

Η ΥΛΗ ΚΑΙ Η ΕΝΕΡΓΕΙΑ

Π. ΜΠΕΚΙΑΡΟΓΛΟΥ
ΚΑΘΗΓΗΤΟΥ ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗΣ ΣΧΟΛΗΣ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

Η ΥΛΗ ΚΑΙ Η ΕΝΕΡΓΕΙΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΕΝΝΟΙΕΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

ΣΥΓΧΡΟΝΗ ΠΑΙΔΕΙΑ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ

1996

Περιεχόμενα

Ένας φιλόδοξος στόχος	9
Η θερμότητα	11
Οι πρώτες παρατηρήσεις	11
Οι τρεις καταστάσεις της ύλης	11
Τα αέρια και η συμπεριφορά τους	12
Η παγκόσμια σταθερά των αερίων	16
Τα καταστατικά μεγέθη	17
Οι πρώτες παραδοχές	18
Τα ιδανικά αέρια	18
Τα πραγματικά αέρια	20
Η περιγραφή των πραγματικών αερίων	25
Η εξίσωση van der Waals	27
Η αλλαγή της καταστάσεως	32
Η υγροποίηση των αερίων	32
Η υστέρηση βρασμού	35
Ο υπέρκορος ατμός	36
Η κρίσιμη κατάσταση	38
Το θεώρημα των αντιστοίχων καταστάσεων	41
Η κινητική θεωρία	44
Μια υπόθεση	44
Η ερμηνεία της πίεσης	46
Η θερμοκρασία	50
Ο αριθμός των συγκρούσεων και ο μέσος ελεύθερος δρόμος	54
Η κατανομή της ταχύτητας	58
Η ποικιλία των ταχυτήτων στα μόρια των αερίων	58
Η αλλαγή της βαρομετρικής πίεσης με το ύψος	61
Η κατανομή της ταχύτητας στα μόρια των αερίων	64
Η κατανομή της ενέργειας	67
Η ισοκατανομή της ενέργειας	73
Το πρώτο θερμοδυναμικό αξίωμα	77
Η ενέργεια	77
Τι είναι ενέργεια;	77
Διάφορες μορφές, διάφορες μονάδες	80

Η μετατροπή της ενέργειας	81
Το αεικίνητο πρώτου είδους	81
Σταθερές σχέσεις μετατροπής	83
Το συνολικό ποσό της ενέργειας	85
Η εσωτερική ενέργεια	86
Ένας νέος ορισμός	86
Το έργο αλλαγής του όγκου	91
Η ενθαλπία	96
Εναλλαγή θερμότητας και έργου	96
Ένα χρήσιμο υπολογιστικό μέγεθος	99
Η ενθαλπία είναι καταστατικό μέγεθος	102
Η ειδική θερμότητα	104
Μέτρηση της ειδικής θερμότητας	107
Η διαφορά $C_p - C_v$	110
Η διαφορά $C_p - C_v$ στα ιδανικά αέρια	110
Η διαφορά $C_p - C_v$ στα πραγματικά αέρια	111
Ο συντελεστής διαστολής και η συμπιεστότητα	113
Οι μεταβολές των αερίων	117
Ισοθερμοκρασιακή μεταβολή	118
Ισόχωρη μεταβολή	119
Ισοβαρής μεταβολή	120
Αδιαβατική μεταβολή (ισεντροπική μεταβολή)	122
Το φαινόμενο Joule - Thomson (ισενθαλπική μεταβολή)	127
Κυκλικές μεταβολές	134
Οι θερμικές μηχανές	137
Ο κύκλος του Carnot	140
Ο βαθμός αποδόσεως	146
Το δεύτερο θερμοδυναμικό αξίωμα	149
Η εντροπία	149
Η εντροπία είναι καταστατικό μέγεθος	150
Το ολικό διαφορικό της εντροπίας στα ιδανικά αέρια	153
Το ολικό διαφορικό της εντροπίας στα πραγματικά αέρια	154
Οι σχέσεις ανάμεσα στις μερικές παραγώγους των U, H, V, p	156
Εντροπία και αντιστρεπτότητα	158
Η αλλαγή της εντροπίας στις μη αντιστρεπτές μεταβολές	159

Η συνολική αλλαγή της εντροπίας	161
Σκέψεις πάνω στο δεύτερο αξίωμα	163
Η σχέση θερμότητας και έργου	164
Το αεικίνητο δευτέρου είδους και ο " <i>θερμικός θάνατος</i> "	168
Θερμοδυναμική και πιθανότητα	169
Ποιες καταστάσεις προτιμά η Φύση;	169
Η εντροπία σαν μέτρο της πιθανότητας	170
Εντροπία και πληροφορία	175
Η θερμοκρασία του απολύτου μηδενός	178
Πως μπορούμε να χαμηλώσουμε τη θερμοκρασία	178
Η πραγματοποίηση του απολύτου μηδενός	179
Το τρίτο θερμοδυναμικό αξίωμα	180
Η χημική θερμοδυναμική	183
Η επίδραση της θερμοκρασίας	184
Η εξάρτηση της ειδικής θερμότητας από τη θερμοκρασία	184
Η εξάρτηση της U και της H από τη θερμοκρασία	190
Η εξάρτηση της εντροπίας από τη θερμοκρασία	195
Ο κανόνας του Trouton	199
Η θερμοχημεία	200
Η ενέργεια και η ενθαλπία της αντιδράσεως	202
Η κανονική ενθαλπία σχηματισμού	207
Η εξάρτηση της ΔU και της ΔH από τη θερμοκρασία	211
Η ΔS και η εξάρτησή της από τη θερμοκρασία	216
Η αυθόρμητη κατεύθυνση	217
Πότε μια αντίδραση γίνεται αυθόρμητα;	217
Η ελεύθερη ενέργεια και η ελεύθερη ενθαλπία	219
Τα ολικά διαφορικά της F και της G	225
Η τάση των ατμών και η εξάρτησή της από τη θερμοκρασία	227
Μεταβολή της ΔG της αντιδράσεως με τη θερμοκρασία	232
Η επίδραση της πίεσης	237
Η εξάρτηση της ενθαλπίας και της εντροπίας από την πίεση	237
Η εξάρτηση της ελεύθερης ενθαλπίας από την πίεση	239
Σχέση πτητικότητας και πίεσης	241
Η μεταβολή της ΔG της αντιδράσεως με την πίεση	244
Η χημική ισορροπία	247

Η εξάρτηση της σταθεράς της ισορροπίας από τη θερμοκρασία	250
---	-----

Παράρτημα	253
------------------	------------

Τάξη και αταξία	253
Η θερμική κίνηση είναι άτακτη	253
"Ο Δαίμων του Maxwell" ...	254
... και "το τούβλο του Boltzmann"	257
Τι είναι τυχαίο;	258
Η τύχη και άγνοια	258
Μπορούμε να τα προβλέψουμε όλα;	259
Δυσχέρεια στην πρόβλεψη λόγω ιδιομορφίας του νόμου	261
Δυσχέρεια στην πρόβλεψη λόγω πολυπλοκότητας	262
Τα βιολογικά φαινόμενα	264
Ένας ακόμα . . . "Δαίμων"	265
Το "τυχαίο" στη ζωή του ανθρώπου	266
Πρόβλεψη με τη βοήθεια της στατιστικής	268
Η ζωή	270
Μια φαινομενική αντίθεση	270
Το θαύμα της ζωής	273
Το μυστικό της ζωής	274
Η δημιουργία της ζωής	278
Η πιθανότητα υπολογίζεται	279
Το "πείραμα" της ζωής	284
Βιβλιογραφία	289
Ευρετήριο	291

Ένας φιλόδοξος στόχος

Η θερμοδυναμική θεωρείται μια δύσκολη περιοχή της επιστήμης. Και είναι πράγματι δύσκολη. Είναι δύσκολη, γιατί ασχολείται με έννοιες που πηγαινουν στο βάθος της γνώσης μας για τη Φύση. Αν θέλει κανείς να καταλάβει πράγματι "τι κρύβεται κάτω από την επιφάνεια", κάτω από μια λέξη που συμβολίζει μια έννοια, κάτω από μια μαθηματική σχέση που τη σχηματοποιεί, πρέπει να καταβάλει κόπο.

Κόπο ο οποίος ανταμείβεται με τη γνώση και με την αναγνώριση των βασικών νομοτελειών που διέπουν την πορεία του Κόσμου. Πρέπει να καταβάλουμε προσπάθεια για να βρούμε την απάντηση στα βασικά ερωτήματα που υπάρχουν στον καθένα μας, ακόμα και όταν δεν τα συνειδητοποιούμε, γιατί ίσως δεν τα έχουμε διατυπώσει ακόμα με σαφήνεια ή τα έχουμε παραγκωνίσει, επειδή η ζωή μας επιβάλει άλλες προτεραιότητες.

Ο σημερινός όμως τρόπος ζωής είναι ενάντιος με τον κόπο, με την προσπάθεια. Για την ακρίβεια με κάθε προσπάθεια, εκτός από την προσπάθεια για την απόκτηση χρημάτων. Αυτή την επιτρέπει. Ο άνθρωπος επιτρέπεται να κοιμάται, αλλά μόνο για να αποκτήσει περισσότερα χρήματα. Οποιαδήποτε άλλη προσπάθεια οφείλει να την αποφεύγει με κάθε τρόπο. Γιατί να κουραζόμαστε; "Πατάμε ένα κουμπί", "εφαρμόζουμε έναν τύπο", "χρησιμοποιούμε ένα έτοιμο πρόγραμμα στον υπολογιστή". Αυτή είναι η επιταγή των καιρών.

Αν τώρα κάποιος δεν θέλει να παραμείνει απλός χρήστης, αλλά θέλει να έχει τη δυνατότητα να γίνει ενδεχομένως και δημιουργός, δεν θέλει απλώς να μάθει (και ο παπαγάλος μαθαίνει, με κόπο είναι η αλήθεια, και αυτός ο δυστυχής), αλλά **να καταλάβει και να μπορεί να κρίνει**, αυτός θα κουραστεί. Θα πρέπει να σκεφτεί. Και δεν υπάρχει τίποτα πιο κουραστικό από τη σκέψη. Αυτό το ξέρουν πολύ καλά όλοι αυτοί, που προσπαθούν να μας πείσουν καθημερινά ότι αρκεί να τους ακούμε, για να μη χρειάζεται πια να σκεφτόμαστε.

Για όσους δεν φοβούνται να σκεφτούν και επιμένουν (σε έναν κόσμο διαμορφωμένο για υπάκουους καταναλωτές) να διατηρούν το δικαίωμα να θέτουν ερωτήματα, γι' αυτούς έχει γραφτεί αυτό το βιβλίο. Ο στόχος του είναι αυτό που λέει ο τίτλος του: να εισαγάγει τον αναγνώστη στις έννοιες της θερμοδυναμικής. Να τον βοηθήσει να καταλάβει τη σχέση της ύλης με την ενέργεια. Να τον βοηθήσει να γνωρίσει τους νόμους που κυβερνούν τα φαινόμενα.

Δύο ήταν τα βασικά "εργαλεία" που χρησιμοποιήθηκαν στην προσπάθεια αυτή: ο λόγος και τα μαθηματικά. Και αυτό γιατί υπάρχουν δύο τρόποι προσέγ-

γησης και ίσως και δύο τύποι αναγνωστών: αυτοί που θέλουν την ανάλυση της σκέψης με το λόγο, το γραπτό κείμενο, και εκείνοι που αρκούνται σε μια μαθηματική σχέση που γι' αυτούς τα λέει όλα.

Με κίνδυνο να δυσανεστηθούν οι ακραίοι οπαδοί και της μιας και της άλλης τάσεως, χρησιμοποιήθηκε ένα "μεικτό σύστημα", όπου κείμενο και μαθηματικές σχέσεις συνυπάρχουν. Έχει ληφθεί μάλιστα μέριμνα, ώστε όπου η ανάγκη του αντικειμένου οδηγούσε σε υπερβολική χρήση της μιας πλευράς, να παρεμβάλλεται και η άλλη. Όπου π.χ. χρειάζονταν πολλά μαθηματικά, να μπαίνουν ανάμεσα και σελίδες με κείμενο.

Έγινε ιδιαίτερη προσπάθεια να αποδεικνύεται ο κάθε συλλογισμός με βάση τις προηγούμενες σκέψεις. Αυτό οδήγησε σε έναν τρόπο γραφής με πολλές ερωτηματικές και δευτερεύουσες προτάσεις, με πολλές παρενθέσεις και κυρίως με πολλές υποσημειώσεις, οι οποίες σε κανέναν δεν αρέσουν. Ήταν όμως απαραίτητες, προκειμένου να μην διακοπή η ροή των συλλογισμών, που επιδιώχτηκε να κρατηθεί συνεχής ακόμα και από κεφάλαιο σε κεφάλαιο.

Στις βασικότερες έννοιες, που απαιτούν και τον μεγαλύτερο χρόνο εξοικείωσης, έγινε σταδιακή προσέγγιση. Μια πρώτη αναφορά στην αρχή, αργότερα κάποια παραδείγματα, μετά μια νέα διατύπωση. Για να φαίνεται το διαφορετικό επίπεδο προσέγγισης, χρησιμοποιήθηκαν δύο τύποι παραγράφων με μια μικρή διαφορά στο μέγεθος των γραμμών. Θα ήταν λάθος να νομίσει κανείς ότι παράγραφοι με μικρότερα γράμματα έχουν και μικρότερη σημασία. Μάλλον το αντίθετο συμβαίνει, γιατί συνήθως είναι εκείνες που πηγαίνουν σε μεγαλύτερο "βάθος".

Στα μαθηματικά δόθηκε ιδιαίτερη έμφαση στην απόδειξη των σχέσεων, γιατί εκεί εκφράζεται με τον καθαρότερο τρόπο η δύναμη και η σημασία της λογικής συνέπειας που αποτελεί τη βάση της επιστημονικής σκέψης. Για να βρίσκονται εύκολα, σχέσεις και σχήματα φέρουν διπλή αρίθμηση με πρώτο τον αριθμό της σελίδας.

Μια ιδιαιτερότητα του βιβλίου αποτελεί το παράρτημα. Ο αναγνώστης που έχει γενικότερες ανησυχίες, θα βρει εκεί σκέψεις πάνω σε θέματα έξω από τα συνήθη στενά όρια της θερμοδυναμικής.

Ο στόχος ήταν πράγματι φιλόδοξος.

Η επιτυχία, όπως και το βιβλίο αυτό, είναι **στα χέρια του αναγνώστη**.

Η θερμότητα

Οι πρώτες παρατηρήσεις

Οι τρεις καταστάσεις της ύλης

Η γνώση μας για την ύλη, την υφή και τη δομή της, είναι βασισμένη στην αναγνώριση της ατομικής φύσης της. Η Φυσική με την επιβεβαίωση της ύπαρξης των ατόμων, και την αναγνώριση των νόμων που διέπουν τη δομή τους, έδωσε τη δυνατότητα στη Χημεία να κατανοήσει τη διαφορετικότητα των στοιχείων και να ερμηνεύσει τον σχηματισμό και τις ιδιότητες των μορίων.

Σήμερα πιστεύουμε ότι γνωρίζουμε αρκετά καλά τον υλικό κόσμο. Η Φυσική μας έδωσε το άτομο, η Χημεία το μόριο. Στην καθημερινή όμως ζωή και στην πράξη ούτε με άτομα ούτε με μόρια μεμονωμένα ερχόμαστε σε επαφή. Οι διαστάσεις τους είναι τόσο μακριά από τη δυνατότητά μας για άμεση αντίληψη, ώστε να πρέπει να επιστρατεύσουμε τη φαντασία μας, για να ισχυριστούμε: πως, όταν κρατάμε ένα βιβλίο ή ένα φλιτζάνι καφέ, συνειδητοποιούμε ότι αυτό δεν είναι τίποτα άλλο παρά ένα μεγάλο πλήθος από τα μικροσκοπικά αυτά άτομα και μόρια, που δεν τα έχουμε δει ποτέ παρά μόνο σε σχεδιάσματα ή ασαφείς εικόνες σε κάποια συγγράμματα.

Στα δύο παραπάνω παραδείγματα (βιβλίο, καφέ) έχουμε να κάνουμε με σύνθετα συστήματα. Αυτά αποτελούν όχι απλώς την πλειονότητα, αλλά την ολότητα των υλικών που συναντάμε στην πράξη, αφού και το καθαρότερο χημικό αντιδραστήριο περιέχει ένα πλήθος άλλες ουσίες σε μικρά ποσά. Ας υποθέσουμε όμως ότι παρ' όλα αυτά έχουμε κάποια καθαρή ουσία. Η ουσία αυτή μπορεί, όπως γνωρίζουμε, ανάλογα με τη θερμοκρασία και την πίεση στην οποία κάνουμε την παρατήρηση, να βρίσκεται σε στερεά, υγρή ή αέρια μορφή, και γνωρίζουμε επίσης ότι αρκεί να αλλάξουμε π.χ. τη θερμοκρασία για να περάσει από τη μια κατάσταση στην άλλη. Επειδή έχουμε συνηθίσει

να ζούμε σε περιβάλλον θερμοκρασίας γύρω στους 25°C και σε ατμοσφαιρική πίεση, διακρίνουμε συχνά τις ουσίες σε στερεές, υγρές ή αέριες υπονοώντας πάντα ότι η παρατήρηση γίνεται στις συνήθεις συνθήκες. Η σωστότερη διάκριση είναι φυσικά να μιλάμε για τις τρεις διαφορετικές καταστάσεις της ύλης.

Η ύλη εμφανίζεται σε τρεις διαφορετικές καταστάσεις. Τη στερεά, με κύριο χαρακτηριστικό την κρυσταλλικότητα. Την υγρή, με κύριο χαρακτηριστικό την έλλειψη ιδίου γεωμετρικού σχήματος. Και την αέρια, με κύριο χαρακτηριστικό την τάση διαφυγής.

Στα στερεά, τα άτομα ή μόρια βρίσκονται σε ορισμένες γεωμετρικές θέσεις ενός κρυσταλλικού πλέγματος και δίνουν στην ουσία μια συγκεκριμένη μορφή, τη μορφή του κρυστάλλου της. Στα υγρά, τα μόρια βρίσκονται μεν πολύ κοντά το ένα στο άλλο, δεν κρατούν όμως κάποια ορισμένη θέση μεταξύ τους και τείνουν κάτω από την επίδραση της βαρύτητας να "απλωθούν" σε τρόπο που να χρειαζόμαστε ένα δοχείο για να τα φυλάξουμε. Στα αέρια, τα μόρια είναι μακριά το ένα από το άλλο και τείνουν να απομακρυνθούν ακόμα περισσότερο, έτσι ώστε για τη φύλαξή τους να χρειαζόμαστε ένα δοχείο κλειστό από όλες τις μεριές.

Τα αέρια και η συμπεριφορά τους

Η προσπάθεια για την αναγνώριση των νόμων που διέπουν την ύλη στη συμπεριφορά της, βρήκε στη μελέτη των αερίων ένα συγκεκριμένο και εύκολα προσιτό αντικείμενο. Πράγματι, τα αέρια δείχνουν συμπεριφορά που εύκολα μπορεί να περιγραφεί με απλούς σχετικά κανόνες. Με άλλα λόγια, εύκολα βρίσκει κανείς τους νόμους, οι οποίοι περιγράφουν τη συμπεριφορά αυτή. Ο κύριος λόγος, για την απλότητα της νομοτέλειας, είναι η έλλειψη σημαντικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων.

Τα μόρια των αερίων βρίσκονται σε μεγάλες αποστάσεις μεταξύ τους (σε σύγκριση με τις διαστάσεις των ίδιων των μορίων), ώστε η επίδραση του ενός επάνω στο άλλο να μην είναι πολύ μεγάλη και να μπορεί, σε μια πρώτη χονδρική προσέγγιση, να αμεληθεί. Στα αέρια η ύλη έχει την απλούστερή της μορφή.

Τα πρώτα πειράματα για τη μελέτη των αερίων, κυρίως για την εύρεση της σχέσης που συνδέει τον όγκο με την πίεσή τους, άρχισαν ήδη από τις αρχές του 17ου αιώνα και συνεχίστηκαν μέχρι τα μέσα του 19ου. Τα σημαντικότερα ονόματα που είναι συνδεδεμένα με τις προσπάθειες αυτές είναι τα ονόματα των Torricelli, Boyle, Mariotte, Gay-Lussac, Kelvin.

Σχετικά με τα πειράματα αυτά θα πρέπει να έχουμε υπόψη μας τη μικρή ακρίβεια των μετρήσεων που είχαν οι συσκευές της εποχής εκείνης. Ενώ με τις σημερινές συσκευές έχουμε συνηθίσει να μετράμε τα φυσικά μεγέθη με ακρίβεια τριών, τεσσάρων και μερικές φορές πέντε σημαντικών ψηφίων (σε εξαιρετικές περιπτώσεις ίσως ακόμα και περισσότερο), οι συσκευές της εποχής που γινόταν τα πειράματα αυτά είχαν πολύ πιο περιορισμένη ακρίβεια. Είναι φυσικό ότι οι περιορισμένες δυνατότητες των συσκευών δεν είναι κάτι που θα μπορούσε να το εύχεται κανείς. Εν τούτοις, κρίνοντας με τα σημερινά μας δεδομένα την ερευνητική προσπάθεια των φυσικών της εποχής εκείνης, θα πρέπει να αναγνωρίσουμε ότι οι ατέλειες των συσκευών είχαν και δύο θετικές συνέπειες:

1. Οι ερευνητές ήταν υποχρεωμένοι να εκτελούν τις μετρήσεις με τη μεγαλύτερη δυνατή επιμέλεια και προσοχή, με αποτέλεσμα να καλλιεργείτε το τόσο σημαντικό για την πρόοδο της επιστήμης πνεύμα της ευθύνης του ερευνητή. Σήμερα αντίθετα, συνηθισμένοι να παίρνουμε ακριβέστατες ενδείξεις από τις συσκευές μας, με το απλό πάτημα ενός κουμπιού, αφηνόμαστε στην ανεμελιά και την τυφλή πίστη στην ικανότητα και το αλάνθαστο των οργάνων, που φτάνει καμιά φορά στο σημείο να δικαιολογούμε για τα κακά αποτελέσματα λέγοντας: *"δε φταίω εγώ, το όργανο αυτό το νούμερο μου έδωσε"*.
2. Η περιορισμένη ακρίβεια των συσκευών "έκρυβε" τις λεπτομέρειες του φυσικού φαινομένου και άφηνε να φανούν μόνο οι αδρές του γραμμές. Αυτό ήταν για τα πρώτα βήματα της επιστήμης κάτι πολύ θετικό, γιατί επέτρεψε την αναγνώριση των βασικών νόμων της Φύσης, πράγμα που θα γινόταν μάλλον πολύ δυσκολότερα, αν, προτού καταλάβουμε ποιοι είναι οι βασικοί νόμοι και ποιες οι συνέπειες των λεπτομερειών, παρατηρούσαμε τη Φύση με την ακρίβεια που μας προσφέρουν οι σημερινές συσκευές.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών μπορούν στα βασικά τους σημεία να συνοψιστούν στα ακόλουθα:

Ένα αέριο έχει την τάση να διαχέεται στον χώρο, γι' αυτό πρέπει να το φυλάγει κανείς μέσα σε ένα κλειστό δοχείο. Το αέριο ασκεί πίεση στα τοιχώματα του δοχείου, η οποία εξαρτάται από το ποσό

του αερίου, τον όγκο που έχει στη διάθεσή του και τη θερμοκρασία στην οποία βρίσκεται. Τα μεγέθη πίεση, όγκος, μάζα και θερμοκρασία συνδέονται μεταξύ τους προσεγγιστικά με μια πολύ απλή σχέση.

Αν μετράμε τη θερμοκρασία του αερίου T στην κλίμακα Kelvin, τότε το γινόμενο της πίεσης του αερίου p και του όγκου του V δίνεται από τη σχέση:

$$pV = nRT \quad (14.1)$$

όπου: n η μάζα του αερίου μετρημένη σε mol
 R μια σταθερά.

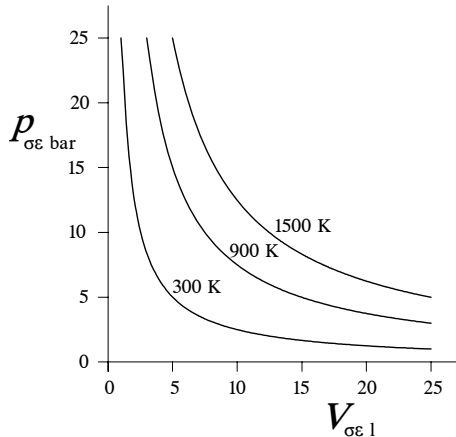
Όλα τα μεγέθη της εξίσωσης αυτής παίρνουν μόνο θετικές τιμές. Για την πίεση και τον όγκο αυτό είναι αυτονόητο. Για τη θερμοκρασία έχουμε συνηθίσει, με τη χρήση της κλίμακας Celsius στην καθημερινή ζωή, να δεχόμαστε και αρνητικές θερμοκρασίες. Σημείο αναφοράς για την κλίμακα Celsius αποτελεί το σημείο συνύπαρξης της στερεάς και της υγρής φάσεως του νερού σε πίεση 1 atm. Το σημείο αυτό αποτελεί το μηδέν της κλίμακας, ώστε χαμηλότερες θερμοκρασίες να έχουν αρνητική τιμή.

Στην κλίμακα Kelvin το μηδέν ορίζεται ως η θερμοκρασία όπου το γινόμενο pV ενός αερίου μηδενίζεται, επομένως, αφού το γινόμενο αυτό δεν μπορεί να γίνει αρνητικό, αρνητικές θερμοκρασίες δεν μπορούν να υπάρξουν. Για τον λόγο αυτό το μηδέν της κλίμακας Kelvin λέγεται συχνά και **απόλυτο μηδέν**, και η κλίμακα Kelvin **κλίμακα απολύτων θερμοκρασιών**.

Για τον ορισμό του ενός βαθμού της κλίμακας Kelvin η αναφορά γίνεται στο **τριπλό σημείο του ύδατος**, τη θερμοκρασία δηλαδή όπου συνυπάρχουν και οι τρεις φάσεις του νερού, στερεά, υγρά και αέρια, και ο ένας βαθμός ορίζεται ως το $1/273,16$ της θερμοκρασίας αυτής. Το τριπλό σημείο του ύδατος βρίσκεται λίγο υψηλότερα από το μηδέν της κλίμακας Celsius, η θερμοκρασία του είναι περίπου $0,01^\circ\text{C}$. Επομένως το απόλυτο μηδέν βρίσκεται περίπου στους $-273,15^\circ\text{C}$.

Επειδή στην εξίσωση (14.1) μετέχουν τρεις μεταβλητές (p, V, T), αυτό που περιγράφει είναι μια επιφάνεια σε έναν τρισδιάστατο χώρο, όπου η κάθε διάσταση αντιστοιχεί σε μια μεταβλητή. Για την εύχρηστη παρουσίαση σε δύο διαστάσεις, μπορεί να κρατήσει κανείς τη μία μεταβλητή σταθερή και να σχεδιάσει την καμπύλη της τομής της τρισδιάστατης επιφάνειας με το επίπεδο της σταθερής τιμής.

Στο σχήμα 15.1 έχουν σχεδιαστεί οι καμπύλες που περιγράφουν τη μεταβολή της πίεσης με τον όγκο για 1 mol ιδανικού αερίου σε τρεις διαφορετικές σταθερές θερμοκρασίες.



Σχήμα 15.1 Η εξάρτηση της πίεσης από τον όγκο σε 1 mol ιδανικού αερίου για διάφορες θερμοκρασίες (Καμπύλες $p - V$)

Τέτοια διαγράμματα πίεσης ως προς τον όγκο ή **διαγράμματα $p - V$** (που προκύπτουν από την προβολή της επιφάνειας $p - V - T$ στο επίπεδο των αξόνων $p - V$) είναι πολύ συνηθισμένα στη θερμοδυναμική και, εφ' όσον έχει εξοικειωθεί κανείς μαζί τους, βοηθούν σημαντικά στην κατανόηση των φυσικών φαινομένων. Επειδή κατά μήκος της κάθε καμπύλης η θερμοκρασία που εκάστοτε αναφέρεται παραμένει σταθερή, οι καμπύλες αυτές ονομάζονται συνήθως **ισόθερμες**. Αν και σωστότερο ίσως θα ήταν να τις έλεγε κανείς **ισοθερμοκρασιακές**, μια που αυτό που παραμένει σταθερό είναι η θερμοκρασία.

Κάθε σημείο του επιπέδου χαρακτηρίζει όχι μόνο την πίεση και τον όγκο, αλλά, μέσω της εξίσωσης (14.1) και για γνωστή ποσότητα του αερίου (γνωστό πλήθος mol n), και τη θερμοκρασία στην οποία βρίσκεται το αέριο. Έτσι από κάθε σημείο περνάει μία και μόνη ισοθερμοκρασιακή καμπύλη και μπορούμε να φανταστούμε όλη την επιφάνεια του επιπέδου καλυμμένη από το "σμήνος" των ισοθερμοκρασιακών καμπυλών. Όσο κοντύτερα στην αρχή των αξόνων βρισκόμαστε, τόσο η θερμοκρασία είναι χαμηλότερη. Όσο απομακρυνόμαστε από την αρχή των αξόνων, σε τόσο υψηλότερη θερμοκρασία περνάμε.

Η παγκόσμια σταθερά των αερίων

Η σταθερά R που εμφανίζεται στη σχέση (14.1), και μπορεί πειραματικά να προσδιοριστεί, ονομάστηκε "**παγκόσμια σταθερά των αερίων**" γιατί η τιμή της είναι ανεξάρτητη από τη φύση του αερίου που εξετάζει κανείς. Επειδή η πίεση έχει διαστάσεις δύναμης ανά επιφάνεια, το γινόμενο της επί τον όγκο έχει διαστάσεις ενέργειας (δύναμης επί μήκος). Η σταθερά R επομένως πρέπει να έχει διαστάσεις ενέργειας ανά μάζα και θερμοκρασία.

Η τιμή που σήμερα θεωρούμε ως την πιο αντιπροσωπευτική για την R είναι:

$$R = 8,3144 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Η σταθερά R , όπως και όλες οι φυσικές σταθερές (που δεν είναι άλλωστε και πάρα πολλές) περιέχει "κάτι από την υφή της Φύσης" περιγράφοντας με την τιμή της την αλληλεξάρτηση των φυσικών μεγεθών που εμφανίζονται στην εξίσωση (14.1). Η τιμή της σταθεράς R υφίσταται (όπως και οι τιμές των άλλων φυσικών σταθερών) τις μεταβολές που προκαλεί η συνεχής βελτίωση της τεχνικής των μετρήσεων. Έτσι είναι δυνατόν η παραπάνω τιμή να μη βρίσκεται σε συμφωνία με την (παλαιότερη συνήθως) βιβλιογραφία.

Ακόμα μπορεί να παρατηρήσει κανείς ότι σε μερικά συγγράμματα δεν αναφέρεται το mol^{-1} στις διαστάσεις του R . Αυτό οφείλεται στο ότι και το n (η μάζα του αερίου) εμφανιζόταν παλαιότερα σαν καθαρός αριθμός. Στο διεθνές σύστημα μονάδων SI, που ακολουθεί το βιβλίο αυτό, το mol είναι μονάδα μάζας (ακριβέστερα "ποσότητας ύλης" σύμφωνα με τον ορισμό) και έτσι αναγκαστικά πρέπει να εμφανίζεται στις διαστάσεις του R .

Η μονάδα της ενέργειας στο σύστημα SI είναι το **Joule** (σύμβολο J , σωστή προφορά "τζουλ" και όχι "τζάουλ") και η μονάδα θερμοκρασίας το **Kelvin** (σύμβολο K και όχι $^{\circ}K$). Αντίστοιχα, κατά την εφαρμογή της εξίσωσης (14.1), πρέπει να φροντίζει κανείς να χρησιμοποιεί και για τα υπόλοιπα μεγέθη τις σωστές μονάδες στο SI που είναι το Pascal (Pa)¹ για την πίεση και το κυβικό μέτρο (m^3) για τον όγκο και όχι άλλες μονάδες, οι οποίες μπορεί να είναι συνηθέστερες (π.χ. την ατμόσφαιρα για την πίεση, και το λίτρο για τον όγκο), αλλά δεν είναι μονάδες του SI.

¹ Επειδή η μονάδα Pa οριζόμενη ως N/m^2 είναι πολύ "μικρή", με αποτέλεσμα συνήθεις πιέσεις να εμφανίζονται ως πολύ μεγάλοι αριθμοί, συχνά χρησιμοποιείται το πολλαπλάσιό της bar που ορίζεται ως:

$$1 \text{ bar} = 0,1 \text{ MPa}$$

και αντιστοιχεί περίπου στην παλιά μονάδα atm ($1 \text{ atm} = 1,01325 \text{ bar}$).

Τα καταστατικά μεγέθη

Η εξίσωση (14.1) χαρακτηρίζεται ως "**καταστατική εξίσωση**" επειδή συνδέει μεταξύ τους "**καταστατικά μεγέθη**". Καταστατικά είναι εκείνα τα φυσικά μεγέθη που χαρακτηρίζουν (και χαρακτηρίζονται από) την κατάσταση που βρίσκεται ένα σώμα. Ο όρος "κατάσταση" εδώ έχει γενικότερη έννοια και δεν περιορίζεται σ' αυτό που λέμε στερεά, υγρή ή αέρια κατάσταση.

Η θερμοκρασία π.χ. είναι ένα καταστατικό μέγεθος. Έτσι άλλωστε ορίζεται κιόλας, όπως θα δούμε αργότερα, ως "**μέτρο της θερμικής καταστάσεως**" ενός σώματος. Όμοια και η πίεση και ο όγκος, όπως εύκολα βλέπει κανείς, δεν μπορούν παρά να είναι καταστατικά μεγέθη, αφού περιγράφουν την κατάσταση του σώματος.

Στη θερμοδυναμική υπάρχουν και άλλα σημαντικά καταστατικά μεγέθη, που θα τα γνωρίσουμε αργότερα, όπως είναι η εσωτερική ενέργεια, η εντροπία κτλ., τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον καθορισμό της καταστάσεως ενός σώματος ή γενικά συστήματος, στη θέση των προηγούμενων. Υπάρχουν όμως και σημαντικά μεγέθη της θερμοδυναμικής που δεν είναι καταστατικά. Τέτοια είναι λ.χ. η θερμότητα ή το έργο που κάποιο σώμα (ή καλύτερα σύστημα) εναλλάσσει με το περιβάλλον του. Τα μεγέθη αυτά δεν αναφέρονται σε κάποια κατάσταση του σώματος αλλά σε κάποια **διαδικασία αλλαγής καταστάσεως**. Δεν χαρακτηρίζουν μια κατάσταση του σώματος, αλλά τον τρόπο που έγινε η αλλαγή από την παλιά κατάσταση στη νέα.

Ένα καταστατικό μέγεθος χαρακτηρίζει την κατάσταση του σώματος ανεξάρτητα από "την προέστωρία" του. Ανεξάρτητα δηλαδή από το πώς επιτεύχθηκε η κατάσταση αυτή.

Ανεξάρτητα από τον δρόμο που ακολουθήθηκε για να έλθει το σώμα από την προηγούμενη κατάστασή του στην τωρινή, το καταστατικό μέγεθος έχει μια και ορισμένη τιμή.

Αντίθετα ένα μέγεθος που δεν είναι καταστατικό είναι φανερό ότι θα παίρνει διαφορετική τιμή ανάλογα με τον δρόμο που ακολουθήθηκε κατά τη μεταβολή, αφού ακριβώς στη διαδικασία της μεταβολής αναφέρεται.

Οι πρώτες παραδοχές

Τα ιδανικά αέρια

Η εξίσωση (14.1) περιγράφει, όπως αναφέρθηκε, μόνο κατά προσέγγιση τη συμπεριφορά των αερίων. Δεν υπάρχει κανένα αέριο που να ακολουθεί πιστά αυτή τη σχέση. Η προσέγγιση είναι διαφορετική για τα διάφορα αέρια. Περισσότερο πλησιάζει η συμπεριφορά των ευγενών αερίων. Λιγότερο η συμπεριφορά εκείνων των αερίων που βρίσκονται κοντά στις συνθήκες υγροποίησής τους. Και ακόμα, για το ίδιο αέριο, όσο χαμηλότερη είναι η πίεση και υψηλότερη η θερμοκρασία του, τόσο η συμπεριφορά του περιγράφεται ακριβέστερα από την εξίσωση (14.1).

Η παρατήρηση πως όλα τα αέρια ακολουθούν λίγο ή πολύ την εξίσωση (14.1), οδήγησε στη σκέψη πως όλα τα αέρια, ανάλογα με τις συνθήκες (θερμοκρασίας και πίεσης) στις οποίες βρίσκονται, έχουν λιγότερο ή περισσότερο κάτι από αυτό που θα μπορούσε να το ονομάσει κανείς "εξιδανικευμένες ιδιότητες ενός αερίου". Έτσι δημιουργήθηκε η έννοια των *ιδανικών ή τελείων αερίων* των οποίων η συμπεριφορά περιγράφεται **ακριβώς** από την εξίσωση (14.1), η οποία και αυτή με τη σειρά της ονομάστηκε *εξίσωση (ή νόμος) των ιδανικών (ή τελείων) αερίων*.

Ο όρος "ιδανικό ή τέλειο αέριο" είναι από τον ορισμό του ισοδύναμος με την έκφραση "αέριο που υπακούει απόλυτα στην εξίσωση των ιδανικών ή τελείων αερίων".

Όπως είδαμε, δεν υπάρχει κανένα αέριο που σε πραγματικές πειραματικές συνθήκες συμπεριφέρεται με εντελώς ιδανικό τρόπο. Θα μπορούσε λοιπόν να διερωτηθεί κανείς: πώς η θερμοδυναμική εισάγει μια έννοια η οποία δεν έχει το αντίστοιχό της "φυσικό αντίκρισμα"; Η απάντηση είναι ότι το φυσικό περιεχόμενο του ορισμού βρίσκεται μέσα στη συμπεριφορά **κάθε** αερίου, και ότι η αφαίρεση των ειδικών επί μέρους χαρακτηριστικών, η οποία είναι απαραίτητη για τη διατύπωση γενικών νόμων και γίνεται υποχρεωτικά σε

όλους τους τομείς των θετικών επιστημών, οδηγεί αναγκαστικά στη συγκεκριμένη περίπτωση στην έννοια του ιδανικού αερίου. Μια έννοια που, από τη στιγμή που έχει οριστεί με μαθηματικό τρόπο στην εξίσωση (14.1), δεν αφήνει καμιά απολύτως ασάφεια για το τι μπορεί να συμβολίζει.

Η θερμοδυναμική είναι μια κατ' εξοχήν ακριβολόγος περιοχή της επιστήμης, η οποία χρησιμοποιεί περισσότερο το μαθηματικό εργαλείο και λιγότερο την περιγραφή. Έτσι μεταχειρίζεται πολύ συχνά έννοιες που ορίζονται με μαθηματικό τρόπο για τις οποίες ίσως δυσκολεύεται να δει κανείς το φυσικό τους αντίστοιχο. Ένας τέτοιος ορισμός μπορεί εκ πρώτης όψεως να μην είναι αρκετά "χειροπιαστός", είναι όμως σίγουρα ο ακριβέστερος που θα μπορούσε κανείς να φανταστεί. Εφ' όσον μάλιστα αυτού του είδους η μεθοδολογία βοηθάει στην κατανόηση του φυσικού κόσμου, είναι όχι μόνο θεμιτή αλλά, όπως αποδεικνύει το πλήθος και η έκταση των περιοχών που καλύπτει η θερμοδυναμική, και ιδιαίτερα αποτελεσματική.

Αν έχει κανείς ένα μείγμα ιδανικών αερίων που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους π.χ. με κάποια χημική αντίδραση, τότε θεωρούμε πως το κάθε συστατικό συμπεριφέρεται σαν να κατείχε μόνο του όλο τον διαθέσιμο χώρο, αδιαφορώντας για την ύπαρξη των υπολοίπων συστατικών. Αναπτύσσει μια δική του ξεχωριστή επί μέρους πίεση που ονομάζεται **μερική πίεση** με την οποία συνεισφέρει στη διαμόρφωση της τελικής μετρούμενης πίεσης στο μείγμα.

Αν έχουμε ένα μείγμα από τα συστατικά A, B, C, . . . τότε:

$$p_A V = n_A R T$$

$$p_B V = n_B R T$$

$$p_C V = n_C R T$$

.

.

.

ή γενικά

$p_i V = n_i R T$

(19.2)

όπου: p_i η μερική πίεση του συστατικού i

n_i η μάζα του συστατικού i

και φυσικά στο σύνολο

$$(p_A + p_B + p_C + \dots)V = (n_A + n_B + n_C + \dots)RT \quad \text{ή}$$

$$\boxed{\sum p_i V = \sum n_i R T} \quad (20.3)$$

Το άθροισμα των μερικών πιέσεων όλων των συστατικών $\sum p_i$ δεν είναι τίποτα άλλο από την πίεση p που παρατηρούμε ότι έχει το μείγμα.

Τα πραγματικά αέρια

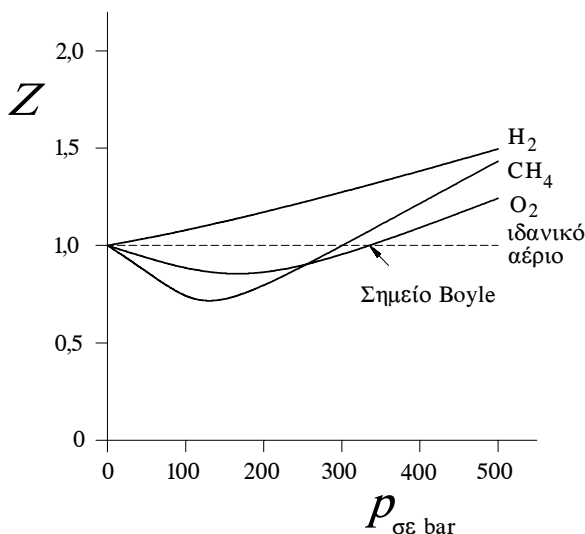
Όπως ήδη αναφέρθηκε, ένα πραγματικό αέριο δεν υπακούει αυστηρά στην εξίσωση (14.1). Αυτό σημαίνει ότι για κάποια δεδομένη πίεση και θερμοκρασία, ο όγκος του δεν έχει την τιμή που θα περίμενε κανείς με βάση την εξίσωση (14.1), αλλά κάποια άλλη. Αν αναφερόμαστε στο ένα mol, τότε ο όγκος του V_m (**μοριακός όγκος**) είναι διάφορος από τον όγκο $V_{\text{id.}}$ τον οποίο καταλαμβάνει 1 mol ιδανικού αερίου στην ίδια φυσικά πίεση και θερμοκρασία. Συγκρίνοντας κανείς τους δύο όγκους έχει ένα μέτρο για το πόσο ιδανικά (ή πόσο πραγματικά) συμπεριφέρεται το αέριο που εξετάζει. Ως μέτρο της "πραγματικότητας" ενός αερίου χρησιμοποιείται ο **πραγματικός συντελεστής**² Z που ορίζεται ως το πηλίκο του πραγματικού όγκου ενός mol του αερίου δια του όγκου ενός mol ιδανικού αερίου στην ίδια πίεση και θερμοκρασία.

$$\boxed{Z = \frac{V_m}{V_{\text{id.}}} = \frac{p V_m}{R T}} \quad (20.4)$$

Όταν το αέριο συμπεριφέρεται ιδανικά το Z γίνεται μονάδα. Αποκλίσεις από την τιμή αυτή εμφανίζονται τόσο προς τα κάτω, όσο και προς τα επάνω. Οι αποκλίσεις ποικίλουν από αέριο σε αέριο και εξαρτώνται από τις συνθήκες (πίεση και θερμοκρασία) στις οποίες παρατηρούμε το αέριο.

² Μερικές φορές για το Z χρησιμοποιείται ο όρος συντελεστής ή παράγων συμπίεστικότητας, που επιφέρει όμως κάποια σύγχυση με τον όρο συμπίεστότητα που θα γνωρίσουμε αργότερα.

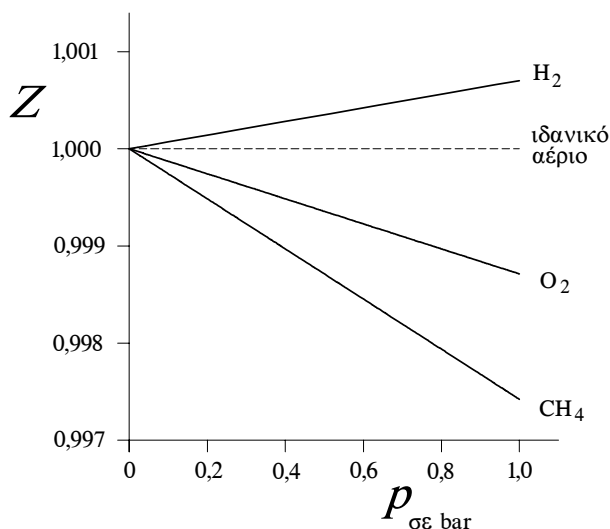
Όταν η πίεση τείνει προς το μηδέν, ο πραγματικός συντελεστής τείνει προς τη μονάδα. Η συμπεριφορά του αερίου τείνει προς την ιδανική. Όταν η πίεση μεγαλώνει, οι αποκλίσεις μεγαλώνουν. Όταν η θερμοκρασία χαμηλώνει, οι αποκλίσεις μεγαλώνουν. Όσο η θερμοκρασία μεγαλώνει, η συμπεριφορά του αερίου τείνει προς την ιδανική.



Σχήμα 21.2 Μεταβολή του πραγματικού συντελεστή Z στους 0°C με αύξηση της πίεσης μέχρι τα 500 bar

Στο σχήμα 21.2 φαίνεται, για τρία γνωστά αέρια, η εξάρτηση του Z από την πίεση για την ίδια πάντα θερμοκρασία των 0°C . Η καμπύλη του υδρογόνου φαίνεται να έχει την ομαλότερη συμπεριφορά. Το Z είναι μεγαλύτερο από τη μονάδα (ο όγκος του αερίου πιο μεγάλος από ό,τι θα περίμενε κανείς για ιδανική συμπεριφορά του αερίου) και η τιμή του μεγαλώνει όσο μεγαλώνει η πίεση. Η κλίση της καμπύλης παραμένει σε όλη την έκτασή της θετική. Στο οξυγόνο συμβαίνει κάτι διαφορετικό. Αρχικά η κλίση της καμπύλης είναι αρνητική, το Z γίνεται συνεχώς μικρότερο από τη μονάδα (το αέριο καταλαμβάνει μικρότερο όγκο από τον αναμενόμενο), σε υψηλότερες πιέσεις όμως ή πορεία αυτή αναστρέφεται. Η κλίση γίνεται θετική, το Z αρχίζει να μεγαλώνει και τελικά ξεπερνά τη μονάδα, αυξανόμενο παραπέρα συνεχώς.

Στο σημείο όπου το Z παίρνει την τιμή 1 και η καμπύλη συναντά την ευθεία των ιδανικών αερίων (στα 336 bar) το οξυγόνο συμπεριφέρεται ακριβώς σαν να ήταν ιδανικό αέριο. Ικανοποιεί απολύτως τη σχέση (14.1). Για τούτο το σημείο αυτό ονομάζεται **σημείο Boyle**. Ανάλογη, και ακόμα πιο έντονη, είναι η συμπεριφορά του μεθανίου. Με μεγαλύτερη κλίση κατεβαίνει αρχικά η καμπύλη του, με μεγαλύτερη κλίση ανεβαίνει στη συνέχεια. Το Z του ενώ αρχικά είναι μικρότερο από του οξυγόνου, τελικά γίνεται μεγαλύτερο από αυτό. Το σημείο Boyle μετακινείται σε λιγότερο υψηλές πιέσεις.

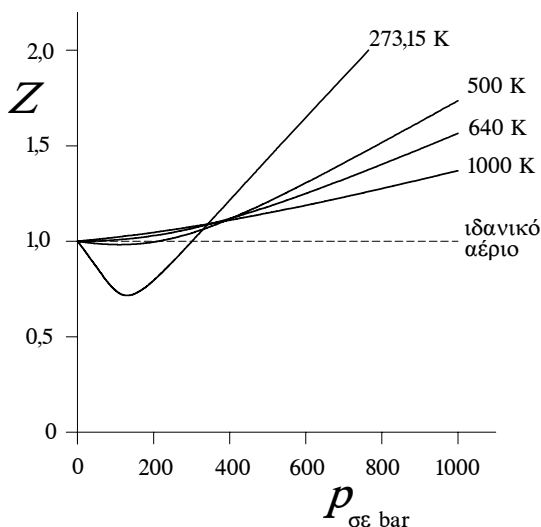


Σχήμα 22.3 Μεταβολή του πραγματικού συντελεστή Z στους 0°C με αύξηση της πίεσης μέχρι το 1 bar

Σε χαμηλές πιέσεις το Z τείνει μεν προς τη μονάδα, η κλίση όμως των καμπυλών δεν μηδενίζεται. Το σχήμα 22.3 πιστοποιεί την παρατήρηση αυτή για τα ίδια αέρια στην ίδια θερμοκρασία των 0°C .

Το σχήμα 22.3 είναι ένα είδος "μεγέθυνση" της περιοχής χαμηλής πίεσης του σχήματος 21.2. Φαίνεται σαφώς ότι οι καμπύλες του Z ξεκινούν με κάποια κλίση (θετική ή αρνητική ανάλογα με το αέριο) ήδη από το μηδέν της πίεσης. Ακόμα και σε χαμηλές πιέσεις τα αέρια δεν συμπεριφέρονται ιδανικά. Απλώς η απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά γίνεται μικρότερη. Το πόση είναι η απόκλιση αυτή φαίνεται καθαρά στο σχήμα 22.3. Σε 1 bar ο όγκος του υδρογόνου υπερβαίνει τον ιδανικό όγκο κατά 0,7/1000, ο όγκος του μεθανίου υπολείπεται κατά 2,6/1000 από τον ιδανικό.

Το σχήμα 23.4 περιγράφει, για το ίδιο πάντα αέριο, το μεθάνιο, την εξάρτηση του Z από την πίεση σε διάφορες θερμοκρασίες.



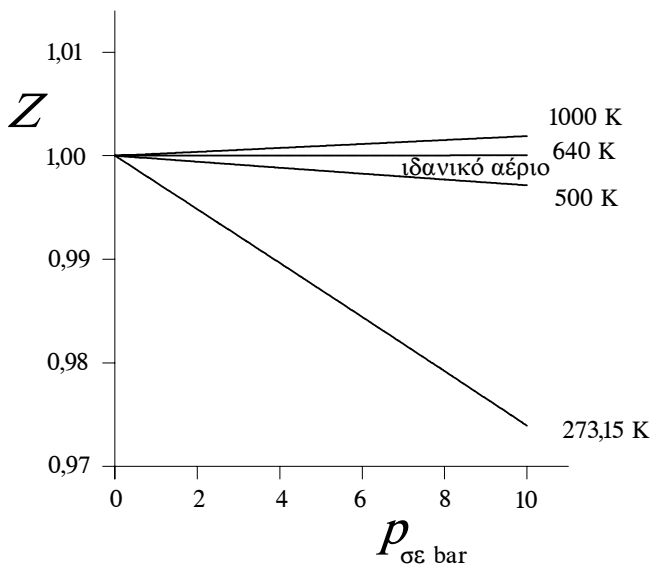
Σχήμα 23.4

Μεταβολή του πραγματικού συντελεστή Z του μεθανίου σε διάφορες θερμοκρασίες με αύξηση της πίεσης μέχρι τα 1000 bar

Προκειμένου να γίνει περισσότερο φανερή η επίδραση της θερμοκρασίας, η μελέτη έχει γίνει μέχρι την πίεση των 1000 bar, η οποία άλλωστε σήμερα δεν αποτελεί κάτι το εξαιρετικό για τις εφαρμογές. Η καμπύλη των 273,15 K είναι η ίδια ακριβώς με την καμπύλη του μεθανίου στο σχήμα 21.2. Το ότι φαίνεται διαφορετική, οφείλεται στην αλλαγή που έχει γίνει στην κλίμακα του οριζόντιου άξονα.

Η θερμοκρασία επιδρά όχι μόνο στην εξέλιξη της καμπύλης συναρτήσει της πίεσης, αλλά και στην αρχική της κλίση όταν η πίεση τείνει προς το μηδέν. Ενώ η καμπύλη των 273,15 K έχει τη γνωστή από το σχήμα 21.2 συμπεριφορά, η καμπύλη των 500 K θυμίζει περισσότερο την καμπύλη του οξυγόνου από το σχήμα 21.2. Ξεκινάει με αρνητική μεν ακόμα, αλλά μικρότερη κλίση για να περάσει αργότερα σε θετικές, αλλά χαμηλότερες πάλι τιμές. Στη θερμοκρασία των 1000 K η καμπύλη θυμίζει την καμπύλη του υδρογόνου από το σχήμα 21.2. Ξεκινάει με θετική κλίση, την οποία διατηρεί σε όλη την περιοχή των πιέσεων. Το μεθάνιο στη θερμοκρασία των 1000 K συμπεριφέρεται όπως το υδρογόνο στους 0°C.

Η βασική διαφορά συμπεριφοράς μεταξύ υδρογόνου και μεθανίου που παρατηρείται στο σχήμα 21.2, δεν αντικατοπτρίζει μια αντίστοιχη βασική διαφορά στη φύση του αερίου. Είναι απλώς αποτέλεσμα της θερμοκρασίας όπου έγινε η σύγκριση.



Σχήμα 24.5 Μεταβολή του πραγματικού συντελεστή Z του μεθανίου σε διάφορες θερμοκρασίες με αύξηση της πίεσης μέχρι τα 10 bar

Η καμπύλη κάθε αερίου σε αρκετά χαμηλή θερμοκρασία αρχίζει με αρνητική κλίση, η καμπύλη κάθε αερίου σε αρκετά υψηλή θερμοκρασία αρχίζει με θετική κλίση. Υπάρχει επομένως για κάθε αέριο κάποια θερμοκρασία στην οποία η καμπύλη του Z αρχίζει με μηδενική κλίση. Η θερμοκρασία αυτή ονομάζεται **θερμοκρασία Boyle**

Το μεθάνιο έχει τη θερμοκρασία Boyle στους 640 K. Στο σχήμα 23.4 φαίνεται ότι η αντίστοιχη καμπύλη ξεκινά οριζόντια. Ακόμα καλύτερα φαίνεται αυτό στο σχήμα 24.5, το οποίο αποτελεί πάλι "μεγέθυνση" του 23.4 στις χαμηλές πιέσεις. Βλέπει κανείς ότι στους 640 K το μεθάνιο συμπεριφέρεται ουσιαστικά σαν ιδανικό αέριο ακόμα και μέχρι τα 10 bar. Στην πίεση αυτή η διακεκομμένη ευθεία των ιδανικών αερίων, μολονότι είναι σχεδιασμένη, ούτε καν διακρίνεται κάτω από την καμπύλη του μεθανίου

Η περιγραφή των πραγματικών αερίων

Αν θελήσει κανείς να παραστήσει τη συμπεριφορά ενός πραγματικού αερίου σε ένα διάγραμμα p - V θα πάρει καμπύλες σαν αυτές που φαίνονται στο σχήμα 26.6 όπου, για διάφορες θερμοκρασίες (μετρημένες σε Kelvin), παρουσιάζεται η μεταβολή της πίεσης ενός mol CO_2 με τον όγκο. Για σύγκριση έχει σχεδιαστεί και η καμπύλη των 400 K για ένα ιδανικό αέριο³.

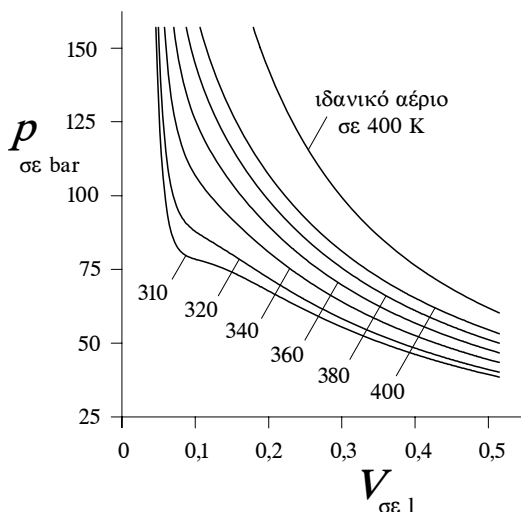
Μελετώντας τη μορφή των καμπυλών, μπορεί να κάνει κανείς τρεις παρατηρήσεις:

1. Συγκρίνοντας την καμπύλη του ιδανικού αερίου στους 400 K και την καμπύλη του CO_2 στους 400 K παρατηρούμε ότι, προκειμένου τα δύο αέρια να κρατήσουν τον ίδιο όγκο, πρέπει στο ιδανικό αέριο να εξασκήσουμε μεγαλύτερη πίεση. Φαίνεται ότι το CO_2 πιέζει λιγότερο ισχυρά τα τοιχώματα του δοχείου. Έχει μικρότερη τάση διαφυγής.
2. Συγκρίνοντας πάλι τις δύο αυτές καμπύλες μεταξύ τους παρατηρούμε ότι σε υψηλές πιέσεις η καμπύλη του CO_2 ανεβαίνει με μεγαλύτερη κλίση παρά στο ιδανικό αέριο. Η ίδια ελάττωση του όγκου επιφέρει μεγαλύτερη αύξηση της πίεσης. Φαίνεται ότι το CO_2 είναι λιγότερο συμπιεστό από το ιδανικό αέριο, πράγμα που γίνεται ακόμα πιο αισθητό σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.
3. Συγκρίνοντας τις καμπύλες του CO_2 μεταξύ τους σε διάφορες θερμοκρασίες διαπιστώνουμε ότι, εν αντιθέσει με τις καμπύλες του σχήματος 15.1, καθώς η θερμοκρασία κατεβαίνει, εμφανίζεται κάτι σαν "κυμάτωση" στις καμπύλες που γίνεται συνεχώς εντονότερη.

Παρά την απόκλιση που εμφανίζουν οι καμπύλες του πραγματικού αερίου ως προς την καμπύλη των ιδανικών αερίων, διακρίνει κανείς μια σημαντική ομοιότητα η οποία θα μπορούσε και μαθηματικά να εκφραστεί. Μπορεί οι

³ Το γεγονός ότι η καμπύλη αυτή δεν εμφανίζεται τόσο συμμετρική ως προς τους άξονες όπως οι καμπύλες του σχήματος 15.1, οφείλεται στην αλλαγή της κλίμακας των αξόνων.

καμπύλες να μην έχουν την "ομαλή" μορφή της υπερβολής που ορίζει η εξίσωση (14.1), εξακολουθούν όμως να περιγράφουν τη συμπεριφορά ενός ελαστικού μέσου, όπως είναι το κάθε αέριο, το οποίο αυξάνει ομαλά την πίεσή του καθώς του περιορίζουμε τον όγκο του. Θα μπορούσε να υποθέσει κανείς ότι με κάποια τροποποίηση της εξίσωσης (14.1) θα ήταν δυνατόν να επιτύχει και τη μαθηματική περιγραφή των καμπυλών του πραγματικού αερίου.



Σχήμα 26.6 Η εξάρτηση της πίεσης από τον όγκο σε 1 mol CO_2 για διάφορες θερμοκρασίες (σε K)

Για την περιγραφή της συμπεριφοράς των πραγματικών αερίων έχουν προταθεί, και εξακολουθούν να προτείνονται, διάφορες συναρτήσεις με περισσότερο ή λιγότερο εμπειρικό χαρακτήρα και με διατύπωση υποθέσεων ή θεωριών για τα **φυσικά αίτια** που οδηγούν στις αποκλίσεις των πραγματικών αερίων.

Εντελώς γενικά θα μπορούσε (σύμφωνα με πρόταση του **Clausius**) να περιγράψει κανείς τις καμπύλες του σχήματος 26.6 με την προσαρμογή μιας εκθετικής σειράς

$$(pV)_T = A^* + B^*p + C^*p^2 + D^*p^3 + \dots \quad (26.5)$$

αναζητώντας τους κατάλληλους συντελεστές οι οποίοι για μια δεδομένη θερμοκρασία θα κάνουν τη συνάρτηση να πλησιάζει κατά το δυνατόν στα πειραματικά δεδομένα. Όσο μεγαλύτερη δεχθεί κανείς τη σειρά αυτή, όσο υψη-

λότερες δηλαδή δυνάμεις του p χρησιμοποιήσει, τόσο καλύτερη θα είναι η προσέγγιση που θα μπορέσει να επιτύχει.

Οι συντελεστές A^* , B^* , C^* , . . . είναι γνωστοί ως ο πρώτος, δεύτερος, τρίτος, . . . **συντελεστής virial**, και είναι φανερό ότι δεν είναι κάποιες σταθερές, αλλά εξαρτώνται από τη θερμοκρασία, αφού ανάλογα με αυτήν πρέπει να προσαρμόσουν τη συνάρτηση κάθε φορά και σε μια άλλη πειραματική καμπύλη. Επειδή όταν η πίεση τείνει στο μηδέν η συμπεριφορά του αερίου γίνεται ιδανική, είναι φανερό ότι ο πρώτος συντελεστής virial δεν είναι άλλος από το γινόμενο RT .

Για την περιγραφή της καμπύλης ενός πραγματικού αερίου δεν χρειάζεται κατά κανόνα να επεκτείνουμε πολύ τη σειρά της εξίσωσης (26.5). Συνήθως, αν οι πιέσεις δεν είναι πολύ μεγάλες, μπορεί κανείς να αρκестεί στους τρεις πρώτους όρους. Για παράδειγμα, η συμπεριφορά του οξυγόνου σε 0°C για πιέσεις μέχρι 100 bar περιγράφεται με τη βοήθεια των τριών πρώτων όρων της σειράς με προσέγγιση $1/1000$, ενώ για πίεση μέχρι 20 bar αρκούν μόνο οι δύο πρώτοι όροι της σειράς για την ίδια προσέγγιση.

Η εξίσωση van der Waals

Μια ξεχωριστή θέση ανάμεσα στις προτάσεις για την περιγραφή της συμπεριφοράς των πραγματικών αερίων έχει η εξίσωση van der Waals. Τόσο για την απλότητά της όσο και για την έκταση της περιοχής ισχύος της και τη λογική θεμελίωση της υποθέσεως επάνω στην οποία στηρίζεται. Σύμφωνα με αυτήν η συμπεριφορά ενός mol οποιουδήποτε αερίου σε οποιαδήποτε θερμοκρασία περιγράφεται από τη σχέση

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \quad (27.6)$$

όπου: a και b είναι σταθερές ανεξάρτητες από τη θερμοκρασία, χαρακτηριστικές του μορίου του αερίου που έγιναν γνωστές ως **σταθερές van der Waals**

Η βασική σκέψη επάνω στην οποία στηρίζεται η πρόταση van der Waals ξεκινάει από την προσεκτική παρατήρηση της εξίσωσης των τελείων αερίων. Οι δύο παράγοντες του αριστερού σκέλους, p και V στην εξίσωση (14.1), περιγράφουν δύο ουσιωδώς διαφορετικές φυσικές πραγματικότητες. Η πίεση

είναι η αιτία που κρατάει το αέριο περιορισμένο. Προέρχεται από τη δύναμη που πρέπει να ασκείται επάνω στα τοιχώματα του δοχείου για να παραμείνουν στη θέση τους αντιστεκόμενα στην προσπάθεια του αερίου να εκταθεί. Ο όγκος έχει καθαρά γεωμετρικό χαρακτήρα, περιγράφει τον χώρο που έχει το αέριο στη διάθεσή του.

Στα ιδανικά αέρια, όπου είχαμε τη δυνατότητα να θεωρούμε τα μόρια ως σημεία άνευ διαστάσεων που δεν ασκούν καμιά επίδραση το ένα επάνω στο άλλο, μπορούσαμε το *μεν* μέγεθος: "*αιτία που κρατάει το αέριο σε συνοχή*", να το εκφράζουμε με την πίεση p , ενώ το *μέγεθος*: "*χώρος που έχει το αέριο στη διάθεσή του*", το έδινε ορθώς ο όγκος V .

Στα πραγματικά αέρια όμως τα πράγματα αλλάζουν και για τα δύο μεγέθη.

1. Ο χώρος που έχουν τα μόρια στη διάθεσή τους δεν είναι όλος ο όγκος του δοχείου. Και αυτό επειδή τα μόρια του πραγματικού αερίου δεν είναι αδιάστατα σημεία (αντί σημείων πρέπει να φανταστούμε μικρές σφαίρες), αλλά καταλαμβάνουν αυτά τα ίδια κάποιο χώρο ο οποίος θα πρέπει να αφαιρεθεί από τον συνολικά μετρούμενο όγκο. Το πραγματικό αέριο έχει, για τον ίδιο όγκο, λιγότερο χώρο στη διάθεσή του από ό,τι το ιδανικό αέριο και γι' αυτό, σύμφωνα με την παρατήρηση 2 της σελίδας 25, είναι και λιγότερο συμπιεστό. Η σταθερά b , χαρακτηριστική για το κάθε αέριο αφαιρούμενη από τον όγκο επιτρέπει ο δεύτερος παράγων ($V-b$) της εξίσωσης (27.6) να εκφράζει τον ελεύθερο χώρο που πραγματικά έχει το αέριο στη διάθεσή του.
2. Η αιτία που κρατάει το αέριο σε συνοχή δεν είναι μόνο η πίεση. Είναι και οι δυνάμεις έλξεως που ασκεί το ένα μόριο επάνω στο άλλο. Αυτές οι δυνάμεις, *δυνάμεις συνοχής* ή *συνάφειας* ή *δυνάμεις van der Waals*, είναι ηλεκτροστατικές δυνάμεις έλξεως διπόλων ανάμεσα στα μόρια. Είτε τα μόρια είναι πολικά από τη φύση τους είτε η πολικότητα δημιουργείται εξ επαγωγής είτε τέλος η πολικότητα εμφανίζεται στιγμιαία κατά τις συνεχείς διακυμάνσεις της κατανομής του φορτίου, που σύμφωνα με την κβαντομηχανική εμφανίζονται γύρω και από το πιο συμμετρικό μόριο.

Οι δυνάμεις van der Waals δεν είναι πολύ ισχυρές και επειδή, όπως δείχνει η θεωρία, είναι αντιστρόφως ανάλογες της έκτης δύναμης της αποστάσεως των μορίων μεταξύ τους, δεν γίνονται αισθητές, παρά μόνο όταν τα μόρια βρεθούν αρκετά κοντά.

Στα αέρια αυτό γίνεται όταν με αύξηση της πίεσης ελαττώνουμε τον όγκο υποχρεώνοντας τα μόρια να πλησιάσουν μεταξύ τους. Στα υγρά οι δυνάμεις van der Waals είναι η κύρια αιτία της συνοχής τους και σε αυτές οφείλεται η εμφάνιση της επιφανειακής τάσεως⁴ και στη συνέχεια όλων των επιφανειακών και τριχοειδών φαινομένων. Πλήθος στερεά συγκρατούνται από τις ίδιες δυνάμεις, και τα περισσότερα σύνθετα συστήματα της καθημερινής ζωής και της πράξης στις δυνάμεις van der Waals οφείλουν σε μεγάλο ποσοστό τη συνεκτικότητά τους.

Εφ' όσον οι δυνάμεις van der Waals βοηθούν στο να διατηρείται το αέριο σε συνοχή, καταλαβαίνουμε τώρα γιατί στο πραγματικό αέριο, σύμφωνα με την παρατήρηση 1 της σελίδας 25, χρειάζεται μικρότερη πίεση από ό,τι στο ιδανικό, για να συγκρατηθεί στον ίδιο όγκο. Καταλαβαίνουμε ακόμα ότι για να εκφράσουμε αυτό που αντιστοιχεί στην πίεση του ιδανικού αερίου θα πρέπει στη μετρούμενη πίεση p που έχει το αέριο να προσθέσουμε και έναν όρο ο οποίος να περιγράφει την αλληλεπίδραση των μορίων. Αυτό ακριβώς κάνει ο όρος a/V^2 ο οποίος στη σχέση (27.6) προστίθεται στην πίεση. Η σταθερά a είναι χαρακτηριστική για το κάθε συγκεκριμένο αέριο και περιγράφει την έλξη των μορίων μεταξύ τους. Επειδή η πίεση ενός αερίου είναι αντιστρόφως ανάλογη του όγκου του και η έλξη που ασκείται σε ένα μόριο από τα γειτονικά του, εξαρτώμενη από το πλήθος των μορίων που βρίσκονται στην περιοχή, είναι επίσης αντιστρόφως ανάλογη του όγκου, ο παράγων της πίεσης που εισέρχεται στη σχέση (27.6) είναι αντιστρόφως ανάλογος με το τετράγωνο του όγκου, εκφράζοντας έτσι ότι, όπως αναφέρθηκε, οι δυνάμεις van der Waals είναι αντιστρόφως ανάλογες της έκτης δύναμης της απόστασης μεταξύ των μορίων.

Οι συντελεστές a και b , παρά τη θεωρητική τους θεμελίωση η οποία επιτρέπει κάποια πρόβλεψη με βάση το μέγεθος και την πολικότητα του μορίου, βρίσκονται κυρίως εμπειρικά και διαμορφώνονται, έτσι ώστε να επιτυχαίνουν την καλύτερη προσαρμογή της εξίσωσης (27.6) στα πειραματικά δεδομένα, στις καμπύλες δηλαδή της μορφής του σχήματος 26.6

⁴ Ένα μόριο που βρίσκεται μέσα στη μάζα του υγρού, δέχεται τις ελκτικές δυνάμεις από τα γειτονικά του μόρια συμμετρικά από όλες τις κατευθύνσεις σε τρόπο που η συνισταμένη να είναι μηδέν. Ένα μόριο όμως που βρίσκεται στην επιφάνεια, δέχεται δυνάμεις μόνο προς τη μεριά του υγρού, ώστε επάνω του να δρα μια σαφής συνισταμένη η οποία προσπαθεί να το οδηγήσει από την επιφάνεια, στο εσωτερικό του υγρού. Εφ' όσον τα μόρια της επιφάνειας προσπαθούν να εισχωρήσουν στην κυρίως μάζα, το υγρό έχει την τάση να ελαττώσει την επιφάνειά του.

για κάθε αέριο. Λόγω της ευρείας χρήσεως της εξίσωσης van der Waals, οι συντελεστές a και b έχουν υπολογιστεί για τα περισσότερα συνήθη αέρια και οι τιμές τους βρίσκονται σε πίνακες, όπως ο πίνακας I.

Πίνακας I

Αέριο	a σε $\text{bar} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$	b σε $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$
He	0,034	0,0235
H ₂	0,247	0,0266
O ₂	1,38	0,0318
N ₂	1,41	0,0391
CO ₂	3,65	0,0429
CH ₄	2,28	0,0428
H ₂ O	5,67	0,0312

Η εξίσωση van der Waals δεν παρέχει ίσως μεγάλη ακρίβεια στην περιγραφή της συμπεριφοράς των πραγματικών αερίων (δεν περιγράφει απολύτως τις καμπύλες του σχήματος 26.6), έχει όμως γενική ισχύ και, εκτός από την καλύτερη κατανόηση της δομής της ύλης την οποία μας προσφέρει, κατορθώνει να καλύψει μια μεγάλη περιοχή πιέσεων και θερμοκρασιών.

Η εξίσωση (27.6) αναφέρεται σε 1 mol και οι συντελεστές a και b επισης σε 1 mol αναφέρονται. Για το οποιοδήποτε ποσό αερίου, που περιέχει n mol, η εξίσωση γράφεται:

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - bn) = nRT \quad (30.7)$$

Όπως ήδη αναφέρθηκε, η εξίσωση van der Waals είναι πολύ χρήσιμη και βοηθάει σε ένα πλήθος προβλημάτων και εφαρμογών. Παρουσιάζει όμως κάποια δυσκολία⁵ στην εφαρμογή της όταν, για γνωστή θερμοκρασία και πίεση, αναζητά κανείς τον όγκο, και αυτό επειδή ως προς τον όγκο είναι τρίτου βαθμού.

Για τον λόγο αυτό μερικές φορές γίνεται η ακόλουθη απλούστευση: Αν εκτελέσουμε τον πολλαπλασιασμό στην εξίσωση (27.6) παίρνουμε

$$pV + \frac{a}{V} - pb - \frac{ab}{V^2} = RT.$$

Για μεγάλες τιμές του V μπορούμε να αμελήσουμε τον τελευταίο όρο στο αριστερό σκέλος της παραπάνω σχέσης και στον δεύτερο όρο να αντικαταστήσουμε το V με το RT/p οπότε με ανακατάταξη έχουμε

$$pV = RT - p \left(\frac{a}{RT} - b \right)$$

ή αν ονομάσουμε $B = b - \frac{a}{RT}$, (31.8)

$$\boxed{pV = RT + Bp} \quad (31.9)$$

Η εξίσωση (31.9) λέγεται *απλουστευμένη εξίσωση van der Waals* και βοηθά πολλές φορές στην εποπτεία και κατανόηση των φυσικών φαινομένων. Αν συγκρίνει κανείς την εξίσωση (31.9) με την (26.5) μπο-

⁵ Η δυσκολία αυτή αναφέρεται μόνο στην αναλυτική λύση με την απεριόριστη ακρίβεια στον υπολογισμό του αποτελέσματος. Όταν όμως κάποιος υπολογισμός έχει από τη φύση του μια περιορισμένη μόνον ακρίβεια (και τέτοιοι είναι όλοι οι υπολογισμοί στην πράξη, αφού αναφέρονται σε μεγέθη που με περιορισμένη μόνον ακρίβεια γνωρίζουμε), τότε και ένας προσεγγιστικός υπολογισμός, του οποίου η ακρίβεια είναι μεγαλύτερη από την πειραματική, είναι εξίσου καλός με την αναλυτική λύση. Οι ηλεκτρονικοί υπολογιστές μας προσφέρουν σήμερα τη δυνατότητα προσεγγιστικών υπολογισμών με ακρίβεια που ξεπερνάει κατά πολύ τις απαιτήσεις της πράξης. Ακόμα και ο απλούστερος υπολογιστής της τσέπης έχει ακρίβεια δέκα σημαντικών ψηφίων, ενώ στην πράξη αρκούμεθα πολλές φορές σε τρία ή τέσσερα.

ρεί να δει τη σχέση του συντελεστή B όπως ορίζεται στην (31.8) με τον δεύτερο συντελεστή virial.

Όπως φαίνεται από τον ορισμό του B στη σχέση (31.8) ο συντελεστής B εξαρτάται από τη θερμοκρασία και, επειδή τα a και b είναι θετικά, υπάρχει κάποια θερμοκρασία για την οποία μηδενίζεται. Η θερμοκρασία αυτή δεν είναι άλλη από τη θερμοκρασία Boyle, αφού όταν το B μηδενιστεί η εξίσωση (31.9) μεταπίπτει στην εξίσωση των ιδανικών αερίων. Θα μπορούσαμε επομένως με βάση τη σχέση αυτή να βρούμε προσεγγιστικά τη θερμοκρασία Boyle ως:

$$T_B = \frac{a}{R b} \quad (32.10)$$

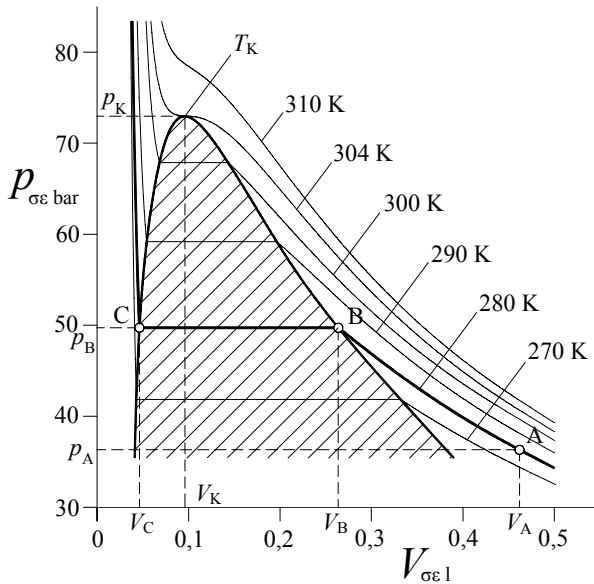
Η αλλαγή της καταστάσεως

Η υγροποίηση των αερίων

Η τρίτη παρατήρηση στη σελίδα 25 δημιουργεί το εύλογο ερώτημα: Πώς θα εξελιχθεί η "διακύμανση" που παρατηρούμε στις καμπύλες του σχήματος 26.6 αν χαμηλώσουμε τη θερμοκρασία ακόμα περισσότερο; Την απάντηση δίνει το σχήμα 33.7, στο οποίο περιγράφεται η συμπεριφορά του CO_2 σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Παρατηρεί κανείς ότι στις καμπύλες αρχίζει να εμφανίζεται ένα ευθύγραμμο οριζόντιο τμήμα το οποίο μεγαλώνει όσο χαμηλότερη γίνεται η θερμοκρασία. Ας παρακολουθήσουμε την καμπύλη των 280K. Στο σημείο A το αέριο καταλαμβάνει τον όγκο V_A με πίεση p_A . Αν αρχίσουμε να ελαττώνουμε τον όγκο, η πίεση θα ανεβαίνει, όπως είναι αναμενόμενο για ένα αέριο και όπως συμβαίνει στις καμπύλες των υψηλότερων θερμοκρασιών. Η αύξηση όμως αυτή της πίεσης με την ελάττωση του όγκου σταματά μόλις φτάσουμε στο σημείο B. Από εκεί και πέρα η πίεση παραμένει σταθερή. Ενώ εξακολουθούμε να ελαττώνουμε τον όγκο κάτω από το V_B η πίεση δεν αλλάζει. Στ' αλήθεια, μια πολύ παράξενη συμπεριφορά για ένα αέριο!

Η εξήγηση είναι ότι δεν έχουμε πια αέριο ή καλύτερα δεν έχουμε πια μόνο αέριο. Έχει αρχίσει η συμπύκνωσή του. Δίπλα στην αέρια φάση εμφανίστηκε και η υγρή. Όσο ο όγκος ελαττώνεται τόσο περισσότερα μόρια περ-

νούν από την αέρια στην υγρή φάση. Σε όλη την περιοχή των όγκων από V_B μέχρι V_C οι δύο φάσεις συνυπάρχουν. Όταν όμως θελήσουμε να ελαττώσουμε τον όγκο κάτω από το V_C , η πίεση αρχίζει απότομα να ανεβαίνει σχεδόν κατακόρυφα. Στο σημείο C υπάρχει πια μόνο υγρό το οποίο, όντας ασυμπίεστο, αντιστέκεται με μεγάλη αύξηση της πίεσης στην προσπάθειά μας να ελαττώσουμε τον όγκο του.



Σχήμα 33.7 Η εξάρτηση της πίεσης από τον όγκο σε 1 mol CO_2 για διάφορες θερμοκρασίες στην περιοχή της συνύπαρξης υγρού - αερίου

Ένα από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά ενός πραγματικού αερίου είναι η ικανότητά του να αλλάζει κατάσταση. Μπορεί να είναι αέριο, υγρό ή στερεό ανάλογα με τη θερμοκρασία και την πίεση στην οποία ευρίσκεται.

Αν είχαμε ακολουθήσει την αντίστροφη πορεία, θα παρατηρούσαμε ακριβώς τα ίδια φαινόμενα με αντίστροφη διαδοχή. Αν ξεκινούσαμε από το συμπιεσμένο υγρό και αυξάναμε συνεχώς τον όγκο, θα φτάναμε στο σημείο όπου θα άρχιζε η εξάτμιση. Από εκεί και πέρα, όσο θα διαρκεί η μετατροπή

του υγρού σε ατμό, η πίεση (και η θερμοκρασία) παραμένει σταθερή⁶ έως ότου τελειώσει όλο το υγρό και μόνο τότε θα αρχίσει να πέφτει η πίεση. Όλη η διαγραμμισμένη περιοχή του διαγράμματος είναι περιοχή συνύπαρξης υγρού και αερίου, δεξιά απ' αυτή υπάρχει μόνο αέριο, αριστερά μόνο υγρό.

Σε κάθε θερμοκρασία αντιστοιχεί μια ορισμένη πίεση όπου η υγρή και η αέρια φάση συνυπάρχουν. Η πίεση αυτή είναι η ***τάση των ατμών του υγρού*** στη συγκεκριμένη θερμοκρασία.

Η περιοχή των όγκων, από την έναρξη μέχρι το τέλος της συμπτκνώσεως, όπου οι δύο φάσεις συνυπάρχουν, είναι τόσο στενότερη όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία. Για το CO_2 στη θερμοκρασία των 304 K αρχή και τέλος της συμπτκνώσεως συμπίπτουν στον όγκο V_K . Η θερμοκρασία όπου συμβαίνει αυτό για το κάθε αέριο ονομάζεται ***κρίσιμη θερμοκρασία*** T_K ο όγκος V_K ***κρίσιμος όγκος*** και η πίεση που αντιστοιχεί ***κρίσιμη πίεση*** p_K . Η κρίσιμη θερμοκρασία είναι εκείνη η θερμοκρασία επάνω από την οποία το αέριο δεν μπορεί να συμπτκνωθεί όσο και αν ελαττώσουμε τον όγκο του αυξάνοντας την πίεσή του. Η ουσία δεν μπορεί να υπάρχει σε υγρή μορφή⁷.

Σε θερμοκρασίες κάτω από την κρίσιμη, η εξίσωση van der Waals εξακολουθεί να μπορεί να χρησιμοποιηθεί. Περιγράφει αρκετά καλά την περιοχή όπου υπάρχει μόνο αέριο και πλησιάζει πολύ την απότομη άνοδο της πίεσης στο υγρό. Εκεί όπου δεν μπορεί να εφαρμοστεί είναι το μεσαίο τμήμα της περιοχής της συνύπαρξης των δύο φάσεων. Δεν θα μπορούσε άλλωστε να φανταστεί κανείς ότι μια τόσο απλή εξίσωση θα μπορούσε να περιγράφει εξίσου καλά μια καμπύλη και την απότομη μετάβασή της σε μια οριζόντια ευθεία.

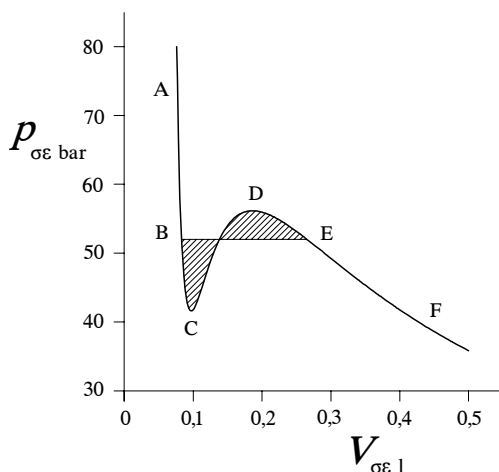
Στο διάγραμμα 35.8 είναι σχεδιασμένη η καμπύλη της εξίσωσης van der Waals για το CO_2 στους 280 K. Στην περιοχή της συνύπαρξης των φάσεων η

⁶ Αυτό συμβαίνει στο νερό όταν σε σταθερή πίεση μιας ατμόσφαιρας και σταθερή θερμοκρασία 100°C μετατρέπεται από την υγρή στην αέρια φάση.

⁷ Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μια φιάλη υγραερίου (μείγμα προπανίου και βουτανίου) σε πίεση μικρότερη από 10 bar περιέχει αέριο και υγρό, όπως εύκολα μπορεί κανείς να διαπιστώσει αν την ανακινήσει. Μια φιάλη οξυγόνου στην ίδια θερμοκρασία και σε πίεση 100 bar περιέχει μόνο αέριο.

T_K προπανίου 97°C, T_K βουτανίου 153°C, T_K οξυγόνου -120°C.

van der Waals, σαν εξίσωση τρίτου βαθμού που είναι, δίνει τρεις διαφορετικές τιμές των όγκων για κάθε πίεση. Εάν τραβήξει κανείς μια οριζόντια ευθεία που να μοιράζει την καμπύλη σε δύο ίσα εμβαδά, όπως φαίνεται στο σχήμα 35.8, οι δύο ακραίες τιμές που βρίσκει αντιστοιχούν κατά προσέγγιση στην αρχή και το τέλος της συμπυκνώσεως. Η μεσαία τιμή δεν έχει κανένα φυσικό νόημα, όπως άλλωστε όλος ο κλάδος CD της καμπύλης δεν θα μπορούσε να περιγράφει κάποια φυσική πραγματικότητα, αφού υποδηλώνει ότι με αύξηση του όγκου έχουμε και ταυτόχρονη αύξηση της πίεσης. Αντιθέτως οι κλάδοι BC και DE περιγράφουν πραγματικές καταστάσεις οι οποίες πολύ συχνά παρατηρούνται.



Σχήμα 35.8 Υπολογιστική καμπύλη με βάση την εξίσωση van der Waals για το CO_2 σε θερμοκρασία 280 K

Η υστέρηση βρασμού

Στο διάγραμμα 35.8 μπορούμε να παρακολουθήσουμε το φαινόμενο της αλλαγής της φάσεως. Ξεκινώντας από το συμπιεσμένο υγρό στο σημείο A αυξάνουμε συνεχώς τον όγκο, ελαττώνοντας την πίεση, έως ότου φτάσουμε στο σημείο B. Εκεί θα έπρεπε να αρχίσει η παραγωγή ατμών και το σύστημα να ακολουθήσει την ευθεία BE. Αυτό όμως πολλές φορές δεν συμβαίνει. Οι ατμοί καθυστερούν να εμφανιστούν, ομιλούμε για **υστέρηση βρασμού**, και το σύστημα ακολουθεί την καμπύλη BC.

Ο λόγος είναι ότι οι πρώτες φυσαλίδες αερίου που θα σχηματιστούν θα έχουν υποχρεωτικά πολύ μικρή διάσταση. Η μεγάλη κυρτότητα όμως, την οποία συνεπάγεται η μικρή ακτίνα των φυσαλίδων, έρχεται σε έντονη αντίθεση με την επιθυμία του υγρού να διατηρήσει κατά το δυνατόν μικρή επιφάνεια που, όπως είδαμε, είναι συνέπεια των δυνάμεων van der Waals και εκφράζεται από την επιφανειακή τάση.

Έτσι το σύστημα παραμένει σε ασταθή θερμοδυναμικά κατάσταση περιμένοντας κάποια αφορμή για τη δημιουργία των φυσαλίδων. Τέτοιο ασταθές σύστημα είναι ένα μπουκάλι με αεριούχο ποτό που όταν το ανοίγουμε κατεβάζουμε την πίεσή του. Πρέπει να σχηματιστούν φυσαλίδες, όχι λόγω βρασμού αλλά λόγω έκλυσης του διαλελυμένου αερίου που είναι φαινόμενο εντελώς ανάλογο. Παρατηρεί κανείς ότι, αν κατεβάσει προσεκτικά την πίεση ανοίγοντας αργά το μπουκάλι χωρίς μεγάλη ανατάραξη, οι φυσαλίδες εμφανίζονται από μερικά μόνο σημεία, όπου κάποια τοπική ανωμαλία της επιφάνειας ή ένα μικρό ξένο σώμα δίνει την αναμενόμενη αφορμή. Απότομη ανακίνηση προκαλεί βίαιη έκλυση αερίου από όλη τη μάζα του υγρού αποδεικνύοντας πόσο ασταθές είναι το σύστημα.

Τδια συμπεριφορά παρατηρούμε όταν οδηγούμε ένα υγρό σε βρασμό όχι με ελάττωση της πίεσης αλλά με αύξηση της θερμοκρασίας. Αν έχουμε ένα καθαρό υγρό σε ένα καθαρό δοχείο (όπως συνήθως συμβαίνει στο εργαστήριο) και κυρίως χωρίς διαλελυμένα αέρια που εκλυόμενα σε χαμηλότερη θερμοκρασία θα έδιναν αφορμή στον σχηματισμό φυσαλίδων (αυτό συμβαίνει όταν κάνουμε απόσταξη υπό ελαττωμένη πίεση που συνήθως ονομάζεται **απόσταξη υπό κενό**), τότε μπορεί να έχουμε ανέβει πολύ υψηλότερα από το σημείο ζέσεως για την κρατούσα πίεση χωρίς να αρχίζει ο βρασμός. Το σύστημα βρίσκεται σε ασταθή κατάσταση και όταν τελικά αρχίσει ο βρασμός, μπορεί να είναι τόσο βίαιος, ώστε να παρασύρει σημαντικό μέρος του υγρού στον υποδοχέα αποστάγματος ματαιώνοντας έτσι τον επιδιωκόμενο με την απόσταξη διαχωρισμό. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο τοποθετούμε σε αυτές τις περιπτώσεις **πυρήνες βρασμού** στη συσκευή, μικρά δηλαδή κεραμικά στερεά με ανώμαλη επιφάνεια ειδικά κατασκευασμένα για τον σκοπό αυτό, ή απλώς κομμάτια γυαλιού ή πορσελάνης.

