ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Ο Πρώτος Νόμος της Θερμοδυναμικής

Μερικοί το προτιμούν καυτό

Η Θερμοδυναμική είναι η επιστήμη της θερμότητας και της θερμοκρασίας και, ιδιαίτερα, των νόμων που διέπουν την μετατροπή της θερμικής ενέργειας σε μηχανική, ηλεκτρική, ή άλλης μορφής ενέργεια. Είναι ένας κεντρικός κλάδος της επιστήμης ο οποίος έχει σημαντικές εφαρμογές στη χημεία, φυσική, βιολογία και μηχανική. Τι κάνει τη Θερμοδυναμική ένα τόσο ισχυρό εργαλείο; Είναι ένας εντελώς λογικός κλάδος που μπορεί να εφαρμοστεί χωρίς να απαιτούνται εξεζητημένες μαθηματικές τεχνικές. Η τεράστια πρακτική αξία της θερμοδυναμικής έγκειται στο γεγονός ότι συστηματοποιεί την πληροφορία που λαμβάνεται από πειράματα που εκτελούνται πάνω στα συστήματα και μας παρέχει τη δυνατότητα, χωρίς την διενέργεια επιπλέον πειραμάτων, να βγάλουμε συμπεράσματα, για άλλες ιδιότητες των ίδιων συστημάτων ή για παρόμοιες ιδιότητες διαφορετικών συστημάτων. Μας δίνει τη δυνατότητα να προβλέψουμε εάν μία ορισμένη αντίδραση θα λάβει χώρα και ποια θα είναι η μέγιστη απόδοση.

Η θερμοδυναμική είναι μία μακροσκοπική επιστήμη και ασχολείται με ιδιότητες όπως η πίεση, η θερμοκρασία και ο όγκος. Αντίθετα με την κβαντομηχανική, η θερμοδυναμική δεν βασίζεται σε κάποιο καθορισμένο μοριακό μοντέλο, και για το λόγο αυτό παρέμεινε ανεπηρέαστη από τις μεταβαλλόμενες έννοιες των ατόμων και των μορίων. Πράγματι, τα σημαντικότερα θεμέλια της θερμοδυναμικής μπήκαν πολύ πριν υπάρξουν οι λεπτομερείς ατομικές θεωρίες. Αυτό είναι ένα από τα πιο σημαντικά της πλεονεκτήματα. Όσον αφορά τα αρνητικά της, οι εξισώσεις που παράγονται από τους νόμους της θερμοδυναμικής δεν μας παρέχουν μία μοριακή ερμηνεία των πολύπλοκων φαινομένων. Επιπλέον, αν και η θερμοδυναμική μας βοηθάει να προβλέψουμε την κατεύθυνση και την έκταση των χημικών αντιδράσεων, δεν μας λέει τίποτα ως προς την ταχύτητα της διεργασίας. Το θέμα αυτό εξετάζεται από την χημική κινητική, στο Κεφαλαίου 15.

Το κεφάλαιο αυτό εισάγει τον πρώτο νόμο της θερμοδυναμικής και συζητά κάποια παραδείγματα της θερμοχημείας.

3.1 Έργο και Θερμότητα

Στην ενότητα αυτή θα μελετήσουμε δύο έννοιες που συγκροτούν τη βάση του πρώτου νόμου της θερμοδυναμικής: το έργο και τη θερμότητα.

Έργο

Στην κλασσική μηχανική, το έργο ορίζεται ως το γινόμενο της δύναμης επί την απόσταση. Στην θερ-

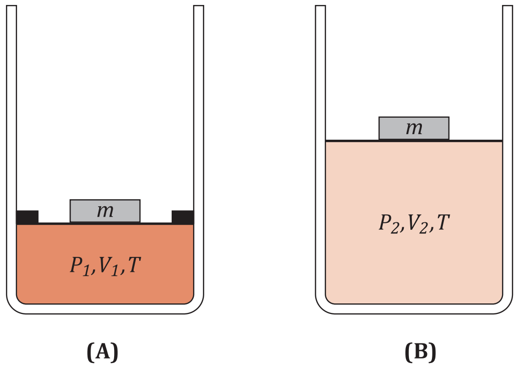
ΠΙΝΑΚΑΣ 3.1 **Διάφοροι τύποι έργου**

Τύπος έργου	Εκφραση[a]	Σημασία των συμβόλων
Μηχανικό έργο	$f\,dx$	f: δύναμη, dx: απόσταση που διηνυσε
Επιφανειακό έργο	$\gamma\,dA$	γ: επιφανειακή τάση, dA: μεταβολή του εμβαδού της επιφάνειας
Ηλεκτρικό έργο	$E\,dQ$	E:διαφορά δυναμικού, dQ : ηλεκτρικό φορτίο που μεταφέρεται
Εργο βαρύτητας	$mg\,dh$	m: μάζα, g: επιτάχυνση της βαρύτητας, dh: μεταβολή του ύψους
Εργο εκτόνωσης	$P\,dV$	P : πίεση, dV : μεταβολή του όγκου[a]

Το έργο που εκτελείται σε κάθε περίπτωση αντιστοιχεί στην απειροστή διεργασία, όπως υποδεικνύεται από το σύμβολο d.

