

ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ - ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

Χάρης Βάρβογλης

Τμήμα Φυσικής

Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ιστορική εισαγωγή

- Θερμότητα: ένα φαινόμενο γνωστό από τους προϊστορικούς χρόνους.
- Θερμοδυναμική: σχέση μεταξύ Θερμότητας και των υπόλοιπων μορφών ενέργειας.
- Αρχικά κλάδος της Χημείας (για την ερμηνεία της κατεύθυνσης των χημικών αντιδράσεων).
- Παράδειγμα: η σύνθεση της αμμωνίας για την παραγωγή συνθετικών λιπασμάτων (υψηλή θερμοκρασία και υψηλή πίεση και καταλύτης, Fritz Haber, Βραβείο Nobel, 1918).



Θερμόμετρα

- Τι είναι **θερμότητα** και τι είναι **θερμοκρασία**; Συνηθισμένη σύγχυση, ακόμα και μεταξύ επιστημόνων.
- Η θερμοκρασία μετρείται με τα θερμόμετρα.
- Έλλειψη θερμομέτρων: αιτία της καθυστέρησης στην ανάπτυξη αυτού του κλάδου της Φυσικής.
- Διαστολή των αερίων: Φίλων ο Βυζάντιος (3^{ος} αιώνας π.Χ.) και Ήρων ο Αλεξανδρεύς (1^{ος} αιώνας μ.Χ.).
- Το πρώτο θερμόμετρο κατασκευάστηκε από τον Γαλιλαίο.
- Το πρώτο **ακριβές** θερμόμετρου νερού κατασκευάστηκε από τον Jean Rey το 1632.
- Θερμόμετρα υδραργύρου: μόλις αρχές του 18^{ου} αιώνα.
- Μέτρηση ποσοτήτων θερμότητας: μέσω της θερμιδομετρίας,

$$\Delta Q = C \cdot \Delta T$$

Φλογιστόν: ένα μη σταθμητό ρευστό

- **Φλογιστόν** (Johann Joachim Becher, 1635-1682 & Joseph Black, 1728-1700): απόγονος του 4^{ου} στοιχείου του Αριστοτέλη (φωτιά).
- Αξίωμα: Το φλογιστόν περιέχεται σε όλα τα υλικά που είναι δυνατό να οξειδωθούν: ξύλο, άνθρακα, μέταλλα.
- Πειραματική δοκιμασία: Ο Lavoisier βρήκε ότι τα οξείδια είναι βαρύτερα από τα μέταλλα → έχει το φλογιστόν αρνητική μάζα;
 - Σχέση μεταξύ Lavoisier και Marat.
- Μετά από αυτό, η θεωρία του φλογιστού εγκαταλείφθηκε.
- Ηθικό δίδαγμα: βασικό στοιχείο της Φιλοσοφίας της Επιστήμης
 - Μπορούμε μόνο να αποδείξουμε ότι μια θεωρία είναι λανθασμένη, αλλά όχι ότι είναι σωστή!

