

1

Τα Αέρια και ο Μηδενικός Νόμος της Θερμοδυναμικής



Μεγάλο μέρος της φυσικής χημείας μπορεί να παρουσιαστεί με έναν τρόπο σταδιακής ανάπτυξης των εννοιών της: κάποιος μπορεί να κατανοήσει τις εύκολες ιδέες πρώτα και στη συνέχεια να προχωρήσει στις πιο απαιτητικές ιδέες, με τρόπο δηλαδή παρόμοιο με το πώς αυτές οι ιδέες αναπτύχθηκαν αρχικά. Δύο από τα σημαντικότερα θέματα της φυσικής χημείας, η θερμοδυναμική και η κβαντική μηχανική, προσφέρονται για μια τέτοια προσέγγιση.

Σε αυτό το πρώτο κεφάλαιο, επανεξετάζουμε μια απλή ιδέα της γενικής χημείας: τους νόμους των αερίων. Οι νόμοι των αερίων—απλές μαθηματικές εκφράσεις που συσχετίζουν τις παρατηρήσιμες ιδιότητες των αερίων—ήταν από τους πρώτους ποσοτικούς προσδιορισμούς της χημείας που χρονολογούνται από το 1600, μια εποχή που κυριαρχούσαν οι ιδέες της αλχημείας. Παρείχαν την πρώτη ένδειξη ότι η ποσότητα είναι σημαντική για την κατανόηση της φύσης. Μερικοί νόμοι των αερίων, όπως οι νόμοι του Boyle, του Charles, του Amontons και του Avogadro, είναι μαθηματικά απλοί. Ορισμένοι άλλοι μπορεί να είναι πολύπλοκοι.

Αφού η χημεία βασίζεται στο ότι η ύλη αποτελείται από άτομα και μόρια, μπορούμε να θεωρήσουμε πως και οι φυσικές και χημικές έννοιες σχετίζονται με αυτά τα σωματίδια, δηλαδή μπορούμε να ακολουθήσουμε μια μοριακή προσέγγιση ερμηνείας των φυσικοχημικών φαινομένων. Θα υιοθετήσουμε αυτή την προσέγγιση πολλές φορές σε ορισμένα από τα επόμενα κεφάλαια.

Στη χημεία, η μελέτη μεγάλων/μακροσκοπικών συστημάτων αφορά τη θερμοδυναμική, ενώ μικρών/μικροσκοπικών συστημάτων μπορεί να περιλαμβάνει την κβαντική μηχανική. Συστήματα που αλλάζουν τις δομές τους με την πάροδο του χρόνου, είναι αντικείμενο της κινητικής. Θα ξεκινήσουμε τη μελέτη της φυσικής χημείας από τη θερμοδυναμική: τη μελέτη της θερμότητας και του έργου στη χημεία.

1.1 ΣΥΝΟΨΗ

Αυτό το κεφάλαιο θα ξεκινήσει με μερικούς ορισμούς, με σημαντικότερους αυτούς του θερμοδυναμικού συστήματος και των μακροσκοπικών μεταβλητών που το χαρακτηρίζουν. Αν θεωρήσουμε ένα

- 1.1 Σύνοψη
- 1.2 Σύστημα, Περιβάλλον Χώρος και Κατάσταση
- 1.3 Ο Μηδενικός Νόμος της Θερμοδυναμικής
- 1.4 Καταστατικές Εξισώσεις
- 1.5 Μερικές Παράγωγοι και Νόμοι των Αερίων)
- 1.6 Μη Ιδανικά Αέρια
- 1.7 Περισσότερα για τις Παραγώγους
- 1.8 Αναφορά σε Ορισμένες Μερικές Παραγώγους
- 1.9 Θερμοδυναμική στο Μοριακό Επίπεδο
- 1.10 Περίληψη