μοδυναμική, το έργο γίνεται μία πιο εκλεπτυσμένη έννοια και περιλαμβάνει ένα ευρύτερο φάσμα διεργασιών, όπως επιφανειακό έργο, ηλεκτρικό έργο, έργο μαγνήτισης κλπ. (Πίνακας 3.1).

Ας εξετάσουμε ένα ιδιαίτερα χρήσιμο παράδειγμα ενός συστήματος το οποίο εκτελεί έργο —την εκτόνωση ενός αερίου. Δείγμα ενός αερίου τοποθετείται σε ένα κύλινδρο στον οποίο εφαρμόζεται ένα αβαρές, απαλλαγμένο τριβών έμβολο. Θεωρούμε ότι η θερμοκρασία T του συστήματος διατηρείται σταθερή. Το αέριο αφήνεται να εκτονωθεί από την αρχική του κατάσταση—P_1, V_1, T—στην P_2, V_2, T όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.1. Θεωρούμε ότι δεν υπάρχει ατμοσφαιρική πίεση, και το αέριο εκτονώνεται μόνο ενάντια στο βάρος ενός αντικειμένου μάζας m τοποθετημένου πάνω στο έμβολο. Το εκτελούμενο έργο (w) κατά την ανύψωση της μάζας από το αρχικό ύψος, h_1, στο τελικό ύψος, h_2, δίνεται από



ΣΧΗΜΑ 3.1. Ισόθερμη εκτόνωση ενός αερίου. **(A)** αρχική κατάσταση. **(B)** τελική κατάσταση.

$$
\begin{aligned}
w &= -\,\text{δύναμη} \times \text{απόσταση}\\
w &= -\,\text{μάζα} \times \text{επιτάχυνση} \times \text{απόσταση}\\
&= -\,mg\,(h_2 - h_1)\\
&= -\,mg\Delta h \qquad (3.1)
\end{aligned}
$$

όπου g είναι η επιτάχυνση της βαρύτητας (9.81 m s^{-2}) και $\Delta h = h_2 - h_1$. Επειδή το m είναι σε χιλιόγραμμα (kg) και το Δh σε μέτρα (m), το w έχει τη μονάδα ενέργειας joule (J). Το αρνητικό πρόσημο στην Εξίσωση 3.1 έχει το ακόλουθο νόημα: σε μία διεργασία εκτόνωσης, $h_2 > h_1$ και το w είναι αρνητικό. Ο συμβολισμός αυτός ακολουθεί τη σύμβαση κατά την οποία όταν ένα σύστημα εκτελεί έργο στο περιβάλλον του, το παραγόμενο έργο είναι αρνητική ποσότητα. Σε μία διεργασία συμπίεσης $h_2 < h_1$, άρα έργο εκτελείται στο σύστημα, και το w είναι θετικό.

Η εξωτερική, αντιτιθέμενη πίεση, P_{ex}, η οποία δρα στο αέριο ισούται με δύναμη/επιφάνεια, και έτσι ισχύει ότι

$$P_{ex} = \frac{mg}{A}$$

ή

$$
\begin{aligned}
w = -P_{ex}A\Delta h &= -P_{ex}(V_2 - V_1)\\
&= -P_{ex}\Delta V \qquad (3.2)
\end{aligned}
$$