Ο υπέρκορος ατμός

Ανάλογα φαινόμενα παρατηρούμε και κατά τη μετάβαση από την αέρια στην υγρή φάση. Αν στο σχήμα 35.8 ξεκινώντας από το σημείο F ελαττώνουμε συνεχώς τον όγκο, η συμπίκνωση πολλές φορές δεν αρχίζει

στο σημείο E, αλλά το σύστημα παραμένοντας αέριο κινείται επάνω στην καμπύλη ED. Έχουμε *υπέρκορο ατμό* ο οποίος (σε αντίθεση με τον *κεκορεσμένο ατμό* που βρίσκεται σε ισορροπία με την υγρή φάση κατά μήκος της ευθείας BE) βρίσκεται σε ασταθή θερμοδυναμική κατάσταση περιμένοντας την αφορμή για να συμπυκνωθεί.

Αιτία του φαινομένου είναι και πάλι η επιφανειακή τάση. Όταν κατά τη συμπύκνωση του αερίου σχηματιστούν οι πρώτες σταγόνες, αυτές έχουν υποχρεωτικά στην αρχή πολύ μικρή διάσταση. Όσο όμως μικραίνει η διάσταση μιας σφαίρας, τόσο το ποσοστό των μορίων που βρίσκονται στην επιφάνεια μεγαλώνει. Τα μόρια που βρίσκονται στην επιφάνεια του υγρού, είναι ενεργειακά αναβαθμισμένα, σε σύγκριση με τα μόρια της κυρίως μάζας, λόγω της δυνάμεως που ασκείται επάνω τους με κατεύθυνση την κυρίως μάζα του υγρού. Εάν η ακτίνα των σταγόνων είναι αρκετά μικρή, τότε το ποσοστό των "πλουσιότερων" σε ενέργεια μορίων κάνει αισθητή την παρουσία του με αλλαγή των ιδιοτήτων του υγρού.

Η ευθεία BE στο διάγραμμα 35.8 ορίζει την τάση των ατμών για τη συνύπαρξη της υγρής με την αέρια φάση στη δεδομένη θερμοκρασία. Η υγρή φάση όμως εδώ νοείται πάντα σε ποσότητα τέτοια, ώστε το ποσοστό των μορίων που βρίσκονται στην επιφάνεια να είναι αμελητέο και η τάση των ατμών να αναφέρεται στην ενεργειακή κατάσταση της κυρίως μάζας. Αυτή άλλωστε είναι και η συνηθισμένη περίπτωση όταν αναφερόμαστε σε κάποιο υγρό. Γιατί, αν αναλογιστεί κανείς ότι οι διαστάσεις των συνηθισμένων μορίων βρίσκονται στην τάξη των λίγων Angstrom⁸ (για το νερό π.χ. μπορούμε να δεχθούμε τα 2,6 Angstrom), γίνεται φανερό ότι ακόμα και για ποσότητα υγρού που αντιστοιχεί σε μια σταγόνα με διάμετρο της τάξεως του 1μm το ποσοστό των μορίων της επιφανείας βρίσκεται μόλις στην τάξη του 1/1000.

Στην περίπτωση της συμπυκνώσεως όμως, μια σταγόνα με διάμετρο 1μm έχει μεγαλώσει ήδη πολύ, αποτελείται από πολλά μόρια (στην περίπτωση του νερού $1,7 \cdot 10^{10}$ μόρια), ενώ είναι φανερό ότι στο ξεκίνημα της συμπύκνωσής οι σταγόνες δεν μπορεί παρά να είναι πολύ πιο μικρές, να αποτελούνται από λίγα μόρια, που στην πλειονότητά τους θα είναι μόρια επιφανείας. Σε αυτές τις πολύ μικρές σταγόνες όμως το υψηλό ποσοστό μορίων επιφανείας με την υψηλή τους ενέργεια γίνεται αισθητό με την αύξηση της

⁸ 1E= 10^{-10} m

τιμής της τάσεως των ατμών. Έτσι η συμπύκνωση δεν αρχίζει και το σύστημα περιμένει να υπάρξουν **πυρήνες συμπυκνώσεως**.

Το φαινόμενο παρατηρείται λιγότερο συχνά σε μια συσκευή όπου κάποιες ανωμαλίες στα τοιχώματα δίνουν πάντα αφορμή για τον σχηματισμό της **δρόσου**, είναι όμως έντονο σε μεγάλες μάζες αερίου και κυρίως στην ατμόσφαιρα. Εκεί δεν πρόκειται βέβαια για την υγροποίηση του αζώτου ή του οξυγόνου, αλλά για την υγροποίηση ενός περιορισμένου μεν, αλλά πολύ σημαντικού συστατικού του μείγματος των αερίων που αποτελεί την ατμόσφαιρα. Πρόκειται για τους ατμούς του νερού των οποίων η συμπύκνωση ακολουθεί μια εντελώς ανάλογη συμπεριφορά. Εύκολα σχηματίζουν υπέρκορα μείγματα που χρειάζονται πυρήνες συμπυκνώσεως. Τέτοιοι πυρήνες μπορεί να είναι οτιδήποτε δίνει αφορμή να πλησιάσουν μεταξύ τους μόρια νερού, για να σχηματίσουν μια αρχική μικρή σταγόνα. Αυτό θα μπορούσε να το κάνει ένα φορτισμένο σωματίο, ένα ιόν, ένας κόκκος σκόνης, ένας κρύσταλλος.

Οι λευκές γραμμές που αφήνουν συχνά στο πέρασμά τους τα αεροπλάνα είναι σταγονίδια νερού, όχι μόνο από την καύση των υδρογονανθράκων στους κινητήρες τους, αλλά κυρίως από συμπύκνωση υπέρκορου ατμού που βρισκόταν στην ατμόσφαιρα και βρήκε αφορμή συμπυκνώσεως στα ιόντα από τη φλόγα του κινητήρα ή τα σωματίδια της αιθάλης στο καυσαέριο. Για την πρόκληση βροχής καταφεύγουμε μερικές φορές σε διασπορά κρυστάλλων (συνήθως AgI) στην ατμόσφαιρα, για να οδηγήσουμε στον σχηματισμό μεγαλύτερων σταγόνων είτε από υπέρκορο ατμό είτε από σταγόνες κολλοειδών διαστάσεων (10^{-7} έως 10^{-9} m) που βρίσκονται στα σύννεφα.

Η κρίσιμη κατάσταση

Ενδιαφέρουσα γίνεται η εφαρμογή της εξίσωσης van der Waals στο κρίσιμο σημείο, το σημείο δηλαδή που αντιστοιχεί στην κρίσιμη πίεση, τον κρίσιμο όγκο και την κρίσιμη θερμοκρασία. Εκεί η καμπύλη της πίεσης ως προς τον όγκο γίνεται οριζόντια. Αν δεχθούμε ότι η εξίσωση van der Waals περιγράφει τη συμπεριφορά του αερίου στην κρίσιμη θερμοκρασία (πράγμα που δεν απέχει πολύ από την πραγματικότητα), τότε στο κρίσιμο σημείο θα πρέπει και η πρώτη και η δεύτερη παράγωγος της πίεσης ως προς τον όγκο να μηδενίζεται.

Αν γράψουμε την van der Waals για 1 mol στη μορφή

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (39.11)$$

και, κρατώντας τη θερμοκρασία σταθερή, παραγωγίσουμε ως προς τον όγκο βρίσκουμε για την πρώτη παράγωγο

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = \frac{-RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}$$

και για τη δεύτερη

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_T = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4}.$$

Επειδή σύμφωνα με τα παραπάνω και οι δύο παράγωγοι είναι ίσοι με το μηδέν, από την πρώτη προκύπτει

$$\frac{RT_K}{(V_K-b)^2} = \frac{2a}{V_K^3} \quad (39.12)$$

και από τη δεύτερη

$$\frac{RT_K}{(V_K-b)^3} = \frac{3a}{V_K^4}. \quad (39.13)$$

Διαιρώντας κατά μέλη την (39.13) με την (39.12) βρίσκουμε

$$\boxed{V_K = 3b} \quad (39.14)$$

Αντικαθιστώντας το V_K στην (39.12) έχουμε

$$\boxed{T_K = \frac{8a}{27bR}} \quad (39.15)$$

και αν εισαγάγουμε τα V_K και T_K στην (39.11) βρίσκουμε πως:

$$p_K = \frac{a}{27b^2} \quad (40.16)$$

Από τις σχέσεις αυτές προκύπτει ότι:

$$a = 3p_K V_K^2 \quad (40.17)$$

$$b = \frac{V_K}{3} \quad (40.18)$$

$$R = \frac{8p_K V_K}{3T_K} \quad (40.19)$$

ή αν απαλείψουμε το V_K

$$a = \frac{27R^2 T_K^2}{64p_K}$$

$$b = \frac{RT_K}{8p_K}. \quad (40.20)$$

Τα κρίσιμα μεγέθη p_K , V_K , T_K για το κάθε αέριο είναι γνωστά από πειραματικές μετρήσεις, θα έπρεπε λοιπόν από τις σχέσεις (40.17) και (40.18) να μπορούμε να βρούμε το a και το b για το κάθε αέριο. Αν όμως χρησιμοποιήσουμε στην εξίσωση van der Waals συντελεστές a και b που έτσι υπολογίστηκαν, δεν έχουμε την καλύτερη προσέγγιση της καμπύλης που περιγράφει η εξίσωση στην πραγματική συμπεριφορά του αερίου. Γι' αυτό, όπως ήδη αναφέρθηκε, αναζητούμε εκείνες τις τιμές των a και b που οδηγούν στην καλύτερη προσαρμογή, ανάλογα και με την περιοχή συνθηκών όπου εργαζόμαστε και γι' αυτό συναντάει κανείς στη βιβλιογραφία για το ίδιο αέριο διάφορες τιμές των σταθερών van der Waals.

Αν ονομάσουμε **κρίσιμο συντελεστή** K_K το πηλίκο

$$\frac{RT_K}{p_K V_K} = K_K \quad (40.21)$$

τότε σύμφωνα με τη σχέση (40.19) ο συντελεστής αυτός θα έπρεπε να έχει για όλα τα αέρια την τιμή $8/3 = 2,67$. Αυτό όμως ισχύει μόνο κατά προσέγγιση.

γιση. Στην πραγματικότητα ο κρίσιμος συντελεστής έχει μεγαλύτερη τιμή και ποικίλλει από αέριο σε αέριο. Μια μέση τιμή που συχνά μπορούμε να δεχθούμε είναι $3,6 \pm 0,2$, υπάρχουν όμως και περιπτώσεις όπου η απόκλιση είναι σοβαρότερη. Έτσι το νερό έχει K_K 4,46 και το οξικό οξύ 4,99. Αυτό οφείλεται στο ότι τα μόρια στις ενώσεις αυτές συνδέονται, έστω και χαλαρά, μεταξύ τους με γέφυρες υδρογόνου, γεγονός που επηρεάζει κυρίως τις ιδιότητες της υγρής φάσεως αλλά και της αέριας, όπου θα πρέπει να φανταζόμαστε ότι (σε μια μέση στατιστική κατανομή, αφού οι δεσμοί κλείνουν και ανοίγουν συνεχώς) ένα ποσοστό των μορίων βρίσκεται σε κατάσταση συνθέτων μορφωμάτων ως συσσωματώματα ή πλειάδες (clusters).

Το θεώρημα των αντιστοίχων καταστάσεων

Εισάγοντας τις τιμές των a , b , R από τις σχέσεις (40.17), (40.18), (40.19) στην εξίσωση van der Waals βρίσκουμε

$$\left(\frac{p}{p_K} + \frac{3V_K^2}{V^2} \right) \left(3 \frac{V}{V_K} - 1 \right) = 8 \frac{T}{T_K}. \quad (41.22)$$

Και αν ορίσουμε νέες μεταβλητές, την *ανηγμένη πίεση* π , τον *ανηγμένο όγκο* φ και την *ανηγμένη θερμοκρασία* θ

$$\begin{aligned} \pi &= \frac{p}{p_K} \\ \varphi &= \frac{V}{V_K} \\ \theta &= \frac{T}{T_K}, \end{aligned} \quad (41.23)$$

η σχέση (41.22) γράφεται

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2} \right) (3\varphi - 1) = 8\theta \quad (42.24)$$

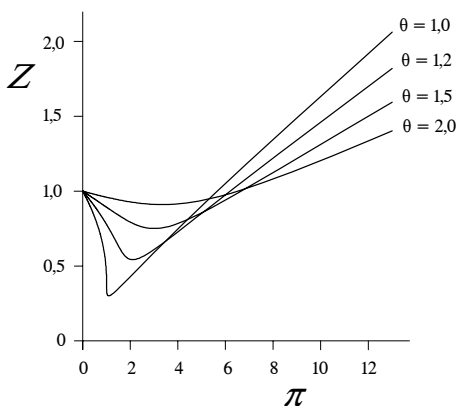
Τα μεγέθη π , φ και θ είναι καθαροί, αδιάστατοι αριθμοί, ώστε και η εξίσωση (42.24) να είναι αδιάστατη. Εν τούτοις είναι μια καταστατική εξίσωση, όπως άλλωστε και είναι φυσικό, αφού αποτελεί στην ουσία μια διαφορετική γραφή της καταστατικής εξίσωσης van der Waals.

Το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό της εξίσωσης (42.24) είναι ότι δεν περιέχει ούτε την κοινή για όλα τα αέρια σταθερά R που είναι απαραίτητη για την περιγραφή της συμπεριφοράς ακόμα και των ιδανικών αερίων, ούτε και τις εξειδικευμένες χαρακτηριστικές σταθερές a και b που χρειάζεται η εξίσωση van der Waals για να περιγράψει το κάθε αέριο. Η εξίσωση (42.24) ισχύει χωρίς αλλαγή για όλα τα αέρια. Τις ιδιαιτερότητες από τα ατομικά και μοριακά χαρακτηριστικά του κάθε αερίου τις έχει περιλάβει ήδη βάσει του ορισμού των ανηγμένων μεγεθών (πίεσης, όγκου και θερμοκρασίας), αφού έχει χρησιμοποιήσει τα κρίσιμα μεγέθη του κάθε αερίου, στα οποία ήδη περιέχονται τα χαρακτηριστικά της "ιδιοσυγκρασίας" του.

Όλα τα αέρια για τις ίδιες τιμές των π , φ και θ θα έπρεπε να βρίσκονται σε αντίστοιχες, σύμφωνες καταστάσεις που να πληρούν την εξίσωση (42.24).

Σύμφωνα με το **θεώρημα των αντιστοίχων ή συμφώνων καταστάσεων** θα περίμενε κανείς πως όλα τα αέρια στις συντεταγμένες π , φ και θ θα έχουν την ίδια συμπεριφορά που εκφράζεται από την ίδια εξίσωση.

Η εξίσωση (42.24) δεν είναι προφανώς σε θέση να περιγράψει με μεγάλη ακρίβεια τη συμπεριφορά των αερίων, εφ' όσον και η εξίσωση van der Waals από την οποία προέρχεται προσεγγιστική μόνο ισχύ έχει και, όπως είδαμε σχολιάζοντας τον κρίσιμο συντελεστή (σελίδα 40), οι αποκλίσεις στα κρίσιμα μεγέθη (επάνω στα οποία στηρίζεται το θεώρημα των συμφώνων καταστάσεων) είναι αισθητές. Εν τούτοις η ποιοτική περιγραφή είναι ορθή και, αν τα μόρια των ενώσεων δεν παρουσιάζουν ιδιομορφίες, οι αποκλίσεις δεν είναι πολύ μεγάλες, ώστε η εξίσωση (42.24) να μπορεί να εφαρμοστεί για τη σύγκριση διαφόρων αερίων μεταξύ τους.



Σχήμα 43.9

Εξάρτηση του πραγματικού συντελεστή Z από την ανηγμένη πίεση π για οποιοδήποτε αέριο σε διάφορες ανηγμένες θερμοκρασίες θ

Ως ένα χρήσιμο μέτρο συγκρίσεως είχαμε γνωρίσει τον πραγματικό συντελεστή Z . Από τον ορισμό του στη σχέση (20.4) και τον ορισμό των π , φ και θ στις σχέσεις (41.23) προκύπτει

$$Z = \frac{p_K V_K}{RT_K} \cdot \frac{\pi \varphi}{\theta} \quad (43.25)$$

Αν τα κρίσιμα μεγέθη αντικατασταθούν βάσει των σχέσεων (39.14), (39.15), (40.16) βρίσκουμε τη σχέση του πραγματικού συντελεστή με τα ανηγμένα μεγέθη:

$$Z = \frac{3}{8} \cdot \frac{\pi \varphi}{\theta} \quad (43.26)$$

Αν κρατήσουμε το θ σταθερό και υπολογίσουμε το π για διάφορα φ από την εξίσωση (42.24), μπορούμε να υπολογίσουμε με βάση την εξίσωση (43.26) τις τιμές του Z που αντιστοιχούν σε κάθε τριάδα τιμών των π , φ και θ , και να κατασκευάσουμε στη συνέχεια ένα διάγραμμα το οποίο να δείχνει την εξάρτηση του Z από το π .

Το σχήμα 43.9 περιέχει τέτοιες καμπύλες Z ως προς π για διάφορα θ , όπως υπολογίζονται με τον τρόπο αυτό. Οι καμπύλες αυτές θα έπρεπε να ισχύουν για όλα τα αέρια. Ότι αυτό δεν ισχύει απόλυτα, θα το περίμενε κα-

νείς μετά τα σχόλια που έχουμε κάνει για την πεπερασμένη ακρίβεια της εξίσωσης van der Waals και του κρίσιμου συντελεστή.

Οι καμπύλες του σχήματος 43.9 μπορεί να μην έχουν την απαίτηση της ακριβούς περιγραφής της συμπεριφοράς του κάθε αερίου, δίνουν όμως οπωσδήποτε ποιοτικά την εξάρτηση του Z από το π . Αν μάλιστα προσέξει κανείς ότι ο όρος $3/8$ στην εξίσωση (43.26) δεν είναι τίποτα άλλο από το αντίστροφο του κρίσιμου συντελεστή και ότι ο ίδιος πάλι κρίσιμος συντελεστής εμπεριέχεται στους συντελεστές της εξίσωσης (42.24), μπορεί να τροποποιήσει το σύστημα των εξισώσεων (42.24) και (43.26) σύμφωνα με όσα ειπώθηκαν για τον κρίσιμο συντελεστή (σελίδα 40) και να πάρει τροποποιημένα διαγράμματα Z - π προσαρμοσμένα στην ειδική συμπεριφορά των ουσιών που τον ενδιαφέρουν.

Τέτοια διαγράμματα συναντάμε συχνά στη βιβλιογραφία και αυτά πλέον έχουν πολύ μεγαλύτερη προσέγγιση προς τη συμπεριφορά του εκάστοτε συγκεκριμένου αερίου από ό,τι έχουν οι καμπύλες του διαγράμματος 43.9 που δίνει μόνο τη γενική θεωρητική εικόνα χωρίς προσαρμογή στις ιδιομορφίες των επί μέρους ουσιών. Σε τέτοιες τροποποιημένες καμπύλες Z - π βλέπει κανείς ότι, ανάλογα με την προσέγγιση που είναι διατεθειμένος να αποδεχθεί, μπορούν να περιλαμβάνονται όχι μόνο πολύ συγγενικές μεταξύ τους ουσίες (π.χ. ομόλογες σειρές), αλλά, με κάπως μεγαλύτερη ανοχή στην προσέγγιση, ακόμα και ουσίες τόσο διαφορετικές όπως υδρογονάνθρακες και νερό. Σε τέτοιες καμπύλες καταφεύγουμε πολλές φορές, όταν δεν έχουμε εξειδικευμένα στοιχεία για τους υπολογισμούς μας, προκειμένου να κάνουμε συγκρίσεις μεταξύ των ιδιοτήτων διαφορετικών ουσιών.

Η κινητική θεωρία

Μια υπόθεση

Όσα έχουμε αναφέρει μέχρι τώρα, έχουν βασιστεί αποκλειστικά στην παρατήρηση και στο πείραμα. Η γνώση μας, αποκρυσταλλωμένη με τη μορφή των νόμων και των μαθηματικών σχέσεων που τους περιγράφουν, είναι προϊόν εμπειρίας. Ο νόμος των ιδανικών αερίων είναι εμπειρικός. Λέει ότι: "Διαπιστώσαμε πως τα αέρια συμπεριφέρονται με αυτόν

τον τρόπο". Το ερώτημα: "Πού οφείλεται αυτή η συμπεριφορά, γιατί τα αέρια συμπεριφέρονται έτσι, και όχι αλλιώς" δεν το θέσαμε καν.

Για να δώσουμε απαντήσεις σε τέτοιου είδους ερωτήματα, σχετικά με το τι συμβαίνει παραπέρα από εκεί που είναι το όριο της γνώσης την οποία συγκεντρώνουμε με την άμεση παρατήρηση, πρέπει να ακολουθήσουμε έναν άλλο δρόμο. Αφού δεν γνωρίζουμε από εμπειρία, τι ακριβώς συμβαίνει, θα πρέπει να το φανταστούμε, να το υποθέσουμε. Να δημιουργήσουμε **μια υπόθεση εργασίας, ένα μοντέλο, ένα πρότυπο** και να ελέγξουμε στη συνέχεια αν η υπόθεσή μας αυτή είναι ικανή να περιγράψει τα φαινόμενα που παρατηρούμε. Αν αυτό συμβαίνει, τότε έχουμε κάτι περισσότερο από μια υπόθεση, έχουμε μια **θεωρία**. Και όταν η θεωρία είναι σε θέση όχι μόνο να ερμηνεύσει χωρίς καμιά εξαίρεση όλες τις σχετικές παρατηρήσεις, αλλά και να προβλέψει μελλοντικά φαινόμενα καθώς και την έκβαση πειραμάτων που σχεδιάζονται για την επιβεβαίωσή της, τότε θεωρούμε ότι το κεφάλαιο αυτό της γνώσης μας έχει ολοκληρωθεί και ότι αυτό που ξεκίνησε κάποτε ως απλή υπόθεση, εκφράζει πράγματι τη φύση των πραγμάτων.

Αυτή την "πορεία της εξέλιξης της γνώσης μας" μπορεί να τη διαπιστώσει κανείς σε πλήθος παραδειγμάτων σε όλους τους επιστημονικούς τομείς. Ένα γνωστό παράδειγμα, σχετικό μάλιστα με το θέμα που πραγματευόμαστε, είναι η ατομική υφή της ύλης. Κάποτε αποτελούσε μια απλή υπόθεση, αργότερα μιλούσαμε για την ατομική θεωρία, σήμερα δεχόμαστε την ατομική δομή της ύλης ως αποδεδειγμένη.

Το αντίστοιχο με τη γνώση μας σχετικά με τη θερμότητα συνέβη με τη θεωρία για την κίνηση των μορίων.

Σύμφωνα με την **κινητική θεωρία των αερίων**, τα μόρια τους βρίσκονται συνεχώς σε κίνηση, τη **θερμική κίνηση των μορίων**.

Η κίνηση αυτή διαφεύγει από την άμεση παρατήρησή μας, αλλά δεν είναι δύσκολο να τη δεχθεί κανείς, αφού όχι μόνο επιβεβαιώνεται με διάφορα πειράματα, αλλά και η καθημερινή εμπειρία μας της διάχυσης των αερίων⁹ την καθιστά αρκετά προφανή.

⁹ Όταν φτάνει σε μας η μυρωδιά από τα ψάρια που τηγανίζονται στο διπλανό διαμέρισμα, είμαστε υποχρεωμένοι να αναγνωρίσουμε ότι πρέπει να έχει γίνει μεταφορά ύλης, κίνηση μέσα στον χώρο.

Η θερμική κίνηση δεν περιορίζεται μόνο στα αέρια, σε αυτά είναι ιδιαιτέρως εμφανής, υπάρχει και στα υγρά και στα στερεά. Στα υγρά μάλιστα έχουμε και μια αμεσότερη αίσθηση της κίνησης, γνωστή από πολύ καιρό. Πρόκειται για την **κίνηση Brown** την οποία μπορεί να παρακολουθήσει ο καθένας που διαθέτει ένα ισχυρό οπτικό μικροσκόπιο. Αν παρατηρήσουμε ένα μικρό σώμα που να αιωρείται μέσα σε ένα υγρό (όπως οι μικρές σφαίρες μαστίχας που δημιουργούνται όταν αραιώνουμε το ούζο), τότε, για διαστάσεις κάτω από $1\mu\text{m}$, αρχίζει να εμφανίζεται μια ασταμάτητη άτακτη κίνηση που είναι τόσο εντονότερη όσο μικρότερο είναι το σωματίο που παρατηρούμε.

Η κίνηση Brown δεν είναι η θερμική κίνηση του ίδιου του σωματίου που παρατηρούμε. Είναι το αποτέλεσμα των κρούσεων που δέχεται ασταμάτητα από όλες τις κατευθύνσεις από τα μόρια του υγρού που το περιβάλλουν. Επειδή το σωματίό μας είναι μεν πολύ μεγάλο ως προς τα μόρια, αλλά έχει πλησιάσει κάπως τις διαστάσεις τους, το πλήθος των κρούσεων που δέχεται κάθε στιγμή είναι περιορισμένο, ώστε να δημιουργείται μια συνισταμένη δύναμη η οποία, λόγω ακριβώς του σχετικά μικρού αριθμού των κρούσεων, δεν έχει μηδενική τιμή και έχει μια εκπεφρασμένη κατεύθυνση στον χώρο, η οποία μάλιστα συνεχώς αλλάζει.

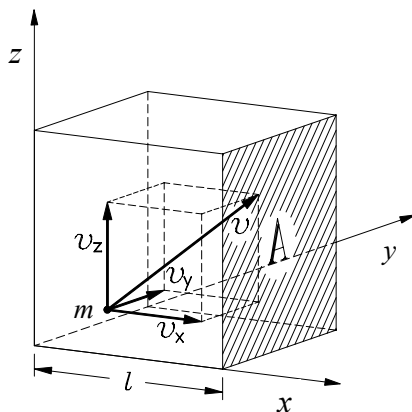
Η ερμηνεία της πίεσης

Αν θεωρήσουμε ότι τα συνεχώς κινούμενα μόρια του αερίου συγκρούονται ελαστικά με τα τοιχώματα του δοχείου, τότε μπορούμε να αποδείξουμε ότι η πίεση που αναπτύσσεται επάνω σε ένα τοίχωμα, είναι αποτέλεσμα της δύναμης που ασκείται εξ αιτίας των κρούσεων των μορίων.

Θα δεχθούμε ότι όλα τα μόρια έχουν την ίδια μάζα m , ότι (όπως δεχθήκαμε για τα ιδανικά αέρια) ο όγκος τους είναι αμελητέος ως προς τον όγκο του αερίου και ότι δεν ασκούν καμία έλξη το ένα επάνω στο άλλο. Κάθε μόριο κινείται ευθύγραμμα με σταθερή ταχύτητα έως ότου συγκρουστεί με κάποιο τοίχωμα ή άλλο μόριο, οπότε η ταχύτητά του αλλάζει. Οι συγκρούσεις αυτές είναι απόλυτα ελαστικές και διέπονται από την αρχή της διατηρήσεως της ενέργειας και της ορμής.

Ας υποθέσουμε ότι το δοχείο του αερίου είναι ένας κύβος με ακμή l τοποθετημένος στην αρχή των αξόνων, όπως φαίνεται στο σχήμα 47.10, και ας δεχθούμε αρχικά ότι μέσα στον κύβο υπάρχει ένα μόνο μόριο το οποίο με

ταχύτητα v κινείται προς την κατεύθυνση του τοιχώματος A. Το διάνυσμα της ταχύτητας μπορούμε να το αναλύσουμε στις συνιστώσες του v_x , v_y , v_z .



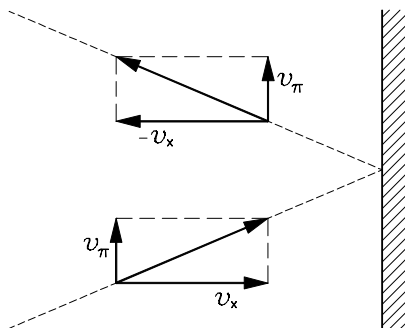
Σχήμα 47.10 Για τον υπολογισμό της "πίεσης" που ασκεί ένα μόριο m στο τοίχωμα A του δοχείου

Όταν το μόριο χτυπήσει στο τοίχωμα A και ανακλαστεί ελαστικά, όπως φαίνεται στο σχήμα 48.11, η συνιστώσα v_x που είναι παράλληλη με το τοίχωμα δεν θα υποστεί καμιά αλλαγή. Η κάθετη όμως συνιστώσα θα αλλάξει πρόσημο. Εν προκειμένω από v_x θα γίνει $-v_x$, θα αλλάξει δηλαδή κατά $-2v_x$. Η αντίστοιχη αλλαγή της ορμής του μορίου θα είναι $-2mv_x$. Λόγω διατήρησης της ορμής, το τοίχωμα υφίσταται ίση και αντίθετη αλλαγή της δικής του ορμής κατά $+2mv_x$.

Γνωρίζοντας από τον ορισμό της δύναμης ότι

$$F = \frac{d(mv)}{dt} ,$$

μπορούμε να συμπεράνουμε ότι κατά τη στιγμή της σύγκρουσης ασκήθηκε κάποια δύναμη επάνω στο τοίχωμα A. Επειδή η σύγκρουση διαρκεί πολύ λίγο, η δύναμη που θα υπολογίζαμε, αν γνωρίζαμε σε πόσο χρόνο γίνεται η αλλαγή αυτή της ορμής, θα ήταν αρκετά μεγάλη. Εν τούτοις ο υπολογισμός αυτός λίγο θα απέφερε, αφού θα παρέλθει ένα μεγάλο χρονικό διάστημα έως ότου το μόριο, μετά από ανακλάσεις στα άλλα τοιχώματα, επιστρέψει και ξαναχτυπήσει το τοίχωμα A. Για τον υπολογισμό της δύναμης που μακροχρόνια ασκείται επάνω στο τοίχωμα, είναι πολύ πιο ενδιαφέρον να γνωρίζουμε πόσο συχνά χτυπάει το μόριο επάνω σε αυτό.



Σχήμα 48.11

Αλλαγή της κάθετης συνιστώσας της ταχύτητας κατά την ελαστική πρόσκρουση ενός μορίου στο τοίχωμα

Εάν γνωρίζουμε τη συχνότητα αυτή K , τότε γνωρίζουμε ότι τόσες φορές στη μονάδα του χρόνου αλλάζει η ορμή του τοιχώματος κατά $2mv_x$. Αφού λοιπόν η ολική αλλαγή της ορμής είναι $K \cdot 2mv_x$, μπορούμε να πούμε ότι "μια μέση δύναμη" που εξασκούμενη συνεχώς επάνω στο τοίχωμα θα επέφερε την ίδια αλλαγή της ορμής, θα ήταν

$$F = 2Kmv_x.$$

Για τον υπολογισμό της συχνότητας K πρέπει να σκεφτούμε ότι μεταξύ δύο συγκρούσεων η προβολή του μορίου στον άξονα x πρέπει να διατρέξει δύο φορές την απόσταση l ανάμεσα στα δύο αντικριστά τοιχώματα του κύβου. Την ταχύτητα του μορίου κατά τον άξονα x τη γνωρίζουμε. Είναι η v_x της οποίας το μέτρο παραμένει σταθερό κατά τις συγκρούσεις με τα τοιχώματα και μόνο το πρόσημό της αλλάζει κάθε φορά που το μόριο χτυπάει στο τοίχωμα Α ή στο απέναντί του. Εάν με v_x συμβολίζουμε εις το εξής το $|v_x|$, η συχνότητα των κρούσεων στο τοίχωμα Α είναι

$$K = \frac{v_x}{2l}.$$

Η δύναμη επομένως που, αν εξασκούνταν συνεχώς, θα επέφερε την ίδια αλλαγή της ορμής στο τοίχωμα είναι

$$F = \frac{v_x}{2l} \cdot 2mv_x \quad \text{ή}$$

$$F = \frac{mv_x^2}{l} .$$

Εάν τώρα αναγάγουμε τη δύναμη αυτή στην επιφάνεια S του τοιχώματος A , έχουμε:

$$\frac{F}{S} = \frac{mv_x^2}{l \cdot l^2} .$$

Το πηλίκο όμως F/S δεν είναι άλλο από την πίεση p και το γινόμενο $l \cdot l^2$ είναι ο όγκος του δοχείου V , επομένως η "πίεση" p_1 που θα προκαλούσε στο τοίχωμα A (και φυσικά και σε όλα τα άλλα τοιχώματα, αφού η πίεση παντού είναι η ίδια) το μοναδικό μόριο του δοχείου θα ήταν

$$p_1 = \frac{mv_x^2}{V} .$$

Εάν τώρα πάρουμε, αντί του ενός, N μόρια μέσα στον κύβο, τότε το καθένα θα συμβάλλει με το δικό του v_x στη διαμόρφωση της πίεσης, ώστε η ολική πίεση p να είναι

$$p = \sum_{i=1}^N \frac{mv_{x_i}^2}{V} = \frac{m}{V} \sum_{i=1}^N v_{x_i}^2 . \quad (49.27)$$

Όσο είχαμε μόνο ένα μόριο μέσα στο δοχείο, το v_x του έμενε όπως είδαμε σταθερό. Τώρα που έχουμε πολλά μόρια, λόγω των συγκρούσεων μεταξύ τους, η ταχύτητά τους συνεχώς αλλάζει. Αν παρακολουθούσαμε ένα συγκεκριμένο μόριο, θα διαπιστώναμε ότι μετά από κάθε σύγκρουση έχει ένα διαφορετικό v_x . Εν τούτοις, λόγω της ανακατανομής της ταχύτητας που γίνεται συνεχώς ανάμεσα στα μόρια και του πολύ μεγάλου πλήθους τους, πρέπει να δεχθούμε ότι το άθροισμα των τετραγώνων των ταχυτήτων τους δεν αλλάζει από στιγμή σε στιγμή, και παραμένει πάντα το ίδιο.

Επειδή ο μέσος όρος των τετραγώνων των ταχυτήτων των N μορίων ορίζεται ως:

$$\overline{v_x^2} = \frac{\sum_{i=1}^N v_{x_i}^2}{N} ,$$

η σχέση (49.27) γράφεται:

$$p = N \frac{m \overline{v_x^2}}{V} . \quad (50.28)$$

Από την ανάλυση του διανύσματος της ταχύτητας στις συνιστώσες του γνωρίζουμε ότι:

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 .$$

Για ένα μεγάλο πλήθος μορίων και τυχαία κατανομή των ταχυτήτων τους, αφού δεν θα πρέπει να υπάρχει κάποιος λόγος προτίμησης για κάποια κατεύθυνση στον χώρο, θα πρέπει να δεχθούμε ότι

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} ,$$

ώστε για τη μία κατεύθυνση να ισχύει

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2} \quad (50.29)$$

και η σχέση (50.28) να γράφεται:

$$p = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \overline{v^2} \quad \text{ή}$$

$$pV = \frac{1}{3} N m \overline{v^2}$$

(50.30)

Η θερμοκρασία

Μέχρι τώρα χρησιμοποιήσαμε την έννοια της θερμοκρασίας, χωρίς να την έχουμε ιδιαίτερος ορίσει, ως κάποιο μέτρο για το πόσο ζεστό είναι ένα σύστημα.¹⁰

¹⁰ Επειδή το σώμα μας διαθέτει, διάσπαρτα κυρίως στο δέρμα, αισθητήρια της θερμοκρασίας, δεν χρειαζόμαστε κάποια ιδιαίτερη τεκμηρίωση για την ύπαρξη του μεγέθους αυτού.

Μια από της μεγαλύτερες επιτυχίες της κινητικής θεωρίας αποτελεί το γεγονός ότι μας επιτρέπει πλέον να έχουμε μια συγκεκριμένη αντίληψη του τι ακριβώς είναι η θερμοκρασία, φέρνοντας τη μάλιστα σε συσχέτιση με τη Μηχανική.

Από τη Μηχανική είναι γνωστό ότι η κινητική ενέργεια μεταφοράς ενός σώματος ισούται με το $1/2$ της μάζας του επί το τετράγωνο της ταχύτητάς του, ώστε για τη μέση κινητική ενέργεια ενός μορίου ισχύει:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} \quad \text{ή} \quad (51.31)$$

$$m \overline{v^2} = 2\bar{\varepsilon} .$$

Με αντικατάσταση στην εξίσωση (50.30) βρίσκουμε:

$$pV = \frac{2}{3} N \bar{\varepsilon} .$$

Αν αναφερόμαστε σε 1 mol τότε το N είναι ο αριθμός¹¹ Avogadro - Loschmidt $N_{A,L}$, ώστε για οποιοδήποτε ποσό μιας ουσίας να είναι

$$N = n N_{A,L} ,$$

όπου: n είναι το πλήθος των mol της ουσίας,

και αν με $\bar{E}$ χαρακτηρίσουμε τη συνολική μέση ενέργεια του ενός mol

$$\bar{E} = N_{A,L} \bar{\varepsilon} , \quad \text{τότε} \quad (51.32)$$

¹¹ Επειδή στη βιβλιογραφία ο αριθμός αυτός συμβολίζεται είτε ως N_A (αριθμός Avogadro) και είτε ως N_L (αριθμός Loschmidt), χρησιμοποιούμε τον συμβολισμό $N_{A,L}$. Η τιμή του $N_{A,L}$ υφίσταται και αυτή τη συνεχή "εξέλιξη" που προσφέρει η βελτίωση των πειραματικών δυνατοτήτων μας, έτσι ώστε να συναντάει κανείς διάφορες τιμές στη βιβλιογραφία ανάλογα με το πόσο παλιά είναι αυτή.

Ως η αντιπροσωπευτικότερη τιμή θεωρείται σήμερα

$$N_{A,L} = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} .$$

Σχετικά με την "αίσθηση" του πόσο μεγάλος είναι ο αριθμός αυτός, μπορεί να βρει κανείς διάφορες αναφορές στη βιβλιογραφία. Όπως π.χ. στο βιβλίο "Ο ΚΟΣΜΟΣ ΚΑΙ ΤΟ ΑΤΟΜΟ" του ίδιου συγγραφέα.

$$N\bar{\varepsilon} = n N_{A,L} \bar{\varepsilon} = n\bar{E} ,$$

και η σχέση (50.30) γράφεται:

$$pV = \frac{2}{3} n\bar{E} \quad (52.33)$$

Η αναλογία της εξίσωσης (52.33) με την εξίσωση των ιδανικών αερίων

$$pV = nRT$$

είναι πρόδηλη. Η εξίσωση (52.33) βασισμένη στην υπόθεση της κίνησης των μορίων περιγράφει τη συμπεριφορά των αερίων με τον ίδιο ακριβώς τρόπο, όπως και η εξίσωση των ιδανικών αερίων που βασίζεται στην εμπειρία.

Από τη σύγκριση όμως προκύπτει και κάτι άλλο σημαντικό. Βλέπει κανείς ότι:

$$\bar{E} = \frac{3}{2} R T \quad (52.34)$$

Η έννοια της θερμοκρασίας, που μέχρι τώρα χρησιμοποιήθηκε χωρίς ιδιαίτερη διευκρίνιση, ως η αίσθηση του "πιο ζεστό" ή "πιο κρύο" και μετρήθηκε αυθαίρετα με διάφορες κλίμακες, αποκτά πλέον ένα σαφές φυσικό περιεχόμενο. Η θερμοκρασία είναι το μέτρο της κινητικής ενέργειας μεταφοράς των μορίων. Όσο μεγαλώνει η θερμοκρασία, τόσο μεγαλύτερη γίνεται η κινητική ενέργεια που περιέχουν. Στο απόλυτο μηδέν τα μόρια ακινητούν και η κινητική ενέργεια μηδενίζεται. Αρνητικές θερμοκρασίες φυσικά δεν μπορούν να υπάρξουν. Η θερμοκρασία, έννοια ξένη για τη Μηχανική, αποκτά πλέον ένα νέο ορισμό. Σύμφωνα με την εξίσωση (52.34) η θερμοκρασία ορίζει κάθε φορά πόση κινητική ενέργεια μεταφοράς περιέχει το αέριο (π.χ. σε 25°C το ένα mol περιέχει 3,718 kJ κινητική ενέργεια μεταφοράς).

Όταν αναφερόμαστε στο μοριακό επίπεδο, είναι χρησιμότερο αντί της σταθεράς R να χρησιμοποιούμε τη **σταθερά Boltzmann** k που ορίζεται ως:

$$k = \frac{R}{N_{A,L}} \quad (52.35)$$

ώστε στο μοριακό επίπεδο η εξίσωση (52.34) να γράφεται

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT . \quad (53.36)$$

Σύμφωνα με τη σχέση (53.36) η ενέργεια που έχει κάθε μόριο είναι συνάρτηση μόνο της θερμοκρασίας. Το μέγεθός του, η μάζα του δεν παίζει κανένα ρόλο. Στην ίδια θερμοκρασία τα μόρια όλων των αερίων έχουν την ίδια κινητική ενέργεια.

Την κίνηση μεταφοράς ενός μορίου σε οποιαδήποτε κατεύθυνση μπορούμε, όπως είδαμε, να την αναλύσουμε σε συνιστώσες παράλληλες με τους τρεις άξονες του χώρου. Τη δυνατότητα κίνησης παράλληλα με έναν άξονα του χώρου την ονομάζουμε **βαθμό ελευθερίας μεταφοράς**. Το μόριο του αερίου έχει τρεις βαθμούς ελευθερίας μεταφοράς και σύμφωνα με τη σχέση (50.29) μπορούμε να πούμε ότι για τον κάθε βαθμό αποταμιεύει το 1/3 της κινητικής του ενέργειας. Έτσι η ενέργεια που αντιστοιχεί σε κάθε βαθμό ελευθερίας στο μόριο είναι 1/2 kT και στο mol 1/2 RT .

Ανάλογοι συλλογισμοί μας επιτρέπουν να αποκτήσουμε κάποια αντίληψη για την ταχύτητα της θερμικής κίνησης των μορίων. Από τις σχέσεις (51.31) και (51.32) προκύπτει ότι:

$$\bar{E} = \frac{1}{2} N_{A,L} \cdot \overline{mv^2} .$$

Το γινόμενο όμως $N_{A,L} \cdot m$ δεν είναι άλλο από το μοριακό βάρος M της ουσίας,

$$M = N_{A,L} \cdot m , \quad (53.37)$$

και λαμβάνοντας υπόψη την (52.34) βρίσκουμε πως:

$$\begin{aligned} \overline{v^2} &= 3 \frac{RT}{M} \quad \text{ή} \\ \sqrt{\overline{v^2}} &= \sqrt{3 \frac{RT}{M}} . \end{aligned} \quad (53.38)$$

Η σχέση (53.38) φανερώνει ότι, για την ίδια θερμοκρασία, η ταχύτητα¹² των μορίων είναι αντιστρόφως ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας της μάζας τους, όπως άλλωστε είναι και αναμενόμενο, αφού σύμφωνα με την (53.36) τα μόρια έχουν την ίδια ενέργεια ανεξαρτήτως της μάζας τους. Χρησιμοποιώντας την εξίσωση (53.38) μπορούμε να υπολογίσουμε την ταχύτητα που αντιστοιχεί σε κάθε θερμοκρασία για κάθε είδος μορίου. Π.χ. τα μόρια του He ($M = 0,004$, επειδή στο SI η μάζα μετρείται σε kg) στους 25°C έχουν ταχύτητα (ακριβέστερα τετραγωνική ρίζα του μέσου όρου των τετραγώνων των ταχυτήτων) 1363 m/s ή 4907 km/h . Τα μόρια των ατμών του Ag στους 1200°C έχουν 583 m/s ή 2100 km/h .

Η ταχύτητες είναι πράγματι πολύ μεγάλες, είναι συγκρίσιμες με την ταχύτητα του ήχου, και χρειάζεται ασφαλώς κάποια προσπάθεια για να συνειδητοποιήσει κανείς ότι το καθένα από τα απίστευτα πολλά μόρια του αέρα που μας περιβάλλει κινείται ασταμάτητα με ταχύτητες της τάξεως των χιλιάδων χιλιομέτρων την ώρα. Οι αισθήσεις μας δεν μας επιτρέπουν να έχουμε κάποια άμεση αντίληψη για την κίνηση αυτή, εν τούτοις η κίνηση των μορίων αποτελεί πραγματικότητα. Αποδείχθηκε με πλήθος πειράματα και, όπου μετρήθηκαν οι ταχύτητες, βρέθηκαν οι τιμές που υπολογίζονται από τη θεωρία. Έτσι σήμερα δεχόμαστε χωρίς επιφύλαξη ότι η κινητική θεωρία περιγράφει ορθά τόσο τη συμπεριφορά των αερίων (εξήγηση της πίεσης και της εξάρτησής της από τον όγκο), όσο και τη σχέση της θερμοκρασίας με την κινητική κατάσταση των μορίων.

Ο αριθμός των συγκρούσεων και ο μέσος ελεύθερος δρόμος

Η άτακτη κίνηση των μορίων του αερίου στον χώρο είναι επόμενο να οδηγεί σε συγκρούσεις των μορίων όχι μόνο με τα τοιχώματα, που όπως είδαμε είναι η αιτία της πίεσης, αλλά και μεταξύ τους.

Τα μόρια βέβαια έχουν πολύ μικρές διαστάσεις σε σύγκριση με τις μεταξύ τους αποστάσεις, το τεράστιο πλήθος τους όμως και η υπερβολικές τους ταχύτητες κάνουν τις συγκρούσεις αυτές πολύ συχνές. Τα ερωτήματα "πόσες

¹² Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η τετραγωνική ρίζα του μέσου όρου των τετραγώνων των ταχυτήτων είναι διαφορετική από τον μέσο όρο των ταχυτήτων $\bar{v}$. Όταν γνωρίσουμε την κατανομή των ταχυτήτων, θα είμαστε σε θέση (σελίδα 73) να βρούμε τη σχέση των μέσων αυτών τιμών μεταξύ τους.

τέτοιες συγκρούσεις γίνονται στη μονάδα του χρόνου" ή "πόση είναι κατά μέσον όρο η διαδρομή που κάνει ένα μόριο από τη μια σύγκρουση στην άλλη" έχουν πολλαπλό (χημική κινητική, φαινόμενα μεταφοράς) ενδιαφέρον.

Για να υπολογίσουμε τα μεγέθη αυτά, ας θεωρήσουμε ότι ένα μόριο είναι μια σφαίρα¹³ με διάμετρο σ που κινείται με ταχύτητα v . Από σύγκρουση σε σύγκρουση το μόριο κινείται ευθύγραμμα με σταθερή ταχύτητα. Μετά από κάθε σύγκρουση η κατεύθυνση και η ταχύτητα αλλάζουν, η κίνηση όμως παραμένει ευθύγραμμη. Έτσι για τις ανάγκες του υπολογισμού μας μπορούμε να θεωρήσουμε ότι το μόριο κινείται επάνω σε μια ευθεία και ότι η ταχύτητά του v είναι μια μέση τιμή των ταχυτήτων που έχει στο κάθε κομμάτι της τεθλασμένης γραμμής την οποία στην πραγματικότητα ακολουθεί.

Κατά την κίνηση αυτή το μόριο διαγράφει στη μονάδα του χρόνου έναν κύλινδρο που έχει διάμετρο σ και μήκος v , όπου το μέγεθος v εδώ έχει πια μόνο διάσταση μήκους, εφ' όσον έχουμε αναφερθεί στη μονάδα του χρόνου. Όσα μόρια βρεθούν μέσα στον όγκο αυτό, θα συγκρουστούν μαζί του. Δεν είναι ανάγκη όμως το κέντρο των μορίων αυτών, που τα θεωρούμε και αυτά σφαίρες, να βρίσκεται μέσα στον κύλινδρο που διαγράφει το μόριό μας. Μπορεί να βρίσκεται και εκτός του κυλίνδρου. Αρκεί και το ελάχιστο μέρος της περιφέρειας ενός άλλου μορίου να βρίσκεται μέσα στον κύλινδρο για να έχουμε σύγκρουση. Συγκρούσεις θα έχουμε με όλα τα μόρια που τα κέντρα τους βρίσκονται μέχρι και σε απόσταση $\sigma/2$ από την επιφάνεια του κυλίνδρου¹⁴. Ο "επικίνδυνος" χώρος επομένως, αυτός δηλαδή όπου αν βρεθούν τα κέντρα των μορίων θα έχουμε σύγκρουση, είναι ένας κύλινδρος πάλι αλλά με διπλάσια διάμετρο. Ένας κύλινδρος με διάμετρο 2σ και μήκος v που έχει όγκο

$$V = \pi \sigma^2 v .$$

¹³ Στην πραγματικότητα δεν μπορούμε να φανταζόμαστε τα μόρια σαν "μπίλιες", γιατί ούτε "σκληρά" είναι ούτε σφαιρικά συνήθως. Για την απλούστευση εν τούτοις των υπολογισμών μπορούμε να δεχθούμε την προσέγγιση αυτή, χωρίς να κάνουμε μεγάλο λάθος.

¹⁴ Σε όλους τους παραπέρα υπολογισμούς θεωρούμε ότι η διάμετρος όλων των μορίων είναι σ , πράγμα που ισχύει πάντα όταν έχουμε ενιαίο αέριο. Αν ενδιαφερόμασταν για τις συγκρούσεις μορίων με διαφορετικές διαμέτρους σ_1 και σ_2 , πάλι τους ίδιους θα χρησιμοποιούσαμε, μόνον που στη θέση του σ θα βάζαμε το

$$\frac{\sigma_1}{2} + \frac{\sigma_2}{2} .$$

Αν στη μονάδα του όγκου υπάρχουν N/V μόρια, τότε ο **αριθμός των συγκρούσεων** που θα υποστεί το ένα μόριο στη μονάδα του χρόνου είναι

$$A = \pi \sigma^2 v \frac{N}{V} .$$

Εδώ όμως πρέπει να ασχοληθούμε λίγο περισσότερο με το ποια τιμή θα πρέπει να δεχθούμε ότι έχει το v . Κατ' αρχήν μπορούμε να πούμε ότι η μέση ταχύτητα ενός μορίου κατά τη διάρκεια μιας μακράς διαδρομής, όπου γίνονται πολλές συγκρούσεις, δεν είναι άλλη από την μέση ταχύτητα όλων των μορίων $\bar{v}$ που θα γνωρίσουμε σε επόμενο κεφάλαιο (σελίδα 73) Στον συλλογισμό όμως που κάναμε μέχρι τώρα, θεωρήσαμε ότι το ένα μόριο κινείται και τα υπόλοιπα είναι ακίνητα. Αυτό το δικαίωμα το έχουμε, μολονότι ξέρουμε ότι και τα υπόλοιπα μόρια κινούνται, αρκεί να έχουμε υπόψη μας ότι η ταχύτητα για την οποία μιλάμε δεν είναι η μέση ταχύτητα $\bar{v}$ ούτε βέβαια και το διπλάσιό της, γιατί δεν κινούνται όλα τα άλλα μόρια ενάντια σε αυτό που θεωρούμε. Οι συγκρούσεις θα γίνουν υπό διάφορες γωνίες από 0° (το μόριο που εξετάζουμε πέφτει επάνω στο προπορευόμενό του) μέχρι 180° (μετωπική σύγκρουση με ένα μόριο που έρχεται ακριβώς αντίθετα).

Μπορεί κανείς να δείξει ότι στην τυχαία κατανομή των ταχυτήτων η δραστική ταχύτητα για τις συγκρούσεις είναι $\sqrt{2} \cdot \bar{v}$, ώστε ο αριθμός των συγκρούσεων να υπολογίζεται

$$A = \sqrt{2} \pi \sigma^2 \bar{v} \frac{N}{V} \quad (56.39)$$

Ο **μέσος ελεύθερος δρόμος** λ που διανύει ένα μόριο μεταξύ δύο συγκρούσεων είναι ο ολικός δρόμος που διανύει στη μονάδα του χρόνου, δηλαδή το $\bar{v}$, αφού διαιρεθεί με το πλήθος των συγκρούσεων A που υφίσταται στο ίδιο χρονικό διάστημα

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \sigma^2} \frac{V}{N} \quad (56.40)$$

Αν τέλος ενδιαφερόμαστε για το **συνολικό πλήθος των συγκρούσεων** Z που γίνονται ανά μονάδα χρόνου και όγκου μέσα σε ένα αέριο, δεν έχουμε παρά τον αριθμό των συγκρούσεων A που υφίσταται το ένα μό-

ριο να το πολλαπλασιάσουμε επί το πλήθος των μορίων N/V διαιρώντας συγχρόνως και με το 2, μια που σε κάθε σύγκρουση μετέχουν δύο μόρια

$$Z = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi \sigma^2 \bar{v} \left(\frac{N}{V} \right)^2 \quad (57.41)$$

Οι σχέσεις (56.39) (56.40) (57.41) μας δίνουν τη δυνατότητα να υπολογίσουμε τα αντίστοιχα μεγέθη εφ' όσον γνωρίζουμε τη διάμετρο των μορίων, το πλήθος τους στον χώρο και την ταχύτητά τους. Το A έχει διαστάσεις αριθμού ανά μονάδα χρόνου, το λ έχει διαστάσεις μήκους, το Z είναι αριθμός ανά μονάδα όγκου και χρόνου.

Ενδιαφέρον είναι ότι, όπως δείχνει η σχέση (56.40), το λ δεν εξαρτάται από την ταχύτητα των μορίων. Καθώς αυξάνεται η ταχύτητα, μεγαλώνει και το πλήθος των συγκρούσεων και το μήκος που διανύεται στη μονάδα του χρόνου. Ο ελεύθερος δρόμος μένει σταθερός. Αν ξέρουμε το σ και το N/V μπορούμε να υπολογίσουμε το λ αμέσως. Για παράδειγμα, αν κάποιο αέριο έχει διάμετρο μορίων 3E (σε αυτήν την τάξη μεγέθους είναι συνήθως η διάσταση των μικρών μορίων) και βρίσκεται σε κανονική θερμοκρασία και πίεση, όπου μπορούμε να θεωρήσουμε ότι για ένα mol τα $6,023 \cdot 10^{23}$ μόρια (το N είναι το $N_{A,L}$) καταλαμβάνουν όγκο $22,4\text{ l}$ (το V είναι ο μοριακός όγκος), υπολογίζουμε από τη σχέση (56.40) (προσοχή στη σωστή χρήση των μονάδων) πως το λ είναι $9,3 \cdot 10^{-8}\text{ m}$. Ένα μήκος δηλαδή στην τάξη του $0,1\text{ }\mu\text{m}$. Φυσικά το μήκος αυτό εξαρτάται πάρα πολύ από την πίεση. Αν κατεβάσουμε την πίεση στο ένα εκατομμυριοστό της ατμόσφαιρας (όπως εύκολα γίνεται σε μια συνηθισμένη συσκευή κενού), τότε, αφού ο όγκος θα μεγαλώσει

κατά ένα εκατομμύριο φορές, το λ θα έρθει στην τάξη των 10 cm. Τα μόρια μέσα στη συσκευή του κενού χτυπούν κυρίως με τα τοιχώματα της συσκευής και όχι μεταξύ τους.

Για τον υπολογισμό του αριθμού των συγκρούσεων είτε του ενός μορίου (A) είτε του συνόλου των μορίων στη μονάδα του όγκου (Z) πρέπει να γνωρίζουμε επιπλέον και την ταχύτητα $\bar{v}$ των μορίων. Όπως θα δούμε σε επόμενο κεφάλαιο, η ίδια η κινητική θεωρία θα μας δώσει τη δυνατότητα να υπολογίσουμε με βάση τη σχέση (73.58) τη μέση ταχύτητα των μορίων. Με τον τρόπο αυτό μπορεί τότε να βρει κανείς ότι σε κανονικές συνθήκες ένα μόριο αερίου συγκρούεται με άλλα μόρια κάπου δέκα δισεκατομμύρια φορές κατά τη διάρκεια ενός δευτερολέπτου, ενώ οι συνολικές συγκρούσεις που γίνονται κατά τη διάρκεια ενός δευτερολέπτου μέσα σε ένα κυβικό εκατοστό αερίου είναι της τάξεως των 10^{30} .

Ο αριθμός αυτός είναι τόσο μεγάλος, που δύσκολα μπορεί να έχει κανείς αίσθηση του μεγέθους του. Αν προσπαθούσαμε να μικρύνουμε και τον όγκο και τον χρόνο στον οποίο αναφερόμαστε, πάλι δύσκολα μπορούμε να συλλάβουμε πόσο μεγάλος είναι ο αριθμός αυτός. Αν αναφερόμαστε, αντί στο κυβικό εκατοστό, στο κυβικό χιλιοστό και, αντί στο δευτερόλεπτο, στο χιλιοστό του δευτερολέπτου, τότε ο αριθμός των συγκρούσεων θα έπεφτε στο 10^{24} , στην τάξη μεγέθους δηλαδή του $N_{A,L}$.

Η κατανομή της ταχύτητας

Η ποικιλία των ταχυτήτων στα μόρια των αερίων

Το πλήθος των συγκρούσεων μεταξύ των μορίων ενός αερίου είναι, όπως είδαμε, πολύ μεγάλο. Σε κάθε μια από αυτές τις συγκρούσεις το κάθε μόριο αλλάζει την ταχύτητά του, και κατά την κατεύθυνση και κατά την τιμή της. Με τον τρόπο αυτό διαμορφώνεται μια μεγάλη ποικιλία τιμών για την ταχύτητα των μορίων

Το τεράστιο πλήθος των μορίων, οι τόσο μικρές διαστάσεις τους και το γεγονός ότι το κάθε μόριο αλλάζει "από στιγμή σε στιγμή" την ταχύτητά του, καθιστούν την πειραματική καταγραφή της ταχύτητας κάθε μορίου χω-

ριστά εξαιρετικά δυσχερή. Το μεγάλο πλήθος των μορίων όμως σε συνδυασμό με το γεγονός ότι πολύ σπάνια ενδιαφερόμαστε για την τύχη και τη συμπεριφορά ενός μόνο μορίου, μας δίνει τη δυνατότητα να μελετήσουμε τη συμπεριφορά του συνόλου των μορίων με τη στατιστική. Να εξετάσουμε τη στατιστική κατανομή τους στις διάφορες περιοχές τιμών της ταχύτητας. Να απαντήσουμε λ.χ. στο ερώτημα: Πόσα μόρια ή ποιο ποσοστό του συνόλου των μορίων έχουν ταχύτητα από 500 m s^{-1} μέχρι 510 m s^{-1} .

Μολονότι η ταχύτητα του καθενός μορίου αλλάζει συνεχώς, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι, εφ' όσον η θερμοκρασία παραμένει σταθερή, το ποσοστό των μορίων που εντάσσεται σε κάποια περιοχή ταχυτήτων (π.χ. από 500 m s^{-1} μέχρι 510 m s^{-1}) παραμένει σταθερό. Στην πραγματικότητα, από τη μια στιγμή στην άλλη, σε κάποια από τα μόρια της ομάδας αυτής η ταχύτητα, λόγω των συγκρούσεων, θα πέσει κάτω από το 500 m s^{-1} ή θα ανέβει επάνω από το 510 m s^{-1} και τα αντίστοιχα μόρια δεν θα ανήκουν πλέον στην ομάδα. Εν τούτοις κάποια άλλα μόρια από άλλες περιοχές ταχύτητας θα αποκτήσουν εν τω μεταξύ ταχύτητες τέτοιες, που να τα κατατάσσουν στην εξεταζόμενη περιοχή. Το μεγάλο πλήθος των μορίων, το οποίο αποκλείει την εμφάνιση διακυμάνσεων στις τιμές των ταχυτήτων, εγγυάται ότι ο αριθμός των νεοεισερχομένων στη ομάδα μορίων θα είναι ίσος με τον αριθμό των μορίων που απομακρύνθηκαν.

Εφ' όσον το πλήθος των μορίων που βρίσκεται στη συγκεκριμένη περιοχή ταχυτήτων δεν αλλάζει, θα μπορούσαμε, για τη διευκόλυνση των συλλογισμών μας, να ισχυριστούμε ότι η ταχύτητα των μορίων παραμένει σταθερή και με τη δικαιολογημένη αυτή παραδοχή να προχωρήσουμε στο ερώτημα: με ποιο τρόπο θα μπορούσαμε να βρούμε την κατανομή των μορίων στις διάφορες περιοχές ταχυτήτων.

Αυτό που χρειάζεται να κάνουμε είναι ένα είδος "*κοκκομετρικής ανάλυσεως*"¹⁵. Πρέπει να περάσουμε τα μόρια από μια σειρά από "*κόσκινα ταχύτητας*", για να μπορούμε να βρούμε πόσα είναι αυτά που π.χ. έχουν ταχύτητα μεγαλύτερη από 500 m s^{-1} (πέρασαν το προηγούμενο κόσκινο) μικρότερη όμως από 510 m s^{-1} (δεν πέρασαν το επόμενο).

¹⁵ Κοκκομετρική ανάλυση ονομάζεται η διαδικασία με την οποία βρίσκουμε την κατανομή του μεγέθους των κόκκων κάποιου στερεού, π.χ. της άμμου. Περνάμε την άμμο από μια σειρά κόσκινα με συνεχώς μικρότερα ανοίγματα. Οι κόκκοι που κατόρθωσαν να περάσουν το προηγούμενο κόσκινο, αλλά όχι και το επόμενο, αποτελούν την ομάδα των κόκκων που έχουν μέγεθος ανάμεσα στις τιμές των ανοιγμάτων.

Αν εξετάζαμε την ταχύτητα κατά μία μόνο διεύθυνση στον χώρο, θα μπορούσαμε να φανταστούμε μια διάταξη για το "κοσκίνισμα της ταχύτητας" ως εξής: Να αφήσουμε τα μόρια να τρέξουν όλα από το ίδιο σημείο εκκινήσεως ενάντια σε ένα πεδίο δυνάμεων αντίθετο προς την κίνησή τους. Καθώς θα τρέχουν τα μόρια, θα μετατρέπουν την κινητική τους ενέργεια σε δυναμική και, ανάλογα με την αρχική τους ταχύτητα, θα φτάσουν άλλα σε μικρότερη και άλλα σε μεγαλύτερη απόσταση από την αφετηρία.

Αν τώρα, μετά την αποκατάσταση σταθερών συνθηκών, εξετάσουμε τη διαδρομή όπου έλαβε χώρα ο "αγώνας δρόμου", θα διαπιστώσουμε ότι, ανάλογα με την απόσταση από την αφετηρία, η κάθε περιοχή είναι κατοικημένη με περισσότερα ή λιγότερα μόρια που κατόρθωσαν να φτάσουν μέχρι εκεί, δεν είχαν όμως αρκετή ενέργεια για να πάνε μακρύτερα. Το πλήθος των μορίων κάθε περιοχής θα εκφράζει ακριβώς το πλήθος των μορίων που είχαν την αντίστοιχη αρχική ταχύτητα.

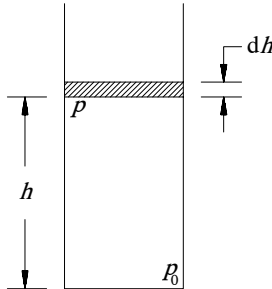
Μια τέτοια διάταξη που να επιτρέπει το "κοσκίνισμα των ταχυτήτων", μας προσφέρεται στην ατμόσφαιρα. Η κατανομή των μορίων του αέρα στα διάφορα ύψη της ατμόσφαιρας εκφράζει την κατανομή των μορίων στις διάφορες τιμές της ταχύτητας. Η ατμόσφαιρα της Γης υπάρχει εξ αιτίας του ανταγωνισμού (και στη συνέχεια της ισορροπίας) ανάμεσα στη βαρύτητα και στην κίνηση των μορίων. Αν δεν υπήρχε η κίνηση, τα μόρια του αέρα θα μαζεύονταν, όπως τα μόρια των υγρών, στην επιφάνεια της γης σχηματίζοντας ένα ενιαίο στρώμα σαν τη θάλασσα. Αν δεν υπήρχε η βαρύτητα ή δεν επαρκούσε, τα μόρια του αέρα θα έφευγαν στο διάστημα και η Γη θα έμενε χωρίς ατμόσφαιρα όπως η Σελήνη.

Ο ανταγωνισμός ανάμεσα στη βαρύτητα και την ταχύτητα οδηγεί στην κατανομή των μορίων στα διάφορα ύψη της ατμόσφαιρας. Φυσικά, όπως και στη συνεχή αλλαγή της ταχύτητας των μορίων, τα μόρια σε μια περιοχή της ατμόσφαιρας δεν μένουν πάντα τα ίδια. Συνεχώς φεύγουν μόρια από την περιοχή, αντικαθίστανται όμως από άλλα που είχαν την ταχύτητα που τους επέτρεψε να φτάσουν τόσο υψηλά, ώστε το πλήθος τους να παραμένει σταθερό.

Για να βρούμε την κατανομή των μορίων στις διάφορες τιμές της ταχύτητας σε μία κατεύθυνση στον χώρο, θα αρκούσε να γνωρίζουμε τη συγκέντρωση του αέρα στα διάφορα ύψη της ατμόσφαιρας. Αυτή όμως μας είναι γνωστή από την εξάρτηση της πίεσης από το υψόμετρο.

Η αλλαγή της βαρομετρικής πίεσης με το ύψος

Το πώς αλλάζει η βαρομετρική πίεση με το υψόμετρο¹⁶, μπορούμε να το υπολογίσουμε, ανεξάρτητα από τις σκέψεις μας για την κίνηση των μορίων, με τον ακόλουθο συλλογισμό:



Σχήμα 61.12 Για τον υπολογισμό της αλλαγής της πίεσης με το ύψος

Ας θεωρήσουμε μια κατακόρυφη αέρια στήλη, όπως φαίνεται στο σχήμα 61.12, με ενιαία σταθερή διατομή S . Στον πυθμένα της στήλης, στο έδαφος, επικρατεί η βαρομετρική πίεση p_0 που προκαλείται από το βάρος της υπερκείμενης στήλης του αερίου. Για να είμαστε σε θέση να υπολογίσουμε την πίεση p σε οποιοδήποτε ύψος h από το έδαφος, σκόπιμο είναι να ξεκινήσουμε υπολογίζοντας την αλλαγή της πίεσης dp που θα έχουμε, όταν αυξήσουμε το ύψος κατά dh . Η αύξηση του ύψους θα ελαττώσει το βάρος της υπερκείμενης στήλης κατά το βάρος dB του στρώματος dh και εφ' όσον S είναι το εμβαδόν της διατομής της στήλης, η πίεση θα αλλάξει κατά

$$dp = -\frac{dB}{S} . \quad (61.42)$$

¹⁶ Ένας τέτοιος υπολογισμός θα ήταν χρήσιμος για πολλούς λόγους. Π.χ. για τη βαθμονόμηση ενός οργάνου που θα μας επέτρεπε να βρίσκουμε το υψόμετρο όπου είμαστε, μετρώντας τη βαρομετρική πίεση στο σημείο εκείνο.

Το dB μπορεί να υπολογιστεί από τον όγκο dV της στιβάδας (που δεν είναι άλλος από το γινόμενο $S \cdot dh$), την πυκνότητα του αερίου ρ και την επιτάχυνση της βαρύτητας g ,

$$dB = S \cdot dh \cdot \rho \cdot g,$$

ώστε η σχέση (61.42) γίνεται

$$dp = -\rho \cdot g \cdot dh. \quad (62.43)$$

Η πυκνότητα του αερίου όμως είναι το πηλίκο της μάζας M που έχει ένα mol του αερίου δια του όγκου V που καταλαμβάνει το ένα mol στις συνθήκες που το εξετάζουμε. Αν δεχθούμε ότι το αέριο συμπεριφέρεται ιδανικά, μπορούμε τον όγκο του να τον αντικαταστήσουμε με βάση την εξίσωση των τελείων αερίων και για την πυκνότητα να έχουμε:

$$\rho = \frac{pM}{RT}.$$

Αν βάλουμε την έκφραση αυτή του ρ στη σχέση (62.43) και χωρίσουμε τις μεταβλητές, βρίσκουμε:

$$\frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT} dh.$$

Από την ολοκλήρωση της σχέσης αυτής θα προκύψει η επιθυμητή συνάρτηση της αλλαγής της πίεσης με το ύψος

$$\int_{p=p_0}^p \frac{dp}{p} = \int_{h=0}^h -\frac{Mg}{RT} dh.$$

Αν θεωρήσουμε ότι το g δεν αλλάζει με την αλλαγή του ύψους και ότι και η θερμοκρασία παραμένει σταθερή σε όλο το μήκος της στήλης από $h = 0$ μέχρι h , τότε η ολοκλήρωση δίνει

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{Mgh}{RT}, \quad (62.44)$$

ώστε απολογαριθμίζοντας να βρούμε τη σχέση που ζητούσαμε:

$$p = p_0 e^{\frac{-Mgh}{RT}} \quad (63.45)$$

Η σχέση (63.45), γνωστή ως **βαρομετρική σχέση του ύψους**, επιτρέπει τον υπολογισμό της πίεσης σε κάθε ύψος, επιτρέπει όμως ακολουθώντας και τον υπολογισμό του πλήθους των μορίων στο ύψος αυτό. Επειδή ο αριθμός των μορίων N που περιέχονται σε ποσότητα n mol ισούται με $n \cdot N_{A,L}$ και το n για ιδανικά αέρια ισούται, βάσει της εξίσωσης των τελείων αερίων, με το πηλίκο pV/RT ο αριθμός των μορίων βρίσκεται ως:

$$N = \frac{pV}{RT} N_{A,L}, \quad (63.46)$$

ώστε για το πλήθος των μορίων dN_h που αποτελούν το στρώμα του αέρος το οποίο βρίσκεται σε ύψος h , με όγκο dV υπό πίεση p_h μπορούμε να γράψουμε:

$$dN_h = \frac{p_h dV}{RT} N_{A,L}$$

ή αντικαθιστώντας το p_h σύμφωνα με τη σχέση (63.45) και το dV με $S \cdot dh$

$$dN_h = \frac{p_0 S \cdot N_{A,L}}{RT} e^{\frac{-Mgh}{RT}} dh. \quad (63.47)$$

Αν ονομάσουμε N_0 το πλήθος των μορίων που βρίσκεται ανά μονάδα ύψους σε ένα στρώμα με διατομή S και πίεση p_0 , τότε σύμφωνα με τη σχέση (63.46) (για ύψος στρώματος ίσο με τη μονάδα) θα έχουμε

$$N_0 = \frac{p_0 S \cdot N_{A,L}}{RT},$$

η σχέση (63.47) γράφεται

$$dN_h = N_0 e^{\frac{-Mgh}{RT}} dh \quad (63.48)$$

και το σύνολο των μορίων της στήλης $N_{ολ}$ βρίσκεται από την ολοκλήρωση

$$N_{\text{ολ.}} = N_0 \int_{h=0}^{\infty} e^{\frac{-Mgh}{RT}} dh, \quad (64.49)$$

ώστε να είμαστε σε θέση να υπολογίσουμε το ποσοστό των μορίων που βρίσκονται σε ύψος h μέσα σε μια στοιβάδα με πάχος dh σε σχέση με το σύνολο των μορίων

$$\frac{dN_h}{N_{\text{ολ.}}} = \frac{N_0 e^{\frac{-Mgh}{RT}} dh}{N_0 \int_{h=0}^{\infty} e^{\frac{-Mgh}{RT}} dh}. \quad (64.50)$$

Η κατανομή της ταχύτητας στα μόρια των αερίων

Σε όλες τις προηγούμενες σχέσεις το γινόμενο Mgh δεν είναι άλλο από τη δυναμική ενέργεια E που έχει ένα mol αερίου ευρισκόμενο σε ύψος h μέσα στο πεδίο βαρύτητας της γης, ώστε η σχέση (64.50) να αναφέρεται όχι μόνο σε ύψος αλλά και σε ενέργεια.

Αν αναφερθούμε, αντί στο ένα mol, στο ένα μόριο (με μάζα m και δυναμική ενέργεια ε), τότε λαμβάνοντας υπόψη ότι σύμφωνα με τις σχέσεις (51.32), (52.35) και (53.37)

$$\frac{M}{R} = \frac{m}{k},$$

βρίσκουμε πως η σχέση (64.50), μετά την απαλοιφή του N_0 , γράφεται:

$$\boxed{\frac{dN_{\varepsilon}}{N_{\text{ολ.}}} = \frac{e^{\frac{-\varepsilon}{kT}} d\varepsilon}{\int_{\varepsilon=0}^{\infty} e^{\frac{-\varepsilon}{kT}} d\varepsilon}} \quad (64.51)$$

Η σχέση (64.51), γνωστή ως **κατανομή Boltzmann**, περιγράφει πώς τα μόρια του αερίου καταλαμβάνουν διάφορες στάθμες δυναμικής ενέργειας μέσα σε ένα πεδίο. Η δυνατότητα όμως των μορίων να φτάσουν σε ύψος h , να έχουν δηλαδή δυναμική ενέργεια ε , είναι αποτέλεσμα της κι-

νητικής ενέργειας που είχαν ξεκινώντας, η οποία για την κατεύθυνση z του χώρου που εξετάζουμε ισούται ως γνωστόν με το εν δεύτερον του γινομένου της μάζας επί το τετράγωνο της συνιστώσας της ταχύτητας στην κατεύθυνση αυτή.

Έτσι η σχέση (64.51) μπορεί να ξαναγραφεί, ώστε να αναφέρεται στην ταχύτητα των μορίων ως προς τη μία κατεύθυνση στον χώρο. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η ταχύτητα αυτή μπορεί να έχει τιμές από το $-\infty$ μέχρι το $+\infty$, η σχέση (64.51) γράφεται:

$$\frac{dN_{v_z}}{N_{\text{ολ.}}} = \frac{e^{\frac{-m}{2kT}v_z^2} dv_z}{\int_{v_z=-\infty}^{+\infty} e^{\frac{-m}{2kT}v_z^2} dv_z} \quad (65.52)$$

όπου: dN_{v_z} το πλήθος των μορίων που η συνιστώσα της ταχύτητάς τους κατά μία κατεύθυνση έχει τιμή κυμαινόμενη από v_z μέχρι $v_z + dv_z$.

Επειδή αποδεικνύεται ότι το ολοκλήρωμα στον παρονομαστή της σχέσης (65.52) έχει την τιμή

$$\sqrt{\frac{2kT\pi}{m}},$$

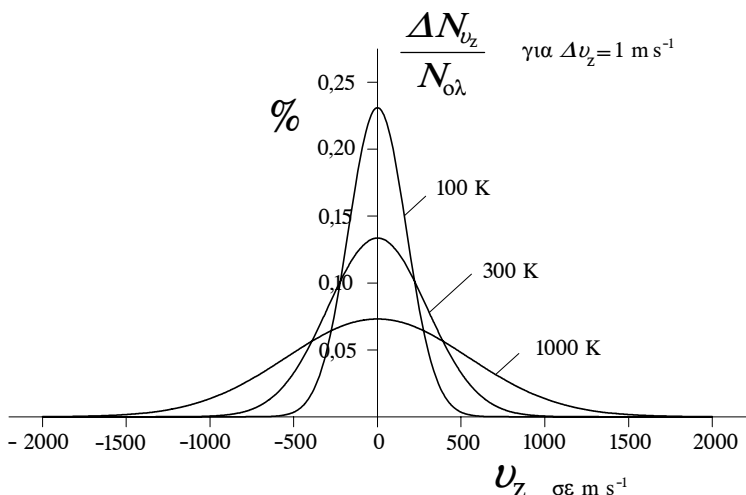
βρίσκουμε:

$$\frac{dN_{v_z}}{N_{\text{ολ.}}} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} e^{\frac{-m}{2kT}v_z^2} dv_z \quad (65.53)$$

Από τη σχέση (65.53) μπορούμε πλέον να υπολογίσουμε¹⁷ το ποσοστό των μορίων που κατατάσσονται σε μια περιοχή ταχυτήτων.

¹⁷ Για τον υπολογισμό μπορούμε να φανταστούμε όλη την έκταση των ταχυτήτων χωρισμένη σε ζώνες ταχύτητας πλάτους 1 m s^{-1} και να κάνουμε αριθμητική ολοκλήρωση ανάμεσα στα όρια κάθε ζώνης για να βρούμε έτσι το εκάστοτε ποσοστό. Μπορούμε όμως πολύ ευκολότερα να διαιρέσουμε και τα δύο μέρη της εξίσωσης με το du_z και να υπο-

Στο σχήμα 66.13 υπάρχουν διαγράμματα για την κατανομή των μορίων του αζώτου σε διάφορες ταχύτητες και για τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες.



Σχήμα 66.13 Κατανομή της ταχύτητας κατά τη μία κατεύθυνση για μόρια αζώτου σε διάφορες θερμοκρασίες

Στον κατακόρυφο άξονα παριστάνεται το ποσοστό των μορίων που έχουν ταχύτητα κυμαινόμενη σε εύρος 1 m s^{-1} γύρω από την εκάστοτε αναφερόμενη v_x . Το ποσοστό π.χ. των μορίων που σε θερμοκρασία 300 K έχουν ταχύτητες από $499,5 \text{ m s}^{-1}$ μέχρι $500,5 \text{ m s}^{-1}$ είναι $0,034\%$. Βεβαίως υπάρχουν και άλλα τόσα μόρια που έχουν ταχύτητες από $-499,5 \text{ m s}^{-1}$ μέχρι $-500,5 \text{ m s}^{-1}$ (η συνιστώσα στον άξονα z κατευθύνεται προς τα κάτω), ώστε η καμπύλη να έχει τη συμμετρική μορφή "του κώδωνος" (της καμπάνας) μιας καμπύλης τυχαίας κατανομής κατά Gauss. Εφ' όσον οι θετικές και αρνητικές τιμές της ταχύτητας είναι εξίσου πιθανές, η μέση τιμή της ταχύτητας είναι μηδέν, ενώ για τον μέσο όρο των τετραγώνων ισχύει

$$\overline{v_z^2} = \frac{kT}{m},$$

όπως αντιστοιχεί για τη μέση ενέργεια ενός βαθμού ελευθερίας μεταφοράς.

λογίσουμε την **πυκνότητα του ποσοστού** ανά μονάδα της ταχύτητας βρίσκοντας έτσι ποσοστό επί $1/\text{μονάδα της ταχύτητας}$ δηλαδή s m^{-1} .

Η σχέση (65.53) και οι καμπύλες του σχήματος 66.13 δίνουν ταυτόχρονα και την πιθανότητα να έχει κάποιο μόριο ταχύτητα που να βρίσκεται στη συγκεκριμένη εκάστοτε περιοχή για τη μία κατεύθυνση του χώρου. Η κατεύθυνση z που επιλέξαμε για τους συλλογισμούς μας ήταν πολύ χρήσιμη, γιατί μας βοήθησε να κάνουμε τους υπολογισμούς (επιτρέποντας τον συσχετισμό με τη σχέση της αλλαγής της βαρομετρικής πίεσης με το ύψος), πέρα από αυτό όμως δεν έχει κάποια ιδιαιτερότητα. Δεν υπάρχει κανένας λόγος όσα υπολογίσαμε για την κατεύθυνση z να μην ισχύουν και για την κατεύθυνση x ή την κατεύθυνση y . Οι τρεις κατευθύνσεις είναι ισοδύναμες και ισότιμες μεταξύ τους.

Η κατανομή της ενέργειας

Εφ' όσον η σχέση (65.53) περιγράφει την πιθανότητα να έχει κάποιο μόριο ταχύτητα μεταξύ v_z και $v_z + dv_z$ κατά τη μία κατεύθυνση, θα έπρεπε για τις τρεις ισότιμες κατευθύνσεις του χώρου η πιθανότητα να είναι το γινόμενο των τριών επί μέρους πιθανοτήτων:

$$\frac{dN_v}{N_{\text{ολ.}}} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{m}{2kT}v_x^2} dv_x \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{m}{2kT}v_y^2} dv_y \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{m}{2kT}v_z^2} dv_z$$

ή

$$\frac{dN_v}{N_{\text{ολ.}}} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z.$$

Για τη συνισταμένη όμως ταχύτητα v ισχύει

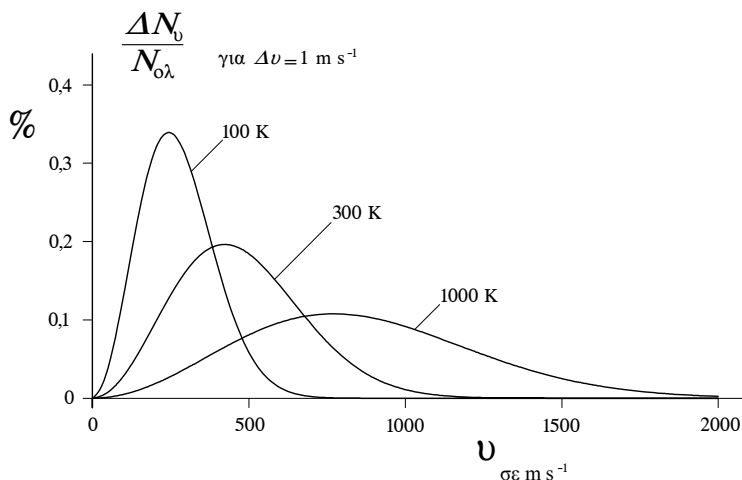
$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2,$$

και επειδή μπορεί κανείς να δείξει ότι ο συνδυασμός των $v_x + dv_x$, $v_y + dv_y$, $v_z + dv_z$ οδηγεί σε ένα σφαιρικό φλοιό με ακτίνα v και πάχος dv ,

όπου σε όγκο $4\pi v^2 dv$ περιέχονται οι απολήξεις όλων των δυνατών συνδυασμών των συνιστωσών για τον σχηματισμό της συνισταμένης, το ποσοστό των μορίων που έχει ταχύτητα με μέτρο v ανεξαρτήτως κατευθύνσεως και περιθώριο απόκλισης dv δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{dN_v}{N_{\text{ολ.}}} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{m}{2kT}v^2} dv \quad (68.54)$$

Με βάση την εξίσωση (68.54) μπορούμε να υπολογίσουμε, όμοια όπως και στην περίπτωση της εξίσωσης (65.53), την κατανομή των μορίων στις διάφορες στάθμες ταχύτητας (ή με διαφορετική διατύπωση την πιθανότητα να βρίσκεται ένα μόριο σε κάποια περιοχή ταχυτήτων) και να κατασκευάσουμε διαγράμματα της κατανομής.



Σχήμα 68.14

Κατανομή της ταχύτητας των μορίων του αζώτου σε διάφορες θερμοκρασίες

Στο διάγραμμα 68.14 έχει σχεδιαστεί η κατανομή αυτή για το αέριο άζωτο σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες. Παρατηρεί κανείς, όπως είναι και αναμενόμενο, ότι αρνητικές τιμές της ταχύτητας δεν υπάρχουν και ότι οι πολύ μικρές και οι πολύ μεγάλες τιμές σπάνια εμφανίζονται. Χαρακτηριστικό είναι ότι, όπως και στο διάγραμμα 66.13, όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία, τόσο η καμπύλη διαπλατύνεται, τόσο ευρύτερη είναι η ποικιλία των τι-

μών της ταχύτητας που έχουν τα μόρια. Σε χαμηλές θερμοκρασίες τα μόρια "συσπειρώνονται" γύρω από την ίδια περίπου τιμή, η οποία όσο χαμηλώνει η θερμοκρασία γίνεται μικρότερη. Στη θερμοκρασία μηδέν όλα τα μόρια έχουν ακριβώς την ίδια ταχύτητα, μηδέν. Η θερμοκρασία είναι ένα μέτρο για το πόσο λεπτή και υψηλή ή πλατιά και χαμηλή είναι η καμπύλη της κατανομής.

Η κατανομή που περιγράφει η εξίσωση (68.54) και φαίνεται στις καμπύλες του σχήματος 68.14, **κατανομή Maxwell**, έχει ιδιαίτερη σημασία για τη σημερινή μας αντίληψη για τη φύση του Κόσμου. Μας δίνει τη δυνατότητα να κατανοήσουμε ένα πλήθος φαινομένων τα οποία εξηγούνται όταν συνειδητοποιήσουμε ότι τα μόρια λόγω των διαφορετικών ταχυτήτων έχουν και διαφορετικές κινητικές ενέργειες¹⁸. Ιδιαίτερα στη Φυσική Χημεία η κατανομή Maxwell προσφέρει την εξήγηση στο ερώτημα: γιατί πολλά φαινόμενα εξαρτώνται τόσο έντονα από τη θερμοκρασία (π.χ. αγωγιμότητα των ημιαγωγών, τάση ατμών των υγρών, ταχύτητα των χημικών αντιδράσεων). Είναι φαινόμενα κατά τα οποία πρέπει να υπερνικηθεί κάποιο ενεργειακό εμπόδιο, και αυτό το κατορθώνουν μόνο όσα μόρια έχουν τιμή της ενέργειας μεγαλύτερη από κάποιο όριο. Η κατανομή Maxwell δείχνοντας την έντονη εξάρτηση που έχει από τη θερμοκρασία το ποσοστό των μορίων που υπερβαίνουν κάποια ταχύτητα, δίνει όχι μόνο την εξήγηση αλλά και την ακριβή περιγραφή αυτών των φαινομένων.

Ακόμα εντονότερα θα φανεί η μεγάλη επίδραση που έχει η θερμοκρασία, αν την κατανομή Maxwell τη διατυπώσουμε ως προς την ενέργεια αντί ως προς την ταχύτητα. Με βάση τη γνωστή σχέση

$$\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2 \quad \text{ή}$$

$$v = \left(\frac{2}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} \quad \text{οπότε}$$

¹⁸ Η κατανομή Maxwell αναφέρεται στην κινητική ενέργεια, η κατανομή Boltzmann όπως είδαμε, στη δυναμική. Αν έχουμε και τις δύο μορφές συγχρόνως, τότε πρέπει να περιλάβουμε στις εξισώσεις και τους δύο αντίστοιχους όρους, και τότε θα έχουμε την κατανομή **Maxwell - Boltzmann**.

$$dv = \left(\frac{1}{2m} \right)^{\frac{1}{2}} \varepsilon^{-\frac{1}{2}} d\varepsilon,$$

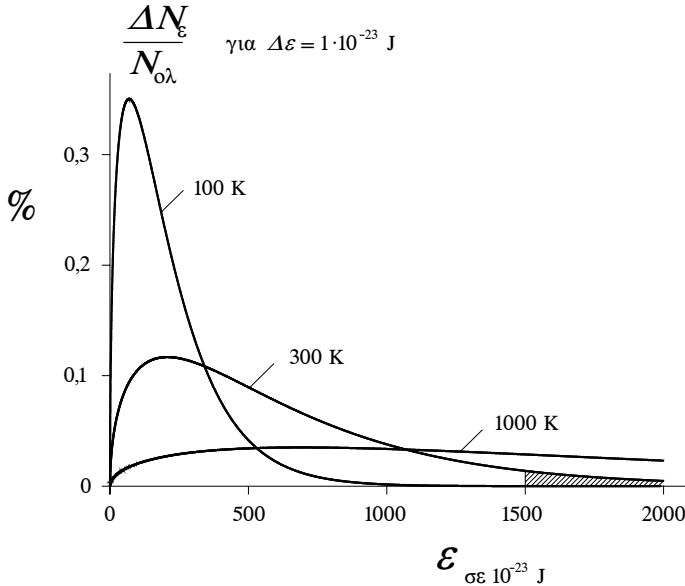
η σχέση (68.54) γίνεται

$$\frac{dN_{\varepsilon}}{N_{\text{ολ.}}} = 2\pi \left(\frac{1}{\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon \quad (70.55)$$

η οποία επιτρέπει να σχεδιάσουμε τις καμπύλες της κατανομής ως προς την ενέργεια, το ποσοστό δηλαδή των μορίων που η ενέργειά τους περιλαμβάνεται μεταξύ δύο ορισμένων ορίων. Το ιδιαίτερο ενδιαφέρον της εξίσωσης (70.55) είναι ότι δεν αναφέρεται πλέον σε κάποιο συγκεκριμένο αέριο. Η μάζα του μορίου έχει απαλειφθεί. Οι καμπύλες που θα προκύψουν, θα ισχύουν για την κινητική ενέργεια του οποιουδήποτε αερίου.

Στο σχήμα 71.15 φαίνονται τέτοιες καμπύλες του ποσοστού των μορίων ανάλογα με τη θερμοκρασία. Επειδή οι υπολογισμοί έγιναν για ένα μόνο μόριο, και όχι για ολόκληρο mol, έχει επιλεγεί ως μονάδα της ενέργειας το $1 \cdot 10^{-23}$ J, προκειμένου να βρεθούμε σε τάξη μεγέθους που να πλησιάζει τη σχέση του μορίου προς το mol. Συγκρίνοντας τις καμπύλες αυτές με τις καμπύλες του σχήματος 68.14 διαπιστώνουμε δύο κύριες διαφορές. Η πρώτη διαφορά εμφανίζεται στην αρχή της καμπύλης, όπου η κατανομή ως προς την ταχύτητα ξεκινάει οριζόντια και στρέφει τα κοίλα προς τα άνω (εξαρτάται από το v^2), ενώ η καμπύλη ως προς την ενέργεια ξεκινάει κατακόρυφα και στρέφει τα κοίλα προς τα κάτω (εξαρτάται από το $\varepsilon^{1/2}$). Η δεύτερη διαφορά σχετίζεται με τη μεταβολή της μορφής των καμπυλών με τη θερμοκρασία. Όταν σχεδιάσουμε την κατανομή ως προς την ενέργεια, η επίδραση της θερμοκρασίας εκδηλώνεται πολύ πιο έντονα, παρά όταν εξετάζαμε την κατανομή ως προς την ταχύτητα.

Πολλά φαινόμενα διέπονται από το κατά πόσο τα μόρια είναι σε θέση να υπερπηδήσουν ένα ενεργειακό εμπόδιο που ορίζει κάθε φορά μια ορισμένη τιμή ενεργειακής στάθμης.

