό με την Εξ. (1.19) γράφεται

$$\frac{x}{x_0} = 1 + a(T - T_0) = 1 + a\left(T - \frac{1}{a}\right) = aT. \quad (1.20)$$



**Εικόνα 1.3.** Θερμόμετρο ιδανικού αερίου σταθερού όγκου.

Όστε είναι

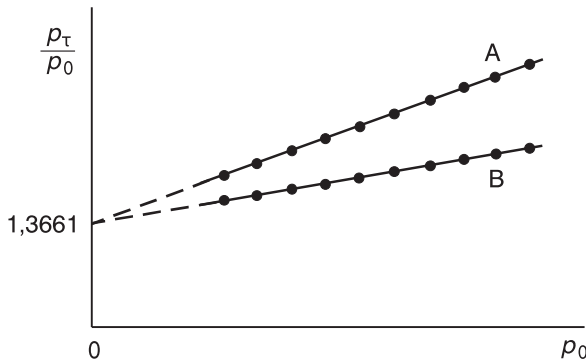
$$\frac{x}{x_0} = \frac{T}{T_0}, \quad (1.21)$$

απ' όπου προκύπτει ότι

$$T = T_0 \frac{x}{x_0}. \quad (1.22)$$

Από την τελευταία σχέση μπορούμε να μετρήσουμε οποιαδήποτε θερμοκρασία  $T$  με τη βοήθεια της θερμοκρασίας  $T_0$  του μοναδικού σταθερού σημείου. Επομένως πρέπει να προσδιορίσουμε την τιμή  $T_0 = a^{-1}$ . Αυτό γίνεται με τη βοήθεια του **θερμόμετρου του ιδανικού αερίου\***, του οποίου η αρχή λειτουργίας φαίνεται στην Εικ. 1.3. Η θερμομετρική ιδιότητα που χρησιμοποιείται είναι η πίεση του αερίου. Για ορισμένη μάζα ιδανικού αερίου η πίεση υπό σταθερό όγκο είναι ανάλογη της θερμοκρασίας (νόμος των Charles και Gay-Lussac). Η διάταξη λοιπόν του θερμόμετρου του ιδανικού αερίου αποτελείται από δύο δοχεία, στο ένα από τα οποία υπάρχει το αέριο (δοχείο A) και στο άλλο υδράργυρος (δοχείο B). Με τον υοειδή σωλήνα, ο οποίος είναι ανοικτός στο ένα άκρο, μπορούμε να μετρήσουμε την πίεση του αερίου από την υψομετρική διαφορά  $h$  του υδραργύρου στα δύο σκέλη του. Με τη βοήθεια του ελαστικού σωλήνα  $\Sigma$ , μετακινούμε κατακόρυφα το δοχείο B έτσι ώστε η στάθμη του υδραργύρου να βρίσκεται πάντοτε στην χαραγή M του σωλήνα που επικοινωνεί με το δοχείο A. Με τον τρόπο αυτό διατηρούμε συνεχώς σταθερό τον όγκο του αερίου. Να σημειώσουμε ότι στην πίεση της στήλης  $h$  πρέπει να προσθέτουμε και την υπάρχουσα ατμοσφαιρική πίεση. Με δύο διαδοχικές μετρήσεις της πίεσης, με το θερμόμετρο σε επα-

\* Θα ορίσουμε αργότερα το ιδανικό αέριο.



**Εικόνα 1.4.** Η προεκβολή σε μηδενική πίεση δίνει το ίδιο αποτέλεσμα.

φή με σύστημα στο σημείο πάγου ( $\rho_0$ ) και το χώρο τον οποίο επιθυμούμε να θερμομετρήσουμε ( $\rho$ ), η θερμοκρασία βρίσκεται από τη σχέση (βλ. Εξ. 1.22)

$$T = T_0 \frac{\rho}{\rho_0} . \tag{1.23}$$

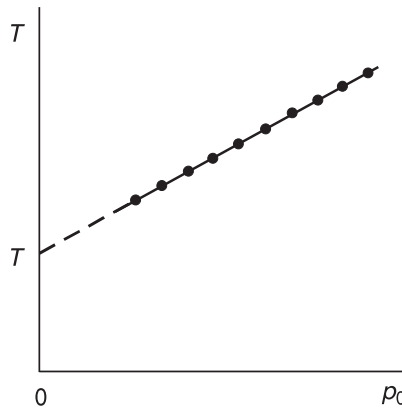
Στην πραγματικότητα δεν υπάρχουν ιδανικά αέρια. Διαπιστώθηκε όμως ότι η συμπεριφορά των πραγματικών αερίων εξομοιώνεται με αυτή των ιδανικών όσο χαμηλότερη είναι η πίεσή τους, δηλαδή όλα τα θερμοόμετρα αερίου δίνουν την ίδια θερμοκρασιακή κλίμακα στις πολύ χαμηλές πιέσεις. Στην πράξη αυτό ισοδυναμεί με προεκβολή των παρατηρήσεων στα πραγματικά αέρια σε μηδενική πίεση. Σύμφωνα με τα παραπάνω, κατασκευάζουμε το διάγραμμα της εικόνας 1.4, όπου παρουσιάζεται η εξάρτηση του λόγου των πιέσεων  $\rho_\tau / \rho_0$  στα σημεία ατμού και πάγου από την πίεση  $\rho_0$  στο σημείο πάγου για δύο διαφορετικά αέρια. Αραιώνοντας όλο και περισσότερο τα αέρια (διαρκώς μικρότερη πίεση), η προεκβολή των παρατηρήσεων μας δίνει την ίδια τιμή του λόγου  $\rho_\tau / \rho_0$  όταν η  $\rho_0$  τείνει στο μηδέν. Αυτή η οριακή τιμή του λόγου είναι η ίδια για όλα τα αέρια και περίπου ίση με 1,3661. Από την Εξ. (1.23) προκύπτει

$$\frac{T_\tau}{T_0} = \lim_{\rho_0 \rightarrow 0} \frac{\rho_\tau}{\rho_0} = 1,3661. \tag{1.24}$$

Οποιαδήποτε άλλη θερμοκρασία προσδιορίζεται από τη σχέση

$$T = T_0 \lim_{\rho_0 \rightarrow 0} \frac{\rho}{\rho_0} , \tag{1.25}$$

αλλά αυτή δεν καθορίζει το μέγεθος της μονάδας θερμοκρασίας. Έτσι το απόλυτο μηδέν προσδιορίζεται πειραματικά, αφού η ευθεία  $T = f(\rho)$  περνάει από την αρχή των συντεταγμένων, η μονάδα όμως είναι τυχαία. Η μονάδα ονομάζεται



**Εικόνα 1.5.** Τα ζεύγη τιμών  $(p_0, T)$  βρίσκονται σε ευθεία, η προεκβολή της οποίας δίνει την τιμή της μετρούμενης θερμοκρασίας.

Kelvin (K) και καθορίζεται μέσα στα πλαίσια της παγκόσμια αποδεκτής αυθαιρεσίας. Δηλαδή διαλέγουμε πάλι  $T_T - T_0 = 100$  K, οπότε σε συνδυασμό με την Εξ. (1.24) προκύπτει ότι  $T_0 = 100/0,3661 = 273,15$  K. Έτσι το μέγεθος της μονάδας Kelvin είναι το ίδιο με το μέγεθος του βαθμού Κελσίου και οι θερμοκρασίες των δύο κλιμάκων συνδέονται με τη σχέση

$$T = 273,15 + \theta . \quad (1.26)$$

Σήμερα ως σταθερό σημείο χρησιμοποιείται το τριπλό σημείο του νερού, όπου συνυπάρχουν η στερεή, η υγρή και η αέρια φάση του νερού. Η θερμοκρασία του είναι  $0,01^\circ\text{C}$  και συνεπώς  $T_0 = 273,16$  K. Η θερμοκρασία προσδιορίζεται πλέον από τη σχέση

$$T = 273,16 \lim_{p_0 \rightarrow 0} \frac{p}{p_0} . \quad (1.27)$$

Στην εικόνα 1.5 φαίνεται πώς γίνεται στην πράξη η μέτρηση της θερμοκρασίας.

Η απόλυτη κλίμακα ιδανικού αερίου είναι μια θερμοκρασιακή κλίμακα η οποία δεν εξαρτάται από τις ιδιότητες ενός συγκεκριμένου συστήματος (σώματος), αλλά εξαρτάται απ' τις γενικές ιδιότητες των αερίων.

➡ Βεβαίως η κλίμακα είναι βελτιωμένη σε σχέση με την κλίμακα Κελσίου, δεν ικανοποιεί όμως ακόμη το αίσθημα ότι η θερμοκρασία υπάρχει ως ιδιότητα τελείως ανεξάρτητη από το σύστημα που εκλέγεται για τη μέτρησή της.

Αργότερα θα δούμε ότι οι νόμοι της θερμοδυναμικής επιτρέπουν τον καθορισμό της απόλυτης θερμοδυναμικής κλίμακας που δεν εξαρτάται πλέον από τις ιδιότητες του συστήματος που χρησιμοποιείται. Η απόλυτη θερμοδυναμική κλί-

μακα έχει μονάδα το Kelvin και συμπίπτει με την κλίμακα ιδανικού αερίου, μέσα στα όρια βέβαια λειτουργίας του θερμομέτρου ιδανικού αερίου (τα αέρια σε χαμηλές θερμοκρασίες υγροποιούνται). Με την απόλυτη θερμοδυναμική κλίμακα το απόλυτο μηδέν της θερμοκρασίας ( $-273,15^\circ\text{C}$ ) καθορίζεται πειραματικά, δηλαδή η κλίμακα εκτείνεται μέχρι το απόλυτο μηδέν.