όπου A είναι η επιφάνεια του εμβόλου, και το γινόμενο $A\Delta h$ ισούται με τη μεταβολή του όγκου. Η Εξίσωση 3.2 δείχνει ότι το ποσό του έργου που εκτελείται κατά την εκτόνωση εξαρτάται από την τιμή του P_{ex}. Ανάλογα με τις πειραματικές συνθήκες, το ποσό του έργου που εκτελείται από ένα αέριο κατά την εκτόνωση από V_1 σε V_2 σε θερμοκρασία T, μπορεί να μεταβάλλεται σημαντικά από την μία περίπτωση στην άλλη. Στο ένα άκρο, το αέριο εκτονώνεται ενάντια στο κενό (δηλ. εάν η μάζα αφαιρεθεί από το έμβολο). Επειδή $P_{ex} = 0$, το εκτελούμενο έργο, $-P_{ex}\,\Delta V$, είναι επίσης μηδέν. Μία συνηθέστερη διάταξη είναι να έχουμε κάποια μάζα τοποθετημένη πάνω στο έμβολο έτσι ώστε το αέριο να εκτονώνεται ενάντια σε *σταθερή* εξωτερική πίεση. Όπως είδαμε προηγουμένως, το ποσό του εκτελούμενου από το αέριο έργου στην περίπτωση αυτή είναι $-P_{ex}\,\Delta V$ όπου $P_{ex} \neq 0$. Να σημειωθεί ότι καθώς το αέριο εκτονώνεται, η πίεση του αερίου P_{in}, ελαττώνεται συνεχώς. Όμως, για να εκτονωθεί το αέριο, θα πρέπει, σε κάθε στάδιο της εκτόνωσης, να έχουμε $P_{in} > P_{ex}$. Για παράδειγμα, εάν αρχικά $P_{in} = 5$ atm και το αέριο εκτονώνεται ενάντια σε μία εξωτερική πίεση 1 atm ($P_{ex} = 1$ atm) σε σταθερή θερμοκρασία T, το έμβολο θα σταματήσει όταν η P_{in} γίνει ακριβώς ίση με 1 atm.

Είναι δυνατόν το αέριο να εκτελέσει μεγαλύτερο ποσό έργου για την ίδια αύξηση του όγκου; Ας υποθέσουμε ότι έχουμε έναν άπειρο αριθμό πανομοιότυπων βαρών τα οποία ασκούν στο έμβολο μία συνολική πίεση 5 atm. Επειδή $P_{in} = P_{ex}$ το σύστημα θα βρίσκεται σε μηχανική ισορροπία. Η αφαίρεση ενός βάρους θα ελαττώσει την εξωτερική πίεση κατά ένα απειροστά μικρό ποσό με αποτέλεσμα $P_{in} > P_{ex}$ και το αέριο θα εκτονωθεί ελαφρά μέχρις ότου το P_{in} ξαναγίνει ίσο με το P_{ex}. Όταν αφαιρεθεί το δεύτερο βάρος, το αέριο εκτονώνεται λίγο παραπάνω και ούτω καθεξής μέχρις ότου αφαιρεθούν από το έμβολο αρκετά βάρη ώστε η εξωτερική πίεση να ελαττωθεί στην 1 atm. Στο σημείο αυτό, έχουμε ολοκληρώσει τη διεργασία της εκτόνωσης όπως και προηγουμένως. Πώς υπολογίζουμε το ποσό του έργου που εκτελέστηκε στην περίπτωση αυτή; Σε κάθε στάδιο της εκτόνωσης (δηλ. κάθε φορά που αφαιρείται ένα βάρος) το απειροστό ποσό εκτελούμενου έργου ισούται με $-P_{ex}\,dV$, όπου dV είναι η απειροστή αύξηση του όγκου. Συνεπώς το συνολικό έργο που εκτελείται κατά την εκτόνωση από V_1 σε V_2 είναι

$$w = -\int_{V_1}^{V_2} P_{ex}\,dV \tag{3.3}$$

Επειδή, στην περίπτωση αυτή, το P_{ex} δεν είναι σταθερό, το ολοκλήρωμα με τη μορφή αυτή* δεν μπορεί να υπολογιστεί. Να σημειώσουμε, όμως, ότι κάθε στιγμή, το P_{in} είναι μόνο απειροστά μεγαλύτερο από το P_{ex}· δηλαδή,

$$P_{in} - P_{ex} = dP$$

και άρα μπορούμε να ξαναγράψουμε την Εξίσωση 3.3 ως

$$w = -\int_{V_1}^{V_2} (P_{in} - dP)\,dV$$

Διαπιστώνοντας ότι το dPdV είναι γινόμενο δύο απειροστών ποσοτήτων, έχουμε $dPdV \approx 0$, και μπορούμε να γράψουμε

$$w = -\int_{V_1}^{V_2} P_{in}\,dV \tag{3.4}$$

Η Εξίσωση 3.4 έχει μία πιο διαχειρίσιμη μορφή, επειδή το P_{in} είναι η πίεση του συστήματος (δηλ. του

*Εάν το P_{ex} ήταν σταθερό, το ολοκλήρωμα αυτό θα ήταν ίσο με $-P_{ex}(V_2 - V_1)$, ή $-P_{ex}\,\Delta V$