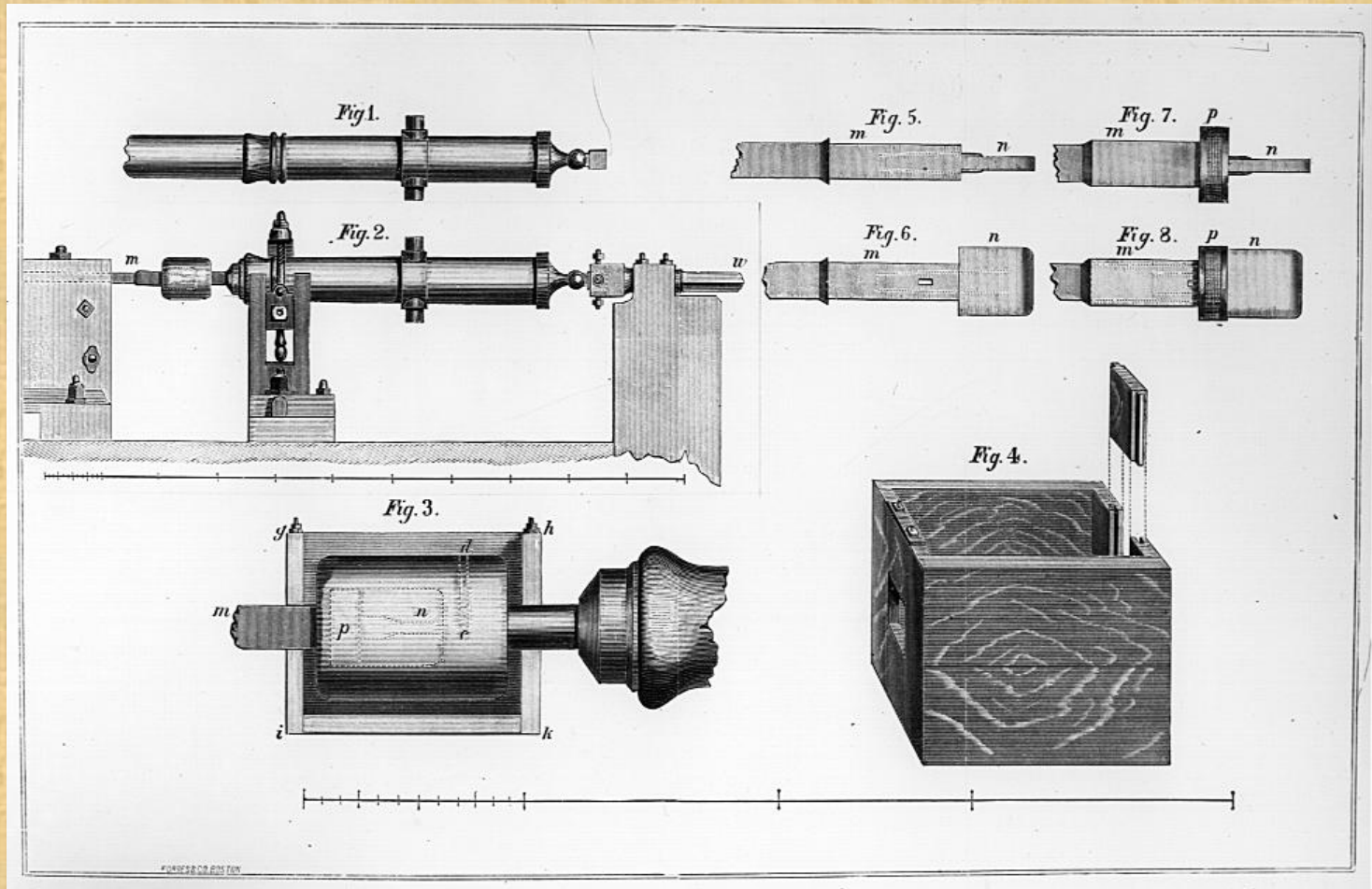
Θερμιδικό ρευστό - I

- Lavoisier: το **θερμιδικό** είναι ένα ρευστό, η ποσότητα του οποίου είναι σταθερή στο Σύμπαν (δεν δημιουργείται και δεν καταστρέφεται). Μεταφέρει τη θερμότητα, «ρέοντας» από τα θερμά στα ψυχρά σώματα.
- Επιτυχίες του θερμιδικού: ροή της θερμότητας σε ένα στερεό (Fourier), διάδοση του ήχου στον αέρα (Laplace-Poisson), 2^ο αξίωμα της Θερμοδυναμικής (Carnot).
- Ο Lavoisier έκανε πειράματα για τη μέτρησή του.
 - Χρησιμοποίησε ένα κλειστό γυάλινο δοχείο με νερό, το οποίο εξατμιζόταν (λόγω βρασμού) και υγροποιόταν διαρκώς.
 - Βρήκε θετικά αποτελέσματα (το νερό ήταν βαρύτερο, επειδή είχε διαλυθεί πυρίτιο από το γυαλί!)