## 1.6. Θερμομετρικές ιδιότητες

Θα εξετάσουμε τώρα αναλυτικά μερικές θερμομετρικές ιδιότητες. Η διαστολή είναι η πιο κοινή θερμομετρική ιδιότητα στις πρακτικές εφαρμογές. Όλα σχεδόν τα υλικά έχουν θετικό συντελεστή διαστολής  $a_L$ , ο οποίος εμφανίζει αμελητέες μεταβολές σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Αν για ένα ορισμένο υλικό οι δύο διαστάσεις του είναι πολύ μικρές σε σχέση με την τρίτη, τότε η διαστολή σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία είναι γραμμική. Ο συντελεστής  $a_L$  γράφεται σ' αυτή την περίπτωση [Εξ. (1.10)]

$$a_L = \frac{1}{L_0} \frac{\Delta L}{\Delta T}, \quad (1.28)$$

όπου  $L_0$  το αρχικό μήκος του υλικού στην αρχική θερμοκρασία. Προφανώς η Εξ. (1.28) με σταθερό  $a_L$  δίνει

$$L - L_0 = L_0 a_L (T - T_0). \quad (1.29)$$

Για την επιφανειακή διαστολή, παρατηρούμε ότι αν  $L_0^{(1)}$  και  $L_0^{(2)}$  είναι το αρχικό μήκος και πλάτος ενός λεπτού φύλλου κάποιου υλικού, το εμβαδόν  $A$  μπορεί να γραφεί με τη βοήθεια της Εξ. (1.29) σαν

$$A = L^{(1)} L^{(2)} = L_0^{(1)} L_0^{(2)} (1 + a_L \Delta T)(1 + a_L \Delta T) = A_0 [1 + 2a_L \Delta T + (a_L \Delta T)^2]. \quad (1.30)$$

Στην Εξ. (1.3) ο όρος  $(a_L \Delta T)^2$  είναι πολύ μικρός, οπότε τελικά έχουμε

$$A = A_0 [1 + \gamma (T - T_0)], \quad (1.31)$$

όπου  $\gamma = 2a_L$  ο **συντελεστής επιφανειακής διαστολής**. Είναι πολύ εύκολο χρησιμοποιώντας τα παραπάνω, να δείξει κανείς ότι στη διαστολή όγκου υπάρχει μία ανάλογη σχέση

$$V = V_0 [1 + a_V (T - T_0)]. \quad (1.32)$$

όπου  $a_V = 3a_L$  ο **συντελεστής διαστολής όγκου**.

Η ηλεκτρική αντίσταση  $R$  αποτελεί ένα παράδειγμα μη γραμμικής θερμομετρικής ιδιότητας. Έχει πειραματικά βρεθεί ότι ο συντελεστής  $a_R$  έχει τη μορφή

$$a_R = A + B(T - T_0). \quad (1.33)$$



Χρησιμοποιώντας την Εξ. (1.12) και την Εξ. (1.33) έχουμε:

$$\begin{aligned} R &= R_0 \left[ 1 + \int_{T_0}^T [A + B(T - T_0)] dT \right] = R_0 \left[ 1 + \int_{T_0}^T [A + B(T - T_0)] d(T - T_0) \right] = \\ &= R_0 \left[ 1 + \int_{T_0}^T (A + Bx) dx \right] = R_0 \left[ 1 + A(T - T_0) + B'(T - T_0)^2 \right]. \end{aligned} \quad (1.34)$$

Η Εξ. (1.34) μας δίνει τη συνάρτηση  $R = R(T)$ .

Άλλες θερμομετρικές ιδιότητες είναι η πίεση αερίου υπό σταθερό όγκο, ο όγκος αερίου υπό σταθερή πίεση, η θερμοηλεκτρική διαφορά δυναμικού στην επαφή δύο μετάλλων κλπ. Επίσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί η μετατόπιση της συχνότητας της μέγιστης ακτινοβολούμενης ισχύος που εκπέμπεται από διάπυρα σώματα και θεωρούνται ως μαύρα (νόμος του Wien).

Θα πρέπει να τονίσουμε ότι οι ενδείξεις θερμομέτρων που χρησιμοποιούν διαφορετικές θερμομετρικές ιδιότητες συμπίπτουν απόλυτα μόνο στους  $0^\circ\text{C}$  και  $100^\circ\text{C}$ . Αυτό συμβαίνει γιατί η μόνη υπόθεση που έχουμε κάνει είναι η γραμμικότητα της ιδιότητας και δεν έχουμε λόγους να θεωρούμε κάποια ιδιότητα σπουδαιότερη από τις άλλες. Πειραματικές έρευνες πάντως, έδειξαν ότι οι μικρότερες αποκλίσεις παρουσιάζονται στα θερμομέτρα αερίου και όσο μικρότερη είναι η ποσότητα του αερίου, δηλαδή η πίεσή του, οι διαφορές ανάγνωσης θερμομέτρων με διαφορετικά αέρια ελαχιστοποιούνται (βλ. § 1.5).



### Παραδειγμα 3

Στην εικόνα 1.6 δείχνεται η συσκευή που χρησιμοποίησαν πρώτοι το 1816 οι *Dulong* και *Petit* για τη μέτρηση του συντελεστή διαστολής των υγρών χωρίς να λαμβάνεται υπ' όψη η διαστολή του δοχείου που περιέχει το υγρό.

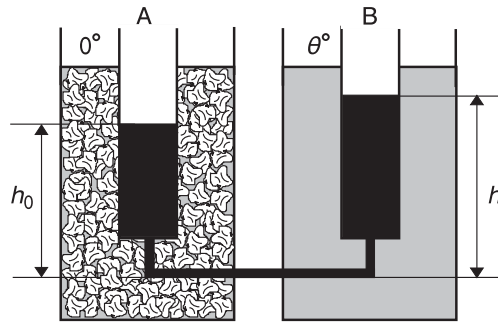
Η όλη διάταξη αποτελείται από τα συγκοινωνούντα με οριζόντιο τριχοειδή σωλήνα δοχεία *A* και *B*, στα οποία περιέχεται το υγρό. Το δοχείο *A* περιβάλλεται από πάγο σε κατάσταση τήξης ώστε η θερμοκρασία του να είναι  $0^\circ\text{C}$ . Το δοχείο *B* περιβάλλεται από λουτρό θερμού νερού θερμοκρασίας  $\theta^\circ\text{C}$ . Εξαιτίας της διαφορετικής θερμοκρασίας τα ύψη του υγρού στα δύο δοχεία δεν είναι ίδια, είναι ίδια όμως η υδροστατική πίεση. Ώστε

$$\rho_0 g h_0 = \rho g h, \quad (1.35)$$

όπου  $\rho_0$ ,  $\rho$  η πυκνότητα του υγρού στους  $0^\circ\text{C}$  και  $\theta^\circ\text{C}$  αντίστοιχα. Τα υγρά παρουσιάζουν μόνο διαστολή όγκου ανάλογη των στερεών, δηλαδή

$$V = V_0(1 + \gamma\theta). \quad (1.36)$$

Για ορισμένη μάζα υγρού  $m$  ισχύει η σχέση



**Εικόνα 1.6.** Η διάταξη των Dulong και Petit.

$$m = \rho_0 V_0 = \rho V. \quad (1.37)$$

Από τις (1.36), (1.37) προκύπτει ότι

$$\rho = \frac{\rho_0}{1 + \gamma\theta}. \quad (1.38)$$

Τελικώς από την (1.35) βρίσκουμε το συντελεστή διαστολής του υγρού

$$\gamma = \frac{1}{\theta} \left( \frac{h}{h_0} - 1 \right). \quad (1.39)$$

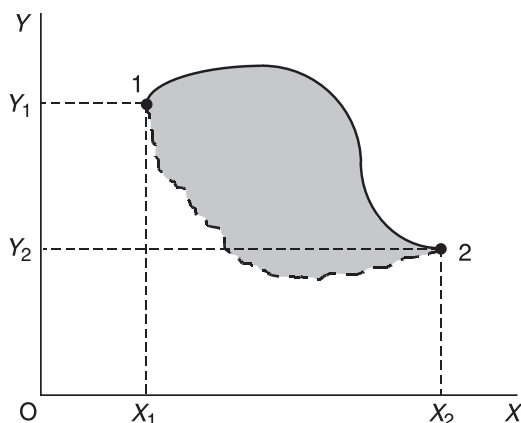
Στην πράξη, η μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί με ακρίβεια σε υγρά μικρής πτητικότητας όπως π.χ. ο υδράργυρος (Hg).

# ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΑΕΡΙΩΝ

### 2.1. Αντιστρεπτές και μη αντιστρεπτές μεταβολές συστήματος

Μια ποσότητα αερίου θεωρείται ως ένα σύστημα αποτελούμενο από μεγάλο πλήθος σωματιδίων που είναι τα μόρια του αερίου. Το αέριο υπακούει στο γενικό ορισμό του συστήματος σύμφωνα με τον οποίο *σύστημα είναι ένας συνδυασμός σωμάτων (σωματιδίων)*. Η λέξη κλειδί στον ορισμό αυτό είναι ο *συνδυασμός*, που δηλώνει ότι υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των σωματιδίων του συστήματος, αδιάφορο αν η φύση της αλληλεπίδρασης διαφέρει από σύστημα σε σύστημα. Το είδος της αλληλεπίδρασης καθορίζεται από τις ιδιότητες των σωματιδίων όπως είναι η μάζα, το φορτίο, το spin και η μαγνητική ροπή τους.

Η μελέτη του συστήματος απαιτεί τη μέτρηση ορισμένων χαρακτηριστικών μεγεθών. Αν το πλήθος των σωματιδίων είναι πολύ μεγάλο, ώστε να μη μπορούμε να διακρίνουμε τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά καθενός σωματιδίου, τότε αποδίδουμε στο σύνολο του συστήματος μακροσκοπικές ιδιότητες η τιμή των οποίων μας ενδιαφέρει. Ένα σύστημα λοιπόν μπορεί να βρίσκεται σε διάφορες καταστάσεις που χαρακτηρίζονται από ένα μικρό αριθμό μακροσκοπικά μετρούμενων ιδιοτήτων του. Οι ιδιότητες αυτές ονομάζονται **καταστατικές συντεταγμένες (μεταβλητές)** ή απλά **συντεταγμένες**, αν οι τιμές τους περιγράφουν μονοσήμαντα την κατάσταση του συστήματος. Τέτοιες μεταβλητές που ονομάζονται και **θερμοδυναμικές συντεταγμένες**, είναι η πίεση, ο όγκος, η θερμοκρασία, η εσωτερική ενέργεια κ.ά.



**Εικόνα 2.1.** Ένα σύστημα μπορεί να μεταβεί από μία κατάσταση ισορροπίας σε μία άλλη ακολουθώντας μια αντιστρεπτή ή μια μη αντιστρεπτή πορεία.

Η ύπαρξη των καταστατικών μεταβλητών συνδέεται με την έννοια της **θερμοδυναμικής ισορροπίας**. Το σύστημα βρίσκεται σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας όταν όλες οι καταστατικές μεταβλητές του έχουν ορισμένες τιμές που παραμένουν σταθερές κάτω από αμετάβλητες εξωτερικές συνθήκες. Στις εξωτερικές συνθήκες περιλαμβάνεται και η θερμοκρασία του περιβάλλοντος και γι' αυτό η ισορροπία ονομάζεται θερμοδυναμική.

Συνήθως οι τιμές των θερμοδυναμικών συντεταγμένων δεν είναι ανεξάρτητες η μία από την άλλη. Σε κάθε περίπτωση, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε διαγράμματα των καταστατικών μεταβλητών, στα οποία οποιαδήποτε κατάσταση ισορροπίας αντιπροσωπεύεται από ένα σημείο. Στην εικόνα 2.1 έχουμε το διάγραμμα δύο μεταβλητών  $X$  και  $Y$ . Τα σημεία 1 και 2 απεικονίζουν δύο διαφορετικές καταστάσεις θερμοδυναμικής ισορροπίας του συστήματος. Καταστάσεις μη ισορροπίας δεν μπορούν να απεικονισθούν, αφού τουλάχιστον μία από τις μεταβλητές του συστήματος δεν έχει ορισμένη τιμή.

Με τον όρο **πορεία** ή **μεταβολή** εννοούμε τη μετάβαση του συστήματος από μία κατάσταση ισορροπίας σε μία άλλη. Τέτοια μεταβολή μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο με εξωτερική επίδραση. Το πρόβλημα το οποίο εμφανίζεται, είναι ότι η θερμοδυναμική περιγράφει συστήματα τα οποία δεν αλλάζουν. Πώς λοιπόν θα μελετηθούν οι μεταβολές των συστημάτων;

Για την αντιμετώπιση του προβλήματος εισάγεται η έννοια της **αντιστρεπτής πορείας** ή **μεταβολής**. Η έννοια αυτή είναι γνωστή από τη μηχανική, όπου έχουμε υποθέσει ότι όλες οι θεμελιώδεις δυνάμεις είναι συντηρητικές. Έτσι ένα σύστημα σε πεδίο συντηρητικών δυνάμεων διατηρεί την ενέργειά του. Για παράδειγμα η ελαστική κρούση δύο σωμάτων είναι ένα αντιστρεπτό φαινόμενο. Χρησιμοποιώντας τις ίδιες εξισώσεις μπορεί κανείς να ξεκινήσει από την τελική κα-

τάσταση και να καταλήξει στην αρχική και οι δύο καταστάσεις δεν μπορούν να διακριθούν. Αυτό ισοδυναμεί με αντιστροφή του χρόνου.

Από δυναμική άποψη το ίδιο θα μπορούσε να συμβεί και στην περίπτωση που μια ποσότητα αερίου περιορισμένη στο μικρό χώρο ενός δοχείου ελευθερώνεται ξαφνικά. Τα μόρια του αερίου απλώνονται και καταλαμβάνουν όλο και περισσότερο χώρο όσο περνάει ο χρόνος. Αν κάποια στιγμή οι ταχύτητες των μορίων αντιστραφούν (θέτοντας όπου  $t$  το  $-t$  στις εξισώσεις της κίνησης), τότε θα ακολουθήσουν την αντίστροφη ακριβώς τροχιά και θα συγκεντρωθούν στον αρχικό τους χώρο. Μια τέτοια διαδικασία όμως προσκρούει στην κοινή λογική. Η αρχική πορεία είναι **μη αντιστρεπτή**. Όλα τα πραγματικά φαινόμενα έχουν δική τους φορά διαγραφής και επομένως είναι μη αντιστρεπτά.

Από θερμοδυναμική άποψη μια αντιστρεπτή πορεία είναι εκείνη κατά την οποία οι μεταβολές γίνονται κατά τέτοιο τρόπο ώστε το σύστημα να βρίσκεται διαρκώς σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Για να συμβεί αυτό οι τιμές των μεταβλητών πρέπει κάθε φορά να μεταβάλλονται κατ' ελάχιστον και μεταξύ διαδοχικών μεταβολών να μεσολαβεί μεγαλύτερος χρόνος από το χρόνο ηρέμισης που απαιτείται για την αποκατάσταση της θερμοδυναμικής ισορροπίας. Ωστε η πορεία συντελείται μέσα από διαδοχικά απειροστά στάδια που για το καθένα το σύστημα είναι σε ισορροπία. Επίσης η μεταβολή απαιτεί άπειρο χρόνο και επομένως εξελίσσεται με εξαιρετικά βραδύ ρυθμό (άπειρη βραδύτητα).

Μερικές φορές η αντιστρεπτή μεταβολή ονομάζεται **σχεδόν-στατική** ή **ημι-στατική**, ενώ η ονομασία αντιστρεπτή προκύπτει από το γεγονός ότι το σύστημα βρίσκεται πάντοτε σε κατάσταση ισορροπίας και επομένως η φορά διαγραφής μπορεί να είναι και η ανάδρομη οποιαδήποτε στιγμή. Διαδοχική διαγραφή των δύο φορών αντιστρεπτής μεταβολής ουδεμία μεταβολή επιφέρει στον κόσμο. Στη μη αντιστρεπτή μεταβολή το σύστημα αποκλίνει από την κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας και υπάρχει προτιμητέα φορά διαγραφής της μεταβολής.

Στο διάγραμμα των καταστατικών μεταβλητών μια αντιστρεπτή πορεία μεταξύ δύο καταστάσεων μπορεί να παρασταθεί από συνεχή γραμμή (Εικ. 2.1) η οποία απεικονίζει τη διάβαση του συστήματος από τις διαδοχικές καταστάσεις ισορροπίας. Αντίθετα δεν μπορούμε να απεικονίσουμε μία μη αντιστρεπτή μεταβολή, συμβατικά όμως χρησιμοποιούμε μια τεθλασμένη ή στικτή γραμμή για να δηλώσουμε ότι το σύστημα μεταβαίνει από μία κατάσταση ισορροπίας σε μια άλλη.

Οι αντιστρεπτές πορείες, αν και δεν πραγματοποιούνται, έχουν μεγάλη θεωρητική σημασία. Όλα τα ποσοτικά συμπεράσματα της θερμοδυναμικής εφαρμόζονται αυστηρά μόνο στις καταστάσεις ισορροπίας και τις αντιστρεπτές μεταβολές. Πάντως ουδεμία πραγματική μακροσκοπική μεταβολή είναι αντιστρεπτή.

## 2.2. Καταστατικές συντεταγμένες και εξισώσεις αερίου

Στο προηγούμενο κεφάλαιο συναντήσαμε την έννοια του ιδανικού αερίου. Θα εξετάσουμε τώρα τις ιδιότητές του, αφού πρώτα ορίσουμε κάποιες γενικές έννοιες που θα διευκολύνουν τη μελέτη μας.