αέριο στο σύστημά μας, θα βρούμε ότι διάφορες μαθηματικές σχέσεις χρησιμοποιούνται για να συσχετίσουν τις φυσικές μεταβλητές που χαρακτηρίζουν αυτό το αέριο. Μερικές από αυτές τις σχέσεις (π.χ. ορισμένοι από τους “νόμους των αερίων”) είναι απλές, αλλά περιορισμένης ακρίβειας. Άλλοι νόμοι των αερίων είναι πιο περίπλοκοι αλλά πιο ακριβείς. Με τη βοήθεια μερικών από αυτούς τους πιο περίπλοκους νόμους των αερίων προσδιορίζονται πειραματικά παράμετροι που μεταφέρθηκαν σε πίνακες για να εξεταστούν αργότερα, οι οποίοι μπορεί να έχουν ή να μην έχουν άμεση φυσική αιτιολόγηση. Αναπτύσσουμε κάποιες σχέσεις χρησιμοποιώντας απλό μαθηματικό λογισμό. Αυτοί οι μαθηματικοί χειρισμοί θα είναι χρήσιμοι σε επόμενα κεφάλαια καθώς θα εμβαθύνουμε στη θερμοδυναμική. Τέλος, εισάγουμε τη θερμοδυναμική από μία μοριακή σκοπιά, διότι κάθε αποδεκτό θερμοδυναμικό μοντέλο πρέπει να συμφωνεί με την ατομική θεωρία της ύλης.

1.2 ΣΥΣΤΗΜΑ, ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΚΑΙ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

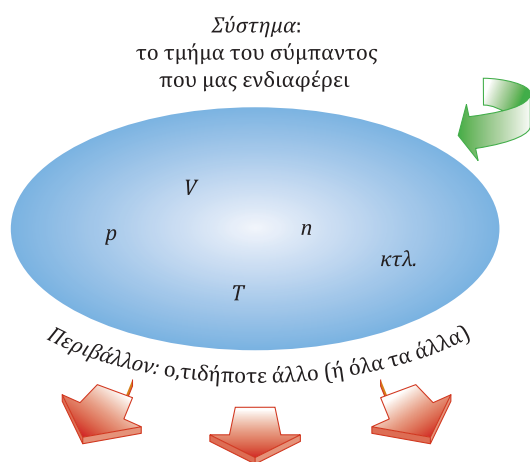
Φανταστείτε ότι έχετε ένα δοχείο που περιέχει κάποιο υλικό που σας ενδιαφέρει, όπως στο Σχήμα 1.1. Το δοχείο διαχωρίζει το συγκεκριμένο υλικό από οποιοδήποτε άλλο. Φανταστείτε, επίσης, ότι θέλετε να κάνετε μετρήσεις των ιδιοτήτων αυτού του υλικού, ανεξάρτητα από τις μετρήσεις των γύρω του υλικών. Το υλικό ενδιαφέροντος ορίζεται ως το *σύστημα*. Το «οποιοδήποτε άλλο υλικό» ή «όλα τα άλλα υλικά» ορίζονται ως το *περιβάλλον*. Αυτοί οι ορισμοί έχουν μια σημαντική λειτουργία επειδή προσδιορίζουν ποιο μέρος του σύμπαντος μας ενδιαφέρει: το σύστημα. Επιπλέον, χρησιμοποιώντας αυτούς τους ορισμούς, μπορούμε αμέσως να θέσουμε και άλλες ερωτήσεις: Τι αλληλεπιδράσεις υπάρχουν μεταξύ του συστήματος και του περιβάλλοντος χώρου; Τι ανταλλάσσεται μεταξύ του συστήματος και του περιβάλλοντος χώρου;

Πώς το περιγράφουμε το σύστημα που εξετάζουμε; Αυτό εξαρτάται από το σύστημα. Για παράδειγμα, ένα βιολογικό κύτταρο περιγράφεται διαφορετικά από το εσωτερικό ενός αστεριού. Αλλά προς το παρόν, ας επιλέξουμε ένα απλό χημικό σύστημα.

Θεωρείστε ένα σύστημα που αποτελείται από ένα καθαρό αέριο. Πώς μπορούμε να περιγράψουμε αυτό το σύστημα; Το αέριο έχει ένα συγκεκριμένο όγκο, μια συγκεκριμένη πίεση, μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, μια συγκεκριμένη χημική σύσταση, έναν συγκεκριμένο αριθμό ατόμων ή μορίων, μια συγκεκριμένη χημική δραστηριότητα και ούτω καθεξής. Αν

μπορούμε να μετρήσουμε ή ακόμα και να ρυθμίσουμε τις τιμές αυτών των μεταβλητών που περιγράφουν το σύστημα, τότε γνωρίζουμε όλα όσα πρέπει να γνωρίζουμε για τις ιδιότητες του συστήματός μας. Λέμε ότι γνωρίζουμε την *κατάσταση* του συστήματός μας.