Θερμιδικό ρευστό - II

- **Αλλά** ο Benjamin Thompson παρατήρησε την παραγωγή θερμότητας, κατά τη διαδικασία της διάνοιξης της κάννης ενός κανονιού, σε φαινομενικά απεριόριστες ποσότητες.
- Πρότεινε ότι η θερμότητα είναι μια μορφή ενέργειας και όχι ρευστό.
- Μπόρεσε να υπολογίσει το μηχανικό ισοδύναμο της θερμότητας. Σε σύγχρονες μονάδες βρήκε: $1 \text{ cal} = 5,5 \text{ J}$ (ακριβής τιμή: $4,186 \text{ J}$)

Υπολογισμός του ΜΙΘ από τον B. Thompson

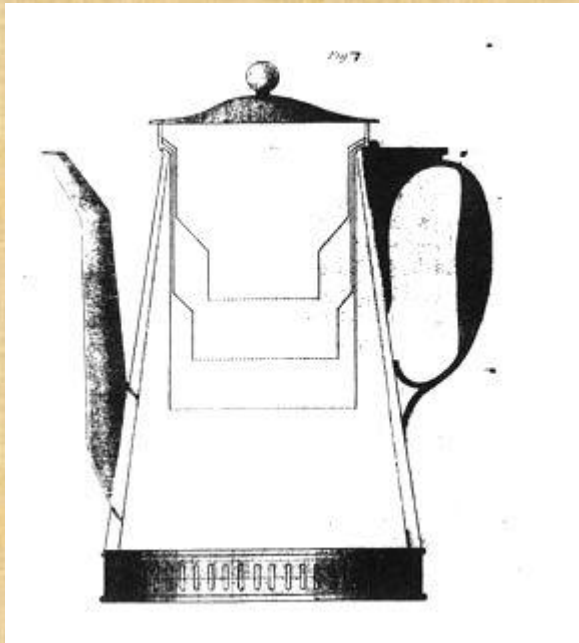


$$2.5 \text{ h} \times 1 \text{ hp} = m \times \Delta T = 12 \text{ lt} \times 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

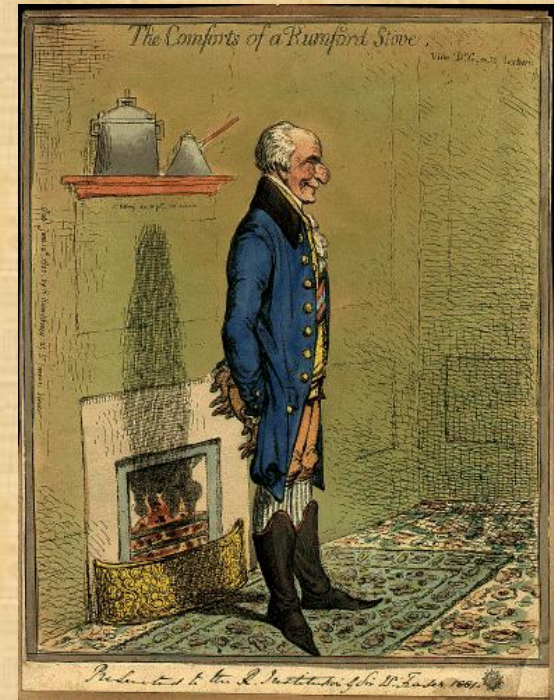
Benjamin Thompson (1753-1814)

- Γεννήθηκε στη Μασαχουσέτη, τότε Βρετανική αποικία.
- Το 1772 παντρεύτηκε μια πλούσια χήρα, την Sarah Rolfe, 14 χρόνια μεγαλύτερή του.
- Πολέμησε στο πλευρό του Βρετανικού στρατού στον Αγγλο-Αμερικανικό πόλεμο.
- Το 1776 διέφυγε στην Αγγλία και έγινε υφυπουργός εξωτερικών.
- Επέστρεψε στο στρατό αλλά δεν πρόλαβε να πολεμήσει, επειδή ο πόλεμος έληξε το 1783.
- Αποστρατεύθηκε με το βαθμό του αντισυνταγματάρχη και τιμήθηκε με τίτλο ευγενείας από το βασιλιά George III.
- Το 1785 υπηρέτησε στον Αυστριακό στρατό εναντίον των Τούρκων.
- Διορίστηκε υπουργός πολέμου στη Βαυαρία (υπό τον εκλέκτορα πρίγκιπα Maximilian). Κατασκεύασε κανόνια και τον Englischer Garten. Ονομάσθηκε κόμης της Αγίας Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας υπό τον τίτλο *Reichsgraf von Rumford* (από το όνομα της Αμερικανικής πόλης όπου είχε γεννηθεί η γυναίκα του!).
- Το 1795 επέστρεψε στην Αγγλία.
- Το 1799 ίδρυσε το Βασιλικό Ίδρυμα.
- Το 1804 μετακόμισε στο Παρίσι και παντρεύτηκε τη χήρα του Lavoisier (την οποία σύντομα χώρισε).