Αρχικά με τον όρο αέριο περιγράφουμε μια κατάσταση της ύλης με τη βασική ιδιότητα να καταλαμβάνει με συνεχή τρόπο το χώρο που της προσφέρεται, ανεξάρτητα πόσο μεγάλος είναι αυτός ο χώρος. Το πείραμα έχει δείξει ότι η προσπάθεια να μεταβάλουμε τον όγκο ενός αερίου οδηγεί σε μεταβολή της πίεσής του. Επομένως, από τις τρεις μακροσκοπικές μεταβλητές που χαρακτηρίζουν το αέριο, τη μάζα του, τον όγκο του και την πίεσή του, οι δύο μόνο είναι ανεξάρτητες. Έτσι για να περιγράψουμε συνήθως ένα αέριο σταθερής μάζας χρησιμοποιούμε τη μία από τις δύο ποσότητες, την πίεση ή τον όγκο. Όπως έχουμε αναφέρει όταν χρησιμοποιούμε μια μακροσκοπικά μετρούμενη ιδιότητα για να περιγράψουμε την κατάσταση ενός αερίου την ονομάζουμε καταστατική συντεταγμένη ή απλά συντεταγμένη, αν οι τιμές της περιγράφουν μονοσήμαντα την κατάσταση του αερίου.

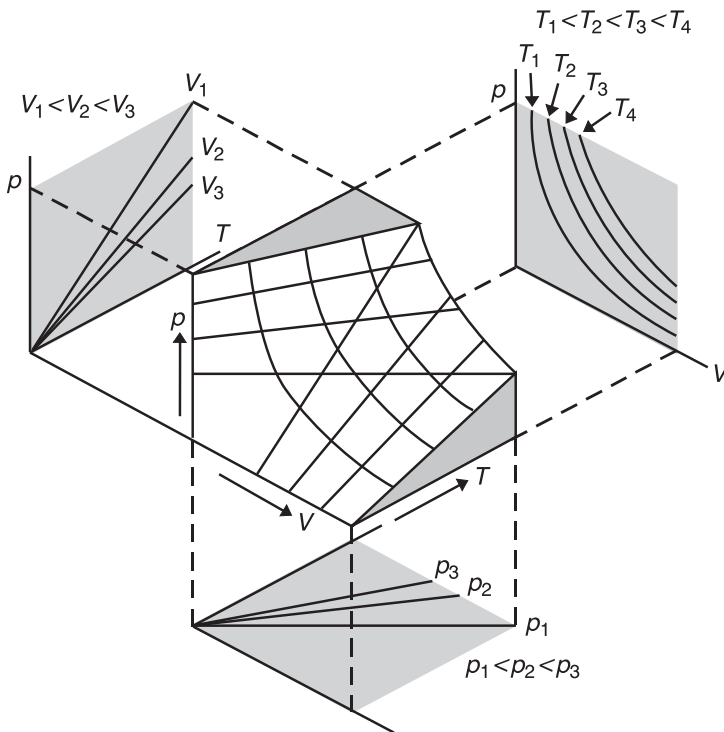
Για το αέριο λοιπόν, ο όγκος είναι μια συντεταγμένη. Αντίθετα η πίεση δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν συντεταγμένη χωρίς ορισμένες προϋποθέσεις. Το πρόβλημα της πίεσης είναι γενικό και για να γίνει κατανοητό πρέπει στο σημείο αυτό να εξετάσουμε τη φύση της. Γνωρίζουμε ότι υπάρχει η θερμική κίνηση των μορίων. Κάθε μόριο του αερίου που προσκρούει στα τοιχώματα του δοχείου υφίσταται μεταβολή της ορμής του, η οποία μεταβολή είναι αποτέλεσμα άσκησης ώσης. Αν πάρουμε την ανά μονάδα χρόνου και ανά μονάδα επιφάνειας κάθετη μεταβολή της ορμής έχουμε την πίεση που ασκείται στα τοιχώματα. Αλλά το μέγεθος αυτό είναι φανερό ότι πρέπει να είναι ανάλογο του αριθμού των μορίων. Επειδή στο αέριο μεταβάλλεται ο όγκος μπορούμε αντί του αριθμού των μορίων να αναφερθούμε στην πυκνότητά του, οπότε η πίεση που είναι τοπικό αποτέλεσμα εξαρτάται από την τοπική πυκνότητα. Μιλώντας λοιπόν γενικά, μόνον όταν η πυκνότητα του αερίου είναι παντού η ίδια σε κάθε σημείο της μάζας του η πίεση είναι και αυτή παντού η ίδια. Τότε οι τιμές της περιγράφουν μονοσήμαντα την κατάσταση του αερίου και η πίεση είναι μια καταστατική μεταβλητή. Γνωρίζουμε ότι η πυκνότητα μεταβάλλεται σε συνάρτηση με το ύψος, επομένως μεταβάλλεται και η πίεση. Ακόμη, μια απότομη μετατόπιση ενός τοιχώματος του δοχείου οδηγεί σε μια τοπική μεταβολή της πυκνότητας και επομένως σε μια μεταβολή της πίεσης. Σε όλα αυτά θα ξανααναφερθούμε, αλλά είναι φανερό ότι πρέπει να είμαστε ιδιαίτερα προσεκτικοί χρησιμοποιώντας την πίεση σαν συντεταγμένη. Στην πράξη όταν αναφερόμαστε στο αέριο το εννοούμε σχεδόν πάντα μέσα σε κάποιο δοχείο μικρών διαστάσεων, π.χ. σε ένα κύλινδρο με έμβολο. Στην περίπτωση αυτή η υψομετρική διαφορά είναι αμελητέα και η πίεση είναι παντού η ίδια.

Μέχρι τώρα η συζήτησή μας αφορούσε σε μηχανικές ιδιότητες του αερίου. Αν θέλουμε να το μελετήσουμε θερμικά χρειαζόμαστε μια ακόμη συντεταγμένη, τη θερμοκρασία  $T$ . Εδώ βέβαια εννοείται, σύμφωνα με την συζήτηση που κάναμε παραπάνω, ότι αναφερόμαστε σε καταστάσεις του αερίου στις οποίες το αέριο βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία.

Χρησιμοποιώντας τώρα τις τρεις συντεταγμένες  $p, V, T$  παρατηρούμε ότι, κάθε σχέση της μορφής

$$F(p, V, T) = 0 \tag{2.1}$$

ορίζει τη μία από τις τρεις συντεταγμένες όταν οι δύο είναι δεδομένες. Σχέσεις της μορφής (2.1) έχουν τεράστια αξία, γιατί όταν υπάρχουν για ένα αέριο ή για ένα σώμα γενικά, η κατάστασή του περιγράφεται πλήρως απ' αυτές. Για το λόγο αυτό ονομάζουμε τις σχέσεις αυτές **καταστατικές εξισώσεις** του αερίου (ή του σώματος). Πρέπει να παρατηρήσουμε ότι η κατασκευή μιας καταστατικής εξίσωσης είναι θέμα καθαρά πειραματικό. Επομένως θα τη δούμε πάντα να αναφέρεται στο συγκεκριμένο αέριο ή σώμα για το οποίο το πείραμα την προσδιόρισε.



**Εικόνα 2.2.** Η επιφάνεια  $pVT$  ενός ιδανικού αερίου και οι προβολές της πάνω στα τρία επίπεδα συντεταγμένων. Διακρίνονται ισόθερμες, ισόχωρες και ισοβαρείς καμπύλες.

Η εξίσωση (2.1) παριστά σε ένα κατάλληλο σύστημα συντεταγμένων μια επιφάνεια. Στην Εικ. 2.2 έχουμε ένα σύστημα συντεταγμένων  $p, V, T$  στο οποίο έχουμε σχεδιάσει τη μορφή της επιφάνειας (2.1) για τα ιδανικά αέρια (βλ. § 2.3). Αν κόψουμε την επιφάνεια αυτή με διάφορα επίπεδα κάθετα στους άξονες θα πάρουμε πάνω σ' αυτά χαρακτηριστικές καμπύλες οι οποίες αντιπροσωπεύουν μεταβολές του αερίου με μια καταστατική συντεταγμένη σταθερή.

Έτσι για παράδειγμα ένα επίπεδο κάθετο στον άξονα  $T$  δίνει μια καμπύλη η οποία αντιστοιχεί σε σταθερή τιμή της θερμοκρασίας και την οποία ονομάζουμε **ισόθερμη**. Όμοια με ένα επίπεδο κάθετο στον άξονα  $p$  παίρνουμε μια **ισοβαρή** καμπύλη και με ένα επίπεδο κάθετο στον άξονα  $V$  παίρνουμε μια **ισόχωρη** καμπύλη.

Ας πάρουμε τώρα ένα αέριο το οποίο περιβάλλεται από μια **αδιαβατική** επιφάνεια, μια επιφάνεια δηλαδή που δεν επιτρέπει καμιά ανταλλαγή θερμότητας με το περιβάλλον. Στο εσωτερικό του αερίου και μετά από κάποια στιγμή κάθε μέρος του είναι σε θερμική ισορροπία με το γειτονικό του. Έτσι κάθε περαιτέρω θερμική διεργασία έχει τελειώσει και το αέριο ηρεμεί χρονικά. Η κατάσταση αυτή στην οποία καμιά μεταβολή δεν πραγματοποιείται πλέον είναι κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας. Ο ορισμός αυτός αντιστοιχεί στο αέριο μια ιδιότητα η οποία βεβαίως μπορεί να αναζητηθεί και σε κάθε άλλο σώμα. Είναι φανερό ότι στην κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας, η πίεση, ο όγκος και η θερμοκρασία έχουν μια ορισμένη σταθερή τιμή. Προβάλλει το ερώτημα αν αυτή η κατάσταση μπορεί να πραγματοποιηθεί χωρίς το σύστημα να περιβάλλεται από αδιαβατική επιφάνεια και ακόμη πόσος χρόνος χρειάζεται για να φτάσει το αέριο ή κάθε σώμα στην κατάσταση αυτή. Στα ερωτήματα αυτά θα δώσουμε απαντήσεις στο μέλλον, μερικές πολύ σύντομα, άλλες αργότερα. Εκείνο που πρέπει να τονίσουμε αυτή τη στιγμή είναι ότι όπως ήδη έχουμε αναφέρει κάθε σημείο της επιφάνειας της Εικ. 2.2 αντιπροσωπεύει μια κατάσταση στην οποία το αέριο βρίσκεται μόνο με συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας.