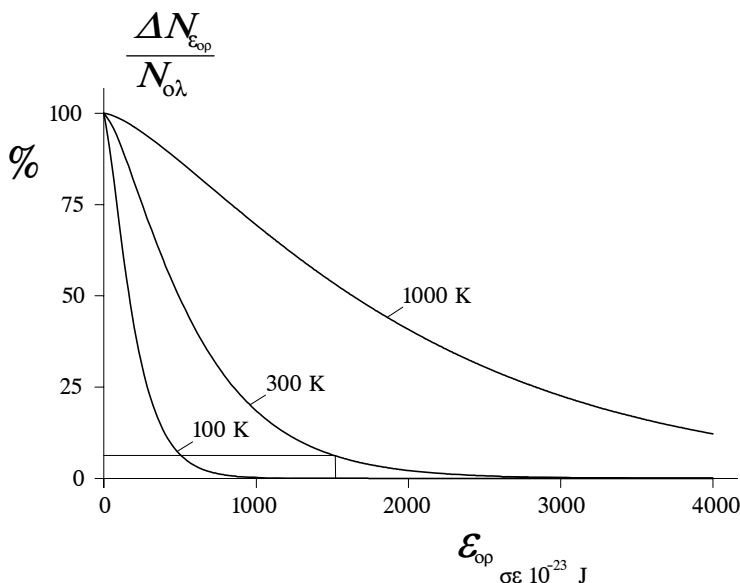


Σχήμα 71.15 Κατανομή της ενέργειας των μορίων οποιουδήποτε αερίου σε διάφορες θερμοκρασίες

Το ερώτημα: ποιο ποσοστό των μορίων έχει ενέργεια περισσότερη από την ορισμένη αυτή τιμή, είναι εξαιρετικά ενδιαφέρον. Π.χ. ποιο ποσοστό των μορίων έχει στους 300 K ενέργεια μεγαλύτερη από $1500 \cdot 10^{-23} \text{ J}$ (διαγραμμισμένη περιοχή στο σχήμα 71.15). Με τη βοήθεια της εξίσωσης (70.55) μπορούμε να απαντήσουμε στο ερώτημα αυτό. Η εξίσωση (70.55) επιτρέπει να βρούμε το ποσοστό των μορίων που περιλαμβάνεται μεταξύ δύο ορισμένων τιμών της ενέργειας, επομένως και το ποσοστό των μορίων $N_{\epsilon_{\text{ορ.}}}/N_{\text{ολ.}}$ που έχουν ενέργεια από κάποια ορισμένη τιμή $\epsilon_{\text{ορ.}}$ μέχρι το άπειρο. Για τον υπολογισμό αυτό μπορεί κανείς για μεγάλες τιμές της ενέργειας ($\epsilon_{\text{ορ.}} \gg kT$) να έχει κατά προσέγγιση και αναλυτική λύση για το ολοκλήρωμα:

$$\frac{N_{\epsilon_{\text{ορ.}}}}{N_{\text{ολ.}}} = 2 \left(\frac{\epsilon_{\text{ορ.}}}{\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\epsilon_{\text{ορ.}}}{kT}} \quad (71.56)$$

μπορεί όμως και, ολοκληρώνοντας αριθμητικά, να βρει το ποσοστό των μορίων που έχουν ενέργεια από το μηδέν μέχρι ε_{op} , και αυτό να αφαιρέσει από τη μονάδα που είναι το σύνολο των μορίων.



Σχήμα 72.16 Ποσοστό των μορίων ενός αερίου που έχουν ενέργεια μεγαλύτερη από κάποια οριακή τιμή

Τα διαγράμματα του σχήματος 72.16 δείχνουν το ποσοστό των μορίων που έχει ενέργεια μεγαλύτερη από κάποιο όριο ε_{op} . Π.χ. στους 300 K το 6,46% των μορίων έχει ενέργεια μεγαλύτερη από $1500 \cdot 10^{-23}$ J. Από τα διαγράμματα του σχήματος 72.16 φαίνεται πόσο έντονη είναι η εξάρτηση του ποσοστού αυτού από τη θερμοκρασία. Π.χ. για το όριο των $1500 \cdot 10^{-23}$ J το ποσοστό στους 100 K είναι 0,01%, στους 1000 K είναι 53,73%. Ακόμα γίνεται φανερό ότι όσο υψηλότερα τοποθετούμε την τιμή του ε_{op} , τόσο εντονότερη γίνεται η εξάρτηση του ποσοστού από τη θερμοκρασία.

Την εξίσωση (68.54) - όπως άλλωστε και την (65.53) - συναντάει κανείς πολύ συχνά με τρόπο γραφής αναφερόμενο στο mol αντί του μορίου. Στη θέση του m/k εμφανίζεται το M/R . Ο λόγος είναι ότι το M και το R μας είναι πιο οικεία και δεν υπάρχει κανένας λόγος να διαιρούμε το καθένα από αυτά με το $N_{A,L}$ προτού τα χρησιμοποιήσουμε στους τύπους, αφού ούτως ή άλλως το αποτέλεσμα είναι το ίδιο.

Τώρα που γνωρίζουμε τη σχέση (68.54), μπορούμε να υπολογίσουμε και τη μέση τιμή της ταχύτητας. Επιβεβαιώνεται ότι, όπως το προέβλεπε η κινητική θεωρία,

$$\overline{v^2} = \frac{3RT}{M} \quad \text{και}$$

$$\boxed{\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}} \quad (73.57)$$

ενώ η μέση ταχύτητα των μορίων είναι λίγο μικρότερη

$$\boxed{\overline{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} \cdot \sqrt{\overline{v^2}}} \quad (73.58)$$

και η συχνότερα εμφανιζόμενη, πιθανότερη ταχύτητα των μορίων, η θέση της κορυφής της καμπύλης της κατανομής είναι ακόμα πιο μικρή

$$\boxed{\hat{v} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot \sqrt{\overline{v^2}}} \quad (73.59)$$

Η ισοκατανομή της ενέργειας

Η κινητική θεωρία της θερμότητας εξηγεί, πώς τα αέρια αποταμιεύουν ενέργεια με τη μορφή της θερμότητας, ανάλογα με τη θερμοκρασία στην οποία βρίσκονται, ως κινητική ενέργεια των μορίων τους. Για κάθε βαθμό ελευθερίας και για κάθε βαθμό της κλίμακας των θερμοκρασιών αποταμιεύουν $R/2$ σε κάθε mol του αερίου.

Αν μετρήσουμε την **ειδική μοριακή θερμότητα** (ή **μοριακή θερμότητα**) **υπό σταθερό όγκο**¹⁹ C_V του αερίου, το ποσό δηλαδή της θερμότητας που χρειαζόμαστε για να ανεβάσουμε τη θερμοκρασία ενός mol του

¹⁹ Όπως θα δούμε αργότερα, η διευκρίνιση ότι η μέτρηση γίνεται με σταθερό όγκο είναι απαραίτητη, γιατί, αν επιτρέπαμε στο αέριο να έχει τη δυνατότητα να αλλάξει τον όγκο του κατά τη θέρμανση, θα βρίσκαμε ότι χρειάζεται διαφορετικό ποσό θερμότητας από ό,τι όταν ο όγκος μένει σταθερός.

αερίου κατά ένα βαθμό, θα έπρεπε, σύμφωνα με τα προηγούμενα, να βρούμε $3R/2$ ή $12,47 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Και πράγματι σε μερικά αέρια, αυτό βρίσκουμε.

Πίνακας II

Αέριο	C_V σε $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\frac{2C_V}{R}$
He	12,48	3,00
Ar	12,48	3,00
N ₂	20,82	5,00
O ₂	21,08	5,07
H ₂ O	25,29	6,08
H ₂ S	25,69	6,18
CH ₂ =CH ₂	34,75	8,36

Ο πίνακας II δείχνει την τιμή του C_V διαφόρων γνωστών αερίων, και συγχρόνως ποιο πολλαπλάσιο του $R/2$ είναι η τιμή αυτή. Βλέπει κανείς ότι τα μονατομικά αέρια έχουν ακριβώς την αναμενόμενη τιμή. Στα δυατομικά όμως αέρια τα πράγματα αλλάζουν. Σε αυτά η μοριακή θερμότητα εμφανίζεται αυξημένη και μάλιστα σε όλα κατά το ίδιο ποσό, κατά $2(R/2)$. Συμπεριφέρονται σαν να διέθεταν άλλους δύο βαθμούς ελευθερίας για να αποταμιεύσουν ενέργεια. Ακριβώς αυτό συμβαίνει. Ένα δυατομικό αέριο έχει τη δυνατότητα να αποταμιεύσει ενέργεια όχι μόνο μεταφοράς, αλλά και περιστροφής γύρω από έναν άξονα που περνάει από το κέντρο βάρους του.

Στο μονατομικό αέριο, επειδή η μάζα είναι συγκεντρωμένη στον πυρήνα, με τις ελάχιστες διαστάσεις του, δεν έχουμε κατανομή της μάζας γύρω από τον άξονα περιστροφής, που να δίνει υπολογίσιμη ροπή αδρανείας. Στο δυατομικό μόριο (από τους τρεις κάθετους μεταξύ τους άξονες που περνούν από το κέντρο βάρους) μόνο οι δύο είναι κατάλληλοι για περιστροφή που θα αποταμίευε ενέργεια. Ο τρίτος συμπίπτει με την ευθεία που ενώνει τους δύο πυρήνες και, όπως και στο μονατομικό αέριο, δεν μπορεί να αποταμιεύσει ενέργεια.

Για τον κάθε άξονα περιστροφής που μπορεί να αποταμιεύσει ενέργεια, **βαθμό ελευθερίας περιστροφής**, το αέριο αποταμιεύει $R/2$, το ίδιο ποσό ενέργειας όπως και για κάθε βαθμό ελευθερίας μεταφοράς. Η ενέργεια κατανέμεται εξίσου σε όλους τους βαθμούς ελευθερίας. Η πρόταση αυτή είναι γνωστή ως η **αρχή της ισοκατανομής** της ενέργειας (Maxwell).

Στα μη γραμμικά τριατομικά (ή μεγαλύτερα) μόρια θα έπρεπε να εμφανιστεί ένας ακόμα βαθμός ελευθερίας, το C_V να μεγαλώσει κατά άλλο ένα $R/2$. Πράγματι, αυτό παρατηρείται (π.χ. στο νερό και το υδρόθειο). Παράλληλα όμως, όσο μεγαλύτερα και περισσότερο πολύπλοκα γίνονται τα μόρια, τόσο μεγαλύτερες γίνονται οι αποκλίσεις από τις αναμενόμενες τιμές. Αποκλίσεις είχαν εμφανιστεί ήδη στα δυατομικά αέρια (π.χ. στο οξυγόνο), με την αύξηση όμως του πλήθους των ατόμων στο μόριο γίνονται εντονότερες. Τα μόρια έχουν προφανώς και μια ακόμα δυνατότητα αποταμίευσης ενέργειας η οποία, καθώς μεγαλώνει το μόριο, μπορεί να γίνει πολύ σημαντική (π.χ. στο αιθυλένιο).

Πρόκειται για τη δυνατότητα αποταμίευσης ενέργειας με ταλάντωση των ατόμων μέσα στο μόριο. Για τις ταλαντώσεις αυτές ισχύουν τα γνωστά από τη Φυσική για τους αρμονικούς ταλαντωτές και, όταν τα μόρια δεν είναι πολύ πολύπλοκα, μπορούμε, λαμβάνοντας υπόψη και την κβάντωση της ενέργειας, να υπολογίσουμε τη συμμετοχή της ενέργειας ταλαντώσεως στη διαμόρφωση της μοριακής ειδικής θερμότητας.

Οι ταλαντώσεις των ατόμων στο μόριο έχουν συχνότητα στην τάξη του 10^{13} s^{-1} στην περιοχή δηλαδή συχνότητας του υπερύθρου φωτός μικρού μήκους κύματος. Αυτός είναι ο λόγος που τα μόρια απορροφούν στην περιοχή αυτή του φάσματος. Με τη συνεχή βελτίωση των δυνατοτήτων μας για υπολογισμούς, κατορθώνουμε σήμερα, όλο και περισσότερο, να ταυτοποιούμε τις διάφορες κορυφές των φασμάτων IR με συγκεκριμένες ταλαντώσεις μέσα στο μόριο.

Στη δυνατότητα αποταμίευσης ενέργειας με ταλάντωση μέσα στο μόριο οφείλεται και η εξάρτηση της μοριακής θερμότητας από τη θερμοκρασία. Αν η ενέργεια αποταμιευόταν μόνο ως κινητική ενέργεια μεταφοράς ή περιστροφής, δεν θα υπήρχε λόγος να αλλάζει το C_V με τη θερμοκρασία. Αυτό ακριβώς παρατηρείται στα μονατομικά αέρια και εν μέρει στα δυατομικά. Στα πιο πολύπλοκα μόρια όμως, όταν η ταλάντωση των ατόμων αρχίζει να επηρεάζει αισθητά τη μοριακή θερμότητα, παρατηρούμε αύξηση του C_V με τη θερμοκρασία, πράγμα που οφείλεται στο ότι σε υψηλότερες θερμοκρασίες

μπαίνουν σε κίνηση συνεχώς και περισσότεροι νέοι αρμονικοί ταλαντωτές, που σε χαμηλότερες θερμοκρασίες έμεναν ακίνητοι.

Το πρώτο θερμοδυναμικό αξίωμα

Η ενέργεια

Τι είναι ενέργεια;

Θα νόμιζε κανείς ότι ένα τέτοιο ερώτημα ή δεν θα χρειαζόταν καν να τεθεί ή θα μπορούσε να απαντηθεί πάρα πολύ εύκολα, αφού όλοι γνωρίζουμε (ή μήπως απλώς μόνο νομίζουμε ότι γνωρίζουμε;) τι είναι ενέργεια. Αν όμως θελήσει πράγματι να απαντήσει κανείς προσεκτικά στο ερώτημα, θα πρέπει να ομολογήσει ότι η απάντηση δεν είναι καθόλου εύκολη. Ο λόγος είναι ότι όταν κάνουμε μια περιγραφή, έναν ορισμό, κάπου στηρίζομαστε. Ξεκινάμε από κάτι βασικό που το γνωρίζουμε ήδη και επάνω σ' αυτό χτίζουμε την περιγραφή μας. Για να οικοδομήσουμε τον συλλογισμό μας, χρειαζόμαστε κάτι πιο θεμελιώδες, κάτι βασικότερο, από αυτό που περιγράφουμε.

Το πρόβλημα με την ενέργεια είναι ακριβώς ότι αυτή αποτελεί ένα **"βασικό συστατικό"** του Κόσμου, που δεν μπορούμε να το περιγράψουμε αναφερόμενοι σε κάτι πιο θεμελιώδες, ώστε να βοηθηθούμε στην κατανόηση του ορισμού μας. Άλλωστε, αν θέλουμε να είμαστε ειλικρινείς, θα πρέπει να ομολογήσουμε ότι ανάλογη δυσκολία θα συναντούσαμε στην προσπάθεια να απαντήσουμε αντίστοιχα ερωτήματα και για τα υπόλοιπα βασικά στοιχεία του Κόσμου: λ.χ. τι είναι ύλη ή τι είναι χώρος ή χρόνος. Ότι είναι τόσο βασικό στη φύση του Κόσμου, δεν είναι δυνατόν να περιγραφεί με έναν απλό ορισμό.

Μπορεί να βρει κανείς σε διάφορα συγγράμματα διάφορους ορισμούς για το τι είναι ενέργεια. Η σωστότερη από τις διατυπώσεις αυτές είναι η ακόλουθη:

Η ενέργεια είναι ένα διατηρούμενο ή αμετάβλητο μέγεθος.

Μια παραλλαγή του ορισμού αυτού είναι:

Η ενέργεια είναι ένα μέγεθος για το οποίο ισχύει η αρχή της διατηρήσεως.

Ο ορισμός αυτός μπορεί να ξενίζει εκ πρώτης όψεως, έχει όμως την ακρίβεια και τη μαθηματική καθαρότητα την οποία απαιτεί η θερμοδυναμική. Δεν κάνει καμιά προσπάθεια αναφοράς σε άλλες έννοιες που και αυτές, όπως είπαμε παραπάνω, δεν είναι δυνατόν να είναι ορισμένες και περιορίζεται να πει αυτό που πραγματικά μόνο έχει σημασία:

Η ενέργεια ούτε να χαθεί μπορεί ούτε να δημιουργηθεί από το τίποτα.

Άλλωστε δεν υπάρχουν πολλά φυσικά μεγέθη για τα οποία ισχύει η αρχή της διατηρήσεως.

Ένας άλλος ορισμός που καμιά φορά χρησιμοποιείται είναι ο ακόλουθος:

Η ενέργεια είναι η μία από τις δύο μορφές της *ουσίας του σύμπαντος*. Η άλλη είναι η ύλη.

Είναι φανερό ότι ο ορισμός αυτός δεν είναι τόσο ακριβής, μια που στην πραγματικότητα μεταθέτει το πρόβλημα στο "τι είναι η *ουσία του σύμπαντος*" εξαρτώντας το επί πλέον και από το "τι είναι η ύλη". Εν τούτοις, επειδή δίνει αρκετά καλά την αίσθηση της σοβαρότητας του αντικειμένου στο οποίο αναφερόμαστε, είναι δυνατόν να βοηθήσει στην κατανόηση.

Μετά από όλα αυτά θα μπορούσε ίσως κάποιος να νιώσει ένα είδος απογοήτευσης στη σκέψη: "Αφού δεν ξέρουμε καλά καλά τι είναι κάτι τόσο βα-

σικό, πώς είναι δυνατόν χτίζοντας πάνω σε αυτήν την άγνοια να οδηγηθούμε σε σωστά αποτελέσματα;"

Ένας τέτοιος συλλογισμός θα μπορούσε ίσως να ήταν ενδιαφέρων για την επιστήμη της θεωρίας της γνώσης. Για τη θερμοδυναμική όμως και μάλιστα από τη σκοπιά της επιστήμης του μηχανικού είναι αδικαιολόγητος. Ο λόγος είναι η προφανής επιτυχία της τεχνικής που επιβεβαιώνει την ορθότητα της μεθοδολογίας που ακολουθήθηκε. Η τεχνική βασισμένη σε αυτόν τον τρόπο της αντιμετώπισης των φυσικών προβλημάτων, στηριγμένη με σιγουριά στο εργαλείο των μαθηματικών, έχει οδηγήσει σε αναμφισβήτητα αποτελέσματα. Η θερμοδυναμική και οι εφαρμογές της καλύπτουν τέτοια έκταση στον σημερινό κόσμο, στη διαμόρφωση του οποίου βασικά έχουν συνεισφέρει, ώστε να μη μπορεί κανείς να φανταστεί τον κόσμο αυτό χωρίς τη θερμοδυναμική. Πώς θα ήταν για παράδειγμα ο κόσμος, όπου θα ήταν υποχρεωμένος να ζει ο άνθρωπος, αν δεν υπήρχαν οι μηχανές παραγωγής έργου, οι μηχανές αυτές, που μας απήλλαξαν από την υποχρέωση της μυϊκής εργασίας, που έφεραν τη βιομηχανική επανάσταση, και που είναι μια από τις αναμφισβήτητες επιτυχίες της θερμοδυναμικής;

Σήμερα ο τρόπος ζωής μας είναι άρρηκτα συνδεδεμένος με τη χρησιμοποίηση της ενέργειας. Ζούμε σε χώρους που κατασκευάστηκαν με χρήση ενέργειας (δομικές μηχανές) από υλικά που παρήχθησαν με χρήση ενέργειας (τσιμέντο, σίδερο, γυαλί, ...) και που λειτουργούν (θερμαίνονται, ψύχονται, φωτίζονται, αερίζονται, ...) με χρήση ενέργειας. Η τροφή μας (που μας δίνει την απαραίτητη ενέργεια για να ζήσουμε) από την παραγωγή της στον αγρό (στην πραγματικότητα ακόμα πιο πριν, όταν παράγουμε τα χημικά λιπάσματα που χρειάζονται) μέχρι να φτάσει στο τραπέζι μας, στις οποιοσδήποτε αλλαγές της (από το άλεσμα του σιταριού μέχρι το ψήσιμο του ψωμιού), με χρήση ενέργειας ετοιμάζεται. Οτιδήποτε χρησιμοποιούμε (ένα μολύβι, ένα φύλλο χαρτί, τα ρούχα μας, τα αντικείμενα του σπιτιού, οι συσκευές της δουλειάς μας) με χρήση ενέργειας έχουν παραχθεί, έχουν μεταποιηθεί. Οι μεταφορές (στη στεριά, τη θάλασσα, τον αέρα) με χρήση ενέργειας γίνονται. Δεν χρειάζονται άλλα παραδείγματα. Δύσκολα θα μπορούσε να βρει κανείς ένα παράδειγμα κάποιας δραστηριότητας που να μη συνδέεται με τη χρήση της ενέργειας.

Δεν είναι καθόλου παράξενο ότι η ενέργεια αποτελεί τον κύριο μοχλό, "την κινητήρια δύναμη", της οικονομίας, ότι η εξασφάλισή της είναι το κύριο μέλημα κρατών και κυβερνήσεων και ότι για χάρη της γίνονται οι περισσότερες πολιτικές ή πολεμικές "ενέργειες".

Διάφορες μορφές, διάφορες μονάδες

Ανεξάρτητα από τα οποιαδήποτε προβλήματα στον ορισμό της, είναι σαφές ότι η ενέργεια είναι κάτι υπαρκτό στη Φύση. Βρίσκεται σε αλληλεπίδραση με την ύλη και είναι η κυριότερη αιτία των μεταβολών που παρατηρούμε σε αυτή. Ουσιαστικά οτιδήποτε συμβαίνει στη Φύση, συμβαίνει με τη συμμετοχή της ενέργειας και εξαιτίας της ενέργειας. Την ενέργεια τη συναντούμε καθημερινά και μάλιστα σε διαφορετικές μορφές, όπως μπορεί να εμφανιστεί. Για παράδειγμα μπορεί να εμφανίζεται σαν κινητική ή δυναμική ενέργεια, ενέργεια ελαστικής παραμόρφωσης, θερμική ενέργεια, ενέργεια ακτινοβολίας, ηλεκτρική ενέργεια, χημική ενέργεια κτλ.

Για τις πρακτικές ανάγκες της παρατήρησης αλλά και της εφαρμογής ήταν επόμενο να πρέπει να μετρήσει κανείς το ποσό της ενέργειας. Φυσικό ήταν για τις διάφορες αυτές μορφές να αναπτυχθούν μέθοδοι μέτρησης που να σχετίζονται με τα φυσικά μεγέθη που μπορούσε να παρατηρήσει και να μετρήσει κανείς στην κάθε περίπτωση. Έτσι για παράδειγμα την κινητική ενέργεια μπορούσε να τη συσχετίσει κανείς με την ταχύτητα και τη μάζα, την ηλεκτρική ενέργεια με την ένταση του ρεύματος και την τάση, τη θερμική ενέργεια με τη θερμοκρασία και ούτω καθεξής.

Ακολούθως φυσικό ήταν πάλι να δημιουργηθούν και να χρησιμοποιηθούν διάφορες μονάδες για τη μέτρηση της ενέργειας ανάλογα με τη μορφή της ενέργειας που μετρούσε κανείς. Έτσι εμφανίστηκαν διάφορες μονάδες π.χ. το "έργιο" (erg) για τη μηχανική ενέργεια, η "θερμίδα" (cal) για τη θερμική, η "κιλοβατώρα" (kWh) για την ηλεκτρική και ούτω καθεξής. Για μερικές μορφές της ενέργειας, που δεν είναι άμεσα προσιτές σε συσχετισμό με τη μέτρηση κάποιου συγκεκριμένου φυσικού μεγέθους, χρησιμοποιήθηκε κάποια άλλη μονάδα. Έτσι, για παράδειγμα, για τη χημική ενέργεια χρησιμοποιείται ακόμα και σήμερα συνήθως μονάδα μέτρησης από τη θερμότητα ή γίνεται κάποια σύγκριση με την ενέργεια που περικλείει κάποια πρότυπη ουσία.

Η συνήθης έκφραση: *"το φαγητό αυτό έχει τόσες θερμίδες"* (εννοούμε kcal) δεν εκφράζει στην πραγματικότητα τίποτα άλλο παρά τη χημική ενέργεια που θα ελευθερωθεί κατά τον μεταβολισμό της τροφής στον οργανισμό. Όταν πάλι μιλούμε για εκρηκτικά και λέμε: *"αυτό το εκρηκτικό έχει ενέργεια τόσων χιλιογραμμών TNT"*, αναφερόμαστε πάλι σε χημική ενέργεια μόνο που τώρα τη συγκρίνουμε με την ενέργεια που αποδεσμεύει κατά τη διάσπασή του 1kg τρινιτροτολουόλης. Στις πυρηνικές εκρήξεις συνήθίζεται ως μονάδα ο **κιλοτόνος**, ο οποίος πάλι στο TNT αναφέρεται. Όταν ακούμε ότι: *"η τελευταία πυρηνική δοκιμή είχε ισχύ εκατό κιλοτόνων"*, σημαίνει ότι ελευθερώθηκε τόση ενέργεια, όση ελευθερώνεται από την έκρηξη 100 χιλιάδων τόνων (100.000.000 kg) TNT.

Η μετατροπή της ενέργειας

Το αεικίνητο πρώτου είδους

Η ενέργεια μπορεί να μετατρέπεται από τη μια μορφή στην άλλη.

Αυτό είναι κάτι που εμπειρικά διαπιστώνει κανείς και φυσικά το διδάσκεται από τις πρώτες τάξεις του σχολείου. Έτσι π.χ. η μηχανική ενέργεια μπορεί με την τριβή να μετατραπεί σε θερμότητα ή με τη βοήθεια μιας ηλεκτρογεννήτριας σε ηλεκτρική ενέργεια. Η ηλεκτρική ενέργεια μπορεί να μετατραπεί σε χημική ενέργεια κατά τη φόρτιση μιας μπαταρίας ή σε θερμική ενέργεια κατά τη διέλευση ρεύματος μέσα από μια αντίσταση και ούτω καθεξής.

Το ότι κατά τις μετατροπές αυτές η ενέργεια δεν μπορεί να χαθεί, και ακόμα λιγότερο να κερδιστεί, το περιεχόμενο δηλαδή του **πρώτου θερμοδυναμικού αξιώματος** ή του **πρώτου θερμοδυναμικού νόμου** είναι κάτι που σήμερα σε πολλούς φαίνεται λογικό και αυτονόητο. Άλλωστε ο προσεκτικός αναγνώστης θα παρατήρησε ήδη ότι στον ορισμό της ενέργειας αυτή ακριβώς την ιδιότητα έχουμε προβάλει.

Εν τούτοις δεν ήταν πάντα έτσι. Σε παλαιότερες εποχές πολλοί, και ανάμεσά τους μερικοί εξαιρετικά ικανοί άνθρωποι (ακόμα και ο Leonardo da Vinci), ασχολήθηκαν με στόχο να "ξεγελάσουν" τη Φύση προσπαθώντας να κατασκευάσουν αυτό που ονομάστηκε **"αεικίνητο"** (στα λατινικά *perpetuum mobile*). Ακριβέστερα αεικίνητο πρώτου είδους σε αντιδιαστολή προς το αεικίνητο δεύτερου είδους που αναφέρεται στο δεύτερο θερμοδυναμικό αξίωμα. Το αεικίνητο δεν θα ήταν τίποτα άλλο, παρά μια μηχανή στην οποία θα γινόταν διάφορες μετατροπές της ενέργειας από τη μια μορφή στην άλλη, και στο τέλος θα έμενε και κάποιο "ενεργειακό κέρδος" για τον εφευρέτη της μηχανής. Το αεικίνητο δεν θα ήταν απλώς κάτι που ασταμάτητα κινείται (όπως, λίγο παραπλανητικά ίσως, δηλώνει το όνομά του), θα ήταν μια μηχανή που επιπλέον θα παρήγαγε ενέργεια εκ του "μη όντος".

Σαν παράδειγμα θα μπορούσε κανείς να φανταστεί (όπως έχει ήδη προταθεί με αυτή ακριβώς τη μορφή κάμποσες φορές) έναν υδραυλικό τροχό ο

οποίος κινείται από την ενέργεια του νερού που κατεβαίνει από μια υψηλά ευρισκόμενη δεξαμενή. Για να μην υπάρχει φόβος να τελειώσει το νερό, στον τροχό είναι συνδεδεμένη μια αντλία η οποία ανεβάζει το νερό ξανά πάλι πίσω στην υψηλή δεξαμενή. Παράλληλα, για να αξιοποιήσουμε το ενεργειακό μας κέρδος, βάζουμε τον υδραυλικό τροχό να κινεί π.χ. ένα μύλο. Έτσι έχουμε μια μηχανή που αφ' ενός δεν σταματάει ποτέ και αφ' ετέρου κάνει κάποια δουλειά εντελώς "ανέξοδα".

Δεν υπάρχει κάποια θεωρητική απόδειξη για το ότι μια τέτοια μηχανή δεν είναι δυνατόν να κατασκευαστεί. Άλλη "τεκμηρίωση" από αυτό το ίδιο το πρώτο θερμοδυναμικό αξίωμα δεν έχουμε. Και το αξίωμα αυτό προϊόν εμπειρίας είναι. Της εμπειρίας ακριβώς από την αδυναμία κατασκευής του αεικίνητου. Την εμπειρία όμως αυτή δεν την είχαμε πάντα, έπρεπε πρώτα να την αποκτήσουμε. Έτσι οι άνθρωποι προσπάθησαν για πολύ καιρό να φτιάξουν τέτοια αεικίνητα. Σιγά σιγά οι προσπάθειες σταμάτησαν ή τουλάχιστον έχουν αισθητά περιοριστεί²⁰. Θα μπορούσε να πει κανείς ότι το πρώτο θερμοδυναμικό αξίωμα δεν είναι τίποτα άλλο παρά ο θλιβερός επίλογος της αποτυχημένης αυτής προσπάθειας.

Δεν μπορούμε να κατασκευάσουμε μια μηχανή που να "φτιάχνει" ενέργεια από το τίποτα. Και αυτό δεν είναι αποτέλεσμα της δικής μας ανικανότητας ή ελλιπούς τεχνικής εξέλιξης. Δεν οφείλεται στο ότι δεν είμαστε αρκετά επινοητικοί ή δεν έχουμε ακόμα τα κατάλληλα υλικά (π.χ. με αμελητέο συντελεστή τριβής). Οφείλεται στην ίδια τη φύση της ενέργειας. Είναι νόμος της Φύσης. Είναι ο πρώτος θερμοδυναμικός νόμος ή το πρώτο θερμοδυναμικό αξίωμα, όπως πολλές φορές λέγεται.

Το πρώτο θερμοδυναμικό αξίωμα μπορεί απλά να διατυπωθεί με την πρόταση:

²⁰ Μερικοί "αμετανόητοι" προσπαθούν ακόμα και σήμερα, και παρουσιάζουν (φυσικά στα χαρτιά μόνο) λίγο ή πολύ πολύπλοκες υποθετικές κατασκευές που θα παράγουν ενέργεια "εκ του μη όντος". Καμιά φορά μάλιστα κατορθώνουν και να δημοσιεύουν τέτοιου είδους "μελέτες", όταν ο έλεγχος των δημοσιευομένων δεν είναι αρκετά προσεκτικός. Η επιθυμία να ξεγελάσει κανείς τη Φύση (και να αποκτήσει κάτι χωρίς κόπο) φαίνεται πως είναι τόσο βαθιά ριζωμένη στον άνθρωπο, ώστε αυτοί "οι εφευρέτες αεικινήτων" να βρίσκουν ακόμα ακροατήριο που τους πιστεύει. Και φυσικά οι εφημερίδες δεν χάνουν την ευκαιρία να γράφουν κάθε τόσο: "Εφευρέθηκε μηχανή η οποία αντί οποιουδήποτε άλλου καυσίμου χρησιμοποιεί απλό νερό".

Το συνολικό ποσό της ενέργειας σε ένα αποκλεισμένο²¹ σύστημα παραμένει σταθερό.

Ένα σύστημα στο οποίο δεν μπαίνει ούτε βγαίνει ενέργεια, δεν μπορεί να αλλάξει την ενέργεια που περιέχει. Συνέπεια αυτού είναι ότι, αν επιτρέψουμε να βγαίνει ενέργεια προς τα έξω, δεν μπορεί ένα σύστημα να δίνει συνεχώς ενέργεια προς το περιβάλλον του (όπως θα έκανε αν ήταν αεικίνητο), χωρίς να παίρνει πάλι με κάποιο τρόπο από το περιβάλλον την ενέργεια αυτή.

Στο σημείο αυτό πρέπει να κάνουμε μια παρατήρηση αναφορικά με τη χρήση της ατομικής ενέργειας που έχει αποκτήσει πρακτική σημασία στον αιώνα μας. Σε ένα ατομικό υποβρύχιο π.χ. δε θα μπορούσε να εφαρμόσει κανείς το αξίωμα με αυτή τη μορφή, γιατί το διαθέσιμο ποσό της ενέργειας φαίνεται ανεξάντλητο, ενώ στο σύστημα δεν μπαίνει ενέργεια από έξω. Φυσικά η ενέργεια αυτή δεν έχει δημιουργηθεί από το τίποτα, αλλά έχει προέλθει, όπως είναι γνωστό, από μετατροπή ύλης σε ενέργεια, και φυσικά με την έννοια αυτή το αξίωμα διατηρεί την ισχύ του.

Σταθερές σχέσεις μετατροπής

Συνέπεια του πρώτου θερμοδυναμικού αξιώματος είναι ότι κατά τη μετατροπή της ενέργειας από τη μια μορφή στην άλλη θα πρέπει να είναι απολύτως καθορισμένο το ποσό της ενέργειας που αντιστοιχεί στην κάθε μορφή. Επειδή για την κάθε μορφή της ενέργειας έχουμε συνηθίσει να χρησιμοποιούμε και διαφορετική μονάδα, θα πρέπει να υπάρχουν, και έχουν βρεθεί, οι σταθεροί συντελεστές μετατροπής από τη μια μονάδα στην άλλη.

Εν τούτοις σιγά σιγά έγινε αντιληπτό πως, αφού πρόκειται για το ίδιο πάντα φυσικό μέγεθος, την ενέργεια, δεν θα χρειαζόταν καν ούτε σε διαφορετικές μονάδες να μετρούμε. Δεν θα ήμασταν υποχρεωμένοι π.χ. να μετρούμε τη θερμότητα οπωσδήποτε σε cal και τη μηχανική ενέργεια οπωσδήποτε σε

²¹ Αποκλεισμένο λέμε ένα σύστημα στο οποίο δεν επιτρέπεται να μπαίνει ή να βγαίνει ενέργεια. Κλειστό λέμε ένα σύστημα στο οποίο δεν αλλάζει το ποσό της ύλης που περιέχει.

erg. Πράγματι αφού είναι απολύτως καθορισμένος ο συντελεστής μετατροπής της μιας μονάδας στην άλλη, θα μπορούσαμε με οποιαδήποτε μονάδα να μετρούμε οποιαδήποτε μορφή.

Πίνακας III

Συντελεστές μετατροπής για διάφορες μονάδες ενέργειας

	erg	Joule	cal	latm	kWh	BTU	PSh
1 erg	1	10^{-7}	$2,388 \cdot 10^{-8}$	$9,869 \cdot 10^{-10}$	$2,778 \cdot 10^{-14}$	$9,478 \cdot 10^{-11}$	$3,777 \cdot 10^{-14}$
1 Joule	10^7	1	$2,388 \cdot 10^{-1}$	$9,869 \cdot 10^{-3}$	$2,778 \cdot 10^{-7}$	$9,478 \cdot 10^{-4}$	$3,777 \cdot 10^{-7}$
1 cal	$4,187 \cdot 10^7$	4,187	1	$4,132 \cdot 10^{-2}$	$1,163 \cdot 10^{-6}$	$3,968 \cdot 10^{-3}$	$1,581 \cdot 10^{-6}$
1 latm	$1,013 \cdot 10^9$	$1,013 \cdot 10^2$	$2,420 \cdot 10$	1	$2,815 \cdot 10^{-5}$	$9,604 \cdot 10^{-2}$	$3,827 \cdot 10^{-5}$
1 kWh	$3,600 \cdot 10^{13}$	$3,600 \cdot 10^6$	$8,599 \cdot 10^5$	$3,553 \cdot 10^4$	1	$3,412 \cdot 10^3$	1,360
1 BTU	$1,055 \cdot 10^{10}$	$1,055 \cdot 10^3$	$2,520 \cdot 10^2$	$1,041 \cdot 10$	$2,931 \cdot 10^{-4}$	1	$3,985 \cdot 10^{-4}$
1 PSh	$2,648 \cdot 10^{13}$	$2,648 \cdot 10^6$	$6,324 \cdot 10^5$	$2,613 \cdot 10^4$	$7,355 \cdot 10^{-1}$	$2,510 \cdot 10^3$	1

Φυσικά ακόμα καλύτερα θα ήταν να αποφασιστεί μία ενιαία μονάδα η οποία να χρησιμοποιείται για όλες της μορφές της ενέργειας ανεξάρτητα. Αυτό πράγματι και έχει γίνει. Στο διεθνές σύστημα μονάδων SI υπάρχει μία μόνο μονάδα, το Joule, για όλες της μορφές της ενέργειας. Επειδή σε πολλές περιπτώσεις γίνεται ακόμα χρήση και των άλλων μονάδων, είμαστε συχνά υποχρεωμένοι να κάνουμε μετατροπή από τη μια μονάδα στην άλλη με τη βοήθεια των αντίστοιχων συντελεστών. Ο πίνακας III περιέχει τους συντελεστές μετατροπής για τις συνηθέστερες μονάδες μέτρησης της ενέργειας.

Το συνολικό ποσό της ενέργειας

Τώρα, που σύμφωνα με το πρώτο θερμοδυναμικό αξίωμα έχουμε μάθει πόσο σημαντικό είναι το συνολικό ποσό της ενέργειας ενός συστήματος, και σύμφωνα με τα προηγούμενα θα μπορούσαμε (με μέτρηση όλων των μορφών της ενέργειας που περικλείει το σύστημα με την ίδια μονάδα ή με κατάλληλη μετατροπή των διαφόρων μονάδων σε κάποιο ενιαίο σύστημα) να καταλήξουμε σε ένα συγκεκριμένο νούμερο για το ποσό αυτό, τίθεται το ερώτημα αν μπορούμε εύκολα να πούμε: "Αυτό το σύστημα περιέχει, ας πούμε, τόσα Joule συνολικής ενέργειας". Με τον ίδιο τρόπο που λέμε: "Αυτό το σύστημα περιέχει τόσα kg ύλης".

Η απάντηση στο ερώτημα δεν είναι τόσο εύκολη όσο θα νόμιζε κανείς αρχικά. Και αυτό για δύο λόγους:

1. Υπάρχει ένα σοβαρό πρόβλημα στο να καθοριστεί ακριβώς ποια είναι η ενεργειακή κατάσταση του συστήματος στην οποία αναφερόμαστε.

Αν το αποκλεισμένο σύστημα που εξετάζουμε είναι π.χ. το ατομικό υποβρύχιο που αναφέρθηκε στη σελίδα 83, τότε θα πρέπει να λογαριάσουμε ότι η κινητική του ενέργεια θα είναι διαφορετική, αν ταξιδεύει στον ωκεανό ή είναι δεμένο στην προβλήτα. Μα και δεμένο στην προβλήτα ακόμα, μήπως δεν κινείται μαζί με τη γη περιστρεφόμενο γύρω από τον άξονά της ή γύρω από τον ήλιο ή μετέχοντας και σε όλες τις άλλες κινήσεις που κάνει η γη με ταχύτητες μάλιστα στις οποίες αντιστοιχούν πολύ μεγαλύτερες τιμές της κινητικής ενέργειας; Για τη δυναμική του πάλι ενέργεια ως προς το πεδίο βαρύτητας της γης, τι μπορούμε να πούμε; Πού να θεωρήσουμε ότι είναι μηδέν; Στην επιφάνεια της θάλασσας, στον βυθό του ωκεανού ή κάπου ανάμεσα, όπου το υποβρύχιο μπορεί ανάλογα με το έρμα του, να ισορροπεί;

2. Ένα δεύτερο σοβαρό πρόβλημα προέρχεται ακριβώς από τη δυνατότητα μετατροπής της ύλης σε ενέργεια ή αυτό που έχουμε συνηθίσει να ονομάζουμε πυρηνική ενέργεια.

Όπως είδαμε παραπάνω, τουλάχιστον στην περίπτωση του πυρηνοκίνητου υποβρυχίου είμαστε υποχρεωμένοι να μετρήσουμε μέσα στο συνολικό ποσό της ενέργειας και την πυρηνική του ενέργεια. Διαφορετικά δε θα έβγαине κανένα νόημα από τα ενεργειακά μας ισοζύγια. Μα τότε θα έπρεπε να υπολογίσουμε τη συνολική ενέργεια που θα προέκυπτε από τη μετατροπή του σχάσιμου υλικού. Αν θα κάναμε όμως κάτι τέτοιο, θα προέκυπτε ένα

νούμερο τόσο μεγάλο σε σύγκριση με τα υπόλοιπα ενεργειακά μεγέθη, π.χ. μηχανική ενέργεια, θερμότητα, χημική ενέργεια κτλ., ώστε τα μεγέθη αυτά, που είναι όμως ακριβώς αυτά που μας ενδιαφέρουν στη θερμοδυναμική, να χάνονται μέσα στο άθροισμα σε κάποια μακρινή θέση μετά την υποδιαστολή του αριθμού που θα εκφράζει το συνολικό ποσό της ενέργειας.

Και το χειρότερο είναι πως, αν αρχίσουμε να λαμβάνουμε υπόψη μας τη δυνατότητα μετατροπής της μάζας σε ενέργεια, ούτε μόνο στα ατομικά υποβρύχια μπορούμε να περιοριστούμε, αλλά είμαστε υποχρεωμένοι να επεκτείνουμε τον τρόπο αυτό υπολογισμού σε όλα τα συστήματα, ούτε μόνο στο πυρηνικό καύσιμο να αναφερόμαστε, αλλά να περιλάβουμε όλη τη μάζα κάθε συστήματος. Και φυσικά τότε, αν θα μετατρέπαμε υπολογιστικά τη μάζα κάθε συστήματος σε ενέργεια, θα βρίσκαμε τέτοια νούμερα που μπροστά τους να μην έχει πια κανένα νόημα η αναφορά σε άλλες μορφές ενέργειας.

Η εσωτερική ενέργεια

Ένας νέος ορισμός

Είναι φανερό πως αν θέλουμε να ξεπεράσουμε τα προβλήματα αυτά, θα πρέπει να λάβουμε υπόψη μας τις δύο αυτές δυσκολίες και όταν αναφερόμαστε στην ενέργεια που έχει ένα σύστημα να μην παίρνουμε υπόψη μας ούτε την ενέργεια που θα αναλογούσε στη μάζα του ούτε την ενέργεια που του αναλογεί από τη σχέση του ως προς τον υπόλοιπο κόσμο. Από το αν π.χ. κινείται ως προς κάποιο σύστημα αναφοράς ή βρίσκεται σε κάποια θέση ως προς κάποιο πεδίο.

Η θερμοδυναμική, με τον γνωστό της τρόπο, λύνει το πρόβλημα δημιουργώντας μια καινούρια έννοια την οποία φροντίζει να ορίσει αυστηρά και τη χρησιμοποιεί στη συνέχεια με επιτυχία. Στην περίπτωση αυτή η καινούρια έννοια είναι **"η εσωτερική ενέργεια"** η οποία ορίζεται ως εξής:

Εσωτερική ενέργεια είναι το άθροισμα όλων των μορφών της ενέργειας που περιλαμβάνει ένα σύστημα και που έχουν σχέση μόνο με την εσωτερική του κατάσταση.

Με βάση το πρώτο θερμοδυναμικό αξίωμα και τον παραπάνω ορισμό θα μπορούσε κανείς να διατυπώσει τις ακόλουθες δύο προτάσεις:

1. Η εσωτερική ενέργεια ενός αποκλεισμένου συστήματος δεν αλλάζει.
2. Αν επιτρέψουμε να μπει ή να βγει ενέργεια σε ένα σύστημα, τότε η εσωτερική του ενέργεια θα αλλάξει ακριβώς κατά το ποσό της ενέργειας που αφήσαμε να μπει ή να βγει, όποια μορφή ή όποιες μορφές και αν είχε το ποσό αυτό.

Οι παραπάνω προτάσεις 1 και 2 είναι βασικές άμεσες συνέπειες του πρώτου θερμοδυναμικού αξιώματος τις οποίες μάλιστα θα μπορούσε να χρησιμοποιήσει κανείς και σαν διαφορετικούς τρόπους διατύπωσης του πρώτου θερμοδυναμικού αξιώματος. Αν συμβολίζουμε την εσωτερική ενέργεια με το σύμβολο U , τότε τη δεύτερη από τις παραπάνω προτάσεις μπορούμε να τη διατυπώσουμε με μια απλή μαθηματική σχέση:

$$dU = \sum dE, \quad (87.60)$$

όπου: dE το οποιοδήποτε απειροστό της ενέργειας μπορεί με οποιαδήποτε μορφή να μπει στο σύστημα ή να βγει από αυτό.

Για παράδειγμα θα μπορούσαμε να γράψουμε:

$$dU = dQ + dA + dH + d\Phi + \dots, \quad (87.61)$$

όπου: dQ το απειροστό της θερμότητας που εναλλάχθηκε

dA το απειροστό του μηχανικού έργου

dH το απειροστό της ηλεκτρικής ενέργειας

$d\Phi$ το απειροστό της φωτεινής και ούτω καθεξής

... τα απειροστά των οποιωνδήποτε άλλων μορφών ενέργειας
αντάλλαξε το σύστημα με το περιβάλλον του.

Θα πρέπει εδώ να σημειώσουμε ότι η γραφή dE περιέχει κάποια μικρή ανακρίβεια και ίσως σωστότερο θα ήταν, όπως το κάνουν μερικοί συγγραφείς, να σημειώνεται με δE το πολύ μικρό ποσό κάποιας ενέργειας οποιασδήποτε μορφής προκειμένου να μη γίνεται σύγχυση με το ολικό διαφορικό της. Και αυτό επειδή η μεν εσωτερική ενέργεια, όπως θα δούμε σε λίγο (σελίδα 90), είναι καταστατικό μέγεθος και το αριστερό σκέλος της εξίσωσης (87.61) δίνει πράγματι το πλήρες ή τέλειο ή ακριβές διαφορικό της dU , ενώ στο δεξί σκέλος της εξίσωσης θα εμφανιστούν μεγέθη που δεν είναι κατα-

στατικά, όπως το ποσό της θερμότητας Q και του μηχανικού έργου A που δεν δίνουν τέλεια διαφορικά, αφού το ποσό που θα προκύψει μετά την ολοκλήρωση εξαρτάται από τη διαδικασία, τον δρόμο, που θα ακολουθήσει η μεταβολή.

Στο σημείο αυτό πρέπει ίσως να παρεμβάλουμε κάποια σχετική υπενθύμιση από τα μαθηματικά:

Ολοκληρώνοντας ένα τέλειο διαφορικό βρίσκουμε την πεπερασμένη διαφορά των δύο καταστάσεων (τελική - αρχική), π.χ.

$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1 .$$

Ολοκληρώνοντας ένα μη τέλειο διαφορικό βρίσκουμε το ολικό ποσό που συνοδεύει τη μεταβολή, που εξαρτάται όμως από τον δρόμο που ακολούθησε η ολοκλήρωση,

$$\int_1^2 \delta Q = Q .$$

Το κλειστό ολοκλήρωμα ενός τέλειου διαφορικού είναι οπωσδήποτε πάντα ίσο με το μηδέν,

$$\oint dU = 0 .$$

Το κλειστό ολοκλήρωμα ενός μη τέλειου διαφορικού είναι κατά κανόνα διάφορο του μηδενός,

$$\oint \delta U \neq 0 .$$

Τα καταστατικά μεγέθη, όντας χαρακτηριστικά της καταστάσεως του συστήματος (περιγράφουν την κατάσταση, ορίζονται από αυτή), δίνουν τέλεια διαφορικά. Μεγέθη που εξαρτώνται από τον τρόπο, τον δρόμο, της μεταβολής (όπως το ποσό της θερμότητας ή του έργου που συνοδεύει μια αλλαγή), δεν μπορούν να δώσουν τέλεια διαφορικά.

Ας ξαναγυρίσουμε τώρα στη σχέση (87.60) όπου για να διατηρηθεί η μεγαλύτερη δυνατή απλότητα στους συμβολισμούς και κυρίως για να τονιστεί αυτό που αναφέρεται στην επόμενη παράγραφο, προτιμήθηκε η απλή γραφή dE , η οποία άλλωστε, δεν δημιουργεί κάποιο ιδιαίτερο πρόβλημα.

Στην εξίσωση (87.61) έχουν χρησιμοποιηθεί τα διαφορικά των μεγεθών, ενώ μερικές φορές στη βιβλιογραφία συναντάει κανείς διατυπώσεις με διαφορές. Δηλαδή στο αριστερό σκέλος της εξίσωσης βλέπει κανείς ΔU και στο δεξί ΔQ για τη θερμότητα, ΔA για το έργο κτλ. Αυτό είναι λάθος. Ο μόνος σωστός τρόπος είναι να γράψει κανείς τα διαφορικά, γιατί η γραφή μιας διαφορικής εξίσωσης αφήνει πάντα ανοιχτή την υποχρέωση της ολοκλήρωσης η οποία δεν μπορεί να ξέρει κανείς εκ των προτέρων πόσο εύκολη είναι. Αν γράψει κανείς διαφορές αντί των διαφορικών, σημαίνει ότι έχει φροντίσει να κάνει προηγουμένως την ολοκλήρωση ή ότι δεν υπάρχει καμιά δυσκολία σε αυτήν. Αυτό όμως δεν είναι πάντα αλήθεια. Για να μη δημιουργείται σύγχυση, σωστό είναι να γράφει κανείς την εξίσωση σε διαφορική μορφή και να αφήνει να αντιμετωπίσει το πρόβλημα της ολοκλήρωσης όταν θα ξέρει περισσότερα για τα μεγέθη που πρόκειται να ολοκληρώσει.

Αυτό σαν γενική παρατήρηση. Πέραν αυτού όμως, στη συγκεκριμένη περίπτωση, θα πρέπει να διευκρινιστεί ότι ο συμβολισμός ΔQ και ΔA δεν έχει και κανένα φυσικό νόημα. Ο συμβολισμός ΔU έχει ένα απολύτως σαφές φυσικό περιεχόμενο, είναι η διαφορά της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος κατά την αλλαγή από την αρχική κατάσταση του συστήματος 1 στην τελική κατάσταση 2 : $\Delta U = U_2 - U_1$. Αν θα θέλαμε να γράψουμε ΔQ ή ΔA , θα ήταν σαν να λέγαμε: η διαφορά της θερμότητας Q_2 (ή του έργου A_2) στην κατάσταση 2 και της θερμότητας Q_1 (ή του έργου A_1) στην κατάσταση 1. Κάτι τέτοιο όμως δεν υπάρχει. Δεν υπάρχει "η θερμότητα (ή το έργο) στην κατάσταση 1" και "η θερμότητα (ή το έργο) στην κατάσταση 2". Αυτό που υπάρχει είναι η θερμότητα Q (ή το έργο A) που συνοδεύει την αλλαγή από την κατάσταση 1 στην κατάσταση 2.

Προκειμένου τώρα να εφαρμόσουμε την εξίσωση (87.61) μένει να συμφωνήσουμε, να κάνουμε δηλαδή μια σύμβαση, σχετικά με το πρόσημο που θα δίνουμε στο κάθε ποσό της ενέργειας που μπαίνει ή βγαίνει από το σύστημα. Η σύμβαση αυτή, που σήμερα πλέον έχει γίνει αποδεκτή από όλους τους κλάδους της επιστήμης και της τεχνικής, προβλέπει ότι:

Ποσά ενέργειας που μπαίνουν στο σύστημα αθροίζονται, εμφανίζονται επομένως με το πρόσημο (+). Ποσά ενέργειας που βγαίνουν από το σύστημα αφαιρούνται, εμφανίζονται με το πρόσημο (-).

Ενέργεια μπορεί να εισέρχεται και να εξέρχεται συγχρόνως με διάφορες μορφές στο σύστημα. Για παράδειγμα: σε έναν αναμμένο ηλεκτρικό λαμπτήρα θα πρέπει να λογαριάσουμε ότι μπαίνει ηλεκτρική ενέργεια (επομένως στην εξίσωση $+dH$), ενώ ταυτόχρονα βγαίνει θερμική ($-dQ$) και φωτεινή ($-d\Phi$) ενέργεια.

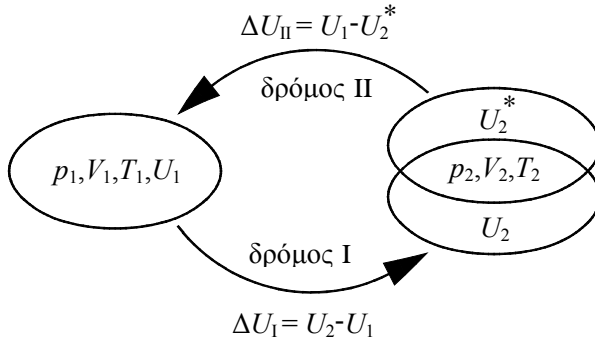
Η εσωτερική ενέργεια είναι ένα καταστατικό μέγεθος. Χαρακτηρίζεται από την κατάσταση του συστήματος και χαρακτηρίζει την κατάσταση αυτή. Για ορισμένη δηλαδή πίεση (p), όγκο (V), θερμοκρασία (T) και ποσότητα ύλης (n) του συστήματος είναι και η τιμή της εσωτερικής ενέργειας U ορισμένη.

Η τιμή της U δεν μπορεί να εξαρτάται από τον δρόμο με τον οποίο οδηγήθηκε το σύστημα στην κατάσταση που βρίσκεται, γιατί αν συνέβαινε κάτι τέτοιο και μπορούσαμε για την ίδια αλλαγή των p , V και T να φτάνουμε από διαφορετικούς δρόμους σε διαφορετικές τιμές της U θα μπορούσαμε ωραϊότατα να κατασκευάσαμε ένα αεικίνητο πρώτου είδους, όπως περιγράφεται ακολούθως:

Ας υποθέσουμε ότι στην κατάσταση p_1, V_1, T_1 αντιστοιχεί η τιμή της εσωτερικής ενέργειας U_1 , ενώ στην κατάσταση p_2, V_2, T_2 η εσωτερική ενέργεια που αντιστοιχεί μπορεί να έχει δύο διαφορετικές τιμές. Αν η μεταβολή γίνεται από τον δρόμο I, τότε η τιμή της εσωτερικής ενέργειας είναι U_2 ενώ αν γίνει από τον δρόμο II είναι U_2^* . Αν τώρα το U_2^* είναι μεγαλύτερο από το U_2 , τότε θα μπορούσαμε να κατασκευάσουμε μια "μηχανή" όπως φαίνεται στο σχήμα 91.17.

Από την κατάσταση p_1, V_1, T_1, U_1 θα ακολουθήσουμε τον δρόμο I για να πάμε στην κατάσταση p_2, V_2, T_2, U_2 καταβάλλοντας την ενέργεια που χρειάζεται για τη μεταβολή αυτή που είναι $\Delta U_I = U_2 - U_1$ (πάντα, όταν σχηματίζουμε μια διαφορά, αφαιρούμε από την καινούρια κατάσταση την παλιά). Τώρα η μηχανή μας θα γυρνούσε από τον δρόμο II στην αρχική της κατάσταση και φυσικά θα μας έδινε την ενεργειακή διαφορά που αντιστοιχεί σε αυτό τον δρόμο $\Delta U_{II} = U_1 - U_2^*$. Το τελικό ενεργειακό μας ισοζύγιο για όλο τον κύκλο θα ήταν $\Delta U = \Delta U_I + \Delta U_{II} = U_2 - U_2^*$ και εφ' όσον το U_2^* είναι μεγαλύτερο από το U_2 η τελική τιμή του ΔU θα είναι μια αρνητική τιμή, πράγ-

μα που, σύμφωνα με τη σύμβαση που προαναφέρθηκε, σημαίνει ότι το σύστημα θα δώσει ενέργεια προς το περιβάλλον. Εάν τώρα επαναλάβουμε τον κύκλο αυτό συνεχώς θα έχουμε κατασκευάσει μια "μηχανή" που θα παράγει ενέργεια από το τίποτα, ένα αεικίνητο λοιπόν πρώτου είδους.



Σχήμα 91.17 Η εσωτερική ενέργεια είναι καταστατικό μέγεθος. Διαφορετικά θα μπορούσαμε να κατασκευάσουμε ένα αεικίνητο.

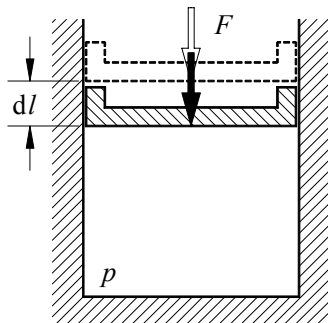
Το έργο αλλαγής του όγκου

Όταν μιλούμε για αλλαγή του όγκου ενός συστήματος, αναφερόμαστε κυρίως στον όγκο ενός αερίου, γιατί τα στερεά και τα υγρά κρατάνε, όπως είναι γνωστό, σταθερό τον όγκο τους ή, ακριβέστερα, μπορούν να τον αλλάξουν μόνο τόσο λίγο, ώστε να μη μας ενδιαφέρει από ενεργειακή άποψη.

Αν μεταβάλλουμε τον όγκο ενός αερίου θα έχουμε εναλλαγή μηχανικού έργου ανάμεσα στο σύστημα και το περιβάλλον του. Αν αφήσουμε το αέριο να μεγαλώσει τον όγκο του (διαστολή, εκτόνωση), τότε παίρνουμε έργο. Αν προσπαθούμε να μικρύνουμε τον όγκο του αερίου (συστολή, συμπίεση), τότε πρέπει να προσφέρουμε έργο στο σύστημα.

Για να γίνει αυτή η μεταβολή του όγκου πρέπει το αέριο να είναι φυλαγμένο στεγανά (αν το αέριο μπορούσε να διαφεύγει από τον χώρο που το έχουμε φυλαγμένο, δεν θα ίσχυαν όσα αναφέρονται παρακάτω), μέσα σε ένα δοχείο που να μπορεί να μεταβάλλει το γεωμετρικό του σχήμα. Θα μπορούσε επί παραδείγματι τα τοιχώματα του δοχείου να είναι ελαστικά παραμορφώσιμα, όπως είναι σε ένα μπαλόνι ή, ενώ είναι στερεά άκαμπτα, να μπορούν να μετακινηθούν μεταξύ τους (παραμένοντας πάντα φυσικά στεγανά), ώστε να μεταβάλλεται ο όγκος του χώρου που περικλείουν.

Για τη θεωρητική μελέτη του φαινομένου η θερμοδυναμική έχει κατασκευάσει (με την ευχέρεια που τη χαρακτηρίζει στην κατασκευή εννοιών) την έννοια του **θερμοδυναμικού κυλίνδρου** που δεν είναι τίποτα άλλο παρά εξιδανικευμένος ο κύλινδρος της ατμομηχανής ή του αυτοκινήτου.



Σχήμα 92.18

Η δύναμη F συγκρατεί το έμβολο του θερμοδυναμικού κυλίνδρου.

Η "συσκευή" αυτή λέγεται κύλινδρος χωρίς να είναι υποχρεωτικό να έχει οπωσδήποτε τη γεωμετρική μορφή ενός κυλίνδρου²². Το ότι στη θεωρία γίνεται κατά κανόνα αναφορά στη γεωμετρική μορφή του κυλίνδρου, οφείλεται αφ' ενός στη συνήθεια και αφ' ετέρου στην ευκολία που προσφέρεται έτσι για τους υπολογισμούς. Ο θερμοδυναμικός κύλινδρος είναι ένας σωλήνας, κλειστός από το ένα άκρο, μέσα στον οποίο μπορεί να κινείται κάποιο έμβολο, και η εξιδανίκευση αφορά στο ότι η κίνηση αυτή γίνεται χωρίς καθόλου τριβές, ενώ το αέριο βρίσκεται πάντα απόλυτα στεγανά κλεισμένο στον κύλινδρο. Ακόμα, ανάλογα με το τι εξετάζουμε κάθε φορά, μπορούμε να θεωρούμε είτε ότι τα τοιχώματά του είναι διαπερατά από τη θερμότητα είτε πως ο κύλινδρος είναι θερμικά απόλυτα μονωμένος από το περιβάλλον, ώστε σε καμιά περίπτωση και από κανένα μέρος του να μην είναι δυνατό να μπει θερμότητα από έξω ή να βγει από το σύστημα θερμότητα προς το περιβάλλον.

²² Θα μπορούσε επί παραδείγματι κάλλιστα να έχει την παράξενη μορφή του χώρου εργασίας του κινητήρα Wankel. Το ότι και στην πράξη στις περισσότερες μηχανές δίνεται η γεωμετρική μορφή του κυλίνδρου, οφείλεται στην ευκολία της μηχανουργικής επεξεργασίας των κομματιών κατά την κατασκευή των μηχανών και στη μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα της στεγάνωσης του χώρου εργασίας όπου βρίσκεται κλεισμένο το αέριο.

Φυσικά στην πράξη οι εξιδανικεύσεις αυτές δεν είναι δυνατόν να επιτευχθούν. Σε ότι αφορά τη στεγανότητα, προσπαθούμε να την πετύχουμε τοποθετώντας γύρω από το έμβολο κάποιους ελαστικούς, πλαστικούς ή μεταλλικούς δακτυλίους (ελατήρια των πιστονιών) και με την παρεμβολή κάποιου στρώματος λιπαντικού ανάμεσα στα κινούμενα κομμάτια. Το λιπαντικό βοηθάει και στη βελτίωση της στεγάνωσης και στην ελάττωση των τριβών, μόνο που πάντα κάποιες τριβές παραμένουν και κάποια απώλεια αερίου δεν μπορεί να αποφευχθεί. Σε ότι αφορά τη θερμική μόνωση, ούτε και αυτή φυσικά είναι δυνατόν να επιτευχθεί απόλυτα και ακόμα λιγότερο βέβαια, όταν έχει να κάνει κανείς με μια μεταλλική κατασκευή, όπως είναι συνήθως μια μηχανή.

Στο σχήμα 92.18 βλέπει κανείς, σχηματικά σε τομή, ένα θερμοδυναμικό κύλινδρο ο οποίος περιέχει κάποιο ποσό αερίου που βρίσκεται σε πίεση p . Εφ' όσον το έμβολο που κλείνει το αέριο δεν έχει τριβές, δε θα μπορούσε να σταθεί στη θέση του (θα έφευγε όπως φεύγει η οβίδα ενός κανονιού), αν δεν φροντίσαμε να υπάρχει κάποια δύναμη F που να αντισταθμίζει την πίεση του αερίου. Αν S είναι το εμβαδόν του εμβόλου, η δύναμη F πρέπει να είναι ίση με το γινόμενο p επί S . Αν τώρα μετακινηθεί το έμβολο κατά ένα στοιχειώδες μήκος δρόμου dl , όπως δείχνει το σχέδιο, ώστε να ελαττωθεί ο όγκος του αερίου, τότε από τη δύναμη F , η οποία μετακίνησε το σημείο στηρίξεώς της κατά dl στη φορά της δύναμης, θα παραχθεί το έργο $dA = Fdl$, και επειδή

$$F = p \cdot S \quad \text{και} \quad S \cdot dl = dV,$$

$$dA = F dl = pS dl = p dV.$$

Κατά το έργο αυτό θα μεγαλώσει η εσωτερική ενέργεια του αερίου. Το σύστημα θα γίνει ενεργειακά πλουσιότερο. Αν συμβεί το αντίθετο, επιστρέψει το έμβολο στην παλιά του θέση, τότε το σύστημα θα ξαναδώσει πίσω στο περιβάλλον αυτό το ποσό της ενέργειας. Ελάττωση του όγκου του αερίου σημαίνει αύξηση της εσωτερικής του ενέργειας, αύξηση του όγκου, ελάττωση της εσωτερικής ενέργειας.

Σύμφωνα λοιπόν με τη σύμβαση που κάναμε στη σελίδα 90, θα έπρεπε το ποσό αυτό dA να εμφανίζεται με θετικό πρόσημο στην εξίσωση που θα δίνει το dU . Εάν το έργο αυτό το αναγράφαμε απλά ως dA , δεν υπάρχει κανένα πρόβλημα, αν όμως θελήσουμε να το εκφράσουμε ως γινόμενο της πίεσης επί την αλλαγή του όγκου, δημιουργείται ένα πρόβλημα από την αντίθε-

στη δύο συμβάσεων που έχουν γίνει η μια ανεξάρτητα από την άλλη. Η μια είναι η σύμβαση της σελίδας 90 και η άλλη είναι η σύμβαση των μαθηματικών, σύμφωνα με την οποία η μεταβολή ενός μεγέθους ορίζεται ως η διαφορά της νέας τιμής του μεγέθους μείον την παλιά τιμή του. Έτσι θετική μεταβολή σημαίνει αύξηση του μεγέθους, αρνητική μεταβολή την ελάττωση του. Κατ' ακολουθίαν και η παράγωγος μιας συνάρτησης που μικραίνει, είναι αρνητική και το διαφορικό ενός μεγέθους που ελαττώνεται, είναι αρνητικό. Έτσι λοιπόν το dV στην περίπτωση ελάττωσης του όγκου (όταν η εσωτερική ενέργεια αυξάνει) είναι αρνητικό και επειδή το p είναι θετικό, το γινόμενο τους $p dV$ είναι αρνητικό.

Αν λοιπόν γράφαμε:

$$dU = p dV + \dots \text{ άλλες μορφές ενέργειας,}$$

θα ήταν λάθος.

Ο μόνος σωστός τρόπος γραφής της εξίσωσης (87.61) για την περίπτωση κατά την οποία το σύστημα εναλλάσσει με το περιβάλλον του έργο αλλαγής του όγκου είναι:

$dU = -p dV + \dots \text{ άλλες μορφές ενέργειας}$	(94.62)
---	---------

όπου το πρόσημο (-) που έχει προστεθεί, εξασφαλίζει την ορθότητα του αποτελέσματος αφήνοντας άθικτες και ανέπαφες τις συμβάσεις.

Αυτή η αντίθεση ανάμεσα στις δύο συμβάσεις, που προαναφέρθηκε, έχει γίνει αιτία για αρκετή σύγχυση στη θερμοδυναμική, σύγχυση που ακόμα δυστυχώς δεν έχει εξαλειφθεί από τη βιβλιογραφία. Επειδή η σύμβαση της σελίδας 90 είναι τόσο λογική, και, επειδή όπως είναι φυσικό, τη σύμβαση των μαθηματικών δε θα μπορούσε να την ανατρέψει κανείς χωρίς να δημιουργηθεί φοβερή αναστάτωση, πρότειναν μερικοί (και για κάποια περίοδο η πρόταση αυτή ακολουθήθηκε) η σύμβαση της σελίδας 90 να ισχύει για όλες τις άλλες μορφές της ενέργειας εκτός από το μηχανικό έργο. Αυτό όταν θα έβγαине από το σύστημα, θα έπρεπε να το μετρούμε θετικό, όταν θα έμπαινε στο σύστημα, να το μετρούμε αρνητικό. Δυστυχώς η άποψη αυτή βρήκε αρκετούς οπαδούς, κυρίως ανάμεσα σε εκείνους που ασχολήθηκαν με την τεχνική θερμοδυναμική και έτσι έγινε αιτία να διατηρηθεί η σύγχυση μέχρι και τις ημέρες μας. Σύγχυση όμως που τείνει πλέον να εξαλειφθεί με τη

γενική πια αποδοχή της "φυσικοχημικής άποψης" πως η σύμβαση της σελίδας 90 πρέπει να μείνει ανέπαφη.

Τα πράγματα είναι εν τούτοις πολύ απλά. Κάθε μορφή ενέργειας που μπαίνει στο σύστημα, πρέπει να έχει το πρόσημο (+). Το έργο αλλαγής του όγκου δεν είναι το $p dV$ (γιατί αν θεωρούσαμε ότι είναι αυτό, κατά την ελάττωση του όγκου οδηγεί σε αρνητική τιμή), αλλά το $-p dV$ που αυτό πια πρέπει να **προστεθεί** στην εξίσωση που δίνει την αλλαγή της εσωτερικής ενέργειας²³.

Η εξίσωση (94.62) περιγράφει τη στοιχειώδη, απειροστή, μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας U κατά την εναλλαγή του στοιχειώδους ποσού του έργου αλλαγής του όγκου $-p dV$. Για να βρούμε μια πραγματική, αισθητή, μετρήσιμη μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας, θα πρέπει να ολοκληρώσουμε την εξίσωση (94.62) ανάμεσα στα όρια που αλλάζει ο όγκος:

$$\boxed{\int_{U=U_1}^{U_2} dU = \int_{V=V_1}^{V_2} -p dV + \dots} \quad (95.63)$$

Η ολοκλήρωση του αριστερού σκέλους της εξίσωσης φυσικά θα μας δώσει το ΔU . Η ολοκλήρωση όμως του δεξιού σκέλους είναι κάτι που δεν μπορούμε να το πραγματοποιήσουμε, εάν δεν ξέρουμε την εξάρτηση της πίεσης από τον όγκο. Το ολοκλήρωμα πρέπει να παραμείνει σαν υποχρέωση (σαν "γραμμάτιο προς εξόφληση") έως ότου μάθουμε, για τη συγκεκριμένη περίπτωση που αντιμετωπίζουμε, ποια είναι, η εξάρτηση της πίεσης από τον όγκο. Τότε μόνο μπορούμε να δούμε πώς θα μπορέσουμε να κάνουμε την ολοκλήρωση και να προχωρήσουμε τον υπολογισμό.

Θα μπορούσε επί παραδείγματι η πίεση να έμενε σταθερή και τότε φυσικά, **αλλά μόνο τότε**, θα είχαμε το δικαίωμα να γράψουμε:

²³ Σε μερικά συγγράμματα, για να αποφευχθεί "ο σκόπελος" της αντίθεσης που περιγράψαμε, δεν χρησιμοποιείται στον συλλογισμό η δύναμη F που κρατάει το έμβολο στη θέση του, αλλά η αντίθετή της που ασκεί το αέριο επάνω στο έμβολο, θεωρείται δηλαδή το F αρνητικό, ή θεωρείται το dV αρνητικό, προκειμένου το πρόσημο (-) να εμφανισθεί από την αρχή, χωρίς να γίνεται αναφορά στην αντίθεση των συμβάσεων. Η λύση αυτή εν τούτοις, αφήνοντας ανοικτό και το ερώτημα προς τα πού είναι η δύναμη θετική ή το dV θετικό, μάλλον συγκαλύπτει, παρά αποκαλύπτει το πρόβλημα.

$$\begin{array}{l} \text{όταν } p = \text{σταθ.} \\ \Delta U = -p(V_2 - V_1) + \dots = -p\Delta V + \dots \end{array} \quad (96.64)$$

Το σημείο αυτό τονίζεται ιδιαίτερα, επειδή καμιά φορά συναντάει κανείς στη βιβλιογραφία διατυπώσεις της μορφής $\Delta U = -p\Delta V + \dots$ χωρίς την απαραίτητη διευκρίνιση ότι αυτό ισχύει αποκλειστικά για την περίπτωση που η πίεση διατηρήθηκε σταθερή κατά την αλλαγή του όγκου. Αν η πίεση αλλάζει κατά την αλλαγή του όγκου, η σχέση που δίνει τη ΔU πρέπει να λαμβάνει την αλλαγή αυτή υπόψη της.

Η ενθαλπία

Εναλλαγή θερμότητας και έργου

Μέχρι τώρα είχαμε θεωρήσει, και πολύ σωστά, ότι το σύστημά που εξετάζουμε μπορεί να εναλλάσσει με το περιβάλλον του οποιαδήποτε μορφή ενέργειας. Υπάρχει όμως μια μεγάλη σειρά φαινομένων κατά τα οποία τα συστήματα εναλλάσσουν με το περιβάλλον αποκλειστικά και μόνο θερμική ενέργεια (dQ) και ενέργεια αλλαγής του όγκου ($-pdV$). Η θερμοδυναμική ασχολείται κατά κανόνα με αυτά τα φαινόμενα, ώστε εις το εξής, εάν δεν το τονίζουμε ιδιαίτερα, θα θεωρούμε ότι η εναλλασσόμενη ενέργεια έχει μόνο αυτές τις δύο μορφές.

Έτσι λοιπόν ενώ για την εσωτερική ενέργεια U θα φανταζόμαστε πάντα ότι αποτελείται από διάφορες μορφές, για το διαφορικό της dU (εκτός αν κάνουμε ειδική διαφορετική μνεία) θα θεωρούμε και θα γράφουμε αποκλειστικά:

$$dU = dQ - p dV \quad (96.65)$$

Αν ολοκληρώσουμε

$$\int_{U=U_1}^{U_2} dU = \int_{Q=0}^Q dQ - \int_{V=V_1}^{V_2} p dV$$

$$\Delta U = Q - \int_{V=V_1}^{V_2} p \, dV \quad (97.66)$$

Τα προβλήματα που παρουσιάζει η ολοκλήρωση του τελευταίου όρου τα συζητήσαμε ήδη. Υπάρχουν όμως ευτυχώς δύο περιπτώσεις κατά τις οποίες τα πράγματα γίνονται πολύ απλά:

1. Όταν ο όγκος δεν αλλάζει.

2. Όταν η πίεση δεν αλλάζει.

Όταν ο όγκος ενός συστήματος παραμένει σταθερός, είναι φανερό πως:

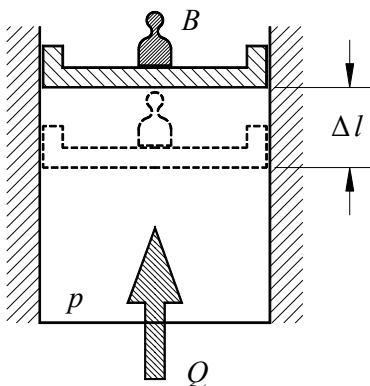
$$\begin{array}{l} \text{όταν } V = \text{σταθ.} \\ \Delta U = Q \end{array} \quad (97.67)$$

Όταν θερμαίνουμε ή ψύχουμε ένα σύστημα υπό σταθερό όγκο, τότε η μεταβολή της εσωτερικής του ενέργειας είναι ίση με το ποσό της θερμότητας που δίνουμε στο σύστημα ή που παίρνουμε από αυτό. Αν μπορούμε να μετρήσουμε ακριβώς το ποσό της θερμότητας που δώσαμε κατά τη θέρμανση ενός συστήματος με σταθερό όγκο, ξέρουμε τι έγινε το ποσό αυτό: Μετατράπηκε εξ ολοκλήρου σε εσωτερική ενέργεια. Αν μετρήσουμε ακριβώς το ποσό της θερμότητας που πήραμε από ένα σύστημα υπό σταθερό όγκο, ξέρουμε ακριβώς, πόσο ελαττώθηκε η εσωτερική του ενέργεια.

Όπως είδαμε σε μια ακόμα περίπτωση, η ολοκλήρωση είναι πολύ εύκολη. Όταν η πίεση είναι σταθερή:

$$\begin{array}{l} \text{όταν } p = \text{σταθ.} \\ \Delta U = Q - p \Delta V \end{array} \quad (97.68)$$

Όταν θερμαίναμε ένα σύστημα το οποίο κρατούσε τον όγκο του σταθερό, όλη η θερμότητα Q που δίναμε μετατρέποταν σε εσωτερική ενέργεια. Αν δώσουμε το ποσό της θερμότητας Q σε ένα σύστημα που μπορεί να αλλάζει τον όγκο του με σταθερή πίεση, τότε δε θα συμβεί το ίδιο.



Σχήμα 98.19 Το βάρος B εξασφαλίζει σταθερή πίεση κατά τη θέρμανση του αερίου.

Στο σχήμα 98.19 φαίνεται μια διάταξη όπου το βάρος B φροντίζει, ώστε να ασκείται επάνω στο έμβολο μια σταθερή δύναμη, που έχει σαν συνέπεια τη διατήρηση μιας σταθερής πίεσης στο σύστημα. Στην περίπτωση αυτή ένα μέρος μόνο της θερμότητας Q που προσφέραμε θα μετατραπεί σε εσωτερική ενέργεια, ενώ κάποιο άλλο μέρος θα ξαναβγεί από το σύστημα ανεβάζοντας το βάρος B κατά το μήκος Δl . Αυτό που συμβαίνει, και που λογικά περιγράψαμε πιο πάνω, περιγράφει και η εξίσωση (97.68). Επειδή κατά τη θέρμανση το αέριο διαστέλλεται, το ΔV είναι θετικό. Επομένως αυτό που απομένει ως μεταβολή του ΔU δεν είναι παρά η διαφορά ανάμεσα στο Q που δώσαμε και στο $p\Delta V$ το οποίο ως $B\Delta l$ αποταμιεύθηκε στη μάζα του βάρους B .

Η ειδική αυτή περίπτωση, όπου η πίεση παραμένει σταθερή, δεν είναι καθόλου σπάνια. Στην πραγματικότητα ένα μεγάλο πλήθος φαινομένων και διεργασιών γίνονται υπό σταθερή πίεση. Την ατμοσφαιρική.

Η θερμότητα την οποία εναλλάσσει ένα σύστημα με το περιβάλλον του υπό σταθερή πίεση ($dp = 0$), είναι ένα μέγεθος τόσο συνηθισμένο και χρησιμοποιείται καθημερινά τόσο συχνά, ώστε δόθηκε αφορμή στη θερμοδυναμική να δημιουργήσει (κατά τη συνήθειά της) μια καινούρια έννοια, **την ενθαλπία**.

Ο συλλογισμός που οδήγησε στη δημιουργία της έννοιας της ενθαλπίας είναι περίπου ο ακόλουθος:

"Κατά τη θέρμανση υπό σταθερό όγκο ξέραμε ότι όση θερμότητα δίναμε στο σύστημα, μετατρεπόταν σε εσωτερική ενέργεια U , πράγμα το οποίο μας διευκόλυνε πολύ στους υπολογισμούς:

$$\begin{array}{l} \text{όταν } V = \text{σταθ.} \\ Q = \Delta U \end{array} \quad (99.69)$$

Κατά τη θέρμανση υπό σταθερή πίεση, οι υπολογισμοί περιπλέκονται, γιατί θα πρέπει κάθε φορά να υπολογίζουμε το ποσό της ενέργειας που βγαίνει από το σύστημα ως έργο αλλαγής του όγκου. Θα μας διευκόλυνε πάλι πολύ στους υπολογισμούς, αν υπήρχε κάποιο μέγεθος (ας το ονομάσουμε ενθαλπία με σύμβολο H) τέτοιο, ώστε κατά τη θέρμανση υπό σταθερή πίεση να συμβαίνει κάτι αντίστοιχο. Όλη η θερμότητα που δίνουμε να μετατρέπεται σε ενθαλπία:

$$\begin{array}{l} \text{όταν } p = \text{σταθ.} \\ Q = \Delta H \end{array} \quad (99.70)$$

Ένα τέτοιο μέγεθος δυστυχώς δεν υπάρχει, αλλά τίποτα δεν μας εμποδίζει να το δημιουργήσουμε".

Τη σχέση στην οποία βρίσκεται το καινούριο αυτό μέγεθος με την εσωτερική ενέργεια μπορούμε εύκολα να τη βρούμε από τη συγκεκριμένη περίπτωση της μεταβολής υπό σταθερή πίεση. Ξέρουμε ότι

$$\Delta U = Q - p\Delta V,$$

παράλληλα απαιτούμε να είναι:

$$Q = \Delta H,$$

άρα:
$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V.$$

Η σχέση αυτή που αναφέρεται στην ειδική περίπτωση $dp = 0$ οδηγεί πλέον στον ορισμό της ενθαλπίας με τη σχέση:

$$H \equiv U + pV \quad (99.71)$$

Ένα χρήσιμο υπολογιστικό μέγεθος

Ο ορισμός της ενθαλπίας με βάση τη σχέση (99.71) είναι ξεκάθαρος και βοηθάει σε ένα πλήθος υπολογισμούς. Ωστόσο έχει δώσει αφορμή και σε ένα πλήθος παρανοήσεις και είναι μια από τις αιτίες που η θερμοδυναμική έχει τόσο "κακό όνομα" ανάμεσα στους φοιτητές. Ο λόγος είναι ότι η ενθαλπία είναι ένα **τεχνητό** μέγεθος. Δεν ανταποκρίνεται σε μια συγκεκριμένη φυσική πραγματικότητα. Συνδέεται βέβαια με βάση την εξίσωση (99.71) με τρόπο απόλυτα ορισμένο με τα φυσικά μεγέθη U , p , V , δεν παύει όμως να είναι ένα απλό, πολύ χρήσιμο, υπολογιστικό βοήθημα. Γι' αυτό οι προσπάθειες να δοθεί "φυσική ερμηνεία" για το τι πράγματι είναι η ενθαλπία, όταν δεν είναι απόλυτα "ειλικρινείς", μπερδεύουν συνήθως τα πράγματα τα οποία εν τούτοις είναι πολύ απλά, αρκεί να έχει κανείς το "θάρρος" να τα ονομάζει με το πραγματικό τους όνομα.

Η ενθαλπία είναι ένα τεχνητό μέγεθος, που ορίζεται από την εξίσωση (99.71), και που επινοήθηκε για να διευκολύνει τους υπολογισμούς.

Αυτό είναι όλο. Όταν δημιουργήθηκε η έννοια της ενθαλπίας, δεν προϋπήρχε η αναγνώριση της ύπαρξης κάποιας φυσικής οντότητας που έπρεπε να χαρακτηριστεί. Αυτό που υπήρχε, ήταν η ανάγκη για εύκολους υπολογισμούς. Και αυτή την ανάγκη ήρθε να καλύψει ο ορισμός. Αν τώρα, εκ των υστέρων, θέλουμε να αναζητήσουμε "το φυσικό αντίκρισμα" της έννοιας, ο καλύτερος δρόμος είναι ο ακόλουθος συλλογισμός:

Το πρώτο που βλέπει κανείς από την εξίσωση του ορισμού, είναι πως η ενθαλπία, όπως και η εσωτερική ενέργεια, είναι ενέργεια. Ποια ενέργεια όμως;

Επειδή το γινόμενο pV είναι οπωσδήποτε θετικό, είναι φανερό από τον ορισμό της, ότι η ενθαλπία είναι ένα μέγεθος μεγαλύτερο από την εσωτερική ενέργεια. Αφού η εσωτερική ενέργεια περιλαμβάνει οποιαδήποτε μορφή ενέργειας περικλείεται στο σύστημα, δεν είναι δυνατόν παρά η ενθαλπία να αναφέρεται σε κάποια επί πλέον ενέργεια (ακριβώς αυτή την pV) η οποία

έχει ασφαλώς σχέση με το σύστημα, δεν μπορεί όμως να βρίσκεται μέσα σε αυτό, γιατί τότε θα την είχαμε λογαριάσει ήδη στην εσωτερική του ενέργεια. Η ενέργεια που περικλείει ένα σύστημα είναι η εσωτερική του ενέργεια που είναι όλη και όλη η "ενεργειακή του περιουσία". Αυτή είναι. Άλλη δεν έχει.

Ας υποθέσουμε τώρα ότι έχοντας στο νου μας τη διάταξη του σχήματος 98.19, αρχίζουμε να "αντλούμε" ενέργεια από το σύστημα έως ότου το "α-δειάσουμε" εντελώς ενεργειακά. Πόση ενέργεια θα πάρουμε συνολικά; Θα πάρουμε ασφαλώς όλη την εσωτερική του ενέργεια, την U . Αυτή όμως μόνο; Όχι βέβαια. Καθώς το σύστημα θα φτωχαίνει σε ενέργεια, θα ψύχεται, ο όγκος του θα ελαττώνεται, έως ότου τελικά, θεωρητικά μηδενιστεί. Τότε το έμβολο θα έχει κατεβεί μέχρι τον πυθμένα του κυλίνδρου και το βάρος B θα μας δώσει ένα επί πλέον ποσό ενέργειας, που δεν είναι τίποτα άλλο από το έργο pV που δεν ήταν κρυμμένο μέσα στο ίδιο το σύστημα, αλλά στο περιβάλλον του. Στη μάζα του βάρους B . Η ενθαλπία είναι ένα μέγεθος που αναφέρεται στο σύστημα, δεν είναι όμως "περιορισμένη" μέσα σ' αυτό, έχει σχέση και με το περιβάλλον του συστήματος.

Ο λόγος για τον οποίο δημιουργήθηκε η έννοια της ενθαλπίας, μας βοηθάει να καταλάβουμε και το φυσικό της νόημα. Ένα σύστημα στο οποίο γίνονται μεταβολές υπό σταθερή πίεση, δεν είναι ξεκομμένο ενεργειακά από το περιβάλλον του. Υπάρχει ένα συνεχές "δούνε και λαβείν" ανάμεσα στο σύστημα και το περιβάλλον, που οφείλεται στην αλλαγή του όγκου και που θα έπρεπε συνεχώς να το λαμβάνουμε υπόψη μας, αν θα κάναμε τους υπολογισμούς μας βασιζόμενοι στην εσωτερική ενέργεια. Όπως είδαμε, όταν υπό σταθερή πίεση θερμαίνουμε ένα σύστημα, ένα μέρος της προσφερόμενης ενέργειας ($-p\Delta V$) "χάνεται" από το σύστημα και μεταφέρεται στο περιβάλλον.

Δημιουργώντας την έννοια της ενθαλπίας αλλάζουμε αυτό τον συλλογισμό. Τίποτα από τη θερμότητα που δώσαμε δε χάθηκε. Όση θερμότητα δώσαμε μετατράπηκε σε ενθαλπία του συστήματος. Το πόσο χρήσιμο είναι αυτό, το βλέπει κανείς αμέσως, όταν διερωτηθεί πόση ενέργεια θα πάρει από το σύστημα, αν το αφήσει ψυχόμενο (πάντα υπό σταθερή πίεση) να επανέλθει στην αρχική του κατάσταση. Αν δούλευε με την εσωτερική ενέργεια, θα έπρεπε να πει: ναι θα πάρω πίσω αυτό που είχε αποταμιευθεί στο σύστημα ως εσωτερική ενέργεια, αλλά θα πρέπει να λογαριάσω και το ποσό του έργου που "δάνεισα" στο περιβάλλον και το οποίο τώρα θα πάρω πίσω. Δουλεύοντας με την ενθαλπία, λέει κανείς απλούστατα, θα πάρω τόση ενέργεια, όση είναι η αλλαγή της ενθαλπίας.

Η ενθαλπία είναι καταστατικό μέγεθος

Εφ' όσον η εσωτερική ενέργεια είναι καταστατικό μέγεθος, και η ενθαλπία σύμφωνα με την εξίσωση (99.71) εξαρτάται αποκλειστικά από αυτή και τα επίσης καταστατικά μεγέθη p , V (ή T), δεν μπορεί παρά και η ενθαλπία να είναι καταστατικό μέγεθος. Είναι απολύτως ορισμένη για την κατάσταση του συστήματος ή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον ορισμό της καταστάσεως αυτής.

Με βάση την εξίσωση ορισμού της ενθαλπίας μπορούμε να δούμε ότι το ολικό της διαφορικό είναι:

$$\mathrm{d} H = \mathrm{d} U + p \mathrm{d} V + V \mathrm{d} p \quad (102.72)$$

ή συνδυάζοντάς το και με το ολικό διαφορικό της U που (πάντα με την προϋπόθεση ότι το σύστημα εναλλάσσει αποκλειστικά θερμότητα και έργο αλλαγής του όγκου με το περιβάλλον) είναι:

$$\mathrm{d} U = \mathrm{d} Q - p \mathrm{d} V$$

μπορούμε να γράψουμε ότι:

$$\mathrm{d} H = \mathrm{d} Q + V \mathrm{d} p \quad (102.73)$$

Από την ολοκλήρωση των σχέσεων (102.72) και (102.73) (όταν φυσικά αυτή είναι δυνατή) βρίσκουμε κάθε φορά τις συγκεκριμένες μεταβολές της ενθαλπίας. Από ολοκλήρωση της (102.73) για $\mathrm{d} p = 0$ βρίσκουμε το γνωστό μας $\Delta H = Q$. Από ολοκλήρωση της (102.72) για σταθερό όγκο βρίσκουμε:

$$\begin{array}{l} \text{όταν } V = \text{σταθ.} \\ \Delta H = Q + V \Delta p \end{array} \quad (102.74)$$

ενώ, όπως είχαμε δει, στην περίπτωση του σταθερού όγκου ισχύει:

$$\text{όταν } V = \text{σταθ.} \quad \Delta U = Q.$$

Ενώ για την περίπτωση της σταθερής πίεσης ήταν πολύ χρήσιμο να δουλεύει κανείς με την ενθαλπία, είναι ολοφάνερο ότι για την περίπτωση του σταθερού όγκου, το κατάλληλο "εργαλείο" είναι η εσωτερική ενέργεια. Όπως δείχνει η εξίσωση (102.74), αν επέμενε κανείς να υπολογίσει στην περί-

πτωση της θέρμανσης με σταθερό όγκο με βάση την ενθαλπία, θα έβρισκε ότι η ενθαλπία μεγαλώνει κατά ένα ποσό μεγαλύτερο από το ποσό της θερμότητας που προσφέρθηκε, μια που το Δp κατά τη θέρμανση είναι θετικό. Φυσικά αυτό ούτε λάθος είναι ούτε αντιστρατεύεται το πρώτο θερμοδυναμικό αξίωμα. Δεν δημιουργείται ενέργεια εκ του μη όντος. Πρόκειται για την εντελώς αντίστοιχη περίπτωση του υπολογισμού με βάση την εσωτερική ενέργεια κατά τη θέρμανση υπό σταθερή πίεση, όπου έμοιαζε να χάνεται κάποιο ποσό ενέργειας. Απλούστατα το υπολογιστικό μέγεθος ενθαλπία (ακατάλληλο για τον υπολογισμό στην περίπτωση αυτή, όχι επειδή απαγορεύεται να το χρησιμοποιήσει κανείς, αλλά επειδή, αντί να διευκολύνει, θα δυσχεράνει τον υπολογισμό) δίνει μια "εικονική" αύξηση η οποία φυσικά θα διορθωθεί, μόλις θελήσει να υπολογίσει κανείς την αντίστοιχη ψύξη με σταθερό όγκο.