Πέρα από τη Θερμοδυναμική



καφετιέρα



Τζάκι Rumford

- Ανακοίνωση του γάμου του Rumford στα «κοινωνικά» μιας εφημερίδας του Λονδίνου: "Married; in Paris, Count Rumford to the widow of Lavoisier; by which nuptial experiment he obtains a fortune of 8,000 pounds per annum -the most effective of all the Rumfordizing projects for keeping a house warm."
- Άξιο μνείας: Ο άνθρωπος που πρότεινε το θερμιδικό και ο άνθρωπος που το απέρριψε ήταν παντρεμένοι με την ίδια γυναίκα...

1^ο αξίωμα της Θερμοδυναμικής:

Julius Robert Mayer (1814-1878)

- Γιατρός σε ένα πλοίο που ταξίδευε στην Ινδονησία, παρατήρησε ότι το φλεβικό αίμα ενός ναύτη είχε ανοικτό κόκκινο χρώμα.
- Σκέφθηκε ότι η κατανάλωση οξυγόνου ήταν χαμηλή λόγω της υψηλής θερμοκρασίας. Έκανε υπολογισμούς...
- Γνώριζε τις ειδικές θερμότητες, C_p & C_v , που είχαν μετρηθεί από τους Delaroche & Bérard (1811).
- Έργο που παράγεται κατά την εκτόνωση 1 mol αερίου (υπό κανονικές συνθήκες), κατά τη θέρμανσή του κατά 1 °C:

$$W_{\Theta} = R = C_p - C_v \text{ cal}$$

- Σε μηχανικές μονάδες: $W_M = p_0 \cdot \Delta V$ J
- Αλλά, λόγω της διαστολής,

$$V = V_0(1 + a\vartheta) \text{ cm}^3$$

οπότε, για $\Delta\vartheta = 1 \text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow$

$$\Delta V = V_0 a$$

και, επομένως,

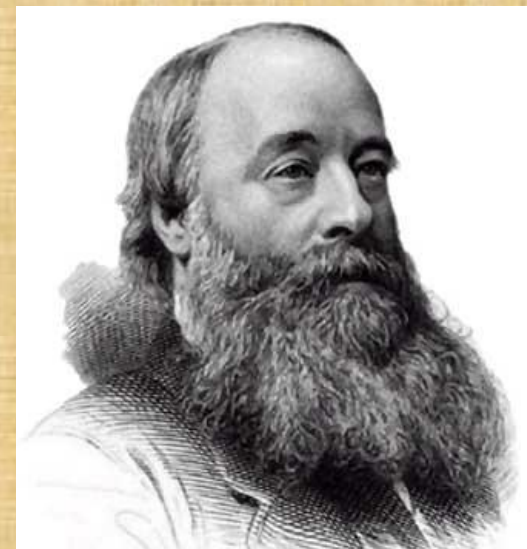
$$W_M = p_0 \cdot \Delta V = p_0 V_0 a \text{ J}$$

- Υπολόγισε το ΜΙΘ χωρίς να κάνει οποιοδήποτε πείραμα!
- $W_{\Theta} = W_M \rightarrow 1 \text{ cal} = 3.58 \text{ J}$ (λόγω των ανακριβών τιμών των C_p και C_v)