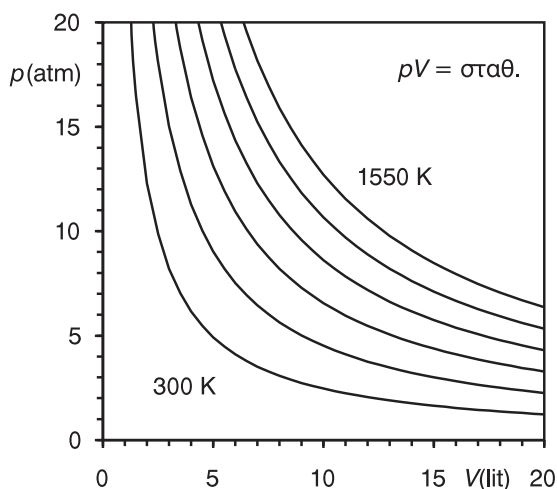
### 2.3. Καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων

Η πρώτη πειραματική δουλειά για τον προσδιορισμό μιας ποσοτικής σχέσης μεταξύ των μακροσκοπικών συντεταγμένων των αερίων παρουσιάστηκε από τον Άγγλο Φυσιδίφη Boyle (1626-1961). Σχεδόν παράλληλα ο Γάλλος Φυσικός Mariotte (1620-1684) πραγματοποίησε όμοια πειράματα με τον Boyle και δημοσίευσε ανάλογα αποτελέσματα. Σύμφωνα λοιπόν με τις παρατηρήσεις αυτές, όταν η θερμοκρασία και η μάζα αερίου διατηρούνται σταθερές, το γινόμενο της πίεσης επί τον όγκο διατηρείται σταθερό.

Δηλαδή,

$$(T, m)_0 \Rightarrow pV = \text{σταθερό.} \quad (2.2)$$





**Εικόνα 2.3.** Ανά 250 K ισόθερμες ιδανικού αερίου.

Η σχέση (2.2) για τα αέρια αποτελεί το νόμο των Boyle - Mariotte. Πρέπει να τονίσουμε ότι από την εποχή ακόμη των Boyle και Mariotte ήταν ξεκάθαρο πως τη σχέση (2.2) την ικανοποιούσαν μερικά μόνον αέρια και κάτω από ειδικές συνθήκες, για παράδειγμα τα μονοατομικά αέρια μικρής πυκνότητας. Στα επόμενα θα δούμε ποιες ακριβώς ιδιότητες πρέπει να έχει ένα αέριο για να ικανοποιεί τη σχέση (2.2). Είναι όμως απαραίτητο να ορίσουμε εδώ το **ιδανικό αέριο** ως εκείνο το αέριο που ικανοποιεί τη σχέση (2.2) για σταθερή μάζα και θερμοκρασία.

Παρατηρούμε τώρα ότι η σημασία της (2.2) είναι πως για σταθερή θερμοκρασία, οι συντεταγμένες του ιδανικού αερίου σε δύο διαφορετικές καταστάσεις 1 και 2 ικανοποιούν μια σχέση της μορφής

$$p_1 V_1 = p_2 V_2. \quad (2.3)$$

Παίρνοντας τη μια κατάσταση σαν γνωστή, μπορούμε να έχουμε τη γραφική παράσταση της καμπύλης  $p = p_1 V_1 / V$  (Εικ. 2.3). Είναι φανερό ότι η καμπύλη αυτή είναι μια υπερβολή με ασύμπτωτες τους άξονες  $V$  και  $p$ . Αφού η καμπύλη αυτή αντιστοιχεί σε σταθερή θερμοκρασία είναι μια ισόθερμη και σε κάθε τιμή της θερμοκρασίας αντιστοιχεί μια τέτοια ισόθερμη.

Μια ισόθερμη καμπύλη παριστά μια διαδικασία που πραγματοποιείται πάνω στο αέριο, για παράδειγμα μια συμπίεση του αερίου από ένα έμβολο. Βέβαια, μπορεί κανείς να αναρωτηθεί, αν στη διάρκεια της συμπίεσης η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή. Η ίδια ερώτηση μπορεί να μπει και αλλιώς, “στη διάρκεια της συμπίεσης μπορεί το αέριο να κρατηθεί στην ίδια ισόθερμη”; Μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι με μια αρκετά αργή συμπίεση το αέριο μπορεί να κρατηθεί σε θερμοδυναμική ισορροπία, με θερμοκρασία αυτή της ισόθερμης. Το φαινόμενο αυτό όπου το αέριο βρίσκεται σε κάθε βήμα της διαδικασίας σε κατάσταση

θερμοδυναμικής ισορροπίας ή σχεδόν σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας είναι ένα σχεδόν στατικό φαινόμενο.

Μετά τους Boyle και Mariotte και ένα αιώνα περίπου αργότερα, οι Γάλλοι Charles και Gay-Lussac κατόρθωσαν να προσδιορίσουν τη σχέση του όγκου και της πίεσης ιδανικού αερίου με τη θερμοκρασία. Τα αποτελέσματά τους εκφράζονται από τις σχέσεις

$$\begin{aligned}(V, m)_0 &\Rightarrow p = (\text{σταθερή}) \times T \\ (\rho, m)_0 &\Rightarrow V = (\text{σταθερή}) \times T\end{aligned}\tag{2.4}$$

οι οποίες αποτελούν και το νόμο των Charles, Gay-Lussac για το ιδανικό αέριο. Η σημασία των σχέσεων (2.4) είναι φανερή, σε δύο διαφορετικές καταστάσεις 1 και 2 θα ισχύει

$$\begin{aligned}(V, m)_1 = (V, m)_2 \quad \text{και} \quad \frac{p_1}{T_1} &= \frac{p_2}{T_2} \\ (\rho, m)_1 = (\rho, m)_2 \quad \text{και} \quad \frac{V_1}{T_1} &= \frac{V_2}{T_2} .\end{aligned}\tag{2.5}$$

Μπορούμε να συνδυάσουμε τους νόμους Boyle-Mariotte και Charles, Gay-Lussac σε μια και μόνη σχέση. Πραγματοποιούμε μια ισοβαρή μεταβολή, ξεκινώντας από κάποιες γνωστές τιμές των συντεταγμένων  $p_0, V_0, T_0$  καταλήγουμε στις τιμές  $p_1, V_1, T_1$ . Με τις συντεταγμένες αυτές και μια σχεδόν στατική μεταβολή μεταβάλλουμε την κατάσταση του αερίου ισόθερμα. Οι συντεταγμένες στη νέα κατάσταση θα είναι  $p_1, V_1$  και θα συνδέονται με τις προηγούμενες με μια σχέση της μορφής (2.3), δηλαδή

$$p_1 V_1 = p_0 V_0.\tag{2.6}$$

Χρησιμοποιώντας τη δεύτερη από τις σχέσεις (2.5), η (2.6) γράφεται

$$p_1 V_1 = p_0 V_0 \frac{T_1}{T_0} ,$$

οπότε

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_0 V_0}{T_0} = \text{σταθ.}\tag{2.7}$$

Η σχέση (2.7) συνδέει τις τρεις συντεταγμένες  $p, V, T$  του αερίου σε οποιαδήποτε κατάστασή του και κατασκευάστηκε κρατώντας τη μάζα  $m$  σταθερή. Η γενική της μορφή είναι

$$\frac{pV}{T} = nR,\tag{2.8}$$

όπου  $n$  είναι ο αριθμός των γραμμομορίων του αερίου και  $R$  μια σταθερή ανεξάρτητη από τη φύση του αερίου, γνωστή ως παγκόσμια σταθερή των ιδανικών αερίων.

Η πίεση του αερίου ορίζεται ως μέση δύναμη που ασκείται κάθετα από το αέριο στη μονάδα επιφάνειας σώματος. Η μονάδα μέτρησής της στο διεθνές σύστημα (SI) είναι το  $1 \text{ N/m}^2$  που ονομάζεται Pascal ( $1 \text{ Pa}$ ). Μια άλλη μονάδα, που χρησιμοποιείται ευρέως, είναι η ατμόσφαιρα ( $1 \text{ atm}$ ) που είναι ίση με  $1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$ . Μία ατμόσφαιρα είναι περίπου η κανονική πίεση που ασκεί η γήινη ατμόσφαιρα στα σώματα κοντά στην επιφάνεια της θάλασσας. Όταν και η θερμοκρασία είναι  $0^\circ \text{C}$  ( $273,15 \text{ K}$ ) τότε οι συνθήκες που επικρατούν ονομάζονται **κανονικές**. Υπό κανονικές συνθήκες ένα γραμμομόριο ( $1 \text{ mol}$ ) αερίου έχει όγκο  $22,4 \text{ l} = 22,4 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ . Τέλος, κάθε γραμμομόριο ουσίας περιέχει ορισμένο αριθμό μορίων  $N_A = 6,0225 \times 10^{23}$  (αριθμός Avogadro).