Όταν εργαζόμαστε με σταθερό όγκο, είναι σκόπιμο να χρησιμοποιούμε την εσωτερική ενέργεια. Όταν εργαζόμαστε με σταθερή πίεση, την ενθαλπία.

Ιδιαίτερα ευρεία χρήση βρίσκει η έννοια της ενθαλπίας κατά τη μελέτη και την περιγραφή των ενεργειακών φαινομένων που συνοδεύουν τη χημική αντίδραση. Ο λόγος είναι πως τις περισσότερες φορές η χημική αντίδραση γίνεται υπό σταθερή πίεση. Είτε αυτή είναι η ατμοσφαιρική είτε αυτή είναι κάποια πίεση σε μια συσκευή που συνήθως και αυτή διατηρείται σταθερή.

Τόσο η εσωτερική ενέργεια U όσο και η ενθαλπία H εξαρτώνται από τα άλλα τρία²⁴ γνωστά μας καταστατικά μεγέθη p , V , T . Μπορούμε λοιπόν να θεωρήσουμε τόσο την U όσο και την H ως συναρτήσεις των p , V ή p , T ή V , T . Είναι κανείς ελεύθερος να διαλέξει όποιο ζεύγος ανεξάρτητων μεταβλητών θέλει, αφού μαθηματικά είναι ισότιμες μεταξύ τους. Σύμφωνα δε με όσα αναφέρθηκαν μέχρι τώρα, είναι φανερό πως σκόπιμο θα ήταν τη μεν εσωτερική ενέργεια να τη θεωρούμε ως συνάρτηση του όγκου και της θερμοκρασίας,

$$U = f(V, T) ,$$

²⁴ Από αυτά φυσικά τα δύο μόνο εκάστοτε μπορεί να θεωρεί κανείς ως ανεξάρτητες μεταβλητές, εφ' όσον το τρίτο ορίζεται μέσω της εξίσωσης των ιδανικών αερίων από την τιμή των άλλων δύο.

ενώ την ενθαλπία ως συνάρτηση της πίεσης και της θερμοκρασίας.

$$H = g_{(p,T)}.$$

Έτσι τα ολικά διαφορικά των μεγεθών αυτών θα πρέπει να θεωρήσουμε πως είναι:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV, \quad (104.75)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp. \quad (104.76)$$

Η ειδική θερμότητα

Ειδική θερμότητα ονομάζουμε το ποσό της θερμότητας που χρειάζεται για να ανυψωθεί η θερμοκρασία ενός σώματος κατά ένα βαθμό.

Είναι φανερό ότι το ποσό αυτό της θερμότητας εξαρτάται από τη μάζα του σώματος, την ποσότητα της ύλης του δηλαδή, και έτσι είμαστε υποχρεωμένοι να διευκρινίζουμε σε ποιο ποσό ύλης αναφερόμαστε κάθε φορά.

Ο ορισμός αυτός θα έχει φυσικά επίπτωση και στις μονάδες που θα χρησιμοποιούμε. Παλαιότερα η αναφορά γινόταν συνήθως στο γραμμάριο της μάζας, η ειδική θερμότητα συμβολιζόταν με το μικρό γράμμα c και μετριόταν σε μονάδες $\text{cal} \cdot \text{grad}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$. Στη Φυσικοχημεία η συνηθισμένη μονάδα μέτρησης για τη μάζα είναι το mol επομένως την ειδική θερμότητα θα πρέπει να τη μετρούμε²⁵ με μονάδες $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$. Η ειδική αυτή θερμότητα συμβολίζεται με το κεφαλαίο γράμμα C και πολλές φορές λέγεται **μοριακή ειδική θερμότητα ή μοριακή θερμότητα**.

²⁵ Σε μερικά συγγράμματα στα οποία το mol δεν εκφράζει ποσότητα μάζας αλλά ένα καθάρo αριθμό, δεν το βλέπει κανείς να εμφανίζεται στη μονάδα μέτρησης της ειδικής θερμότητας.

Από όσα αναφέρθηκαν προηγούμενα για τη θέρμανση υπό σταθερό όγκο ή τη θέρμανση υπό σταθερή πίεση, είναι φανερό ότι διαφορετικό ποσό θερμότητας θα χρειαστούμε για να ανεβάσουμε τη θερμοκρασία του σώματος υπό σταθερό όγκο και διαφορετικό αν το θερμάνουμε υπό σταθερή πίεση. Έτσι είμαστε υποχρεωμένοι και για την ειδική θερμότητα να διευκρινίζουμε, αν αυτή είναι **ειδική θερμότητα υπό σταθερό όγκο** C_V ή αν πρόκειται για **ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση** C_p . Τα μεγέθη αυτά είναι φανερό ότι βρίσκονται σε σχέση με την εσωτερική ενέργεια και με την ενθαλπία του συστήματος.

Πράγματι, αν θέλει κανείς να διατυπώσει αυστηρά μαθηματικά, το C_V θα πρέπει να γράψει:

$$C_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{Q}{\Delta T} \right)_V .$$

Αλλά για σταθερό V το Q δεν είναι άλλο από το ΔU , επομένως:

$$C_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta U}{\Delta T} \right)_V .$$

Το δεύτερο σκέλος όμως της εξίσωσης αυτής δεν είναι τίποτα άλλο από τη μερική παράγωγο της εσωτερικής ενέργειας ως προς τη θερμοκρασία για σταθερό όγκο. Επομένως πρέπει να γράψουμε:

$$\boxed{C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V} \quad (105.77)$$

και εντελώς ανάλογα:

$$\boxed{C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p} \quad (105.78)$$

Τα ολικά διαφορικά επομένως της εσωτερικής ενέργειας και της ενθαλπίας από τις σχέσεις (104.75) και (104.76) μπορούν να γραφούν:

$$\boxed{dU = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV} \quad (106.79)$$

$$\boxed{dH = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp} \quad (106.80)$$

Οι σχέσεις (106.79) και (106.80) ισχύουν για οποιοδήποτε σύστημα και για οποιαδήποτε μεταβολή. Όταν έχουμε όμως ειδικές περιπτώσεις μπορούν να απλοποιηθούν. Έτσι, εάν ο όγκος παραμένει σταθερός, η (106.79) γίνεται:

$$\boxed{\begin{array}{l} \text{όταν } V = \text{σταθ.} \\ C_V = \frac{dU}{dT} \end{array}} \quad (106.81)$$

Εάν η πίεση παραμένει σταθερή, η (106.80) γίνεται:

$$\boxed{\begin{array}{l} \text{όταν } p = \text{σταθ.} \\ C_p = \frac{dH}{dT} \end{array}} \quad (106.82)$$

Για τα ιδανικά αέρια η απλοποίηση αυτή ισχύει πάντα. Πράγματι

$$\boxed{\begin{array}{l} \text{στα ιδανικά αέρια} \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \end{array}} \quad (106.83)$$

γιατί η εσωτερική ενέργεια δεν μπορεί να εξαρτάται από τον όγκο, από το πόσο δηλαδή κοντά ή μακριά βρίσκονται τα μόρια μεταξύ τους, εφ' όσον έχουμε δεχθεί ότι δεν υπάρχει καμιά απολύτως επίδραση του ενός μορίου επάνω στο άλλο²⁶. Αντίστοιχα

²⁶ Στο συμπέρασμα ότι η εσωτερική ενέργεια δεν μεταβάλλεται με τον όγκο, οδηγούν και τα πειράματα εκτόνωσης έναντι κενού τα οποία μερικοί αποδίδουν στον Gay Lussac και άλλοι στον Joule. Στα πειράματα αυτά δύο δοχεία, το ένα γεμάτο με αέριο (ατμοσφαιρι-

στα ιδανικά αέρια

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0 \quad (107.84)$$

διότι μια που το U , όπως είδαμε, μόνο από την T εξαρτάται και το pV επίσης από την T και μόνη ορίζεται, δεν μπορεί παρά και η H που δεν είναι τίποτα άλλο παρά το άθροισμα $U + pV$ να εξαρτάται αποκλειστικά και μόνο από την T . Έτσι

στα ιδανικά αέρια

$$\begin{aligned} dU &= C_V dT & dH &= C_p dT \\ C_V &= \frac{dU}{dT} & C_p &= \frac{dH}{dT} \end{aligned} \quad (107.85)$$

Μέτρηση της ειδικής θερμότητας

Για τη μέτρηση της ειδικής θερμότητας των διαφόρων ουσιών χρησιμοποιήθηκε, και εξακολουθεί να χρησιμοποιείται, μια πειραματική διάταξη γνωστή με το όνομα **θερμιδόμετρο**, η οποία είναι ταυτόχρονα και η κλασική διάταξη για τη μέτρηση ποσών θερμότητας και αξίζει ως εκ τούτου να εξεταστεί λεπτομερέστερα:

Είχαμε αναφέρει (σελίδα 80) πως για τη μέτρηση κάποιου ποσού ενέργειας μιας οποιασδήποτε μορφής, προσπαθούμε να χρησιμοποιήσουμε μεγέθη προσिता στην παρατήρηση, και πως για την περίπτωση της θερμότητας το κατάλληλο μέγεθος θα ήταν η θερμοκρασία. Πώς όμως η θερμοκρασία θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για να μετρήσουμε ποσά θερμότητας;

Θα μπορούσαμε να πάρουμε μια ορισμένη ποσότητα κάποιας ουσίας, να μετρήσουμε τη θερμοκρασία της και να παρακολουθήσουμε πόσο θα αλλάξει, αν προσφέρουμε στο σύστημα το ποσό της θερμότητας που θέλουμε να

κό αέρα) και το άλλο κενό, ήταν μονωμένα από το περιβάλλον και ενωμένα με μια στρόφιγγα. Όταν άνοιγε κανείς τη στρόφιγγα επιτρέποντας στο αέριο να αλλάξει τον όγκο του, διαπίστωνε (με την ακρίβεια που επέτρεπαν τα πειράματα της εποχής εκείνης) ότι μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας η θερμοκρασία του αερίου δεν άλλαζε.

μετρήσουμε. Αυτό ακριβώς κάνουμε. Ως ουσία αναφοράς χρησιμοποιούμε το νερό και λέμε: "Αυτό το ποσό θερμότητας είναι ικανό να ανεβάσει τη θερμοκρασία τόσων γραμμαρίων νερού κατά τόσους βαθμούς".

Με τον τρόπο αυτό ακριβώς ορίστηκε και η μονάδα *θερμίδα* (cal) για τη μέτρηση της θερμότητας: 1cal είναι το ποσό της θερμότητας που απαιτείται υπό κανονική πίεση για να ανεβάσει τη θερμοκρασία 1g νερού από 14,5°C σε 15,5°C. Ο ορισμός αυτός έχει ως συνέπεια και το ότι η ειδική θερμότητα του νερού στη θερμοκρασία αυτή είναι 1cal/grad·g. Η αναφορά στη συγκεκριμένη περιοχή θερμοκρασιών είναι απαραίτητη, γιατί όπως είδαμε στη σελίδα 75 η ειδική θερμότητα αλλάζει με τη θερμοκρασία.

Τώρα μπορούμε να φανταστούμε πώς θα πρέπει να γίνει η μέτρηση της ειδικής θερμότητας π.χ. ενός στερεού. Θα το ζυγίσουμε πρώτα, για να μπορέσουμε στη συνέχεια να αναφερθούμε στο ποσό της ύλης (g ή mol), θα το θερμάνουμε σε μια γνωστή θερμοκρασία (π.χ. αφήνοντάς το αρκετή ώρα μέσα σε ένα λουτρό που μετρούμε τη θερμοκρασία του) και θα το βάλουμε στη συνέχεια μέσα στο θερμιδόμετρο που δεν είναι τίποτα άλλο παρά ένα δοχείο που περιέχει γνωστή ποσότητα νερού του οποίου παρακολουθούμε τη θερμοκρασία. Το στερεό μας ψυχόμενο θα αρχίσει να θερμαίνει το νερό, και όταν οι θερμοκρασίες εξισωθούν (η θερμοκρασία του νερού θα παύσει να ανεβαίνει), ένας εύκολος υπολογισμός θα μας δώσει την ειδική θερμότητα του στερεού μας.

Είναι φανερό ότι το θερμιδόμετρο θα πρέπει να είναι μονωμένο θερμικά, ώστε εκτός από το ποσό της θερμότητας που θέλουμε να μετρήσουμε, (στην προκειμένη περίπτωση αυτό που έχει αποθηκευτεί μέσα στο στερεό) να μη μπει (ή να βγει) άλλη θερμότητα. Η μέριμνα για την καλή θερμική μόνωση του θερμιδόμετρου αποτελεί βασικό στοιχείο για την επιτυχία της μέτρησης.

Την καλύτερη θερμική μόνωση που μπορούμε να επιτύχουμε μέχρι τώρα, την εξασφαλίζουν τα *δοχεία Dewar*. Είναι τα γνωστά "*Θερμός*". Πρόκειται για γυάλινα διπλότοιχα δοχεία έτσι κατασκευασμένα, ώστε να εμποδίζεται η μεταφορά θερμότητας από το ένα τοίχωμα στο άλλο. Στα δοχεία αυτά μπορεί να φυλάγει κανείς κάτι (ένα ρευστό συνήθως) για πολύ καιρό σε θερμοκρασία διαφορετική από το περιβάλλον. Αξίζει μάλιστα να δούμε πώς είναι κατασκευασμένο ένα τέτοιο δοχείο.

Προκειμένου να παρεμποδιστεί η μεταφορά της θερμότητας από το ένα τοίχωμα στο άλλο μέσω του αέρα, ο χώρος μεταξύ των δύο τοιχωμάτων εί-

ναι κενός²⁷. Για να εμποδιστεί η μεταφορά της θερμότητας με ακτινοβολία από το ένα τοίχωμα στο άλλο, τα τοιχώματα είναι εσωτερικά (από τη μεριά του κενού) επαργυρωμένα, ώστε να ανακλάται κάθε ακτινοβολία. Τέλος για να εμποδιστεί η μεταφορά της θερμότητας μέσα από το γυαλί κατά μήκος του ίδιου του τοιχώματος, πρώτον το τοίχωμα κατασκευάζεται κατά το δυνατόν λεπτό (γι' αυτό σπάνε και τόσο εύκολα τα δοχεία Dewar) και δεύτερον δίνεται ένα επίμηκες σχήμα στο δοχείο που αποκτά ένα μακρύ λαιμό, ώστε να γίνεται ο δρόμος της μεταφοράς της θερμότητας μέσα από το γυαλί όσο το δυνατόν πιο μακρύς.

Η "διάταξη" που περιγράψαμε είναι η απλούστερη που θα μπορούσε να φανταστεί κανείς, δείχνει όμως την αρχή επάνω στην οποία βασίζεται η **θερμιδομετρία**. Σε μοντέρνα θερμιδόμετρα μπορούμε να μετρούμε τη θερμοκρασία με ηλεκτρονικές συσκευές, μπορούμε να θερμαίνουμε ή να ψύχουμε ηλεκτρικά, γνωρίζοντας συγχρόνως πόση ηλεκτρική ενέργεια καταναλώνουμε, εφαρμόζουμε όμως στην ουσία την ίδια αρχή: είτε αφήνουμε κάποιο σώμα να αλλάξει τη θερμοκρασία του και αυτή μετρούμε είτε κρατούμε τη θερμοκρασία του σταθερή μετρώντας την αναγκαία γι' αυτό ενέργεια.

Με μια τέτοια συσκευή μπορούμε εύκολα να βρούμε το C_p (τόσο κατά τον ορισμό της θερμίδας, όσο και στο παράδειγμα του στερεού, στο C_p αναφερόμαστε) στερεών υγρών και αερίων. Στερεά και υγρά τα βάζουμε, όπως αναφέρθηκε, μέσα στο θερμιδόμετρο, τα αέρια τα περνούμε από έναν *εναλλάκτη θερμότητας* (μια "σερπαντίνα") που βρίσκεται μέσα στο θερμιδόμετρο.

²⁷ Στο βαθμό φυσικά που αυτό επιτυγχάνεται με την άντληση που μπορεί πρακτικά να κάνει κανείς, και όσο εξασφαλίζεται στη συνέχεια με τη σύντηξη του γυαλιού στο άκρο από όπου έγινε η άντληση.

Το C_V απεναντίας δεν είναι εύκολο να μετρηθεί. Αν η ουσία μας είναι σε αέρια κατάσταση, μπορούμε μεν να τη φυλάξουμε μέσα σε ένα δοχείο που να κρατάει τον όγκο του σταθερό και αυτό να βάλουμε στη συνέχεια μέσα στο θερμιδόμετρο, μόνο που το ποσό της ύλης του αερίου (σε g ή mol) είναι μικρό σε σύγκριση με την ύλη του δοχείου και ως εκ τούτου τα σφάλματα μπορεί να είναι πολύ μεγάλα. Στα στερεά και τα υγρά πάλι υπάρχει πρόβλημα εξαιτίας των πιέσεων που αναπτύσσονται, όταν θελήσει να κρατήσει κανείς τον όγκο τους σταθερό, ενώ τους αλλάζει τη θερμοκρασία. Στο νερό π.χ. η πίεση αλλάζει κατά 3,67 bar/K στον Hg 47 bar/K. Έτσι οι πιο πολλές μετρήσεις έχουν γίνει για το C_p και αυτό βρίσκεται στη βιβλιογραφία. Όταν χρειαζόμαστε το C_V , συνήθως το υπολογίζουμε από το C_p και από τη διαφορά $C_p - C_V$ που μπορούμε να τη γνωρίζουμε.

Η διαφορά $C_p - C_V$

Η διαφορά $C_p - C_V$ στα ιδανικά αέρια

Αν τη σχέση ορισμού της ενθαλπίας $H = U + pV$ την παραγωγίσουμε ως προς τη θερμοκρασία, παίρνουμε:

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{d(pV)}{dT} .$$

Στα ιδανικά αέρια όμως (και για 1 mol στο οποίο αναφερόμαστε) είναι

$$pV = RT .$$

Και αν λάβουμε υπόψη μας τις σχέσεις (107.85) βρίσκουμε

$$C_p = C_V + R \quad \text{ή}$$

στα ιδανικά αέρια $C_p - C_V = R$

(110.86)

Η διαφορά $C_p - C_V$ στα πραγματικά αέρια

Στα πραγματικά αέρια η διαφορά $C_p - C_V$ είναι η διαφορά των μερικών παραγώγων

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad (111.87)$$

και θα πρέπει να αναζητήσουμε κάποιο τρόπο να τη συσχετίσουμε με μεγέθη προσιτά στην παρατήρηση.

Αν την εξίσωση ορισμού της ενθαλπίας

$$H = U + pV \quad (111.88)$$

την παραγωγίσουμε ως προς T (κρατώντας την πίεση σταθερή) έχουμε:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

Αν βάλουμε την τιμή αυτή του $\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$ στην (111.87) παίρνουμε:

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (111.89)$$

Αφ' ετέρου, από το ολικό διαφορικό της U

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV,$$

κρατώντας το p σταθερό και διαιρώντας με το dT σχηματίζουμε τη μερική παράγωγο $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p$ ως:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

Βάζοντας τώρα αυτή την τιμή του $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p$ στην (111.89) βρίσκουμε

$$C_p - C_V = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (112.90)$$

Αν, εντελώς αντίστοιχα, παραγωγίζαμε την (111.88) ως προς T (κρατώντας σταθερό το V) και την έκφραση του $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ που θα προέκυπτε, τη βάζαμε στην (111.87) θα βρίσκαμε τελικά:

$$C_p - C_V = \left[V - \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \right] \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (112.91)$$

Η σχέση (112.90), όπως και η (112.91), έχει προκύψει χωρίς καμιά παραδοχή, έχει επομένως γενική ισχύ. Ισχύει τόσο για τα ιδανικά όσο και για τα πραγματικά αέρια και τις συμπτυνωμένες φάσεις (υγρά και στερεά).

Για τα ιδανικά αέρια, όπως είδαμε στη σχέση (106.83), η εσωτερική ενέργεια δεν εξαρτάται από τον όγκο. Επομένως η σχέση (112.90) γίνεται:

$$C_p - C_V = p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p .$$

Αν θυμηθεί κανείς την εξίσωση των τελείων αερίων, βλέπει ότι το δεύτερο μέρος της εξίσωσης δεν είναι άλλο από το R και έτσι ξαναβρίσκουμε τη σχέση (110.86).

Στα πραγματικά αέρια και τις συμπτυνωμένες φάσεις, εξαιτίας της αλληλεπίδρασης των μορίων, η εσωτερική ενέργεια εξαρτάται από τον όγκο. Με τη βοήθεια της έννοιας της εντροπίας, που θα γνωρίσουμε αργότερα, μπορεί να αποδείξει κανείς ότι η εξάρτηση αυτή δίνεται από τη σχέση:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p. \quad (113.92)$$

Από τη σχέση αυτή, όπως άλλωστε και από την (112.90), βλέπει κανείς ότι η μερική παράγωγος της εσωτερικής ενέργειας ως προς τον όγκο $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ έχει διαστάσεις πίεσης. Όταν προσπαθούμε να αλλάξουμε τον όγκο ενός αερίου, πρέπει, εκτός από την εξωτερική πίεση p , να αντιμετωπίσουμε και την αντίδραση των εσωτερικών δυνάμεων συνοχής του αερίου που εκφράζονται ακριβώς από τη μερική παράγωγο $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ η οποία για τον λόγο αυτό πολλές φορές ονομάζεται **εσωτερική πίεση**. Από την εξίσωση (113.92) προκύπτει

$$p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

και αν στην (112.90) αντικαταστήσουμε το p με την έκφραση αυτή, βρίσκουμε:

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (113.93)$$

Ο συντελεστής διαστολής και η συμπιεστότητα

Για την αξιοποίηση της σχέσης (113.93) θα πρέπει να αναφέρουμε κάποιους ορισμούς που έχουν γίνει σχετικά με τις μερικές παραγώγους που εμφανίζονται στη σχέση αυτή, που αφορούν όμως σε μεγέθη πολύ χρήσιμα και σε άλλες περιπτώσεις. Οι ορισμοί αυτοί, οι οποίοι είναι γενικοί και αναφέρονται σε οποιαδήποτε ουσία (ιδανικά αέρια, πραγματικά αέρια, υγρά και στερεά), είναι οι ακόλουθοι:

$$\text{Συντελεστής διαστολής:} \quad \alpha \equiv \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (114.94)$$

$$\text{Συντελεστής τάσεως:} \quad \beta \equiv \frac{1}{p_0} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (114.95)$$

$$\text{Συμπιεστότητα:} \quad \chi \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (114.96)$$

όπου: p_0 και V_0 είναι η πίεση και ο όγκος της ουσίας σε κάποια θερμοκρασία αναφοράς T_0 (συνήθως 0°C) όπου αναφέρονται οι συντελεστές και

V είναι ο όγκος της ουσίας στην οποιαδήποτε θερμοκρασία T την εξετάζουμε.

Ο συντελεστής διαστολής α λέγεται και **ισοβαρής** συντελεστής θερμικής διαστολής ή και **κυβικός** συντελεστής διαστολής σε αντιδιαστολή με τον **γραμμικό** συντελεστή διαστολής που αναφέρεται συνήθως στα στερεά, ορίζεται ως:

$$\alpha_\ell = \frac{1}{\ell_0} \left(\frac{\partial \ell}{\partial T} \right)_p \quad (114.97)$$

και έχει τιμή το $1/3$ του κυβικού συντελεστή

$$\alpha_\ell = \frac{1}{3} \alpha . \quad (114.98)$$

Η συμπιεστότητα χ πολλές φορές χαρακτηρίζεται ως **ισόθερμη** συμπιεστότητα ή καμιά φορά και ως **συντελεστής συμπιεστότητας**. Για την αλλαγή σε μία διάσταση χρησιμοποιούμε το χ για το οποίο ισχύει εντελώς ανάλογα

$$\chi_\ell = \frac{1}{3} \chi . \quad (114.99)$$

Για τα ιδανικά αέρια, από τη σχέση $V = n R / p$ προκύπτει ότι, για σταθερή πίεση, η μερική παράγωγος του όγκου ως προς τη θερμοκρασία είναι:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{n R}{p}, \quad \text{ώστε}$$

στα ιδανικά αέρια

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \cdot \frac{n R}{p}$$

(115.100)

Αν πάλι παραγωγίσουμε την $V = n R / p$ ως προς p για σταθερή θερμοκρασία, προκύπτει:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = - \frac{n R T}{p^2}, \quad \text{οπότε}$$

στα ιδανικά αέρια

$$\chi = \frac{1}{V_0} \cdot \frac{n R T}{p^2}$$

(115.101)

Τη σχέση στην οποία βρίσκονται τα μεγέθη α , β και χ μεταξύ τους μπορούμε εύκολα να τη βρούμε ως εξής: Από το ολικό διαφορικό του όγκου

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT,$$

μπορούμε, για σταθερό όγκο ($dV = 0$), να διαιρέσουμε με το dT , οπότε θα σχηματιστεί η μερική παράγωγος της πίεσης ως προς τη θερμοκρασία για σταθερό όγκο $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$, και θα έχουμε:

$$0 = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \eta$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (116.102)$$

Εισάγοντας στην (116.102) τις εκφράσεις των μερικών παραγώγων που προκύπτουν από τις (114.94), (114.95), (114.96) βρίσκουμε:

$$\beta = \frac{V_0}{V} \cdot \frac{\alpha}{p_0 \chi} \quad (116.103)$$

Ξαναγυρίζοντας τώρα στις ειδικές θερμότητες διαπιστώνουμε ότι τη σχέση (113.93) μπορούμε, με βάση τις (114.94) και (114.95), να τη γράψουμε

$$C_p - C_V = T \cdot \alpha \cdot V_0 \cdot \beta \cdot p_0 ,$$

και αν αντικαταστήσουμε το β από την (116.103) βρίσκουμε:

$$C_p - C_V = \frac{T V_0^2 \alpha^2}{V \chi} \quad (116.104)$$

Η γενική αυτή σχέση (ισχύει τόσο για τα πραγματικά αέρια όσο και για τις συμπυκνωμένες φάσεις) μπορεί για τα στερεά και τα υγρά να απλοποιηθεί, επειδή $V \approx V_0$, ώστε να έχουμε:

$$\begin{array}{c} \text{στα στερεά και τα υγρά} \\ C_p - C_V \approx \frac{T V \alpha^2}{\chi} \end{array} \quad (116.105)$$

Όπως υπολογίζεται σε πολλά παραδείγματα, η διαφορά $C_p - C_V$ στα υγρά και στα στερεά είναι μεν πολύ μικρότερη από ότι στα αέρια, βρίσκεται όμως πάλι στην τάξη του 0,1 R. Αυτό ξενίζει εκ πρώτης όψεως, γιατί (για τιμές της πίεσης που να μην απέχουν υπερβολικά από την κανονική) το έργο αλλαγής του όγκου λόγω της εξωτερικής πίεσης είναι αμελητέο, αφού ο όγκος ελάχιστα αλλάζει με την πίεση. Τι είναι τότε αυτό που δημιουργεί τη διαφορά μεταξύ του C_p και του C_V ; Η απάντηση είναι ότι η διαφορά που υπολογίζεται από τη σχέση (116.105) οφείλεται στην περίπτωση αυτή πρωτίστως στο έργο

αλλαγής του όγκου έναντι της εσωτερικής πίεσης $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$, η

οποία στα υγρά και τα στερεά παίρνει τιμές της τάξεως του 10^3 μέχρι 10^4 bar.

Οι μεταβολές των αερίων

Η εξίσωση των ιδανικών αερίων μας έδωσε τη δυνατότητα να μπορούμε να υπολογίζουμε το κάθε ένα από τα τρία καταστατικά μεγέθη p , V , T που περιλαμβάνει, εάν για την κατάσταση που εξετάζουμε, γνωρίζουμε τα άλλα δύο. Όταν ένα ιδανικό αέριο αλλάζει την κατάστασή του, περνάει δηλαδή από μια αρχική κατάσταση, την οποία χαρακτηρίζει η τριάδα των τιμών p_1, V_1, T_1 σε μια νέα κατάσταση p_2, V_2, T_2 , τότε η νέα κατάσταση είναι απολύτως γνωστή, αν γνωρίζουμε τις δύο από τις τιμές των καταστατικών μεγεθών.

Πέρα όμως από τα καταστατικά μεγέθη γνωρίσαμε και άλλα πολύ σημαντικά ενεργειακά μεγέθη της θερμοδυναμικής, το ποσό θερμότητας Q και το έργο αλλαγής του όγκου A , που δεν είναι χαρακτηριστικά της καταστάσεως στην οποία βρίσκεται το σύστημα (χάνουν μάλιστα και το νόημά τους, αν αναφέρεται κανείς σε μία μόνο κατάσταση), αλλά της μεταβολής από τη μια κατάσταση στην άλλη. Δεν έχει νόημα να ρωτήσουμε ποιο είναι το Q ή το A στην κατάσταση p_1, V_1, T_1 ή την p_2, V_2, T_2 (γιατί κάτι τέτοιο απλούστατα δεν υπάρχει), έχει όμως μεγάλη σημασία να ξέρουμε ποιο είναι το Q ή το A που συνοδεύει τη μεταβολή από την κατάσταση p_1, V_1, T_1 στην κατάσταση p_2, V_2, T_2 .

Για να απαντήσουμε το πολύ σημαντικό αυτό ερώτημα, δεν αρκεί απλώς να γνωρίζουμε ποια είναι η αρχική και ποια είναι η τελική κατάσταση (ποιες δηλαδή είναι οι τιμές των p_1, V_1, T_1 και p_2, V_2, T_2) του συστήματος, πρέπει να ξέρουμε και με ποιο τρόπο έγινε η μεταβολή, ποιες ήταν οι συνθήκες που τηρήθηκαν κατά τη διάρκειά της (π.χ. επιτρέπαμε την εναλλαγή θερμότητας του συστήματος με το περιβάλλον του ή την εμφάνιση έργου αλλαγής του όγκου;), πράγμα που είναι το ίδιο σαν να λέμε: Πρέπει να γνωρίζουμε όλες τις ενδιάμεσες τιμές των καταστατικών μεγεθών καθ' όλη τη διάρκεια της μεταβολής.

Υπάρχει μια απεριόριστη ποικιλία τρόπων ή δρόμων για να περάσει ένα σύστημα από την κατάσταση p_1, V_1, T_1 στην κατάσταση p_2, V_2, T_2 . Μια απεριόριστη επομένως ποικιλία τιμών για τα Q και A που συνοδεύουν

τη μεταβολή. Όταν θα γνωρίζουμε ποιος ακριβώς δρόμος ακολουθήθηκε, θα είμαστε σε θέση (μερικές φορές πολύ εύκολα, άλλοτε δυσκολότερα) να βρούμε τις πραγματικές τιμές των Q και A .

Στα ακόλουθα κεφάλαια εξετάζονται αναλυτικά μερικές πολύ απλές μεταβολές κατά τη διάρκεια των οποίων κάποιο από τα καταστατικά μεγέθη παρέμεινε σταθερό. Γεγονός που, όπως θα δούμε, διευκολύνει πολύ τους υπολογισμούς. Οι μεταβολές αναφέρονται σε ιδανικά αέρια, οι υπολογισμοί όμως μπορούν, όπως είναι αναμενόμενο, να εφαρμοστούν προσεγγιστικά και για τα πραγματικά.

Ισοθερμοκρασιακή μεταβολή

Κατά τη μεταβολή αυτή (που πολλές φορές αναφέρεται και ως **ισόθερμος** μεταβολή) αυτό το οποίο παραμένει σταθερό καθ' όλη τη διάρκεια της είναι η θερμοκρασία

$$dT = 0, \quad T = \text{σταθ.}$$

Η εξίσωση των ιδανικών αερίων παίρνει τη μορφή:

$$pV = nRT = \text{σταθ.} \quad (118.106)$$

και από αυτή προκύπτει

$$\boxed{p_1 V_1 = p_2 V_2} \quad (118.107)$$

Από ενεργειακή άποψη, το πρώτο που διαπιστώνει κανείς είναι ότι κατά τη μεταβολή αυτή η εσωτερική ενέργεια δεν αλλάζει. Πράγματι, από τη γνωστή μας σχέση για τα ιδανικά αέρια $C_V = \frac{dU}{dT}$ βρίσκουμε πως για n mol

$$dU = nC_V dT \quad (118.108)$$

από όπου εύκολα προκύπτει πως $dU = 0$ όταν $dT = 0$.

$$\text{Τότε όμως η σχέση} \quad dU = dQ - p dV \quad (118.109)$$

$$\text{οδηγεί στην} \quad dQ = p dV .$$

Αν στη σχέση αυτή αντικαταστήσουμε το p σύμφωνα με την εξίσωση των ιδανικών αερίων με $p = \frac{nRT}{V}$, βρίσκουμε το ποσό της θερμότητας που εναλλάσσει το σύστημα με το περιβάλλον του

$$Q = \int_{V=V_1}^{V_2} nRT \frac{dV}{V}$$

ή, εφ' όσον το nRT είναι σταθερό, μετά την ολοκλήρωση

$$Q = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (119.110)$$

Το αν το σύστημα δίνει ή παίρνει θερμότητα, εξαρτάται από τη σχέση των V_2 και V_1 . Αν ο όγκος μεγαλώνει (το αέριο διαστέλλεται, έχουμε εκτόνωση), το πηλίκο V_2 δια V_1 είναι μεγαλύτερο της μονάδας, ο λογάριθμος του είναι θετικός, το Q προκύπτει θετικό. Το σύστημα παίρνει θερμότητα από το περιβάλλον. Το αντίθετο φυσικά συμβαίνει όταν το αέριο συμπιέζεται, τότε δίνει θερμότητα προς το περιβάλλον.

Το έργο αλλαγής του όγκου, που προκύπτει από την ολοκλήρωση του $-pdV$, είναι ίσο και αντίθετο με το ποσό της θερμότητας που εναλλάσσει το σύστημα με το περιβάλλον

$$A = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (119.111)$$

Σε ένα αέριο το οποίο ισοθερμοκρασιακά εκτονώνεται, πρέπει να δώσουμε ενέργεια με τη μορφή της θερμότητας, ώστε να μπορέσει κρατήσει τη θερμοκρασία του σταθερή. Ακριβώς το ίδιο ποσό της ενέργειας επιστρέφει το σύστημα προς το περιβάλλον με τη μορφή του έργου αλλαγής του όγκου. Όταν συμπιέζουμε ισοθερμοκρασιακά ένα αέριο, το έργο αλλαγής του όγκου που είμαστε υποχρεωμένοι να καταβάλλουμε, μετατρέπεται εξ ολοκλήρου σε θερμότητα και αποδίδεται από το σύστημα στο περιβάλλον.

Ισόχωρη μεταβολή

Στην περίπτωση αυτή ο όγκος παραμένει σταθερός

$$dV = 0, \quad V = \text{σταθ.}$$

Η εξίσωση των ιδανικών αερίων γράφεται

$$\frac{p}{T} = \frac{nR}{V} = \text{σταθ.}$$

από όπου προκύπτει πως

$$\boxed{\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}} \quad (120.112)$$

Για τον υπολογισμό της θερμότητας που εναλλάσσει το σύστημα με το περιβάλλον του, μπορούμε να ξεκινήσουμε πάλι από τη σχέση (118.109) η οποία για $dV = 0$ δίνει

$$dQ = dU \quad (120.113)$$

ή αν λάβουμε υπ' όψη μας την (118.108),

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} n C_V dT \cdot$$

Επειδή το C_V των ιδανικών αερίων δεν εξαρτάται από τη θερμοκρασία, βρίσκουμε μετά την ολοκλήρωση

$$\boxed{Q = n C_V (T_2 - T_1)} \quad (120.114)$$

Εφ' όσον στη μεταβολή αυτή ο όγκος δεν αλλάζει ($dV = 0$), φυσικό είναι να μην υπάρχει και έργο αλλαγής του όγκου

$$\boxed{A = 0} \quad (120.115)$$

Ισοβαρής μεταβολή

Στη μεταβολή αυτή, το μέγεθος που δεν αλλάζει, είναι η πίεση.

$$dp = 0, \quad p = \text{σταθ.}$$

Η εξίσωση των ιδανικών αερίων γίνεται

$$\frac{V}{T} = \frac{nR}{p} = \text{σταθ.}$$

που οδηγεί σε

$$\boxed{\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}} \quad (121.116)$$

Το ποσό της θερμότητας που εναλλάσσει το σύστημα με το περιβάλλον του υπό σταθερή πίεση είναι, όπως έχουμε μάθει, ίσο με την αλλαγή της ενθαλπίας του. Υπό σταθερή πίεση

$$dQ = dH. \quad (121.117)$$

Αν λάβουμε υπόψη μας πως στα ιδανικά αέρια $C_p = \frac{dH}{dT}$ ώστε

$$dH = nC_p dT,$$

έχουμε

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} nC_p dT.$$

Και επειδή το C_p των ιδανικών αερίων είναι σταθερό, βρίσκουμε μετά την ολοκλήρωση:

$$\boxed{Q = nC_p (T_2 - T_1)} \quad (121.118)$$

Το έργο αλλαγής του όγκου βρίσκεται από την ολοκλήρωση του $-pdV$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} -p dV.$$

Επειδή στη μεταβολή αυτή το p παραμένει σταθερό, μπορούμε να ολοκληρώσουμε και να έχουμε:

$$A = -p(V_2 - V_1) \quad (121.119)$$

Αδιαβατική μεταβολή (ισεντροπική μεταβολή)

Χαρακτηριστικό αυτής της μεταβολής είναι ότι κατά τη διάρκειά της δεν επιτρέπεται η εναλλαγή θερμότητας μεταξύ του συστήματος και του περιβάλλοντος.

Θα γνωρίσουμε αργότερα ότι για αντιστρεπτά φαινόμενα, όπως θεωρούμε πως είναι αυτά που εξετάζουμε, αυτό ισοδυναμεί με τη διαπίστωση ότι το καταστατικό μέγεθος εντροπία, που και αυτό θα το γνωρίσουμε αργότερα, παραμένει καθ' όλη τη διάρκεια της μεταβολής σταθερό. Για τον λόγο αυτό η αδιαβατική μεταβολή πολλές φορές ονομάζεται και **ισεντροπική** μεταβολή.

Εφ' όσον $dQ = 0$ επόμενο είναι στη μεταβολή αυτή να έχουμε

$$\boxed{Q = 0} \quad (122.120)$$

Για τον υπολογισμό του έργου αλλαγής του όγκου μπορούμε πάλι να ξεκινήσουμε από τη σχέση (118.109) η οποία για $dQ = 0$ γίνεται

$$dU = -p dV \quad (122.121)$$

Το έργο αλλαγής του όγκου στην αδιαβατική μεταβολή προέρχεται από (ή χρησιμοποιείται για) την αλλαγή της εσωτερικής ενέργειας.

Το dU όμως δίνεται από τη σχέση (118.108), οπότε εύκολα βρίσκουμε πως

$$A = \int_{T_1}^{T_2} n C_V dT$$

ή εφ' όσον το C_V είναι σταθερό

$$\boxed{A = n C_V (T_2 - T_1)} \quad (122.122)$$

Στις προηγούμενες μεταβολές έμενε σταθερό το ένα από τα καταστατικά μεγέθη p , V , T που περιέχονται στην εξίσωση των ιδανικών αερίων, έτσι ώστε εύκολα βρίσκαμε τις σχέσεις με τις οποίες συνδέονται οι αρχικές και οι τελικές τιμές των δύο άλλων. Κατά την αδιαβατική μεταβολή αλλάζουν και

τα τρία αυτά μεγέθη και πρέπει να αναζητήσουμε ποιες σχέσεις συνδέουν τις αρχικές με τις τελικές τιμές τους στην περίπτωση αυτή.

Από την (122.121) και τη (118.108) βρίσκουμε πως

$$-p dV = n C_V dT .$$

Αν στη σχέση αυτή αντικαταστήσουμε το p βάσει της $p = \frac{nRT}{V}$ παίρνουμε

$$-nRT \frac{dV}{V} = n C_V dT$$

$$\text{ή} \quad \frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_V} \frac{dV}{V} . \quad (123.123)$$

Αν στη γνωστή σχέση $C_p - C_V = R$

διαιρέσουμε και τα δύο μέλη με C_V , βρίσκουμε

$$\frac{R}{C_V} = \frac{C_p - C_V}{C_V} = \frac{C_p}{C_V} - 1 .$$

Αν ονομάσουμε

$$\boxed{\frac{C_p}{C_V} = \gamma} \quad (123.124)$$

οπότε και

$$\frac{R}{C_V} = \gamma - 1 ,$$

$$\text{η (123.123) γράφεται} \quad \frac{dT}{T} = -(\gamma - 1) \frac{dV}{V} , \quad (123.125)$$

η οποία, αν ολοκληρωθεί για το διάστημα ανάμεσα στα όρια V_1, T_1 και V_2, T_2 , δίνει (εφ' όσον το γ είναι σταθερό)

$$\int_{T=T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -(\gamma - 1) \int_{V=V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$\text{και} \quad \ln T_2 - \ln T_1 = -(\gamma - 1)(\ln V_2 - \ln V_1)$$

ή με αλλαγή στα πρόσημα,

$$\ln T_2 - \ln T_1 = (\gamma - 1)(\ln V_1 - \ln V_2)$$

και στη συνέχεια
$$\ln \frac{T_2}{T_1} = (\gamma - 1) \ln \frac{V_1}{V_2}.$$

Απολογαριθμίζοντας τη σχέση αυτή βρίσκουμε

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \quad (124.126)$$

και τέλος τη σχέση που συνδέει τις αρχικές και τελικές θερμοκρασίες και όγκους

$$\boxed{T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}} \quad (124.127)$$

Διαπιστώνουμε δηλαδή ότι στην αδιαβατική μεταβολή

$$TV^{\gamma-1} = \text{σταθ.} \quad (124.128)$$

Αν στη σχέση αυτή αντικαταστήσουμε το T με το ίσο του $\frac{pV}{nR}$, έχουμε

$$\frac{pV}{nR} V^{\gamma-1} = \text{σταθ.} \quad \text{ή} \quad pV^\gamma = nR \cdot \text{σταθ.}$$

δηλαδή

$$\boxed{pV^\gamma = \text{σταθ.}} \quad (124.129)$$

Γνωρίζοντας ότι $\frac{pV}{T} = \text{σταθ.}$ μπορούμε να βρούμε από τις σχέσεις (124.128) και (124.129) την τρίτη σχέση σταθερότητας που ισχύει στην αδιαβατική μεταβολή

$$\boxed{p^{1-\gamma} T^\gamma = \text{σταθ.}} \quad (124.130)$$

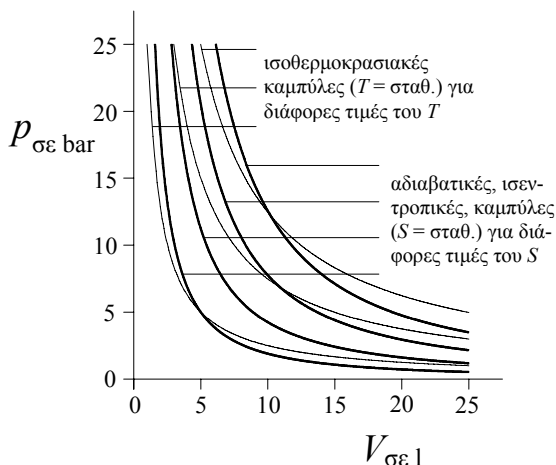
Η σχέση (124.129) θυμίζει τη σχέση (118.106) της ισοθερμοκρασιακής μεταβολής, με τη διαφορά ότι, προκειμένου να διατηρηθεί σταθερό το γινόμενο της πίεσης επί τον όγκο, στη μεν ισοθερμοκρασιακή μεταβολή ο όγκος βρίσκεται στην πρώτη δύναμη, ενώ στην αδιαβατική ο όγκος υψώνεται εις την γ . Επειδή το γ είναι μεγαλύτερο της μονάδας (το C_p είναι μεγαλύτερο

από το C_V), ο όγκος μπαίνει στη σχέση (124.129) με μεγαλύτερο βάρος από αυτό που έχει στη σχέση (118.106).

Έτσι αν σχεδιάσει κανείς από το ίδιο σημείο (ίδια αρχικά p, V, T) σε ένα διάγραμμα $p - V$ μια ισοθερμοκρασιακή και μια αδιαβατική καμπύλη (σχήμα 126.20) θα διαπιστώσει ότι η αδιαβατική έχει μεγαλύτερη κλίση. Με την αύξηση του όγκου η πίεση πέφτει γρηγορότερα. Ενώ στην ισοθερμοκρασιακή η πίεση ελαττώνεται ανάλογα με το $1/V$, στην αδιαβατική ελαττώνεται ανάλογα με το $1/V^\gamma$ που είναι μικρότερο. Για να επιτύχουμε επομένως την ίδια ελάττωση της πίεσης, δεν χρειάζεται στην περίπτωση της αδιαβατικής να μεγαλώσουμε τον όγκο όσο και στην ισοθερμοκρασιακή.

Ο ενεργειακός λόγος, που προκαλεί τη διαφορετική αυτή συμπεριφορά, είναι ο ακόλουθος: Όταν έχουμε αύξηση όγκου, *εκτόνωση*, το αέριο προσφέρει μηχανικό έργο αλλαγής του όγκου προς το περιβάλλον. Το σύστημα παράγει έργο. Στην περίπτωση της ισοθερμοκρασιακής μεταβολής είχαμε δει ότι, προκειμένου να διατηρηθεί η θερμοκρασία σταθερή, ίσο ποσό θερμότητας εισρέει από το περιβάλλον προς το σύστημα. Κατά την αδιαβατική εκτόνωση το σύστημα δίνει ενέργεια υπό τη μορφή του μηχανικού έργου χωρίς να παίρνει ταυτόχρονα κάποια μορφή ενέργειας για να αναπληρώσει

την απώλεια αυτή. Γίνεται συνεχώς ενεργειακά "φτωχότερο". Πέφτει η θερμοκρασία του. Η αδιαβατική καμπύλη τέμνει τις ισοθερμοκρασιακές καμπύλες συνεχώς και χαμηλότερων θερμοκρασιών.



Σχήμα 126.20 Αδιαβατικές καμπύλες για 1 mol δυατομικού ιδανικού αερίου σε σύγκριση με τις ισοθερμοκρασιακές.

Αντίστοιχα κατά την αδιαβατική **συμπίεση** (ελάττωση του όγκου) η θερμοκρασία του αερίου μεγαλώνει, επειδή η ενέργεια που ως μηχανικό έργο προσφέρεται στο σύστημα, μη μπορώντας να διαφύγει, συσσωρεύεται εκεί. Μια πολύ ενδιαφέρουσα εφαρμογή της αρχής αυτής έχουμε στην περίπτωση του κινητήρα Diesel.

Στον κινητήρα αυτό ο ατμοσφαιρικός αέρας, που εισέρχεται στη μηχανή, συμπιέζεται τόσο πολύ στο χώρο καύσεως, ώστε όταν στη συνέχεια εισαχθεί το καύσιμο, ενώ δεν είναι καν ιδιαίτερα εύφλεκτο, συναντάει τον αέρα σε τέτοια θερμοκρασία, που αυταναφλέγεται. Είναι σαν να ψεκάζει κανείς τις μικρές σταγόνες του πετρελαίου μέσα σε έναν πυρωμένο φούρνο. Βέβαια τα μεταλλικά τοιχώματα της μηχανής κάθε άλλο παρά αδιαβατικά είναι, επειδή όμως η συμπίεση γίνεται πολύ γρήγορα, δεν προφταίνει να περάσει η θερμότητα μέσα από αυτά, ώστε να πέσει η θερμοκρασία.

Την ισοθερμοκρασιακή καμπύλη την έχουμε ήδη γνωρίσει στο σχήμα 15.1 και την ξαναβρίσκουμε στο σχήμα 126.20. Για την ισόχωρη και την ισοβαρή μεταβολή εύκολα βλέπει κανείς ότι οι καμπύλες που τις περιγράφουν στο διάγραμμα $p - V$ είναι αντίστοιχα οι κατακόρυφες και οι οριζόντιες

ευθείες γραμμές. Στο διάγραμμα 126.20 βλέπουμε και τις καμπύλες της αδιαβατικής μεταβολής. Από κάθε σημείο του επιπέδου περνάει μία και μόνη ισοθερμοκρασιακή, μία ισόχωρη, μία ισοβαρής και μία αδιαβατική καμπύλη. Όλη την επιφάνεια του επιπέδου $p - V$ μπορεί κανείς να τη φανταστεί καλυμμένη από τα αντίστοιχα σμήνη των καμπυλών.

Το φαινόμενο Joule - Thomson (ισενθαλπική μεταβολή)

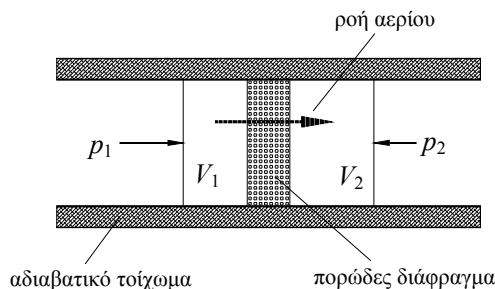
Οι προηγούμενες τέσσερις μεταβολές που εξετάσαμε έχουν δύο κοινά χαρακτηριστικά: Αφ' ενός αναφέρονται σε ιδανικά αέρια και αφ' ετέρου μπορούμε να θεωρήσουμε ότι γίνονται με *αντιστρεπτό* τρόπο. Ότι δηλαδή σε όλη τη διαδρομή κατά τη διάρκεια της μεταβολής το σύστημα περνάει από το ένα σημείο ισορροπίας στο επόμενο. Δεν υπάρχει κάποια αιτία που να καθορίζει τη φορά στην οποία θα εξελιχθεί το φαινόμενο. Σε οποιοδήποτε σημείο της πορείας του, αφού είναι ένα σημείο ισορροπίας, το φαινόμενο μπορεί να αλλάξει κατεύθυνση και να ακολουθήσει την αντίστροφη πορεία.

Όταν αλλάζει π.χ. ο όγκος του αερίου, που το φανταζόμαστε μέσα σε ένα θερμοδυναμικό κύλινδρο, η διαφορά της δύναμης από την πίεση του αερίου επάνω στο έμβολο και της δύναμης που συγκρατεί το έμβολο στη θέση του θεωρούμε πως είναι αμελητέα. Δεν υπάρχει "κινούσα δύναμη" που καθορίζει την κατεύθυνση που θα κινηθεί το έμβολο. Το ίδιο και όταν μεταφέρεται θερμότητα από ή προς το σύστημα, πάλι θεωρούμε τη διαφορά θερμοκρασίας που την προκαλεί αμελητέα. Δεν υπάρχει διαφορά θερμοκρασίας που ορίζει προς ποια κατεύθυνση θα γίνει η ροή της θερμότητας. Σε όλη τη διάρκεια της μεταβολής το σύστημα βρίσκεται σε μηχανική και θερμική ισορροπία.

Φυσικά όλα αυτά αποτελούν εξιδανικεύσεις της θερμοδυναμικής. Στην πράξη δεν υπάρχουν μεταβολές αυστηρά και απόλυτα αντιστρεπτές, μεταβολές χωρίς "κινούσα δύναμη". Και για τον επί πλέον λόγο ότι πάντα πρέπει να υπερνικηθούν κάποιες "τριβές" κάποιες "αντιστάσεις". Μπορούμε όμως να φανταστούμε μια μεταβολή που γίνεται συνεχώς και με μικρότερη κινούσα δύναμη στην οποία παράλληλα διαθέτουμε απεριόριστο χρόνο για την ολοκλήρωσή της. Με τον ίδιο τρόπο που για τη μελέτη των αερίων "κατασκευάσαμε" την έννοια των ιδανικών αερίων, που μας βοήθησε τόσο πολύ στη μελέτη των αερίων, δημιουργήσαμε και την έννοια της αντιστρεπτής μεταβολής για να βοηθηθούμε στη μελέτη των μεταβολών. Όπως

υπάρχουν αέρια για τα οποία μπορούμε να θεωρήσουμε χωρίς μεγάλο λάθος ότι συμπεριφέρονται ιδανικά, υπάρχουν και μεταβολές, σαν αυτές που είδαμε, που μπορούμε να τις θεωρήσουμε αντιστρεπτές.

Η μεταβολή που εξετάζουμε στο κεφάλαιο αυτό, διαφέρει από τις προηγούμενες. Αφ' ενός γίνεται σε σαφώς μη αντιστρεπτές συνθήκες και αφ' ετέρου έχει ενδιαφέρον μόνο εφ' όσον αναφέρεται στη συμπεριφορά πραγματικών αερίων. Ο λόγος για τον οποίο την εξετάζουμε στη θέση αυτή είναι ότι κατά τη διάρκειά της παραμένει σταθερή η ενθαλπία του συστήματος (εξ ου και το όνομα *ισενθαλπική* μεταβολή) όπως και στις προηγούμενες μεταβολές πάντα κάποιο καταστατικό μέγεθος έμενε σταθερό.



Σχήμα 128.21 Σχηματική παράσταση διάταξης για τη μελέτη του φαινομένου Joule - Thomson.

Στο σχήμα 128.21 φαίνεται η διάταξη που μας επιτρέπει τη μελέτη του φαινομένου Joule - Thomson. Σε ένα σωλήνα, ο οποίος είναι θερμικά μονωμένος από το περιβάλλον του, έχει τοποθετηθεί εγκάρσια ένα πορώδες διάφραγμα που τον χωρίζει σε δύο περιοχές με διαφορετικές πιέσεις p_1 και p_2 , όπου $p_1 > p_2$. Αέριο ρέει συνεχώς από την πλευρά υψηλής πίεσης προς την πλευρά χαμηλής πίεσης. Το διάφραγμα αφήνει να περνά αργά το αέριο μέσα από τους πόρους του και επιτρέπει τη διαμόρφωση διαφορετικών πιέσεων στις δύο πλευρές του. Το φαινόμενο είναι σαφώς μη αντιστρεπτό. Ωθούσα δύναμη είναι η διαφορά των πιέσεων η οποία και καθορίζει τη φορά στη ροή του αερίου.

Για τον υπολογισμό των ενεργειακών μεγεθών στο φαινόμενο ας θεωρήσουμε ότι ένα ποσό αερίου που κατείχε τον όγκο V_1 κάτω από την πίεση p_1 , περνάει μέσα από το διάφραγμα και καταλαμβάνει τον όγκο V_2 υπό την πίεση p_2 . Το συνολικό έργο αλλαγής του όγκου κατά τη διάρκεια του φαινομένου είναι:

$$A = A_1 + A_2$$

όπου: A_1 και A_2 τα έργα που συνοδεύουν τη μεταβολή στη μια και την άλλη μεριά του διαφράγματος.

Το κάθε ένα από τα A_1 και A_2 εύκολα μπορεί να υπολογιστεί από το ολοκλήρωμα του $-p dV$, γιατί οι πιέσεις έχουν μείνει σταθερές, και μόνο ο όγκος άλλαξε από V_1 σε 0 στην πλευρά 1 και από 0 σε V_2 στην πλευρά 2. Έτσι

$$A_1 = -p_1 \int_{V=V_1}^0 dV = p_1 V_1$$

και

$$A_2 = -p_2 \int_{V=0}^{V_2} dV = -p_2 V_2$$

οπότε

$$A = p_1 V_1 - p_2 V_2 .$$

Επειδή έχουμε αποκλείσει τη διακίνηση θερμότητας προς ή από το σύστημα, το συνολικό έργο δεν μπορεί παρά να ισούται με τη συνολική αλλαγή της εσωτερικής ενέργειας

$$\Delta U = A$$

ή

$$\Delta U = p_1 V_1 - p_2 V_2 .$$

Η συνολική αλλαγή της εσωτερικής ενέργειας όμως δεν είναι τίποτα άλλο παρά η διαφορά της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος πριν και μετά τη μεταβολή

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

οπότε

$$U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

ή

$$U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1 .$$

Σύμφωνα όμως με τον ορισμό της ενθαλπίας η σχέση αυτή δηλώνει πως

$$H_2 = H_1 \quad (129.131)$$

ότι δηλαδή κατά τη διάρκεια του φαινομένου η ενθαλπία παρέμεινε σταθερή (εξ ου και το όνομα **ισενθαλπική** μεταβολή) ή με άλλα λόγια πως

$$dH = 0 . \quad (130.132)$$

Το ολικό διαφορικό της ενθαλπίας όμως ως συνάρτησης της πίεσης και της θερμοκρασίας γνωρίζουμε από τη σχέση (104.76) ότι είναι

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

και τώρα διαπιστώνουμε πως στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι ίσο με το μηδέν, ότι δηλαδή

$$- \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT$$

ή αν διαιρέσουμε με dp

$$- \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \frac{dT}{dp} \quad \text{για} \quad dH = 0 . \quad (130.133)$$

Το πηλίκο όμως $\frac{dT}{dp}$, εφ' όσον το dH ισούται με το μηδέν, δεν είναι άλλο από τη μερική παράγωγο της θερμοκρασίας ως προς την πίεση για σταθερή ενθαλπία

$$\left(\frac{dT}{dp} \right)_{\text{για } H = \text{σταθ.}} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H .$$

Επομένως η σχέση (130.133) γράφεται

$$- \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H .$$

Και αν διαιρέσουμε με τη μερική παράγωγο της ενθαλπίας ως προς τη θερμοκρασία για σταθερή πίεση, βρίσκουμε την εξάρτηση της θερμοκρασίας από την πίεση ή τον **συντελεστή δ** , όπως είναι διεθνώς γνωστός.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{- \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p} = \delta \quad (131.134)$$

Ο συντελεστής αυτός, που μερικές φορές αναφέρεται και ως **διαφορικός συντελεστής Joule - Thomson**, δεν έχει σημασία για τα ιδανικά αέρια, γιατί είναι πάντα ίσος με το μηδέν. Ο αριθμητής του κλάσματος, όπως είδαμε στη σχέση (107.84), είναι ίσος με το μηδέν. Για τα πραγματικά αέρια όμως παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, γιατί φανερώνει με το πρόσημό του, αν κατά την ισηνθαλπική μεταβολή θα έχουμε αύξηση ή ελάττωση της θερμοκρασίας.

Ο συντελεστής δ ποικίλλει από αέριο σε αέριο, και για το ίδιο αέριο ποικίλει ανάλογα με τη θερμοκρασία. Στη θερμοκρασία περιβάλλοντος όλα τα αέρια, εκτός από το υδρογόνο και το ήλιο, έχουν δ θετικό. Αυτό σημαίνει ότι, αν τα αφήσουμε να εκτονωθούν υπό συνθήκες του φαινομένου Joule - Thomson, η θερμοκρασία τους θα πέσει. Στο H_2 και το He αντίθετα ο συντελεστής δ είναι αρνητικός, η θερμοκρασία ανεβαίνει με την εκτόνωση.

Σε θερμοκρασίες υψηλότερες από το περιβάλλον αρχίζουν και άλλα αέρια να εμφανίζουν αρνητικό δ και όσο υψηλότερα ανεβαίνουμε με τη θερμοκρασία τόσο και περισσότερα αέρια περνούν από θετικές σε αρνητικές τιμές του δ . Αντίθετα, αν κατεβούμε αρκετά με τη θερμοκρασία, τότε και το υδρογόνο και το ήλιο αποκτούν θετικό δ .

Για όλα τα αέρια υπάρχει μια **θερμοκρασία αντιστροφής**, όπου το δ μηδενίζεται και, καθώς αυξάνουμε τη θερμοκρασία, περνά από θετικές σε αρνητικές τιμές. Με τη βοήθεια των εννοιών της ελεύθερης ενέργειας και της ελεύθερης ενθαλπίας, που θα γνωρίσουμε αργότερα, και με τη χρήση της απλοποιημένης εξίσωσης van der Waals μπορεί κανείς να δείξει ότι κατά προσέγγιση

$$\delta = \frac{1}{C_p} \left(\frac{2a}{RT} - b \right) \quad (131.135)$$

όπου: $\square$ και b οι σταθερές van der Waals.

Βλέπει κανείς ότι για υψηλές θερμοκρασίες και μικρό $\square$ (ασθενείς δυνάμεις μεταξύ των μορίων) το δ γίνεται αρνητικό, έχουμε θέρμανση κατά την εκτόνωση. Για χαμηλές θερμοκρασίες και μεγάλο $\square$ (ισχυρές δυνάμεις μεταξύ των μορίων) το δ είναι θετικό, έχουμε ψύξη. Εκεί όπου το δ μηδενίζεται έχουμε

$$T_{\text{αντιστροφής}} = \frac{2a}{Rb} \quad (132.136)$$

Σύμφωνα με τη σχέση αυτή η θερμοκρασία αντιστροφής είναι περίπου διπλάσια από τη θερμοκρασία Boyle, για την οποία ισχύει ή σχέση (32.10). Αυτό επαληθεύεται πράγματι προσεγγιστικά και στην πράξη. Π.χ. για το υδρογόνο είναι $T_B = 106 \text{ K}$, $T_{\text{αντ.}} = 222 \text{ K}$. Για το άζωτο είναι $T_B = 323 \text{ K}$ και $T_{\text{αντ.}} = 623 \text{ K}$.

Το φαινόμενο Joule-Thomson έχει μια πολύ ενδιαφέρουσα πρακτική εφαρμογή. Μας δίνει τη δυνατότητα να χαμηλώσουμε τη θερμοκρασία ενός αερίου τόσο πολύ, ώστε να φτάσουμε ακόμα και στην υγροποίησή του. Ας δούμε (λόγω της μεγάλης βιομηχανικής της σημασίας) λίγο αναλυτικότερα τη **μέθοδο Linde** για την υγροποίηση του αέρα, η οποία ακριβώς στο φαινόμενο Joule - Thomson βασίζεται.

Βασικό στοιχείο στη λειτουργία της εγκατάστασης είναι ο συμπιεστής ο οποίος συμπιέζει τον ατμοσφαιρικό αέρα. Ο αέρας φυσικά ζεσταίνεται, εύκολα όμως μπορούμε να τον ψύξουμε μέχρι τη θερμοκρασία του νερού ψύξεως που διαθέτουμε. Αν εκτονωθεί αυτός ο αέρας, η θερμοκρασία του θα κατεβεί ακόμα περισσότερο. Αν π.χ. ο συμπιεστής δίνει πίεση 200 bar και το νερό ψύξεως κατεβάζει τη θερμοκρασία στους 15°C , μετά την εκτόνωση μπορούμε να έχουμε αέρα σε -24°C . Αν τώρα τον εκτονωμένο αέρα χαμηλής θερμοκρασίας τον χρησιμοποιήσουμε σε έναν εναλλάκτη θερμότητας²⁸ για να ψύξουμε κατ' αντιρροή τον πεπιεσμένο αέρα που έρχεται από το ψυγείο του νερού και στη συνέχεια, μετά τον εναλλάκτη, κάνουμε την εκτόνωση, τότε καθώς λειτουργεί η συσκευή, η θερμοκρασία μετά την εκτόνωση θα

²⁸ Επειδή, όσο ο αέρας βρίσκεται σε αέρια κατάσταση, μπορούμε να κατεβάσουμε τη θερμοκρασία του και με αδιαβατική εκτόνωση, στην ίδια εγκατάσταση ένα μέρος του συμπιεσμένου αέρα οδηγείται παράλληλα σε αδιαβατική εκτόνωση και από εκεί στον εναλλάκτη.

κατεβαίνει συνεχώς περισσότερο έως ότου στο τέλος ο αέρας να αρχίσει να βγαίνει σε υγρή μορφή.

Στο υδρογόνο δεν μπορούμε να εφαρμόσουμε τη μέθοδο αυτή. Συμπιεσμένο υδρογόνο που έχει ψυχθεί στη θερμοκρασία του νερού ψύξεως, βρίσκεται επάνω από το σημείο αντιστροφής του. Το δ του είναι αρνητικό. Μετά την εκτόνωση θα ανέβαινε η θερμοκρασία. Για να λειτουργήσει η μέθοδος θα έπρεπε να διαθέτει η βιομηχανία ένα πολύ πιο κρύο ψυκτικό υγρό. Αυτό είναι ο υγρός αέρας που έχουμε ήδη κατορθώσει να παρασκευάσουμε, όπως περιγράψαμε, με τη μέθοδο Linde. Αυτός έχει θερμοκρασία χαμηλότερη από τη θερμοκρασία αντιστροφής του υδρογόνου, και έτσι αν ψύξουμε το υδρογόνο με υγρό αέρα, μπορούμε να ακολουθήσουμε την παραπάνω διαδικασία και να πάρουμε στο τέλος υγρό υδρογόνο. Αυτό έχει πια θερμοκρασία χαμηλότερη και από τη θερμοκρασία αντιστροφής του ηλίου, ώστε ψύχοντας το συμπιεσμένο ήλιο με υγρό υδρογόνο, κατορθώνουμε με την ίδια μέθοδο να υγροποιήσουμε ακόμα και το ήλιο.

Δεν είναι απαραίτητο να έχει κανείς οπωσδήποτε τις εξιδανικευμένες συνθήκες (αδιαβατικά τοιχώματα, πορώδες διάφραγμα) του πειράματος Joule - Thomson για να παρατηρήσει το φαινόμενο. Αρκεί να αφήσει το οποιοδήποτε πεπιεσμένο αέριο να εκτονωθεί από μια στρόφιγγα, βαλβίδα ή ακροφύσιο για να παρατηρήσει την πτώση της θερμοκρασίας. Πολύ χαρακτηριστικά φαίνεται αυτό στους πυροσβεστήρες διοξειδίου του άνθρακος. Ο πυροσβεστήρας είναι μια απλή χαλύβδινη οβίδα που περιέχει CO_2 υπό πίεση. Όπως είδαμε στο σχήμα 33.7, το CO_2 μπορεί να υγροποιηθεί στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος, αρκεί να ανεβάσει κανείς αρκετά την πίεση. Μέσα στην οβίδα υπάρχει υγρό CO_2 και επάνω από αυτό σε ισορροπία το πεπιεσμένο αέριο. Αν ανοίξουμε τη στρόφιγγα, το εκτονούμενο αέριο ψύχεται τόσο πολύ, ώστε γίνεται στερεό σε ατμοσφαιρική πίεση. Μικροί κρύσταλλοι γεμίζουν τον χώρο σαν λευκός καπνός. Αν βάζαμε το στόμιο του εκτοξευτή μέσα σε ένα σάκο, θα συλλέγαμε με τη μορφή χιονιού το στερεό CO_2 που με αυτό ακριβώς τον τρόπο παράγεται βιομηχανικά και φέρεται ως ψυκτικό μέσο στο εμπόριο με το όνομα **ξηρός πάγος**. Ο ξηρός πάγος υπερτερεί σε πολλές εφαρμογές έναντι του συνηθισμένου πάγου από νερό, αφ' ενός γιατί είναι πολύ πιο "κρύος" και αφ' ετέρου γιατί είναι πολύ πιο εύχρηστος, αφού όταν ανέβει η θερμοκρασία του δεν "λειώνει", ώστε να αφήσει κάποιο υγρό που θα "μούσκευε" αυτό που θέλουμε να ψύξουμε. Σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία -78°C το CO_2 περνάει με εξάχνωση κατευθείαν από τη στερεά στην αέρια κατάσταση χωρίς την παρεμβολή της υγρής φάσεως.

Κυκλικές μεταβολές

Ας φανταστούμε ότι κάποιο ποσό αερίου βρίσκεται κλεισμένο μέσα στον θερμοδυναμικό κύλινδρο και ας υποθέσουμε ότι, στις εξιδανικευμένες συνθήκες λειτουργίας του κυλίνδρου, επιβάλουμε μια σειρά από αντιστρεπτές μεταβολές σαν αυτές που γνωρίσαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Το αέριο ξεκινώντας από την αρχική του κατάσταση 1 (χαρακτηριζόμενη από το p_1, V_1, T_1) θα βρεθεί, μετά από κάθε μεταβολή, σε διαφορετική κάθε φορά κατάσταση, διαδοχικά στις καταστάσεις: 2, 3, 4 και ούτω καθεξής. Κάθε μια από τις καταστάσεις αυτές χαρακτηρίζεται απολύτως από την τριάδα των τιμών p, V, T που της ανήκει και μπορεί να παρασταθεί με ένα σημείο επάνω στο διάγραμμα $p - V$.

Κάθε "**διαδρομή**" από τη μια κατάσταση στην άλλη χαρακτηρίζεται από τον τύπο της μεταβολής που χρησιμοποιήθηκε (π.χ. ισοθερμοκρασιακή μεταβολή από το σημείο 1 στο σημείο 2, ισοβαρής από το σημείο 2 στο σημείο 3, ισόχωρη από το σημείο 3 στο σημείο 4 και ούτω καθεξής) η οποία ορίζει και το ποσό της θερμότητας Q καθώς και το έργο αλλαγής του όγκου A που συνοδεύει τη μεταβολή.

Όπως έχουμε ήδη τονίσει (σελίδα 117), μπορεί η τριάδα των τιμών p, V, T να ορίζει απολύτως την κατάσταση του συστήματος στο κάθε σημείο, η γνώση όμως των τιμών αυτών δεν αρκεί για να βρούμε ποιο ποσό θερμότητας Q και ποιο ποσό μηχανικού έργου A θα συνόδευε τη μεταβολή από ένα γνωστό σημείο σε ένα άλλο εξίσου γνωστό σημείο. Πρέπει να γνωρίζουμε και ποιο δρόμο ακολούθησε η μεταβολή. Διαφορετικοί δρόμοι συνεπάγονται διαφορετικά Q και διαφορετικά A .

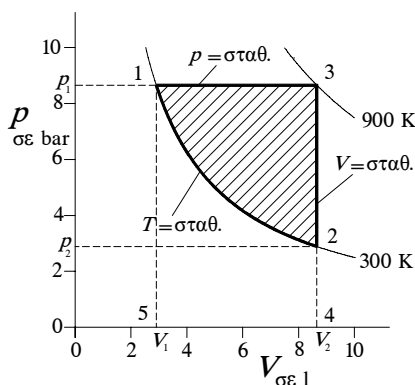
Για παράδειγμα ας θεωρήσουμε τα σημεία 1 και 2 στο διάγραμμα 135.22. Χαρακτηρίζονται από τις τιμές των p_1, V_1 και των p_2, V_2 καθώς και την κοινή τιμή της θερμοκρασίας T , μια που βρίσκονται επάνω στην ίδια ισοθερμοκρασιακή καμπύλη. Έτσι μας είναι απολύτως γνωστά. Τι μπορούμε όμως να πούμε για το έργο αλλαγής του όγκου λόγω χάρη που θα συνόδευε μια μεταβολή από το σημείο 1 στο σημείο 2; Όσο δεν ξέρουμε πώς έγινε η μεταβολή, τίποτα. Αν πληροφορηθούμε ότι η μεταβολή έγινε π.χ. κατά μήκος της ισοθερμοκρασιακής καμπύλης, τότε θα είμαστε σε θέση να υπολογίσουμε, βάσει της σχέσης (119.111), πώς

$$A_1 = -n R T \ln \frac{V_2}{V_1} . \quad (135.137)$$

Αν πάλι μαθαίναμε πως η μεταβολή ακολούθησε ένα διαφορετικό δρόμο, ότι π.χ. πρώτα έγινε μια ισοβαρής εκτόνωση (θέρμανση) μέχρι τον όγκο V_2 (σημείο 3) και στη συνέχεια μια ισόχωρη μεταβολή (ψύξη) κατέβασε την πίεση στην τιμή p_2 , πάλι θα ήμασταν σε θέση να υπολογίσουμε τη νέα τιμή του έργου που συνόδευσε την όλη μεταβολή. Θα είναι το άθροισμα των έργων των δύο μεταβολών, της ισοβαρούς και της ισόχωρου. Η ισόχωρη όμως δε συνοδεύεται από έργο, άρα όλο το έργο για τη δεύτερη διαδρομή θα είναι το έργο της ισοβαρούς που σύμφωνα με τη σχέση (121.119) είναι

$$A_2 = -p(V_2 - V_1) . \quad (135.138)$$

Οι δύο τιμές του έργου είναι διαφορετικές. Και βλέπει κανείς αμέσως ότι το A_2 είναι σε απόλυτες τιμές μεγαλύτερο από το A_1 . Το A_2 είναι το εμβαδόν του ορθογωνίου 1,3,4,5. Το A_1 είναι το εμβαδόν της επιφάνειας 1,2,4,5.



Σχήμα 135.22

Σε 1 mol ενός ιδανικού αερίου μια ισόχωρη, μια ισοβαρής και μια ισοθερμοκρασιακή μεταβολή μπορούν να ακολουθούν η μια την άλλη.

Ας εξετάσουμε τώρα τι θα συμβεί, αν ένα σύστημα μετά από μια σειρά μεταβολών ξαναγυρίσει στην αρχική του κατάσταση. Το ίδιο το σύστημα δεν θα έχει αλλάξει. Θα έχει τις ίδιες τιμές για τα καταστατικά του μεγέθη: πίεση, θερμοκρασία, όγκο, εσωτερική ενέργεια, ενθαλπία ή όποια άλλα γνωρίζουμε ακόμη. Κατά τη διάρκεια όμως των μεταβολών το σύστημα είχε συνεχείς "ενεργειακές δοσοληψίες" με το περιβάλλον του. Έπαιρνε ή έδινε

θερμότητα, έπαιρνε ή έδινε έργο. Όταν το σύστημα ξαναγύρισε στην αρχική του κατάσταση, ο τελικός ισολογισμός αυτού του ενεργειακού "δούναι και λαβείν" ποιος ήταν; Τελικά το περιβάλλον κέρδισε ή έχασε, πήρε ή έδωσε θερμότητα ή έργο;

Για να απαντήσουμε το ερώτημα αυτό, πάλι πρέπει να εξετάσουμε τη συγκεκριμένη για την κάθε περίπτωση αλληλουχία των μεταβολών. Ας ξαναγυρίσουμε στο παράδειγμα του σχήματος 135.22 και την περίπτωση του μηχανικού έργου. Αν η μεταβολή είχε γίνει από το σημείο 1 στο σημείο 2 επάνω στην ισοθερμοκρασιακή καμπύλη και η επιστροφή στο σημείο 1 γινόταν από τον ίδιο δρόμο, το συνολικό έργο για όλη τη μεταβολή θα ήταν μηδέν. Όσο έργο έδωσε το σύστημα προς το περιβάλλον κατά την ισοθερμοκρασιακή εκτόνωση, το ίδιο θα πάρει πίσω κατά την ισοθερμοκρασιακή συμπίεση. Και το ίδιο θα συνέβαινε αν ακολουθούσαμε και στη μια κατεύθυνση και στην άλλη τον δρόμο μέσω του σημείου 3. Αν κατά την επιστροφή στην αρχική κατάσταση ακολουθηθεί ο ίδιος ακριβώς δρόμος, το συνολικό έργο είναι μηδέν.

Αν όμως ακολουθήσουμε διαφορετικούς δρόμους, αν γυρίζοντας στο αρχικό μας σημείο διαγράψουμε έναν κύκλο, τότε έχουμε μια **κυκλική μεταβολή** ή έναν **θερμοδυναμικό κύκλο**²⁹. Το τελικό άθροισμα θα είναι κατά κανόνα διάφορο του μηδενός.

Αν για παράδειγμα στο σχήμα 135.22 η μετάβαση από το σημείο 1 στο σημείο 2 έγινε μέσω του σημείου 3 και η επιστροφή έγινε επάνω στην ισοθερμοκρασιακή καμπύλη κατ' ευθείαν στο 1, τότε το συνολικό έργο είναι διάφορο του μηδενός και στη συγκεκριμένη περίπτωση αρνητικό. Το συνολικό έργο είναι το άθροισμα των έργων των δύο διαδρομών:

$$A = A_2 + (-A_1) \quad (136.139)$$

όπου: A_1 και A_2 είναι αυτά που υπολογίστηκαν από τις σχέσεις (135.137) και (135.138)³⁰.

²⁹ Σε μερικά συγγράμματα αντί να χρησιμοποιείται ο όρος **ο κύκλος** (πληθυντικός: **οι κύκλοι**) χρησιμοποιείται ο όρος **το κύκλο** (πληθυντικός: **τα κύκλα**).

³⁰ Το πρόσημο (-) στο A_1 προέρχεται από το ότι, ενώ η μεταβολή που υπολογίστηκε με τη σχέση (135.137) αναφερόταν στην αλλαγή από το V_1 στο V_2 , τώρα η αλλαγή γίνεται από το V_2 στο V_1 .

Το A_2 είναι αρνητικό και απολύτως μεγαλύτερο από το A_1 . Το A είναι αρνητικό και εκφράζει το διαγραμμισμένο εμβαδόν στο διάγραμμα 135.22. Αν είχαμε ακολουθήσει από την αρχή τον αντίθετο δρόμο 1-2-3-1, θα βρίσκαμε το ίδιο ποσό έργου με θετικό πρόσημο.

Ένα σύστημα στο οποίο εκτυλίσσεται ένας θερμοδυναμικός κύκλος, εναλλάσσει με το περιβάλλον του τόσο μηχανικό έργο, όση είναι η επιφάνεια που περικλείεται στο διάγραμμα $p - V$. Αν ο κύκλος διαγράφεται κατά τη φορά των δεικτών του ωρολογίου, το σύστημα δίνει έργο στο περιβάλλον. Αν διαγράφεται αντίθετα, τότε το σύστημα παίρνει έργο από το περιβάλλον.

Με την ολοκλήρωση του κύκλου το σύστημα ξαναβρίσκεται στην ίδια ακριβώς ενεργειακή κατάσταση από όπου ξεκίνησε. Το περιβάλλον όμως, αν ο κύκλος ακολούθησε τη φορά του ρολογιού, κέρδισε μηχανικό έργο. Πώς έγινε αυτό, μήπως έχουμε να κάνουμε με κάποιο αεικίνητο πρώτου είδους; Ασφαλώς όχι. Το μηχανικό έργο που προσέφερε το σύστημα στο περιβάλλον, από κάπου έχει προέλθει. Και δεν είναι δύσκολο να ανακαλύψουμε την ενεργειακή αυτή πηγή. Κάποια άλλη μορφή ενέργειας πρέπει να έχει μετατραπεί σε έργο. Και φυσικά ξέρουμε ποια είναι αυτή. Είναι η θερμότητα, αφού το σύστημα μόνο θερμότητα και έργο μπορούσε να εναλλάσσει με το περιβάλλον του. Αν παρακολουθούσαμε την εναλλαγή της θερμότητας (όπως θα το κάνουμε σε επόμενο κεφάλαιο για έναν κύκλο που προσφέρεται περισσότερο στους υπολογισμούς) θα το διαπιστώναμε.

Το σύστημα δεν δημιούργησε το μηχανικό έργο εκ του μη όντος. Έκανε όμως κάτι άλλο πολύ ενδιαφέρον. Μετέτρεψε τη θερμότητα σε έργο. Δεν είναι, και δεν μπορούσε να ήταν, ένα αεικίνητο πρώτου είδους. Είναι όμως κάτι άλλο πολύ σημαντικό. Μια θερμική μηχανή.

Οι θερμικές μηχανές

Οι *θερμικές μηχανές* ή *μηχανές παραγωγής έργου*, ακριβέστερα οι μηχανές που επιτρέπουν τη μετατροπή της θερμότητας σε έργο, έπαιξαν και εξακολουθούν να παίζουν έναν τόσο αποφασιστικό ρόλο στη διαμόρφωση του τεχνικού πολιτισμού, ώστε αξίζει να ασχοληθούμε για λίγο μαζί τους.

Μπορεί καμιά φορά σήμερα να θεωρούμε την ύπαρξή τους ως αυτονόητη ή να την ξεχνάμε ή ακόμα να τη βρίσκουμε και ενοχλητική, οφείλουμε όμως

να αναγνωρίσουμε τη σημασία τους. Μέχρι την εμφάνιση των θερμικών μηχανών, όπου χρειαζόταν μηχανικό έργο, ο άνθρωπος ήταν υποχρεωμένος να καταφεύγει στην ενέργεια των μυών του ή την ενέργεια των ζώων. Πηγές δηλαδή με πολύ μικρή ισχύ³¹ που απέκλειαν την ευρεία χρήση της μηχανικής ενέργειας. Χώρια από τα ηθικά, κοινωνικά, ανθρωπιστικά ζητήματα που δημιουργούσαν³².

Υπήρχε βέβαια και η δυνατότητα χρήσεως της αιολικής ενέργειας (ιστιοφόρα, ανεμόμυλοι) και της ενέργειας των υδατοπτώσεων (υδραυλικός τροχός, πριονιστήρια) περιορισμένη όμως πάλι είτε χρονικά (μόνο όταν φυσάει ο άνεμος) είτε τοπικά (εκεί που υπάρχουν υδατοπτώσεις). Αυτά ακριβώς τα ενεργειακά όρια ήταν και τα όρια για την ανάπτυξη της τεχνικής και της κοινωνίας.

Η εμφάνιση των θερμικών μηχανών αποτέλεσε τομή στην εξέλιξη της ανθρωπότητας. Επανάσταση με όλα τα επακόλουθα μιας μεγάλης ριζικής αλλαγής. Ήταν η βιομηχανική επανάσταση, της οποίας το πραγματικό αίτιο, η κινητήρια δύναμη, ήταν η θερμική μηχανή. Τώρα πια δεν υπήρχαν ενεργειακά όρια. Μπορούσαν να κατασκευαστούν, και κατασκευάστηκαν, συνεχώς και μεγαλύτερες μηχανές που μπορούσαν να κινούν ένα ολόκληρο εργοστάσιο, ένα μεγάλο καράβι, μια αμαξοστοιχία. Τι επιπτώσεις είχε αυτό στη δομή και την εξέλιξη της κοινωνίας και της τεχνικής είναι σε όλους γνωστό.

Σήμερα οι θερμικές μηχανές μετέχουν στη ζωή μας και την επηρεάζουν πολλαπλώς. Δεν χρειάζεται να δώσουμε παραδείγματα. Αρκεί να σκεφτεί ο καθένας πού, πότε και σε τι ποσοστό χρησιμοποιεί την ενέργεια των μυών του και πόση ξένη μηχανική ενέργεια εκμεταλλευόμαστε, όχι μόνο στις προφανείς περιπτώσεις, όπως είναι οι μετακινήσεις μας και οι μεταφορές, αλλά

³¹ Η μονάδα της ισχύος Ps (από τη γερμανική λέξη *Pferdestörke*) ακριβώς στη μέση ισχύ ενός "ίππου εργασίας" αναφέρεται. Σε ένα αυτοκίνητο με κινητήρα 100 Ps βρίσκονται "ζεμένα" εκατό άλογα.

³² Θεωρείται συνήθως ότι δεν είναι δουλειά των θετικών επιστημών και ακόμα λιγότερο των μηχανικών να αναφέρονται σε τέτοια θέματα. Όσοι όμως υποστηρίζουν αυτή την άποψη, θα έκαναν καλά να σκεφθούν, αν π.χ. η κατάργηση της δουλείας (επί πολλούς αιώνες οι σκλάβοι αποτελούσαν την "κινητήρια δύναμη" της οικονομίας και χρησιμοποιούνταν πρώτιστα ως "μηχανές παραγωγής έργου") ήταν το αποτέλεσμα των ηθικών κηρυγμάτων και των φιλοσοφικών θεωριών ή η συνέπεια της δουλείας των θετικών επιστημών και των μηχανικών που κατασκεύασαν τις θερμικές μηχανές.

και όταν κάνουμε χρήση υλικών και αντικειμένων που με δαπάνη μηχανικής ενέργειας κατασκευάστηκαν.

Θα μπορούσε να διερωτηθεί κανείς, γιατί ειδικά οι θερμικές μηχανές να έχουν τόσο μεγάλη σημασία και όχι κάποιες άλλες μηχανές που δεν θα αξιοποιούσαν τη θερμότητα, αλλά κάποια άλλη μορφή ενέργειας για να τη μετατρέψουν παραπέρα. Η απάντηση είναι πολύ απλή. Η θερμότητα είναι εκείνη η μορφή της ενέργειας την οποία μπορούμε εύκολα (κυρίως από μετατροπή χημικής ενέργειας με μια αντίδραση, ουσιαστικά καύση οργανικών ουσιών) να έχουμε στη διάθεσή μας, όποια στιγμή και σε όση ποσότητα θέλουμε.

Επειδή, τόσο στην καθημερινή ζωή όσο και στη βιομηχανία, κάνουμε ευρύτατη χρήση της ηλεκτρικής ενέργειας, θα πρέπει να μην ξεχνάμε ότι πίσω από την ηλεκτρική ενέργεια κατά κανόνα κάποια θερμική μηχανή κρύβεται. Για την παραγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος, κυρίως θερμικές μηχανές χρησιμοποιούμε³³. Είτε η θερμότητα προέρχεται από χημική αντίδραση (καύση στερεών ή υγρών καυσίμων) είτε από πυρηνική σχάση, κάποια θερμική μηχανή (συνήθως ένας ατμοστρόβιλος) αναλαμβάνει τη μετατροπή της σε μηχανική ενέργεια η οποία κινεί την ηλεκτρογεννήτρια που παράγει στη συνέχεια το ρεύμα.

Κλείνοντας το κεφάλαιο των θερμικών μηχανών δεν μπορεί να μην αναφερθούμε στη δικαιολογημένη πολλές φορές κριτική που ασκείται για μερικές από αυτές. Πρόκειται κυρίως για τους κινητήρες εσωτερικής καύσεως που χρησιμοποιούνται για τη λειτουργία των αυτοκινήτων οχημάτων. Οι κινητήρες αυτοί συνδυάζουν τη λειτουργία της θερμικής μηχανής με τη λειτουργία του χημικού αντιδραστήρα, όπου γίνεται η καύση των υδρογονανθράκων από την οποία παράγεται η θερμότητα που μετατρέπεται στη συνέχεια σε έργο. Για λόγους που έχουν σχέση με τις βασικές αρχές της λειτουργίας τους, οι μηχανές αυτές υστερούν ως προς το χημικό σκέλος της δραστηριότητάς τους. Δεν είναι σε θέση να επιτύχουν την ολοκλήρωση της αντίδρασης και εκπέμπουν στο περιβάλλον τους γνωστούς ρύπους (μονοξείδιο του άνθρακος, υδρογονάνθρακες, οξείδια αζώτου, αιθάλη), που προκαλούν τα προβλήματα της ατμόσφαιρας στις μεγάλες πόλεις. Το πρόβλημα αντιμετωπίζεται προς το παρόν με τη χρήση συνεχώς και καλύτερων καταλυτών, ενώ για τη μακροπρόθεσμη αντιμετώπισή του γίνεται παράλληλα προσπάθεια για ριζικές αλλαγές στον τρόπο της λειτουργίας των κινητήρων εσωτερικής καύσεως.

³³ Παράγεται βεβαίως ηλεκτρική ενέργεια και από τις υδατοπτώσεις ή τον άνεμο, το ποσοστό όμως μπροστά στη συνολική κατανάλωση είναι μικρό.

Ο κύκλος του Carnot

Για την αναγνώριση της νομοτέλειας που διέπει τη μετατροπή της θερμότητας σε έργο, ξεχωριστή σημασία έχει αποκτήσει ο κύκλος που είναι γνωστός ως ο *κύκλος του Carnot*³⁴. Όχι διότι έχει κάποια θερμοδυναμική ιδιαιτερότητα (οι νομοτέλειες που ισχύουν για τον κύκλο αυτό ισχύουν και για οποιοδήποτε κύκλο που αποτελείται από τις εξιδανικευμένες αντιστρεπτές μεταβολές), αλλά επειδή, πέρα από τη δυνατότητα της μαθηματικής επεξεργασίας που μας προσφέρει, είναι αυτός που μελετήθηκε πρώτος και μάλιστα τόσο νωρίς.