Εάν η κατάσταση του συστήματος δεν δείχνει καμία τάση αλλαγής, λέμε ότι το σύστημα βρίσκεται σε *ισορροπία* με το περιβάλλον*. Η κατάσταση ισορροπίας είναι μια θεμελιώδης έννοια της θερμοδυναμικής. Αν και δεν είναι όλα τα συστήματα σε ισορροπία, εμείς σχεδόν πάντα χρησιμοποιούμε την ισορροπία ως ένα σημείο αναφοράς για την κατανόηση της θερμοδυναμικής ενός συστήματος.



ΣΧΗΜΑ 1.1 Το σύστημα είναι το μέρος του σύμπαντος που μας ενδιαφέρει και η κατάστασή του περιγράφεται χρησιμοποιώντας μακροσκοπικές μεταβλητές όπως η πίεση, ο όγκος, η θερμοκρασία και τα γραμμομόρια. Το περιβάλλον είναι ο,τιδήποτε άλλο στο υπόλοιπο σύμπαν. Για παράδειγμα, ένα σύστημα θα μπορούσε να είναι ένα οικιακό ψυγείο και το περιβάλλον θα μπορούσε να είναι το υπόλοιπο του σπιτιού (και ο περιβάλλον χώρος).

*Περίεργως, ο Celsius έθεσε αρχικά το σημείο μηδέν στο σημείο βρασμού του νερού, και το 100 στο σημείο πήξης. Το έτος μετά το θάνατο του Celsius, το 1744, ο Σουηδός βοτανολόγος Carolus Linneaus το ανέστρεψε, έτσι ώστε η υψηλότερη θερμοκρασία να έχει την υψηλότερη αριθμητική τιμή. Μέχρι το 1948, η κλίμακα ονομαζόταν κατά προτίμηση εκατονταβαθμιαία κλίμακα, αλλά η “κλίμακα Κελσίου” (“Celsius scale”) έχει επικρατήσει σήμερα ως ο πιο δόκιμος όρος.

Υπάρχει ένα άλλο χαρακτηριστικό του συστήματός μας που πρέπει να γνωρίζουμε: η ενέργειά του. Η ενέργεια σχετίζεται με όλα τα άλλα μετρήσιμα χαρακτηριστικά του συστήματός μας (καθώς τα μετρήσιμα αυτά χαρακτηριστικά σχετίζονται μεταξύ τους, όπως θα δούμε άμεσα παρακάτω). Η κατανόηση του τρόπου με τον οποίο υφίσταται η σχέση αυτή, ονομάζεται *θερμοδυναμική* («κίνηση θερμότητας», με όλη τη σημασία της λέξης). Αν και η θερμοδυναμική («θερμο») τελικά ασχολείται με ενέργεια, ασχολείται επίσης με άλλα μετρήσιμα χαρακτηριστικά, και έτσι η κατανόηση του τρόπου με τον οποίο αυτά τα μετρήσιμα χαρακτηριστικά σχετίζονται μεταξύ τους είναι μια πτυχή της θερμοδυναμικής.