Επανερχόμενοι στη σχέση (2.8), αν πάρουμε ένα γραμμομόριο αερίου υπό κανονικές συνθήκες, προκύπτει ότι

$$R = \frac{1,013 \times 10^5 \times 22,4 \times 10^{-3}}{273,15} \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}. \quad (2.9)$$

Πολλές φορές επειδή μετρούμε την πίεση σε ατμόσφαιρες ( $\text{atm}$ ) και τον όγκο σε λίτρα ( $\text{l}$ ), η  $R$  εκφράζεται και με την τιμή  $R = 0,082 \text{ l atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Έχοντας ορίσει την  $R$  η (2.8) γράφεται

$$pV = nRT \quad (2.10)$$

και αποτελεί την **καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων**. Όπως έχουμε παρατηρήσει και προηγουμένως η εξίσωση (2.10) δεν μπορεί να περιγράψει την κατάσταση όλων των αερίων. Τα αέρια που υπακούουν σ' αυτήν τα ονομάσαμε ιδανικά. Πειραματικά έχει βρεθεί ότι τα διάφορα αέρια που συναντάμε στην πράξη μπορούν με κατάλληλες συνθήκες να συμπεριφερθούν σαν ιδανικά. Για παράδειγμα, το υδρογόνο, το οξυγόνο κλπ., συμπεριφέρονται σαν ιδανικά για μικρές πυκνότητες, μικρές πιέσεις, μεγάλους όγκους. Πέρα από το γεγονός αυτό, που θα έχουμε την ευκαιρία να το δούμε πιο συστηματικά όταν θα μιλήσουμε για τα πραγματικά αέρια (τα μη ιδανικά), η καταστατική εξίσωση (2.10) έχει τεράστια αξία. Έδωσε τη βάση για να κατασκευαστούν μικροσκοπικά πρότυπα και να μελετηθούν αναλυτικές σχέσεις, οι οποίες με τη σειρά τους βρίσκουν επαλήθευση στις πειραματικές μετρήσεις.

## 2.4. Εύρεση της καταστατικής εξίσωσης ιδανικού αερίου με αναλυτικό τρόπο

Θα δείξουμε τώρα με αναλυτικό τρόπο ότι η πίεση και ο όγκος του ιδανικού αερίου ικανοποιούν μια σχέση όμοια με τη (2.10). Έχοντας ορίσει ως ιδανικό αέριο το αέριο που υπακούει στη (2.10), θα πρέπει εδώ να προσέξουμε ιδιαίτερα τις υποθέσεις που θα γίνουν, μια και με τον τρόπο αυτό ορίζουμε πλέον και τη

φύση του ιδανικού αερίου. Προκειμένου να υπολογίσουμε την πίεση ενός αερίου που βρίσκεται μέσα σε ένα δοχείο, θα αναζητήσουμε τις μεταβολές της ορμής των μορίων του, όταν τα τελευταία αυτά προσκρούουν στα τοιχώματα του δοχείου. Παίρνουμε μια ορισμένη ποσότητα αερίου μέσα σε ένα παραλληλεπίπεδο δοχείο με τελειώς ανακλαστικά τοιχώματα. Επειδή οι ιδιότητες του αερίου δεν εξαρτώνται από το σχήμα του δοχείου η εκλογή του παραλληλεπίπεδου δεν αλλοιώνει τη γενικότητα των συμπερασμάτων μας. Το ίδιο ισχύει προφανώς και για τις ιδιότητες των τοιχωμάτων του δοχείου στο οποίο περιέχεται ένα αέριο.

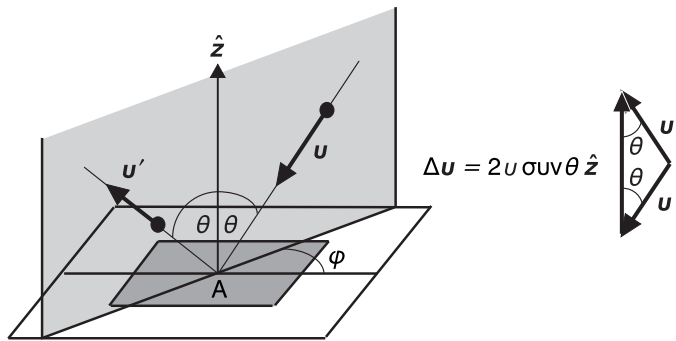
Υποθέτουμε ότι η μοναδική μεταβολή της κινητικής κατάστασης των μορίων του αερίου προέρχεται από την κρούση τους στα τοιχώματα και η μεταβολή αυτή είναι σχεδόν η ίδια για κάθε μόριο. Η υπόθεση αυτή σημαίνει ουσιαστικά, ότι τα μόρια είναι κάποιες “σφαίρες” που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Επίσης η πυκνότητά τους είναι αρκετά μικρή και υπάρχει αρκετός χώρος για να κινούνται χωρίς να συγκρούονται μεταξύ τους. Πρέπει να σημειώσουμε εδώ ότι δεν είναι δυνατόν να μη συγκρούονται τα μόρια μεταξύ τους. Κάτι τέτοιο θα σημαίνει ότι μεταξύ των μορίων δεν θα υπάρχει μεταβίβαση ορμής και επομένως μεταβίβαση ενέργειας, γεγονός που αποκλείει την εξέλιξη θερμικών φαινομένων. Επομένως υπάρχουν κρούσεις μεταξύ των μορίων, αλλά είναι πολύ λίγες και τον περισσότερο χρόνο κάθε μόριο κινείται σαν ένα ελεύθερο σωματίδιο. Η υπόθεση ότι η συμπεριφορά ενός μορίου είναι σχεδόν η ίδια για κάθε μόριο σημαίνει ότι το αέριο είναι σε θερμική ισορροπία και επομένως όλα σχεδόν τα μόρια έχουν την ίδια κινητική ενέργεια, την ίδια δηλαδή μέση ταχύτητα. Βέβαια ένας αριθμός μορίων μπορεί να έχει ταχύτητες διάφορες από τη μέση, αλλά ο αριθμός αυτός αντιπροσωπεύει μια μικρή ποσότητα σε σχέση με το σύνολο των μορίων. Οι συλλογισμοί αυτοί είναι άμεση συνέπεια των όσων αναφέραμε στην παράγραφο 1.2 από την οποία υπενθυμίζουμε ακόμη ότι δεν μπορούν να υπάρχουν ιδιαίτερες διευθύνσεις στις ταχύτητες.

Συνοψίζοντας, το ιδανικό αέριο έχει τα εξής χαρακτηριστικά:



*Οι διαστάσεις των μορίων του είναι πολύ μικρές. Επίσης η πυκνότητα του αερίου είναι πολύ μικρή έτσι ώστε ο συνολικός όγκος των μορίων είναι αμελητέος ως προς το διαθέσιμο. Τα μόρια κινούνται αδιάκοπα με χαοτική κίνηση και συγκρούονται ελαστικώς μεταξύ τους. Τέλος δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων.*

Με την τελευταία πρόταση εννοούμε ότι δεν υπάρχει δυναμική ενέργεια αλληλεπίδρασης (εσωτερική δυναμική ενέργεια) ή ότι αυτή είναι αμελητέα σε σχέση με τη συνολική ενέργεια του αερίου. Παρ’ όλα αυτά το ιδανικό αέριο είναι ένα σύστημα, διότι τα μόριά του αλληλεπιδρούν, μέσα από τις μεταξύ τους κρούσεις, για σύντομα χρονικά διαστήματα. Διαθέτει όμως μόνο εσωτερική κινητική ενέργεια, δηλαδή όλη η εσωτερική του ενέργεια είναι θερμική. Όσο λιγότε-



**Εικόνα 2.4.** Κατά την κρούση του μορίου, η μεταβολή της ορμής του προέρχεται μόνο από την κάθετη συνιστώσα της ταχύτητάς του  $u_z$ .

ρες είναι οι κρούσεις τόσο πιο αμελητέα είναι η δυναμική ενέργεια αλληλεπίδρασης και γι' αυτό το ιδανικό αέριο θεωρείται ότι έχει μικρή πυκνότητα.

Έστω λοιπόν ένα μόριο που κατευθύνεται προς ένα τοίχωμα του δοχείου με ταχύτητα  $u$  της οποίας η διεύθυνση σχηματίζει γωνία  $\theta$  με την κάθετη  $z$  στο τοίχωμα (Εικ. 2.4). Ο προσανατολισμός του επιπέδου πρόσπτωσης χαρακτηρίζεται από την γωνία  $\varphi$ .