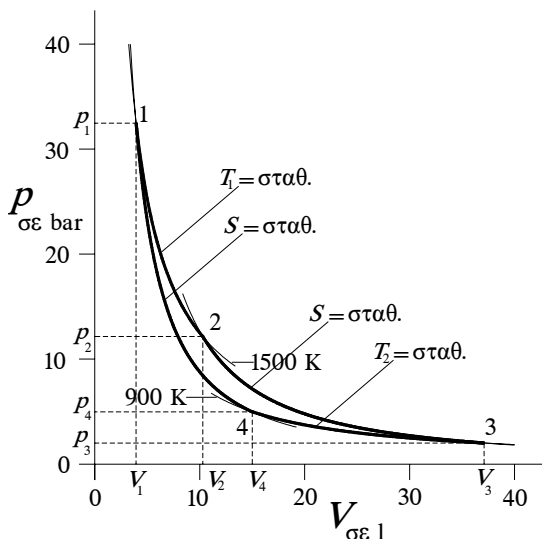
Όπως φαίνεται στο σχήμα 141.23, ο κύκλος αποτελείται από δύο ισοθερμοκρασιακές και δύο αδιαβατικές μεταβολές. Για τις αδιαβατικές μεταβολές αρκεί να φανταστούμε ότι τα τοιχώματα του θερμοδυναμικού κυλίνδρου (όπου θεωρούμε πάντα ότι βρίσκεται το αέριο) είναι απολύτως αδιαπέραστα από τη θερμότητα. Για τις ισοθερμοκρασιακές μεταβολές δεχόμαστε ότι ο κύλινδρος γίνεται διαπερατός στη θερμότητα και ότι έχουμε στη διάθεσή μας δύο *αποθήκες θερμότητας*³⁵, τη μια στην υψηλή θερμοκρασία T_1 και την άλλη στη χαμηλή θερμοκρασία T_2 .

Το αέριο βρίσκεται αρχικά στην υψηλή θερμοκρασία T_1 και την υψηλή πίεση p_1 . Σε θερμική επαφή με την αποθήκη υψηλής θερμοκρασίας εκτόνωνουμε το αέριο ισοθερμοκρασιακά μέχρι τον όγκο V_2 . Το μονώνουμε θερμικά και ακολουθεί η αδιαβατική εκτόνωση έως ότου η θερμοκρασία του κατεβεί στην T_2 . Ακολουθεί θερμική επαφή με την αποθήκη χαμηλής θερμοκρασίας και ισοθερμοκρασιακή συμπίεση μέχρις ότου συναντήσουμε την

³⁴ Ο Sadi Carnot (σε ηλικία 28 ετών) δημοσίευσε το 1824 το έργο: "*Σκέψεις επί της κινητηρίου ικανότητας του πυρός*" που περιλαμβάνει ουσιαστικά το περιεχόμενο του δευτέρου θερμοδυναμικού αξιώματος, προτού ακόμα διατυπωθεί το πρώτο θερμοδυναμικό αξίωμα, του οποίου τη χρονολογία γενικής αναγνώρισής του μπορούμε να τοποθετήσουμε γύρω στο 1860.

³⁵ Την έννοια της αποθήκης θερμότητας τη χρειαζόμαστε, για να πραγματοποιήσουμε την εξιδανικευτική απαίτηση για την αντιστρεπτότητα της μεταβολής. Μια αποθήκη θερμότητας μπορεί να παίρνει ή να δίνει το οποιοδήποτε ποσό θερμότητας στη σταθερή θερμοκρασία της αποθήκης. Η χωρητικότητά της είναι τόσο μεγάλη, ώστε η θερμοκρασία της δεν αλλάζει όσο μεγάλα και αν είναι τα ποσά της θερμότητας που διακινούνται.

αδιαβατική καμπύλη που περνάει από το σημείο 1. Νέα θερμική μόνωση και αδιαβατική συμπίεση μέχρι να ξαναγυρίσουμε στο σημείο 1.



Σχήμα 141.23 1 mol ιδανικού δυατομικού αερίου υποβάλλεται σε έναν κύκλο Carnot. Πραγματικές τιμές³⁶.

Ας θεωρήσουμε ότι έχουμε 1 mol ενός ιδανικού αερίου και ας παρακολουθήσουμε τα ενεργειακά μεγέθη A και Q κατά τη διαδρομή 1-2-3-4-1. Εύκολα βλέπει κανείς ότι οι αδιαβατικές διαδρομές δεν έχουν καμία επίπτωση στο τελικό ενεργειακό ισοζύγιο του κύκλου. Θερμότητα ούτως ή άλλως δεν εναλλάσσουν, και το μηχανικό έργο της μιας αντισταθμίζει το έργο της άλλης, ώστε στο τελικό έργο να μην εμφανίζονται. Πράγματι στη διαδρομή 2-3 το έργο, σύμφωνα με τη σχέση (122.122), είναι $C_V (T_2 - T_1)$, ενώ στη δια-

³⁶ Η μορφή του κύκλου του Carnot είναι πολύ επιμήκης. Αυτό είναι συνέπεια της μικρής διαφοράς που υπάρχει, όπως φάνηκε και στο σχήμα (126.20), ανάμεσα στις αδιαβατικές και τις ισοθερμοκρασιακές καμπύλες. Στο διάγραμμα 141.23 έχει παρουσιαστεί η πραγματική μορφή του κύκλου. Η σχεδίαση έγινε με βάση τις τιμές που προκύπτουν από τον υπολογισμό. Προκειμένου να σχεδιαστεί ο κύκλος όσο το δυνατόν ευκρινέστερα, χρησιμοποιήθηκαν για τις ισοθερμοκρασιακές μεταβολές υψηλές τιμές, εν τούτοις με δυσκολία μπορεί κανείς να διακρίνει ότι το σημείο 2, και ακόμα περισσότερο το σημείο 4 είναι σημείο τομής. Γι' αυτό η κάθε καμπύλη συνεχίστηκε με μικρότερο πάχος γραμμής πέρα από το σημείο τομής, ώστε να φαίνεται ότι πρόκειται για διαφορετικές καμπύλες. Συνήθως στα περισσότερα συγγράμματα βλέπει κανείς εντελώς άλλες μορφές για τον κύκλο του Carnot, οι οποίες όμως περισσότερο την "καλλιτεχνική άποψη" του σχεδιαστή εκφράζουν και λιγότερο την πραγματικότητα.

δρομή 4-1 είναι $C_V (T_1 - T_2)$, ώστε το άθροισμά τους να είναι μηδέν. Όλη η ενεργειακή συμπεριφορά του κύκλου καθορίζεται από τις ισοθερμοκρασιακές μεταβολές.

Η ισοθερμοκρασιακή μεταβολή στη θερμοκρασία T_1 συνοδεύεται από

$$A_1 = -R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

και
$$Q_1 = R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} ,$$

στη θερμοκρασία T_2 από

$$A_2 = -R T_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

και
$$Q_2 = R T_2 \ln \frac{V_4}{V_3} .$$

Το συνολικό ποσό του έργου A , για το οποίο και ενδιαφερόμαστε, είναι

$$A = A_1 + A_2 = -R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - R T_2 \ln \frac{V_4}{V_3} . \quad (142.140)$$

Επειδή τα σημεία 1 και 2 βρίσκονται επάνω σε μια αδιαβατική καμπύλη, γνωρίζουμε πως βάσει της σχέσης (124.126)

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_2}{V_3} \right)^{\gamma-1} ,$$

και επειδή τα σημεία 4 και 1 βρίσκονται επάνω σε μια αδιαβατική καμπύλη έχουμε

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_4}{V_1} \right)^{\gamma-1} .$$

Από τις δύο αυτές σχέσεις προκύπτει πως

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} .$$

Χρησιμοποιώντας τη σχέση αυτή στη (142.140) βρίσκουμε

$$A = -RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} = -R \ln \frac{V_2}{V_1} (T_1 - T_2) .$$

Για το συνολικό ποσό της θερμότητας Q βρίσκουμε εντελώς ανάλογα (με τη διαφορά μόνο του πρόσημου)

$$Q = Q_1 + Q_2 = R \ln \frac{V_2}{V_1} (T_1 - T_2) . \quad (143.141)$$

A και Q είναι, σύμφωνα με το πρώτο θερμοδυναμικό αξίωμα, απολύτως ίσα μεταξύ τους και διαφέρουν μόνο κατά το πρόσημο.

Επειδή το V_2 είναι μεγαλύτερο από το V_1 και το T_1 μεγαλύτερο από το T_2 , το A είναι αρνητικό και το Q θετικό. Ο κύκλος παίρνει θερμότητα από το περιβάλλον, τη μετατρέπει σε ισόποσο απόλυτα έργο, και αυτό το αποδίδει στο περιβάλλον. Όταν συμπληρωθεί ο κύκλος, και έχουμε ξαναγυρίσει στο σημείο 1, το σύστημα δεν έχει υποστεί καμία μεταβολή (και θα μπορούσε να επαναλάβει τον κύκλο όσες φορές θέλουμε, ώστε να αποτελέσει τη βάση για τη λειτουργία μιας μηχανής), στο περιβάλλον όμως ποσό θερμότητας Q μετατράπηκε σε έργο A .

Αυτή τη μετατροπή, που αποτελεί άλλωστε και τον σκοπό μιας θερμικής μηχανής, αξίζει να την εξετάσουμε λίγο αναλυτικότερα. Είδαμε πως ό,τι μας ενδιαφέρει ενεργειακά, έγινε κατά τη διάρκεια των ισοθερμοκρασιακών μεταβολών 1-2 και 3-4. Κατά τη διαδρομή 1-2 ήδη έχουμε μετατροπή θερμότητας σε έργο. Επειδή το V_2 είναι μεγαλύτερο από το V_1 , το A_1 είναι αρνητικό και το Q_1 θετικό. Το σύστημα παίρνει θερμότητα από την αποθήκη υψηλής θερμοκρασίας και δίνει στο περιβάλλον το ισόποσό της σε έργο. Αν η δουλειά μας τελείωνε εδώ, τα πράγματα θα ήταν πολύ ωραία. Είχαμε κάπου διαθέσιμη θερμότητα, το σύστημα τη μετέτρεψε σε ισόποσο μηχανικό έργο, μπορούμε να είμαστε πολύ ευχαριστημένοι.

Δυστυχώς όμως τα πράγματα δεν είναι τόσο απλά. Αυτή η τόσο ευχάριστη μετατροπή όλης της διαθέσιμης θερμότητας σε μηχανικό έργο είχε επι-

πτώσεις στο σύστημα. Το σύστημά μας δεν είναι πια στην ίδια κατάσταση όπως ήταν στην αρχή. Μπορεί η εσωτερική του ενέργεια να μην άλλαξε, αφού η θερμοκρασία του έμεινε σταθερή, άλλαξε όμως η πίεση και ο όγκος του³⁷. Το σύστημα δεν είναι πια αυτό που ήταν, και δεν μπορούμε να το αφήσουμε εδώ. Πρέπει να το ξαναφέρουμε στην αρχική του κατάσταση.

Αν ήταν να αφήνουμε το σύστημα σε διαφορετική κατάσταση απ' ό,τι το βρήκαμε, τότε γιατί να σταματήσουμε στο σημείο 2 και να μην προχωρήσουμε με την αδιαβατική εκτόνωση μέχρι το σημείο 3 παίρνοντας και άλλο μηχανικό έργο, εις βάρος της εσωτερικής ενέργειας αυτή τη φορά, για να είμαστε ακόμα πιο ευχαριστημένοι; Αυτό που θέλουμε να κάνουμε, δεν είναι να μετατρέψουμε θερμότητα σε έργο, αδιαφορώντας αν παράλληλα κάνουμε και διάφορες αλλαγές στο σύστημα. Για να μελετήσουμε τους νόμους που διέπουν αυτή τη μετατροπή, πρέπει να αφήσουμε το σύστημα στην ίδια κατάσταση που το παραλάβαμε. Άλλωστε αν θα θέλαμε να κατασκευάσουμε μια μηχανή για τη μετατροπή της θερμότητας σε έργο, θα έπρεπε αυτή να είναι σε θέση να επαναλαμβάνει συνεχώς τη λειτουργία της και όχι να δουλίζει μια μοναδική φορά³⁸.

Για να προχωρήσει ο κύκλος, πρέπει να κάνουμε την ισοθερμοκρασιακή συμπίεση 3-4. Και εδώ τα πράγματα δεν είναι καθόλου ευχάριστα. Επειδή το V_4 είναι μικρότερο από το V_3 , το A_2 είναι θετικό και το Q_2 αρνητικό. Πρέπει να δώσουμε το μηχανικό έργο A_2 στο σύστημα και αυτό θα το μετατρέψει σε ισόποση θερμότητα την οποία θα αποδώσει με θερμοκρασία T_2 στην ψυχρή αποθήκη. Αυτό όμως είναι ακριβώς αντίθετο απ' ό,τι επιδιώκαμε. Σκοπός μας ήταν να μετατρέψουμε τη θερμότητα σε έργο, και τώρα αναγκαζόμαστε να μετατρέψουμε το έργο σε θερμότητα. Προφανώς όμως δεν μπορούμε να

³⁷ Άλλαξε ακόμα το πολύ σημαντικό μέγεθος εντροπία που θα γνωρίσουμε αργότερα. Η εντροπία του συστήματος αυξήθηκε. Και ακριβώς αυτή η αύξηση, που εκφράζει, όπως θα δούμε, μια αυθόρμητη τάση στη Φύση, είναι εκείνη με την οποία "εξαγοράστηκε" η ολοσχερής μετατροπή της θερμότητας σε έργο.

³⁸ Θα μπορούσε βέβαια να φανταστεί κανείς μια μηχανή που την τροφοδοτούμε με πεπιεσμένο αέρα, τον οποίο εκτονώνουμε παίρνοντας μηχανικό έργο, και στη συνέχεια τον αφήνουμε στην ατμόσφαιρα. Τέτοιες μηχανές υπάρχουν, δεν είναι όμως θερμικές μηχανές. Δεν μετατρέπουν θερμότητα σε έργο. Μετατρέπουν εσωτερική ενέργεια σε έργο. Και φυσικά το βασικό ερώτημα παραμένει: Πού θα βρούμε τον πεπιεσμένο αέρα; Θα χρησιμοποιήσουμε ασφαλώς κάποιο συμπιεστή. Και ποιος θα κινήσει τον συμπιεστή, αν όχι μια θερμική μηχανή, δηλαδή ένας κύκλος Carnot σε τελική ανάλυση;

κάνουμε διαφορετικά³⁹. Πρέπει να βρεθούμε επάνω στην αδιαβατική καμπύλη που περνάει από το σημείο 1, ώστε (με δαπάνη του μηχανικού έργου που κερδίσαμε κατά την αδιαβατική εκτόνωση 2-3 και μετατροπή του ξανά σε εσωτερική ενέργεια) να μπορέσουμε με την αδιαβατική συμπίεση 4-1 να ξαναγυρίσουμε στο σημείο 1.

Ο κύκλος του Carnot μετατρέπει τη θερμότητα σε ισόποσο έργο, παράλληλα όμως μεταφέρει θερμότητα από τη θερμότερη στην ψυχρότερη αποθήκη.

Τον κύκλο αυτό, εφ' όσον είναι πλήρως αντιστρεπτός, θα μπορούσαμε να τον ακολουθήσουμε σε φορά αντίθετη από την κίνηση του ρολογιού. Θα αρχίζαμε με την αδιαβατική εκτόνωση από το σημείο 1 στο σημείο 4 και θα τελειώναμε με την ισοθερμοκρασιακή συμπίεση από το σημείο 2 στο σημείο 1. Θα διαπιστώναμε τότε ότι ο κύκλος αντί να παράγει, καταναλίσκει έργο μετατρέποντάς το σε θερμότητα, ενώ παράλληλα παίρνει θερμότητα από την αποθήκη χαμηλής θερμοκρασίας και την αποδίδει, ανεβάζοντας τη θερμοκρασία της, στην αποθήκη υψηλής θερμοκρασίας. Είναι μια *αντλία θερμότητας*.

Βλέπει κανείς ότι αν διαθέτουμε μηχανική ενέργεια (ή, όπως συνήθως συμβαίνει, ηλεκτρική ενέργεια που εύκολα μπορούμε με έναν ηλεκτροκινητήρα να τη μετατρέψουμε σε μηχανική) και θέλουμε να θερμάνουμε π.χ. κάποιο χώρο, τότε το καλύτερο που μπορούμε να κάνουμε, είναι να χρησιμοποιήσουμε μια αντλία θερμότητας. Αν μετατρέψουμε απλώς την ηλεκτρική ενέργεια σε θερμότητα με ένα ηλεκτρικό θερμαντικό σώμα, όπως δυστυχώς τόσο συχνά γίνεται, τότε θα πάρουμε τόση θερμότητα όση ηλεκτρική ενέργεια δαπανούμε. Αν όμως, με το ίδιο ποσό ηλεκτρικής ενέργειας, θέσουμε σε λειτουργία μια αντλία θερμότητας που χρησιμοποιεί ως θερμή αποθήκη τον χώρο που θέλουμε να θερμάνουμε και ως ψυχρή αποθήκη λ.χ. τον κρύο αέρα που περιβάλλει το κτίριο, τότε θα πάρουμε όχι μόνο τη θερμότητα που θα προκύψει από τη μετατροπή της ηλεκτρικής ενέργειας, αλλά επί πλέον και το ποσό της θερμότητας που θα αντληθεί από τη χαμηλή στην υψηλή θερμοκρασία. Γι' αυτό ακριβώς τον λόγο, μετά τις ενεργειακές κρίσεις

³⁹ Με "κόστος" την ανεπιθύμητη αυτή μετατροπή κατεβάζουμε την εντροπία του συστήματος στην αρχική της τιμή, η οποία, λόγω της ισεντροπικής που ακολουθεί, παραμένει πλέον σταθερή μέχρι το σημείο 1.

και όσο η "ενεργειακή συνείδηση" γίνεται πιο ευαίσθητη, διαδίδονται συνεχώς και περισσότερο οι αντλίες θερμότητας για τη θέρμανση των χώρων.

Ο βαθμός αποδόσεως

Δύο συμπεράσματα βγαίνουν από την αναλυτική μελέτη του κύκλου του Carnot που προηγήθηκε:

1. Για τη μετατροπή της θερμότητας σε έργο δεν αρκεί η ύπαρξη μιας πηγής θερμότητας. Πρέπει να υπάρχει οπωσδήποτε και ένας αποδέκτης θερμότητας (ψυγείο) σε χαμηλότερη θερμοκρασία.
2. Όλο το ποσό της θερμότητας που παραλαμβάνεται από την πηγή δεν μετατρέπεται σε έργο. Ένα μέρος μεταφέρεται με χαμηλότερη θερμοκρασία στο ψυγείο.

Μια μηχανή που βασίζει τη λειτουργία της στον κύκλο που μελετήσαμε (συνήθως την ονομάζουμε **μηχανή του Carnot**) δεν εκπληρώνει πλήρως τις προσδοκίες μας. Μετατρέπει βέβαια τη θερμότητα σε έργο, δεν αξιοποιεί όμως όλο το ποσό της θερμότητας Q_1 που της δίνουμε, αλλά μόνο ένα μέρος αυτού, το Q . Είναι λοιπόν εξαιρετικά ενδιαφέρον να θέσουμε το ερώτημα: Τι απόδοση έχει η μηχανή μας; Πόση θερμότητα πρέπει να της δώσουμε για να πάρουμε ένα ορισμένο ποσό έργου; Ή με άλλα λόγια θα μας ενδιέφερε πολύ να μάθουμε ποιος είναι ο λόγος A/Q_1 . Μόνο που τα μεγέθη αυτά έχουν αντίθετα πρόσημα και ο λόγος θα μας έβγαине αρνητικός. Βέβαια δεν είναι καθόλου κακό κάτι τέτοιο, αλλά το ίδιο ερώτημα που μας ενδιαφέρει το απαντάει εξίσου καλά το πηλίκο Q/Q_1 , αφού το Q είναι απολύτως ίσο με το A .

Το πηλίκο του ποσού της θερμότητας που τελικά μετατράπηκε σε έργο ως προς το ποσό της θερμότητας που δαπανήσαμε, εκφράζει ο **θερμικός βαθμός αποδόσεως** ή απλά **βαθμός αποδόσεως** της μηχανής⁴⁰.

$$n = \frac{Q}{Q_1} = \frac{R \ln \frac{V_2}{V_1} (T_1 - T_2)}{R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} \quad (146.142)$$

⁴⁰ Τον βαθμό αποδόσεως μπορεί εξ ίσου καλά να τον εκφράσει και το πηλίκο του συνολικού έργου A που παίρνουμε στο τέλος ως "καθαρό κέρδος", ως προς το έργο A_1 που μας δίνει η πρώτη εκτόνωση που γίνεται σε υψηλή θερμοκρασία.

$$n = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (147.143)$$

Ο βαθμός αποδόσεως μιας θερμικής μηχανής είναι πάντα μικρότερος της μονάδας. Όσο χαμηλότερη γίνεται η θερμοκρασία του ψυγείου T_2 και όσο υψηλότερη η θερμοκρασία της πηγής T_1 τόσο μεγαλύτερος γίνεται ο βαθμός αποδόσεως. Αν μπορούσε η θερμοκρασία του ψυγείου να γίνει μηδέν (πράγμα ανέφικτο όπως θα δούμε), ο βαθμός αποδόσεως θα γινόταν 1.

Το γεγονός ότι θεωρούμε τη μηχανή του Carnot εξιδανικευτικά πλήρως αντιστρεπτή, έχει ως συνέπεια ότι ο βαθμός αποδόσεώς της είναι ο μεγαλύτερος που θα μπορούσε να υπάρξει. Όπως αποδεικνύεται από τον επόμενο συλλογισμό, δεν είναι δυνατό να υπάρξει μια καλύτερη θερμική μηχανή.

Αν η μηχανή του Carnot είναι μια "κακή" θερμική μηχανή, σημαίνει ότι χρειάζεται να πάρει ένα μεγάλο ποσό θερμότητας Q_1 από την αποθήκη υψηλής θερμοκρασίας για να μας δώσει ένα μικρό μόνο ποσό έργου A . Αφού όμως η μηχανή αυτή είναι πλήρως αντιστρεπτή, θα είναι μια "πολύ καλή" αντλία θερμότητας. Θα χρειάζεται το μικρό μόνο αυτό έργο A για να ξαναβάλει το μεγάλο ποσό της θερμότητας Q_1 στην αποθήκη υψηλής θερμοκρασίας.

Αν τώρα υπήρχε μια "καλύτερη" θερμική μηχανή, με μεγαλύτερο βαθμό αποδόσεως, η οποία για το ίδιο ποσό θερμότητας Q_1 έδινε έργο A^* μεγαλύτερο από το έργο A της Carnot, τότε θα μπορούσαμε να συνδέσουμε τις δύο μηχανές ως εξής: Η "καλύτερη" μηχανή θα δούλευε ως θερμική μηχανή. Θα ξόδευε σε κάθε κύκλο το ποσό της θερμότητας Q_1 και θα παρήγαγε το έργο A^* . Η μηχανή Carnot θα δούλευε ως αντλία θερμότητας. Θα ξόδευε το έργο A που θα έπαιρνε από την ικανότερη μηχανή και θα ξανάφερνε στην αποθήκη το ποσό της θερμότητας Q_1 για να κλείσει ο κύκλος με επαναφορά του συστήματος στην αρχική του κατάσταση. Η διαφορά $A^* - A$ θα μας έμενε ως "κέρδος" και θα είχαμε κατασκευάσει ένα ωραιότατο αεικίνητο.

Γνωρίζοντας ότι στον κύκλο του Carnot το ολικό ποσό της θερμότητας Q που μετατράπηκε σε μηχανικό έργο είναι το άθροισμα $Q_1 + Q_2$, μπορούμε από τις σχέσεις (146.142) και (147.143) να συναγάγουμε πως

$$n = \frac{Q}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

ή με μια απλή ανακατάταξη πως

$$\boxed{\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0} \quad (148.144)$$

Την ισχύ των σχέσεων (148.144) και (147.143) την έχουμε αποδείξει για τον συγκεκριμένο κύκλο, τον κύκλο του Carnot που μελετήσαμε. Μπορεί όμως κανείς να δει ότι και σε οποιονδήποτε άλλο κύκλο που θα προσφερόταν στον υπολογισμό (όπου δηλαδή η προσφορά ή απαγωγή θερμότητας γίνεται με σταθερή θερμοκρασία) την ίδια νομοτέλεια θα βρίσκαμε. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι ο κύκλος του Stirling, που αποτελείται από δύο ισοθερμοκρασιακές και δύο ισόχωρες μεταβολές, για τον οποίο ισχύουν ακριβώς τα ίδια όπως και στον κύκλο του Carnot, αφού το ενεργειακό ενδιαφέρον περιορίζεται πάλι μόνο στις ισοθερμοκρασιακές, μια και στις ισόχωρες δεν εμφανίζεται έργο, ενώ τη θερμότητα που αποδίδει η μια την απορροφά η άλλη.

Πέρα απ' αυτό όμως εύκολα μπορεί κανείς να δείξει ότι και ο οποιοσδήποτε αντιστρεπτός κύκλος από τις ίδιες νομοτέλειες διέπεται, αφού κάθε κύκλος μπορεί να υπολογιστεί, με όση ακρίβεια θέλουμε, ως άθροισμα κύκλων Carnot (ή Stirling). Αρκεί να αναλύσουμε τον κύκλο που θέλουμε να μελετήσουμε σε ένα αρκούντως μεγάλο πλήθος κύκλων Carnot, ώστε με τη βοήθεια και του αντίστοιχου πλήθους θερμικών αποθηκών να υπολογίσουμε το ενεργειακό του ισοζύγιο με όση ακρίβεια επιθυμούμε.

Το δεύτερο θερμοδυναμικό αξίωμα

Η εντροπία

Μελετώντας τον βαθμό αποδόσεως της μηχανής του Carnot είχαμε βρει στη σελίδα 148 ότι μπορούμε να τον γράψουμε ως

$$n = \frac{Q}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (149.145)$$

και πως με μια απλή ανακατάταξη μπορούμε να βρούμε πως

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 . \quad (149.146)$$

Εκ πρώτης όψεως θα μπορούσε κανείς να υποθέσει ότι η σχέση (149.146) είναι απλώς το προϊόν ενός "μαθηματικού παιχνιδιού". Μελετούσαμε τον βαθμό αποδόσεως των θερμικών μηχανών, ανακατατάξαμε τα μεγέθη στη σχέση (149.145), και μας προέκυψαν κάποια πηλίκια που το άθροισμά τους είναι ίσο με το μηδέν. Τίποτα το ιδιαίτερο δεν θα μπορούσε να έχει η σχέση (149.146). Δεν είναι όμως έτσι. Το μέγεθος, που εδώ συναντάμε ως "ποσό της θερμότητας που αντιστρεπτά εναλλάχθηκε δια της θερμοκρασίας που έγινε η εναλλαγή", είναι ένα μέγεθος με ιδιαίτερη σημασία. Θα γνωρίσουμε στα επόμενα κεφάλαια ότι αποτελεί μια από τις βασικές έννοιες της θερμοδυναμικής, που θα μας οδηγήσει στην αναγνώριση των θεμελιωδών νόμων που διέπουν τον φυσικό κόσμο.

Προς το παρόν ας αρκεστούμε να το ονομάσουμε *εντροπία*⁴¹ με το σύμβολο S και ας το ορίσουμε, ακολουθώντας τον Clausius, από το διαφορικό του

$$\boxed{dS \equiv \frac{dQ}{T}} \quad (150.147)$$

Σύμφωνα με τον ορισμό αυτό, για μια συγκεκριμένη αλλαγή ενός συστήματος από την κατάσταση A στην κατάσταση B , η οποία έχει επέλθει με την οποιαδήποτε αλληλουχία αντιστρεπτών μεταβολών, ισχύει

$$\boxed{\begin{array}{c} \text{Σε αντιστρεπτές μεταβολές} \\ \Delta S = \int_A^B \frac{dQ}{T} \end{array}} \quad (150.148)$$

Αν μπορούμε, παρακολουθώντας το ποσό της θερμότητας που διακινήθηκε και τη θερμοκρασία στην οποία έγινε η μεταφορά αυτή, να υπολογίσουμε την τιμή του ολοκληρώματος στο δεξιό σκέλος, είμαστε σε θέση να γνωρίζουμε την αλλαγή της εντροπίας του συστήματος.

Η εντροπία είναι καταστατικό μέγεθος

Η εξίσωση (149.146) λέει ότι σε ένα σύστημα που, αφού έχει υποστεί έναν κύκλο Carnot, ξαναγύρισε στην αρχική του κατάσταση, η εντροπία του δεν έχει αλλάξει. Η συνολική της αλλαγή είναι μηδέν. Ή, με άλλα λόγια, το κλειστό ολοκλήρωμα της εντροπίας είναι ίσο με το μηδέν. Και αυτό δεν περιορίζεται αποκλειστικά στον κύκλο του Carnot. Είδαμε ότι τον οποιοδήποτε αντιστρεπτό κύκλο μπορεί να τον προσομοιάσει κανείς, με όση προσέγγιση θέλει, με έναν αρκούντως μεγάλο αριθμό από κύκλους Carnot.

⁴¹ Το όνομα εντροπία θέλει να υποδηλώσει ότι αναφέρεται σε ενέργεια (φυσικά η ίδια η εντροπία δεν είναι ενέργεια, πρέπει να πολλαπλασιαστεί επί τη θερμοκρασία του συστήματος για να γίνει ενέργεια) η οποία μπαίνει μέσα στο σύστημα, κατά κάποιο τρόπο "κρύβεται" μέσα σ' αυτό "τρέπεται ένδον" και δεν είναι πια άμεσα προσιτή και διαθέσιμη.

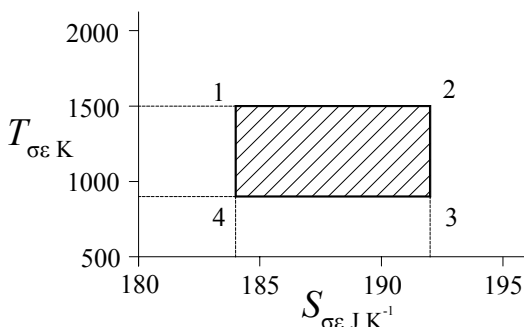
Επομένως σε κάθε αντιστρεπτό κύκλο το ολοκλήρωμα της εντροπίας είναι μηδέν.

Σε αντιστρεπτές μεταβολές

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

(151.149)

Αυτό όμως σημαίνει, σύμφωνα με όσα είδαμε στη σελίδα 88, ότι η εντροπία δεν μπορεί παρά να είναι καταστατικό μέγεθος.



Σχήμα 151.24

Κύκλος Carnot για 1 mol δυατομικού ιδανικού αερίου σε διάγραμμα $T-S$.

Ένα μέγεθος που χαρακτηρίζει την κατάσταση του συστήματος, όπως και τα υπόλοιπα καταστατικά μεγέθη που έχουμε ήδη γνωρίσει. Θα μπορούσε επομένως να χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή της καταστάσεως του συστήματος. Έτσι, μια που δύο καταστατικά μεγέθη αρκούν για να χαρακτηρίσουν την κατάσταση του συστήματος, αντί να λέμε π.χ. το σύστημά μας έχει αυτήν την πίεση και αυτόν τον όγκο, θα μπορούσαμε να λέμε: έχει αυτή την εντροπία και αυτή την θερμοκρασία και αντί να παρακολουθούμε τις μεταβολές επάνω σε ένα διάγραμμα λόγου χάριν $p-V$, να τις παρουσιάζουμε επάνω σε ένα διάγραμμα $T-S$.

Τέτοια διαγράμματα $T-S$ είναι πολύ χρήσιμα και συνηθισμένα στην τεχνική θερμοδυναμική. Στο σχήμα 151.24 φαίνεται ο κύκλος του Carnot σε ένα τέτοιο διάγραμμα. Πρόκειται για τον ίδιο ακριβώς κύκλο που έχουμε μελετήσει στη σελίδα 141. Τα σημεία 1-2-3-4 αναφέρονται στις ίδιες τιμές πίεσης, όγκου και θερμοκρασίας όπως και τα αντίστοιχά τους στο σχήμα 141.23. Όλες οι μεταβολές που στο διάγραμμα $p-V$ περιγράφονταν με κα-

μπύλες, εδώ περιγράφονται με ευθείες γραμμές. Οι οριζόντιες ευθείες είναι οι ισοθερμοκρασιακές μεταβολές,⁴² οι κατακόρυφες⁴² είναι οι αδιαβατικές.

Σύμφωνα με τον ορισμό της στη σχέση (150.147) η εντροπία έχει διαστάσεις ενέργειας ανά θερμοκρασία. Για τη μέτρησή⁴³ της επομένως στο σύστημα SI χρησιμοποιείται η μονάδα J K^{-1} . Φυσικά το γινόμενο της

εντροπίας επί τη θερμοκρασία έχει διαστάσεις ενέργειας και η διαγραμμισμένη επιφάνεια στο σχήμα 151.24 εκφράζει το ποσό της θερμότητας που μετατράπηκε σε έργο στον κύκλο του Carnot.

Όπως και για την εσωτερική ενέργεια ή την ενθαλπία δεν υπάρχει κάποιο όργανο που θα μας επέτρεπε να μετράμε κατευθείαν την εντροπία. Θα πρέπει να μετρήσουμε κάποιο άλλο φυσικό μέγεθος, το ποσό της θερμότητας λόγω χάριν που αντιστρεπτά πήρε ή έδωσε το σύστημα, για να βρούμε την αλλαγή της εντροπίας του. Στην περίπτωση της εντροπίας όμως τα πράγματα είναι κατά το εξής καλύτερα: Έπειδή, όπως θα δούμε, με τη βοήθεια του τρίτου θερμοδυναμικού αξιώματος γνωρίζουμε πού βρίσκεται το απόλυτο μηδέν της εντροπίας, είμαστε σε θέση παρακολουθώντας την είσοδο ή έξοδο θερμότητας στο σύστημα να βρίσκουμε όχι μόνο την αλλαγή της εντροπίας του συστήματος, αλλά να ξέρουμε και ποια είναι η απόλυτη τιμή της.

Με βάση την εξίσωση του ορισμού της εντροπίας

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

και τις βασικές σχέσεις για τα ολικά διαφορικά της εσωτερικής ενέργειας και της ενθαλπίας (96.65) και (102.73).

$$dU = dQ - p dV$$

και

$$dH = dQ + V dp ,$$

⁴² Τώρα μπορούμε να αντιληφθούμε και να δικαιολογήσουμε το όνομα ισεντροπική για την αδιαβατική μεταβολή. Εφ' όσον στη μεταβολή αυτή το dQ είναι ίσο με το μηδέν, είναι και το dS ίσο με το μηδέν. Η εντροπία του συστήματος δεν αλλάζει.

⁴³ Παλαιότερα προς τιμήν του Clausius είχε χρησιμοποιηθεί για την εντροπία η μονάδα **Clausius** με σύμβολο Cl που είναι ίση με 1 cal/grad και που τη συναντάει κανείς ακόμα σε μερικά συγγράμματα και πίνακες με σταθερές.

εύκολα βρίσκουμε ότι το ολικό διαφορικό της εντροπίας μπορεί να εκφραστεί με δύο τρόπους

$$\boxed{dS = \frac{dU + p dV}{T}} \quad (153.150)$$

ή

$$\boxed{dS = \frac{dH - V dp}{T}} \quad (153.151)$$

Οι σχέσεις αυτές έχουν γενική ισχύ, εφ' όσον δεν κάναμε καμιά παραδοχή κατά την εξαγωγή τους, και περιγράφουν την αλλαγή της εντροπίας τόσο στα ιδανικά όσο και τα πραγματικά αέρια. Προκειμένου όμως να τις αξιοποιήσουμε για συγκεκριμένους υπολογισμούς, σκόπιμο είναι να διακρίνουμε τις επί μέρους περιπτώσεις.

Το ολικό διαφορικό της εντροπίας στα ιδανικά αέρια

Στα ιδανικά αέρια γνωρίζουμε ότι

$$\frac{dU}{dT} = C_V \quad \frac{dH}{dT} = C_p \quad \frac{p}{T} = \frac{R}{V} \quad \frac{V}{T} = \frac{R}{p}, \quad (153.152)$$

επομένως οι σχέσεις (153.150) και (153.151) γίνονται

$$\boxed{dS = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}} \quad (153.153)$$

και

$$\boxed{dS = C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p}} \quad (153.154)$$

Αυτές μπορούμε τώρα πλέον, εφ' όσον το C_p και το C_V είναι σταθερά, να τις ολοκληρώσουμε και να βρούμε τις πεπερασμένες διαφορές για την αλλαγή της εντροπίας

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (154.155)$$

και

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (154.156)$$

Οι σχέσεις αυτές, με γενική ισχύ για τα ιδανικά αέρια, μας δίνουν τη δυνατότητα να υπολογίζουμε την αλλαγή της εντροπίας στη συγκεκριμένη κάθε φορά περίπτωση.

Αν λόγου χάριν έχουμε μια ισοθερμοκρασιακή αλλαγή του όγκου, η σχέση (154.155), εφ' όσον $T_2 = T_1$, μας δίνει

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (154.157)$$

Το πρόσημο του ΔS εξαρτάται από το αν το V_2 είναι μεγαλύτερο ή μικρότερο από το V_1 . Αν ο όγκος μεγαλώσει, μεγαλώνει και η εντροπία του συστήματος.

Το ολικό διαφορικό της εντροπίας στα πραγματικά αέρια

Στα πραγματικά αέρια δεν διαθέτουμε τις τόσο απλές σχέσεις (153.152) που μας επέτρεψαν να προχωρήσουμε από τις σχέσεις (153.150) και (153.151). Είμαστε υποχρεωμένοι να χρησιμοποιήσουμε τις γενικές εκφράσεις για τα ολικά διαφορικά της εσωτερικής ενέργειας και της ενθαλπίας.

Ας αρχίσουμε από τη σχέση (153.151) και ας αντικαταστήσουμε, σύμφωνα με τη σχέση (104.76), το dH από το ίσον του

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp.$$

Τότε θα έχουμε

$$dS = \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp - V dp}{T}$$

και αν θυμηθούμε ότι

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p ,$$

βρίσκουμε πως

$$\boxed{dS = \frac{C_p}{T} dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V \right] dp} . \quad (155.158)$$

Η σχέση αυτή μας επιτρέπει να βρούμε και τις εκφράσεις για τις μερικές παραγώγους της εντροπίας. Πράγματι η (155.158) είναι το ολικό διαφορικό της εντροπίας θεωρούμενης ως συνάρτησης των T και p .

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp$$

επομένως είναι

$$\boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}} \quad (155.159)$$

και

$$\boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V \right]} \quad (155.160)$$

Αν είχαμε στηριχθεί στη σχέση (153.150) και κάναμε με τον ίδιο τρόπο τις αντίστοιχες αντικαταστάσεις, θα βρίσκαμε ότι

$$\boxed{dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] dV} \quad (155.161)$$

από όπου προκύπτει πως

$$\boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}} \quad (155.162)$$

και

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \quad (156.163)$$

Οι σχέσεις ανάμεσα στις μερικές παραγώγους των U, H, V, p

Το καταστατικό μέγεθος εντροπία, εξαιτίας του γεγονότος ότι είναι συνδεδεμένο με τα υπόλοιπα καταστατικά μεγέθη, μας βοηθά να βρούμε κάποιες πολύ ενδιαφέρουσες σχέσεις που συνδέουν τις μερικές παραγώγους των άλλων μεγεθών μεταξύ τους.

Επειδή η εντροπία είναι καταστατικό μέγεθος, είναι επομένως ορισμένη για ορισμένες τιμές δύο εκ των υπολοίπων καταστατικών μεγεθών, ας πούμε του p και του T , τότε, σύμφωνα με τον *κανόνα του Schwarz*, η δεύτερη μεικτή παράγωγός της ως προς p και T είναι η ίδια, ανεξάρτητα με τη σειρά που ακολουθούμε κατά την παραγωγή. Είτε δηλαδή παραγωγίσουμε την (155.159) ως προς p είτε την (155.160) ως προς T , θα πρέπει να βρίσκουμε το ίδιο αποτέλεσμα.

Παραγωγίζοντας την (155.159) ως προς p βρίσκουμε

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial p} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right). \quad (156.164)$$

Παραγωγίζοντας την (155.160) ως προς T βρίσκουμε

$$\frac{\partial^2 S}{\partial p \partial T} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial H}{\partial p} - V \right) + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial T} - \frac{\partial V}{\partial T} \right). \quad (157.165)$$

Για τον ίδιο λόγο, επειδή και η ενθαλπία είναι καταστατικό μέγεθος, ισχύει

$$\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial T} = \frac{\partial^2 H}{\partial T \partial p}.$$

Το δεύτερο σκέλος όμως της εξίσωσης αυτής προκύπτει από την παραγωγή του $\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$ ως προς την πίεση και επειδή

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p$$

προκύπτει πως

$$\frac{\partial^2 H}{\partial T \partial p} = \frac{\partial C_p}{\partial p}.$$

Εισάγοντας το $\frac{\partial C_p}{\partial p}$ στη θέση του όρου $\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial T}$ στη σχέση (157.165) και εξισώνοντας τα δεύτερα μέρη των (156.164) και (157.165) βρίσκουμε

$$\boxed{\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p} \quad (157.166)$$

Εντελώς αντίστοιχα, αν ξεκινούσαμε παραγωγίζοντας τις σχέσεις (155.162) και (156.163), θα καταλήγαμε στη σχέση

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p} \quad (157.167)$$

Οι σχέσεις (157.166) και (157.167) είναι γνωστές ως "**γενικές θερμοδυναμικές σχέσεις**" ή "**θερμοδυναμικές καταστατικές εξισώσεις**" και έχουν ιδιαίτερη σημασία τόσο για τη θεωρία όσο και τις εφαρμογές.

Τη σχέση (157.167) τη χρειαστήκαμε ήδη και την έχουμε χρησιμοποιήσει στη σελίδα 113 για τον υπολογισμό της διαφοράς $C_p - C_v$ στα πραγματικά αέρια. Ως παράδειγμα για τη χρησιμότητα της (157.166) μπορεί να χρησιμεύσει ο υπολογισμός της εξάρτησης της ενθαλπίας ενός πραγματικού αερίου από την πίεση. Αν θυμηθούμε τον ορισμό του συντελεστού θερμικής διαστολής

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p,$$

βλέπουμε ότι η σχέση (157.166) παίρνει τη μορφή

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V (1 - \alpha T) \quad (158.168)$$

η οποία, εφ' όσον γνωρίζουμε το α , μας επιτρέπει να υπολογίσουμε την αλλαγή της ενθαλπίας με την πίεση.

Εντροπία και αντιστρεπτότητα

Όταν ορίσαμε την εντροπία από το διαφορικό της dS ως dQ/T , τονίσαμε ότι αυτό το dQ θα πρέπει να έχει διακινηθεί με αντιστρεπτό τρόπο, χωρίς δηλαδή "κινούσα δύναμη". Είχαμε φυσικά συναισθήσει ότι η αντιστρεπτότητα αποτελεί μια εξιδανίκευση και ότι, αν το εξετάσουμε αυστηρά, δεν υπάρχουν αντιστρεπτές μεταβολές στη Φύση. Αργότερα διαπιστώσαμε ότι η εντροπία είναι ένα καταστατικό μέγεθος και ως τέτοιο θα έπρεπε να έχει κάθε φορά μια απολύτως συγκεκριμένη τιμή που ορίζεται από (ή που ορίζει) την κατάσταση του συστήματος, ανεξάρτητα με τον τρόπο ή τον δρόμο που ακολουθήθηκε για να φτάσει το σύστημα στην κατάσταση στην οποία το θεωρούμε.

Δεν υπάρχει αλήθεια κάποια αντίφαση εδώ; Τι από τα δύο είναι η εντροπία; Ένα εξιδανικευμένο μέγεθος που έχουμε δικαίωμα να το χρησιμοποιούμε μόνο όταν αναφερόμαστε στις ουσιαστικά ανύπαρκτες αντιστρεπτές

μεταβολές, ή ένα μέγεθος ισότιμο με τα άλλα καταστατικά μεγέθη που έχουμε συνηθίσει να τα θεωρούμε ξεκάθαρα και "χειροπιαστά", όπως είναι ο όγκος, η πίεση ή η θερμοκρασία;

Η απάντηση είναι σαφής:

Η εντροπία είναι ένα καταστατικό μέγεθος. Η τιμή της είναι ανεξάρτητη από την "ιστορία" του συστήματος, από τον δρόμο που ακολουθήθηκε για να φτάσει το σύστημα στην κατάσταση που το εξετάζουμε. Είτε αντιστρεπτές είτε μη αντιστρεπτές μεταβολές έχουν μεσολαβήσει, η εντροπία έχει μία και μοναδική τιμή που αναφέρεται στην κατάσταση του συστήματος.

Γιατί όμως όταν ορίσαμε την εντροπία επιμέναμε τόσο πολύ στο να έχει διακινήθει αντιστρεπτά η θερμότητα; Η ιδιαιτερότητα της αντιστρεπτής μεταβολής έγκειται απλούστατα στο ότι, αν είχαμε μια αντιστρεπτή μεταφορά θερμότητας, θα μπορούσαμε μετρώντας το ποσό της θερμότητας που έδωσε (ή πήρε) το περιβάλλον στο (ή από το) σύστημα, να βρούμε την αλλαγή της εντροπίας του. Τίποτα άλλο.

Η αλλαγή της εντροπίας στις μη αντιστρεπτές μεταβολές

Τι γίνεται όμως αν έχουμε (και στην πραγματικότητα έχουμε πάντα) μη αντιστρεπτές μεταβολές; Εκεί δεν μπορούμε να υπολογίσουμε την αλλαγή της εντροπίας; Φυσικά και μπορούμε. Αρκεί να γνωρίζουμε την κατάσταση του συστήματος. Καταστατικό μέγεθος είναι η εντροπία. Αν γνωρίζουμε την κατάσταση πριν και μετά την αλλαγή, είμαστε σε θέση να υπολογίσουμε την αλλαγή της. Θα θεωρήσουμε απλούστατα μια υποθετική, φανταστική, διαδοχή αντιστρεπτών μεταβολών που να οδηγεί από την αρχική στην τελική κατάσταση του συστήματος, και θα υπολογίσουμε την αλλαγή της εντροπίας κατά μήκος της υποθετικής αυτής διαδρομής σύμφωνα με τις σχέσεις που γνωρίσαμε στις σελίδες 153 μέχρι 156. Το ποιος δρόμος ακολουθήθηκε στην πραγματικότητα είναι αδιάφορο. Έχουμε μάθει ότι στα καταστατικά μεγέθη η αλλαγή είναι ανεξάρτητη του δρόμου. Όποιον δρόμο και να ακολουθήσουμε στον υπολογισμό, στο ίδιο αποτέλεσμα θα καταλήξουμε, την ίδια αλλαγή της εντροπίας θα βρούμε. Και η μη αντιστρεπτή αλλαγή της εντροπίας, η οποία συνέβη στην πραγματικότητα, πάλι στην ίδια αλλαγή της εντροπίας

οδήγησε. Η μόνη ιδιαιτερότητα που έχουν οι μη αντιστρεπτές μεταβολές είναι ότι, παρακολουθώντας το ποσό της θερμότητας που διακινήθηκε, δεν θα μπορούσαμε να υπολογίσουμε με ακρίβεια την αλλαγή της εντροπίας.

Η σχέση (150.148) δεν ισχύει αν έχουμε μη αντιστρεπτές μεταβολές. Ας δούμε όμως τι ισχύει στην περίπτωση αυτή. Η σχέση (149.146) μας διαβεβαίωσε ότι σε έναν αντιστρεπτό κύκλο η συνολική αλλαγή της εντροπίας είναι ίση με το μηδέν. Από την άλλη μεριά γνωρίζουμε ότι ένας αντιστρεπτός κύκλος παρέχει το μέγιστο ποσό έργου κατά τη μεταφορά θερμότητας από μια υψηλότερη σε μια χαμηλότερη θερμοκρασία. Αν προσπαθούσαμε (για τις ίδιες θερμοκρασίες T_1 και T_2 και το ίδιο αρχικό ποσό θερμότητας Q_1) να πάρουμε έργο με μια μη αντιστρεπτή μηχανή, το έργο A' που θα παίρναμε θα ήταν μικρότερο από το έργο A της αντιστρεπτής μηχανής. Επομένως το ποσό της θερμότητας Q_2' που θα κατέληγε στην αποθήκη χαμηλής θερμοκρασίας θα ήταν μεγαλύτερο από το Q_2 της αντιστρεπτής μηχανής⁴⁴.

Επειδή το Q_2' είναι αρνητικό (η θερμότητα βγαίνει από το σύστημα) η αντίστοιχη σχέση με την (149.146) θα είναι:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2'}{T_2} < 0$$

ή γενικά

Σε μη αντιστρεπτές μεταβολές

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0$$

(160.169)

Ας θεωρήσουμε τώρα μια κυκλική μεταβολή κατά την οποία το σύστημα με μη αντιστρεπτό τρόπο περνάει από την κατάσταση Α στην κατάσταση Β και στη συνέχεια με αντιστρεπτό τρόπο από την κατάσταση Β ξαναγυρίζει στην κατάσταση Α. Εφ' όσον έχουμε έστω και μια μόνο μη αντιστρεπτή μεταβολή, ισχύει για τον κύκλο μας η σχέση (160.169) η οποία στην προκειμένη περίπτωση γράφεται:

⁴⁴ Αυτό είναι απαίτηση του πρώτου θερμοδυναμικού αξιώματος. Όποιο ποσό θερμότητας δεν κατόρθωσε να γίνει μηχανικό έργο, θα πάει υποχρεωτικά ως θερμότητα στην αποθήκη χαμηλής θερμοκρασίας.

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{μη αντιστρ.}} + \int_B^A \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{αντιστρ.}} < 0.$$

Το δεύτερο όμως ολοκλήρωμα στη σχέση αυτή, σύμφωνα με την (150.148), ισούται με $S_A - S_B$ που δεν είναι άλλο από το $-\Delta S$. Επομένως

$$\int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{μη αντιστρ.}} - \Delta S < 0 \quad \text{ή}$$

Σε μη αντιστρεπτές μεταβολές

$$\Delta S > \int_A^B \frac{dQ}{T} \quad (161.170)$$

Η σχέση αυτή, γνωστή ως **ανισότητα του Clausius**, λέει πως, αν σε μη αντιστρεπτές μεταβολές κατορθώναμε να υπολογίσουμε την τιμή του ολοκληρώματος στο δεξιό σκέλος, δεν θα είμαστε σε θέση να γνωρίζουμε και την αλλαγή της εντροπίας του συστήματος. Η αλλαγή της εντροπίας θα είναι μεγαλύτερη από την τιμή που υπολογίσαμε.

Η συνολική αλλαγή της εντροπίας

Στις μεταβολές που εξετάσαμε μέχρι τώρα, θεωρούσαμε ότι, το σύστημα που εκάστοτε μελετούσαμε, είχε τη δυνατότητα να εναλλάσσει ενέργεια με το περιβάλλον του. Οι αλλαγές στην εντροπία του συστήματος συνοδεύονταν από αλλαγές στην εντροπία του περιβάλλοντος. Όταν π.χ. περνούσε θερμότητα από το περιβάλλον προς το σύστημα (το dQ για το σύστημα θετικό) η εντροπία του συστήματος μεγάλωνε, ενώ παράλληλα η εντροπία του περιβάλλοντος (το dQ για το περιβάλλον αρνητικό) ελαττωνόταν.

Ένα πολύ ενδιαφέρον ερώτημα θα ήταν να μάθουμε τι συμβαίνει με την εντροπία, όταν γίνονται μεταβολές μέσα σε ένα σύστημα στο οποίο δεν επιτρέπουμε να μπαίνει ή να βγαίνει ενέργεια. Αν δηλαδή θεωρήσουμε ότι αυτό που μέχρι τώρα ονομάζαμε σύστημα, αποτελεί μαζί με το περιβάλλον του το

νέο σύστημα που θα εξετάσουμε. Αυτό πλέον είναι αποκλεισμένο, δεν επικοινωνεί προς τα έξω ενεργειακά. Στα επί μέρους στοιχεία του συστήματος η εντροπία αλλού αυξάνει, αλλού ελαττώνεται, ανάλογα με τις μεταβολές. Η συνολική αλλαγή της εντροπίας όμως ποια θα είναι; Για ένα τέτοιο σύστημα το πρώτο θερμοδυναμικό αξίωμα μας είχε διδάξει πως η συνολική του ενέργεια μένει αναλλοίωτη, όποιες μεταβολές και αν γίνονται στο εσωτερικό του. Με τη συνολική του εντροπία τι γίνεται;

Η απάντηση είναι εύκολη. Οι σχέσεις (150.148) και (161.170) μας τη δίνουν αμέσως. Στο αποκλεισμένο σύστημα το dQ είναι ίσο με το μηδέν. Θερμότητα δεν μπορεί να μπει ή να βγει. Το δεύτερο σκέλος των σχέσεων αυτών είναι το μηδέν. Αυτό που τελικά θα συμβεί, θα εξαρτηθεί από το ποιον είδους μεταβολές γίνονται στο εσωτερικό του συστήματος.

Αν οι μεταβολές είναι αντιστρεπτές τότε

Σε αντιστρεπτές μεταβολές

$$\Delta S_{\text{συνολ.}} = 0$$

Αν οι μεταβολές είναι μη αντιστρεπτές

Σε μη αντιστρεπτές μεταβολές

$$\Delta S_{\text{συνολ.}} > 0$$

Το συμπέρασμα που βγαίνει από τις σχέσεις αυτές είναι ότι:

Η συνολική εντροπία ενός αποκλεισμένου συστήματος μόνο στην ιδανική περίπτωση των αντιστρεπτών μεταβολών μένει σταθερή. Στην πραγματικότητα, με κάθε μεταβολή που γίνεται μέσα στο σύστημα, μεγαλώνει.

Η πρόταση αυτή είναι τόσο σημαντική, ώστε η σημασία της μόνο με την αντίστοιχη πρόταση για το αναλλοίωτο της συνολικής ενέργειας μπορεί να συγκριθεί. Της πρότασης η οποία, όπως είδαμε, αποτελεί το βαθύτερο νόημα του πρώτου θερμοδυναμικού αξιώματος. Η νέα πρόταση για την αδιάκοπη αύξηση της εντροπίας περιέχει το βαθύτερο νόημα του *δευτέρου θερμοδυναμικού αξιώματος*.

Πριν κλείσουμε όμως το κεφάλαιο αυτό, ας δώσουμε ένα παράδειγμα για τη δύναμη που περικλείει η πρόταση για την αύξηση της εντροπίας: Μια από τις κεντρικές έννοιες της θερμοδυναμικής είναι η έννοια της αντιστρεπτότητας. Ξεχωρίζουμε τα φαινόμενα σε αντιστρεπτά και μη αντιστρεπτά. Ο προσεκτικός αναγνώστης όμως θα παρατήρησε ότι, όταν μιλούσαμε για τη διαφορά μεταξύ αντιστρεπτών και μη αντιστρεπτών φαινομένων (π.χ. στη σελίδα 127), καταφεύγαμε σε κάποιες περιγραφές. Μιλούσαμε για την ύπαρξη "αντιστάσεως", "κινούσα δύναμη", "αυθόρμητη κατεύθυνση" κτλ. Δεν ήταν λάθος όλα αυτά, πρόδιδαν όμως κάποια αμηχανία. Αμηχανία που προερχόταν από την έλλειψη ενός ορισμού για το τι είναι μια αντιστρεπτή μεταβολή.

Η παραπάνω πρόταση μας επιτρέπει να ορίσουμε πλέον σαφέστατα ποιες είναι οι αντιστρεπτές μεταβολές και ποιες όχι:

Αντιστρεπτές μεταβολές είναι εκείνες που όταν συμβαίνουν σε ένα αποκλεισμένο σύστημα, η συνολική εντροπία μένει αναλλοίωτη. Μη αντιστρεπτές, εκείνες κατά τις οποίες η συνολική εντροπία αυξάνει.

Σκέψεις πάνω στο δεύτερο αξίωμα

Με το δεύτερο θερμοδυναμικό αξίωμα έχουμε αρχίσει να ασχολούμαστε στα πλαίσια αυτού του βιβλίου, ήδη από τότε που μελετήσαμε αναλυτικά τον κύκλο του Carnot. Στην πραγματικότητα όλα όσα είδαμε για τη μετατροπή της θερμότητας σε έργο, για τον βαθμό αποδόσεως, όσα ακολούθησαν για την εντροπία και πολλά που θα δούμε παρακάτω, είναι ουσιαστικά εκφράσεις του δευτέρου αξιώματος.

Το δεύτερο αξίωμα καλύπτει μια πολύ μεγάλη έκταση των γνώσεών μας για τον φυσικό κόσμο, γι' αυτό, αν θελήσει κανείς να κατανοήσει σε βάθος το νόημά του, θα πρέπει να επεκταθεί σε ένα πλήθος περιοχών πέρα από τη συνήθως στενά εννοούμενη θερμοδυναμική. Και κάτι ακόμα, επειδή το μαθηματικό εργαλείο, που τόσο μας έχει βοηθήσει μέχρι τώρα στις αποδείξεις, δεν μπορεί (ακόμα;) να στηρίξει την προσπάθειά μας, εφ' όσον θα κινηθούμε σε περιοχές "εκτός θετικών επιστημών", θα χρειαστούμε μια πολύ λεπτομερειακή ανάλυση του κάθε συλλογισμού. Δεν βρίσκει όμως κανείς συνήθως

στην βιβλιογραφία διατυπώσεις σαν αυτές που ακολουθούν. Ο λόγος μάλλον είναι ότι οι συγγραφείς είτε δεν αισθάνονται άνετα κινούμενοι σε "ξένες" περιοχές είτε διστάζουν να απευθυνθούν "σε ακαδημαϊκό επίπεδο" γράφοντας με τρόπο τόσο αναλυτικό, ο οποίος θα μπορούσε να κατηγορηθεί ότι δεν ταιριάζει στη σοβαρότητα του αντικειμένου.

Ωστόσο ίσως να είναι ορθότερο, όταν πιστεύει κανείς ότι υπάρχει μια βαθύτερη σχέση ανάμεσα στις γνωστικές μας περιοχές, να επιμένει στις αποδείξεις και να μη διστάσει να χρησιμοποιήσει εκείνον τον τρόπο γραφής που πιστεύει πως είναι ο ενδεδειγμένος, ώστε να γίνει κατανοητό ένα αντικείμενο, το οποίο ομολογουμένως δεν μπορεί να χαρακτηριστεί σαν εύκολο και απλό. Αυτός είναι ο λόγος που το παρόν κεφάλαιο, με τα υποκεφάλαιά του, είναι λίγο διαφορετικό από το υπόλοιπο βιβλίο και από ό,τι συνήθως συναντάει κανείς στα συγγράμματα της θερμοδυναμικής.

Η σχέση θερμότητας και έργου

Η γνώση για το δεύτερο θερμοδυναμικό αξίωμα είναι κάτι που κατακτήθηκε σιγά σιγά. Χρειάστηκε καιρός για να καταλάβουμε πόσο κεντρικό ρόλο παίζει σε ό,τι συμβαίνει στη Φύση. Και ίσως ακόμα να βρισκόμαστε μέσα στη διαδικασία αυτή⁴⁵. Χαρακτηριστικό του γεγονότος αυτού είναι ότι συναντάει κανείς διαφορετικές διατυπώσεις για το δεύτερο αξίωμα. Διατυπώσεις που φωτίζουν κάθε φορά και μια διαφορετική πλευρά του τεράστιου πραγματικά χώρου των φυσικών νομοτελειών στις οποίες αναφέρεται.

Από τις διάφορες αυτές διατυπώσεις θα διαλέξουμε τρεις, που είναι και οι πιο συνηθισμένες, και με κάποια σχόλια θα προσπαθήσουμε να διερευνήσουμε το περιεχόμενό τους.

1. Διατύπωση πρώτη (Lord Kelvin)

Δεν είναι δυνατόν σε μια κυκλική μεταβολή να παραλαμβάνεται θερμότητα από μια αποθήκη θερμότητας και να μετατρέπεται σε έργο, χωρίς παράλληλα κάποιο άλλο ποσό θερμότητας να μεταφέρεται

⁴⁵ Επειδή ακόμα δεν έχει ολοκληρωθεί η κατανόηση της σημασίας του δευτέρου αξιώματος, και πολλές από τις συνέπειές του δεν αποτελούν το περιεχόμενο της "επίσημης" θερμοδυναμικής, στο παράρτημα του βιβλίου γίνεται αναφορά σε κάποιες επιπλέον σκέψεις που οδηγούν σε παραπέρα διευκρίνιση της σημασίας του.

από την αποθήκη αυτή σε μια άλλη αποθήκη με χαμηλότερη θερμοκρασία.

Η σκέψη αναφέρεται στις θερμικές μηχανές και τη δυνατότητα μετατροπής της θερμότητας σε έργο. Τη γνωρίσαμε ήδη άλλωστε στη σελίδα 146, όταν μελετούσαμε τη μηχανή του Carnot. Ας δούμε όμως τι ακριβώς μας λέει:

Όταν γνωρίσαμε το πρώτο θερμοδυναμικό αξίωμα, είχαμε θεωρήσει ως δεδομένη τη δυνατότητα μετατροπής της μιας μορφής της ενέργειας σε άλλη. Το ερώτημα αν μπορούμε να μετατρέψουμε όλο το εκάστοτε διαθέσιμο ποσό ενέργειας της μιας μορφής σε κάποια άλλη, δεν μας απασχολήσε.

Και γιατί να μας απασχολήσει άλλωστε; Αν στέλναμε ηλεκτρικό ρεύμα μέσα από μια αντίσταση, έχουμε καμιά αμφιβολία ότι η ηλεκτρική ενέργεια θα μετατρέποταν εξ ολοκλήρου σε θερμότητα; Στο περίφημο πείραμα του Joule⁴⁶ για τη μετατροπή της δυναμικής ενέργειας σε θερμότητα διερωτηθήκαμε μήπως ένα μέρος μόνο της δυναμικής ενέργειας έγινε θερμότητα; Στο εκκρεμές, αν δεν είχαμε τριβές, δεν θα είχαμε μια συνεχή μετατροπή ολόκληρου του ποσού της κινητικής ενέργειας σε δυναμική και αντίστροφα;

Εδώ όμως ήδη μέσα στη δευτερεύουσα πρόταση "αν δεν είχαμε τριβές" κρύβεται ο πυρήνας του προβλήματος. Τι κακό όμως έχει η τριβή; Μετατρέπεται η μηχανική ενέργεια σε θερμότητα. Και λοιπόν, ενέργεια δεν είναι και η θερμότητα; Ενέργεια είναι, μόνο που σύμφωνα με τη διατύπωση του Kelvin, έρχεται το δεύτερο θερμοδυναμικό αξίωμα και μας λέει: Αφού γελαστήκατε και μετατρέψατε το μηχανικό έργο σε θερμότητα, τώρα δεν σας αφήνω να ξανακάνετε τη θερμότητα έργο, εκτός και αν κάποιο άλλο ποσό θερμότητας το μεταφέρετε από υψηλή σε χαμηλή θερμοκρασία.

⁴⁶ Στα μέσα του 19^{ου} αιώνα, ο J. P. Joule προσδιόρισε αφ' ενός τη θερμότητα που παράγεται όταν ηλεκτρικό ρεύμα περνάει από μια αντίσταση (*θερμότητα Joule*) και βρήκε αφ' ετέρου το *μηχανικό ισοδύναμο της θερμότητας* (τη σχέση μεταξύ θερμότητας και έργου) με την ακόλουθη πειραματική διάταξη: Ένα βάρος βρισκόταν σε κάποιο ύψος κρεμασμένο με ένα σχοινί. Όταν άφηνε το βάρος να πέσει, το σχοινί έθετε σε κίνηση μια φτερωτή που ήταν βυθισμένη σε ένα δοχείο με νερό. Η τριβή της φτερωτής με το νερό μετέτρεπε τη μηχανική σε θερμική ενέργεια. Μετρώντας την αύξηση της θερμοκρασίας του νερού ο Joule βρήκε ότι υπήρχε μια σταθερή αναλογία ανάμεσα στην δυναμική ενέργεια και τη θερμότητα. Οι μετρήσεις (που κράτησαν οκτώ χρόνια και έγιναν με αξιοθαύμαστη επιμονή και συστηματικότητα) αποτέλεσαν σταθμό για την επιστήμη, γιατί έδωσαν την απόδειξη πως η ενέργεια δεν χάνεται κατά τη μετατροπή της από τη μια μορφή στην άλλη.

Τι είδους "ιδιοτροπίες" της Φύσης είναι αυτές; Τι κερδίζει επιβάλλοντας τον όρο να μεταφέρουμε θερμότητα από υψηλή σε χαμηλή θερμοκρασία; Είναι φανερό ότι κατεβάζοντας τη θερμοκρασία στην οποία βρίσκεται η διαθέσιμη θερμότητα, γίνεται κάποια ποιοτική αλλαγή. Η θερμότητα "υποβαθμίζεται"⁴⁷. Και η "υποβάθμιση" αυτή είναι εκείνη με την οποία εξαγοράζουμε την "αναβάθμιση" της ενέργειας από θερμότητα σε έργο. Προφανώς πρέπει να υποθέσουμε ότι η θερμότητα είναι ενέργεια "κατωτέρας ποιότητας" από το έργο.

Ας δούμε όμως και τους άλλους ορισμούς.

2. Διατύπωση δεύτερη (R. Clausius)

Είναι αδύνατον να μεταφερθεί θερμότητα από μια ψυχρότερη σε μια θερμότερη αποθήκη, χωρίς συγχρόνως να μετατραπεί ένα ποσό έργου σε θερμότητα.

Από τον κύκλο του Carnot ξεκινάει πάλι η σκέψη αυτή, μόνο που ο κύκλος γυρίζει αυτή τη φορά αντίστροφα. Είναι μια αντλία θερμότητας που τη νομοτέλειά της γνωρίσαμε στη σελίδα 145.

Η πρόταση στο πρώτο σκέλος της φαίνεται αυτονόητη. Φυσικά και δεν μεταφέρεται θερμότητα από κάτι πιο κρύο σε κάτι πιο ζεστό. Το αντίθετο συμβαίνει στη Φύση. Και σε αυτό έχουμε συνηθίσει. Μόνο που δεν διερωτηθήκαμε ποτέ γιατί. Γιατί αλήθεια υπάρχει αυτή η προτιμώμενη κατεύθυνση στη Φύση; Δεν θα έπρεπε να μας είχε απασχολήσει αυτό το ερώτημα;

Ας δούμε όμως το δεύτερο σκέλος της πρότασης. Εδώ πάλι εμφανίζεται η "ιδιοτροπία" της Φύσης: Επιτρέπεται να αντιστρέψετε την αναμενόμενη φορά και να μεταφέρετε θερμότητα από κάτι πιο κρύο σε κάτι πιο ζεστό, αρκεί παράλληλα να μετατρέψετε κάποιο ποσό μηχανικού έργου σε θερμότητα.

Φυσικά ούτε στην πρώτη ούτε στη δεύτερη διατύπωση πρόκειται για ιδιοτροπίες. Είναι η έκφραση του ίδιου αυστηρού φυσικού νόμου που διευκρινίζει τη σχέση θερμότητας και μηχανικού έργου. Μορφές ενέργειας είναι και η μια και η άλλη. Για ενέργεια πρόκειται και στη μια και στην άλλη περι-

⁴⁷ Από τη μελέτη που κάναμε στον κύκλο του Carnot, ξέρουμε ότι, από την άποψη της δυνατότητας μετατροπής σε έργο, δεν είναι το ίδιο να διαθέτεις 100 J στους 1000 K ή 100 J στους 300 K.

πτωση. Για το ίδιο πράγμα. Μόνο που υπάρχει κάποια διαφορά, και πρέπει να καταλάβουμε, ποια είναι. Σ' αυτή τη κατανόηση θα μας βοηθήσει η τρίτη διατύπωση.

3. Διατύπωση τρίτη (Max Planck)

Δεν μπορεί να κατασκευαστεί μια μηχανή που σε επαναλαμβανόμενη λειτουργία δεν θα κάνει τίποτα άλλο από το να ανεβάζει ένα βάρος ψύχοντας παράλληλα μια αποθήκη θερμότητας.

Ο Planck προτιμάει στη διατύπωσή του να επανέλθει στο θέμα της μετατροπής της θερμότητας σε έργο και διερωτάται στην πραγματικότητα γιατί η διάταξη στο πείραμα του Joule δεν δουλεύει και αντίστροφα. Αντί να κατεβαίνει το βάρος και να ζεσταίνεται το νερό, να κρυώνει το νερό και να ανεβαίνει το βάρος. Εδώ πια τα πράγματα ξεκαθαρίζουν ολότελα.

Ας δούμε όμως πρώτα κάποια παραδείγματα. Αν αφήσουμε ένα βάρος ενός τόνου να πέσει από ύψος τριών μέτρων, θα ελευθερωθεί τόση θερμική ενέργεια, ώστε να μπορεί να θερμάνει κανείς ένα λίτρο νερό από τους 10°C στους 17°C . Η ενέργεια δεν χάνεται. Όση επί πλέον ενέργεια κρυβόταν ως δυναμική στη μάζα που ήταν υψηλά, τόση ακριβώς επί πλέον ενέργεια βρίσκεται και στο νερό των 17°C . Αν είχαμε μια μηχανή π.χ. σαν αυτή που χρησιμοποιήσε ο Joule για να μετρήσει το μηχανικό ισοδύναμο της θερμότητας, θα μπορούσαμε να ξεστάνουμε νερό αφήνοντας ένα βάρος να πέσει.

Δεν θα ήταν πάρα πολύ ενδιαφέρον, και εξαιρετικά χρήσιμο, αν μπορούσαμε να επινοήσουμε μια μηχανή που να κάνει ακριβώς το αντίθετο; Να της δίνουμε νερό που αυτή θα το ψύχει και από την ενέργεια που θα κερδίζει να κάνει "κάποια δουλειά".

Όταν ένα αυτοκίνητο κατεβαίνει κάποιο κατήφορο, ο οδηγός του, για να μην παρασυρθεί το αυτοκίνητο, φρενάρει. Η δυναμική ενέργεια που είχε το αυτοκίνητο όταν ήτανε υψηλά, η οποία άρχισε να γίνεται κινητική καθώς το αυτοκίνητο έτρεχε συνεχώς πιο γρήγορα στον κατήφορο, μετατρέπεται τελικά σε θερμική που, αφού ζεστάνει πρώτα τα φρένα, μεταφέρεται τελικά στον αέρα που τα περιλούει και τον θερμαίνει. Δεν θα ήταν πολύ ωραία να βρίσκαμε μια μηχανή που να ψύχει τον αέρα που περιβάλλει τα φρένα και να ανεβάζει το αυτοκίνητο στον ανήφορο;

Το αεικίνητο δευτέρου είδους και ο "θερμικός θάνατος"

Το πρώτο θερμοδυναμικό αξίωμα μας απέκλεισε κάθε ελπίδα να κατασκευάσουμε το αεικίνητο πρώτου είδους, εκείνη τη μηχανή που θα "δημιουργούσε" ενέργεια από το τίποτα. Εδώ όμως δεν θέλουμε να δημιουργήσουμε ενέργεια εκ του μηδενός. Ενέργεια υπάρχει. Θερμική ενέργεια άφθονη. Στον αέρα, στη γη, στο νερό των ωκεανών. Αν τη μετατρέπαμε σε μηχανική κατεβάζοντας τη θερμοκρασία της αποθήκης από όπου την αντλούμε, θα λύναμε το πρόβλημά μας μια για πάντα. Ε, λοιπόν όλες οι διατυπώσεις που είδαμε, το ίδιο πράγμα λένε:

Το δεύτερο θερμοδυναμικό αξίωμα αποκλείει την κατασκευή του *αεικινήτου δευτέρου είδους*.

Η τρίτη διατύπωση το λέει με κάθε σαφήνεια. Και οι δύο πρώτες διατυπώσεις στο ίδιο πράγμα ουσιαστικά αναφέρονται. Όλες αυτές οι "ιδιοτροπίες" αναφορικά με τη σχέση θερμότητας και έργου, την αδυναμία κατασκευής του αεικινήτου δευτέρου είδους περιγράφουν. Μια αδυναμία που δεν είναι απόρροια της δικής μας έλλειψης επινοητικότητας, αλλά έκφραση βαθύτατης φυσικής νομοτέλειας.

Συνδυάζοντας τις διατυπώσεις για τη σχέση θερμότητας και έργου με όσα είδαμε στη σελίδα 162 για την αύξηση της εντροπίας, μπορούμε να καταλήξουμε στο ακόλουθο, ελάχιστο ενθαρρυντικό, συμπέρασμα για την ενεργειακή μοίρα ενός αποκλεισμένου συστήματος:

Όποιες αλλαγές γίνονται μέσα στο σύστημα έχουν ως συνέπεια την αύξηση της εντροπίας του. Κάθε ενεργειακή μεταβολή συνοδεύεται από μετατροπή ενέργειας κάποιας άλλης μορφής σε θερμότητα. Θερμότητα μπορεί να μετατραπεί σε άλλη μορφή ενέργειας μόνο με το αντίτιμο της μεταφοράς θερμότητας από υψηλότερη σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Το μέλλον του συστήματος είναι προδιαγεγραμμένο. Σιγά σιγά η ενέργεια κάθε μορφής την οποία περιείχε θα γίνει θερμότητα και παράλληλα οι τυχόν διαφορές θερμοκρασίας που προϋπήρχαν σ' αυτό θα εξαλειφθούν. Το σύστημα θα περιέχει μόνο θερμική ενέργεια και θα έχει ενιαία θερμοκρασία παντού. Τότε πια όμως καμιά μεταβολή πλέον δεν θα είναι δυνατή. Θα έχει επέλθει ο ενεργειακός θάνατος του συστήματος.

Επειδή και το σύμπαν (ο Κόσμος ολόκληρος με όση ύλη και όση ενέργεια περιέχει) είναι ένα αποκλεισμένο σύστημα (έξω από αυτό δεν υπάρχει κάτι άλλο με το οποίο θα μπορούσε να γίνει εναλλαγή ενέργειας), είναι και αυτό καταδικασμένο στην ίδια μοίρα. *Ο θερμικός θάνατος του σύμπαντος* είναι αναπόφευκτος⁴⁸.

Θερμοδυναμική και πιθανότητα

Ποιες καταστάσεις προτιμά η Φύση;

Σύμφωνα με τα προηγούμενα, και με όσα αναφέρονται στο παράρτημα σχετικά με την τάξη και το τυχαίο, θα πρέπει να δεχθούμε ότι κάτω από το δεύτερο θερμοδυναμικό αξίωμα δεν κρύβεται τίποτα μυστηριώδες. Η τάση για την αύξηση της εντροπίας, την αύξηση της αταξίας, δεν είναι τίποτα άλλο από την τάση που υπάρχει στη Φύση να προτιμούνται οι πιθανότερες καταστάσεις από τις λιγότερο πιθανές. Μα, αυτό είναι αυτονόητο. *Πιθανότερο* αυτό θα πει. Δεν είναι ιδιοτροπία της Φύσης.

Ας δούμε ένα παράδειγμα που χρησιμοποιείται συνήθως στη θερμοδυναμική: Αν έχουμε ένα κουτί που περιέχει μαύρες και κόκκινες μπίλιες, και έχουμε φροντίσει όλες οι κόκκινες να είναι σε μια μεριά, έχουμε ένα σύστημα με αυξημένη τάξη, χαμηλή εντροπία. Για να πραγματοποιηθεί η διάταξη αυτή "όλες οι κόκκινες σε μια μεριά" χρειάζεται ειδική μέριμνα, να διαλέξουμε π.χ. τις μπίλιες μια μια με το χέρι και να τις βάλουμε στη θέση τους. Αν ρίχναμε τις μπίλιες τυχαία, χωρίς κάποια προτίμηση, μέσα στο κουτί, η πιθανότητα να πάνε όλες οι κόκκινες σε μια μεριά είναι πολύ μικρή.

Αν δίναμε τώρα τη δυνατότητα (κουνώντας π.χ. το κουτί) να αλλάξουν οι μπίλιες θέση στον χώρο (η θερμική κίνηση αυτό κάνει, μετακινεί τα μόρια στον χώρο), ξέρουμε τι θα συμβεί: οι μπίλιες θα ανακατωθούν. Το σύστημα θα περάσει στην πιθανότερή του κατάσταση, αυτή που θα είχαμε αν τυχαία ρίχναμε τις μπίλιες μέσα στο κουτί.

⁴⁸ Στις σκέψεις αυτές ίσως χρειάζεται να γίνουν οι διαφοροποιήσεις που αναφέρονται στο παράρτημα, οι οποίες όμως δεν αποτελούν ακόμα την "επίσημη άποψη" της θερμοδυναμικής.

Αυτό που μας διδάσκει η λογική και η εμπειρία μας, αυτό ακριβώς λέει και το δεύτερο θερμοδυναμικό αξίωμα:

Ένα σύστημα αφημένο στην τύχη του, όταν δεν ενεργούν δηλαδή επάνω κάποιες δυνάμεις που το οργανώνουν, τείνει προς την πιθανότερή του κατάσταση.

Αξίζει όμως να μελετήσουμε το θέμα αυτό και ποσοτικά, γιατί εδώ τα μαθηματικά μας προσφέρουν πάλι τη βοήθειά τους και μας δίνουν αυτή τη δυνατότητα.

Η εντροπία σαν μέτρο της πιθανότητας

Για να μελετήσουμε το πώς μπορεί τυχαία να κατανέμεται η ύλη στον χώρο, μπορούμε να φανταστούμε τον χώρο αποτελούμενο από μικρές υποδιαιρέσεις, "θήκες", όπου να χωράει ακριβώς ένα μόριο. Και να κάνουμε τους υπολογισμούς που μας είναι γνωστοί από τα μαθηματικά για τις διατάξεις.

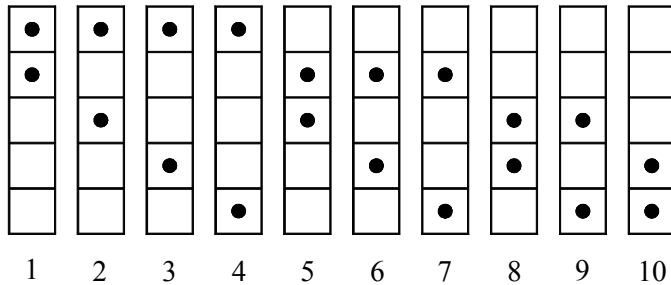
Ας εξετάσουμε π.χ. με πόσους διαφορετικούς τρόπους (*μικροκαταστάσεις*) μπορούμε να κατανείμουμε, να διατάζουμε, δύο μόρια σε πέντε διαδοχικές θέσεις του χώρου, δύο μπάλες σε πέντε κουτιά. Θεωρούμε ότι οι μπάλες είναι όμοιες μεταξύ τους, ώστε να μην έχουμε διαφορετική διάταξη αν η μπάλα Α είναι στην πρώτη θέση και η Β στη δεύτερη ή η Β στην πρώτη και Α στη δεύτερη. Πρόκειται για την ίδια διάταξη, τη διάταξη: "οι δύο πρώτες θέσεις κατειλημμένες". Όπως φαίνεται και στο σχήμα 171.25, υπάρχουν 10 διαφορετικοί τρόποι να διαταχθούν 2 μόρια σε 5 διαθέσιμες θέσεις

$$\frac{5!}{2! \cdot (5-2)!} = 10 .$$

Γενικά, αν έχουμε N μόρια κατανεμημένα σε Z θέσεις, το πλήθος των δυνατών διατάξεων είναι:

$$\frac{Z!}{N! \cdot (Z-N)!} = W .$$

Το μέγεθος αυτό W ονομάζεται **θερμοδυναμικό βάρος της καταστάσεως** ή **θερμοδυναμική πιθανότητα της καταστάσεως** ή και απλά **πιθανότητα της καταστάσεως**. Κατάσταση εν προκειμένω σημαίνει ότι το Z και το N έχουν αυτές τις συγκεκριμένες τιμές. Διαθέτουμε τόσες θέσεις για τόσα μόρια. Στο παράδειγμά μας η κατάσταση είναι: "έχουμε πέντε θέσεις και από αυτές οι δύο είναι κατειλημμένες".



Σχήμα 171.25 Όλοι οι δυνατοί τρόποι, όλες οι μικροκαταστάσεις, για να κατανεμηθούν 2 μόρια σε 5 διαδοχικές θέσεις του χώρου.

Τη θερμοδυναμική αυτή πιθανότητα δεν θα πρέπει να τη συγχέουμε με αυτό που συνήθως ονομάζουμε πιθανότητα, που είναι το πηλίκο των ευνοϊκών (εκείνων για τις οποίες ενδιαφερόμαστε) εκβάσεων ενός φαινομένου δια του πλήθους των συνολικά δυνατών εκβάσεων. Το πηλίκο αυτό, στη συνηθισμένη χρήση του όρου πιθανότητα, είναι αναγκαστικά μικρότερο της μονάδας. Η θερμοδυναμική πιθανότητα είναι κάτι άλλο. Είναι το πλήθος των δυνατοτήτων, των μικροκαταστάσεων, που περιγράφει μια κατάσταση, γι' αυτό ίσως και ο όρος θερμοδυναμικό βάρος είναι πιο παραστατικός. Είναι πάντα μεγαλύτερη από τη μονάδα και μάλιστα συνήθως πολύ μεγαλύτερή της.

Το $Z!$ μπορεί να το γράψει κανείς

$$Z! = \underbrace{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdots (Z-N)}_{(Z-N)!} \cdot (Z-N+1) \cdot (Z-N+2) \cdots (Z-N+N) \quad (172.171)$$

και να αναγνωρίσει ότι οι N πρώτοι όροι είναι το $(Z-N)!$.

Επειδή στα ιδανικά αέρια το Z είναι πολύ μεγαλύτερο από το N (ο χώρος που καταλαμβάνουν τα ίδια τα μόρια είναι αμελητέος σε σύγκριση με τον όγκο του αερίου), οι τελευταίοι N όροι στη σχέση (172.171) είναι ουσιαστικά όλοι ίσοι μεταξύ τους και ίσοι με το Z , ώστε να μπορούμε να γράψουμε

$$Z! = (Z-N)! \cdot \underbrace{(Z-N+1) \cdot (Z-N+2) \cdots (Z-N+N)}_{N \text{ όροι} \cong Z^N}.$$

Επομένως για τη θερμοδυναμική πιθανότητα μπορούμε χωρίς μεγάλο λάθος να γράψουμε

$$\boxed{W = \frac{Z^N}{N!}} \quad (172.172)$$

Ας θεωρήσουμε τώρα δύο καταστάσεις ιδανικού αερίου, όπου το αυτό πλήθος των μορίων N τη μια φορά καταλαμβάνει τον όγκο V_1 την άλλη τον όγκο V_2 και ας υπολογίσουμε τη θερμοδυναμική πιθανότητα W_1 και W_2 της κάθε καταστάσεως με βάση το πλήθος των θέσεων Z_1 και Z_2 που διαθέτει ο κάθε όγκος. Θα είναι

$$W_1 = \frac{Z_1^N}{N!}, \quad W_2 = \frac{Z_2^N}{N!},$$

και ο λόγος των δύο πιθανοτήτων $\frac{W_2}{W_1} = \left(\frac{Z_2}{Z_1}\right)^N$.

Αλλά $V_1 = Z_1 \cdot \lambda$ και $V_2 = Z_2 \cdot \lambda$, όπου λ : ο όγκος της μιας θέσης

οπότε

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{Z_2}{Z_1}$$

και

$$\frac{W_2}{W_1} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^N$$

ή, αν λογαριθμίσουμε,

$$\ln \frac{W_2}{W_1} = N \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Αν τώρα θεωρήσουμε ότι έχουμε ένα mol αερίου, το N γίνεται $N_{A,L}$ και αν αυτό το αντικαταστήσουμε με το $\frac{R}{k}$, όπου k η σταθερά Boltzmann που ορίστηκε στη σχέση (52.35) ως $\frac{R}{N_{A,L}}$, βρίσκουμε

$$\ln \frac{W_2}{W_1} = \frac{R}{k} \ln \frac{V_2}{V_1}$$

ή

$$k \ln \frac{W_2}{W_1} = R \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Το δεύτερο σκέλος της εξίσωσης αυτής όμως (όπως είδαμε στη σχέση 154.157) δεν είναι άλλο από τη μεταβολή της εντροπίας κατά την ισοθερμοκρασιακή αλλαγή του όγκου από V_1 σε V_2 και αφού

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (173.173)$$

μπορούμε από την (173.173) να συμπεράνουμε πως

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln \frac{W_2}{W_1} \quad (173.174)$$

Βρήκαμε έτσι μια σχέση ανάμεσα στη θερμοδυναμική πιθανότητα της κάθε καταστάσεως και την αλλαγή της εντροπίας κατά τη μετάβαση από τη μια κατάσταση στην άλλη. Η σχέση αυτή, την οποία βρήκαμε για τα ιδανικά αέρια, έχει γενική ισχύ για κάθε σύστημα, όπως μπορούμε να δείξουμε με τον ακόλουθο συλλογισμό:

Έστω ότι έχουμε δύο συστήματα (δύο καταστάσεις κατανομής της ύλης στον χώρο) το Α και το Β. Κάθε ένα χαρακτηρίζεται από τη θερμοδυναμική του πιθανότητα (το θερμοδυναμικό του βάρους, το σύνολο των δυνατοτήτων κατανομής της ύλης στον χώρο που περιγράφουν την κατάσταση) W_A και W_B . Αν ενώσουμε τα δύο συστήματα, είναι φανερό ότι η θερμοδυναμική πιθανότητα του συνόλου W θα είναι το γινόμενο των επί μέρους πιθανοτήτων

$$W = W_A \cdot W_B ,$$

εφ' όσον ο συνολικός αριθμός των δυνατοτήτων προκύπτει συνδυάζοντας την κάθε διάταξη της καταστάσεως Α με όλες τις δυνατές διατάξεις της καταστάσεως Β.

Ας δεχθούμε τώρα ότι για την κάθε κατάσταση υπάρχει κάποιο μέγεθος S , που μπορούμε να το ονομάσουμε ήδη εντροπία (εισάγουμε δηλαδή τα S_A και S_B) το οποίο έχει την ιδιότητα να συμπεριφέρεται αθροιστικά. Είναι δηλαδή τέτοιο, ώστε η εντροπία του συνόλου S ισούται με το άθροισμα των εντροπιών των δύο συστημάτων

$$S = S_A + S_B .$$

Αν τώρα ζητήσουμε τη σχέση ανάμεσα στην εντροπία S και τη θερμοδυναμική πιθανότητα W , δηλαδή το

$$S = S_{(W)} ,$$

θα πρέπει να είναι

$$S = S_A + S_B = S_{(W_A)} + S_{(W_B)} = S_{(W)} = S_{(W_A \cdot W_B)} .$$

Κάτι τέτοιο όμως συμβαίνει μόνο στις λογαριθμικές σχέσεις. Δεν μπορεί επομένως παρά να είναι:

$S = k \ln W + \sigma \tau a \theta .$

(174.175)

Τη σχέση αυτή, που δεν είναι άλλη από την 173.174, τη διατύπωσε ο Boltzmann (1896) δείχνοντας συγχρόνως ότι η σταθερά της αναλογίας k είναι το πηλίκο $\frac{R}{N_{A,L}}$.

Την πρόταση ότι η δεύτερη σταθερά είναι ίση με το μηδέν την οφείλουμε (όπως θα δούμε στα πλαίσια του τρίτου θερμοδυναμικού αξιώματος) στον Max Planck (1911).

Εδώ αξίζει να ξαναγυρίσουμε για λίγο στη σκέψη της κατανομής των N μορίων στις Z θέσεις του χώρου, που μας οδήγησε στη σχέση (173.174). Τι θα συνέβαινε αλήθεια αν το Z ήταν ίσο με το N ; Τότε θα είχαμε μια μοναδική δυνατότητα διατάξεως. Το W θα είχε τη χαμηλότερη τιμή, την τιμή 1. Τότε κατά τον Planck η εντροπία θα έπαιρνε την τιμή μηδέν.

Το πλήθος των δυνατοτήτων διατάξεως της ύλης στον χώρο, το οποίο περιγράφει μια κατάσταση, είναι συγχρόνως και μέτρο της αταξίας που υπάρχει στο σύστημα. Όταν το W γίνεται 1, όταν δηλαδή υπάρχει μια μοναδική δυνατότητα διατάξεως στον χώρο, τότε έχουμε τη μέγιστη δυνατή τάξη. Η "αταξία" έχει μηδενιστεί. Παράλληλα δεν υπάρχει κανένα περιθώριο στο "τυχαίο". Και αυτό έχει μηδενιστεί. Φυσικά και η "άγνοιά" μας έχει μηδενιστεί, αφού γνωρίζουμε επακριβώς ποια διάταξη έχει το σύστημα. Και τέλος, και η "ελευθερία" του συστήματος (αν μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε έναν τέτοιο όρο) έχει μηδενιστεί, αφού δεν του μένει καμιά δυνατότητα επιλογής ανάμεσα στη μια ή την άλλη διάταξη.

Η εντροπία έχει μηδενιστεί λέει ο Planck. Καθώς ο διαθέσιμος χώρος μεγαλώνει, όλες οι έννοιες, που μέσα σε εισαγωγικά αναφέραμε στην προηγούμενη παράγραφο, αρχίζουν να εμφανίζονται και η τιμή τους με την αύξηση του χώρου συνεχώς μεγαλώνει. Μεγαλύτερη αταξία, μεγαλύτερο τυχαίο, μεγαλύτερη άγνοια, μεγαλύτερη ελευθερία. Μεγαλύτερη εντροπία.

Αν δεχθούμε ότι για $W_1 = 1$ έχουμε $S_1 = 0$, τότε η σχέση 173.174, όπως άλλωστε και η 174.175, οδηγούν στην

$$S = k \ln W$$

(175.176)

Εντροπία και πληροφορία

Είδαμε ότι η εντροπία είναι ένα μέτρο για τη θερμοδυναμική πιθανότητα του συστήματος. Συνδέεται με το πλήθος των δυνατών εκβάσεων, το σύνολο των μικροκαταστάσεων που περιγράφουν την κατάσταση του συστήματος. Γνωρίζουμε βέβαια ότι τη στιγμή που παρατηρούμε το σύστημα, από όλες αυτές τις δυνατές μικροκαταστάσεις μια είναι αυτή που έχει πραγματοποιηθεί, απλώς δεν ξέρουμε ποια. Μας λείπει η γνώση, η πληροφορία για την πραγματική έκβαση. Αν τη διαθέταμε, δεν θα χρειαζόταν ούτε στατιστική να κάνουμε ούτε για πιθανότητες ή για το "τυχαίο" να μιλάμε.