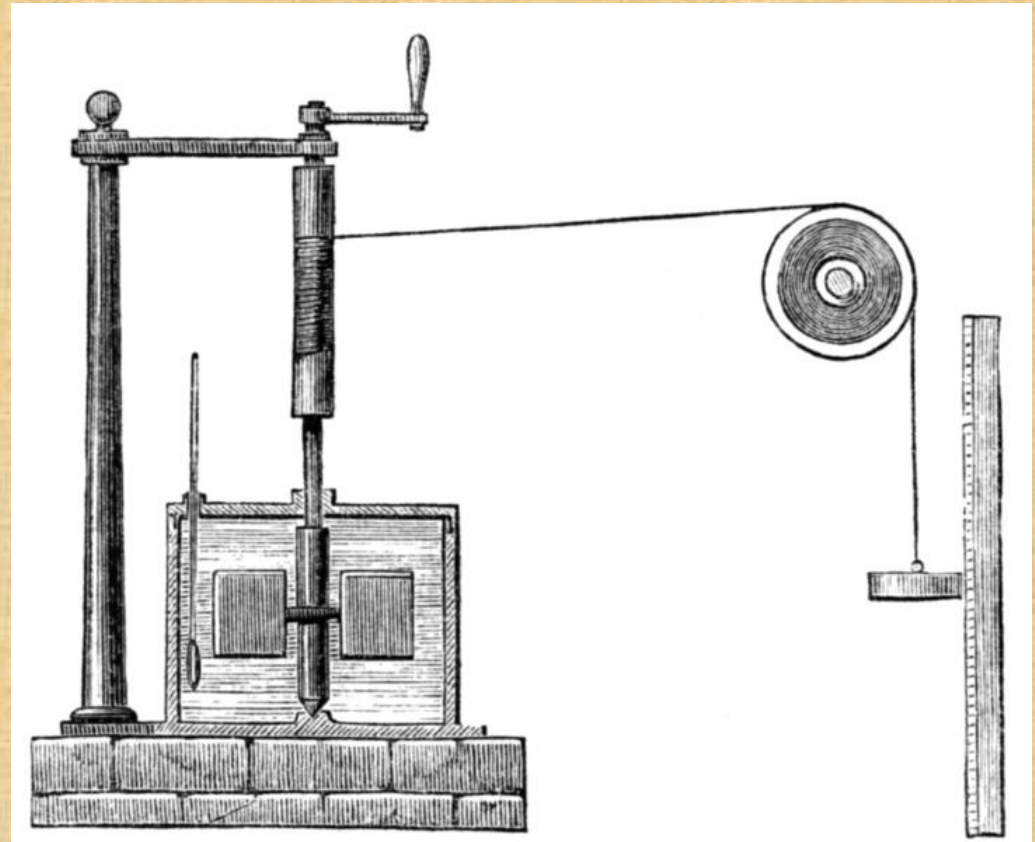
James Prescott Joule (1818-1889)

- Ζυθοποιός και ερασιτέχνης επιστήμονας.
- Ομοιότητα με τον Student (William Sealy Gosset, της ζυθοποιίας Guinness).
- Προσπάθησε να κατασκευάσει ένα **αεικίνητο** με τη βοήθεια μιας μπαταρίας.
- Αντ' αυτού βρήκε τον νόμο $Q = I^2 R$.
- Το 1847 ανακοίνωσε το πρώτο του αποτέλεσμα για το ΜΙΘ.
- Το 1875 η βασιλική εταιρεία του ανέθεσε τον ακριβή υπολογισμό του ΜΙΘ. Βρήκε την τιμή 4.150 J/cal (σε σύγχρονες μονάδες), έναντι της ακριβούς 4.186.



Πειραματική μέτρηση του Μηχανικού ισοδύναμου της Θερμότητας

← Πρωτότυπος εξοπλισμός του Joule, 1845



Από την πρώτη δημοσίευση του Joule

Ποιός διατύπωσε πρώτος το 1^ο Θερμοδυναμικό Αξίωμα;

- Οι Joule και Helmholtz αγνόησαν, αρχικά, τον υπολογισμό του ΜΙΘ από τον Mayer, επειδή δεν ήταν «επαγγελματίας» επιστήμονας (στους οποίους στην Αγγλία συγκαταλέγονταν και οι «σοβαροί» ερασιτέχνες!).
- Τελικά ο μεν Joule μέτρησε το ΜΙΘ με μεγαλύτερη ακρίβεια, ο δε Helmholtz διατύπωσε μαθηματικά το 1^ο αξίωμα (αλλά μόλις το 1851!).
- Ο Mayer μπήκε σε ψυχιατρική κλινική, μετά από απόπειρα αυτοκτονίας. Το έργο του αναγνωρίστηκε μόνο σε μεγάλη ηλικία, όταν δεν μπορούσε πια να το χαρεί.