Υποθέτουμε ότι το μόριο, μέχρι να φθάσει στο τοίχωμα, δεν συγκρούεται με άλλο μόριο. Η κρούση του μορίου με το τοίχωμα είναι ελαστική με αποτέλεσμα το μέτρο της ταχύτητας να παραμένει αμετάβλητο ( $u' = u$ ). Επειδή η γωνία ανάκλασης είναι ίση με τη γωνία πρόσπτωσης, μεταβολή της ορμής προκαλείται μόνο από την κάθετη συνιστώσα της ταχύτητας  $-u_z$ , η οποία μετά την κρούση γίνεται  $u_z$ . Συνεπώς η μεταβολή της ορμής του μορίου είναι\*

$$\Delta \mathbf{P} = \mathbf{P}_{\text{μετά}} - \mathbf{P}_{\text{πριν}} = m\mathbf{u}_z - m(-\mathbf{u}_z) = 2m\mathbf{u}_z = 2mu \sin\theta \hat{\mathbf{z}}. \quad (2.11)$$

Ας θεωρήσουμε ένα τμήμα της επιφάνειας του τοιχώματος με εμβαδό  $A$ . Από όλα τα μόρια με τα ίδια χαρακτηριστικά της ταχύτητας ( $u, \theta, \varphi$ ), φτάνουν στο τμήμα  $A$  σε χρόνο  $\Delta t$ , όσα βρίσκονται μέσα στον όγκο  $A(u_z \Delta t) = Au \sin\theta \Delta t$ . Αν  $n_0$  είναι ο αριθμός τους ανά μονάδα όγκου, τότε η συνολική μεταβολή της ορμής των μορίων στο χρόνο  $\Delta t$  είναι

$$\Delta \mathbf{P} = 2(n_0 A u_z \Delta t) m \mathbf{u}_z = 2A n_0 m u_z^2 \Delta t \hat{\mathbf{z}}. \quad (2.12)$$

Αντίστοιχα η συνολική δύναμη που ασκεί το τοίχωμα στα μόρια είναι

$$\mathbf{F} = \frac{\Delta \mathbf{P}}{\Delta t} = 2A n_0 m u_z^2 \hat{\mathbf{z}}. \quad (2.13)$$

\* Για την αποφυγή σύγχυσης με την πίεση  $p$ , συμβολίζουμε εδώ με  $\mathbf{P}$  το μέγεθος της ορμής.

Σύμφωνα με το νόμο δράσης-αντίδρασης μια ίση και αντίθετη δύναμη ασκείται από τα μόρια στο τοίχωμα, και επομένως η πίεση που δέχεται το τμήμα  $A$  του τοιχώματος ισούται με

$$p = \frac{F}{A} = 2n_0 m u_z^2 = 2n_0 m u^2 \sin^2 \theta. \quad (2.14)$$

Είναι φανερό ότι για να βρούμε την ολική πίεση θα πρέπει να θεωρήσουμε όλες τις δυνατές διευθύνσεις ταχύτητας και να αθροίσουμε τις αντίστοιχες πιέσεις. Αυτό ισοδυναμεί με ολοκλήρωση της γωνίας  $\theta$  από  $0$  έως  $\pi/2$  και της γωνίας  $\phi$  από  $0$  έως  $2\pi$ . Αντί γι' αυτό θα ακολουθήσουμε μια όχι τόσο αυστηρή αλλά περισσότερο διαισθητική πορεία, η οποία ουσιωδώς καταλήγει στο ίδιο αποτέλεσμα.

Υποθέτουμε ότι στον όγκο  $V$  του δοχείου υπάρχουν  $N$  μόρια. Επιπλέον, εξαιτίας της хаοτικής κίνησης των μορίων, κάνουμε τη στατιστική υπόθεση ότι τα μισά μόρια έχουν συνιστώσα ταχύτητας προς το τοίχωμα που εξετάζουμε, ενώ τα άλλα μισά έχουν αντίθετη συνιστώσα που τα απομακρύνει από το τοίχωμα. Επομένως, ο αριθμός των μορίων ανά μονάδα όγκου, που κατευθύνονται προς το τοίχωμα είναι

$$n_0 = \frac{1}{2} \frac{N}{V}. \quad (2.15)$$

Αντικαθιστώντας στη (2.14), παίρνουμε για την πίεση την έκφραση

$$p = \frac{N}{V} m u_z^2. \quad (2.16)$$

Είναι φανερό ότι το αποτέλεσμα αυτό δεν είναι σωστό, γιατί δεν έχουν όλα τα μόρια την ίδια συντεταγμένη ταχύτητας  $u_z$ . Για το λόγο αυτό πρέπει να αντικαταστήσουμε το  $u_z^2$  με τη μέση τιμή  $\langle u_z^2 \rangle$ , οπότε προκύπτει

$$p = \frac{N}{V} m \langle u_z^2 \rangle. \quad (2.17)$$

Αλλά είναι

$$u^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2 \quad (2.18)$$

και αν πάρουμε τις μέσες τιμές των δύο μελών έχουμε

$$\langle u^2 \rangle = \langle u_x^2 + u_y^2 + u_z^2 \rangle. \quad (2.19)$$

Όπως έχει αναφερθεί κάθε διεύθυνση της ταχύτητας είναι ισοπίθανη και δεν υπάρχει κανένας λόγος για μια ιδιαίτερη υπόθεση για τις συντεταγμένες  $u_x$ ,  $u_y$ ,  $u_z$ . Μπορούμε επομένως να γράψουμε τη σχέση (2.19) ως

$$\langle u^2 \rangle = \langle u_x^2 \rangle + \langle u_y^2 \rangle + \langle u_z^2 \rangle \quad (2.20)$$

οπότε

$$\langle u_x^2 \rangle = \langle u_y^2 \rangle = \langle u_z^2 \rangle \quad \text{και} \quad \langle u_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle u^2 \rangle . \quad (2.21)$$

Έτσι τελικά η πίεση δίνεται από τη σχέση

$$p = \frac{N}{3V} m \langle u^2 \rangle . \quad (2.22)$$

Βεβαίως αυτή είναι η πίεση που ασκείται στο τμήμα  $A$  του τοιχώματος. Επειδή όμως η κίνηση των μορίων είναι χαστική το αέριο βρίσκεται σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας και επομένως η ασκούμενη οπουδήποτε πίεση εκφράζεται από την (2.22).

Η σχέση (2.22) μπορεί να γραφεί και με τη μορφή

$$pV = \frac{N}{3} m \langle u^2 \rangle \quad (2.23)$$

που είναι η ζητούμενη. Προκειμένου να γίνουν φανερές οι ιδιότητές της χρησιμοποιούμε την (1.1) και έχουμε

$$pV = \frac{2}{3} N \langle E \rangle , \quad (2.24)$$

όπου  $\langle E \rangle$  η μέση κινητική ενέργεια ενός μορίου.

Επιστρέφοντας πίσω σε όσα έχουμε αναφέρει στην παράγραφο 1.3 για τη θερμοκρασία, παρατηρούμε ότι για σταθερή θερμοκρασία το γινόμενο  $pV$  στη σχέση (2.24) είναι σταθερό. Δηλαδή δείξαμε αναλυτικά το νόμο των Boyle-Mariotte. Για να δώσουμε στη (2.24) τη μορφή της εξίσωσης (2.10) παίρνουμε

$$N = n N_A ,$$

όπου  $n$  ο αριθμός των γραμμομορίων του αερίου και  $N_A$  ο αριθμός του Avogadro, οπότε η (2.24) γράφεται

$$pV = n \left[ \frac{2}{3} N_A \left( \frac{1}{2} m \langle u^2 \rangle \right) \right] . \quad (2.25)$$

Συγκρίνοντας τη σχέση (2.25) με τις σχέσεις (2.10) και (1.2) είναι φανερό ότι πρέπει και αρκεί να ορίσουμε τη σταθερή  $C$  της (1.2) ως

$$C = \frac{2}{3} \frac{N_A}{R} , \quad (2.26)$$

οπότε η (2.25) γίνεται

$$pV = nRT . \quad (2.27)$$

Οι υπολογισμοί μας έχουν τελειώσει και πριν προχωρήσουμε σε σχόλια, πρέπει να σημειώσουμε ότι το πηλίκο  $R/N_A$  είναι ανεξάρτητο της φύσης του αερίου

και αποτελεί τη **σταθερή του Boltzmann**

$$k = \frac{R}{N_A} = 1,38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}. \quad (2.28)$$

Πετύχαμε στην παράγραφο αυτή να γεφυρώσουμε το πείραμα με τους αναλυτικούς υπολογισμούς και είναι η στιγμή να δούμε τα συμπεράσματα. Πρώτα απ' όλα ιδανικό αέριο είναι αυτό που η ενέργεια των μορίων του είναι μόνον κινητική. Αυτή ήταν η κύρια υπόθεσή μας και καταλήξαμε στην (2.27), την οποία μας την έχει δώσει η πράξη. Έχουμε αναφέρει ότι η θερμική ταχύτητα είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας. Πραγματικά, αν χρησιμοποιήσουμε τη σταθερή  $k$  του Boltzmann και τη (2.26), η (1.2) γράφεται

$$\frac{3}{2} kT = \frac{1}{2} m \langle u^2 \rangle, \quad (2.29)$$

η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως σχέση ορισμού της απόλυτης θερμοκρασίας. Αν πάρουμε τη θερμική ταχύτητα  $u_T$  ενός μορίου ίση με την τετραγωνική ρίζα του μέσου τετραγώνου της ταχύτητας, έχουμε

$$u_T = \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \quad (2.30)$$

Η σχέση (2.30) μας δίνει την εξάρτηση  $u_T = u_T(T)$ . Ακόμη παρατηρούμε ότι όσο μικρότερο είναι το μόριο (μικρότερο μοριακό βάρος) τόσο πιο έντονη θα είναι η θερμική κίνηση, γεγονός το οποίο αναφέραμε σχολιάζοντας την κίνηση Brown. Τέλος είναι φανερό ότι ο παράγοντας  $kT$  αντιπροσωπεύει μια τιμή ενέργειας που είναι χαρακτηριστική για το σύστημα.