Από τα μέσα περίπου του αιώνα μας άρχισε να γίνεται αντιληπτό ότι η **πληροφορία** δεν είναι κάτι αφηρημένο και ασαφές, αλλά αποτελεί μια βασική έννοια στην ύπαρξη του Κόσμου⁴⁹. Ένα μέγεθος που μπορεί να ποσοτικοποιηθεί και να μετρηθεί. Σύμφωνα με τη θεωρία του Shannon η κατάλληλη μονάδα για τη μέτρηση της πληροφορίας, το bit το οποίο έχει επικρατήσει άλλωστε σήμερα, εκφράζει το μικρότερο δυνατό ποσό της πληροφορίας, εκείνη την πληροφορία που αίρει την αβεβαιότητα ανάμεσα σε δύο εξίσου πιθανές εκβάσεις. Αν οι δυνατές εκβάσεις (μικροκαταστάσεις θα λέγαμε στη θερμοδυναμική) είναι μόνο δύο, η A ή η B, αρκεί ένα bit για να πληροφορηθούμε ποια από τις δύο έχει πραγματοποιηθεί.

Υπάρχει ένα παιχνίδι, όπου ο ένας βάζει στο νου του κάποιο πρόσωπο, και ο άλλος προσπαθεί ρωτώντας να το βρει. Οι απαντήσεις που επιτρέπονται είναι μόνο "ναι" ή "όχι". Πρόκειται για μια επακριβή εφαρμογή της θεωρίας του Shannon. Κάθε ερώτηση, εφ' όσον μόνο δύο απαντήσεις είναι δυνατές, έχει την αξία ενός bit. Το πλήθος των ερωτήσεων που επιτρέπεται να θέσει κανείς, ορίζει και την έκταση του συνόλου των προσώπων (των μικροκαταστάσεων) μέσα στο οποίο μπορεί να εντοπίσει το ζητούμενο. Με μια ερώτηση (1 bit) μπορεί να εντοπιστεί ένα πρόσωπο ανάμεσα σε δύο. Με τέσσερις ερωτήσεις (4 bit) ένα πρόσωπο⁵⁰ ανάμεσα σε 16. Με 20 ερωτήσεις, όπως συχνά παίζεται το παιχνίδι, μπορεί να εντοπίσει κανείς ένα πρόσωπο ανάμεσα σε 1.048.576 ($= 2^{20}$) αγνώστους. Τόσο μεγάλη "δύναμη" έχουν τα 20 bit.

⁴⁹ Πολύ ενδιαφέρων και αποκαλυπτικός της σημασίας του μεγέθους αυτού είναι ο ακόλουθος ορισμός της πληροφορίας κατά τον Norbert Wiener:

Πληροφορία είναι πληροφορία. Δεν είναι ούτε ύλη ούτε ενέργεια.

Ο ορισμός αυτός, που είναι ουσιαστικά μια ταυτολογία, και πιο πολύ σαν αστείο ακούγεται, αποτελεί στην πραγματικότητα την ομολογία της αδυναμίας ορισμού, αποκαλύπτει όμως, ότι στην περίπτωση της πληροφορίας, όπως και στην περίπτωση της ύλης ή της ενέργειας, έχουμε να κάνουμε με ένα βασικό συστατικό του Κόσμου.

⁵⁰ Με την προϋπόθεση φυσικά ότι γίνεται σωστή χρήση των ερωτήσεων. Χωρίζοντας δηλαδή κάθε φορά το πλήθος των αγνώστων ακριβώς στη μέση: "είναι σ' αυτούς τους οκτώ;" "είναι σ' αυτούς τους τέσσερις;" "είναι σ' αυτούς τους δύο;" "είναι αυτός;" μετά την τέταρτη ερώτηση θα το ξέρει. Διαφορετικά, αν αρχίσει ρωτώντας: "είναι ο Γιάννης;" "είναι η Μαρία;" "είναι η Ελένη;" "είναι ο Πέτρος;" μπορεί, αν "έχει τύχη" να τον βρει (μπορεί να τον βρει και με την πρώτη ερώτηση, και τότε θα πιστέψει ότι "είναι πολύ τυχερός"), το πιθανότερο όμως είναι ότι θα "είναι άτυχος" (ή μήπως μόνο αφελής;) και θα πάνε οι ερωτήσεις του χαμένες, αφού ο άγνωστος είναι πιθανότερο να βρίσκεται ανάμεσα στους υπόλοιπους 12 παρά στους πρώτους 4.

Γενικά, κατά τον Shannon, η πληροφορία H που είναι αναγκαία για να εντοπιστεί η πραγματοποιηθείσα έκβαση (μικροκατάσταση) i , μπορεί να υπολογιστεί ως:

$$H = \text{ld} \frac{1}{p_i}$$

όπου: ld (logarithmus dualis) ο δυαδικός λογάριθμος, εφ' όσον μετράμε την πληροφορία σε bit και

p_i η πιθανότητα να πραγματοποιηθεί η έκβαση που μας ενδιαφέρει.

Για το παράδειγμα των 20 ερωτήσεων που χρησιμοποιήσαμε προηγουμένως είναι:

$$p_i = \frac{1}{2^{20}}$$

οπότε

$$H = \text{ld} \left(\frac{1}{\frac{1}{2^{20}}} \right) = \text{ld} 2^{20} = 20 \text{ bit}.$$

Πάντα, όταν οι εκβάσεις είναι ισότιμες μεταξύ τους (δεν είναι η μια πιθανότερη από την άλλη), μπορούμε να πούμε ότι η πληροφορία που χρειάζεται για τον καθορισμό μιας από αυτές είναι:

$$H = \text{ld} n$$

(177.177)

όπου: n το πλήθος των δυνατών εκβάσεων.

Σύμφωνα με όσα είπαμε, και από την αναγνώριση της "συγγένειας" μεταξύ των σχέσεων (177.177) και (175.176), γίνεται φανερό ότι υπάρχει μια βαθύτερη "σχέση ουσίας" ανάμεσα στην εντροπία και την πληροφορία.

Η εντροπία σαν έκφραση ή μέτρο της άγνοιάς μας για την κατάσταση ενός συστήματος (μέτρο της αταξίας, της αποδιοργάνωσης ενός συστήματος) και η πληροφορία σαν μέτρο της γνώσης μας για το σύστημα (μέτρο της τάξης, της οργάνωσης) αλληλοσυμπληρώνονται και ανταγωνίζονται.

Αποτελούν τις δύο όψεις του φυσικού κόσμου και ο ανταγωνισμός τους εκφράζει τις βαθύτερες δυνάμεις που τον κινούν. Παράλληλα με την τάση για

την αύξηση της εντροπίας, την τάση για αποδιοργάνωση, αυτή που οδηγεί στην καταστροφή των δομών, τον θάνατο, είμαστε υποχρεωμένοι να παραδεχθούμε πως παρατηρώντας προσεκτικά τη Φύση διαπιστώνουμε την τάση για αύξηση της πληροφορίας. Η τάση αυτή έχει οδηγήσει μερικά συστήματα σε τέτοιο βαθμό οργάνωσης της ύλης (τέτοιο ποσό συγκεντρωμένης πληροφορίας), ώστε να εμφανίζεται ακόμα και το θαυμαστό φαινόμενο της ζωής. Παραπέρα ανάλυση όλου αυτού του θέματος ξεφεύγει από τα πλαίσια της "παραδοσιακής" θερμοδυναμικής και γι' αυτό θα γίνει μόνο στο παράρτημα αυτού του βιβλίου.

Η θερμοκρασία του απολύτου μηδενός

Πως μπορούμε να χαμηλώσουμε τη θερμοκρασία

Το να αυξήσουμε τη θερμοκρασία ενός συστήματος είναι σχετικά εύκολο⁵¹. Φυσικά δεν εννοούμε να φέρουμε το σύστημά μας σε επαφή με κάτι πιο θερμό, γιατί αυτό προϋποθέτει ότι διαθέτουμε ήδη κάτι θερμό. Μπορούμε όμως εύκολα να "παράγουμε" θερμότητα. Για την ακρίβεια, μπορούμε εύκολα να μετατρέψουμε μια άλλη μορφή ενέργειας σε θερμότητα. Μπορούμε π.χ. να μετατρέψουμε μηχανική ενέργεια σε θερμότητα χρησιμοποιώντας την τριβή (αυτό έκανε ο Joule με το πείραμά του), να μετατρέψουμε ηλεκτρική ενέργεια σε θερμότητα περνώντας ρεύμα μέσα από μια αντίσταση (αυτό κάνουμε κάθε φορά που ανοίγουμε μια ηλεκτρική εστία) ή να μετατρέψουμε χημική ενέργεια σε θερμότητα αφήνοντας μια αντίδραση να τρέξει (αυτό κάνουμε κάθε φορά που ανάβουμε μια φωτιά). Η μετατροπή κάποιας άλλης μορφής ενέργειας σε θερμότητα είναι πολύ εύκολο να γίνει και αποτελεί άλλωστε, σύμφωνα με το δεύτερο θερμοδυναμικό αξίωμα, την αυθόρμητη τάση στη Φύση.

Πώς μπορούμε όμως να ψύξουμε κάτι; Και φυσικά πάλι όχι φέρνοντάς το σε επαφή με κάτι πιο ψυχρό. Πώς μπορούμε να "παράγουμε ψύχος"; Αυτό μοιάζει εκ πρώτης όψεως αντίθετο με τη φυσική τάση των πραγμάτων και δεν θα είναι τόσο εύκολο. Έχουμε ωστόσο τρόπους και τους ξέρουμε. Μπο-

⁵¹ Δεν αναφερόμαστε βέβαια σε θερμοκρασίες της τάξεως των εκατοντάδων εκατομμυρίων βαθμών, όπως αυτές που χρειάζονται για την πυρηνική σύντηξη, οι οποίες δεν είναι καθόλου εύκολο να επιτευχθούν.

ρούμε π.χ. να χρησιμοποιήσουμε μια αντλία θερμότητας (αυτό κάνει το ηλεκτρικό ψυγείο σε κάθε σπίτι), να αξιοποιήσουμε το φαινόμενο Joule - Thomson (αυτό κάνει η βιομηχανία για να υγροποιήσει τα αέρια) ή μπορούμε να εξατμίσουμε ένα υγρό και να εκμεταλλευτούμε τη λανθάνουσα θερμότητα (αυτό κάνει το σώμα μας όταν ιδρώνουμε).

Η πραγματοποίηση του απολύτου μηδενός

Μπορούμε άραγε, χαμηλώνοντας συνεχώς τη θερμοκρασία, να φτάσουμε στο μηδέν της κλίμακας Kelvin; Το ερώτημα είναι δικαιολογημένο και πρέπει για τον εξής λόγο να τεθεί: Όλοι οι τρόποι που αναφέραμε προηγουμένως για την ταπείνωση της θερμοκρασίας, προϋποθέτουν ότι διαθέτουμε κάποιο αέριο. Χρειαζόμαστε κάποιο αέριο για να λειτουργήσει μια αντλία θερμότητας ή για να εφαρμόσουμε το φαινόμενο Joule - Thomson. Χρειαζόμαστε τη δυνατότητα να μετατραπεί ένα υγρό σε αέριο με ελάττωση της πίεσης (ή της μερικής πίεσης, όπως κάνουμε στέλνοντας ένα ρεύμα αέρος στην επιφάνεια) για να αξιοποιήσουμε τη λανθάνουσα θερμότητα της αλλαγής της φάσεως.

Καθώς όμως κατεβαίνουμε με τη θερμοκρασία, τα αέρια, το ένα μετά το άλλο, γίνονται υγρά. Στους 90 K υγροποιείται το οξυγόνο, στους 77 K το άζωτο, στους 20,3 K το υδρογόνο, τελευταίο στους 4,2 K το ήλιο. Κάτω από τη θερμοκρασία αυτή δεν υπάρχουν πια αέρια. Πώς θα κατεβάσουμε τη θερμοκρασία χαμηλότερα; Υπάρχει μια ακόμα δυνατότητα. Να κατεβάσουμε την πίεση για να προκαλέσουμε την αλλαγή φάσεως. Όλες οι παραπάνω θερμοκρασίες αναφέρονται σε ατμοσφαιρική πίεση. Αν κατεβάσουμε την πίεση αντλώντας (όσο μπορούμε πιο γρήγορα για να είναι η διεργασία αδιαβατική) το αέριο ήλιο που βρίσκεται σε ισορροπία επάνω από την επιφάνεια του υγρού ηλίου, μπορούμε να επιτύχουμε θερμοκρασία κάτω και από τον ένα βαθμό Kelvin.

Από εκεί και κάτω δεν έχουμε όμως ούτε καν υγρά πλέον. Στους 3 K στερεοποιήθηκε και το ήλιο. Υπάρχουν πια μόνο στερεά, και αν θέλουμε να κατεβούμε παρακάτω, αυτών τις ιδιότητες πρέπει να εκμεταλλευτούμε. Το φαινόμενο που εδώ μας βοηθά, είναι η συμπεριφορά που έχουν τα **παραμαγνητικά άλατα**. Στα άλατα αυτά οι "*μοριακοί μαγνήτες*" (τα διανύσματα της μαγνητικής ροπής των ηλεκτρονίων των ιόντων ή των ατόμων τους) που κανονικά βρίσκονται τυχαία κατανεμημένοι στον χώρο, διατάσσονται παράλληλα μεταξύ τους, αν επιβληθεί ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο.

Η αλλαγή αυτή από κατάσταση αταξίας (κατάσταση μεγάλης πιθανότητας) σε κατάσταση τάξεως (κατάσταση μικρής πιθανότητας) είναι μια εντροπική μεταβολή. Το σύστημα περνάει από υψηλή σε χαμηλή εντροπία. Και φυσικά ελάττωση της εντροπίας σημαίνει απελευθέρωση θερμότητας. Το σύστημα αποδίδει θερμότητα στο περιβάλλον του. Αν τώρα, αφού περιμένουμε να εξισορροπηθούν οι θερμοκρασίες (να απομακρυνθεί δηλαδή η θερμότητα που ελευθερώθηκε), διακόψουμε το εξωτερικό πεδίο, οι μοριακοί μαγνήτες ξαναγυρίζουν σε άτακτη κατάσταση, η εντροπία του συστήματος μεγαλώνει και επειδή τη θερμότητα που χρειάζεται το σύστημα για την αύξηση της εντροπίας δεν μπορεί να την πάρει παρά μόνο από τον ίδιο τον εαυτό του, η θερμοκρασία του πέφτει.

Με τη μέθοδο αυτή κατορθώνουμε να κατεβάσουμε τη θερμοκρασία μέχρι την τάξη μεγέθους των 10^{-2} K. Παρακάτω όμως δεν μπορούμε να πάμε, γιατί περνάμε τη θερμοκρασία Curie των αλάτων, τα οποία για τον λόγο αυτό από παραμαγνητικά γίνονται **σιδηρομαγνητικά** με τα διανύσματά τους μονίμως παράλληλα διατεταγμένα, ακόμα και όταν δεν εφαρμόζεται εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Μια τελευταία δυνατότητα που κατορθώσαμε να εκμεταλλευτούμε για περαιτέρω ταπείνωση της θερμοκρασίας, αποτελεί το αντίστοιχο φαινόμενο όχι όμως με τη μαγνητική ροπή των ηλεκτρονίων αλλά των πυρήνων. Πρόκειται για ακριβώς ανάλογη περίπτωση όπου με μαγνητικό πυρήνικό συντονισμό κατορθώνουμε να φτάσουμε σε θερμοκρασίες της τάξεως των 10^{-5} K. Αυτή φαίνεται να είναι προς το παρόν και η χαμηλότερη θερμοκρασία που έχουμε επιτύχει⁵².

Το τρίτο θερμοδυναμικό αξίωμα

Είναι φανερό ότι όσο πλησιάζουμε προς το απόλυτο μηδέν, τόσο η δυσκολία στο να κατεβάσουμε τη θερμοκρασία μεγαλώνει. Γιατί όμως; Αυτό το "τέ-

⁵² Περισσότερο σαν θεωρητικό παράδοξο πρέπει να αναφέρουμε το γεγονός ότι σε σύστημα που βρίσκεται κοντά στη θερμοκρασία μηδέν, μπορούμε με τη βοήθεια μικροκυμάτων να εξαναγκάσουμε την ενέργεια του μηδενός, αντί να είναι κατανεμημένη στις χαμηλότερες ενεργειακές στάθμες, ως θα όφειλε, να μεταφερθεί σε υψηλότερες αφήνοντας τις χαμηλότερες κενές. Για την κατάσταση αυτή θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ο όρος "*αρνητική απόλυτη θερμοκρασία*", και αυτός είναι ο λόγος που συναντάει κανείς καμιά φορά ανάλογες δημοσιεύσεις οι οποίες κάνουν μερικούς να νομίζουν ότι όχι μόνο καταφέραμε να φτάσουμε στο απόλυτο μηδέν, αλλά και το ξεπεράσαμε κιόλας περνώντας σε αρνητικές θερμοκρασίες.

χνασμα" με την εκμετάλλευση διαφορετικών τιμών της εντροπίας⁵³ θα έπρεπε κάποτε να μας οδηγήσει στο απόλυτο μηδέν. Το γεγονός ότι δεν το φτάνουμε, σημαίνει πως εκεί κάτι συμβαίνει με την ίδια την εντροπία.

Η απάντηση που έδωσε ο Nernst στο ερώτημα αυτό είναι πως:

Δεν μπορούμε να φτάσουμε στο απόλυτο μηδέν εκμεταλλευόμενοι διαφορετικές τιμές εντροπίας, γιατί απλούστατα δεν υπάρχουν διαφορετικές τιμές. Στη θερμοκρασία του μηδενός η εντροπία έχει μία μόνο τιμή. Τη χαμηλότερη δυνατή.

Η πρόταση αυτή διευρυμένη με το αίτημα του Planck σύμφωνα με το οποίο:

Η τιμή της εντροπίας στη θερμοκρασία του απολύτου μηδενός είναι μηδέν.

αποτελεί το *τρίτο θερμοδυναμικό αξίωμα*.

Όπως η αδυναμία κατασκευής των αεικινήτων πρώτου και δευτέρου είδους οδήγησε στην αναγνώριση του πρώτου και του δευτέρου αξιώματος, έτσι και η αδυναμία για την επίτευξη του απολύτου μηδενός οδήγησε στη διατύπωση του τρίτου θερμοδυναμικού αξιώματος. Όπως και στα δύο πρώτα αξιώματα, έτσι κι' εδώ πάλι για προϊόν εμπειρίας πρόκειται.

Το τρίτο αξίωμα μπορεί να μην έχει τη βασική σημασία που έχουν τα δύο πρώτα, έχει όμως μια πολύ χρήσιμη πρακτική εφαρμογή. Για την εσωτερική ενέργεια (και κατ' ακολουθίαν και για την ενθαλπία) ξέρουμε ότι όσο κατεβάζουμε τη θερμοκρασία ελαττώνεται, στη θερμοκρασία όμως του μηδενός δεν είναι μηδέν. Ένα ποσό ενέργειας παραμένει. Είναι η *ενέργεια του απολύτου μηδενός* για την οποία μπορεί να μην ξέρουμε πόση ακριβώς είναι, γνω-

⁵³ Όταν, για να κατεβάσουμε τη θερμοκρασία, εξατμίζουμε ένα υγρό ή αναμειγνύουμε πάγο με αλάτι, κάνουμε ακριβώς το ίδιο. Εκμεταλλευόμαστε την αύξηση της εντροπίας, που γίνεται φυσικά με απορρόφηση θερμότητας, η οποία μη μπορώντας να αντληθεί από κάπου αλλού (το σύστημα το ίδιο είναι ο πιο "πρόχειρος δότης" θερμότητας), παραλαμβάνεται από το σύστημα και έτσι κατεβαίνει η θερμοκρασία του.

ρίζουμε όμως από πλήθος πειραματικών στοιχείων ότι υπάρχει⁵⁴. Συνέπεια αυτού είναι ότι δεν μπορούμε να δώσουμε για την εσωτερική ενέργεια (και την ενθαλπία) παρά μόνο σχετικές τιμές. Το μόνο που μπορούμε να κάνουμε, είναι να πούμε: Αν υποθέσουμε ότι στην Α θερμοκρασία είχε την τιμή μηδέν, τότε στη Β θερμοκρασία θα έχει την τιμή τάδε.

Για την εντροπία αντιθέτως μπορούμε να έχουμε απόλυτες τιμές. Γνωρίζοντας ότι στη θερμοκρασία του μηδενός έχει την τιμή μηδέν, μπορούμε (με τον τρόπο που θα δούμε σε επόμενο κεφάλαιο) να υπολογίσουμε την απόλυτη τιμή της μοριακής εντροπίας για κάθε ουσία σε οποιοσδήποτε συνθήκες.

⁵⁴ Σαν παράδειγμα για την ύπαρξη της ενέργειας του μηδενός μπορούμε να αναφέρουμε την απόκλιση που παρουσιάζουν αέρια με πολύ χαμηλή θερμοκρασία υγροποίησης από τον κανόνα του Trouton, ο οποίος, όπως θα δούμε, προβλέπει ότι η εντροπία εξατμίσεως (το πηλίκο της λανθάνουσας θερμότητας εξατμίσεως δια της θερμοκρασίας εξατμίσεως) είναι για όλες τις ουσίες η ίδια.

Η χημική θερμοδυναμική

Στα προηγούμενα κεφάλαια μας απασχόλησε πρωταρχικά η διευκρίνιση των εννοιών της θερμοδυναμικής και των βασικών αρχών που διέπουν τις σχέσεις ύλης και ενέργειας. Παράλληλα μελετήθηκε η συμπεριφορά των αερίων, καθώς και οι συνέπειες της συμπεριφοράς αυτής στα συστήματα τα οποία εναλλάσσουν θερμότητα και μηχανικό έργο με το περιβάλλον τους. Κύριο χαρακτηριστικό σε όλα αυτά ήταν ότι είχαμε πάντα να κάνουμε με μια μόνο ουσία και πάντα σχεδόν σε μια μόνο φάση, κατά κανόνα την αέρια, την οποία μάλιστα είχαμε τις περισσότερες φορές εξιδανικεύσει με τη βοήθεια της βασικής και τόσο χρήσιμης έννοιας των ιδανικών αερίων.

Στο κεφάλαιο που ακολουθεί θα επιδιώξουμε να εφαρμόσουμε όσα μέχρι τώρα μελετήσαμε σε πραγματικά συστήματα, και κυρίως θα εξετάσουμε το εξαιρετικής σημασίας φαινόμενο της χημικής αντιδράσεως από την ενεργειακή, τη θερμοδυναμική σκοπιά.

Ο τίτλος του κεφαλαίου, **χημική θερμοδυναμική** περιγράφει πράγματι ακριβώς και το αντικείμενό του. Αναφέρεται στα θερμοδυναμικά, στα ενεργειακά θέματα της χημικής αντιδράσεως.

Η χημική αντίδραση περιλαμβάνει αναγκαστικά περισσότερες της μιας ουσίες. Με μία μόνο ουσία δεν νοείται αντίδραση. Ακόμα και αν μια ουσία δεν θα χρειαζόταν κάποια άλλη που θα αντιδρούσε μαζί της, πράγμα που μπορεί να συμβεί (π.χ. κατά τη διάσπαση μιας ενώσεως), πάλι μετά την αντίδραση θα έδινε κάποια άλλη ουσία, κάτι διαφορετικό από την αρχική. Έτσι και στην απλούστερη αυτή περίπτωση μετέχουν τουλάχιστον δύο ενώσεις, η πρώτη ύλη και το προϊόν. Φυσικά τα πράγματα είναι κατά κανόνα πολύ πιο πολύπλοκα, έχουμε περισσότερες πρώτες ύλες και περισσότερα προϊόντα.

Είναι υποχρεωμένη λοιπόν η χημική θερμοδυναμική, λόγω της φύσης του αντικειμένου με το οποίο ασχολείται, να μελετήσει συστήματα περισσότερων συστατικών. Αυτός είναι ο λόγος που οδήγησε μερικούς να ονομάζουν, μάλλον καταχρηστικά, τη θερμοδυναμική μελέτη συνθέτων συστημάτων "χημική θερμοδυναμική" ακόμα και όταν στο σύστημα δεν έχουμε καμιά χημική μεταβολή, δεν γίνεται καμιά αντίδραση, παρά μόνο φυσικές αλλαγές π.χ. αλλαγές καταστάσεως.

Θα αποδειχθεί σύντομα πόσο αποτελεσματικό είναι το εργαλείο της θερμοδυναμικής, το οποίο ετοιμάσαμε με όσα μας απασχόλησαν μέχρι τώρα. Θα μας δώσει τη δυνατότητα να βγάλουμε αποφασιστικής σημασίας συμπεράσματα, θα μας επιτρέψει να προβλέψουμε όχι μόνο ποια θα είναι τα ενεργειακά μεγέθη που συνοδεύουν τη χημική αντίδραση, όταν αυτή λάβει χώρα, αλλά να γνωρίζουμε από πριν αν κατ' αρχήν η αντίδραση είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί.

Προηγουμένως όμως ας ασχοληθούμε λίγο ακόμα με τις καθαρές ουσίες και με τις αλλαγές που εμφανίζονται στα θερμοδυναμικά τους μεγέθη, όταν αλλάζουν οι συνθήκες του περιβάλλοντος. Θεωρήθηκε ότι αρμόζει να παραγματοποιούμε τα θέματα αυτά σε αυτό το κεφάλαιο, επειδή θα θεωρήσουμε ότι οι ουσίες είναι πραγματικές, μπορούν επομένως να εμφανίζονται όχι πλέον μόνο στην αέρια, αλλά και στην υγρή και στην στερεά κατάσταση.

Η επίδραση της θερμοκρασίας

Η εξάρτηση της ειδικής θερμότητας από τη θερμοκρασία

Ένα στοιχείο που θα μας απασχολήσει ιδιαίτερα από εδώ και πέρα είναι η επίδραση της θερμοκρασίας επάνω στα θερμοδυναμικά μεγέθη. Ο λόγος είναι, όπως εύκολα μπορεί να φανταστεί κανείς, ότι η θερμοκρασία παίζει αποφασιστικό ρόλο στη χημική αντίδραση. Όχι μόνο αλλάζει εντυπωσιακά την ταχύτητά της (γεγονός το οποίο δεν αποτελεί αντικείμενο αυτού του βιβλίου), αλλά μπορεί να την επηρεάσει τόσο αποφασιστικά, ώστε μια αντίδραση που δεν γίνεται σε κάποια θερμοκρασία, να γίνεται σε κάποια άλλη. Ή ακόμα να συμβεί να αλλάζει μια αντίδραση φορά αναλόγως με τη θερμο-

κρασία. Σε χαμηλή θερμοκρασία να γίνεται προς τη μια κατεύθυνση, και σε υψηλή θερμοκρασία προς την άλλη⁵⁵.

Αν δεν έχει γίνει μέχρι τώρα αντιληπτό, θα γίνει πολύ σύντομα, πως κεντρικό ρόλο τόσο στις σκέψεις μας για τα ενεργειακά μεγέθη όσο προπαντός στους σχετικούς υπολογισμούς για την εξάρτησή τους από τη θερμοκρασία, παίζει η έννοια της ειδικής θερμότητας. Η ειδική θερμότητα, ή ακριβέστερα η τιμή της ειδικής θερμότητας, είναι αυτή που θα μας επιτρέψει να υπολογίσουμε πώς αλλάζουν τα θερμοδυναμικά μεγέθη με τη θερμοκρασία.

Ο υπολογισμός όμως αυτός δεν είναι πάντα εύκολος. Και ο λόγος είναι ότι, όπως αρκετές φορές μέχρι τώρα τονίσαμε, θα χρειαστεί να υπολογίσουμε κάποια ολοκληρώματα, μέσα στα οποία εμφανίζονται οι ειδικές θερμότητες, και στις πραγματικές ουσίες ούτε το C_p ούτε το C_V μένουν σταθερά με τη θερμοκρασία. Στα ιδανικά αέρια δεν αντιμετωπίζαμε τέτοιο πρόβλημα. Τα πράγματα ήταν εύκολα. Τώρα όμως πρέπει για κάθε ουσία χωριστά, γιατί η κάθε μια έχει τη δική της εξάρτηση των C_p και C_V από τη θερμοκρασία, **να μετρήσουμε** την ειδική θερμότητα⁵⁶ σε διάφορες τιμές της θερμοκρασίας στην περιοχή που μας ενδιαφέρει και μετά να δούμε, πώς θα προχωρήσουμε στην ολοκλήρωση.

Τον κόπο αυτό της μέτρησης δεν χρειάζεται ευτυχώς να τον κάνουμε πάντα, επειδή (αν οι ουσίες που μας ενδιαφέρουν δεν είναι ασυνήθιστες) μπορούμε να βρούμε στη βιβλιογραφία για πολλές ουσίες τιμές του C_p τους σε διάφορες θερμοκρασίες ή ακόμα και πλήρη διαγράμματα με όλες τις τιμές σε ευρύτατη έκταση των θερμοκρασιών. Τον κόπο της μέτρησης τον έχουν κάνει κάποιοι άλλοι και φρόντισαν να μας απαλλάξουν δημοσιεύοντας τα αποτελέσματα της δουλειάς τους. Σε εμάς μένει να τα αναζητήσουμε είτε σε βιβλία είτε με τη βοήθεια των υπολογιστών σε ηλεκτρονικές **βάσεις δεδομένων**.

Στο σχήμα 187.26 βλέπει κανείς ένα διάγραμμα του C_p κάποιας ουσίας συναρτήσει της θερμοκρασίας. Είναι το διάγραμμα του C_p του υδραργύρου. Περιλαμβάνει μια μεγάλη έκταση θερμοκρασιών και πε-

⁵⁵ Το παράδειγμα του σχηματισμού του CaCO_3 από CaO και CO_2 σε χαμηλή θερμοκρασία, και της διασπάσεως του CaCO_3 σε CaO και CO_2 σε υψηλή θερμοκρασία είναι σε όλους γνωστό.

⁵⁶ Αυτή είναι συνήθως η ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση, γιατί αφ' ενός αυτό που συχνότερα χρειαζόμαστε είναι οι τιμές της ενθαλπίας, και αφ' ετέρου το C_p είναι αυτό που ευκολότερα μπορούμε να μετρήσουμε, όπως περιγράψαμε στη σελίδα 109.

ριέχει και τις τρεις καταστάσεις (στερεά, υγρή, αέριο) του υδραργύρου. Όπως στα περισσότερα τέτοια διαγράμματα, όλες οι τιμές αναφέρονται σε ατμοσφαιρική πίεση.

Δεν θα επεκταθούμε στην πολύ ενδιαφέρουσα περιγραφή της καμπύλης του στερεού, γιατί εντάσσεται σε ένα κεφάλαιο που δεν περιέχεται σε αυτό το βιβλίο, αξίζει όμως να σημειώσουμε ότι είναι πολύ χαρακτηριστική για τη συμπεριφορά ενός στερεού. Η καμπύλη ξεκινά⁵⁷ από τους 0 K με την τιμή 0, και καθώς μεγαλώνει η θερμοκρασία, η τιμή του C_p μεγαλώνει για να πλησιάσει προς την τιμή των $25 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Την τιμή αυτή θα περίμενε κανείς άλλωστε σύμφωνα με τον εμπειρικό **κανόνα των Dulong και Petit**, που είναι γνωστός από τις αρχές του 19^{ου} αιώνα και διαπιστώνει ότι η ειδική θερμότητα όλων των στερεών έχει την ίδια περίπου τιμή των $6 \text{ cal} \cdot \text{grad} \cdot \text{mol}^{-1}$.

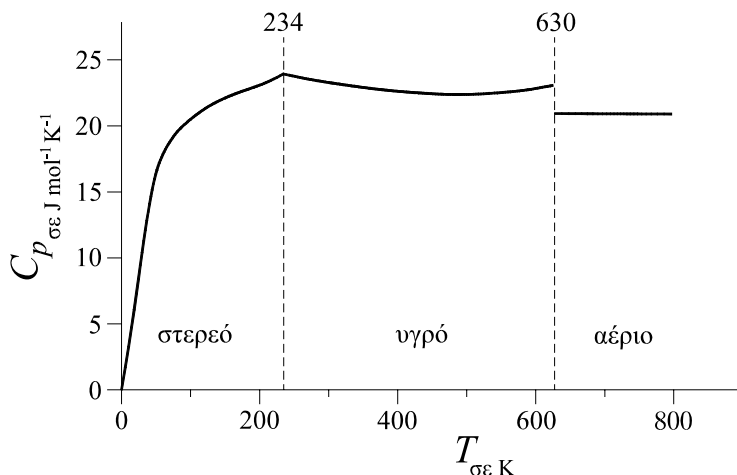
Άλλωστε και η κλασσική κινητική θεωρία της θερμότητας στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγει. Όπως έχουμε δει στη σελίδα 73, αντιστοιχούν σε κάθε βαθμό ελευθερίας μεταφοράς ενός ατόμου $R/2$ ενέργειας. Στον κρύσταλλο του στερεού τα άτομα έχουν τρεις βαθμούς ελευθερίας ταλαντώσεως, επομένως $3R/2$. Εκτός όμως από την κινητική ενέργεια μεταφοράς, για τον κάθε βαθμό ελευθερίας, το άτομο του στερεού πρέπει να έχει άλλα $R/2$ δυναμικής ενέργειας, αφού για να μπορέσει να κινηθεί, πρέπει εκτός από την ενέργεια που χρειάζεται για να επιταχύνει τη μάζα του, να διαθέτει και την ενέργεια που χρειάζεται για να υπερνικήσει το δυναμικό πεδίο με το οποίο τα υπόλοιπα άτομα του κρυστάλλου προσπαθούν να το συγκρατήσουν κοντά τους. Χρειάζόμαστε επομένως άλλα $3R/2$ δυναμική ενέργεια, συνολικά⁵⁸ δηλαδή $3R$.

Τότε, γιατί σε χαμηλές θερμοκρασίες αρχίζει να ελαττώνεται το C_p των στερεών και αν η θερμοκρασία ελαττωθεί ακόμα περισσότερο, στο τέλος μηδενίζεται; Την απάντηση δίνει η κβαντική θεωρία, η οποία προβλέπει ότι καθώς με την μείωση της θερμοκρασίας ελαττώνεται η διαθέσιμη ενέργεια,

⁵⁷ Μέτρηση του C_p στη θερμοκρασία των 0 K δεν έχει γίνει φυσικά, αφού τη θερμοκρασία αυτή δεν την έχουμε φτάσει και ούτε πρόκειται ποτέ να τη φτάσουμε. Έχουμε μετρήσει όμως πάρα πολύ κοντά στη θερμοκρασία αυτή και η καμπύλη του C_p (όχι μόνο για τον Hg αλλά για όποια στερεά και αν μετρήσουμε) δείχνει ότι στην προέκτασή της τείνει να περάσει από το 0.

⁵⁸ Αυτά βέβαια ισχύουν για το C_V , εντούτοις, όπως είδαμε στη σελίδα 116, η διαφορά $C_p - C_V$ για τα στερεά βρίσκεται στην τάξη του 0,1 R, ώστε τελικά μπορούμε να περιμένουμε για ένα στερεό κάποια τιμή του C_p γύρω στα $3R$ ή $25 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ πράγμα που στην πράξη όντως επιβεβαιώνεται.

σιγά σιγά θα σταματήσουν οι ταλαντώσεις μέσα στον κρύσταλλο, αφού οι αρμονικοί ταλαντωτές που αποταμιεύουν την ενέργεια είναι τόσο μικροί, ώστε και ένα quantum μονάχα αν λείψει, κάποιος από αυτούς θα σταματήσει. Καθώς οι ταλαντωτές ο ένας μετά τον άλλο ακινητούν, το στερεό χάνει την ικανότητά του να αποταμιεύει ενέργεια, και το C_p , το οποίο ακριβώς την ικανότητα αποταμίευσης της ενέργειας εκφράζει, ελαττώνεται. Οι σχετικές θεωρίες (**Einstein, Debye**) περιγράφουν με τόση επιτυχία το φαινόμενο, ώστε οδηγούν σε πλήρη κάλυψη μεταξύ πειραματικών και θεωρητικών καμπυλών.



Σχήμα 187.26 Αλλαγή του C_p του υδραργύρου με τη θερμοκρασία. Υπό ατμοσφαιρική πίεση, ο Hg τήκεται στους 234 K και βράζει στους 630 K.

Στη θερμοκρασία των 234 K έχουμε την πρώτη αλλαγή φάσεως. Ο υδράργυρος τήκεται. Στη θερμοκρασία αυτή το C_p του υγρού έχει την ίδια περίπου τιμή όπως και το C_p του στερεού. Ακολουθεί η σχετικά μικρή μεταβολή του C_p του υγρού με τη θερμοκρασία, και στους 630 K έρχεται η δεύτερη αλλαγή καταστάσεως. Στη θερμοκρασία αυτή, υπό ατμοσφαιρική πίεση, ο υδράργυρος εξατμίζεται, και ο ατμός του έχει το C_p ενός ιδανικού μονοατομικού αερίου. Σύμφωνα με τη θεωρία (σελίδα 74) το C_V του πρέπει να έχει την τιμή $3R/2$ και η διαφορά $C_p - C_V$ να είναι R . Για το C_p επομένως η θεωρία προβλέπει να έχει την τιμή $2,5 R$ ή $20,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Και πράγματι, όπως δείχνει το διάγραμμα 187.26, η μέτρηση αυτό ακριβώς επιβεβαιώνει. Από τη θερμοκρασία των 630 K και επάνω, όπως θα περίμενε κανείς άλλωστε για ένα ιδανικό αέριο, το C_p παραμένει περίπου σταθερό.

Από διαγράμματα όπως του σχήματος 187.26, μπορεί να "διαβάσει" κανείς την τιμή του C_p στη θερμοκρασία που τον ενδιαφέρει. Αυτό δεν παρουσιάζει κανένα πρόβλημα. Εκεί που εμφανίζονται τα προβλήματα είναι όταν χρειαζόμαστε για τον υπολογισμό την τιμή του C_p σε μια ολόκληρη περιοχή θερμοκρασιών. Όταν π.χ. χρειαστεί (όπως θα μας χρειαστεί πολύ συχνά) να κάνουμε μια ολοκλήρωση του $C_p dT$ από μια θερμοκρασία μέχρι κάποια άλλη. Στην περίπτωση αυτή (επειδή κατά κανόνα δεν διαθέτουμε συγκεκριμένες, ολοκληρώσιμες συναρτήσεις που να περιγράφουν την εξάρτηση του C_p από τη θερμοκρασία), αναλόγως με την ακρίβεια που απαιτείται στους υπολογισμούς μας, μπορούμε να ξεχωρίσουμε διάφορες περιπτώσεις προσεγγιστικής λύσεως:

1. **Η απλούστερη περίπτωση.** Όταν η περιοχή θερμοκρασιών που μας ενδιαφέρει δεν είναι πολύ μεγάλη, η ακρίβεια που επιδιώκουμε δεν είναι ιδιαίτερος υψηλή ούτε το C_p αλλάζει εντυπωσιακά.

Τότε μπορούμε να δεχθούμε ότι το C_p είναι σταθερό. Θα πάρουμε μια κάποια μέση τιμή του και θα θεωρήσουμε ότι ισχύει για όλη την έκταση της θερμοκρασίας. Θα αντικαταστήσουμε δηλαδή την καμπύλη με μια οριζόντια ευθεία. Ως μέση τιμή δεχόμαστε συνήθως είτε το ημιάθροισμα των δύο ακραίων τιμών του C_p είτε το C_p της μέσης θερμοκρασίας είτε τον μέσο όρο των δύο προηγούμενων, δηλαδή του ημιαθροίσματος των ακραίων τιμών του C_p και του C_p της μέσης θερμοκρασίας.

Στην ίδια περίπτωση ανήκει και η δυνατότητα, όταν η περιοχή των θερμοκρασιών είναι ευρύτερη, να χωρίσουμε την όλη περιοχή σε τμήματα και μέσα στο κάθε τμήμα να θεωρήσουμε ότι το C_p παραμένει σταθερό. Να αντικαταστήσουμε δηλαδή την καμπύλη από βαθμίδες οριζοντίων τμημάτων ευθείας.

Πολλές φορές και τα στοιχεία από τη βιβλιογραφία σε τέτοια μορφή τα βρίσκουμε. Δεν έχουμε πάντα το πλήρες διάγραμμα στη διάθεσή μας. Πολλές φορές βρίσκουμε τιμές που γίνονται δεκτές ως σταθερές για κάποια περιοχή θερμοκρασιών. Οι περιοχές που συχνά χρησιμοποιούνται είναι: 300-600 K, 600-1200 K, 1200-2400 K.

2. **Ανάπτυξη σε σειρά.** Μια πολύ καλύτερη προσέγγιση της πραγματικής μορφής της καμπύλης που περιγράφει την εξάρτηση του C_p από τη θερμοκρασία μπορούμε φυσικά να επιτύχουμε αν, αντί με τμήματα οριζοντίων ευθειών, προσπαθήσουμε να την παραστήσουμε με κάποιο πολυώνυμο της μορφής

$$C_p = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \dots \quad (189.178)$$

όπου: α, β, γ είναι σταθερές τις οποίες επιλέγουμε έτσι, ώστε να πετυχαίνουμε την καλύτερη προσέγγιση προς την πειραματική καμπύλη.

Κατά κανόνα η σειρά σταματά στον τρίτο όρο, περιγράφουμε δηλαδή την πειραματική καμπύλη με μια παραβολή, ενώ πολλές φορές έχουμε μόνο τους δύο πρώτους όρους, πλησιάζουμε δηλαδή την καμπύλη με μια ευθεία, όχι όμως οριζόντια όπως στην 1^η περίπτωση, αλλά υπό κλίση.

Μια παραλλαγή της μεθόδου αυτής αποτελεί η χρήση του πολυώνυμου

$$C_p = \alpha' + \beta' T + \gamma' T^{-2} \quad (189.179)$$

Με τις διαφορετικές σταθερές α', β', γ' . Θα δούμε ότι η μορφή αυτή, χωρίς να περιορίζει τη δυνατότητα να πλησιάσουμε εξίσου καλά την καμπύλη, παρουσιάζει κάποιο πλεονέκτημα κατά τον υπολογισμό.

Στη βιβλιογραφία συναντάμε και τη μια και την άλλη μορφή. Πολλές φορές βρίσκουμε την περιοχή των θερμοκρασιών χωρισμένη σε τμήματα (π.χ. 300-600 K, 600-1200 K, 1200-2400 K) και δίδονται οι τιμές των σταθερών α, β, γ , ή α', β', γ' για την κάθε περιοχή.

3. **Γραφική μέθοδος.** Όταν διαθέτουμε την πλήρη καμπύλη του C_p , μπορούμε να κάνουμε γραφική ολοκλήρωση με τις γνωστές μεθόδους (εμβαδόμετρο, ζύγιση, καταμέτρηση). Τότε επειδή η μέτρηση του εμβαδού θα είναι τόσο ακριβέστερη, όσο πιο μεγάλο είναι το

εμβαδόν, σκόπιμο είναι να κάνει κανείς προηγουμένως μια μεγέθυνση του διαγράμματος που επεξεργάζεται.

Αντίγραφο ούτως ή άλλως πρέπει να βγάλουμε, όταν (μη διαθέτοντας εμβადόμετρο), χρησιμοποιούμε τη μέθοδο της ζύγισης η οποία είναι πολύ εύχρηστη και ακριβής (σχεδόν πάντα έχουμε στη διάθεσή μας έναν ζυγό ακριβείας), έχει όμως το μειονέκτημα ότι πρέπει να καταστρέψουμε το φύλλο όπου είναι σχεδιασμένο το διάγραμμα, αφού θα το κόψουμε, προκειμένου να το ζυγίσουμε⁵⁹.

Αν δεν έχουμε στη διάθεσή μας ούτε εμβადόμετρο ούτε ζυγό ακριβείας, θα καταφύγουμε στην καταμέτρηση της επιφάνειας για την οποία πάλι είναι σκόπιμο να βγάλουμε ένα φωτοαντίγραφο υπό μεγέθυνση πάνω σε ένα χαρτί "μιλιμετρέ" του οποίου θα μετρήσουμε τα τετραγωνίδια.

Η εξάρτηση της U και της H από τη θερμοκρασία

Όπως πολλές φορές τονίσαμε μέχρι τώρα, η ενέργεια μπορεί να προσφερθεί με διάφορες μορφές και με διαφορετικούς τρόπους σε ένα σύστημα, π.χ. με θέρμανση, με προσθήκη μηχανικού έργου, με προσφορά φωτεινής ή ηλεκτρικής ενέργειας κτλ. Το αποτέλεσμα όμως είναι πάντα το ίδιο: Η αύξηση της εσωτερικής ενέργειας (ή της ενθαλπίας) του συστήματος.

Από τη στιγμή που μπήκε η ενέργεια στο σύστημα, δεν έχει νόημα να ρωτάμε ποια μορφή είχε όταν την προσφέραμε, τώρα πια είναι εσωτερική ενέργεια (ή ενθαλπία), τίποτα άλλο.

Κατά την αύξηση αυτή της εσωτερικής ενέργειας (ή της ενθαλπίας) η θερμοκρασία του συστήματος συνήθως μεγαλώνει (π.χ. όταν θερμαίνουμε το σύστημα ή όταν κάνουμε μια αδιαβατική συμπίεση), μπορεί όμως μερικές φορές να μένει και σταθερή, όπως για παράδειγμα σε περιπτώσεις που έχου-

⁵⁹ Τόσο το άγνωστο εμβαδόν όσο και το εμβαδόν που θα σχεδιάσουμε με γνωστή επιφάνεια (συνήθως ένα ορθογώνιο με γνωστές πλευρές) πρέπει να κοπούν από το ίδιο φύλλο χαρτί, όχι μόνο επειδή το ειδικό βάρος του χαρτιού μπορεί να ποικίλλει από φύλλο σε φύλλο, όσο κυρίως επειδή η υγρασία που έχει το ένα φύλλο μπορεί να είναι διαφορετική από του άλλου.

με αλλαγή φάσεως (π.χ. κατά την τήξη ενός στερεού που βρίσκεται μέσα στο σύστημα) ή όταν γίνεται κάποια αντίδραση η οποία αποταμιεύει χημική ενέργεια στα προϊόντα της (όπως γίνεται όταν φορτίζουμε⁶⁰ ένα συσσωρευτή) κτλ.

Αν το σύστημά μας περιέχει μία μόνο ουσία και ξεκινήσουμε προσφέροντας συνεχώς ενέργεια από χαμηλές θερμοκρασίες (το σύστημα φτωχό σε ενέργεια), θα πρέπει να φανταστούμε ότι, καθώς ανεβαίνει η θερμοκρασία, ξεκινάμε από τη στερεά κατάσταση, περνάμε από την υγρή και φτάνουμε τέλος στην αέρια. Αν έχουμε περισσότερες ουσίες, θα πρέπει φυσικά να κά-
νουμε χωριστά τον ίδιο συλλογισμό για την καθεμιά.

Κάθε ουσία ανάλογα με την κατάσταση και τη θερμοκρασία στην οποία βρίσκεται, περιέχει ένα ποσό εσωτερικής ενέργειας (ή ενθαλπίας), το οποίο θα έπρεπε να γνωρίζουμε για να προχωρήσουμε στη μελέτη των συστημάτων που μας ενδιαφέρουν.

Σε αντίθεση όμως με την ειδική θερμότητα την οποία μπορούσαμε να προσδιορίσουμε πειραματικά, το πρόβλημα εδώ είναι ότι δεν υπάρχει κάποιος τρόπος, κάποιο φυσικό φαινόμενο, κάποια πειραματική διάταξη που να μας επιτρέπει να μετρήσουμε την εσωτερική ενέργεια ή την ενθαλπία. Είμαστε υποχρεωμένοι να βρούμε την τιμή τους υπολογιστικά.

Αυτόν τον υπολογισμό της εσωτερικής ενέργειας και της ενθαλπίας μπορούμε να τον κάνουμε, αρκεί να θυμηθούμε πως, μετά τον ορισμό του C_p και του C_V , τα ολικά διαφορικά της εσωτερικής ενέργειας και της ενθαλπίας (σελίδα 106) δίνονται από τις σχέσεις:

$$dU = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad \text{και}$$

$$dH = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

⁶⁰ Η αύξηση της θερμοκρασίας που παρατηρούμε κατά τη φόρτιση των συσσωρευτών, οφείλεται σε δευτερεύοντα και μάλιστα ανεπιθύμητα φαινόμενα και δεν έχει σχέση με το κυρίως φαινόμενο της αποταμίευσης της ενέργειας.

από όπου προκύπτει πώς (αν κρατήσουμε αντιστοίχως τον όγκο ή την πίεση σταθερή) μπορούμε να υπολογίσουμε τη μεταβολή κατά την αλλαγή της θερμοκρασίας:

$$U_{T_2} - U_{T_1} = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \quad (192.180)$$

και

$$H_{T_2} - H_{T_1} = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (192.181)$$

Με τη βοήθεια των σχέσεων (192.180) και (192.181) μπορούμε να βρούμε κάθε φορά την αλλαγή του μεγέθους που μας ενδιαφέρει. Ο τρόπος που θα κάνουμε την ολοκλήρωση, θα εξαρτηθεί από την επιδιωκόμενη ακρίβεια και τις προσεγγίσεις που θα δεχθούμε για την περιγραφή της εξάρτησης του C_p από τη θερμοκρασία, σύμφωνα με όσα αναφέρονται στην σελίδα 188.

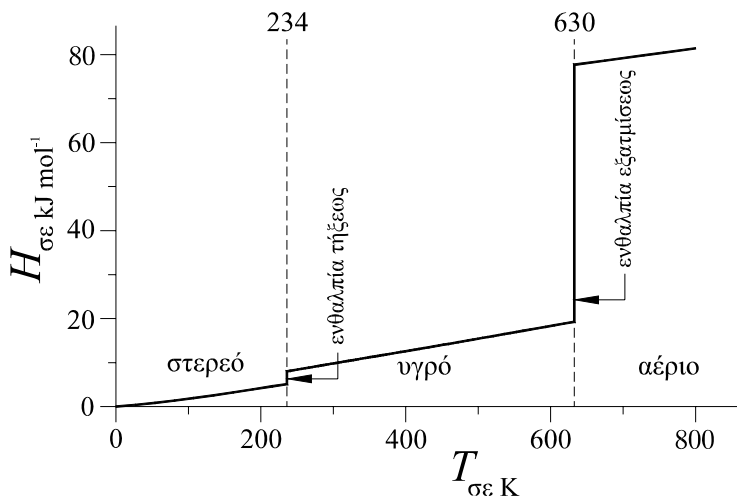
Αν θεωρήσουμε ότι στη θερμοκρασία του απολύτου μηδενός τόσο η εσωτερική ενέργεια όσο και η ενθαλπία έχουν την τιμή μηδέν⁶¹, μπορούμε να υπολογίσουμε την κάθε τιμή στην οποιαδήποτε θερμοκρασία. Ας χρησιμοποιήσουμε το παράδειγμα του υδραργύρου και ας σκεφθούμε πώς θα διαμορφωθεί το διάγραμμα της ενθαλπίας του:

Εφ' όσον διαθέτουμε το διάγραμμα του C_p , δεν έχουμε παρά αρχίζοντας από τη θερμοκρασία των 0 K να προχωρήσουμε ολοκληρώνοντας (με όποιον τρόπο από αυτούς που αναφέρθηκαν στη σελίδα 188 επιλέξουμε) μέχρι τη θερμοκρασία που μας ενδιαφέρει. Αυτό έχει γίνει στο διάγραμμα του σχήματος 193.27.

Φυσικά θα πρέπει να μην ξεχάσουμε ότι, καθώς προχωρούμε με τη θερμοκρασία, θα έχουμε και τις αλλαγές της φάσεως. Αυτό σημαίνει, όχι μόνο ότι θα έχουμε κάποιο διαφορετικό C_p , αλλά κυρίως ότι θα πρέπει να προσθέσουμε στην τιμή της ενθαλπίας για τη θερμοκρασία αυτή την **ενθαλπία**

⁶¹ Στην πραγματικότητα γνωρίζουμε ότι η τιμή αυτή είναι διάφορη του μηδενός (ενέργεια του μηδενός), μπορούμε όμως να κάνουμε την παραδοχή αυτή εφ' όσον αναφερόμαστε μόνο στη μεταβολή και όχι σε απόλυτες τιμές.

αλλαγής της φάσεως, δηλαδή τη λανθάνουσα θερμότητα της τήξεως ή της ζέσεως.



Σχήμα 193.27

Αύξηση της ενθαλπίας του υδραργύρου με τη θερμοκρασία. Στους 234 K προστίθεται η ενθαλπία τήξεως, στους 630 K η ενθαλπία εξατμίσεως.

Η λανθάνουσα ("αυτή που μας διαφεύγει", που δεν γίνεται αντιληπτή με αύξηση της θερμοκρασίας) ενέργεια για την αλλαγή της φάσεως μπορεί, όπως γνωρίζουμε, να έχει μια πολύ σεβαστή τιμή. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 193.27, όση ενέργεια κατόρθωσε να αποταμιεύσει το mol του Hg ανεβαίνοντας "βαθμό βαθμό" από το 0 μέχρι το σημείο τήξεως στους 234 K, σχεδόν άλλη τόση (2,3 kJ) πρέπει να του δώσουμε, χωρίς να αλλάξει θερμοκρασία, προκειμένου να αλλάξει κατάσταση από στερεό σε υγρό. Και όταν φτάσουμε στη θερμοκρασία ζέσεως, τότε τα πράγματα γίνονται ακόμα πιο εντυπωσιακά, για να πάρουμε αέριο, πρέπει να δώσουμε σχεδόν τρεις φορές περισσότερη ενέργεια (59,5 kJ) από ότι συνολικά είχε αποθηκευθεί μέχρι τότε.

Εάν στην περιοχή θερμοκρασιών που εξετάζουμε έχουμε αλλαγές φάσεων ή αλλοτροπικές μεταβολές, είναι πολύ σημαντικό να μη ξεχνούμε στον υπολογισμό το άθροισμα της λανθάνουσας ενέργειας που παρακολουθεί όλες αυτές τις μεταβολές. Και αυτό επειδή η λαν-

θάνουσα ενέργεια μπορεί να έχει τιμή μεγαλύτερη από ότι η ενέργεια που αποθηκεύεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Παράδειγμα:

Ένα γραμμάριο νερό χρειάζεται 1 cal για να ανεβάσει τη θερμοκρασία του κατά ένα βαθμό. Ένα γραμμάριο πάγος όμως θερμοκρασίας 0°C χρειάζεται 79,8 cal για να γίνει νερό 0°C και ένα γραμμάριο νερό 100°C χρειάζεται 539,1 cal για να γίνει⁶² ατμός 100°C.

Μερικά στερεά εμφανίζουν, όπως ξέρουμε, διάφορες αλλοτροπικές μορφές. Η αλλοτροπική μεταβολή είναι και αυτή μια μεταβολή φάσεως (συνήθως κρυσταλλικού πλέγματος) ή οποία συνοδεύεται, όπως είναι επόμενο, από λανθάνουσα ενέργεια, που δεν είναι φυσικά τόσο μεγάλη όπως κατά την τήξη ή την εξάτμιση, πρέπει όμως να ληφθεί και αυτή υπόψη.

Με τον τρόπο που στη συγκεκριμένη περίπτωση πήραμε το διάγραμμα της ενθαλπίας του Hg, με τον ίδιο ακριβώς τρόπο μπορούμε να υπολογίσουμε είτε την ενθαλπία είτε την εσωτερική ενέργεια της οποιασδήποτε ουσίας που μας ενδιαφέρει σε οποιαδήποτε θερμοκρασία. Ο υπολογισμός θα βασιστεί στις σχέσεις:

$$U_T = \int_0^{T_1} C_{V(s)} dT + \int_{T_1}^{T_2} C_{V(l)} dT + \int_{T_2}^T C_{V(g)} dT + \sum U_\Lambda \quad (194.182)$$

και

$$H_T = \int_0^{T_1} C_{p(s)} dT + \int_{T_1}^{T_2} C_{p(l)} dT + \int_{T_2}^T C_{p(g)} dT + \sum H_\Lambda \quad (194.183)$$

⁶² Για να έχουμε κάποια αίσθηση του μεγέθους αυτού, μπορούμε να σκεφτούμε πως για να εξατμίσουμε ένα kg νερό θερμοκρασίας 100°C, πρέπει να διαθέτουμε μια πηγή ενέργειας που να προσφέρει τα 539 kcal (να κάψουμε π.χ. 60 g λάδι). Για να συμπυκνώσουμε ένα kg ατμό θερμοκρασίας 100°C και να ξαναπάρουμε ένα kg νερό θερμοκρασίας 100°C, πρέπει να βρούμε τρόπο να απαγάγουμε το ποσό αυτό της ενέργειας (να διαθέτουμε π.χ. 60 kg νερό ψύξεως του οποίου η θερμοκρασία θα ανέβει κατά 9 βαθμούς).

όπου: οι δείκτες s , l , g	αναφέρονται στη στερεά υγρή και αέρια κατάσταση αντιστοίχως
ο δείκτης Λ	αναφέρεται στη λανθάνουσα ενέργεια ή ενθαλπία που συνοδεύει τις αλλαγές φάσεων ή αλλοτροπικών μορφών και
T_1 και T_2	είναι οι θερμοκρασίες τήξεως και ζέσεως αντιστοίχως.

Οι σχέσεις (194.182) και (194.183) δίνουν, όπως τονίσαμε, σχετικές τιμές της εσωτερικής ενέργειας και της ενθαλπίας με βάση την αποδοχή της τιμής μηδέν για τη θερμοκρασία μηδέν Kelvin. Θα μπορούσαμε επομένως, αν θέλαμε, να κατασκευάσουμε πίνακες που να περιέχουν τις τιμές της ενθαλπίας των διαφόρων ουσιών με αναφορά στους 0 K. Με τον ίδιο τρόπο όμως, μπορούμε να κάνουμε τους ίδιους ακριβώς υπολογισμούς με παραδοχή της τιμής μηδέν για κάποια άλλη θερμοκρασία και να βρούμε σχετικές τιμές εσωτερικής ενέργειας ή ενθαλπίας με βάση αναφοράς αυτή την άλλη θερμοκρασία και να κατασκευάσουμε κάποιους άλλους πίνακες που να περιέχουν αυτές τις τιμές.

Η εξάρτηση της εντροπίας από τη θερμοκρασία

Όπως για την εσωτερική ενέργεια και την ενθαλπία, έτσι ούτε και για την εντροπία διαθέτουμε κάποιο τρόπο για να προσδιορίσουμε πειραματικά την τιμή της. Για τον λόγο αυτό είμαστε υποχρεωμένοι και στην περίπτωση της εντροπίας να καταφύγουμε σε υπολογισμούς, προκειμένου να βρούμε πια τιμή έχει σε κάποια θερμοκρασία για την οποία ενδιαφερόμαστε. Μόνο που εδώ τα πράγματα είναι κατά το εξής καλύτερα:

Ενώ για την εσωτερική ενέργεια και την ενθαλπία μπορούσαμε να υπολογίζουμε σχετικές μόνο τιμές, για την εντροπία είμαστε σε θέση να κάνουμε υπολογισμό της απόλυτης τιμής της. Ο λόγος είναι πως, σύμφωνα με το τρίτο θερμοδυναμικό αξίωμα, γνωρίζουμε ότι στους μηδέν Kelvin έχει την τιμή μηδέν.

Από τη σχέση (σελίδα 155), που δίνει το ολικό διαφορικό της εντροπίας:

$$dS = \frac{C_p}{T} dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right] dp$$

βρίσκουμε πως, αν η πίεση έχει κρατηθεί σταθερή, το ολικό αυτό διαφορικό γίνεται:

$$dS = C_p \frac{dT}{T}.$$

Οπότε η μεταβολή της εντροπίας με τη θερμοκρασία σε ισοβαρείς συνθήκες δίνεται από τη σχέση:

$$S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} \cdot dT$$

και αν η αρχική θερμοκρασία είναι η 0 K, τότε η αλλαγή της εντροπίας μέχρι την οποιαδήποτε $T_{\text{τελική}}$ θα είναι:

$$S_{T_{\text{τελική}}} - S_0 = \int_0^{T_{\text{τελική}}} \frac{C_p}{T} \cdot dT.$$

Επειδή τώρα γνωρίζουμε ότι $S_0 = 0$, είμαστε σε θέση να υπολογίσουμε την απόλυτη τιμή της μοριακής εντροπίας σε οποιαδήποτε τιμή της θερμοκρασίας $T_{\text{τελική}}$:

$$S_{T_{\text{τελική}}} = \int_0^{T_{\text{τελική}}} \frac{C_p}{T} \cdot dT \quad (196.184)$$

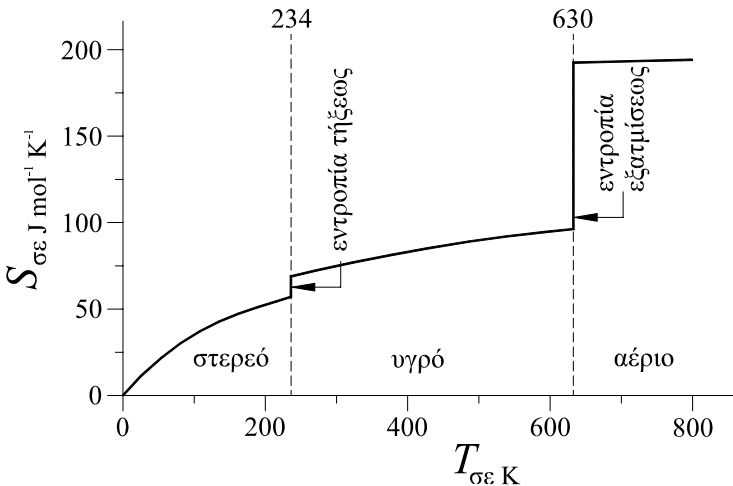
Αν έχουμε και αλλαγές φάσεων μέσα στην περιοχή θερμοκρασιών που εξετάζουμε, θα πρέπει να λάβουμε υπόψη μας την αλλαγή της εντροπίας που θα προκληθεί. Θα πρέπει, όπως κάναμε και στην περίπτωση του υπολογισμού της ενθαλπίας, να χωρίσουμε την περιοχή των θερμοκρασιών στην περιοχή του στερεού, του υγρού και του αερίου και να προσθέσουμε τους όρους που προκύπτουν όταν διαιρέσουμε τη λανθά-

νουςα θερμότητα αλλαγής της φάσεως δια της αντιστοίχου θερμοκρασίας της αλλαγής. Αν έχουμε και αλλοτροπικές μεταβολές, πρέπει φυσικά να προστεθούν και οι αντίστοιχοι όροι.

$$S_{T_{\text{τελ.ικη}}} = \int_0^{T_1} \frac{C_{p(s)}}{T} \cdot dT + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p(l)}}{T} \cdot dT + \int_{T_2}^{T_{\text{τελ.ικη}}} \frac{C_{p(g)}}{T} \cdot dT + \frac{H_{\Lambda_1}}{T_1} + \frac{H_{\Lambda_2}}{T_2}$$

σχέση (197. 185)

Στο παράδειγμα του υδραργύρου, μπορούμε με βάση τη σχέση αυτή (ολοκληρώνοντας όχι πια το C_p , αλλά το πηλίκο της τιμής του δια της θερμοκρασίας στην οποία μετρήθηκε αυτή η τιμή) να κατασκευάσουμε το διάγραμμα της εντροπίας του για την περιοχή που εξετάσαμε από 0 μέχρι 800 K.



Σχήμα 197.28 Απόλυτες τιμές της εντροπίας του υδραργύρου συναρτήσει της θερμοκρασία. Στους 234 K προστίθεται η εντροπία τήξεως, στους 630 K η εντροπία εξατμίσεως.

Ο τρόπος της ολοκλήρωσης θα εξαρτηθεί πάλι από την ακρίβεια που θα επιδιώξουμε και την προσέγγιση που θα δεχθούμε για την περιγραφή της αλλαγής του C_p με τη θερμοκρασία, σύμφωνα με όσα αναφέρονται στη σελίδα 188. Αν την ολοκλήρωση την κάνουμε γραφικά, θα χρειαστεί στη θέση του διαγράμματος C_p ως προς T να κατασκευάσουμε ένα νέο διάγραμμα, και

υπάρχουν δυο τρόποι για να εργαστούμε. Ο πρώτος τρόπος είναι να βάλουμε στον κατακόρυφο άξονα το πηλίκο C_p/T και στον οριζόντιο το T . Τότε το εμβαδόν κάτω από την καμπύλη του C_p/T μέχρι τον οριζόντιο άξονα μας δίνει το ολοκλήρωμα που ζητάμε. Ο δεύτερος τρόπος (που προτάθηκε από τον **Lewis**) είναι να μην κάνουμε τη διαίρεση. Να στηριχθούμε στο γεγονός ότι $dT/T = d\ln T$. Στο νέο διάγραμμα να έχουμε το C_p στον κατακόρυφο άξονα, στον οριζόντιο όμως όχι το T αλλά το $\ln T$. Τότε πάλι το εμβαδόν κάτω από την καμπύλη θα μας δίνει την εντροπία.

Το σχήμα 197.28 περιλαμβάνει το διάγραμμα της αλλαγής της εντροπίας του υδραργύρου με την αύξηση της θερμοκρασίας. Ευνόητο είναι ότι σε ένα τέτοιο διάγραμμα θα πρέπει να μην αμελήσουμε να προσθέσουμε και την εντροπία τήξεως και την εντροπία εξατμίσεως. Η εντροπία τήξεως (το πηλίκο της ενθαλπίας τήξεως δια της θερμοκρασίας τήξεως) του υδραργύρου είναι $(2.300 \text{ J mol}^{-1} / 234 \text{ K}) 9,9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, η εντροπία εξατμίσεως (το πηλίκο της ενθαλπίας εξατμίσεως δια της θερμοκρασίας εξατμίσεως) είναι $(59.500 \text{ J mol}^{-1} / 630 \text{ K}) 94,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Με τον τρόπο αυτό έχουν υπολογιστεί και βρίσκονται σε πίνακες, όπως ο πίνακας IV, τιμές της εντροπίας για τις διάφορες ουσίες σε διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Επειδή σε πολλές περιπτώσεις είναι χρήσιμο να αναφερόμαστε στις ίδιες πάντα συνθήκες, αποφασίστηκε να θεωρηθεί ένα ζεύγος τιμών για τη θερμοκρασία και την πίεση ως χαρακτηριστικό για τις **κανονικές συνθήκες** στις οποίες συνήθως γίνεται η αναφορά. Κανονικές συνθήκες θεωρήθηκαν οι συνθήκες που επικρατούν συνήθως στο εργαστήριο, δηλαδή θερμοκρασία περίπου 25°C και πίεση ατμοσφαιρική⁶³.

Κανονική (ή πρότυπη) μοριακή εντροπία είναι η απόλυτη εντροπία του ενός mol. Συμβολίζεται ως S_{298}^0 όπου ο δείκτης 298 χαρακτηρίζει τη θερμοκρασία (η αναφορά γίνεται στους 298 K) και ο εκθέτης 0 δηλώνει ότι δεν υπάρχει διαφορά από την κανονική πίεση (η αναφορά γίνεται στην κανονική πίεση του 1 atm).

⁶³ Φυσικά για τους υπολογισμούς χρειάζεται ένας ακριβής ορισμός και έτσι ως κανονική θερμοκρασία ορίστηκε η θερμοκρασία των 298 K και ως κανονική πίεση η πίεση του 1 atm.

Πίνακας IV

Κανονικές μοριακές εντροπίες S_{298}^0

Ουσία	S_{298}^0 σε J/mol K	Ουσία	S_{298}^0 σε J/mol K	Ουσία	S_{298}^0 σε J/mol K
Ag _(s)	42,68	NaCl _(s)	72,38	NO _(g)	210,62
Al _(s)	28,33	Br _{2(l)}	152,30	NH _{3(g)}	192,51
C _(αδάμας)	2,51	Hg _(l)	76,02	HBr _(g)	198,49
C _(γραφίτης)	5,73	H ₂ O _(l)	70,00	HCl _(g)	186,77
Ca _(s)	41,63	F _{2(g)}	202,88	CO _(g)	197,48
J _{2(s)}	116,15	Cl _{2(g)}	222,97	CO _{2(g)}	213,72
Li _(s)	28,03	H _{2(g)}	130,58	CH _{4(g)}	186,19
Pb _(s)	64,89	He _(g)	126,06	C ₂ H _{2(g)}	200,83
Si _(s)	18,87	O _{2(g)}	205,06	C ₂ H _{4(g)}	219,45
Sn _(s)	51,46	N _{2(g)}	191,50	C ₂ H _{6(g)}	229,49
CaO _(s)	39,75	H ₂ O _(g)	188,74	C ₃ H _{8(g)}	269,91

Ο κανόνας του Trouton

Η τιμή της εντροπίας εξατμίσεως, που υπολογίσαμε για τον υδράργυρο, βρίσκεται σε χονδρική συμφωνία με τον **κανόνα** του **Trouton**, σύμφωνα με τον οποίο, η εντροπία εξατμίσεως έχει για όλες τις ουσίες την ίδια περίπου τιμή: $21 \text{ cal} \cdot \text{grad}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (Cl/mol)} = 88 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Ο κανόνας είναι εμπειρικός⁶⁴ και ισχύει μόνο προσεγγιστικά, μπορεί όμως να αποδειχθεί πολύ χρήσιμος, σε περιπτώσεις όπου, χωρίς να έχουμε ακριβή δεδομένα για ένα σύστημα, χρειαζόμαστε κάποια εκτίμηση για την τιμή των σχετικών μεγεθών.

⁶⁴ Αν και έχει, όπως θα ήταν αναμενόμενο, και τη θεωρητική του ερμηνεία που βασίζεται στο γεγονός ότι η λανθάνουσα ενέργεια για την αλλαγή της φάσεως πρέπει να υπερνικήσει της δυνάμεις συνοχής που υπάρχουν μεταξύ των μορίων του υγρού και να καλύψει το έργο αλλαγής του όγκου.

Γνωρίζουμε ότι τα σημεία ζέσεως των διαφόρων ουσιών μπορεί να απέχουν πολύ μεταξύ τους, ο κανόνας του Trouton λέει, πως θα πρέπει να περιμένουμε, ότι και οι αντίστοιχες ενθαλπίες εξατμίσεως θα διαφέρουν πολύ. Ουσίες με χαμηλό σημείο ζέσεως θα έχουν χαμηλή ενθαλπία εξατμίσεως, ουσίες με υψηλό σημείο ζέσεως θα έχουν υψηλή ενθαλπία εξατμίσεως, ώστε το πηλίκο να παραμένει περίπου σταθερό. Πράγματι αυτό συμβαίνει. Το μεθάνιο π.χ. έχει σημείο ζέσεως 112 K και ενθαλπία εξατμίσεως $9,3 \text{ kJ mol}^{-1}$, ώστε η εντροπία εξατμίσεώς του να υπολογίζεται ($9.300 \text{ J mol}^{-1}/112 \text{ K}$) $83 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Η ναφθαλίνη έχει σημείο ζέσεως 501 K η ενθαλπία εξατμίσεώς της όμως είναι 41 kJ mol^{-1} , ώστε για την εντροπία εξατμίσεως πάλι να προκύπτει περίπου το ίδιο ($41.000 \text{ J mol}^{-1}/501 \text{ K}$) $82 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Η συμφωνία με τον κανόνα δεν είναι πάντα τόσο καλή, όπως άλλωστε δείχνει και το παράδειγμα του υδραργύρου, εν τούτοις ο κανόνας κρατάει όχι μόνο την πρακτική, αλλά και τη θεωρητική χρησιμότητά του, γιατί ακόμα και στις περιπτώσεις αποκλίσεων, δίνει σημαντικές πληροφορίες για τις σχέσεις των μορίων μεταξύ τους τόσο στην υγρή, όσο και στην αέρια φάση.

Η θερμοχημεία

Το ότι η χημική αντίδραση συνοδεύεται από εναλλαγή ενέργειας με το περιβάλλον του αντιδρώντος συστήματος, είναι κάτι τόσο γνωστό, ώστε οι περισσότεροι να το θεωρούμε αυτονόητο. Ποιος δεν ξέρει ότι, όταν καίγεται ένα κομμάτι ξύλο, εκλύεται θερμότητα; Σκοπός του κεφαλαίου αυτού είναι να μελετήσει ποσοτικά τα σχετικά φαινόμενα και να αναγνωρίσει τις νομοτέλειες που τα διέπουν. Η μελέτη αυτή θα μας δώσει τη δυνατότητα να υπολογίζουμε τα ενεργειακά μεγέθη που συνοδεύουν τη χημική αντίδραση και θα μας προσφέρει τα εφόδια για να μπορέσουμε στη συνέχεια να ασχοληθούμε με τη χημική ισορροπία.

Όπως συμβαίνει σε κάθε επιστημονική μελέτη, στη βάση της προσπάθειάς μας βρίσκεται η πειραματική μέτρηση. Προτού ξεκινήσουμε την αναζήτηση των νομοτελειών που διέπουν το φαινόμενο, πρέπει πρώτα να κάνουμε μέτρηση των αντιστοίχων μεγεθών. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, να μετρήσουμε το ποσό της ενέργειας που συνοδεύει την αντίδραση. Τις περισσότερες φορές η ενέργεια αυτή εμφανίζεται με τη μορφή της θερμότητας. Πρόκειται κατά κανόνα για θερμότητα που εκλύεται κατά την αντίδραση,

και η σχετική μέτρηση που πρέπει να κάνουμε είναι μια θερμοδομετρική μέτρηση της **θερμότητας** (ή του **θερμοτονισμού**) **της αντιδράσεως**.

Έχουμε δει στη σελίδα 108 πώς γίνεται μια θερμοδομετρική μέτρηση, και το ερώτημα τώρα είναι αν θα μπορούσαμε να εφαρμόσουμε μια τέτοια τεχνική στην περίπτωση των χημικών αντιδράσεων. Γιατί όχι, θα έλεγε κανείς. Να βάλουμε την αντίδραση να γίνει μέσα στο θερμιδόμετρο και να μετρήσουμε το ποσό της θερμότητας που ελευθερώνεται. Δυστυχώς όμως λίγες είναι οι αντιδράσεις που πληρούν τις προϋποθέσεις για μια ακριβή μέτρηση του θερμοτονισμού τους. Ο λόγος είναι ότι, για να μπορέσουμε να μετρήσουμε σωστά, οι αντιδράσεις πρέπει να είναι **γρήγορες** (διαφορετικά οι αναπόφευκτες απώλειες θερμότητας αλλοιώνουν το αποτέλεσμα), **ποσοτικές** (προκειμένου να μπορούμε να αναφερθούμε στο ποσό των ουσιών που μετέχουν στην αντίδραση) και τέλος **σαφείς** (για να γνωρίζουμε σε ποιες ουσίες αναφερόμαστε).

Τις ιδιότητες αυτές τις έχουν οι αντιδράσεις ιόντων σε διάλυμα, οι αντιδράσεις υδρογονώσεως κάποιων διπλών δεσμών, κυρίως όμως οι αντιδράσεις καύσεως οργανικών ουσιών. Εφ' όσον οι ουσίες είναι σχετικά απλές και αποτελούνται μόνο από άνθρακα, υδρογόνο και οξυγόνο (η ύπαρξη και άλλων στοιχείων δυσχεραίνει το πρόβλημα), η καύση τους σε ατμόσφαιρα οξυγόνου προς διοξείδιο του άνθρακος και νερό μπορεί να γίνει σε συνθήκες κατάλληλες για τον προσδιορισμό της θερμότητας της αντιδράσεως. Έτσι οι περισσότερες θερμοχημικές σταθερές που διαθέτουμε, προέρχονται από μετρήσεις καύσεως, και πάλι στην καύση καταφεύγουμε όταν χρειάζεται να μετρήσουμε μια νέα ουσία.

Η συσκευή που για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιούμε, το **θερμιδόμετρο καύσεως**, αποτελείται από ένα χαλύβδινο δοχείο με ανθεκτικά τοιχώματα, τη **θερμοδομετρική οβίδα**, μέσα στο οποίο τοποθετείται ζυγισμένη ποσότητα της ουσίας της οποίας τη θερμότητα καύσεως θα προσδιορίσουμε. Το δοχείο πληρούται με O_2 σε πίεση 20 bar και κλείνεται ερμητικά. Η έναυση γίνεται με τη διοχέτευση ηλεκτρικού ρεύματος⁶⁵ μέσω μιας αντιστάσεως που τοποθετείται μέσα στην ουσία, και την εκλυόμενη θερμότητα υπολογίζουμε μετρώντας την ανύψωση της θερμοκρασίας του νερού σε ένα λουτρό όπου έχουμε τοποθετήσει την οβίδα. Για τη ρύθμιση της όλης διατάξεως χρησιμοποιούμε κάποια ουσία αναφοράς, της οποίας τη θερμότητα καύσεως γνω-

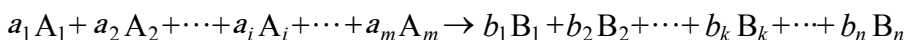
⁶⁵ Το ρεύμα αυτό και η αντίστοιχη τάση πρέπει να μετρηθούν ακριβώς, ώστε η ηλεκτρική ενέργεια, που με τον τρόπο αυτό προστίθεται, να αφαιρεθεί κατά τον υπολογισμό, όπως θα αφαιρεθεί και η ενέργεια καύσεως της αντιστάσεως που έχουμε τοποθετήσει.

ρίζουμε επακριβώς. Με τη διάταξη αυτή μπορούμε να μετρήσουμε τη θερμότητα καύσεως κάποιας ουσίας (συνήθεις τιμές βρίσκονται στην τάξη των 100 kcal/mol) με ακρίβεια καλύτερη από 0,01%.

Η ενέργεια και η ενθαλπία της αντιδράσεως

Προτού προχωρήσουμε στην προσπάθειά μας για την περιγραφή των σχετικών φαινομένων, θα πρέπει να διευκρινίσουμε τους όρους καθώς και τους συμβολισμούς που θα χρησιμοποιήσουμε.

Τη χημική αντίδραση θα τη συμβολίσουμε με τη γενική εξίσωση



όπου: a_i είναι το πλήθος των mol της πρώτης ύλης A_i

b_k είναι το πλήθος των mol του προϊόντος B_k

Ενέργεια της αντιδράσεως θα ονομάζουμε τη μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος κατά την αντίδραση, δηλαδή τη διαφορά του αθροίσματος της εσωτερικής ενέργειας όλων των πρώτων υλών από το άθροισμα της εσωτερικής ενέργειας όλων των προϊόντων

$$\Delta U = \sum_{k=1}^n b_k U_k - \sum_{i=1}^m a_i U_i \quad (202.186)$$

όπου: U_i και U_k είναι οι μοριακές εσωτερικές ενέργειες των πρώτων υλών και των προϊόντων αντιστοίχως.

Ενθαλπία της αντιδράσεως θα ονομάζουμε τη μεταβολή της ενθαλπίας του συστήματος κατά την αντίδραση, δηλαδή τη διαφορά του αθροίσματος της ενθαλπίας όλων των πρώτων υλών από το άθροισμα της ενθαλπίας όλων των προϊόντων

$$\Delta H = \sum_{k=1}^n b_k H_k - \sum_{i=1}^m a_i H_i \quad (202.187)$$

όπου: H_i και H_k είναι οι μοριακές ενθαλπίες των πρώτων υλών και των προϊόντων αντιστοίχως.

Όταν το ΔH ή το ΔU είναι⁶⁶ αρνητικό, λέμε ότι η αντίδραση είναι **εξώθερμη**. Ενέργεια (συνήθως με τη μορφή θερμότητας) βγαίνει προς τα έξω. Η αντίδραση ελευθερώνει ενέργεια. Όταν είναι θετικό, λέμε πως η αντίδραση είναι **ενδόθερμη**. Η αντίδραση απαιτεί ενέργεια για να γίνει.

Με βάση τους ορισμούς αυτούς είναι φανερό ότι αν η αντίδραση γίνεται υπό σταθερό όγκο, σκόπιμο είναι να εργαζόμαστε με την ενέργεια της αντιδράσεως, αν γίνεται υπό σταθερή πίεση, με την ενθαλπία της. Φανερό όμως είναι επίσης ότι μερικές φορές είμαστε υποχρεωμένοι να εργαστούμε με τον ένα ή τον άλλο τρόπο. Για παράδειγμα τις θερμιδομετρικές αντιδράσεις καύσεως τις κάνουμε, όπως αναφέρθηκε, υπό σταθερό όγκο, επομένως αυτό που μετράμε είναι η ενέργεια της αντιδράσεως. Αν ενδιαφερόμαστε για την ενθαλπία της αντιδράσεως, αυτή πώς θα τη βρούμε; Η απάντηση είναι: υπολογιστικά, αρκεί να ξέρουμε τη σχέση που συνδέει τα μεγέθη αυτά μεταξύ τους.

Για την σχέση της ενθαλπίας με την ενέργεια της αντιδράσεως εύκολα βρίσκουμε από τον ορισμό της ενθαλπίας

$$H = U + pV \quad \text{πως}$$

$$\Delta H - \Delta U = \Delta(pV).$$

Αν αναφερόμαστε σε μια ενιαία σταθερή πίεση, τότε

⁶⁶ Τους συμβολισμούς ΔU και ΔH τους έχουμε χρησιμοποιήσει ήδη για να περιγράψουμε τη μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας ή της ενθαλπίας ενός συστήματος, όταν γίνεται κάποια αλλαγή σ' αυτό (π.χ. αλλαγή θερμοκρασίας) που προκαλεί τη μεταβολή. Επειδή μάλιστα μέχρι τώρα εξετάζαμε συστήματα ενός μόνο συστατικού, είχαμε συνηθίσει να θεωρούμε ότι ο συμβολισμός αναφέρεται στο mol μιας μόνο ουσίας. Θα μπορούσε ως εκ τούτου να διερωτηθεί κανείς, μήπως η χρήση του ίδιου συμβολισμού και για την περίπτωση της χημικής αντιδράσεως, θα μπορούσε να δημιουργήσει σύγχυση. Η απάντηση είναι ότι αλλαγή της εσωτερικής ενέργειας ή της ενθαλπίας είναι αλλαγή της εσωτερικής ενέργειας ή της ενθαλπίας, με όποιο τρόπο και αν έχει προέλθει η αλλαγή αυτή. Και ακόμα πως αν αρχίζαμε να δημιουργούμε νέους συμβολισμούς βάζοντας π.χ. δείκτες στα ΔU και ΔH για να διακρίνουμε αν η αλλαγή οφείλεται π.χ. σε θέρμανση ή σε αντίδραση, ο κίνδυνος της συγχύσεως μπορεί να ήταν μεγαλύτερος.

$$\Delta(pV) = p\Delta V = p \left(\sum_{k=1}^n b_k V_k - \sum_{i=1}^m a_i V_i \right)$$

όπου: V_i και V_k είναι οι μοριακοί όγκοι των πρώτων υλών και των προϊόντων αντιστοίχως.

Αν στην αντίδραση μετέχουν μόνο στερεά ή υγρά, το ΔV δεν έχει τιμή τέτοια που χρειάζεται να μας απασχολήσει, θα το θεωρήσουμε αμελητέο και επομένως θα δεχθούμε ότι το ΔH είναι ίσο με το ΔU . Αν μετέχουν και αέρια, τότε αρκεί να ασχοληθούμε μόνο με αυτά. Θα αμελήσουμε τις συμπυκνωμένες φάσεις (στερεά και υγρά) και θεωρώντας τα αέρια ως ιδανικά, οπότε για το καθένα ισχύει η σχέση

$$pV = nRT,$$

θα έχουμε

$$\Delta(pV) = p\Delta V = RT\Delta n$$

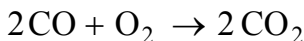
όπου: Δn είναι η συνολική αλλαγή του πλήθους των mol των αερίων που μετέχουν στην αντίδραση.

Η σχέση λοιπόν που συνδέει την ενθαλπία με την ενέργεια μιας αντιδράσεως είναι:

$$\Delta H = \Delta U + RT\Delta n \quad (204.188)$$

Παράδειγμα:

Η ενέργεια της αντιδράσεως



στην οποία όλες οι ουσίες που μετέχουν είναι αέρια, μετρήθηκε στις συνθήκες του θερμιδομέτρου και βρέθηκε πως, με αναγωγή στους 25°C, η θερμότητα που εκλύεται είναι 563,5 J. Η ενθαλπία της αντιδράσεως πόση είναι;

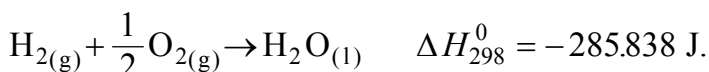
Δεν έχουμε παρά να βάλουμε τις τιμές των μεγεθών ΔU ($= -563.500 \text{ J}$), R ($= 8,3144 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T ($= 298 \text{ K}$), Δn ($= -1$) στη σχέση (204.188), για να υπολογίσουμε πως $\Delta H = -565.977 \text{ J}$.

Εφ' όσον θα ασχοληθούμε εκτός από τα χημικά μεγέθη (το είδος των ουσιών και το πλήθος των mol με τα οποία μετέχουν) και με τα ενεργειακά μεγέθη που εμφανίζονται στην αντίδραση, είναι φανερό ότι ο τρόπος με τον οποίο γράφουμε συνήθως μια χημική αντίδραση δεν επαρκεί. Τη χημική εξίσωση που έχουμε συνηθίσει να τη γράφουμε μόνο σε ότι αφορά την ύλη, πρέπει να τη συμπληρώσουμε με αναφορά και στην ενέργεια. Σύμφωνα με τον ορισμό των ΔH και ΔU είναι φανερό ότι πρέπει συγχρόνως να διευκρινίζουμε σε ποια κατάσταση (στερεά, υγρή ή αέρια) βρίσκεται η κάθε ουσία που μετέχει στην αντίδραση και σε ποιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης αναφερόμαστε.

Η **θερμοχημική εξίσωση** περιγράφει πλήρως την αντίδραση. Εκτός από τη φύση και το πλήθος των mol των ουσιών που μετέχουν, αναφέρει την κατάστασή τους και προσδιορίζει την ενεργειακή μεταβολή που τη συνοδεύει.

Παράδειγμα:

Για την αντίδραση του υδρογόνου με το οξυγόνο γράφουμε:



Η εξίσωση λέει ότι κατά τον σχηματισμό ενός mol ύδατος σε κατάσταση υγρού από ένα mol αέριο υδρογόνο και μισό mol αέριο οξυγόνο, ελευθερώνεται (αυτό δηλώνει το πρόσημο – του ΔH) ενέργεια η οποία, αν υπολογιστεί ως μεταβολή της ενθαλπίας του αντιδρώντος συστήματος στη θερμοκρασία των 298 K (ο δείκτης 298 του ΔH) και υπερπίεση 0 (ο εκθέτης 0 του ΔH), δηλαδή σε κανονική πίεση μιας ατμόσφαιρας, έχει την παραπάνω τιμή.

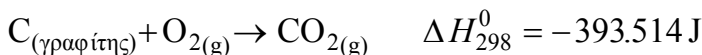
Όπως αναφέρθηκε, είναι πολύ λίγες οι αντιδράσεις οι οποίες γίνονται με τρόπο που να επιτρέπει τον άμεσο πειραματικό προσδιορισμό του θερμοτονισμού τους. Έτσι το εύλογο ερώτημα είναι, τι κάνουμε, τι μπορούμε να πούμε για αντιδράσεις που δεν γίνονται γρήγορα, ποσοτικά και σαφώς. Ή ακόμα πώς μπορούμε να προβλέψουμε το θερμοτονισμό αντιδράσεων που δεν ξέρουμε καν αν γίνονται, επειδή ίσως ακόμα δεν έχουμε βρει τις κατάλληλες συνθήκες για να τις πραγματοποιήσουμε.

Η απάντηση είναι ότι μπορούμε για οποιαδήποτε αντίδραση να υπολογίσουμε έμμεσα τον θερμοτονισμό της με τη βοήθεια του **κανόνα του Heί**. Ο κανόνας αυτός, ο οποίος εκφράζει στην πραγματικότητα το πρώτο θερμοδυναμικό αξίωμα⁶⁷, προβλέπει ότι η ενεργειακή μεταβολή που συνοδεύει μια αντίδραση είναι ανεξάρτητη από το δρόμο που ακολουθήθηκε για να γίνει η αντίδραση. Είτε κατευθείαν μετρήσουμε την αλλαγή της ενθαλπίας κατά την αντίδραση (ενθαλπία της αντιδράσεως) είτε έμμεσα (μέσω κάποιων άλλων αντιδράσεων) την υπολογίσουμε, το αποτέλεσμα είναι το ίδιο.