2^ο Θερμοδυναμικό Αξίωμα:

Sadi Carnot (1796-1832)

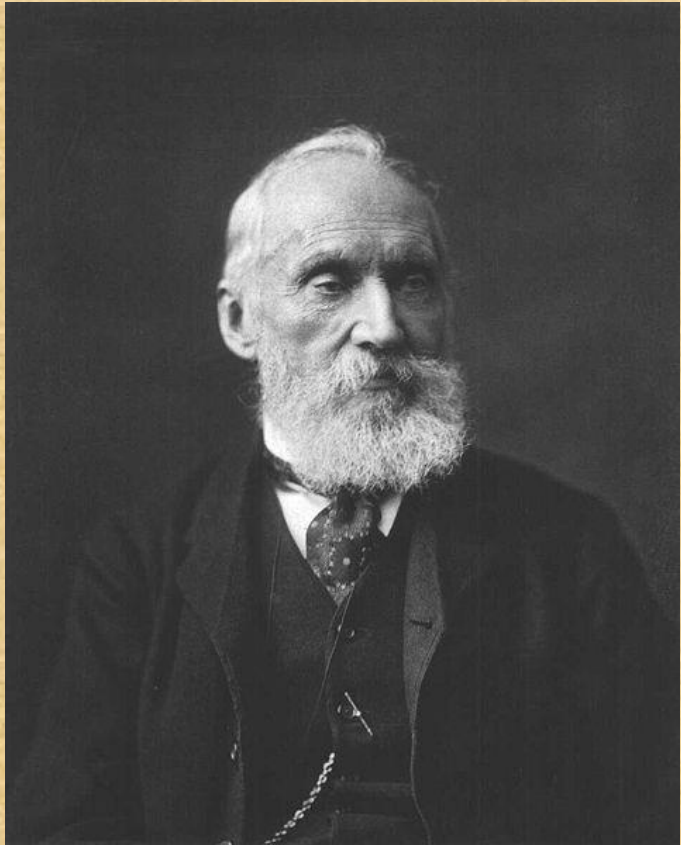


- Ο Carnot ήταν γιός ενός στρατηγού του Ναπολέοντα και λοχαγός στον Γαλλικό στρατό.
- Κατάλαβε ότι ο πόλεμος με την Αγγλία είχε και μια οικονομική πλευρά.
- Πώς μπορούμε να βελτιώσουμε τη λειτουργία μιας θερμικής μηχανής;
- Θεώρησε την αναλογία της ροής του θερμιδικού με τη ροή του νερού σε ένα νερόμυλο.
- Η ροή του θερμιδικού θα πρέπει να είναι στρωτή, χωρίς δίνες.
- Επομένως ροή με πολύ χαμηλή ταχύτητα, άρα αντιστρεπτή.
- Απόδοση νερόμυλου:
$$\frac{mgh_{top} - mgh_{bottom}}{mgh_{top}}$$
- Απόδοση θερμικής μηχανής:
$$\frac{T_{high} - T_{low}}{T_{high}}$$
- Η ιδανική μηχανή του Carnot, ιδιωτική δημοσίευση (1824).

2^ο Θερμοδυναμικό Αξίωμα: W. Thomson

- Διάβασε για τη μηχανή του Carnot σε ένα βιβλίο του Clapeyron (1833).
- Βρήκε τελικά αντίτυπο του τεύχους του Carnot το 1841 ή 1842.
- Απέδειξε ότι $\frac{T_{high} - T_{low}}{T_{high}} = \frac{Q_{hot} - Q_{cold}}{Q_{hot}} = \frac{W}{Q_{hot}}$, υπολογίζοντας τις μεταβολές των “state variables” P , T και V σε ένα «κύκλο Carnot».
- Κατανόησε ότι η «σωστή» κλίμακα θερμοκρασιών δεν μπορεί να έχει αρνητικές τιμές, επειδή αν $T_{low} < 0$, $(T_{high} - T_{low}) > T_{high}$ και $\frac{T_{high} - T_{low}}{T_{high}} > 1$.
Επομένως η απόδοση της θερμικής μηχανής θα ήταν μεγαλύτερη από 1, οπότε θα παραβιαζόταν το 1^ο Θερμοδυναμικό Αξίωμα!