Πώς ορίζουμε την κατάσταση του συστήματός μας; Αρχικά, εστιάζουμε στη φυσική του περιγραφή, σε αντίθεση με τη χημική περιγραφή. Διαπιστώνουμε ότι μπορούμε να περιγράψουμε τις μακροσκοπικές ιδιότητες του αέριου συστήματός μας χρησιμοποιώντας μόνο λίγα παρατηρήσιμα μεγέθη: Αυτά είναι η πίεση, η θερμοκρασία, ο όγκος και η ποσότητα της ύλης του συστήματος (βλ. Πίνακα 1.1). Αυτές οι μετρήσεις είναι απλές και έχουν καλώς καθορισμένες μονάδες. Ο όγκος έχει συνηθισμένες μονάδες αυτές του λίτρου (liter) και του χιλιοστόλιτρου (milliliter) ή του κυβικού εκατοστού (cubic centimeter). Το κυβικό μέτρο (cubic meter) είναι η μονάδα του όγκου στο Διεθνές Σύστημα (Système International (SI)), αλλά αυτές οι άλλες μονάδες χρησιμοποιούνται συνήθως για λόγους ευκολίας. Η πίεση έχει συνηθισμένες μονάδες αυτές της ατμόσφαιρας (atmosphere), του torr, του pascal ($1 \text{ pascal} = 1 \text{ N/m}^2$ και είναι η μονάδα του SI για την πίεση) ή του bar. Ο όγκος και η πίεση έχουν επίσης ελάχιστες τιμές ως προς τις οποίες μπορεί να ορισθεί μια κλίμακα μέτρησης των μεγεθών αυτών. Ο μηδενικός όγκος και η μηδενική πίεση είναι και τα δύο εύκολα καθοριζόμενα. Αντίστοιχα ισχύουν και για την ποσότητα του υλικού. Είναι εύκολο να καθορισθεί μια ποσότητα στο σύστημα, και όταν δεν υπάρχει κάτι, αυτό αντιστοιχεί σε μηδενική ποσότητα στο σύστημα.

Η θερμοκρασία ενός συστήματος δεν ήταν πάντα ένα προφανές μετρήσιμο μέγεθος ενός συστήματος και η έννοια της “ελάχιστης θερμοκρασίας” είναι σχετικά πρόσφατη. Το 1603, ο Galileo ήταν ο πρώτος που προσπάθησε να ποσοτικοποιήσει τις μεταβολές στη θερμοκρασία με ένα θερμόμετρο νερού. Ο Gabriel Daniel Fahrenheit επινόησε μετά την πρώτη ευρέως αποδεκτή αριθμητική κλίμακα θερμοκρασίας, αναπτύσσοντας ένα επιτυχημένο θερμόμετρο υδραργύρου το 1714, με το μηδέν να ορίζεται στη χαμηλότερη θερμοκρασία που μπορούσε να πετύχει στο εργαστήριό του. Ο Anders Celsius ανέπτυξε μια διαφορετική κλίμακα το 1742 στην οποία ως σημεία αναφοράς θερμοκρασίας τέθηκαν τα σημεία πήξης και βρασμού του νερού.* Αυτές είναι *σχετικές*, όχι *απόλυτες*, θερμοκρασίες.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1 Κοινές καταστατικές μεταβλητές και οι μονάδες τους

Μεταβλητή	Σύμβολο	Κοινές μονάδες
Πίεση	p	Ατμόσφαιρα, atm ($1,01325 \text{ bar}$) Τορρικέλι (Torricelli), torr ($= \frac{1}{760} \text{ atm}$) Πασκάλ (Pascal) (Μονάδα SI) (SI unit) Πασκάλ (Pascal), Pa ($= \frac{1}{100,000}$) Χιλιοστά υδραργύρου, mmHg ($= 1 \text{ torr}$)
Όγκος	V	Κυβικό μέτρο, m^3 (Μονάδα SI) Λίτρο, L ($= \frac{1}{1000} \text{ m}^3$) Χιλιοστόλιτρο (Milliliter), mL ($= \frac{1}{1000} \text{ L}$) Κυβικό εκατοστό, cm^3 ($= 1 \text{ mL}$)
Θερμοκρασία	T	Βαθμοί Κελσίου, $^{\circ}\text{C}$, ή Κέλβιν (kelvins), K $^{\circ}\text{C} = \text{K} - 273.15$
Ποσότητα ύλης	n	Γραμμομόρια (μπορούν να μετατραπούν σε γραμμάρια (grams) χρησιμοποιώντας το μοριακό βάρος)

Η ισορροπία μπορεί να είναι μια συνθήκη που δύσκολα μπορεί να καθοριστεί για ένα σύστημα. Για παράδειγμα, ένα μείγμα αερίων H_2 και O_2 μπορεί να μην εμφανίζει αισθητή τάση αλλαγής, αλλά δεν βρίσκεται σε ισορροπία. Είναι απλώς το ότι η αντίδραση μεταξύ αυτών των δύο αερίων είναι τόσο αργή σε κανονικές θερμοκρασίες και απουσία καταλύτη που δεν υπάρχει αισθητή αλλαγή.