## 2.5. Βαθμοί ελευθερίας συστήματος. Αρχή ισΟκατανΟμής της ενέργειας

Προηγουμένως είδαμε ότι οι τρεις συντεταγμένες της ταχύτητας έχουν ίσες μέσες τιμές των τετραγώνων τους,

$$\langle u_x^2 \rangle = \langle u_y^2 \rangle = \langle u_z^2 \rangle. \quad (2.31)$$


Συνεπώς, μπορούμε να γράψουμε τη (2.29) με τη μορφή

$$\frac{1}{2} m \langle u_i^2 \rangle = \frac{1}{3} \frac{3}{2} kT = \frac{1}{2} kT, \quad (i = x, y, z). \quad (2.32)$$

Η σχέση (2.32) είναι ιδιαίτερα χρήσιμη και με τη βοήθειά της μπορούν να υπολογιστούν μεγέθη τα οποία είναι κατευθεία μετρήσιμα στην πράξη. Ουσια-

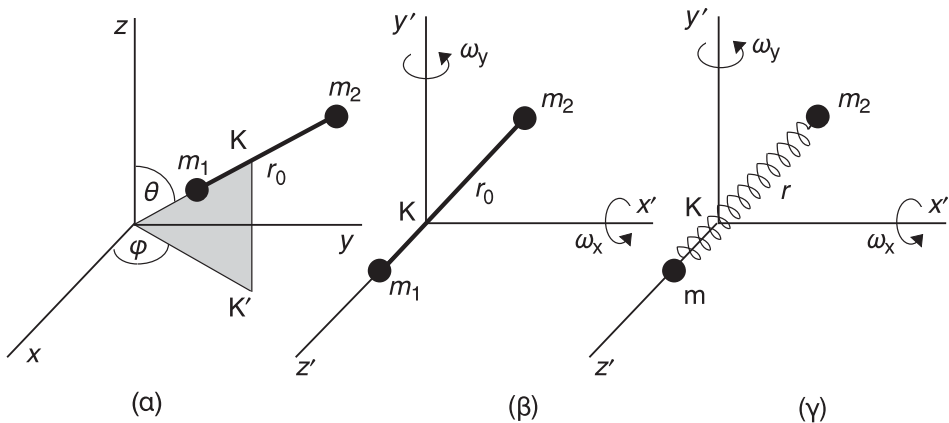


στικά όμως η σχέση αυτή μας δίνει τη συνεισφορά ανεξάρτητων όρων στην ολική ενέργεια του μορίου. Γενικά, οι ανεξάρτητοι όροι ονομάζονται **βαθμοί ελευθερίας** και χαρακτηρίζουν το σωματίδιο (μόριο εδώ), μπορούν να επεκταθούν όμως και στο σύνολο του συστήματος. Οι βαθμοί ελευθερίας εξαρτώνται από τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του σωματιδίου, συνδέονται όμως με τις δυνατότητες κίνησής του και απορρόφησης ενέργειας. Γι' αυτό και μπορούμε να δώσουμε τους ακόλουθους ορισμούς:

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

Είναι φανερό ότι υπάρχουν μεταφορικοί, περιστροφικοί και δονητικοί βαθμοί ελευθερίας που αντιστοιχούν στη δυνατότητα μεταφορικής, περιστροφικής και δονητικής κίνησης του σωματιδίου (συστήματος). Οι βαθμοί ελευθερίας συνδέονται με την **αρχή ή θεώρημα της ισοκατανομής της ενέργειας** (J.C. Maxwell) η οποία απορρέει από την κλασική στατιστική μηχανική. Η αρχή αυτή δηλώνει ότι η μέση ενέργεια που συνδέεται με κάθε βαθμό ελευθερίας είναι ίση με  $\frac{1}{2} kT$ .

Για να κατανοήσουμε τα παραπάνω, ας επανέλθουμε στο ιδανικό αέριο. Η θέση ενός "σημειακού μορίου" καθορίζεται από τρεις ορθογώνιες συντεταγμένες. Το μόριο μπορεί να κάνει μόνο μεταφορική κίνηση, επομένως υπάρχουν τρεις τετραγωνικοί όροι που καθορίζουν την κίνησή του. Όστε το σημειακό μόριο έχει τρεις μεταφορικούς βαθμούς ελευθερίας. Αυτό ακριβώς δηλώνουν οι σχέσεις (2.29) και (2.32). Η πρώτη δίνει το σύνολο της ενέργειας του μορίου, που είναι το άθροισμα τριών ίσων ανεξάρτητων όρων που ο καθένας εκφράζεται από τη δεύτερη σχέση. Ένα πολυπλοκότερο μόριο έχει περισσότερους βαθμούς ελευθερίας και επομένως στην ίδια θερμοκρασία έχει περισσότερη ολική ενέργεια. Για παράδειγμα το διατομικό μόριο μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα σύστημα δύο σωματιδίων, τα σημειακά άτομα, που απέχουν κάποια απόσταση  $r_0$  και αντιπροσωπεύει την ισχύ του δεσμού μεταξύ των ατόμων. Αν η απόσταση  $r_0$  είναι σταθερή, το διατομικό μόριο έχει πέντε βαθμούς ελευθερίας. Πραγματικά η θέση του καθορίζεται από τις τρεις συντεταγμένες  $x, y, z$  του κέντρου μάζας  $K$  και από τις δύο γωνίες  $\varphi, \theta$  που καθορίζουν τη διεύθυνση του άξονα (Εικ. 2.5α). Συνεπώς έχει τρεις βαθμούς ελευθερίας από τη μεταφορική κίνηση του κέντρου μάζας και δύο βαθμούς περιστροφικούς από περιστροφή γύρω από δύο αμοιβαία κάθετους άξονες  $x', y'$  (Εικ. 2.5β), οι οποίοι είναι κάθετοι στον άξονα  $z'$  του μορίου. Επειδή τα άτομα είναι σημειακά, η ροπή αδράνειας του συστήματος ως προς τον άξονα  $z'$  είναι μηδέν και έτσι η περιστροφή γύρω από τον  $z'$  δεν έχει έννοια. Αν ο δεσμός των ατόμων είναι "ελαστικός" τότε για τον καθορισμό της θέσης χρειάζεται και η απόσταση  $r$  των ατόμων (Εικ. 2.5γ). Η διαρκής μεταβολή της απόστασης  $r$  αντιστοιχεί σε δόνηση του συστήματος, που στην απλούστερη



**Εικόνα 2.5.** Το διατομικό μόριο με στερεό δεσμό έχει πέντε βαθμούς ελευθερίας, ενώ με ελαστικό δεσμό έχει έξι.

περίπτωση θεωρείται αρμονική. Έτσι το σύστημα έχει τώρα έξι βαθμούς ελευθερίας, τρεις μεταφορικούς, δύο περιστροφικούς και ένα δονητικό.

Όταν έχουμε ένα σύστημα πολλών σωματιδίων, τότε για τους βαθμούς ελευθερίας του ισχύουν τα ακόλουθα, υπό την προϋπόθεση ότι το σύστημα βρίσκεται σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας:

- α) Σύστημα  $N$  σωματιδίων μεταξύ των οποίων δεν υπάρχουν δεσμοί έχει  $3N$  βαθμούς ελευθερίας.
- β) Κάθε στερεός δεσμός ανάμεσα στα σωματίδια μειώνει τους βαθμούς ελευθερίας κατά ένα.
- γ) Ελαστικός δεσμός που αντικαθιστά ένα στερεό αυξάνει τους βαθμούς ελευθερίας κατά ένα.

Η ολική ενέργεια του συστήματος βρίσκεται με εφαρμογή της αρχής της ισοκατανομής της ενέργειας. Η ενέργεια θα αποτελείται από κινητική ενέργεια μεταφορικής κίνησης των μορίων με όρους της μορφής  $\frac{1}{2} m v_i^2$  ( $i = x, y, z$ ), από κινητική ενέργεια περιστροφικής κίνησης που εκφράζεται με τους όρους  $\frac{1}{2} I \omega_i^2$ , από κινητική ενέργεια δόνησης των μορίων με όρους  $\frac{1}{2} \mu (dr/dt)^2$  ( $\mu$  είναι η ανηγμένη μάζα του μορίου) και τέλος από δυναμική ενέργεια δόνησης των μορίων με όρους  $\frac{1}{2} k(r-r_0)^2$  ( $k$  είναι η σταθερή του δεσμού). Παρατηρούμε ότι κάθε τέτοιος όρος εξαρτάται από το τετράγωνο μιας δυναμικής μεταβλητής και αυτό εξηγεί τον ορισμό των βαθμών ελευθερίας με τους ανεξάρτητους τετραγωνικούς όρους. Σε κάθε τέτοιο τετραγωνικό όρο αντιστοιχεί ενέργεια ίση με  $\frac{1}{2} kT$ . Η αρχή της ισοκατανομής ισχύει όταν όλοι οι ενεργειακοί όροι είναι τετραγωνικοί. Η συνθήκη αυτή δεν πληρούται για αέριο που βρίσκεται στο πεδίο βαρύτητας της γης, αφού η δυναμική ενέργεια του μορίου είναι  $mgh$ . Για τα μό-