William Thomson, ο επιστήμονας



- Σπούδασε στο Cambridge.
- Καθηγητής στο Πανεπιστήμιο της Γλασκώβης για πάνω από 50 χρόνια (απέρριψε τη διεύθυνση του Cavendish Laboratory).
- Ο μεγαλύτερος φυσικός της εποχής του.
 - Όχι όμως σήμερα!
- Ένα γνωστό λανθασμένο αποτέλεσμα του: η ηλικία της Γης από τον ρυθμό ψύξης και την στερεοποίηση: 20-40 My, σε ασυμφωνία με τους βιολόγους (Darwin) και τους γεωλόγους, που εκτιμούσαν την ηλικία σε Gy.
- Λύση: θέρμανση της νεαρής Γης από ραδιενέργεια.
- Νεαρή ηλικία - σπουδές: «προγραμματισμένος» να γίνει καθηγητής.
- Δέχθηκε ότι η θερμότητα είναι είδος ενέργειας μόλις το 1851, πολύ μετά από τα πειράματα του Joule.
- Ο τελευταίος των «κλασικών» φυσικών.
- Γνώριζε τα άλυτα προβλήματα στην αυγή του 20^{ου} αιώνα.

-Διάσημη διάλεξη: *Nineteenth-Century Clouds over the Dynamical Theory of Heat and Light*

-Πέθανε το 1907, 2 χρόνια μετά τις δημοσιεύσεις του Αϊνστάιν για ΓΘΣ και Κβαντομηχανική

William Thomson, ο μηχανικός

- Ο W. Thompson ήταν σύμβουλος της εταιρίας που πόντιζε το πρώτο υπερατλαντικό τηλεγραφικό καλώδιο.
- Κατανόησε ότι το σήμα διαδίδεται με πεπερασμένη ταχύτητα και έγραψε μια ΔΕΜΠ (ο αρχιμηχανικός είχε διαφορετική άποψη).
- Τα γεγονότα έδειξαν ότι ο Thomson είχε δίκιο. Έγινε μέλος του διοικητικού συμβουλίου της εταιρίας, με καλό μισθό.
- Ορίσθηκε επικεφαλής των εργασιών.
- Μετά την πετυχημένη πόντιση δύο καλωδίων, η βασίλισσα τον έχρισε «βαρώνο Kelvin» (Kelvin είναι το όνομα ενός μικρού ποταμού, κοντά στο σπίτι του στη Σκωτία).

William Thomson, ο άνθρωπος

- Η πρώτη γυναίκα του πέθανε το 1870.
- Τον ίδιο χρόνο αγόρασε μια σκούνα 126 τόνων, την *Lalla Rookh* (από ένα μυθιστόρημα «ανατολίτικης» ατμόσφαιρας του Thomas Moore).
- Το 1873, επιβαίνοντας σε ένα πλοίο πόντισης καλωδίων, έμεινε για 16 μέρες στη Μαδέρα.
- Έκανε παρέα με την αγγλική οικογένεια Blandy, που είχε 3 κόρες.
- Τον επόμενο χρόνο ταξίδεψε στη Μαδέρα με το Lalla Rookh και, καθώς έμπαινε στο λιμάνι, έκανε σήμα με ναυτικές σημαίες προς το σπίτι των Blandy: «Θα με παντρευτείς;»
- Η Fanny, η μεγαλύτερη από τις 3 κόρες, απάντησε με τον ίδιο τρόπο: «Ναι».
- Παντρεύτηκαν τον επόμενο χρόνο.
- Βρίσκω αυτή την ιστορία πολύ ρομαντική.
- Αλλά θα έπρεπε να σημειωθεί ότι αυτός ήταν 50 χρονών κι αυτή 37.