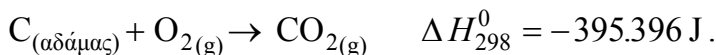
Παράδειγμα:

Η αντίδραση μετατροπής του γραφίτη σε αδάμαντα δεν είναι δυνατόν να γίνει σε συνθήκες που να επιτρέπουν τον προσδιορισμό του θερμοτονισμού της. Χρειάζεται πολύ χρόνο, θερμοκρασίες της τάξεως των χιλιάδων K και πιέσεις της τάξεως των χιλιάδων bar. Ποιος να είναι άραγε ο θερμοτονισμός της;

Αυτό που μπορούμε να μετρήσουμε είναι η ενθαλπία της αντιδράσεως κατά την καύση του γραφίτη



και κατά την καύση του αδάμαντα



Αν γράφαμε, σύμφωνα με τη σχέση (202.187), για την κάθε μια από τις αντιδράσεις αυτές αναλυτικά τη μεταβολή της ενθαλπίας της, θα έπρεπε να γράψουμε:

$$H_{CO_2} - H_{C_{(\text{γραφίτης})}} - H_{O_2} = -393.514 \text{ J} \quad \text{και}$$

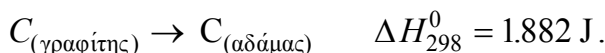
$$H_{CO_2} - H_{C_{(\text{αδάμας})}} - H_{O_2} = -395.396 \text{ J}.$$

⁶⁷ Ενδιαφέρον είναι ότι ο κανόνας του Heί διατυπώθηκε (1840) αρκετά χρόνια πριν από το πρώτο θερμοδυναμικό αξίωμα.

Αν τώρα αφαιρέσουμε, όπως έχουμε το δικαίωμα βάσει του πρώτου θερμοδυναμικού αξιώματος και του κανόνα του Ηεί, από την πρώτη εξίσωση τη δεύτερη, βρίσκουμε:

$$H_{C_{(αδάμας)}} - H_{C_{(γραφίτης)}} = 1.882 \text{ J} .$$

Σύμφωνα όμως με τον ορισμό της ενθαλπίας της αντιδράσεως από τη σχέση (202.187), είναι φανερό πως η παραπάνω εξίσωση δεν είναι τίποτα άλλο παρά η ενθαλπία της αντιδράσεως για τη μετατροπή του γραφίτη σε αδάμαντα. Είναι ακριβώς η απάντηση στο ερώτημα που είχαμε θέσει. Χωρίς να έχουμε μετρήσει τον θερμοτονισμό, μπορούμε να γράψουμε τη θερμοχημική εξίσωση για την αντίδραση αυτή:



Η κανονική ενθαλπία σχηματισμού

Η επιτυχία της παραπάνω μεθόδου για τον έμμεσο προσδιορισμό της ενθαλπίας (ή της ενέργειας) μιας αντιδράσεως είναι προφανής. Με τον τρόπο αυτό μπορούμε να υπολογίσουμε τον θερμοτονισμό της οποιασδήποτε αντιδράσεως θελήσουμε, ανεξάρτητα από το αν ξέρουμε ότι η αντίδραση γίνεται στην πραγματικότητα ή απλώς την έχουμε "φανταστεί". Αρκεί να έχουμε κάποια θερμοχημικά δεδομένα για τις ουσίες που εμφανίζονται στην αντίδραση (τα οποία παίρνουμε, όπως αναφέρθηκε, συνήθως από αντιδράσεις καύσεως), ώστε με κατάλληλο συνδυασμό των δεδομένων αυτών μεταξύ τους, να υπολογίσουμε το θερμοτονισμό της αντιδράσεως που μας ενδιαφέρει.

Την επιτυχία του συλλογισμού την εκμεταλλευτήκαμε παραπέρα για να κάνουμε τους υπολογισμούς ακόμα πιο εύκολους. Η σκέψη που μας οδήγησε σ' αυτό ήταν η ακόλουθη: Γιατί να πρέπει κάθε φορά να αναφερόμαστε στις αντιδράσεις της καύσεως κάνοντας προσθαφαιρέσεις, και να μην έχουμε συγκεκριμένες τιμές για την ενθαλπία κάθε ουσίας τις οποίες θα βάζουμε κατευθείαν στη σχέση (202.187), για να υπολογίσουμε την ενθαλπία της αντιδράσεως που μας ενδιαφέρει;

Η ιδέα είναι ελκυστική, μόνο που όπως αναφέραμε, δεν ξέρουμε ποια είναι η απόλυτη τιμή της ενθαλπίας μιας ουσίας και μόνο σχετικές τιμές για την αλλαγή της μπορούμε να υπολογίσουμε, όπως κάναμε για την περίπτωση του Hg στο διάγραμμα του σχήματος 187.26, αφού δεχθήκαμε προηγουμένως αυθαίρετα ότι η ενθαλπία του στους 0 K έχει την τιμή 0. Τη σκέψη να κάνουμε το ίδιο και για τη χημική αντίδραση, να δώσουμε δηλαδή αυθαίρετες τιμές για την ενθαλπία των διάφόρων ενώσεων, πρέπει να την απορρίψουμε αμέσως, για τον απλούστατο λόγο ότι οι χημικές ενώσεις μπορούν κατά την αντίδραση να μετατραπούν η μια στην άλλη.

Όσο εξετάζαμε μία μόνο ουσία που έμενε κατά τη διάρκεια μιας φυσικής μεταβολής αναλλοίωτη (π.χ. όταν τη θερμαίναμε), είχαμε το δικαίωμα να θεωρήσουμε ότι η ενθαλπία της έχει σε μια κάποια θερμοκρασία την τιμή που εμείς αυθαίρετα ορίζαμε. Τώρα όμως έχουμε τη χημική αντίδραση. Η ουσία μας, αν είναι πρώτη ύλη, θα "χαθεί", θα πάνγει να υπάρχει, αν είναι προϊόν, θα "δημιουργηθεί", θα εμφανιστεί καινούργια. Δίνοντας αυθαίρετες τιμές για την ενθαλπία της, θα βρίσκαμε από τον υπολογισμό τιμές της ενθαλπίας της αντιδράσεως οι οποίες δεν θα είχαν καμιά σχέση με την πραγματικότητα.

Υπάρχουν όμως ουσίες που δεν μπορούν να μετατραπούν η μια στην άλλη με μια χημική αντίδραση. Αυτά είναι τα χημικά στοιχεία. Γι' αυτά θα είχαμε το δικαίωμα να ορίσουμε αυθαίρετες τιμές της ενθαλπίας τους. Και αυτό ακριβώς έχουμε κάνει. Κάναμε μια παραδοχή με πολύ σοβαρές και εξαιρετικά χρήσιμες επιπτώσεις, την ακόλουθη:

Επειδή τα στοιχεία δεν μπορούν να μετατραπούν το ένα στο άλλο κατά τη διάρκεια μιας αντιδράσεως, μπορούμε να δεχθούμε ότι η ενθαλπία τους σε κάποια θερμοκρασία και πίεση έχει μια τιμή την οποία αυθαίρετα εμείς ορίζουμε. Οι συνθήκες αναφοράς που επιλέχθηκαν είναι η κανονική πίεση μιας atm και η θερμοκρασία των 298 K. Ως τιμή για την ενθαλπία όλων των στοιχείων δεχθήκαμε την τιμή μηδέν.

Τώρα πια, με βάση την παραδοχή αυτή μπορούμε (χρησιμοποιώντας πάλι τα θερμοχημικά δεδομένα από τις μετρήσεις σε αντιδράσεις καύσεως) να υπολογίσουμε για την κάθε ουσία ποια θα ήταν η ενθαλπία της αντιδράσεως σχηματισμού της από τα στοιχεία που την αποτελούν σε κανονικές συνθήκες. Δεν έχει σημασία, όπως τονίσαμε, αν υπό κανονικές συνθήκες η αντίδραση αυτή του σχηματισμού είναι εφικτή ή όχι. Το αποτέλεσμα για το ΔH

της είναι αυτό που μας δίνει ο υπολογισμός, και είναι σωστό. Δεν μπορεί να είναι άλλο. Το απαιτεί αυτό το πρώτο θερμοδυναμικό αξίωμα που κρύβεται όπως είδαμε κάτω από τον κανόνα του Hei.

Πίνακας V
Κανονικές ενθαλπίες σχηματισμού ΔH_f^0

Ουσία	ΔH_f^0 σε kJ/mol	Ουσία	ΔH_f^0 σε kJ/mol	Ουσία	ΔH_f^0 σε kJ/mol
C _(γραφίτης)	0	n-C ₄ H ₁₀ (g)	-126,15	HCl _(g)	-92,31
C _(αδάμας)	1,88	i-C ₄ H ₁₀ (g)	-134,52	HBr _(g)	-36,23
CO _(g)	-110,52	C ₆ H ₆ (g)	82,93	HJ _(g)	25,94
CO ₂ (g)	-393,51	CH ₃ OH _(g)	-201,17	S _(ρομβικό)	0
CH ₄ (g)	-74,85	C ₂ H ₅ OH _(g)	-236,92	S _(μονοκλινές)	0,30
C ₂ H ₄ (g)	52,30	H ₂ O _(l)	-285,84	SO ₂ (g)	-296,90
C ₂ H ₂ (g)	226,73	H ₂ O _(g)	-241,83	SO ₃ (g)	-395,18
C ₂ H ₆ (g)	-84,68	NH ₃ (g)	-46,19	CaCO ₃ (s)	-1206,87
C ₃ H ₈ (g)	-103,85	HF _(g)	-268,61	AgCl _(s)	-127,03

Την ενθαλπία της αντιδράσεως σχηματισμού ενός mol μιας ενώσεως από τα στοιχεία της υπό κανονικές συνθήκες (θερμοκρασία 298 K και πίεση 1 atm) ονομάζουμε **κανονική ενθαλπία σχηματισμού**. Τη συμβολίζουμε με ΔH_f^0 όπου ο δείκτης f (formation) συμβολίζει ότι πρόκειται για την αντίδραση σχηματισμού και ο εκθέτης 0 ότι έχουμε μηδενική υπερπίεση, κανονική δηλαδή πίεση 1 atm. Η κανονική ενθαλπία σχηματισμού των στοιχείων⁶⁸ είναι εξ ορισμού μηδέν.

⁶⁸ Αν το στοιχείο μπορεί να εμφανίζεται στις κανονικές συνθήκες υπό διάφορες αλλοτροπικές μορφές, την τιμή 0 την αποδίδουμε στην συνηθέστερη αλλοτροπική μορφή. Έτσι για παράδειγμα δίνουμε για τον άνθρακα την τιμή 0 για τη μορφή του γραφίτη ενώ η μορφή του αδάμαντος έχει (όπως άλλωστε υπολογίσαμε στο παράδειγμα της σελίδας 206) την τιμή 1,88 kJ mol⁻¹.

Με βάση τις τιμές των κανονικών ενθαλπιών σχηματισμού, οι οποίες για τις περισσότερες συνήθεις ουσίες βρίσκονται καταχωρισμένες σε πίνακες όπως ο πίνακας V, μπορούμε να υπολογίσουμε σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης την ενθαλπία της οποιασδήποτε αντιδράσεως, όσο πολύπλοκη και αν είναι αυτή, βάσει της σχέσης:

$$\Delta H_{298}^0 = \sum_{k=1}^n b_k \Delta H_{f_k}^0 - \sum_{i=1}^m a_i \Delta H_{f_i}^0 \quad (210.189)$$

όπου: $\Delta H_{f_i}^0$ και $\Delta H_{f_k}^0$ οι κανονικές ενθαλπίες σχηματισμού για ένα mol της κάθε πρώτης ύλης και του κάθε προϊόντος.

Με τον ίδιο τρόπο όπως έγινε για τις ενώσεις, ορίστηκε και η **κανονική ενθαλπία σχηματισμού ιόντος σε υδατικό διάλυμα** για απείρως αραιά διαλύματα. Εδώ όμως, επειδή κατά τη διάρκεια μιας αντιδράσεως μπορεί ένα ιόν να πάψει να είναι ιόν και να δώσει το φορτίο του για το σχηματισμό ενός άλλου ιόντος, δεν είχαμε τη δυνατότητα να ορίσουμε την τιμή μηδέν παρά για ένα μόνο ιόν. Για το σκοπό αυτό επελέγη το ιόν του υδρογόνου για το οποίο ισχύει:

$$\Delta H_f^0 \left[H_{(aq)}^+ \right] = 0 .$$

Τιμές κανονικών ενθαλπιών σχηματισμού ιόντων βρίσκει κανείς σε πίνακες όπως ο πίνακας VI.

Πέρα από την τόσο επιτυχημένη και αποτελεσματική χρήση των κανονικών ενθαλπιών σχηματισμού, έχει ακολουθηθεί και ένας άλλος δρόμος για τον υπολογισμό της ενθαλπίας μιας αντιδράσεως. Αυτός βασίζεται στην αναγνώριση του γεγονότος ότι η ενθαλπία της κάθε αντιδράσεως είναι φανερό ότι οφείλεται στον σχηματισμό ή τη διάλυση των δεσμών ανάμεσα στα άτομα της κάθε ενώσεως που παίρνει μέρος στην αντίδραση. Η ύπαρξη του συγκεκριμένου δεσμού είναι αυτή που καθορίζει το ενεργειακό περιεχόμενο της ουσίας. Η σκέψη αυτή οδήγησε στην προσπάθεια να δημιουργηθούν πίνακες, όπου να αναφέρεται όχι πια η ενθαλπία σχηματισμού μιας ενώσεως, αλλά η **ενέργεια του κάθε δεσμού**.

Βρίσκει κανείς στη βιβλιογραφία τέτοιες τιμές, επειδή όμως αφ' ενός τα πειραματικά δεδομένα που πρέπει να χρησιμοποιήσουμε δεν είναι πάντα αρκετά σίγουρα και αφ' ετέρου είμαστε υποχρεωμένοι για την εύρεση των τιμών της ενέργειας των δεσμών να κάνουμε κάποιες συμπληρωματικές

υποθέσεις και παραδοχές, δεν μπορούμε να θεωρούμε τις τιμές αυτές ως απολύτως βεβαιωμένες. Έτσι οι υπολογισμοί που γίνονται με βάση την ενέργεια των δεσμών, δεν δίνουν τόσο ακριβή αποτελέσματα και πρέπει να καταφεύγουμε σ' αυτούς μόνο, όταν δεν μπορούμε να βρούμε στοιχεία για την ενθαλπία σχηματισμού.

Πίνακας VI

Κανονικές ενθαλπίες ΔH_f^0

σχηματισμού ιόντων σε αραιά υδατικά διαλύματα

Ιόν	ΔH_f^0 σε kJ/mol	Ιόν	ΔH_f^0 σε kJ/mol	Ιόν	ΔH_f^0 σε kJ/mol
H^+	0	HSO_4^-	-885,75	Ag^+	105,90
OH^-	-229,95	SO_4^{2-}	-907,51	$Ag(NH_3)_2^+$	-111,80
F^-	-329,11	CH_3COO^-	-488,86	$Ag(CN)_2^-$	269,87
Cl^-	-167,44	CO_3^{2-}	-676,26	Ca^{2+}	-542,96
Br^-	-120,92	NH_4^+	-132,80	Fe^{2+}	-87,86
I^-	-55,94	NO_2^-	-106,27	Fe^{3+}	-47,70
S^{2-}	32,64	NO_3^-	-206,56	Na^+	-239,66
HS^-	-17,15	CN^-	151,04	K^+	-251,25

Η εξάρτηση της ΔU και της ΔH από τη θερμοκρασία

Η έννοια της κανονικής ενθαλπίας σχηματισμού και οι αντίστοιχοι πίνακες που έχουμε στη διάθεσή μας, μας έχουν δώσει τη δυνατότητα να υπολογίζουμε υπό κανονικές συνθήκες την ενθαλπία οποιασδήποτε αντιδράσεως θελήσουμε. Αυτό είναι κάτι πάρα πολύ ευχάριστο, το ερώτημα όμως είναι, αν μας αρκεί. Και η απάντηση είναι φυσικά, όχι. Η γνώση της ενθαλπίας της αντιδράσεως σε κανονικές συνθήκες, μπορεί να είναι πολύ χρήσιμη, δεν είναι όμως αρκετή. Για τον απλούστατο λόγο ότι οι αντιδράσεις δεν γίνονται πάντα υπό κανονικές συνθήκες.

Συνήθως δουλεύουμε σε κάποια άλλη θερμοκρασία από τους $25^\circ C$ και θα πρέπει να αναζητήσουμε τον τρόπο, πώς από την ενθαλπία αντιδράσεως

στους 25°C θα υπολογίσουμε την ενθαλπία αντιδράσεως σε οποιαδήποτε θερμοκρασία.

Από τον ορισμό της ενθαλπίας της αντιδράσεως με τη σχέση (202.187) και της ενέργειας της αντιδράσεως με τη σχέση (202.186) γίνεται φανερό πως αν κρατήσουμε την πίεση σταθερή, η μεταβολή της ενθαλπίας της αντιδράσεως με τη θερμοκρασία θα περιγράφεται από τη σχέση

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \sum_{k=1}^n b_k \left(\frac{\partial H_k}{\partial T}\right)_p - \sum_{i=1}^m a_i \left(\frac{\partial H_i}{\partial T}\right)_p$$

και αν κρατήσουμε τον όγκο σταθερό, η μεταβολή της ενέργειας της αντιδράσεως με τη θερμοκρασία θα περιγράφεται από τη σχέση

$$\left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T}\right)_V = \sum_{k=1}^n b_k \left(\frac{\partial U_k}{\partial T}\right)_V - \sum_{i=1}^m a_i \left(\frac{\partial U_i}{\partial T}\right)_V .$$

Από τους ορισμούς

$$C_p = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p \quad \text{και} \quad C_V = \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T}\right)_V$$

προκύπτει ότι

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \sum_{k=1}^n b_k C_{p_k} - \sum_{i=1}^m a_i C_{p_i} \quad (212.190)$$

$$\text{και} \quad \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T}\right)_V = \sum_{k=1}^n b_k C_{V_k} - \sum_{i=1}^m a_i C_{V_i} . \quad (212.191)$$

όπου: C_{p_i} , C_{V_i} και C_{p_k} , C_{V_k} είναι οι ειδικές θερμότητες των πρώτων υλών και των προϊόντων αντιστοίχως.

Αν με εντελώς ανάλογο τρόπο όπως στις σχέσεις (202.186) και (202.187) συμβολίσουμε τη διαφορά των αθροισμάτων των ειδικών θερμότητων με ΔC_p και ΔC_V

$$\Delta C_p = \sum_{k=1}^n b_k C_{p_k} - \sum_{i=1}^m a_i C_{p_i} \quad \text{και}$$

$$\Delta C_V = \sum_{k=1}^n b_k C_{V_k} - \sum_{i=1}^m a_i C_{V_i}, \quad (213.192)$$

οι σχέσεις (212.190) και (212.191) παίρνουν την απλή μορφή:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p \quad \text{και} \quad \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_V = \Delta C_V. \quad (213.193)$$

Οι σχέσεις αυτές μας φανερώνουν κάτι πολύ ενδιαφέρον και χρήσιμο: Ο συντελεστής θερμοκρασίας της ενθαλπίας και της ενέργειας της αντιδράσεως ισούται με τη διαφορά των μοριακών θερμοτήτων των προϊόντων και των πρώτων υλών⁶⁹.

Τώρα πια, με βάση τις σχέσεις (213.193) μπορούμε κρατώντας κάθε φορά την πίεση ή τον όγκο σταθερό να υπολογίσουμε την ενθαλπία ή την ενέργεια της αντιδράσεως σε μια οποιαδήποτε θερμοκρασία T_2 , εφ' όσον τη γνωρίζουμε σε κάποια θερμοκρασία T_1 . Σαν θερμοκρασία αφετηρίας είναι φυσικό να προτιμούμε συνήθως τη θερμοκρασία των 298 K, όπου με τη βοήθεια των στοιχείων της βιβλιογραφίας γνωρίζουμε κατά κανόνα την ενθαλπία ή την ενέργεια της αντιδράσεως.

Εάν στην περιοχή θερμοκρασιών που επισκοπούμε (από T_1 μέχρι T_2) έχουμε για κάποιες από τις ουσίες που μετέχουν στην αντίδραση και αλλαγές που συνοδεύονται με εμφάνιση λανθάνουσας ενέργειας, δεν πρέπει φυσικά να παραλείψουμε να προσθέσουμε τους όρους

$$\Delta H_\Lambda = \sum_{k=1}^n b_k H_{\Lambda_k} - \sum_{i=1}^m a_i H_{\Lambda_i} \quad \text{ή} \quad \Delta U_\Lambda = \sum_{k=1}^n b_k U_{\Lambda_k} - \sum_{i=1}^m a_i U_{\Lambda_i}$$

που περιλαμβάνουν τις λανθάνουσες ενθαλπίες H_Λ και ενέργειες U_Λ των προϊόντων και των πρώτων υλών.

⁶⁹ Η εξάρτηση αυτή είναι γνωστή ως **κανόνας του Kirchhoff** από τα μέσα του 19^{ου} αιώνα.

Οι γενικές σχέσεις που θα μας δώσουν την ενθαλπία ή την ενέργεια μιας αντιδράσεως είναι :

$$\Delta H_{T_2} = \int_{T=T_1}^{T_2} \Delta C_p dT + \Delta H_{T_1} + \Delta H_{\Lambda} \quad \text{και} \quad (214.194)$$

$$\Delta U_{T_2} = \int_{T=T_1}^{T_2} \Delta C_V dT + \Delta U_{T_1} + \Delta U_{\Lambda}$$

Εάν γνωρίζουμε τα ΔC_p και ΔC_V της αντιδράσεως καθώς και την εξάρτησή τους από τη θερμοκρασία, είναι εφικτός ο υπολογισμός των ολοκληρωμάτων στις σχέσεις (214.194). Ανάλογα με την ακρίβεια που επιδιώκουμε στον υπολογισμό, (με τους ίδιους τρόπους που εφαρμόσαμε στη σελίδα 188 για τον υπολογισμό της ενθαλπίας μιας μόνο ουσίας) μπορούμε να κάνουμε τις ακόλουθες προσεγγίσεις⁷⁰ για τον υπολογισμό των ολοκληρωμάτων:

1. **Η χονδροειδέστερη προσέγγιση.** Αν η θερμοκρασία T_2 βρίσκεται κοντά στην T_1 και οι απαιτήσεις ακρίβειας είναι μικρές, μπορούμε να δεχθούμε ότι η ΔH μένει σταθερή. Πράγμα που ισοδυναμεί με την παραδοχή ότι το ΔC_p είναι ίσο με το μηδέν.
2. **Η απλούστερη περίπτωση.** Να δεχθούμε ότι το ΔC_p είναι σταθερό.

Τότε
$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p (T_2 - T_1).$$

Αν η έκταση της θερμοκρασίας είναι μεγάλη, μπορούμε να χωρίσουμε την όλη περιοχή σε τμήματα και μέσα στο κάθε τμήμα να θεωρήσουμε ότι το ΔC_p είναι σταθερό.

3. **Ανάπτυξη σε σειρά.** Αν (για όλες τις ουσίες που μετέχουν στην αντίδραση) μπορούμε να περιγράψουμε την εξάρτηση του C_p από τη θερμοκρασία σύμφωνα με τη σχέση (189.178), και έχουμε στη

⁷⁰ Όσα ακολουθούν αναφέρονται στην περίπτωση υπολογισμών για την ενθαλπία της αντιδράσεως, όπως όμως είναι φυσικό, για τον υπολογισμό της ενέργειας της αντιδράσεως ισχύουν ακριβώς οι ίδιες σχέσεις, με μόνη τη διαφορά ότι αντί του C_p εμφανίζεται το C_V .

διάθεσή μας (για όλες φυσικά τις ουσίες) τις σταθερές για μια τέτοια ανάπτυξη σε σειρά, τότε υπολογίζουμε το ΔH_{T_2} από τη σχέση

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta\alpha(T_2 - T_1) + \frac{\Delta\beta}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{\Delta\gamma}{3}(T_2^3 - T_1^3)$$

όπου: $\Delta\alpha$, $\Delta\beta$ και $\Delta\gamma$ είναι οι διαφορές των συντελεστών της εξίσωσης (189.178) για τα προϊόντα και τις πρώτες ύλες:

$$\Delta\alpha = \sum_{k=1}^n b_k \alpha_k - \sum_{i=1}^m a_i \alpha_i, \quad \Delta\beta = \sum_{k=1}^n b_k \beta_k - \sum_{i=1}^m a_i \beta_i, \quad \Delta\gamma = \sum_{k=1}^n b_k \gamma_k - \sum_{i=1}^m a_i \gamma_i.$$

Αν για όλες τις ουσίες που μετέχουν στην αντίδραση, μπορούμε να περιγράψουμε την εξάρτηση του C_p τους από τη θερμοκρασία σύμφωνα με τη σχέση (189.179) και διαθέτουμε (για όλες φυσικά πάλι τις ουσίες) τις σταθερές για αυτή την ανάπτυξη, τότε η σχέση που δίνει το ΔH_{T_2} γίνεται⁷¹:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta\alpha'(T_2 - T_1) + \frac{\Delta\beta'}{2}(T_2^2 - T_1^2) - \Delta\gamma'\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right).$$

όπου: $\Delta\alpha'$, $\Delta\beta'$ και $\Delta\gamma'$ είναι πάλι οι διαφορές των αντιστοίχων συντελεστών.

4. Γραφική μέθοδος. Όταν διαθέτουμε την πλήρη καμπύλη της εξάρτησης του C_p της κάθε ουσίας που μετέχει στην αντίδραση από τη θερμοκρασία, μπορούμε να κάνουμε γραφική ολοκλήρωση. Από τις τιμές του C_p της κάθε ουσίας σε κάθε θερμοκρασία θα υπολογίσουμε το ΔC_p της αντιδράσεως για κάθε θερμοκρασία και θα κατασκευάσουμε ένα νέο διάγραμμα του ΔC_p ως προς T , του οποίου στη συνέχεια θα προσδιορίσουμε το εμβαδόν με τις μεθόδους που αναφέρονται στη σελίδα 189.

⁷¹ Η σχέση αυτή είναι απλούστερη από την προηγούμενη, επειδή δεν εμφανίζεται σ' αυτή η τρίτη δύναμη της θερμοκρασίας. Παλαιότερα που δεν είχαμε κατά τους υπολογισμούς τη βοήθεια των ηλεκτρονικών υπολογιστών, το στοιχείο αυτό είχε κάποια σημασία και ως εκ τούτου θεωρείτο ότι η σχέση (189.179) υπερτερεί της (189.178).

Η ΔS και η εξάρτησή της από τη θερμοκρασία

Με εντελώς ανάλογο τρόπο όπως ορίστηκε η ενέργεια και η ενθαλπία της αντιδράσεως, ορίζεται και η αλλαγή της εντροπίας του συστήματος κατά τη χημική αντίδραση, η **εντροπία της αντιδράσεως** ως

$$\Delta S = \sum_{k=1}^n b_k S_k - \sum_{i=1}^m a_i S_i \quad (216.195)$$

όπου: S_i και S_k είναι οι μοριακές εντροπίες των πρώτων υλών και των προϊόντων αντιστοίχως.

Για να βρούμε πώς αλλάζει η εντροπία της αντιδράσεως με τη θερμοκρασία, πρέπει να λάβουμε υπόψη μας ότι για την κάθε ουσία ισχύει η σχέση

$$S_{T_2} = S_{T_1} + \int_{T=T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$$

και ότι στη σχέση (213.192) ορίσαμε το ΔC_p ως αλλαγή του αθροίσματος της ειδικής θερμότητας όλων των ουσιών που μετέχουν στην αντίδραση. Τότε μπορούμε να δούμε ότι για την εντροπία της αντιδράσεως ισχύει:

$$\Delta S_{T_2} = \Delta S_{T_1} + \int_{T=T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p}{T} dT. \quad (216.196)$$

Αν έχουμε και εμφάνιση λανθάνουσας θερμότητας, πρέπει φυσικά να ληφθούν υπόψη για την κάθε ουσία και οι αντίστοιχοι όροι όπως στη σχέση (197.185).

Για τον υπολογισμό του ολοκληρώματος στη σχέση (216.196) μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τους ίδιους τρόπους όπως και στην περίπτωση της ενθαλπίας της αντιδράσεως.

1. **Η χονδροειδέστερη προσέγγιση.** Να δεχθούμε ότι η ΔS μένει σταθερή.
2. **Η απλούστερη περίπτωση.** Να δεχθούμε ότι το ΔC_p είναι σταθερό. Οπότε

$$\Delta S_{T_2} = \Delta S_{T_1} + \Delta C_p \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

3. **Ανάπτυξη σε σειρά.** Αν το C_p δίνεται από τη σχέση

$$C_{p_i} = \alpha_i + \beta_i T + \gamma_i T^2 + \dots \quad \text{Τότε}$$

$$\Delta S_{T_2} = \Delta S_{T_1} + \Delta \alpha \ln \frac{T_2}{T_1} + \Delta \beta (T_2 - T_1) + \frac{\Delta \gamma}{2} (T_2^2 - T_1^2)$$

4. **Γραφική μέθοδος.** Από τις τιμές των C_p της κάθε ουσίας που μετέχει στην αντίδραση θα υπολογίσουμε το ΔC_p για κάθε θερμοκρασία, θα κατασκευάσουμε ένα διάγραμμα του $\Delta C_p/T$ ως προς T ή κατά Lewis ένα διάγραμμα ΔC_p ως προς $\ln T$ και θα προσδιορίσουμε το εμβαδόν του με τις γνωστές μεθόδους.

Η αυθόρμητη κατεύθυνση

Πότε μια αντίδραση γίνεται αυθόρμητα;

Προτού προσπαθήσουμε να απαντήσουμε αυτό το ερώτημα, ίσως θα έπρεπε να διερωτηθούμε γενικότερα, τι είναι αυτό που προκαλεί τις μεταβολές στη Φύση; Πότε γίνεται αυθόρμητα μια μεταβολή σε ένα σύστημα; Ή, πράγμα που κατά βάθος ίσως είναι το ίδιο, ποια είναι η συνθήκη που κρατάει ένα σύστημα σε ισορροπία;

Αυτό που μας έχει διδάξει η εμπειρία μας, είναι πως αν σε ένα σύστημα επιτρέπουμε την εναλλαγή ενέργειας με το περιβάλλον του, αυτό τείνει να ελαττώσει την ενέργεια που περιέχει. Να μειώσει την εσωτερική του ενέργεια (ή την ενθαλπία του). Μια πέτρα που την αφήνουμε ελεύθερη πέφτει, ένα συμπιεσμένο αέριο εκτονώνεται, ένα φλιτζάνι καφές κρυνώνει. Αν απο-

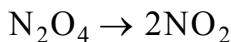
κλείσουμε το σύστημα και εμποδίσουμε την ελάττωση της ενέργειας, το σύστημα ισορροπεί. Το κριτήριο της ισορροπίας θα ήταν $\Delta U = 0$ ή $\Delta H = 0$.

Εκτός αυτού το δεύτερο θερμοδυναμικό αξίωμα μας έδωσε ένα ακόμα κριτήριο. Μας δίδαξε ότι και σε ένα αποκλεισμένο σύστημα (εκεί όπου δεν μπορεί να αλλάξει η U ή η H) πάλι υπάρχει μια αυθόρμητη κατεύθυνση που είναι η τάση για την αύξηση της εντροπίας. Αν το σύστημα μπορεί να μεγαλώσει την εντροπία του, τότε θα κινηθεί αυθόρμητα προς την κατεύθυνση αυτή. Το κριτήριο για την ισορροπία είναι $\Delta S = 0$.

Αν έρθουμε τώρα στη χημική αντίδραση, μπορούμε να προβλέψουμε προς ποια κατεύθυνση θα είναι αυτή αυθόρμητη; Αν υποθεθεί πως δεν το ξέραμε, μπορούμε να προείπουμε ότι το υδρογόνο και το οξυγόνο τείνουν αυθόρμητα να ενωθούν μεταξύ τους ή μήπως η αντίθετη κατεύθυνση, η διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο είναι η αυθόρμητη;

Η άποψη που αρχικά⁷² έγινε δεκτή ήταν πως το κριτήριο βρίσκεται στο ποσό της θερμότητας που ελευθερώνει η αντίδραση. Όπως ένα σύστημα, εφ' όσον του το επιτρέψουμε, τείνει να ελαττώσει την ενθαλπία του, έτσι και η χημική αντίδραση είναι αυθόρμητη προς την κατεύθυνση που το ΔH είναι αρνητικό. Κριτήριο λοιπόν για το αυθόρμητο μιας αντιδράσεως είναι το κατά πόσον αυτή είναι εξώθερμη.

Υπάρχουν εν τούτοις αντιδράσεις (σπάνιες, είναι η αλήθεια στη συνηθισμένη θερμοκρασία) που είναι αυθόρμητες, ενώ είναι ενδόθερμες. Όπως για παράδειγμα η διάσπαση



η οποία σε θερμοκρασία περιβάλλοντος γίνεται αυθόρμητα υπό απορρόφηση θερμότητας. Τέτοιες αντιδράσεις πώς θα μπορούσαμε να τις ερμηνεύσουμε; Και το χειρότερο είναι ότι όσο ανεβαίνουμε με τη θερμοκρασία, τόσο οι ενδόθερμες αντιδράσεις διασπάσεως πληθαίνουν, ώστε στο τέλος καταντούν να είναι ο κανόνας. Αρκεί να ανεβάσει κανείς αρκετά τη θερμοκρασία, για να διαπιστώσει ότι όλες οι ενώσεις (ακόμα και το νερό) κάποτε θα διασπασθούν. Κάτι άλλο λοιπόν συμβαίνει και σήμερα ξέρουμε τι.

⁷² Η πρόταση παρουσιάστηκε στα μέσα του 19^{ου} αιώνα από τον **Thomsen**, διαδόθηκε όμως όταν λίγο αργότερα υποστηρίχθηκε από τον **Berthelot**, του οποίου η γνώμη βάρυνε ιδιαιτέρως, αφού εθεωρείτο και δικαίως λόγω μακράς ενασχόλησης (η θερμοδομετρική οβίδα που περιγράφηκε στη σελίδα 201 και τη χρησιμοποιούμε ακόμα και σήμερα, δική του επιινόηση ήταν) κατ' εξοχήν αρμόδιος να έχει άποψη σε θέματα θερμοχημείας.

Η άποψη πως η κατεύθυνση της αντιδράσεως κρίνεται από το κατά πόσον ελευθερώνει ή απορροφά ενέργεια, ήταν κατά το εξής σωστή: ενεργειακός είναι ο λόγος που καθορίζει την κατεύθυνση. Το κριτήριο είναι ενεργειακό, μόνο που για να βρούμε την πραγματική "κινητήρια δύναμη" που θα αποφασίσει για την κατεύθυνση της αντιδράσεως, δεν αρκεί να υπολογίσουμε μόνο την ενθαλπία ή την ενέργεια της. Πρέπει να λάβουμε υπόψη μας ότι κάποιο, σημαντικό ενδεχομένως, ποσό ενέργειας "κρύβεται" λόγω της εντροπίας με τη μορφή του γινομένου $T \cdot S$ μέσα σε κάθε ουσία. Το ποσό αυτό της ενέργειας έχει δεσμευτεί "έχει τραπεί ένδον" μέσα στα μόρια των ουσιών και δεν είναι πια διαθέσιμο ως "κινητήρια δύναμη" που θα κρίνει την κατεύθυνση της αντιδράσεως.

Προκειμένου να βρούμε το ενεργειακό μέγεθος που καθορίζει την κατεύθυνση κατά την οποία μια αντίδραση είναι αυθόρμητη (και παράλληλα διαμορφώνει και τη συνθήκη για την ισορροπία) πρέπει να αφαιρέσουμε το γινόμενο $T \cdot S$ από το θερμικό ισοζύγιο της αντιδράσεως.

Η ελεύθερη ενέργεια και η ελεύθερη ενθαλπία

Με την ευκολία που χαρακτηρίζει τη θερμοδυναμική στη δημιουργία νέων εννοιών, προκειμένου να διευκολυνθούν οι σχετικοί υπολογισμοί, οδηγούμαστε έτσι στον ορισμό δύο νέων μεγεθών που θα μας βοηθήσουν να απαντήσουμε στα τόσο σημαντικά ερωτήματα που ετέθησαν στην αρχή αυτού του κεφαλαίου.

Ορίζουμε την ελεύθερη ενέργεια F

$$F \equiv U - T \cdot S \quad (219.197)$$

και την ελεύθερη ενθαλπία G

$$G \equiv H - T \cdot S \quad (219.198)$$

Συγχρόνως ορίζονται οι διαφορικές και οι πεπερασμένες μεταβολές

$$dF = dU - d(TS) \quad \text{και} \quad dG = dH - d(TS)$$

$$\Delta F = \Delta U - \Delta(TS) \quad \text{και} \quad \Delta G = \Delta H - \Delta(TS).$$

Τόσο η ελεύθερη ενέργεια όσο και η ελεύθερη ενθαλπία συνδεδεμένες σαφώς βάσει των εξισώσεων ορισμού τους με τα καταστατικά μεγέθη U, H, T, S , δεν μπορεί παρά να είναι και οι ίδιες καταστατικά μεγέθη. Ορίζουν απολύτως (ή ορίζονται από) την κατάσταση του συστήματος.

Είναι φανερό ότι, όπως έχουμε κάνει και με τα άλλα θερμοδυναμικά μεγέθη που γνωρίσαμε, σε περιπτώσεις όπου έχουμε σταθερό όγκο, θα εργαζόμαστε με την ελεύθερη ενέργεια και όταν έχουμε σταθερή πίεση, θα χρησιμοποιούμε τη ελεύθερη ενθαλπία.

Για τη χημική αντίδραση, με τρόπο ανάλογο όπως κάναμε μέχρι τώρα και για τα λοιπά θερμοδυναμικά μεγέθη, ορίζουμε την **ελεύθερη ενέργεια της αντιδράσεως ΔF** και την **ελεύθερη ενθαλπία της αντιδράσεως ΔG** :

$$\Delta F = \sum_{k=1}^n b_k F_k - \sum_{i=1}^m a_i F_i \quad \text{και} \quad \Delta G = \sum_{k=1}^n b_k G_k - \sum_{i=1}^m a_i G_i \quad (220.199)$$

όπου: F_i και F_k είναι οι μοριακές ελεύθερες ενέργειες των πρώτων υλών και των προϊόντων αντιστοίχως
 G_i και G_k οι μοριακές ελεύθερες ενθαλπίες.

Επειδή η χημική αντίδραση γίνεται συνήθως υπό σταθερή πίεση, συχνότερα χρησιμοποιούμε την ελεύθερη ενθαλπία για την οποία, βάσει του ορισμού της, ισχύει

$$\Delta G = \sum_{k=1}^n b_k H_k - \sum_{i=1}^m a_i H_i - T \left(\sum_{k=1}^n b_k S_k - \sum_{i=1}^m a_i S_i \right).$$

Τη διαφορά όμως των ενθαλπιών των προϊόντων και των πρώτων υλών την έχουμε ορίσει ως ενθαλπία της αντιδράσεως και τη διαφορά των εντροπιών ως εντροπία της αντιδράσεως, έτσι ώστε με βάση τους

ορισμούς αυτούς για την ενθαλπία και την εντροπία της αντιδράσεως γίνεται φανερό πως

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (221.200)$$

Γνωρίζοντας τη σχέση που συνδέει την ενέργεια και την ενθαλπία μεταξύ τους, εύκολα μπορούμε να βρούμε ότι η ελεύθερη ενέργεια και η ελεύθερη ενθαλπία συνδέονται με τη σχέση:

$$G = F + pV,$$

ενώ για τις απειροστές και τις πεπερασμένες διαφορές ισχύουν οι σχέσεις:

$$\begin{aligned} dG &= dF + d(pV) \quad \text{και} \\ \Delta G &= \Delta F + \Delta(pV). \end{aligned}$$

Η ελεύθερη ενθαλπία της αντιδράσεως είναι το κριτήριο για το αυθόρμητο της αντιδράσεως. Αν το ΔG είναι αρνητικό, τότε η αντίδραση είναι αυθόρμητη προς την κατεύθυνση που την έχουμε γράψει. Αν το ΔG είναι θετικό η αντίδραση είναι αυθόρμητη κατά την αντίθετη κατεύθυνση. Αν βρίσκουμε πως το ΔG είναι ίσο με το μηδέν, τότε έχουμε χημική ισορροπία.

Τώρα πια φαίνεται, γιατί η θερμοκρασία μπορεί να αλλάξει την κατεύθυνση μιας αντιδράσεως και γιατί σε υψηλότερες θερμοκρασίες αυθόρμητα διασπώνται ενώσεις οι οποίες σε χαμηλότερες θερμοκρασίες αυθόρμητα επίσης σχηματίστηκαν. Η εξίσωση (221.200) μας τα φανερώνει όλα. Ας προσπαθήσουμε όμως να σκεφτούμε λίγο με τη βοήθειά της.

Ας υποθέσουμε ότι έχουμε σε χαμηλή θερμοκρασία κάποια αυθόρμητη αντίδραση συνθέσεως όπου πολλά μικρά μόρια ενώνονται μεταξύ τους για να σχηματίσουν λίγα μεγάλα (σύνθεση αυτό θα πει). Σε μια τέτοια αντίδραση θα πρέπει να περιμένουμε ότι το ΔS (η εντροπία της αντιδράσεως) είναι αρνητικό. Το άθροισμα των εντροπιών των πολλών μικρών μορίων θα είναι μεγαλύτερο από την εντροπία των λίγων μεγάλων. Στα μεγάλα μόρια έχουμε μεγαλύτερο βαθμό οργάνωσης της ύλης, η εντροπία είναι χαμηλότερη. Το $(-T \cdot \Delta S)$ επομένως θα είναι θετικό. Αφού όμως η αντίδρασή μας είναι

αυθόρμητη (έχει δηλαδή ΔG αρνητικό), αυτό σημαίνει ότι το ΔH είναι αρνητικό και μάλιστα έχει τιμή μεγαλύτερη από το θετικό ($-T\Delta S$).

Αν τώρα πάμε σε υψηλότερες θερμοκρασίες, θα μεταβληθούν τα μεγέθη της εξίσωσης (221.200). Δεν μπορούμε να κάνουμε μια γενική πρόβλεψη για το τι ακριβώς θα συμβεί με τα ΔH και ΔS μια που αυτό εξαρτάται από τις συγκεκριμένες ουσίες που μετέχουν στην αντίδραση. Αυτό όμως που ξέρουμε με σιγουριά είναι ότι εφ' όσον το T θα μεγαλώσει, ο θετικός όρος ($-T\Delta S$) θα γίνεται συνεχώς μεγαλύτερος, θα αποκτά συνεχώς μεγαλύτερο βάρος μέσα στην εξίσωση, έως ότου κάποτε ξεπεράσει τον αρνητικό όρο ΔH και αλλάξει το πρόσημο του ΔG . Τότε η αντίδραση θα αλλάξει φορά. Αυθόρμητη θα είναι η αντίθετη κατεύθυνση, η αντίδραση της διασπάσεως. Σε υψηλές θερμοκρασίες η διάσπαση λίγων μεγάλων μορίων σε πολλά μικρά θα είναι ο κανόνας.

Θα μπορούσε όμως κανείς να διερωτηθεί, γιατί είναι τόσο σημαντικό να γνωρίζουμε προς πια κατεύθυνση είναι αυθόρμητη μια αντίδραση; Τι χρειαζόμαστε όλους αυτούς τους υπολογισμούς; Όταν θέλουμε να μάθουμε κάτι, δεν έχουμε παρά να κάνουμε ένα πείραμα. Αν θέλουμε να μάθουμε αν κάποιες ουσίες αντιδρούν μεταξύ τους, δεν έχουμε παρά να τις αναμείξουμε και να παρατηρήσουμε τι θα συμβεί.

Στην αρχή του κεφαλαίου είχαμε θέσει το ερώτημα αν η αντίδραση του υδρογόνου με το οξυγόνο είναι αυθόρμητη προς την κατεύθυνση του σχηματισμού του νερού ή αν αυθόρμητη είναι η διάσπαση του νερού προς υδρογόνο και οξυγόνο. Αν ακολουθούσαμε την "πειραματική" πρόταση θα μπορούσαμε κατευθείαν να πούμε πως δεν παρατηρούμε να συμβαίνει κάποια διάσπαση αν έχουμε κάπου νερό, επομένως αυθόρμητη πρέπει να θεωρήσουμε την αντίθετη αντίδραση, τη σύνθεση του νερού από τα στοιχεία του. Το κακό όμως είναι ότι ούτε και αυτό το παρατηρούμε. Αν αναμείξουμε υδρογόνο με οξυγόνο και αφήσουμε το μείγμα σε κάποιο δοχείο για να το παρατηρήσουμε, αυτό που παρατηρούμε είναι ότι δεν συμβαίνει τίποτα απολύτως. Όσο και να περιμένουμε, το μείγμα παραμένει όπως το αφήσαμε. Υδρογόνο και οξυγόνο, νερό δεν σχηματίζεται. Τι μπορούμε να πούμε τότε;

Αν εφαρμόσουμε την εξίσωση (221.200), με τιμές που μας δίνουν οι πίνακες IV, και V βρίσκουμε πως το ΔG της αντιδράσεως σε κανονικές συνθήκες (εκεί όπου μας δίνουν οι πίνακες τις τιμές) έχει μια μεγάλη αρνητική τιμή για την κατεύθυνση της αντιδράσεως προς την μεριά του σχηματισμού

του νερού. Αυτή λοιπόν είναι η αυθόρμητη δράση. Τότε όμως γιατί δεν παρατηρούμε την αντίδραση;

Η απάντηση έρχεται από τη χημική κινητική, τον κλάδο εκείνο της Φυσικής Χημείας που ασχολείται με την ταχύτητα των χημικών αντιδράσεων και μελετά τις νομοτέλειες που τη διέπουν. Η αντίδραση είναι υπό κανονικές συνθήκες τόσο βραδεία, ώστε να μην είναι καν παρατηρήσιμη. Δεν αποτελεί αντικείμενο αυτού του βιβλίου η λεπτομερής ανάλυση του φαινομένου. Αυτό όμως που μπορούμε να πούμε είναι πως, ενώ ο σχηματισμός του προϊόντος (H_2O) ευνοείται θερμοδυναμικά (αρνητικό ΔG) και η αντίδραση ελευθερώνει και ένα μεγάλο ποσό ενέργειας (μεγάλο αρνητικό ΔH), τα μόρια των πρώτων υλών που θα αντιδράσουν (μόρια H_2 και μόρια O_2) πρέπει να ξεπεράσουν ένα τόσο μεγάλο ενεργειακό εμπόδιο (*ενέργεια ενεργοποίησης*), ώστε στην πραγματικότητα η αντίδραση να μη γίνεται.

Αν ανεβάσουμε τη θερμοκρασία, θα αρχίσουμε να βρίσκουμε μετρήσιμους ρυθμούς της ταχύτητας της αντιδράσεως. Μπορεί όμως η αντίδραση να γίνει και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, αν υπάρξει κάποια αφορμή για να ξεκινήσει π.χ. ένας σπινθήρας ή μια φλόγα. Τότε έχουμε μια εντυπωσιακή έκρηξη ("*κροτούν αέριον*") και η αντίδραση δείχνει με τον βίαιο τρόπο που εξελίσσεται, πόσο μεγάλη είναι η "επιθυμία", η "*χημική συγγένεια*" των στοιχείων να ενωθούν. Τη χημική συγγένεια την περιγράφει το πρόσημο και η τιμή του ΔG .

Στην περίπτωση της "έναυσης" με τον σπινθήρα ή τη φλόγα η αντίδραση δεν ακολούθησε το μηχανισμό της συνένωσης μόριο με μόριο, είχαμε μια "*αλυσιδωτή αντίδραση*" που την προκάλεσε η παρουσία των "*φορέων των αλύσεων*" (ιόντα, ελεύθερα άτομα, ελεύθερες ρίζες) που δημιουργήθηκαν από τον σπινθήρα ή τη φλόγα. Υπάρχει όμως η δυνατότητα να επιταχύνουμε την ίδια τη μοριακή αντίδραση με την παρουσία ενός καταλύτη. Η δυνατότητα αυτή έχει ιδιαίτερη πρακτική σημασία, γιατί δεν μπορούμε σε κάθε περίπτωση να υπολογίζουμε με τη δυνατότητα μιας αλυσιδωτής αντιδράσεως. Μπορεί αλυσιδωτές αντιδράσεις να εμφανίζονται συχνά σε περιπτώσεις καύσεως και να είναι η αιτία πολλών εκρήξεων σε μείγματα καυσίμων αερίων με αέρα ή οξυγόνο, δεν αποτελούν όμως τον κανόνα. Πολλές αντιδράσεις και ανάμεσά τους μερικές με μέγιστη πρακτική σημασία (όπως για παράδειγμα η σύνθεση της αμμωνίας με τη *μέθοδο Haber Bosch* από άζωτο και υδρογόνο) δεν γίνονται παρά μόνο με την παρουσία καταλυτών.

Η δράση των καταλυτών είναι τόσο εντυπωσιακή, ώστε μερικοί φαντάζονται πως αρκεί να βρει κανείς τον κατάλληλο καταλύτη, για να πραγματοποιηθεί η οποιαδήποτε αντίδραση⁷³. Η απάντηση σε τέτοιου είδους "ελπίδες" είναι πως για να γίνει μια αντίδραση πρέπει πρώτα να είναι θερμοδυναμικά δυνατή. Πρέπει να επιτρέπεται με βάση το πρόσημο του ΔG της, και αυτό είναι το πρώτο που οφείλει να ελεγχθεί, προτού γίνει οποιαδήποτε σκέψη για τη δυνατότητα πραγματοποίησης της οποιασδήποτε αντιδράσεως.

Πίνακας VII

Κανονικές ελεύθερες ενθαλπίες σχηματισμού ΔG_f^0

Ουσία	ΔG_f^0 σε kJ/mol	Ουσία	ΔG_f^0 σε kJ/mol	Ουσία	ΔG_f^0 σε kJ/mol
H ₂ O _(g)	-228,59	NO _(g)	86,69	C ₂ H _{4(g)}	68,12
H ₂ O _(l)	-237,19	N ₂ O _(g)	103,60	C ₂ H _{2(g)}	209,20
NH _{3(g)}	-16,64	NO _{2(g)}	51,84	C ₆ H _{6(g)}	129,66
CO _(g)	-137,27	CH _{4(g)}	-50,79	C ₆ H _{6(l)}	124,50
CO _{2(g)}	-394,38	C ₂ H _{6(g)}	-32,89	AgCl _(s)	-109,72

Βάσει της εξίσωσης (221.200) και των τιμών για την κανονική ενθαλπία σχηματισμού (πίνακας V) και την κανονική εντροπία (πίνακας IV) των ενώσεων, μπορούν να υπολογιστούν οι **κανονικές** (ή **πρότυπες**) **ελεύθερες ενθαλπίες σχηματισμού** των διαφόρων ενώσεων ΔG_f^0 .

Για πολλές ενώσεις βρίσκουμε τις τιμές αυτές του ΔG_f^0 σε πίνακες, όπως ο πίνακας VII, οι οποίοι είναι πολύ χρήσιμοι, αφού μας επιτρέπουν

⁷³ Πόσες φορές δεν ακούει κανείς την ευχή: "Να βρίσκαμε έναν καταλύτη που θα διασπούσε το νερό στα συστατικά του, υδρογόνο και οξυγόνο. Θα μπορούσαμε να τα βάλουμε μετά να αντιδράσουν και να πάρουμε την ενέργεια που θα ελευθερωθεί, λύνοντας έτσι μια για πάντα το ενεργειακό πρόβλημα!". Η πρόταση φυσικά ισοδυναμεί με την ευχή: "Τι καλά που θα ήταν να κατασκευάζαμε το αεικίνητο πρώτου είδους", μια που αυτό που χρειάζεται το νερό για να διασπασθεί δεν είναι κάποιος καταλύτης, αλλά ενέργεια. Αν καταβάλλουμε την απαραίτητη ενέργεια, μπορούμε να χωρίσουμε το νερό στα συστατικά του π.χ. με ηλεκτρόλυση. Μόνο που δεν θα έχουμε λύσει με τον τρόπο αυτό κανένα πρόβλημα, αφού με την επανένωση θα πάρουμε (στην καλύτερη των περιπτώσεων) την ίδια ποσότητα ενέργειας που θα έχουμε ξοδέψει για τη διάσπαση.

να κάνουμε κατευθείαν τον υπολογισμό της ελεύθερης ενθαλπίας της αντιδράσεως που εκάστοτε μας ενδιαφέρει.

Τα ολικά διαφορικά της F και της G

Από όσα έχουν αναφερθεί μέχρι τώρα, είναι φανερό ότι δεν αρκεί η γνώση της ελεύθερης ενθαλπίας και της ελεύθερης ενέργειας μόνο σε κανονικές συνθήκες. Είναι σχεδόν βέβαιο ότι τη χημική αντίδραση θα χρειαστεί να τη μελετήσουμε και σε θερμοκρασίες άλλες από την κανονική, πιθανόν δε και σε άλλες πιέσεις. Πρέπει επομένως να είμαστε σε θέση να υπολογίσουμε, πώς θα μεταβληθεί τόσο η ελεύθερη ενέργεια όσο και η ελεύθερη ενθαλπία, όταν αλλάξει η θερμοκρασία και η πίεση.

Για τη μελέτη της εξάρτησης αυτής σκόπιμο είναι, όπως το έχουμε κάνει και για την εσωτερική ενέργεια και για την ενθαλπία (σελίδα 102), να θεωρήσουμε την ελεύθερη ενέργεια ως συνάρτηση του όγκου και της θερμοκρασίας, ενώ την ελεύθερη ενθαλπία ως συνάρτηση της πίεσης και της θερμοκρασίας. Θα μπορούμε τότε να γράψουμε τα ολικά διαφορικά τους:

$$\begin{aligned} dF &= \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT \quad \text{και} \\ dG &= \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT. \end{aligned} \quad (225.201)$$

Από την ολοκλήρωση των εξισώσεων αυτών θα προκύψει η αλλαγή της ελεύθερης ενέργειας και της ελεύθερης ενθαλπίας με τη μεταβολή της θερμοκρασίας και της πίεσης. Για να προχωρήσουμε στην προσπάθειά μας αυτή παραπέρα, θα πρέπει προηγουμένως να γνωρίζουμε κάποια στοιχεία για τις μερικές παραγώγους που εμφανίζονται στις παραπάνω σχέσεις. Τι αντιπροσωπεύουν άραγε οι μερικές παράγωγοι της F και της G , πώς μπορούμε να βρούμε ή να υπολογίσουμε την τιμή τους;

Για την ελεύθερη ενέργεια σύμφωνα με τον ορισμό (σελίδα 219) το ολικό της διαφορικό είναι:

$$dF = dU - d(TS)$$

$$\text{ή} \quad dF = dU - TdS - SdT. \quad (226.202)$$

Επειδή από τον ορισμό της εντροπίας γνωρίζουμε πως

$$dS = \frac{dQ}{T}, \text{ ώστε } TdS = dQ$$

και σύμφωνα με το πρώτο θερμοδυναμικό αξίωμα

$$dQ = dU + pdV$$

οπότε

$$TdS = dU + pdV,$$

μπορούμε, αντικαθιστώντας στη σχέση (226.202) το TdS με το $dU + pdV$, να βρούμε:

$$\boxed{dF = -pdV - SdT} \quad (226.203)$$

Για την ελεύθερη ενθαλπία σύμφωνα με τον ορισμό (σελίδα 219) το ολικό της διαφορικό είναι:

$$dG = dH - d(TS)$$

δηλαδή

$$dG = dH - TdS - SdT$$

και επειδή γνωρίζουμε από τη σχέση (102.72) ότι το ολικό διαφορικό της ενθαλπίας είναι

$$dH = dU + pdV + Vdp,$$

το ολικό διαφορικό της ελεύθερης ενθαλπίας γίνεται:

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

και με την αντικατάσταση του TdS με το $dU + pdV$ μας δίνει

$$\boxed{dG = Vdp - SdT} \quad (226.204)$$

Οι σχέσεις (226.203) και (226.204) θα μας δώσουν τη δυνατότητα να υπολογίσουμε για την συγκεκριμένη κάθε φορά περίπτωση την αλλαγή της F και της G με τη μεταβολή της θερμοκρασίας και της πίεσης.

Εκτός αυτού όμως οι σχέσεις (226.203) και (226.204) σε συνδυασμό με τις σχέσεις (225.201) μας φανερώνουν κάτι πολύ ενδιαφέρον, μας δείχνουν τι είναι οι μερικές παράγωγοι που εμφανίζονται στις σχέσεις (225.201).

$$\boxed{\begin{array}{ll} \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p & \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \\ \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S & \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \end{array}} \quad (227.205)$$

Η μερική παράγωγος της ελεύθερης ενέργειας ως προς τον όγκο για σταθερή θερμοκρασία είναι το αντίθετο της πίεσης (η πίεση με αρνητικό πρόσημο), η μερική παράγωγος της ελεύθερης ενθαλπίας ως προς τον πίεση για σταθερή θερμοκρασία είναι ο όγκος. Η μερική παράγωγος της ελεύθερης ενέργειας ως προς τη θερμοκρασία για σταθερό όγκο είναι η ίδια με τη μερική παράγωγο της ελεύθερης ενθαλπίας ως προς τη θερμοκρασία για σταθερή πίεση. Και οι δυο ισούνται με το αντίθετο της εντροπίας, με το $-S$.

Η τάση των ατμών και η εξάρτησή της από τη θερμοκρασία

Τις έννοιες της ελεύθερης ενθαλπίας και της ελεύθερης ενέργειας τις έχουμε δει μέχρι τώρα, και θα τις χρησιμοποιήσουμε και μελλοντικά, σε συσχετισμό με τη χημική αντίδραση. Θεωρήσαμε, και πολύ σωστά, ότι είναι οι κατάλληλες έννοιες, το κατάλληλο "εργαλείο", για να μας δείξουν την αυθόρμητη κατεύθυνση σε μια χημική αντίδραση και να μας βοηθήσουν να υπολογίσουμε τη συνθήκη για τη χημική ισορροπία η οποία επέρχεται όταν

$$\Delta G = 0$$

(227.206)

Θα ήταν όμως σφάλμα να υποθέσει κανείς ότι η σχέση αυτή αναφέρεται μόνο στη χημική αντίδραση. Η σχέση (227.206) είναι η βασική συνθήκη για οποιαδήποτε ισορροπία. Οι έννοιες της ελεύθερης ενέργειας και της ελεύθερης ενθαλπίας δεν περιορίζουν την ισχύ και τη χρησιμότητά τους αποκλειστικά μόνο στη χημική αντίδραση. Όταν ορίσαμε τις έννοιες αυτές στη σελίδα 219, δεν κάναμε κάποια ειδική μνεία που να λέει ότι θα τις χρησιμοποιούμε μόνο στη χημική αντίδραση. Οι ορισμοί είναι γενικοί, οι έννοιες μπο-

ρούν να χρησιμοποιηθούν, και χρησιμοποιούνται με μεγάλη επιτυχία, και σε φυσικές μεταβολές.

Ας δούμε για παράδειγμα τη φυσική μεταβολή της εξατμίσεως, της αλλαγής καταστάσεως από την υγρή στην αέρια φάση. Όταν περιγράψαμε τη συμπεριφορά των πραγματικών αερίων (σελίδα 32), είχαμε δει ότι (εφ' όσον βρισκόμαστε κάτω από την κρίσιμη θερμοκρασία) υπάρχει μια μεγάλη περιοχή όγκων, πιέσεων και θερμοκρασιών, όπου υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση, η υγρή και η αέρια φάση συνυπάρχουν.

Το δοχείο μέσα στο οποίο βρίσκεται το σύστημα, έχει στο κάτω μέρος την ουσία σε υγρή κατάσταση και επάνω την ίδια ουσία σε αέρια κατάσταση. Το αέριο μπορεί να μετατραπεί σε υγρό και αντίθετα το υγρό σε αέριο. Αν φροντίσουμε να κρατούμε τη θερμοκρασία σταθερή, και ελαττώσουμε π.χ. τον όγκο, η πίεση του συστήματος δεν θα αλλάξει, γιατί κάποιο ποσό του αερίου θα περάσει στην υγρή κατάσταση. Αν αυξήσουμε τον όγκο, κάποιο ποσό υγρού θα γίνει αέριο, ώστε πάλι η πίεση να παραμείνει σταθερή.

Για την αέρια κατάσταση κάποιας ουσίας σε συσχετισμό με την υγρή της μορφή χρησιμοποιούμε συνήθως τον όρο *ατμός*, και όταν βρίσκεται σε αυτή την ειδική κατάσταση της συνυπαρξης, όπου η παραμικρή ελάττωση του όγκου (ή της θερμοκρασίας) προκαλεί τη μετατροπή του σε υγρό, τον ονομάζουμε *κεκορεσμένο ατμό*.

Η πίεση που επικρατεί στο σύστημα όπου συνυπάρχουν το υγρό με τον κεκορεσμένο ατμό του, είναι η *τάση ατμών* που είναι χαρακτηριστική για την ουσία που εξετάζουμε και δεδομένη για τη συγκεκριμένη θερμοκρασία (π.χ. η τάση των ατμών του νερού σε θερμοκρασία 100°C είναι μία ατμόσφαιρα). Η θερμοκρασία στην οποία συνυπάρχουν το υγρό και ο κεκορεσμένος ατμός του, είναι η *θερμοκρασία βρασμού* ή *το σημείο ζέσεως* της συγκεκριμένης ουσίας για τη δεδομένη πίεση (π.χ. το σημείο ζέσεως του νερού υπό πίεση μιας ατμόσφαιρας είναι 100°C.). Αν αλλάξει η θερμοκρασία, αλλάζει και η τάση των ατμών, αν αλλάξει η πίεση, αλλάζει και το σημείο ζέσεως.

Έχουμε συνηθίσει να ζούμε κάτω από την ατμοσφαιρική πίεση και να παρατηρούμε τα υγρά τις περισσότερες φορές κάτω από την πίεση αυτή. Μόνο που η πίεση δεν προέρχεται από τους ατμούς του ίδιου του υγρού, αλλά είναι η πίεση ενός *ξένου αερίου*, του μείγματος N_2 και O_2 που αποτελεί τον ατμοσφαιρικό αέρα. Τα πράγματα όμως είναι εντελώς ανάλογα, μόνο που αντί για την ολική πίεση, πρέπει να θεωρήσουμε τη μερική πίεση των ατμών του υγρού. Στην πίεση που ασκείται επάνω στην επιφάνεια π.χ. του

νερού σε ένα ποτήρι, μετέχει ως μερική πίεση και η τάση των ατμών του νερού στην αναλογία που αντιστοιχεί από την περιεκτικότητα του αέρα σε υδρατμό, σύμφωνα με όσα είδαμε στη σελίδα 19.

Αν ανεβάσουμε τη θερμοκρασία, καθώς μεγαλώνει η τάση των ατμών του νερού, θα μεγαλώνει και η αναλογία του υδρατμού στο μείγμα των αερίων. Στους 100°C θα υπάρχει επάνω από την επιφάνεια του υγρού μόνον υδρατμός. Αν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος αντλήσουμε τον αέρα, τότε καθώς θα λιγοστεύει η αναλογία του μείγματος N_2 και O_2 , πάλι θα μεγαλώνει η περιεκτικότητά της αέριας φάσεως σε υδρατμό⁷⁴, ώπου στο τέλος, όταν η πίεση φτάσει στην τάση των ατμών στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος (π.χ. 0,032 bar στους 25°C), να υπάρχει μόνον υδρατμός επάνω από την επιφάνεια του υγρού και το νερό να βράζει σ' αυτή τη θερμοκρασία.

Αν η θερμοκρασία και η πίεση παραμείνουν σταθερές, το σύστημα βρίσκεται σε **ισορροπία**. Την ισορροπία αυτή όμως δεν πρέπει να τη θεωρήσουμε σαν κάτι στατικό, σαν την παντελή έλλειψη κάθε αλλαγής. Δεν πρέπει να φανταστούμε ότι επειδή μακροσκοπικά δεν βλέπουμε να αλλάζει κάτι, αυτό σημαίνει ότι στο σύστημά μας δεν γίνεται τίποτα. Έχουμε μια **δυναμική ισορροπία**. Συνεχώς μόρια υγρού περνούν στην αέρια φάση και μόρια αερίου στην υγρή.

Μόνο που η ταχύτητα των δύο ρευμάτων είναι η ίδια και δεν διαπιστώνουμε καμιά μεταβολή. Εφόσον η θερμοκρασία υγρού και αερίου είναι η αυτή, δεν μπορεί παρά στη μονάδα του χρόνου το ίδιο πλήθος μορίων να περνά από τη μια κατάσταση στην άλλη και αντίθετα. Ο λόγος που εξασφαλίζει την ισότητα αυτή των δύο ρευμάτων είναι φυσικά ενεργειακός. Όταν π.χ. συμπυκνώνονται κάποια μόρια ατμού, ελευθερώνουν τη λανθάνουσα ενέργεια που είχαν όσο βρίσκονταν στην αέρια κατάσταση. Η ενέργεια αυτή φτάνει για να εξατμίσει ακριβώς το ίδιο πλήθος μορίων του υγρού, και αυτό γίνεται, διαφορετικά, αν εξατμίζονταν λιγότερα ή περισσότερα μόρια, θα άλλαζε η θερμοκρασία της μιας ή της άλλης φάσεως.

Το ότι η ισορροπία είναι δυναμική, το ξέρουμε και από την εμπειρία μας. Αρκεί να τη διαταράξουμε λιγάκι, για να εμφανιστούν τα μακροσκοπικά αποτελέσματα της αλλαγής. Βρεγμένα ρούχα δεν στεγνώνουν σε υγρή ατμόσφαιρα. Μόλις φυσήξει κάποιο αεράκι, το οποίο απομακρύνοντας τα μόρια

⁷⁴ Όταν με την άντληση απομακρύνουμε την αέρια φάση, δεν γίνεται κάποια διάκριση ανάμεσα στα μόρια του νερού και τα μόρια των λοιπών αερίων, απλώς ο υδρατμός ο οποίος και αυτός απομακρύνεται, συνεχώς αναγεννάται καθώς νέα μόρια νερού περνούν από την υγρή στην αέρια φάση, ενώ τα ξένα αέρια απομακρύνονται οριστικά.

του υδρατμού θα λιγοστέψει την αναλογία τους στην αέρια φάση, η εξάτμιση υπερτερεί της συμπυκνώσεως και τα ρούχα στεγνώνουν.

Μπορεί τώρα κανείς να φανταστεί ότι θα μας ενδιέφερε ιδιαίτερος η απάντηση στο ερώτημα: πώς θα αλλάξει άραγε η τάση των ατμών κάποιας ουσίας, όταν αλλάξουμε τη θερμοκρασία της; Για να απαντήσουμε στο τόσο χρήσιμο αυτό ερώτημα, θα πρέπει να θυμηθούμε ότι τη σχέση μεταξύ της θερμοκρασίας και της τάσεως των ατμών την καθορίζει η συνθήκη της ισορροπίας στην οποία βρίσκεται το σύστημα, και ότι για τη μελέτη προβλημάτων ισορροπίας διαθέτουμε πλέον ένα πολύ αποτελεσματικό "εργαλείο", την έννοια της ελεύθερης ενθαλπίας. Ας δούμε πως θα το χρησιμοποιήσουμε:

Ισορροπία σημαίνει, όπως είδαμε, ότι δεν υπάρχει κινητήρια δύναμη προς τη μία κατεύθυνση (την εξάτμιση εν προκειμένω ή την συμπύκνωση) ή ακριβέστερα ότι η τάση και προς τις δύο κατευθύνσεις είναι η αυτή. Ότι δηλαδή το ΔG για την αλλαγή είναι ίσο με μηδέν ή, για απειροστή μεταβολή ότι η αλλαγή που θα υποστεί η ελεύθερη ενθαλπία του αερίου $G_{(g)}$ ισούται με την αλλαγή που θα υποστεί η ελεύθερη ενθαλπία του υγρού $G_{(l)}$

$$dG_{(g)} = dG_{(l)} .$$

Επειδή τόσο για την ελεύθερη ενθαλπία του αερίου όσο και για την ελεύθερη ενθαλπία του υγρού ισχύει η σχέση (226.204), έχουμε

$$V_{(g)} dp - S_{(g)} dT = V_{(l)} dp - S_{(l)} dT ,$$

όπου: $V_{(g)}$ και $S_{(g)}$ ο όγκος και η εντροπία του αερίου

$V_{(l)}$ και $S_{(l)}$ ο όγκος και η εντροπία του υγρού

και έτσι προκύπτει ότι η εξάρτηση της πίεσης από τη θερμοκρασία ισούται με το πηλίκο της αλλαγής της εντροπίας δια της αλλαγής του όγκου:

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{S_{(g)} - S_{(l)}}{V_{(g)} - V_{(l)}}} \quad (230.207)$$

Επειδή όμως

$$S_{(g)} - S_{(l)} = \Delta S_{\text{εξάτμ.}}$$

και

$$V_{(g)} - V_{(l)} = \Delta V_{\text{εξατμ.}}$$

γνωρίζουμε δε ότι

$$\Delta S_{\text{εξατμ.}} = \frac{\Delta H_{\text{εξατμ.}}}{T}$$

η σχέση (230.207) γράφεται

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{εξατμ.}}}{T \Delta V_{\text{εξατμ.}}}} \quad (231.208)$$

Η εξίσωση (231.208), γνωστή ως **εξίσωση Clausius-Clapeyron**, δεν περιγράφει αποκλειστικά την εξάτμιση ή τη συμπύκνωση. Δεν αναφέρεται σε κάποια ιδιότητα των υγρών ή των αερίων. Έχει γενική ισχύ και περιγράφει την οποιαδήποτε αλλαγή φάσεως μέσω της ενθαλπίας και της αλλαγής του όγκου που τη συνοδεύουν.

Αν θα θέλαμε να την εφαρμόσουμε για την περίπτωση της εξατμίσεως, που είναι άλλωστε και η πιο συνηθισμένη και ως εκ τούτου η πλέον ενδιαφέρουσα, προκειμένου να προχωρήσουμε στην ολοκλήρωση της, μπορούμε να κάνουμε τους ακόλουθους συλλογισμούς και τις εξής προσεγγιστικές παραδοχές: Εάν οι θερμοκρασίες τις οποίες εξετάζουμε βρίσκονται μακριά από την κρίσιμη θερμοκρασία, τότε ο όγκος του υγρού είναι αμελητέος μπροστά στον όγκο του αερίου, ώστε στη θέση της διαφοράς των όγκων να μπορούμε να βάλουμε μόνο τον όγκο του αερίου

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{εξατμ.}}}{T V_{(g)}}.$$

Αν και οι πιέσεις δεν είναι πολύ μεγάλες, μπορούμε να θεωρήσουμε τον ατμό σαν ιδανικό αέριο, δηλαδή να δεχθούμε ότι

$$V_{(g)} = \frac{RT}{p}$$

όποτε

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{εξατμ.}} \cdot p}{RT^2}$$

$$\eta \quad \frac{dp}{p} = \frac{\Delta H_{\text{εξαιμ.}}}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}$$

και αν τέλος δεχθούμε ότι η περιοχή των θερμοκρασιών δεν είναι τόσο μεγάλη, ώστε να αλλάξει η ενθαλπία της εξατμίσεως, μπορούμε να προχωρήσουμε στην ολοκλήρωση για τα όρια από $p = p_1$ μέχρι p_2 και $T = T_1$ μέχρι T_2 οπότε έχουμε:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = - \frac{\Delta H_{\text{εξαιμ.}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (232.209)$$

Η σχέση (232.209) δεν δίνει ακριβή αποτελέσματα, γιατί βασίστηκε σε αρκετές παραδοχές, εν' τούτοις είναι πολύ χρήσιμη και πολλές φορές είναι αυτή που μας δίνει τα αρχικά στοιχεία για μια πρώτη προσέγγιση του θέματος.

Μεταβολή της ΔG της αντιδράσεως με τη θερμοκρασία

Ας ξαναγυρίσουμε τώρα στη χημική αντίδραση και ας εξετάσουμε πώς θα αλλάξει η ελεύθερη ενθαλπία⁷⁵ της αντιδράσεως, αν αλλάξουμε τη θερμοκρασία στην οποία μελετούμε την αντίδραση. Με βάση τη σχέση (226.204) εύκολα φαίνεται ότι για τη χημική αντίδραση ισχύει:

$$d \Delta G = \Delta V dp - \Delta S dT \quad (232.210)$$

όπου: ΔG η ελεύθερη ενθαλπία της αντιδράσεως
 ΔV η αλλαγή του όγκου κατά την αντίδραση και
 ΔS η εντροπία της αντιδράσεως.

Από τη σχέση αυτή, αν κρατήσουμε την πίεση σταθερή, εύκολα προκύπτει ότι

⁷⁵ Εντελώς ανάλογα ισχύουν και για την ελεύθερη ενέργεια της αντιδράσεως, επειδή όμως συνήθως αυτή που χρησιμοποιούμε είναι η ελεύθερη ενθαλπία της αντιδράσεως, ας περιοριστούμε μόνο στη δική της περιγραφή.

$$\Delta G_{T_2} = \Delta G_{T_1} - \int_{T_1}^{T_2} \Delta S dT \quad (233.211)$$

Η σχέση αυτή, με τη σχετικά "αθώα εμφάνιση", δεν είναι πάντα εύκολο να υπολογιστεί, γιατί το ΔS που εμφανίζεται μέσα στο ολοκλήρωμα είναι κι' αυτό προϊόν ολοκλήρωσης από τη σχέση που δίνει το ΔS σε κάθε θερμοκρασία:

$$\Delta S_T = \Delta S_{T_1} + \int_{T_1}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (233.212)$$

Για το λόγο αυτό τις περισσότερες φορές είναι προτιμότερο να υπολογίζει κανείς χωριστά τη μεταβολή της ενθαλπίας της αντιδράσεως από τη σχέση:

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^T \Delta C_p dT \quad (233.213)$$

ακολουθώντας να υπολογίζει τη μεταβολή της εντροπίας της αντιδράσεως από τη σχέση (233.212), και στη συνέχεια να βρίσκει τη νέα τιμή της ελεύθερης ενθαλπίας της αντιδράσεως από τη σχέση:

$$\Delta G_{T_2} = \Delta H_{T_2} - T_2 \Delta S_{T_2} \quad (233.214)$$

Φυσικά όπου ο υπολογισμός είναι δυνατός, και οι δύο δρόμοι οδηγούν στο ίδιο αποτέλεσμα.

Με τις ίδιες παραδοχές που έχουμε κάνει τόσο στην περίπτωση της ενθαλπίας όσο και στην περίπτωση της εντροπίας, μπορούμε να προχωρήσουμε στους υπολογισμούς.

1. **Προσέγγιση πρώτη.** Με την παραδοχή ότι το ΔS της αντιδράσεως παραμένει σταθερό, πράγμα που σημαίνει ότι το ΔC_p είναι ίσο με το μηδέν:

Βγάζοντας το ΔS έξω από το ολοκλήρωμα στη σχέση (233.211) εύκολα βρίσκουμε πως

$$\Delta G_{T_2} = \Delta G_{T_1} - \Delta S (T_2 - T_1) \quad (234.215)$$

Στην ίδια σχέση καταλήγουμε φυσικά αν ξεκινήσουμε από τη σχέση (233.214), αφού διαπιστώσουμε από την (233.213) πως, εφ' όσον το ΔC_p είναι ίσο με το μηδέν, το ΔH είναι το ίδιο και στις δύο θερμοκρασίες.

2. **Προσέγγιση δεύτερη.** Με την παραδοχή ότι το ΔC_p είναι σταθερό. Εφ' όσον το ΔC_p είναι σταθερό, η (233.212) με ολοκλήρωση⁷⁶ στα όρια T_1 μέχρι T δίνει

$$\Delta S_T = \Delta S_{T_1} + \Delta C_p \int_{T_1}^T \frac{dT}{T} = \Delta S_{T_1} + \Delta C_p \ln \frac{T}{T_1}$$

βάζοντας την έκφραση αυτή στη σχέση (233.211) βρίσκουμε

$$\Delta G_{T_2} = \Delta G_{T_1} - \int_{T_1}^{T_2} \left(\Delta S_{T_1} + \Delta C_p \ln \frac{T}{T_1} \right) dT$$

ή χωρίζοντας το ολοκλήρωμα και βγάζοντας έξω το σταθερό ΔC_p

$$\Delta G_{T_2} = \Delta G_{T_1} - \Delta S_{T_1} (T_2 - T_1) - \Delta C_p \int_{T_1}^{T_2} \ln \frac{T}{T_1} dT.$$

Επειδή από τους κανόνες της ολοκλήρωσης είναι γνωστό ότι

$$\int \ln \frac{T}{T_1} dT = T \ln \frac{T}{T_1} - T + C,$$

ολοκληρώνοντας στα όρια T_1 μέχρι το T_2 βρίσκουμε

⁷⁶ Θα ήταν φυσικά μοιραίο σφάλμα, αν την ολοκλήρωση την κάναμε από το T_1 μέχρι το T_2 αντί του T , αφού στη σχέση (233.211) χρειαζόμαστε το ΔS οποιασδήποτε θερμοκρασίας, δηλαδή το ΔS_T .

$$\Delta G_{T_2} = \Delta G_{T_1} - \Delta S_{T_1}(T_2 - T_1) - \Delta C_p \left(T_2 \ln \frac{T_2}{T_1} - T_2 - T_1 \ln \frac{T_1}{T_1} + T_1 \right)$$

από το οποίο, βγάζοντας κοινό παράγοντα το $(T_2 - T_1)$, προκύπτει

$$\Delta G_{T_2} = \Delta G_{T_1} + \left(\Delta C_p - \Delta S_{T_1} \right) (T_2 - T_1) - \Delta C_p T_2 \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (235.216)$$

Στην ίδια φυσικά σχέση καταλήγουμε διαπιστώνοντας ότι για σταθερό ΔC_p οι σχέσεις (233.212) και (233.213) με ολοκλήρωση στα όρια από το T_1 μέχρι το T_2 δίνουν

$$\Delta S_{T_2} = \Delta S_{T_1} + \Delta C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \text{και} \quad \Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p (T_2 - T_1).$$

Χρησιμοποιώντας τις εκφράσεις αυτές στην (233.214) βρίσκουμε μετά από εύκολη ανακατάταξη, την (235.216). Είναι φανερό ότι ο δεύτερος δρόμος μέσω των σχέσεων (233.212), (233.213) και (233.214) οδηγεί ευκολότερα στο αποτέλεσμα.

Πρέπει να παρατηρήσουμε ότι η σχέση (235.216) την οποία πολύ συχνά χρησιμοποιούμε, έχει μια ιδιομορφία. Αν μας είναι γνωστή η T_2 και ζητάμε την τιμή της ΔG_2 , τα πράγματα είναι απλά. Αν όμως ζητάμε την T_2 για την οποία η ΔG_2 παίρνει μια ορισμένη τιμή που μας ενδιαφέρει⁷⁷, τότε παρουσιάζεται ένα πρόβλημα των μαθηματικών που συχνά το συναντούμε στη Φυσική Χημεία.

Η εξίσωση, που είναι μια εξίσωση με έναν άγνωστο, δεν μπορεί να λυθεί, γιατί στην ίδια σχέση εμφανίζεται και ο άγνωστος (εν προκειμένω η T_2) και ο λογάριθμός του. Τέτοια προβλήματα μπορούμε να τα λύσουμε (εκτός από τη γραφική λύση που έχει μεγαλύτερο κόπο και μικρότερη ακρίβεια) με δοκιμές και διαδοχικές προσεγγίσεις. Αν π.χ. στη σχέση (235.216) ζητάμε την T_2 για την οποία μηδενίζεται η ΔG_2 , δοκιμάζουμε μια πρώτη τιμή της T_2 και σημειώνουμε την τιμή της ΔG_2 που προκύπτει. Ακολουθώντας αλλάζουμε την T_2 , ώστε η ΔG_2 να αλλάξει πρόσημο και με συνεχώς μι-

⁷⁷ Πολύ συχνά τίθεται π.χ. το ερώτημα: σε ποια θερμοκρασία βρίσκεται ένα σύστημα σε χημική ισορροπία, πότε δηλαδή μηδενίζεται η ΔG_2 ;

κρότερα βήματα και με διαδοχική κάθε φορά αλλαγή του πρόσημου μπορούμε να πλησιάσουμε το μηδέν με όση ακρίβεια θέλουμε. Η μεγάλη υπολογιστική ισχύς που διαθέτουμε σήμερα, μας δίνει τη δυνατότητα να κάνουμε τέτοιους υπολογισμούς σε ελάχιστο χρόνο⁷⁸.

3. **Προσέγγιση τρίτη.** Αν πρέπει να δεχθούμε ότι το ΔC_p είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας, την οποία είτε μέσω πολυωνύμων είτε με γραφική παράσταση γνωρίζουμε, ο μόνος δρόμος που μπορούμε να ακολουθήσουμε είναι με τον χωριστό υπολογισμό του ΔH και του ΔS και στη συνέχεια με εφαρμογή της σχέσης (233.214).

Αν έχουμε αλλαγές φάσεων, θα πρέπει φυσικά σε όλους αυτούς τους υπολογισμούς να μην αμελήσουμε, να λάβουμε υπόψη μας και τα αντίστοιχα θερμοδυναμικά μεγέθη.

⁷⁸ Αξίζει να δοκιμάσει κανείς, σε πόση ώρα ο υπολογιστής του μπορεί να βρει με το ακόλουθο απλό πρόγραμμα την τιμή του x που με ακρίβεια 10^{-10} εκπληρώνει τη σχέση

$$x + \ln x = 10.$$

```

x = 1
b = 1
10 test0 = test
   test = ABS(10 - x - LOG(x))
   IF ABS(b) < 1E-10 GOTO 20
   IF test < test0 THEN b = b ELSE b = -b / 3
   x = x + b
   GOTO 10
20 PRINT x
```

Η επίδραση της πίεσης

Η εξάρτηση της ενθαλπίας και της εντροπίας από την πίεση

Για να απαντήσουμε στο ερώτημα πώς μεταβάλλεται η ενθαλπία και η εντροπία με την πίεση, θα πρέπει (όπως έχει χρειαστεί να το κάνουμε πολλές φορές μέχρι τώρα) να ξεχωρίσουμε, αν οι ουσίες που μας απασχολούν είναι ιδανικά ή πραγματικά αέρια.

1. **Ιδανικά αέρια.** Ως προς την ενθαλπία των ιδανικών αερίων, όπως έχει πολλές φορές τονιστεί, δεν τίθεται κανένα πρόβλημα. Η ενθαλπία τους απλούστατα δεν μεταβάλλεται με την πίεση.

Για να βρούμε την εξάρτηση της εντροπίας τους από την πίεση μπορούμε να ξεκινήσουμε από το ολικό διαφορικό της εντροπίας από τη σχέση (153.154) η οποία (για σταθερή θερμοκρασία, εφ' όσον αναζητούμε την εξάρτηση από την πίεση) παίρνει τη μορφή

$$dS = -R \frac{dp}{p}$$

που μετά την ολοκλήρωση δίνει τη σχέση

$$\Delta S = -R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

η οποία μας επιτρέπει να υπολογίσουμε πόσο θα μεταβληθεί η εντροπία, αν μεταβάλουμε την πίεση από κάποια τιμή p_1 , για την οποία γνωρίζουμε την τιμή της εντροπίας, σε κάποια τιμή p_2 στην οποία την αναζητούμε. Αν μετρούμε την πίεση σε atm, και p_1 είναι η κανονική πίεση του ενός atm, οπότε η γνωστή τιμή της εντροπίας είναι η S^0 , ο παρονομαστής του κλάσματος γίνεται μονάδα και παίρνουμε τη σχέση που θα μας επιτρέψει να υπολογίσουμε την τιμή της εντροπίας S^p σε οποιαδήποτε πίεση

$$S^p = S^0 - R \ln p \quad (238.217)$$

2. Πραγματικά αέρια. Το πώς μεταβάλλεται η ενθαλπία των πραγματικών αερίων με την πίεση, το έχουμε αντιμετωπίσει ήδη στη σελίδα 157. Οι γενικές θερμοδυναμικές σχέσεις μας έχουν δώσει τη μερική παράγωγο της ενθαλπίας ως προς την πίεση για σταθερή θερμοκρασία. Και έχουμε δει ακόμα στη σχέση (158.168) ότι τη μερική αυτή παράγωγο μπορούμε να την υπολογίσουμε σε συνάρτηση με τον συντελεστή θερμοκής διαστολής α :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V (1 - \alpha T) \quad (238.218)$$

Εφ' όσον μπορούμε να μετρήσουμε το α και διαθέτουμε τιμές του, μπορούμε να ολοκληρώσουμε την παραπάνω σχέση για να βρούμε τη μεταβολή της ενθαλπίας με την πίεση.

Μια ακόμα ενδιαφέρουσα δυνατότητα, που μπορεί να αποδειχθεί χρήσιμη, μας προσφέρει ο συντελεστής Joule-Thomson. Αν προσέξουμε τη σχέση (131.134) που ορίζει τον συντελεστή αυτόν

$$-\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p} = \delta$$

θα διαπιστώσουμε ότι ο αριθμητής του κλάσματος είναι ακριβώς ο συντελεστής πίεσης της ενθαλπίας, ενώ ο παρονομαστής είναι το C_p . Είναι λοιπόν:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = -C_p \delta \quad (238.219)$$

Αν έχουμε στη διάθεσή μας ή μετρήσουμε το δ , η ολοκλήρωση της παραπάνω σχέσης μας δίνει τη μεταβολή της ενθαλπίας με την πίεση.

Για την εντροπία των πραγματικών αερίων τα πράγματα είναι ανάλογα. Η μερική παράγωγος της εντροπίας τους ως προς την πίεση για σταθερή θερμοκρασία δίνεται από τη σχέση (155.160)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V \right]$$

Αν στη σχέση αυτή αντικαταστήσουμε τη μερική παράγωγο της ενθαλπίας ως προς την πίεση σύμφωνα με τη σχέση (238.218), εύκολα βρίσκουμε πως:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -Va \quad (239.220)$$

Εφ' όσον γνωρίζουμε το α , η σχέση αυτή θα μας δώσει, όπως και στην περίπτωση της ενθαλπίας, τη δυνατότητα της ολοκλήρωσης και του υπολογισμού της αλλαγής της εντροπίας.

Η εξάρτηση της ελεύθερης ενθαλπίας από την πίεση

Αν θεωρήσουμε ότι η θερμοκρασία παραμένει σταθερή, η σχέση (226.204) μας δίνει

$$dG = Vdp.$$

Για να προχωρήσουμε παραπέρα, πρέπει να διακρίνουμε τις διάφορες περιπτώσεις εξάρτησης του όγκου από την πίεση.

1. **Στα στερεά ή υγρά**, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι ο όγκος τους δεν εξαρτάται από την πίεση οπότε

$$G_2 = G_1 + V(p_2 - p_1) \quad (239.221)$$

2. **Στα ιδανικά αέρια**, ο όγκος εξαρτάται από την πίεση με τη σχέση

$$V = \frac{R T}{p} \quad \text{ώστε} \quad dG = \frac{R T}{p} dp.$$

Επομένως

$$G_2 = G_1 + \int_{p=p_1}^{p_2} V dp = G_1 + R T \int_{p=p_1}^{p_2} \frac{dp}{p}$$

ή

$$G_2 = G_1 + R T \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (240.222)$$

Αν, όπως συνήθως συμβαίνει, το p_1 είναι η μονάδα, τότε το G_1 είναι το G σε υπερπίεση μηδέν, δηλαδή το G^0 , τότε η ελεύθερη ενθαλπία σε οποιαδήποτε πίεση δίνεται από τη σχέση

$$G = G^0 + R T \ln p \quad (240.223)$$

3. **Στα πραγματικά αέρια**, η εξάρτηση του όγκου από την πίεση είναι τέτοια, ώστε δεν μας επιτρέπει μια εύκολη επεξεργασία των σχέσεων. Ενώ για όλα τα ιδανικά αέρια διαθέταμε την τόσο εύχρηστη σχέση (240.222), τώρα είμαστε υποχρεωμένοι, όπως και στην περίπτωση της ενθαλπίας και της εντροπίας, να αντιμετωπίσουμε δυσκολίες που συνεχώς μεγαλώνουν, αφού θα πρέπει για το κάθε αέριο να λάβουμε υπόψη μας τα ιδιαίτερα του χαρακτηριστικά.

Η θερμοδυναμική όμως μας έχει δείξει μέχρι τώρα τον τρόπο που ξέρει, για να ξεπερνά τις υπολογιστικές δυσκολίες. Στη σκέψη:

"Τι κρίμα που δεν μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε για τα πραγματικά αέρια μια εξίσωση τόσο εύχρηστη όπως η (240.222)"

Η απάντησή της θερμοδυναμικής, βασισμένη στην ευκολία που έχει να δημιουργεί νέες έννοιες, είναι απλή:

Δεν έχουμε παρά να δημιουργήσουμε μια καινούργια έννοια, ας την ονομάσουμε **πητικότητα** (fugacity) με σύμβολο f , η οποία θα είναι τέτοια, ώστε για τα πραγματικά αέρια να ισχύει η εξίσου απλή σχέση:

$$G_2 = G_1 + R T \ln \frac{f_2}{f_1} \quad (241.224)$$

Με βάση τη σχέση αυτή θα μπορούμε να υπολογίζουμε την ελεύθερη ενθαλπία των πραγματικών αερίων για διάφορες τιμές της πτητικότητας.