Θερμότερα ή ψυχρότερα αντικείμενα έχουν τιμή θερμοκρασίας στις δύο σχετικές κλίμακες θερμοκρασίες η οποία προκύπτει ως προς αυτά και άλλα καθορισμένα σημεία στην κλίμακα. Και στις δύο περιπτώσεις, είναι δυνατές θερμοκρασίες χαμηλότερες από το μηδέν και έτσι η θερμοκρασία ενός συστήματος μπορεί μερικές φορές να αναφερθεί ως μία αρνητική τιμή. Ο όγκος, η πίεση και η ποσότητα της ύλης δεν μπορούν να έχουν αρνητική τιμή και αργότερα θα ορίσουμε μια κλίμακα θερμοκρασίας που δεν μπορεί επίσης να περιλαμβάνει αρνητικές τιμές. Προς το παρόν η θερμοκρασία θεωρείται μια καλά κατανοητή μεταβλητή του συστήματος.

1.3 Ο ΜΗΔΕΝΙΚΟΣ ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Η θερμοδυναμική βασίζεται σε μερικά γενικά αξιώματα που είναι γνωστά ως *νόμοι της θερμοδυναμικής* και που έχουν καθολική εφαρμογή στα φυσικά και χημικά συστήματα. Όσο απλοί κι αν είναι αυτοί οι νόμοι, χρειάστηκαν πολλά χρόνια παρατήρησης και πειραματισμού πριν διατυπωθούν και αναγνωριστούν ως επιστημονικοί νόμοι. Τρεις τέτοιοι νόμοι με τους οποίους θα ασχοληθούμε λεπτομερώς είναι ο πρώτος, ο δεύτερος και ο τρίτος νόμος της θερμοδυναμικής.

Ωστόσο, υπάρχει ένας ακόμη πιο θεμελιώδης νόμος που πάντα υπονοείται αλλά σπάνια δηλώνεται, επειδή είναι τόσο προφανής. Αυτός αναφέρεται ως ο *μηδενικός νόμος της θερμοδυναμικής*, επειδή ακόμη και ο πρώτος νόμος εξαρτάται από αυτόν. Έχει να κάνει με μία από τις μεταβλητές που εισήχθη στην προηγούμενη ενότητα, τη θερμοκρασία.

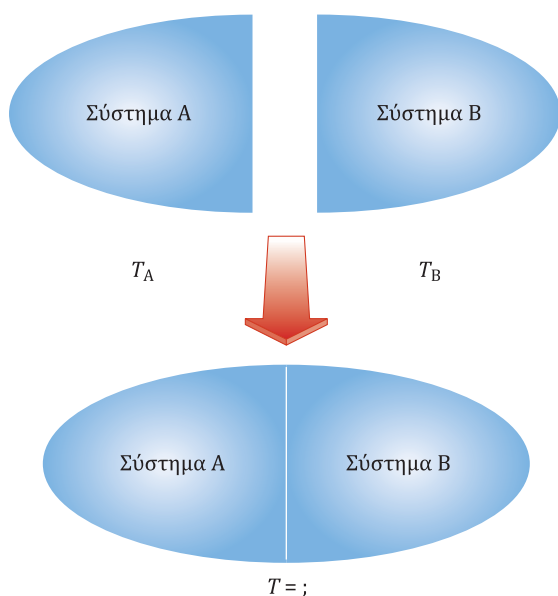
Τι είναι η θερμοκρασία; *Η θερμοκρασία είναι ένα μέτρο του πόση κινητική ενέργεια έχουν τα σωματίδια ενός συστήματος.* Όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία, τόσο περισσότερη ενέργεια έχει ένα σύστημα, όταν όλες οι άλλες μεταβλητές που καθορίζουν την κατάσταση του συστήματος (όγκος, πίεση και ούτω καθεξής) είναι οι ίδιες. Επειδή η θερμοδυναμική είναι εν μέρει η μελέτη της ενέργειας, η θερμοκρασία είναι μια ιδιαίτερα σημαντική μεταβλητή ενός συστήματος.

Ωστόσο, πρέπει να είμαστε προσεκτικοί όταν ερμηνεύουμε τη θερμοκρασία. Η θερμοκρασία δεν είναι μια μορφή ενέργειας. Αντίθετα, είναι μια παράμετρος που χρησιμοποιείται για να συγκρίνουμε ποσότητες ενέργειας διαφορετικών συστημάτων.