Εντροπία: Rudolph Clausius (1822-1888)

- 1^ο αξίωμα ΘΔΜ: $dQ = dU + dW = dU + pdV$
- 2^ο αξίωμα ΘΔΜ: ορισμός της εντροπίας από τον Clausius, μέσω της σχέσης $dS = dQ/T$ (1865)
 - Ο ορισμός ισχύει **μόνο** για αντιστρεπτές μεταβολές, επειδή διαφορετικά **δεν ορίζεται** η θερμοκρασία!
- Για έναν **κλειστό** and **αντιστρεπτό** κύκλο: $\oint \frac{dQ}{T} = 0$
- **Γενικά:** $S_A - S_B \geq \int_A^B \frac{dQ}{T}$
- Συμπέρασμα: **Η εντροπία δεν ελαττώνεται ποτέ** σε ένα κλειστό σύστημα.

Εντροπία - II

- Εντροπία: μια φυσική ποσότητα που έχει μερικές κοινές ιδιότητες με τη μηχανική ενέργεια σε ένα πεδίο συντηρητικών δυνάμεων (είναι **τέλειο διαφορετικό**).
- Αν δεν υπάρχει τριβή, τότε ένα σώμα επιστρέφει στο ίδιο σημείο με την ίδια μηχανική ενέργεια.
- Αντιστοιχία μεταξύ:
 - Εντροπίας – αντιστρεπτότητας και
 - Τριβής – διατήρησης της ενέργειας
- Κοσμολογικές συνέπειες:
 - Ίδια θερμοκρασία στο Σύμπαν (όχι απαραίτητα 0!)
 - Παύση μεταφοράς θερμότητας -> παύση παραγωγής έργου
- Θα έπρεπε όμως να λάβουμε υπόψη τη φύση των βαρυτικών δυνάμεων (μεγάλης εμβέλειας), τη διαστολή του Σύμπαντος και το κατά πόσο αυτό είναι πεπερασμένο ή άπειρο (το άπειρο είναι «κλειστό»;
- Μπορούμε να πάρουμε «άπειρη ενέργεια» από ένα απλό βαρυτικό σύστημα 3 **σημειακών** μαζών!
- Η διαστολή οδηγεί σε ολοένα και ασθενέστερες βαρυτικές δυνάμεις (λόγω απόστασης) αλλά ίσως να αυξάνει την «τελική» τιμή της εντροπίας ταχύτερα από ό,τι αυξάνεται πραγματικά η εντροπία.
- Η Θερμοδυναμική και η εντροπία «επεκτείνονται» ώστε να συμπεριλάβουν τη Γενική Θεωρία Σχετικότητας και, σε μερικές περιπτώσεις, μπορούν να θεωρηθούν ως «συνδετική γέφυρα» μεταξύ ΓΘΣ και Κβαντομηχανικής.

Η Θερμοδυναμική σήμερα

- Σήμερα η Θερμοδυναμική διδάσκεται στη μορφή (αξιώματα κλπ.) που διατυπώθηκε από τον Gibbs (Josiah Willard Gibbs, 1839-1903), τον πρώτο «επαγγελματία» Αμερικανό επιστήμονα.
- Αξίζει να σημειωθεί ότι υπάρχουν πολλές διαφορετικές αξιωματικές θεμελιώσεις (Kelvin, Helmholtz κλπ.). Αυτή του Καραθεοδωρή δεν εισάγει ως αξίωμα την έννοια της θερμότητας!
- Η Θερμοδυναμική είναι το «ανώμαλο» σημείο της Φυσικής.
- Τα αξιώματα, στα οποία στηρίζεται, είναι διαφορετικά από αυτά των άλλων κεφαλαίων της Φυσικής.
- Και όμως, δρα όπως το «βούτυρο» σε ένα σάντουιτς, «συνδέοντας» άλλα κεφάλαια μεταξύ τους (βλέπε π.χ. την «κβάντωση» της Βαρύτητας από τον Hawking).
- Ακτινοβολία μελανών οπών: θερμοκρασία μιας μελανής οπής,
$$dS = dQ/T.$$
- Γενικευμένη εντροπία στη ΓΘΣ: προσθήκη της επιφάνειας της ΜΟ.
- Σύγχρονη Θερμοδυναμική: άμεση σχέση με τη θεωρία των τελείων (ιδανικών) αερίων.
- Μη εκτετατική (non-extensive) εντροπία Tsallis: ορίζεται για συστήματα μακριά από τη θερμοδυναμική εντροπία, αλλά δεν έχει την προσθετική ιδιότητα.