Θεωρείστε δύο συστήματα, τα Α και Β, στα οποία η θερμοκρασία του Α είναι μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία του Β (Σχήμα 1.2). Το καθένα είναι ένα *κλειστό σύστημα*, που σημαίνει ότι η ύλη δεν μπορεί να μετακινηθεί μέσα ή έξω από κάθε σύστημα αλλά η ενέργεια μπορεί. Η κατάσταση κάθε

συστήματος καθορίζεται από παραμέτρους όπως η πίεση, ο όγκος και η θερμοκρασία. Έστω ότι τα δύο συστήματα έρχονται σε φυσική επαφή, αλλά διατηρούνται χωριστά το ένα από το άλλο. Για παράδειγμα, δύο κομμάτια μετάλλου μπορούν να έρθουν σε επαφή μεταξύ τους ή δύο δοχεία αερίου μπορούν να συνδεθούν με μια κλειστή στρόφιγγα. Παρά την σύνδεση αυτή, ύλη δεν ανταλλάσσεται μεταξύ των δύο συστημάτων ή με το περιβάλλον τους.

Τι γίνεται με τις θερμοκρασίες τους, την T_A και την T_B ; Αυτό που παρατηρείται πάντα είναι ότι η ενέργεια μεταφέρεται από το ένα σύστημα στο άλλο. Καθώς η ενέργεια μεταφέρεται μεταξύ των δύο συστημάτων, οι δύο θερμοκρασίες μεταβάλλονται μέχρι το σημείο όπου $T_A = T_B$. Σε αυτό το σημείο, λέμε ότι τα δύο συστήματα βρίσκονται σε *θερμική ισορροπία*. Η ενέργεια μπορεί ακόμα να μεταφέρεται μεταξύ των συστημάτων, αλλά η καθαρή μεταβολή της ενέργειας θα είναι μηδενική και η θερμοκρασία



ΣΧΗΜΑ 1.2 Τι συμβαίνει στη θερμοκρασία όταν δύο μεμονωμένα συστήματα έρχονται σε επαφή;

δεν θα μεταβληθεί περαιτέρω. Η αποκατάσταση της θερμικής ισορροπίας είναι ανεξάρτητη από το μέγεθος του συστήματος. Λαμβάνει χώρα μεταξύ μεγάλων συστημάτων, μικρών συστημάτων και οποιονδήποτε συνδυασμών τους.

Η ενέργεια που μεταφέρεται από το ένα σύστημα στο άλλο λόγω διαφορών θερμοκρασίας ονομάζεται *θερμότητα*. Λέμε ότι η θερμότητα ρέει από το σύστημα Α στο σύστημα Β. Επιπλέον, εάν ένα τρίτο σύστημα C είναι σε θερμική ισορροπία με το σύστημα Α, τότε και το σύστημα C πρέπει να είναι σε θερμική ισορροπία με το σύστημα Β επίσης. Αυτή η ιδέα μπορεί να επεκταθεί ώστε να συμπεριλάβει οποιονδήποτε αριθμό συστημάτων, αλλά η βασική ιδέα που απεικονίζεται από τρία συστήματα συνοψίζεται σε μια δήλωση που ονομάζεται *μηδενικός νόμος της θερμοδυναμικής*:

Εάν δύο συστήματα (οποιοδήποτε μεγέθους) βρίσκονται σε θερμική ισορροπία μεταξύ τους και ένα τρίτο σύστημα βρίσκεται σε θερμική ισορροπία με ένα από αυτά, τότε είναι σε θερμική ισορροπία και με το άλλο.

Αυτό είναι προφανές από προσωπική εμπειρία και θεμελιώδες στη θερμοδυναμική.

Ο μηδενικός νόμος βασίζεται στην εμπειρία μας και εκ πρώτης όψεως μπορεί να φαίνεται προφανής. Ωστόσο, οι συνέπειες αυτής της «προφανούς» δήλωσης μπορεί να είναι αρκετά σημαντικές. Οι επιστημονικοί νόμοι δεν αποδεικνύονται. Τους αποδεχόμαστε ως σωστούς, διότι δεν έχει παρατηρηθεί ποτέ να παραβιάζονται.