Σχέση πτητικότητας και πίεσης

Η πτητικότητα είναι ένα υπολογιστικό μέγεθος που δεν μπορούμε να το "μετρήσουμε" χρησιμοποιώντας π.χ. ένα μανόμετρο. Βρίσκεται όμως σε σχέση με τη μετρούμενη πίεση, και τη σχέση αυτή, που περιλαμβάνει τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του κάθε πραγματικού αερίου, μπορούμε να τη βρούμε ως ακολούθως:

Είναι φανερό ότι για τα ιδανικά αέρια η πτητικότητα ταυτίζεται με την πίεση. Ότι δηλαδή

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{f}{p} \right) = 1. \quad (241.225)$$

Αν με V_m συμβολίζουμε τον όγκο του ενός mol του πραγματικού αερίου, τότε η σχέση

$$G_2 - G_1 = \int_{p_1}^{p_2} V_m \, dp$$

με προσθήκη και αφαίρεση του όρου $\frac{RT}{p}$ γίνεται:

$$G_2 - G_1 = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{RT}{p} + V_m - \frac{RT}{p} \right) dp = \int_{p_1}^{p_2} \frac{RT}{p} dp + \int_{p_1}^{p_2} \left(V_m - \frac{RT}{p} \right) dp$$

ή λαμβάνοντας υπόψη και την (241.224)

$$G_2 - G_1 = RT \ln \frac{p_2}{p_1} + \int_{p_1}^{p_2} \left(V_m - \frac{RT}{p} \right) dp = RT \ln \frac{f_2}{f_1}$$

που οδηγεί στην

$$RT \ln \frac{\frac{f_2}{p_2}}{\frac{f_1}{p_1}} = \int_{p_1}^{p_2} \left(V_m - \frac{RT}{p} \right) dp$$

Αν η p_1 τείνει προς το μηδέν, τότε σύμφωνα με την (241.225), η σχέση αυτή γράφεται:

$$\boxed{RT \ln \frac{f}{p} = \int_{p=0}^p \left(V_m - \frac{RT}{p} \right) dp} \quad (242.226)$$

Από τη σχέση αυτή, εφ' όσον γνωρίζουμε την τιμή του V_m συναρτήσει της πίεσης, μπορούμε (με ολοκλήρωση από το μηδέν της πίεσης μέχρι την εκάστοτε πίεση, για την οποία μας ενδιαφέρει να μάθουμε τη σχέση που έχει με την πτητικότητα) να υπολογίσουμε την τιμή του **συντελεστή ενεργότητας** γ ο οποίος ορίζεται ως

$$\boxed{\gamma = \frac{f}{p}} \quad (242.227)$$

Τιμές για τον συντελεστή ενεργότητας για διάφορες ουσίες συναρτήσει της πίεσης βρίσκουμε στη βιβλιογραφία, και βάσει αυτών είμαστε σε θέση να υπολογίζουμε την ελεύθερη ενθαλπία του πραγματικού αερίου σε οποιαδήποτε πίεση από τη σχέση:

$$\boxed{G = G^0 + RT \ln f = G^0 + RT \ln \gamma p} \quad (243.228)$$

Εάν δεν διαθέτουμε ούτε τιμές του γ ούτε τιμές του V_m συναρτήσει της πίεσης, μπορούμε να καταφύγουμε στο θεώρημα των αντιστοιχών καταστάσεων:

Πράγματι, από τον ορισμό του πραγματικού συντελεστή

$$Z = \frac{pV_m}{RT} \quad \text{βρίσκουμε} \quad V_m = Z \frac{RT}{p}.$$

Εισάγοντας την έκφραση αυτή του V_m στη σχέση (242.226) βρίσκουμε

$$RT \ln \frac{f}{p} = \int_{p=0}^p \left(\frac{RT}{p} Z - \frac{RT}{p} \right) dp = RT \int_{p=0}^p (Z - 1) \frac{dp}{p}$$

και τέλος:

$$\boxed{\ln \frac{f}{p} = \int_0^p (Z - 1) \frac{dp}{p}} \quad (243.229)$$

Αν στη σχέση (243.229) χρησιμοποιήσουμε αντί της πίεσης p , την ανηγμένη πίεση π , επειδή γνωρίζουμε (σελίδα 43) την εξάρτηση του Z από το π για διάφορα θ , μπορούμε να έχουμε κάποιες γενικής ισχύος τιμές του γ για τα διάφορα π και θ τις οποίες βρίσκει κανείς σε διαγράμματα στη βιβλιογραφία.

Η μεταβολή της ΔG της αντιδράσεως με την πίεση

Εάν η θερμοκρασία τηρηθεί σταθερή, η σχέση (232.210) δίνει

$$d\Delta G = \Delta V dp.$$

Ανάλογα με την εξάρτηση του ΔV της αντιδράσεως από την πίεση, μπορούμε να προχωρήσουμε παραπέρα.

Αν στην αντίδραση μετέχουν **μόνον ασυμπίεστα συστατικά** (στερεά ή υγρά), τότε μπορούμε να θεωρήσουμε ότι το ΔV δεν μεταβάλλεται με την πίεση οπότε

$$\Delta G_{p_2} = \Delta G_{p_1} + \Delta V (p_2 - p_1) \quad (244.230)$$

Αν η p_1 είναι η κανονική πίεση 1 atm, τότε η σχέση που δίνει το ΔG σε οποιαδήποτε πίεση, είναι:

$$\Delta G = \Delta G^0 + \Delta V (p - 1) \quad (244.231)$$

Ας δούμε για παράδειγμα μια πολύ ενδιαφέρουσα εφαρμογή αυτής της σχέσης στην αντίδραση της μετατροπής του γραφίτη σε αδάμαντα, που αποτελούσε για πολλά χρόνια "όνειρο" των χημικών:

Όπως υπολογίσαμε στη σελίδα 207, η αντίδραση αυτή έχει σε κανονικές συνθήκες θετικό ΔH , παράλληλα δε, όπως φαίνεται από τον πίνακα IV (σελίδα 199) αρνητικό ΔS . Έχει επομένως θετικό ΔG πράγμα που σημαίνει ότι προς την κατεύθυνση αυτή (μετατροπή του γραφίτη σε αδάμαντα) δεν είναι αυθόρμητη. Αυθόρμητη είναι η αντίδραση προς την αντίθετη κατεύθυνση, τη μετατροπή του αδάμαντα σε γραφίτη.

Μήπως όμως αν ανεβάζαμε τη θερμοκρασία, θα μπορούσε να αλλάξει το πρόσημο του ΔG ; Με αρνητική την τιμή του ΔS , το ΔG όχι μόνο δεν πρόκειται να γίνει αρνητικό, αλλά όσο ανεβάζουμε τη θερμοκρασία, θα γίνεται συνεχώς θετικότερο. Η αυθόρμητη τάση να μετατραπεί ο αδάμας σε γραφίτη θα γίνεται συνεχώς μεγαλύτερη. Έχουμε μια **μονοτροπική μεταβολή**.

Σε όλη την έκταση των θερμοκρασιών⁷⁹ η αντίδραση έχει μία και μοναδική αυθόρμητη κατεύθυνση. Η επιθυμία να μετατρέψουμε τον γραφίτη σε αδάμαντα αποδεικνύεται ανέφικτη, όπως ανέφικτη αποδείχθηκε και η επιθυμία των αλχημιστών να μετατρέψουν κάποιο ευτελές μέταλλο σε χρυσό.

Υπάρχει όμως ένα ερώτημα πραγματικά ενοχλητικό: "Καλά, εμείς ας μη μπορέσουμε να κατασκευάσουμε διαμάντια, τα διαμάντια όμως που βρίσκουμε μέσα στη γη, αυτά πως σχηματίστηκαν;" Να κάτι που πρέπει να μας βάλει σε σκέψεις. Και τώρα είναι ίσως καιρός να ρίξουμε μια πιο προσεκτική ματιά στη σχέση (244.231). Η σχέση αυτή λέει, πως προτού βγάλουμε την τελική μας απόφασή για το αν μια αντίδραση είναι δυνατόν να γίνει ή όχι, καλά θα κάνουμε να ρίξουμε μια ματιά και στο πρόσημο του ΔV της. Γιατί θα μπορούσε κάλλιστα, ενώ έχει θετικό ΔG^0 να έχει αρνητικό ΔV , και τότε δεν θα είχαμε παρά να μεγαλώσουμε αρκετά το p , ώστε ο όρος $\Delta V(p-1)$ να γίνει απολύτως μεγαλύτερος από το ΔG^0 , ώστε το ΔG να γίνει αρνητικό. Τότε θα είχαμε μια **εναντιοτροπική μεταβολή** που θα άλλαζε την κατεύθυνσή της ανάλογα με τις συνθήκες.

Αυτό ακριβώς συμβαίνει και στην αντίδραση μετατροπής του γραφίτη σε αδάμαντα. Έχει ΔV αρνητικό. Στον κρύσταλλο του αδάμαντα τα άτομα βρίσκονται διατεταγμένα πιο πυκνά. Τώρα ξέρουμε, πώς έγιναν τα διαμάντια στη φύση. Ξέρουμε ακόμα, πώς θα μπορούσαμε να τα κατασκευάσουμε και εμείς τεχνητά. Μεγάλες πιέσεις, είναι το "μυστικό". Μόνο που η αντίδραση είναι πολύ βραδεία και για να έχουμε κάποιον υποφερτό ρυθμό, θα πρέπει να αυξήσουμε πολύ τη θερμοκρασία και τότε θα μας μεγαλώσει πολύ και το ΔG^0 . Ακόμα πιο μεγάλες πιέσεις, είναι η απάντηση.

Από τα μέσα του 20^{ου} αιώνα παράγονται σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις τεχνητά διαμάντια. Δεν είναι όμως δυστυχώς ούτε πολύ φθηνότερα (οι υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις καθιστούν τη μέθοδο δαπανηρή) ούτε τόσο ωραία όσο τα φυσικά (για να σχηματιστούν μεγάλοι κρύσταλλοι, χρειάζεται πολύς χρόνος) και βρίσκουν βιομηχανική μόνο χρήση ως λειαντικά. Κάτι άλλο όμως πολύ ενδιαφέρον προέκυψε από αυτή την προσπάθεια:

Η ανάπτυξη της σχετικής τεχνολογίας των υψηλών θερμοκρασιών και πιέσεων, επέτρεψε τη δημιουργία νέων υλικών με μεγάλη θεωρητική ή πρακτική σημασία. Υπό τον εξαναγκασμό των μεγάλων πιέσεων, γνωστές απλές ουσίες αλλάζουν μορφή αποκτώντας εντελώς νέες ιδιότητες. Ως παράδειγμα αξίζει να αναφερθεί το νιτρίδιο του Βορίου το οποίο σε 2.000 K και 7.000

⁷⁹ Αν κατεβούμε με τη θερμοκρασία κάτω από την κανονική, πάλι δεν θα αλλάξει το πρόσημο του ΔG , αφού το ΔH παραμένει θετικό και το ΔS αρνητικό.

bar αλλάζει κρυσταλλικό πλέγμα και δίνει ένα υλικό γνωστό με το όνομα **Borazon** που είναι πολύ χρήσιμο, γιατί είναι τόσο σκληρό όσο και το διαμάντι, ενώ υπερτερεί σε χημική αντοχή έναντι του οξυγόνου, αφού δεν καίγεται ούτε και στη θερμοκρασία των 2.000 K.

Ας επιστρέψουμε τώρα στην επίδραση της πίεσης στην ελεύθερη ενθαλπία της αντιδράσεως.

Εάν στην αντίδραση μετέχουν και **αέρια συστατικά**, τότε (ακόμα και αν υπάρχουν και στερεά και υγρά) λαμβάνονται μόνον τα αέρια υπόψη, διότι ο όγκος τους είναι αυτός που ουσιαστικά καθορίζει το ΔV της αντιδράσεως.

Αν δεχθούμε τα αέρια ως ιδανικά⁸⁰, γνωρίζοντας από τη σχέση (240.223) πώς μεταβάλλεται για το κάθε ιδανικό αέριο συστατικό της αντιδράσεως η ελεύθερη ενθαλπία του με την πίεση, μπορούμε σύμφωνα με τη σχέση (220.199) να γράψουμε

$$\Delta G = \sum_{k=1}^n b_k G_k^0 - \sum_{i=1}^m a_i G_i^0 + RT \left(\sum_{k=1}^n b_k \ln p_k - \sum_{i=1}^m a_i \ln p_i \right). \quad (246.232)$$

Όπου: p_k και p_i είναι οι μερικές πιέσεις των προϊόντων και των πρώτων υλών.

Ακολουθώντας τον ίδιο τρόπο συμβολισμού που χρησιμοποιήσαμε μέχρι τώρα για τη χημική αντίδραση, μπορούμε για τη διαφορά μέσα στην παρένθεση να χρησιμοποιήσουμε τον συμβολισμό $\Delta \ln p$. Αν συγχρόνως θυμηθούμε ότι η διαφορά των λογαρίθμων είναι ο λογάριθμος του πηλίκου, μπορούμε να γράψουμε

$$\Delta \ln p = \left(\sum_{k=1}^n b_k \ln p_k - \sum_{i=1}^m a_i \ln p_i \right) = \ln \left[\frac{\prod_{k=1}^n (p_k)^{b_k}}{\prod_{i=1}^m (p_i)^{a_i}} \right]. \quad (246.233)$$

⁸⁰ Αν είμαστε υποχρεωμένοι να θεωρήσουμε τα αέρια ως πραγματικά, τότε θα χρησιμοποιήσουμε σε όλα όσα ακολουθούν, αντί του p το f ή το γp .

Και αν παρατηρήσουμε ότι οι δύο πρώτοι όροι στη σχέση (246.232) είναι το ΔG^0 , βρίσκουμε τη σχέση

$$\Delta G = \Delta G^0 + R T \Delta \ln p \quad (247.234)$$

Η χημική ισορροπία

Η σχέση (247.234) έχει πολύ μεγάλη σημασία, γιατί θα μας οδηγήσει στη συνθήκη που καθορίζει τη χημική ισορροπία. Αξίζει λοιπόν να ασχοληθούμε αναλυτικά μαζί της.

Ας δούμε πρώτα τι ακριβώς μας λέει:

Μας επιτρέπει να υπολογίσουμε το ΔG της αντιδράσεως, όταν γνωρίζουμε το ΔG^0 και το $\Delta \ln p$.

Το ΔG^0 είναι η ελεύθερη ενθαλπία της αντιδράσεως που υπολογίζεται από τη σχέση (220.199), όταν όλα τα συστατικά της, τόσο τα προϊόντα όσο και οι πρώτες ύλες, βρίσκονται σε κανονική⁸¹ πίεση 1 atm. Αυτό σημαίνει ότι το κάθε αέριο συστατικό είτε προϊόν είναι αυτό είτε πρώτη ύλη, θα πρέπει να έχει μερική πίεση 1 atm. Θα μετέχει δηλαδή στη διαμόρφωση της τελικής πίεσης με 1 atm. Πόση θα είναι αυτή η τελική πίεση, αυτό θα εξαρτηθεί από το πόσα είναι τα αέρια συστατικά της αντιδράσεως. Θα πρέπει να φανταστούμε ότι έχουμε κατασκευάσει ένα μείγμα στο οποίο υπάρχουν **όλες** οι πρώτες ύλες και **όλα** τα προϊόντα σε αναλογίες τέτοιες, ώστε η μερική πίεση του καθ' ενός να είναι 1 atm.

Το $\Delta \ln p$ το δίνει η σχέση (246.233). Σ' αυτό πάλι μετέχουν οι μερικές πιέσεις των προϊόντων p_k και των πρώτων υλών p_i , μόνο που τώρα μπορούν να έχουν οποιαδήποτε τιμή. Μπορούμε να δώσουμε σ' αυτά όποια τιμή θέλουμε. Θα πρέπει να φανταστούμε ότι έχουμε φτιάξει ένα μείγμα των συστατικών της αντιδράσεως σε όποιες αναλογίες μας αρέσει. Για αυτό το μείγμα ζητάμε να μάθουμε ποιο είναι το ΔG του συστήματος.

⁸¹ Τόσο στο σημείο αυτό όσο και σε όλα όσα ακολουθούν, δεν χρειάζεται να θεωρήσουμε ότι και η θερμοκρασία είναι η κανονική. Μπορεί να είναι οποιαδήποτε, πρέπει όμως να παραμένει σταθερή.

Η σχέση (247.234) αυτό ακριβώς κάνει. Αρκεί να της δώσουμε το ΔG^0 , το οποίο χαρακτηρίζει την αντίδραση, και το $\Delta \ln p$, το οποίο χαρακτηρίζει τη σύσταση του μείγματος που έχουμε δημιουργήσει, για να μας δώσει την τιμή του ΔG του συστήματος.

Εδώ όμως αποκαλύπτεται με τον τρόπο αυτό κάτι πολύ ενδιαφέρον με το οποίο δεν είχαμε λογαριάσει:

Η ελεύθερη ενθαλπία της αντιδράσεως δεν εξαρτάται μόνον από τη φύση των συστατικών της, από τη θερμοκρασία και από την πίεση, εξαρτάται επί πλέον και από τη σύσταση του αντιδρώντος μείγματος.

Και μάλιστα δεν έχει μόνο σημασία αν υπάρχει πολύ ή λίγο από την κάθε πρώτη ύλη, έχει σημασία αν υπάρχουν (και σε ποια αναλογία) και προϊόντα. Να κάτι απροσδόκητο. Η παρουσία των προϊόντων επιδρά επάνω στο ΔG της αντιδράσεως. Θα μπορούσε δηλαδή να έχουμε κάπου τις πρώτες ύλες, η αντίδραση να έχει αρνητικό ΔG (διαφορετικά δεν πρόκειται να γίνει), να ξεκινήσει η αντίδραση, και καθ' οδόν, καθώς θα εμφανίζονται τα προϊόντα, να αρχίσει να αλλάζει το ΔG . Μήπως θα μπορούσε έτσι να μας μηδενιστεί το ΔG και να σταματήσει η αντίδραση;

Αλήθεια όμως, τότε σταματάει μια αντίδραση; Μα, όταν εξαντληθούν οι πρώτες ύλες της, θα έλεγε κανείς. Η θερμοδυναμική λέει άλλα. Όταν το ΔG της αντιδράσεως γίνει μηδέν. Και αυτό το καθορίζει η σχέση (247.234). Η αντίδραση ξεκινά με κάποιες τιμές των μερικών πιέσεων των συστατικών της οι οποίες σε συνδυασμό με το ΔG^0 δίνουν ένα αρνητικό ΔG .

Καθώς η αντίδραση προχωρά, το ΔG^0 δεν πρόκειται να αλλάξει (εξαρτάται μόνο από τις ουσίες που μετέχουν και από τη θερμοκρασία). Αυτό που θα αλλάξει, είναι το $\Delta \ln p$. Όσο οι πρώτες ύλες ξοδεύονται και τα προϊόντα δημιουργούνται, τα p_k και p_i συνεχώς θα αλλάζουν. Ο αριθμητής του κλάσματος στη σχέση (246.233) θα αποκτά συνεχώς και μεγαλύτερη βαρύτητα ως προς τον παρονομαστή, έως ότου το ΔG μηδενιστεί. Τότε θα έχει επέλθει η χημική ισορροπία. Τότε θα έχουν διαμορφωθεί εκείνες οι μερικές πιέσεις $p_{k_{ισ}}$ και $p_{i_{ισ}}$ που θα οδηγούν στη διαμόρφωση του $\Delta \ln p_{ισ}$.

Τότε θα ισχύει

$$\Delta G^0 = - R T \Delta \ln p_{ισ}.$$

(248.235)

ή

$$\Delta G^0 = -RT \ln \left[\frac{\prod_{k=1}^n (p_{k_{ισ.}})^{b_k}}{\prod_{i=1}^m (p_{i_{ισ.}})^{a_i}} \right] \quad (249.236)$$

Αμέσως βλέπει κανείς ότι το περιεχόμενο της αγκύλης στη σχέση αυτή δεν είναι άλλο από τη σταθερά της ισορροπίας K_p . Όστε

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad (249.237)$$

Αν όλους τους μέχρι τώρα συλλογισμούς τους επαναλαμβάναμε με βάση την ελεύθερη ενέργεια της αντιδράσεως, θα καταλήγαμε στην αντίστοιχη σχέση για το K_C .

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_C \quad (249.238)$$

Οι σχέσεις (249.237) και (197.185) μας δίνουν τη δυνατότητα να υπολογίζουμε τις σταθερές K_p και K_C σε οποιοδήποτε σύστημα του οποίου γνωρίζουμε την τιμή του ΔG^0 . Οι σταθερές αυτές γνωστές στη Χημεία από το **νόμο της δράσεως των μαζών**, έρχονται πλέον σε σχέση με τα θερμοδυναμικά μεγέθη και αποκτούν την θεωρητική τεκμηρίωσή τους.

Από τις σχέσεις (247.234) και (249.237) μπορούμε να υπολογίσουμε τώρα την ελεύθερη ενθαλπία σε οποιοσδήποτε μερικές πιέσεις των συστατικών της αντιδράσεως, που θα οδηγούσαν μέσω της σχέσης (246.233) σε κάποια τιμή του $\Delta \ln p$

$$\Delta G = RT \left(\Delta \ln p - \ln K_p \right) \quad (249.239)$$

Σύμφωνα με όλα αυτά πρέπει να θεωρήσουμε ότι, ανάλογα με την αρχική σύσταση που θα δημιουργήσουμε, η χημική αντίδραση είναι κατ' αρχήν εφικτή και προς τη μια κατεύθυνση και προς την άλλη. Αν έχουμε "καθαρές" πρώτες ύλες, θα αντιδράσουν μεταξύ τους μέχρι να δημιουργηθεί η αναλογία του μείγματος της ισορροπίας. Αν έχουμε "καθαρά" προϊόντα, τότε πάλι θα

αντιδράσουν μεταξύ τους και το σύστημα θα οδηγηθεί στην ίδια πάλι σύσταση όταν θα έχει αποκατασταθεί η ισορροπία.

Το πού βρίσκεται το σημείο αυτό της ισορροπίας το ορίζει η θερμοδυναμική μέσω των σχέσεων (249.237) και (197.185) με βάση τη φύση των ουσιών που μετέχουν στην αντίδραση, την πίεση και την θερμοκρασία. Θα μπορούσε να βρίσκεται τόσο κοντά προς τις πρώτες ύλες, ώστε να διαπιστώνουμε, πως η αντίδραση ουσιαστικά δεν γίνεται. Ή να βρίσκεται τόσο κοντά προς την πλευρά των προϊόντων, ώστε να μη μπορούμε ούτε να ανιχνεύσουμε καν τις πρώτες ύλες, και να λέμε ότι η αντίδραση γίνεται ποσοτικά.

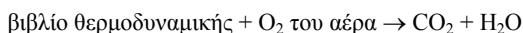
Προτού κλείσουμε το κεφάλαιο αυτό, θα πρέπει να διευκρινίσουμε ότι όσα αναφέραμε για τη χημική ισορροπία, όπως και για κάθε ισορροπία άλλωστε, αποτελούν μια από τις συνηθισμένες εξιδανικεύσεις της θερμοδυναμικής. Οι εξιδανικεύσεις αυτές μπορεί να είναι πολύ χρήσιμες, γιατί δείχνουν το όριο στο οποίο μπορεί να φτάσει μια αντίδραση, δεν σημαίνει όμως ότι περιγράφουν πάντα αυτό που συμβαίνει στην πράξη. Οι περισσότερες αντιδράσεις βρίσκονται μακριά από το σημείο ισορροπίας τους⁸² και χρειάζονται ειδικά μέτρα, που μελετά η χημική κινητική και η κατάλυση, για να κινηθούν προς αυτό. Τα περισσότερα συστήματα παραμένουν σε θερμοδυναμικά ασταθή κατάσταση.

Η εξάρτηση της σταθεράς της ισορροπίας από τη θερμοκρασία

Όπως μπορεί κανείς ασφαλώς να υποθέσει, είναι πολύ ενδιαφέρον να μάθουμε πώς άραγε μεταβάλλονται τα K_C και K_p με τη θερμοκρασία.

Από τις σχέσεις

⁸² Ευτυχώς, μπορούμε να πούμε τις περισσότερες φορές. Είναι πολύ ευχάριστο που ένα πλήθος αντιδράσεων, όπως π.χ. η καύση οργανικών ουσιών, παραμένει μακριά από το σημείο ισορροπίας. Για παράδειγμα στην αντίδραση



το σημείο ισορροπίας βρίσκεται σε συνθήκες περιβάλλοντος προς τη μεριά των προϊόντων. Ευτυχώς όμως η αντίδραση προχωρεί πολύ αργά.

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \quad \text{και} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

εύκολα προκύπτει ότι

$$\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V = -\Delta S \quad \text{και} \quad \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S.$$

Από τους ορισμούς

$$F = U - TS \quad \text{και} \quad G = H - TS$$

βρίσκουμε

$$\Delta S = \frac{\Delta U - \Delta F}{T} \quad \text{και} \quad \Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

που σύμφωνα με τα παραπάνω μας δίνουν στη συνέχεια

$$\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V = \frac{-\Delta U + \Delta F}{T} \quad \text{και} \quad \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = \frac{-\Delta H + \Delta G}{T}$$

και τέλος

$$\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V - \frac{\Delta F}{T} = -\frac{\Delta U}{T} \quad \text{και} \quad \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p - \frac{\Delta G}{T} = -\frac{\Delta H}{T}.$$

Από τις σχέσεις αυτές μπορεί να οδηγηθεί κανείς εύκολα στις

$$T \frac{\partial \left(\frac{\Delta F}{T}\right)_V}{\partial T} = -\frac{\Delta U}{T} \quad \text{και} \quad T \frac{\partial \left(\frac{\Delta G}{T}\right)_p}{\partial T} = -\frac{\Delta H}{T}$$

και στη συνέχεια στις

$$\frac{\partial \left(\frac{\Delta F}{T}\right)_V}{\partial T} = -\frac{\Delta U}{T^2} \quad \text{και} \quad \frac{\partial \left(\frac{\Delta G}{T}\right)_p}{\partial T} = -\frac{\Delta H}{T^2}.$$

Λαμβάνοντας τέλος υπόψη τις σχέσεις της ελεύθερης ενέργειας και της ελεύθερης ενθαλπίας με τις σταθερές K_C και K_p βρίσκουμε την εξάρτηση των σταθερών K_C και K_p από τη θερμοκρασία:

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = - \frac{\Delta U^0}{R T^2} \quad \text{και} \quad \frac{d \ln K_p}{dT} = - \frac{\Delta H^0}{R T^2} \quad (252.240)$$

Οι σχέσεις αυτές, γνωστές αντιστοίχως ως η **ισόχωρη** και η **ισοβαρής του van't Hoff**, έχουν όπως είναι φανερό μεγάλη χρησιμότητα, αφού με τη βοήθειά τους μπορούμε να προβλέψουμε προς τα πού θα κινηθεί η σταθερά της ισορροπίας, αν αλλάξουμε τη θερμοκρασία.

Όπως φαίνεται από τις σχέσεις (221.200), αυτό που ορίζει, αν το K_C και το K_p μεγαλώνει ή μικραίνει καθώς αυξάνει η θερμοκρασία, είναι το πρόσημο των ΔU^0 και ΔH^0 . Αν η αντίδραση είναι εξώθερμη (ΔU^0 ή $\Delta H^0 < 0$), τότε αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μικρότερο K_C ή K_p . Η απόδοση της αντιδράσεως μικραίνει, η ισορροπία μετακινείται προς την πλευρά των πρώτων υλών. Αν η αντίδραση είναι ενδόθερμη, η απόδοσή της μεγαλώνει με αύξηση της θερμοκρασίας.

Εδώ συναντούμε μια γενικότερη αρχή που ισχύει στη Φύση, σύμφωνα με την οποία οι μεταβολές γίνονται στην αντίθετη κατεύθυνση από την αιτία που τις προκάλεσε. Αυξάνουμε τη θερμοκρασία της εξώθερμης αντίδρασης; Το σύστημα αντιδρά έτσι, ώστε η "πίεση" που του ασκείται, να ελαττωθεί. Προσπαθεί να κάνει λιγότερα προϊόντα, ώστε να παράγει λιγότερη θερμότητα.

Με την αρχή αυτή, που είναι γνωστή ως η **αρχή των Le Chatelier-Braun** ή η **αρχή της φυγής προ της βίας**, είναι ίσως σκόπιμο να κλείσουμε το βιβλίο αυτό, αφήνοντας τον αναγνώστη να σκεφτεί, σε ποιες περιπτώσεις την βλέπει να επαληθεύεται στη Φύση ή την καθημερινή ζωή.

Παράρτημα

Τάξη και αταξία

Η θερμική κίνηση είναι άτακτη

Όταν γνωρίσαμε την κινητική θεωρία (σελίδα 52), είχαμε πεισθεί ότι η θερμότητα δεν ήταν τίποτα άλλο παρά κινητική ενέργεια των μορίων. Τα μόρια των αερίων⁸³ στην θερμική κίνησή τους αποταμιεύουν, όπως κάθε κινούμενο σώμα, ανάλογα με τη μάζα και την ταχύτητά τους, κινητική ενέργεια. Σε χαμηλότερη θερμοκρασία έχουν μικρότερη ταχύτητα, άρα λιγότερη ενέργεια. Σε υψηλότερη θερμοκρασία έχουν μεγαλύτερη ταχύτητα, άρα και περισσότερη ενέργεια.

Από την άλλη μεριά ξέρουμε ότι η κινητική ενέργεια ενός σώματος είναι μηχανική ενέργεια άμεσα μετατρέψιμη σε οποιαδήποτε άλλη μορφή. Μπορούμε να τη χρησιμοποιήσουμε για να κάνουμε κάποια "δουλειά". Να ανεβάσουμε ένα βάρος επί παραδείγματι. Αυτό δεν γίνεται στο εκκρεμές; Γιατί τη θερμότητα, που δεν είναι τίποτα άλλο παρά κινητική ενέργεια των μορίων, να μην μπορούμε να την χρησιμοποιήσουμε;

Μήπως επειδή τα μόρια είναι πολύ μικρά; Όταν μιλάμε για ένα φυσικό σώμα θεωρούμε πως έχει κάποια υπολογίσιμη μάζα, ώστε η κινητική του ενέργεια να έχει κάποια σεβαστή τιμή. Σε ένα μεμονωμένο μόριο όμως, με την αμελητέα σχεδόν μάζα του, πόση κινητική ενέργεια μπορεί να αποταμιευθεί; Φυσικά ο συλλογισμός αυτός είναι λάθος. Και το πιο μεγάλο σώμα ακόμα, και αυτό από μόρια αποτελείται, και η ενέργεια που συνολικά αποταμιεύει είναι το άθροισμα της ενέργειας που αποταμιεύεται στο κάθε μόριο του.

⁸³ Είχαμε εξετάσει τα αέρια, αλλά διευκρινίσαμε πως το ίδιο ισχύει και στα υγρά και στα στερεά.

Ακόμα και όταν έχουμε μόρια που βρίσκονται μακριά μεταξύ τους, ένα αέριο δηλαδή, και η αέρια αυτή μάζα κινείται (άνεμος) μπορούμε με την κατάλληλη διάταξη (ανεμόμυλος) να εκμεταλλευτούμε την κινητική της ενέργεια για να κάνουμε την οποιαδήποτε δουλειά. Γιατί με τη θερμική κίνηση να μην μπορούμε; Μήπως τότε φταίει το ότι η ταχύτητα των μορίων δεν είναι αξιόλογη; Το αντίθετο ακριβώς συμβαίνει. Ένας ανεμόμυλος μπορεί να λειτουργήσει με άνεμο ταχύτητας 5 ms^{-1} , ενώ η μέση ταχύτητα των μορίων του αέρα λόγω θερμικής κίνησης, ήδη στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος είναι κάπου εκατό φορές μεγαλύτερη (σχήμα 68.14).

Κάτι άλλο λοιπόν συμβαίνει, και ξέρουμε τι. Σε μια κινούμενη μάζα (ακόμα και στον άνεμο) όλα τα μόρια, ανεξάρτητα από τη θερμική τους κίνηση, κινούνται προς την ίδια κατεύθυνση. Όλα τα διανύσματα ταχύτητας έχουν (για την ενιαία αυτή κίνηση) μια μικρή έστω συνιστώσα στην ίδια κατεύθυνση. Οι συνιστώσες αυτές της ταχύτητας είναι για όλα τα μόρια παράλληλες μεταξύ τους. Με τέτοιους όρους μπορούμε να κατασκευάσουμε μια μηχανή που να εκμεταλλεύεται την κινητική ενέργεια.

Τα φτερά του ανεμόμυλου, είτε φυσάει άνεμος είτε όχι, τα χτυπούν ασταμάτητα τα μόρια του αέρα με ταχύτητες των εκατοντάδων μέτρων το δευτερόλεπτο λόγω θερμικής κίνησης. Μόνον που τα κτυπήματα αυτά έρχονται **από όλες τις κατευθύνσεις**. Προς τα πού να γυρίσει ο ανεμόμυλος; Όταν όμως, πέρα από την κίνηση αυτή, υπάρχει **για όλα τα μόρια μια κοινή συνιστώσα στην ίδια κατεύθυνση**, κι ας είναι μόνο με το ένα εκατοστό της ταχύτητας, τότε ναι. Ξέρει ο ανεμόμυλος προς τα πού να γυρίσει, ξέρουμε και εμείς πώς να εκμεταλλευθούμε την κινητική ενέργεια.

Η μεγάλη διαφορά ανάμεσα σε ένα κινούμενο σώμα και ένα θερμό σώμα είναι ότι η θερμική κίνηση γίνεται προς όλες τις κατευθύνσεις **του χώρου** χωρίς καμιά προτίμηση για κάποια απ' αυτές. Το κύριο χαρακτηριστικό της θερμικής κίνησης είναι ότι η κίνηση αυτή είναι **άτακτη**.

"Ο Δαίμων του Maxwell" ...

Στο μοριακό επίπεδο όμως διαφορά δεν υπάρχει. Η κινητική ενέργεια είναι κινητική ενέργεια. Αν μπορούσαμε να κατασκευάσουμε έναν ανεμόμυλο που να αντιλαμβάνεται και να αξιοποιεί την κίνηση ενός μόνο μορίου (για τον ελάχιστο χρόνο που η κίνηση αυτή διατηρεί την κατεύθυνσή της), θα μπορούσαμε να εκμεταλλευτούμε την κινητική του ενέργεια. Αλλά φυσικά δεν μπορούμε να κατασκευάσουμε μια τέτοια μηχανή. Από τι θα ήταν κατα-

σκευασμένη η οποιαδήποτε μηχανή, αν όχι από ένα τεράστιο πλήθος μορίων; Ένα τέτοιο σύστημα όμως θα δεχόταν πάλι τα χτυπήματα ενός πλήθους μορίων και επομένως χτυπήματα από διάφορες κατευθύνσεις, ώστε πάλι να μένει "αναποφάσιστο".

Μηχανή να κατασκευάσουμε δεν μπορούμε, ο Maxwell όμως είχε μια άλλη ιδέα. Αν είχαμε ένα δοχείο, που περιέχει κάποιο αέριο, χωρισμένο με ένα διάφραγμα στη μέση, τότε θα είχαμε και στον αριστερό και στον δεξιό χώρο την ίδια κατανομή των ταχυτήτων και επομένως την ίδια θερμοκρασία. Αν είχαμε όμως προβλέψει να υπάρχει μια μικρή πόρτα στο διαχωριστικό τοίχωμα και βάζαμε κάποιον "*Δαίμονα*" να την επιτηρεί, θα μπορούσαμε να κάνουμε το εξής: Όταν ο Δαίμων έβλεπε να έρχεται ένα γρήγορο μόριο από τα αριστερά προς τα δεξιά, θα άνοιγε την πόρτα για να το αφήσει να περάσει, αν ερχόταν ένα σιγανό θα την έκλεινε. Αντίθετα θα άφηνε να περνούν μόνον τα σιγανά μόρια από δεξιά προς τα αριστερά.

Μετά από κάποιο χρόνο θα έχουμε στο δεξιό μέρος αέριο που τα μόριά του έχουν υψηλότερη ταχύτητα, δηλαδή υψηλότερη θερμοκρασία, από ότι στο αριστερό. Τώρα πια, διαθέτοντας δύο αποθήκες θερμότητας με διαφορετική θερμοκρασία, θα μπορούσαμε να βάλουμε να δουλέψει μια θερμική μηχανή που θα μετέτρεπε θερμότητα σε έργο και θα είχαμε καταπατήσει έτσι το δεύτερο θερμοδυναμικό αξίωμα, αφού θα κατορθώναμε τελικά, ξεκινώντας από αέριο ενιαίας θερμοκρασίας, να μετατρέψουμε τη θερμότητα σε έργο.

Τι ακριβώς συνέβη εδώ; Έχουμε μια αντιστροφή της φυσικής πορείας των πραγμάτων. Αυτό που ξέρουμε από την εμπειρία μας είναι, πως αν βάλουμε κάτι ζεστό κοντά σε κάτι κρύο, με την πάροδο του χρόνου θα αποκτήσουν ενιαία θερμοκρασία. Αν έχουμε θερμό αέριο στον δεξιό χώρο και ψυχρό στον αριστερό, και ανοίξουμε ένα άνοιγμα στο διαχωριστικό τοίχωμα, θα περάσουν τα γρήγορα μόρια από τα δεξιά προς τα αριστερά και τα βραδέα από τα αριστερά προς τα δεξιά. Τα δύο αέρια θα αναμιχθούν, λόγω ακριβώς της θερμικής κίνησης των μορίων τους. Από την **τάξη** στην οποία βρίσκονταν αρχικά (χώρια τα γρήγορα, χώρια τα βραδέα), θα περάσουν με την πάροδο του χρόνου στην **αταξία** (γρήγορα και βραδέα κατανεμημένα τυχαία στον χώρο).

Αυτό είναι συνέπεια του δευτέρου θερμοδυναμικού αξιώματος. Ή ίσως και ένας νέος τρόπος για τη διατύπωσή του. Η τάση για την αύξηση της εντροπίας που γνωρίσαμε στη σελίδα 162, δεν είναι τίποτα άλλο παρά η τάση να περάσει ένα σύστημα από την όποια τάξη είχε, στην

αταξία⁸⁴. Η τάση για την εξάλειψη των διαφορών. Η τάση για "υποβάθμιση".

Ενδιαφέρον είναι να σημειώσουμε ότι η τάση αυτή για την αύξηση της εντροπίας, "*ο αδυσώπητος νόμος της φθοράς*" όπως την ονομάζουν οι ποιητές και οι φιλόσοφοι, εκδηλώνεται καθώς περνάει ο *χρόνος*. Πρέπει να περάσει χρόνος για να φανερωθεί. Ο χρόνος είναι αυτός που κάνει ένα σύστημα αφημένο "στην τύχη του", στην επίδραση δηλαδή γεγονότων που δεν στοχεύουν σε κάποιο σκοπό, να περάσει από την τάξη στην αταξία.

Ο χρόνος μπορεί να είναι λίγος ή πολύς ανάλογα με το φαινόμενο, πάντα όμως χρειάζεται. Ένα κρυστάλλινο βάζο πέφτοντας σπάει και σκορπίζει τα κομμάτια του σε χρόνο τάξεως μεγέθους του δευτερολέπτου, ένα "συγυρισμένο" δωμάτιο γίνεται "άνω κάτω" στην τάξη της ημέρας, μια πυραμίδα στην Αίγυπτο γίνεται άμμος της ερήμου στην τάξη των 10.000 ετών.

Αν μπορούσε να αντιστραφεί η φορά του χρόνου, θα διαπιστώναμε την αντίθετη τάση. Την τάση δημιουργίας τάξεως από την αταξία. Αν κινηματογραφούσαμε τα φαινόμενα και προβάλαμε το φιλμ από το τέλος προς την αρχή, θα βλέπαμε την άμμο να σχηματίζει σιγά σιγά μια πυραμίδα, το δωμάτιο να συγυρίζεται μόνο του και τα κομμάτια του γυαλιού να τρέχουν το ένα προς το άλλο για να οργανωθούν τελικά σε ένα βάζο.

Μια τέτοια αντιστροφή πέτυχε και ο Δαίμων του Maxwell. Κατάφερε να δημιουργήσει τάξη από την αταξία. Μόνο που αυτός δεν αντέστρεψε την φορά του χρόνου. Κάτι άλλο έκανε. Εκμεταλλεύτηκε τη γνώση, την **πληροφορία**, που κατόρθωσε να συλλέξει για την ταχύτητα του κάθε μορίου.

Σκέψεις για τη σχέση εντροπίας και πληροφορίας αναπτύσσονται στο σχετικό κεφάλαιο (σελίδα 175). Εδώ αξίζει απλώς να σημειώσουμε ότι το δεύτερο θερμοδυναμικό αξίωμα και η σύμφυτη με αυτό έννοια της εντροπίας⁸⁵, μας έφεραν σε επαφή, πέρα από την ύλη και την ενέργεια, με τον χώρο, τον χρόνο και τώρα και την πληροφορία. Με τα βασικά δηλαδή στοιχεία που απαρτίζουν τον Κόσμο και διαμορφώνουν τους νόμους που τον κυβερνούν.

⁸⁴ Την αιτία βέβαια για όλα αυτά την ξέρουμε πολύ καλά. Είναι η ασταμάτητη, άτακτη θερμική κίνηση.

⁸⁵ Όπως η έννοια της ενέργειας είναι από τη φύση της συνδεδεμένη με το πρώτο θερμοδυναμικό αξίωμα, έτσι και η εντροπία είναι συνδεδεμένη με το δεύτερο.

... και "το τούβλο του Boltzmann"

Θα μπορούσαμε όμως να σκεφτούμε μήπως δεν χρειαζόμαστε καθόλου τη βοήθεια του "Δαίμονα". Τα μόρια αλλάζουν συνεχώς θέση στο χώρο. Δεν θα μπορούσε να συμβεί, να μαζευτούν όλα τα γρήγορα μόρια δεξιά και όλα τα αργά αριστερά; Χωρίς επιλογή, καθαρά από **τύχη**. Ή να συμβεί κάτι άλλο: να βρεθούν περισσότερα μόρια δεξιά απ' ότι αριστερά, οπότε θα είχαμε υψηλότερη πίεση δεξιά και αμέσως θα μπορούσαμε να έχουμε παραγωγή έργου εκμεταλλευόμενοι την διαφορά της πίεσης.

Ο Boltzmann είχε πάνω σ' αυτό μια άλλη πολύ παραστατική ιδέα. Γιατί να περιμένουμε την άνιση κατανομή των μορίων στο χώρο, και να μη στηρίζουμε τις ελπίδες μας σε μια ενδεχόμενη άνιση κατανομή των διανυσμάτων της θερμικής κίνησης των μορίων προς τις διάφορες κατευθύνσεις του χώρου. Η κίνηση αυτή είναι συνήθως άτακτη. Κάθε μόριο κινείται σε μια διαφορετική κατεύθυνση από τα άλλα. Δεν αποκλείεται όμως οι κινήσεις των μορίων ενός σώματος να συμπέσουν κάποτε. Αν οι κινήσεις των μορίων συνέπιπταν, τότε θα εκκινείτο και ολόκληρο το σώμα στην κατεύθυνση αυτή, θα είχαμε κατ' ευθείαν κινητική ενέργεια και δεν θα χρειαζόμασταν καν μια μηχανή για να μετατρέψουμε την διαφορά της θερμοκρασίας ή της πίεσης σε έργο.

Ακόμα και ένα τούβλο που το έχουμε ακουμπήσει κάπου, θα μπορούσε ξαφνικά να πεταχτεί μόνο του προς τα επάνω, αρκεί να συνέπιπτε εκείνη τη στιγμή τα διανύσματα ταχύτητας (αν όχι όλων, τουλάχιστον των περισσότερων) μορίων του να κατευθύνονται (αν όχι επακριβώς, τουλάχιστον περίπου) προς τα επάνω. Με ένα τέτοιο τούβλο (το οποίο είναι γνωστό ως **"το τούβλο του Boltzmann"**, επειδή πράγματι ο Boltzmann κάποτε, για να αναπτύξει τις σχετικές σκέψεις του, ακριβώς ένα τούβλο έφερε και έβαλε επάνω στην έδρα του αμφιθεάτρου όπου έκανε το μάθημά του) θα είχαμε καταφέρει να μετατρέψουμε εξ ολοκλήρου τη θερμότητα σε έργο και θα είχαμε διαψεύσει το δεύτερο θερμοδυναμικό αξίωμα.

Εδώ θα μπορούσε κάποιος να σκεφτεί, και δικαίως, ότι το δεύτερο αξίωμα δεν είναι κάτι απολύτως σίγουρο. Κακώς το νομίσαμε για βασικό νόμο του Κόσμου. Μπορεί κάλλιστα και να μην ισχύει. Πράγματι, τίποτα δεν αποκλείει κάποτε να πεταχτεί κάποιο τούβλο μόνο του προς τα επάνω. Δεν έχει παρατηρηθεί βέβαια πουθενά κάτι τέτοιο, αλλά αυτό ίσως να οφείλεται

στο ότι δεν έγιναν ακόμα αρκετά συστηματικά πειράματα. Όποιος είναι αυτής της γνώμης, το καλύτερο που έχει να κάνει, είναι ένα πείραμα. Ας βάλει ένα τούβλο μπροστά του και ας αρχίσει να το παρατηρεί. Μπορεί να είναι αυτός "ο τυχερός" που θα κάνει μια τόσο σημαντική ανακάλυψη. Αν τώρα βαρεθεί περιμένοντας, ίσως προτιμήσει, αντί να περιμένει κι άλλο, να διαβάσει το κεφάλαιο σχετικά με τη σχέση της εντροπίας και της πιθανότητας.

Σε όλες αυτές της ωραίες σκέψεις αντικαταστήσαμε την ανάγκη της παρουσίας του "Δαίμονα" από την παρέμβαση της "Θεάς τύχης". Είναι αλήθεια εξαιρετικά ενδιαφέρον να παρατηρεί κανείς με ποιες έννοιες μας φέρνει σε επαφή το δεύτερο θερμοδυναμικό αξίωμα. Αφού μας ανάμιξε με τις βασικότερες έννοιες του φυσικού κόσμου, τώρα μας βάζει να αντιμετωπίσουμε τα κατασκευάσματα του δικού μας νου που εκφράζουν τους βαθύτερους φόβους και ελπίδες μας. Επειδή σε όλα αυτά ο όρος "τύχη" παίζει ένα βασικό ρόλο, χρήσιμο είναι να ασχοληθούμε εδώ λίγο περισσότερο μαζί του.

Τι είναι τυχαίο;

Η τύχη και άγνοια

"...τη στιγμή που το αυτοκίνητο βρισκόταν επάνω στην αφύλαχτη διάβαση, έτυχε να περνάει από εκεί η ταχεία Αθηνών Θεσσαλονίκης..."

Κάπως έτσι χρησιμοποιούμε συνήθως τον όρο "τύχη". Στην πραγματικότητα περιγράφουμε με αυτόν την άγνοιά μας. Η στιγμή που θα περνούσε η ταχεία ήταν καθορισμένη από πολύ καιρό. Από τότε που είχε καταρτισθεί από τη διεύθυνση των σιδηροδρόμων ο πίνακας των δρομολογίων. Ο οδηγός του αυτοκινήτου απλώς το αγνοούσε. Αν η ταχεία παρέσερνε το αυτοκίνητο, θα έφταιγε ο κακός του Δαίμων, αν γλύτωνε, θα το χρωστούσε στην καλή Θεά τύχη. Θεοί και Δαίμονες με αυτό ασχολούνται. Μας παρακολουθούν σε κάθε μας βήμα και είτε εξαπολύουν εναντίον μας αμαξοστοιχίες⁸⁶ σαν τιμωρία για τις κακές μας πράξεις είτε τις αναχαιτίζουν την τελευταία στιγμή ως ανταμοιβή για την καλή μας συμπεριφορά.

Φυσικά το παράδειγμα είναι παρατραβηγμένο. Η γνώση για την κίνηση των αμαξοστοιχιών είναι αρκετά διαδεδομένη, ώστε σήμερα δεν χρειάζεται

⁸⁶ Παλαιότερα, που δεν υπήρχαν αμαξοστοιχίες, ο Ζευς εξαπέλυε τον κεραυνό.

να συμβουλευθούν οι οδηγοί το "ωροσκόπιο" ή τα "χαρτιά" για να την προβλέψουν, και δύσκολα θα μπορούσε κανείς να πλουτίσει πουλώντας "φυλαχτά κατά των τραίνων". Υπάρχουν όμως άλλοι τομείς δραστηριότητας, όπου η εκμετάλλευση της άγνοιας προσφέρει τεράστιες δυνατότητες κερδών. Ο φόβος και η ελπίδα, οι δύο δυνάστες του πνεύματός μας, από την άγνοια τρέφονται. Και αποτελούν το κατάλληλο έδαφος επάνω στο οποίο μπορούν να χτιστούν γιγαντιαίοι οργανισμοί. Τα κέρδη των ασφαλιστικών εταιριών στην αξιοποίηση της "*πρώτης ύλης φόβος*" βασίζονται. Τα αντίστοιχα κέρδη των εκδοτών λαχείων και των καζίνων στην *ελπίδα*. Ο αναγνώστης ας σκεφτεί ποιους άλλους οργανισμούς ή άτομα γνωρίζει που εκμεταλλεύονται το ένα ή το άλλο ή και τα δύο μαζί, για να αποκτήσουν χρήματα, δύναμη, δόξα ή ό,τι άλλο.

Μπορούμε να τα προβλέψουμε όλα;

Μολονότι η γνώση μας συνεχώς διευρύνεται, μένει ακόμα αρκετός χώρος για την άγνοια, για το τυχαίο. Οι θετικές επιστήμες βρίσκουν ολοένα και με μεγαλύτερη ακρίβεια τους νόμους που διέπουν τα φυσικά φαινόμενα, ώστε να μπορούν να προβλέψουν την εξέλιξή τους. Με βάση τη γνώση αυτή οι επιστήμες του μηχανικού μας οδηγούν σε εντυπωσιακότερες συνεχώς εφαρμογές. Υπάρχουν όμως ακόμα περιοχές, όπου η δυνατότητά μας για ακριβή πρόβλεψη είναι περιορισμένη. Βέβαια στενεύουν αυτές οι περιοχές συνεχώς. Μπορούμε όμως να συμπεράνουμε ότι το τυχαίο κάποτε θα εξαφανιστεί, ότι θα είμαστε σε θέση να προβλέψουμε το οποιοδήποτε φαινόμενο με οσηδήποτε ακρίβεια ή μήπως θα παραμένει πάντα ένα ποσοστό άγνοιας που θα το ονομάζουμε "τύχη";

Θα υπήρχε μια περίπτωση, όπου η καταδίκη μας σε άγνοια, θα ήταν οριστική: αν συνέβαιναν πράγματα στη Φύση τα οποία δεν υπόκεινται σε νομοτέλεια. Το ερώτημα είναι δικαιολογημένο και έχει τεθεί από πολύ καιρό: Μήπως πίσω από μερικά φαινόμενα δεν κρύβεται κανένας νόμος; Μήπως δεν υπάρχει καμιά σχέση αιτιότητας, καμιά νομοτελειακή αλληλουχία που να συνδέει την αιτία με το αποτέλεσμα; Τότε το αποτέλεσμα θα ήταν **πράγματι τυχαίο** και φυσικά αδύνατον να προβλεφθεί κάποτε.

Μερικοί πιστεύουν, ή καλύτερα θα ήθελαν να πιστεύουν, σε κάτι τέτοιο. Δεν τους αρέσει η σκέψη, πως το κάθε τι που γίνεται στον κόσμο, είναι συνέπεια μιας άτεγκτης νομοτελειακής αναγκαιότητας. Θα ήθελαν πάρα πολύ να συμβαίνουν κάποια πράγματα "έτσι", χωρίς **λόγο**. Ή έστω, για λόγους που δεν προέρχονται από τον κόσμο αυτό, που η πηγή τους βρίσκεται "κά-

που έξω", ώστε η αναγνώρισή τους να είναι αδύνατη. Οπουδήποτε δεν έχουμε βρει ακόμα κάποιο νόμο, λένε με χαρά: "Ορίστε, να η απόδειξη. Δεν υπάρχει νόμος, γι' αυτό δεν τον βρήκατε, και ούτε πρόκειται φυσικά ποτέ τον βρείτε".

Άλλοι πιστεύουν ακριβώς το αντίθετο: Νόμοι διέπουν όλα τα φαινόμενα. Ό,τι συμβαίνει στη Φύση, είναι το αποτέλεσμα μιας αδήριτης αναγκαιότητας. Η κατάσταση του οποιουδήποτε συστήματος, του οποιουδήποτε φαινομένου, αυτή τη στιγμή είναι η αναπότρεπτη συνέπεια της κατάστασής του στην ακριβώς προηγούμενη χρονική στιγμή. Η τωρινή του κατάσταση καθορίζει απολύτως την κατάστασή του στην αμέσως επόμενη στιγμή. Αυτοί είναι οι οπαδοί της *αιτιοκρατίας* ή "του ελληνικού τρόπου σκέψης".

Αυτό που ονομάζουμε σήμερα "φυσική σκέψη", και είναι ακριβώς η αναζήτηση των νόμων που διέπουν τα φαινόμενα, περιέχει στη βάση του ως προϋπόθεση⁸⁷ την παραδοχή ότι υπάρχει σε κάθε φαινόμενο μια νομοτέλεια που το κυβερνά, μια αναγκαιότητα στην οποία οφείλει να υπακούει.

Αυτή ακριβώς η σκέψη (η υπόθεση, το αξίωμα) για την ύπαρξη της φυσικής αναγκαιότητας είναι ίσως η σημαντικότερη συμβολή του αρχαίου ελληνικού πνεύματος στην ανθρωπότητα. Υψώνοντας την *Ανάγκη* πάνω ακόμα και από τους Θεούς απελευθέρωσε τον άνθρωπο από τη δεισιδαιμονία και τις προλήψεις και άνοιξε το δρόμο για τη μελέτη του Κόσμου, τις θετικές επιστήμες και τον τεχνικό πολιτισμό.

Το ερώτημα όμως παραμένει: Τι κυβερνάει πράγματι τον Κόσμο, η Τύχη ή η Αναγκαιότητα; Αν θέλουμε να είμαστε συνεπείς, θα πρέπει να ομολογήσουμε, ότι, όσο υπάρχει έστω και ένα μόνο φαινόμενο του οποίου δεν έχουμε αναγνωρίσει ακόμα τη νομοτέλεια, δεν μπορούμε να δώσουμε απάντηση στο ερώτημα. Οι μεν πιστεύουν το ένα, οι άλλοι το άλλο.

Απέναντι σε τοποθετήσεις, που είναι *θέσεις πίστewς*, είναι μάταιο να αντιτάξει κανείς κάποια επιχειρήματα. Το μόνο που μπορεί ίσως να κάνει, είναι να υπενθυμίσει πως δεν δικαιούμαστε να ξεχνάμε ότι βρίσκουμε συνεχώς και νέους νόμους. Ο χώρος, για τον οποίο θα μπορούσε κάποιος να ισχυριστεί ότι δεν υπάρχει νομοτέλεια, ήταν χθες ποιο μεγάλος από ό,τι είναι σήμερα. Μήπως αύριο θα είναι ακόμα πιο μικρός;

⁸⁷ Δεν ψάχνεις ασφαλώς ποτέ να βρεις κάτι, αν δεν πιστεύεις ότι υπάρχει.

Δυσχέρεια στην πρόβλεψη λόγω ιδιομορφίας του νόμου

Το πρακτικό ερώτημα όμως είναι άλλο: Αν υποθέσουμε ότι υπάρχει νόμος, και τον γνωρίζουμε, αυτό σημαίνει ότι γνωρίζοντας την αιτία, τις αρχικές συνθήκες, γνωρίζουμε και το αποτέλεσμα; Με πόση ακρίβεια μπορούμε να προβλέψουμε την έκβαση ενός φαινομένου;

Δεν χρειάζεται να καταφύγουμε στην ακραία υπόθεση της έλλειψης νομοτέλειας, για να αναγνωρίσουμε ότι η δυνατότητα μας για πρόγνωση ποικίλλει από περίπτωση σε περίπτωση. Αν αφήσουμε να πέσει μια πέτρα, μπορούμε να προβλέψουμε με πολύ μεγάλη ακρίβεια και το χρόνο και τη θέση που θα πέσει στη γη. Αν επαναλάβουμε κάμποσες φορές το "πείραμα" αφήνοντας κάθε φορά την πέτρα να πέφτει από την ίδια θέση, θα διαπιστώσουμε πολύ μικρές διαφορές στις εκβάσεις. Ελάχιστα θα διαφέρει η θέση που θα πέσει η πέτρα ή ο χρόνος που θα χρειαστεί. Αν αντί για πέτρα αφήναμε να πέσει ένα φύλλο χαρτί, η ικανότητα μας για πρόγνωση θα ήταν πολύ πιο περιορισμένη. Κάθε φορά που αφήνουμε να πέσει το χαρτί από την ίδια θέση, αυτό ακολουθεί και μια διαφορετική πορεία. Φτάνει τότε εδώ και τότε εκεί, χρειάζεται τότε λίγο και τότε πολύ χρόνο. Μπορούμε βέβαια να κάνουμε κάποια πρόβλεψη, μόνο που είναι πολύ πιο χονδρική από ότι στην περίπτωση της πέτρας.

Από κανενός το μυαλό δεν περνάει η ιδέα να ισχυριστεί ότι στη μια περίπτωση ισχύουν οι φυσικοί νόμοι και στην άλλη όχι. Και στις δύο περιπτώσεις οι ίδιοι νόμοι ισχύουν, και τους ξέρουμε. Οι νόμοι: της πτώσης των σωμάτων, της κίνησης μέσα σε ένα ρευστό (αν αφαιρέσουμε τον αέρα, το χαρτί πέφτει με τον ίδιο τρόπο όπως και η πέτρα) και της αλλαγής της μορφής υπό την επίδραση δυνάμεων. Η μόνη διαφορά είναι ότι στην περίπτωση της πέτρας, λόγω της μικρής ως προς το βάρος επιφάνειάς της και λόγω της ακαμψίας της, η κίνηση διέπεται κυρίως από το νόμο της πτώσης, ενώ το χαρτί με τη μεγαλύτερη επιφάνεια αρχίζει να στρίβει να λυγίζει και να στροβιλίζεται.

Οι νεότερες αντιλήψεις για το **χάος**, εκεί όπου κυριαρχεί η αταξία και η αδυναμία της πρόβλεψης, μας βοήθησαν να συνειδητοποιήσουμε ότι δεν χρειάζεται να υποθέσουμε έλλειψη νομοτέλειας, για να εμφανιστεί το χάος. Αρκεί στη μαθηματική περιγραφή του φαινομένου να παρεμβάλλεται κάποια σχέση από αυτές όπου το αποτέλεσμα εξαρτάται τόσο έντονα από τις αρχι-

κές συνθήκες, ώστε η παραμικρή αλλαγή στις αρχικές συνθήκες να φέρνει "δραματική" αλλαγή στο αποτέλεσμα. Τέτοιες είναι οι σχέσεις για την κίνηση μέσα στο ρευστό και αυτές κάνουν το χαρτί να στροβιλίζεται και να συμπεριφέρεται απρόβλεπτα.

Σε τέτοια φαινόμενα, που τα συναντάμε αρκετά συχνά στη Φύση, μπορούμε, αυξάνοντας τη γνώση μας για τις αρχικές συνθήκες, να βελτιώνουμε την ικανότητα πρόβλεψης, και να περιορίζουμε έτσι το τυχαίο. Αυτό όμως δεν σημαίνει πως μπορούμε να περιμένουμε ότι θα έρθει όπου να είναι η στιγμή που θα τα προβλέπουμε με απερίοριστη ακρίβεια, μια που αυτό θα απαιτούσε και τη γνώση των αρχικών συνθηκών με απερίοριστη ακρίβεια⁸⁸. Την ακρίβεια της πρόγνωσης μπορούμε να τη βελτιώνουμε συνεχώς, κι αυτό άλλωστε κάνουμε, την απερίοριστη ακρίβεια δεν έχει νόημα στην πράξη να τη συζητάμε.

Στα μαθηματικά δεν έχουμε κανένα ενδοιασμό να χρησιμοποιούμε την έννοια του απείρου. Λέμε συχνά: αυτός ο αριθμός έχει άπειρα δεκαδικά ψηφία. Στην πράξη όμως η έννοια του απείρου χάνει το νόημα της. Ο Κόσμος είναι πεπερασμένος και η δυνατότητά μας για επακριβή γνώση ακόμα πιο περιορισμένη. Στα μαθηματικά μπορούμε να πούμε ότι δύο επί δύο κάνει με απόλυτη, με απερίοριστη ακρίβεια, τέσσερα. Στην πράξη όμως ξέρουμε ότι το εμβαδόν ενός τετραγώνου που την πλευρά του την μετρήσαμε και την βρήκαμε δύο μέτρα, είναι περίπου τέσσερα τετραγωνικά μέτρα, γιατί και τα δύο μέτρα της πλευράς είναι στην πραγματικότητα περίπου δύο. Είναι δύο, με την ακρίβεια των λίγων σημαντικών ψηφίων που μπορούμε να μετρήσουμε. Με την απαίτηση των μαθηματικών για απερίοριστη ακρίβεια δεν έχει αυτό καμιά σχέση.

Δυσχέρεια στην πρόβλεψη λόγω πολυπλοκότητας

Ένας ακόμα λόγος που δυσχεραίνει την επακριβή πρόβλεψη, είναι η πολυπλοκότητα των φαινομένων. Όπως είδαμε στην κινητική θεωρία, την κίνηση ενός μορίου κάποιου ιδανικού αερίου μπορούμε να την περιγράψουμε. Αν ένα μόριο βρίσκεται μόνο του μέσα σε ένα δοχείο με γνωστές διαστάσεις και

⁸⁸ Και δεν είναι ανάγκη να καταφύγουμε στις εντυπωσιακές περιπτώσεις, όπως η πτώση του χαρτιού. Και την πτώση της πέτρας, κι' αυτή μόνο προσεγγιστικά μπορούμε να την προβλέψουμε. Μόνο που η προσέγγιση είναι καλύτερη, και για τις συνθήκες ανάγκες μας αρκεί.

γνωρίζουμε τη θέση και την ταχύτητά του, μπορούμε να βρούμε τη θέση του σε κάποια μελλοντική στιγμή⁸⁹. Αν τα μόρια είναι δύο, ο υπολογισμός γίνεται σαφώς δυσκολότερος. Όχι τόσο γιατί χρειάζεται να παρακολουθούμε δύο πορείες, όσο γιατί τώρα θα αρχίσουν οι συγκρούσεις μεταξύ των μορίων.

Αν έχουμε δύο μόρια, πρέπει να ξέρουμε πότε, σε ποια θέση, υπό ποια γωνία θα γίνει η κάθε σύγκρουση, ώστε να μπορέσουμε να βρούμε τις νέες τιμές των χαρακτηριστικών της ταχύτητας του κάθε μορίου μετά από αυτή. Δεν είναι τίποτα αδύνατο κάτι τέτοιο, μπορούμε να το κάνουμε. Μόνο που η υπολογιστική δουλειά μεγαλώνει. Και μεγαλώνει πολύ περισσότερο αν θεωρήσουμε περισσότερα μόρια. Ένας μοντέρνος μεγάλος υπολογιστής θα μπορούσε να αντιμετωπίσει το πρόβλημα για κάποια λίγα μόρια. Αν όμως τα μόρια είναι χιλιάδες ή εκατομμύρια; Μα οι χιλιάδες και τα εκατομμύρια είναι αριθμοί αμελητέοι μπροστά στο πραγματικό πλήθος των μορίων ενός αερίου που βρίσκεται στην τάξη του 10^{22} για ένα λίτρο σε κανονική πίεση. Εκεί τι υπολογισμό να κάνει κανείς;

Είναι φανερό ότι με τον τρόπο αυτό λίγες ελπίδες έχουμε να μάθουμε τη θέση που βρίσκονται τα μόρια ενός αερίου στο χώρο. Το ερώτημα όμως είναι, πόσο πολύ τη χρειαζόμαστε αυτή τη γνώση; Σε τι χρησιμεύει να γνωρίζουμε το πού βρίσκεται την κάθε στιγμή το κάθε μόριο; Αυτό που μας ενδιαφέρει είναι να μπορούμε να περιγράψουμε τη συμπεριφορά του συνόλου. Και εδώ το μεγάλο πλήθος, που μας εμπόδιζε να κάνουμε τον ακριβή επί μέρους υπολογισμό, γίνεται σύμμαχός μας. Μας επιτρέπει να αντιμετωπίσουμε το πρόβλημα στατιστικά. Να αδιαφορήσουμε για τη νομοτέλεια που κρύβεται από κάτω, να θεωρήσουμε την κατανομή των μορίων στο χώρο τυχαία, να δεχθούμε ότι όλες οι δυνατές εκβάσεις του φαινομένου είναι ισότιμες, ότι τα μόρια είναι άτακτα σκορπισμένα στο χώρο, ότι όλες οι δυνατότητες κατανομής είναι εξίσου πιθανές.

⁸⁹ Αυτά όλα φυσικά μόνο στη θεωρία, γιατί αν θα θέλαμε να τα εφαρμόσουμε στην πράξη, καλά θα είναι αυτή η μελλοντική στιγμή να μην είναι πολύ μακρινή. Όσο πιο μακριά στο μέλλον προεκτείνουμε την πρόγνυσή μας, τόσο η περιορισμένη ακρίβεια στη γνώση μας των αρχικών συνθηκών θα ελαττώνει την ακρίβεια της πρόγνυσής μας. Και κάτι ακόμα. Τα τοιχώματα του δοχείου τα έχουμε φανταστεί εντελώς λεία. Αυτό φυσικά είναι στην πράξη αδύνατο. Όσο και αν υποθεθεί ότι έχουμε αναπτύξει την τεχνική μας για να κατασκευάζουμε λείες επιφάνειες, πάλι μια επιφάνεια δεν μπορεί να είναι ενιαία, αλλά θα αποτελείται από ξεχωριστά μόρια ή άτομα που το καθένα τους θα έχει τη δική του θερμική κίνηση. Αυτό που θα συναντήσει το μόριο μας όταν θα χτυπάει στο τοίχωμα δεν θα είναι μια επίπεδη επιφάνεια (όπως τη σχεδιάσαμε στο σχήμα 48.11), αλλά κάποιο μόριο ή άτομο της επιφάνειας που τη στιγμή της σύγκρουσης έχει τη δική του κίνηση τα χαρακτηριστικά της οποίας θα έπρεπε να γνωρίζουμε για να κάνουμε σωστή πρόγνωση.

Τα βιολογικά φαινόμενα

Η ασταμάτητη, άτακτη θερμική κίνηση των μορίων στο χώρο αποτελεί, όπως είδαμε, ένα σοβαρό εμπόδιο στη δυνατότητα μας για ακριβή πρόβλεψη των φαινομένων. Είναι σαν να "ανακατεύει κάποιος συνεχώς την τράπουλα" ή, αντίθετα από ό,τι πίστευε ο Einstein, σαν "ο Θεός να ρίχνει διαρκώς τα ζάρια". Βέβαια για τις συνήθεις ανάγκες, όπου δεν ενδιαφερόμαστε για ένα μοναδικό μόριο, η στατιστική μας λύνει το πρόβλημα, υπάρχουν όμως περιπτώσεις στις οποίες η πορεία ενός φαινομένου κρίνεται σε μοριακό επίπεδο, σε επίπεδο λίγων ατόμων. Όχι μόνο στο εργαστήριο όπου μπορούμε πλέον να πειραματιζόμαστε με μεμονωμένα μόρια και άτομα, αλλά κυρίως στα βιολογικά φαινόμενα, όπου η τεράστια *ενίσχυση* φέρνει μακροσκοπικά αποτελέσματα που κρίθηκαν στο μοριακό επίπεδο. Δύο παραδείγματα μπορούν να βοηθήσουν στην κατανόηση της σημασίας της ενισχύσεως στα φαινόμενα αυτά.

Ξεχνάμε πολλές φορές, ότι τα χαρακτηριστικά κάθε οργανισμού, όπως και τα δικά μας χαρακτηριστικά, αποφασίστηκαν τη στιγμή της συνάντησης και συνένωσης δύο μορίων: του μητρικού και του πατρικού κλάδου του DNA. Εκεί σε μοριακό επίπεδο, κάτω από τις διαρκείς παρεμβάσεις της θερμικής κίνησης, κρίθηκε π.χ. αν ο μέλλον άνθρωπος θα έχει το χρώμα των ματιών του πατέρα ή το χρώμα των μαλλιών της μητέρας του. Ένα μόνο μόριο καθορίζει τον τρόπο που θα οργανωθεί ποσότητα ύλης που είναι κατά πολλές δυνάμεις του δέκα φορές μεγαλύτερή του.

Το δεύτερο παράδειγμα αναφέρεται σε μεταφορά πληροφορίας με χημικό τρόπο. Έχει αποδειχθεί, ότι αρκεί να φθάσει ένα μοναδικό μόριο της κατάλληλης *φερομόνης*⁹⁰ στις κεραίες (αυτές είναι το "οσφρητικό όργανο") ενός εντόμου, για να προκαλέσει την ανάλογη συμπεριφορά. Ένα μόνο μόριο ορίζει πώς θα συμπεριφερθεί ολόκληρο το έντομο. Η σχέση της μάζας του μορίου της φερομόνης ως προς ολόκληρο το έντομο είναι σχεδόν τόση, όση η σχέση του σώματος ενός ανθρώπου ως προς ολόκληρη τη Γη.

⁹⁰ Οι φερομόνες είναι ουσίες που εκκρίνονται από το σώμα των θηλυκών εντόμων, για να προσελκύσουν τα αρσενικά. Οι φερομόνες είναι απλές σχετικά ενώσεις, με λίγα άτομα άνθρακος, απολύτως εξειδικευμένες στο συγκεκριμένο είδος. Και η πιο μικρή αλλαγή στο μόριο τους τις καθιστά εντελώς αδιάφορες για το είδος αυτό, ενώ θα μπορούσε πλέον να αποτελούν την φερομόνη κάποιου άλλου είδους.

Ένας ακόμα . . . "Δαίμων"

Η πορεία του μορίου της φερομόνης μέσα στον αέρα, από τότε που έφυγε από το σώμα του θηλυκού εντόμου, είναι απολύτως νομοτελειακή. Η κίνησή του είναι το αποτέλεσμα της θερμικής κίνησης, των συγκρούσεων δηλαδή με τα μόρια του αέρα. Αν γνωρίζαμε την κινητική κατάσταση του κάθε μορίου με το οποίο θα συγκρουσθεί, θα μπορούσαμε να προβλέψουμε, αν τελικά θα περάσει ακριβώς δίπλα από τις κεραίες του αρσενικού ή θα τις ακουμπήσει, ώστε το τεράστιο σε σύγκριση έντομο να τεθεί σε "συναγερμό", να αρχίσει να κτυπάει τα φτερά του και να ψάχνει να βρει από πού έρχεται αυτή η "μυρωδιά".

Η γνώση αυτή της κινητικής καταστάσεως των μορίων του αέρα θα ήταν δυνατή, μόνο αν είχαμε παρακολουθήσει και την κάθε σύγκρουση του καθενός από αυτά με όσα άλλα βρει στο δρόμο του, και φυσικά του καθενός από αυτά τα άλλα με όλα τα υπόλοιπα και ούτω καθεξής. Θα έπρεπε δηλαδή τελικά να παρακολουθήσουμε όλες τις συγκρούσεις όλων των μορίων της ατμόσφαιρας.

Αυτό όμως μόνο δεν φθάνει. Θα πρέπει να γνωρίζουμε και τις ακριβείς καιρικές συνθήκες (αφού και η παραμικρή πνοή του ανέμου θα επηρέαζε την κίνηση του μορίου που μας ενδιαφέρει), άρα και την εποχή του έτους, δηλαδή τη σχετική θέση των ουρανίων σωμάτων μεταξύ τους, σε τελική επομένως ανάλυση όλη τη δυναμική όλων των σωματιδίων του σύμπαντος. Θα χρειαζόμασταν δηλαδή αυτό που ονομάστηκε "*ο Δαίμων του Laplace*", ένα σύστημα, κάποιος μεγάλος υπολογιστής, που θα γνώριζε όλους τους νόμους αλληλεπίδρασης και παράλληλα τις αρχικές συνθήκες για όλα τα σωματίδια. Αυτός ο Δαίμων θα τα ήξερε όλα. Θα προέβλεπε την έκβαση οποιουδήποτε φαινομένου. Η άγνοια, και μαζί της το "τυχαίο", θα είχε εξαλειφθεί.

Γνωρίζοντας (σελίδα 58) πόσο μεγάλο είναι ήδη το πλήθος των συγκρούσεων σε ένα αέριο, θα πρέπει να εκφράσουμε σοβαρές αμφιβολίες για το κατά πόσον ένας τέτοιος υπολογισμός, στον οποίο μετέχει όλη η ύλη του σύμπαντος, είναι εφικτός. Με τις σημερινές μας δυνατότητες ασφαλώς δεν είναι. Μπορούμε όμως να προβλέψουμε ότι και στο μέλλον δεν θα είναι; Αφ' ενός οι δυνατότητές μας συνεχώς βελτιώνονται⁹¹, και αφετέρου το πλήθος

⁹¹ Η ταχύτητα της βελτίωσης αυτής συνεχώς μεγαλώνει. Μετά από ένα εκατομμύριο χρόνια η διαφορά των δυνατοτήτων των απογόνων μας θα είναι πολύ πιο μεγάλη από τη δι-

των υπολογισμών που πρέπει να κάνουμε, μπορεί να είναι μεν πολύ μεγάλο, αλλά δεν είναι άπειρο, είναι πεπερασμένο, αφού και το σύμπαν είναι πεπερασμένο.

Το κακό όμως είναι ότι και ο χρόνος που έχουμε στη διάθεσή μας είναι πεπερασμένος. Αν, όπως φαίνεται, η ζωή του σύμπαντος είναι πεπερασμένη (και η ζωή της Γης ακόμα πιο μικρή), έχουμε τον απαραίτητο χρόνο για να κατασκευάσουμε τον "Δαίμονα του Laplace"; Και αν ναι, πόσο καιρό θα χρειαστεί αυτός στη συνέχεια για να φέρει εις πέρας τους υπολογισμούς; Και ακόμα, και ίσως αυτό να είναι το κρίσιμο σημείο, θα μπορούσαμε να αναπτύξουμε μεθόδους που θα μας επιτρέψουν να γνωρίζουμε τις αρχικές συνθήκες με την απαραίτητη ακρίβεια; Μη ξεχνάμε ότι θα πρέπει να γνωρίζουμε σε κάποια χρονική στιγμή από την οποία θα αρχίσει ο υπολογισμός, την ακριβή θέση του κάθε σωματιδίου του σύμπαντος. Αν η ακρίβεια που χρειάζεται είναι άπειρη⁹², το εγχείρημα θα ήταν, όπως ήδη αναφέρθηκε (σελίδα 262) ούτως ή άλλως ανέφικτο.

Το "τυχαίο" στη ζωή του ανθρώπου

Γνωρίζουμε ακόμα πολύ λίγα, για το πώς μεταφέρεται η πληροφορία μέσα στο σώμα μας, και ακόμα λιγότερο για το πώς γίνεται ή επεξεργασία της στο κεντρικό νευρικό μας σύστημα. Είναι πιθανόν ότι χημικά φαινόμενα (κάτι ανάλογο όπως στην περίπτωση της φερομόνης) τουλάχιστον μετέχουν στη μεταφορά και την επεξεργασία της πληροφορίας. Είναι γνωστό επί παραδείγματι ότι η μεταφορά "μηνυμάτων" από το ένα νευρικό κύτταρο στο άλλο γίνεται με την έκχυση ελάχιστων ποσοτήτων (περιορισμένου πλήθους μορίων δηλαδή) ορισμένων ουσιών στις *συνάψεις*, στον μεταξύ των κυττάρων χώρο.

αφορά που χωρίζει εμάς από τον δικό μας πρόγονο που ζούσε στο δάσος πριν ένα εκατομμύριο χρόνια. Και ποιος ξέρει τι δυνατότητες θα διαθέτει μετά από ένα δισεκατομμύριο χρόνια (αν δεν κάνουμε εντωμεταξύ κάποια μεγάλη ανοησία, η ζωή θα είναι ακόμα δυνατή επάνω στη Γη) το είδος που θα μας διαδεχθεί, όταν οι δικοί μας "πρόγονοι" πριν από το ίδιο χρονικό διάστημα δεν ήταν καλά καλά ούτε μονοκύτταροι οργανισμοί ακόμα.

⁹² Αν, όπως υπάρχει κβάντωση στην ύλη και την ενέργεια, αποδειχθεί ότι και ο χώρος είναι κβαντωμένος, τότε ένα σωματίδιο θα μπορεί να βρίσκεται ή σε αυτή τη θέση ή σε εκείνη. Δεν θα υπάρχουν ενδιάμεσες τιμές. Τα πράγματα τότε θα ήταν καλύτερα, γιατί ο αριθμός που θα περιγράφει τη θέση του θα είναι πεπερασμένος. Αυτά όμως όλα αποτελούν υποθέσεις στις οποίες δεν θα ήταν σωστό να επεκταθούμε περισσότερο.

Τα χημικά φαινόμενα εκτυλίσσονται στο επίπεδο των μορίων, επομένως υπόκεινται στο "τυχαίο" της θερμικής κίνησης. Η μεγάλη ενίσχυση που γίνεται μέσα σε ένα βιολογικό σύστημα προβάλλει το "τυχαίο" μεγεθυμένο ως αλλαγή της συμπεριφοράς. "Τυχαία" αρχίζει να χτυπάει τα φτερά της μια πεταλούδα, γιατί "τυχαία" έφτασε στις κεραίες της ένα μόριο της κατάλληλης φερομόνης. Ποια είναι η "γεννήτρια του τυχαίου" το ξέρουμε: είναι η θερμική κίνηση των μορίων. Μήπως κάπως έτσι εξηγείται, γιατί "τυχαία" ακουμπώ το χέρι μου στο γόνατό μου, "τυχαία" σηκώνω το βλέμμα μου και κοιτάζω έξω από το παράθυρο, "τυχαία" μου περνάει κάποια σκέψη από το μυαλό; Μήπως τελικά ακόμα και αυτό που ονομάζω "ελευθερία της βουλήσεώς" μου από την ίδια πηγή του "τυχαίου" ξεκινά;

Όπως και να έχει το πράγμα, το "τυχαίο" παίζει σημαντικό ρόλο στη ζωή μας. Η μεγάλη ενίσχυση που μεγεθύνει αιτίες τόσο μικρές που δεν μπορούμε καν να παρατηρήσουμε, καθιστά τη συμπεριφορά μας σε μεγάλο ποσοστό απρόβλεπτη. Και ακόμη πιο απρόβλεπτες είναι οι συνέπειες στις μεταξύ μας σχέσεις. Εκεί όπου το αποτέλεσμα εξαρτάται από τη συμπεριφορά δύο ανθρώπων, δύο δηλαδή μη προβλέψιμων παραγόντων. Εκεί συναντώνται δυο συστήματα που για το καθένα υπάρχει ένα ποσοστό αβεβαιότητας και ασάφειας στη συμπεριφορά του. Η αβεβαιότητα για την έκβαση της συνάντησης είναι πολλαπλάσια.

Το παράδειγμα, που είδαμε στην αρχή του κεφαλαίου, με τη συνάντηση τραίνου και αυτοκινήτου πρέπει να το ξαναεξετάσουμε. Μπορεί ο πίνακας των δρομολογίων να ορίζει ακριβώς τη στιγμή διέλευσης του τραίνου, ο μηχανοδηγός όμως με πόση ακρίβεια τον τήρησε; Ξέρουμε ότι υπάρχουν σχεδόν πάντα αποκλίσεις (κατά κανόνα καθυστερήσεις) μέχρι και αρκετά λεπτά. Η αβεβαιότητα στην κίνηση του αυτοκινήτου είναι ακόμα μεγαλύτερη. Ο οδηγός του υπόκειται σε πολύ λιγότερο αυστηρό έλεγχο. Μπορεί να οδηγήσει γρηγορότερα ή πιο σιγά, να αλλάξει το χρόνο της αναχώρησης, ακόμα να αλλάξει και διαδρομή και να μην περάσει καν από την αφύλαχτη διάβαση.

Αν τώρα λάβουμε υπόψη μας, ότι εκτός από την αβεβαιότητα που πηγάζει από τους ίδιους τους δύο οδηγούς, παρεμβαίνουν συνεχώς στις δύο πορείες και άλλοι "αστάθμητοι" παράγοντες (ένας επιβάτης δεν κατάφερε να κατεβάσει τη βαλίτσα του στον προηγούμενο σταθμό και καθυστέρησε το τρένο, μια χελώνα αποφάσισε να διασχίσει το δρόμο του αυτοκινήτου και ανάγκασε τον οδηγό του να σταματήσει), καταλαβαίνουμε, πόσο δύσκολα μπορούμε

να προβλέψουμε τη συνάντηση των δύο οχημάτων. Στην αστρονομία⁹³ μπορούμε να προβλέψουμε με μεγάλη ακρίβεια την επόμενη έκλειψη της Σελήνης. Την επόμενη σύγκρουση όμως μεταξύ ενός φορτηγού και μιας μοτοσικλέτας στη διασταύρωση των οδών Θαλή και Δημοκρίτου, και μάλιστα ποιο φορτηγό θα είναι αυτό και ποια μοτοσικλέτα, δεν μπορούμε να την προβλέψουμε, αυτή είναι "τυχαία".

Τέτοια "τυχαία" γεγονότα όμως παίζουν πολλές φορές καθοριστικό ρόλο στη ζωή μας. Αποφασίζουν καμιά φορά για ζωή και για θάνατο⁹⁴. Αλλά και στην καθημερινή ζωή ένα πλήθος γεγονότα βρίσκεται κάτω από την επίδραση αυτού του "τυχαίου", στην περιοχή της άγνοιας δηλαδή. Ευτυχώς, θα μπορούσε να πει κανείς. Ίσως αυτό ακριβώς το απρόβλεπτο να είναι αυτό που κάνει τη ζωή μας μια τόσο συναρπαστική περιπέτεια. Αλήθεια, πόσο βαρετή θα γινόταν η ζωή μας, αν βάζαμε σε λειτουργία τον μεγάλο υπολογιστή που θα προέβλεπε τα πάντα με κάθε λεπτομέρεια! Αν θα ξέραμε από πριν, ότι στις τόσο του μηνός, σε εκείνο το μέρος, αυτή την ώρα, θα συναντήσουμε τον τάδε φίλο μας, που θα μας πει αυτά τα συγκεκριμένα λόγια, στα οποία εμείς θα απαντήσουμε με αυτές ακριβώς τις λέξεις.

Πρόβλεψη με τη βοήθεια της στατιστικής

Την ακριβή πρόβλεψη του τύπου: "Τα συγκεκριμένα αυτοκίνητα Α και Β θα συγκρουσθούν" μπορούμε να την κάνουμε, μόνο όμως αν ο χρόνος της πρόγνωσης είναι πολύ μικρός. Όποιος έχει παρακολουθήσει (στην πραγματικότητα ή σε φιλμ) μια σύγκρουση, ξέρει ότι λίγο πριν είχε ήδη καταλάβει πως η σύγκρουση ήταν πλέον αναπόφευκτη. Όσο μεγαλώνει ο χρόνος της πρόγνωσης, τόσο ελαττώνεται η ακρίβεια της πρόβλεψής μας. Μπορούμε να υποθέσουμε ότι θα αναπτύξουμε μεθόδους που θα μεγαλώσουν το χρόνο αυτό με τη δυνατότητα της πρόβλεψης, προς το παρόν όμως βρίσκεται στην τάξη του δευτερολέπτου. Αν θα θέλαμε π.χ. να προβλέψουμε πριν μια εβδομάδα αν θα γίνει η σύγκρουση ή όχι, η ικανότητά μας για πρόβλεψη είναι μηδενική.

⁹³ Ο Laplace μπορεί να έγινε "τυχαία" αστρονόμος, αλλά οι σκέψεις του σχετικά με τον Δαίμονά του δεν πρέπει να ήταν άσχετες με το επάγγελμά του.

⁹⁴ Ως προς το δεύτερο, αρκεί να διαβάσει κανείς τον απολογισμό των τροχαίων θυμάτων του Σαββατοκύριακου, για να πειστεί. Ως προς το πρώτο, μήπως στα περισσότερα ζευγάρια "τυχαία" δεν ήταν η αρχική τους συνάντηση που τους οδήγησε αργότερα να παντρευτούν και να κάνουν παιδιά;

Εν τούτοις κάτι άλλο μπορούμε να κάνουμε, κι' αυτό είναι πολύ ενδιαφέρον. Μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τη στατιστική για να προβλέψουμε όχι ποια αυτοκίνητα θα συγκρουσθούν, αλλά πόσα αυτοκίνητα θα συγκρουσθούν το επόμενο Σαββατοκύριακο. Η ακρίβεια της πρόβλεψης μας δεν θα είναι πολύ μεγάλη, αν όμως παρακολουθήσουμε το πλήθος των συγκρούσεων στις προηγούμενες εβδομάδες, θα δούμε ότι ο αριθμός τους δεν παρουσιάζει μεγάλες διακυμάνσεις (δεν είναι π.χ. το ένα Σαββατοκύριακο 0 και το άλλο 10.000). Αν προβλέψουμε λοιπόν χωρίς ιδιαίτερο κόπο κάποιο μέσο όρο για το επόμενο Σαββατοκύριακο, δεν θα πέσουμε και πολύ έξω.

Αν τώρα θέλουμε να βελτιώσουμε την ακρίβεια της πρόβλεψής μας, θα πρέπει να μελετήσουμε το φαινόμενο λεπτομερέστερα και να λάβουμε υπόψη μας κι' άλλους παράγοντες που το επηρεάζουν: αν π.χ. στο Σαββατοκύριακο προστίθεται και κάποια αργία που θα μεγαλώσει την κίνηση, αν η τηλεόραση πρόκειται να μεταδώσει κάποιο σπουδαίο ποδοσφαιρικό αγώνα που θα κρατήσει τον κόσμο στα σπίτια, αν ο καιρός πρόκειται να είναι βροχερός, ώστε οι δρόμοι να γίνουν ολισθηροί κτλ.

Η ικανότητά μας για πρόγνωση με βάση τη στατιστική συνεχώς βελτιώνεται, καθώς οι δυνατότητές μας για επεξεργασία μεγαλύτερου όγκου πληροφοριών διαρκώς μεγαλώνει δίνοντας έτσι τη δυνατότητα για ολοένα και πιο εξειδικευμένη πρόβλεψη.

Μια ασφαλιστική εταιρεία λόγου χάριν που κλείνει ασφάλειες ζωής, μπορεί να μην είναι σε θέση να προβλέψει πότε ακριβώς θα πεθάνει ο συγκεκριμένος πελάτης, δεν βασιζείται όμως πια σε κάποιον γενικό μέσο όρο για τη διάρκεια της ζωής. Ξεχωρίζει αν πρόκειται για άνδρα ή γυναίκα, εξετάζει την υγεία του, λαμβάνει υπόψη της τις αρρώστιες που έχει περάσει, το επάγγελμά του, τις διαιτητικές του συνήθειες, το αν καπνίζει, αν γυμνάζεται κτλ.

Πριν από λίγα μόνο χρόνια η πρόγνωση του καιρού ήταν τόσο ανακριβής, που κανείς σχεδόν δεν την έπαιρνε στα σοβαρά, και πιο πολύ χρησίμευε σαν αφορμή για αστεία και για ανέκδοτα. Σήμερα η πρόγνωση έχει γίνει τόσο καλή, που είμαστε σε θέση να γνωρίζουμε σε ποιες περιοχές θα βρέξει αύριο το απόγευμα, και ακόμα ποιος θα είναι σε γενικές γραμμές ο καιρός της επόμενης εβδομάδας.

Ένα τελευταίο παράδειγμα από την πρόβλεψη της ανθρώπινης συμπεριφοράς: Τα τελευταία χρόνια ζούμε μια εντυπωσιακή βελτίωση στην ακρίβεια πρόγνωσης εκλογικών αποτελεσμάτων. Αυτό δεν θα ήταν περίεργο, αν ο κάθε ψηφοφόρος είχε ερωτηθεί προηγουμένως και είχε φανερώσει δεσμευτικά το τι θα ψηφίσει. Μα, κατά τις δημοσκοπήσεις λαμβάνονται δείγματα της

τάξεως του 1% επί του συνόλου των ψηφοφόρων και πολλοί δεν γνωρίζουν καν οι ίδιοι τι θα ψηφίσουν. Άλλωστε ο καθένας είναι ελεύθερος να αποφασίσει κατά βούληση μέχρι και την τελευταία στιγμή. "Ελεύθερος" είναι, μόνο που οι δημοσκόποι ξέρουν κάτι που μπορεί να μην ξέρει ούτε ο ίδιος, ξέρουν από πριν ποια χρήση της ελευθερίας του θα κάνει. Γνωρίζουν ήδη από την προηγούμενη ημέρα το αποτέλεσμα των εκλογών με ακρίβεια 1%, και χρειάζονται μόνο τα αποτελέσματα από κάποια λίγα εκλογικά τμήματα για να προβλέψουν το τελικό αποτέλεσμα με ακρίβεια 0,1%.

Όσο αυξάνονται οι δυνατότητές μας για επεξεργασία της πληροφορίας (και αυξάνονται ραγδαία, ζούμε στον τομέα αυτό μια πραγματική έκρηξη, την εντυπωσιακότερη ίσως επανάσταση, την επανάσταση της πληροφορικής), τόσο βελτιώνεται η δυνατότητά μας για πρόβλεψη των διαφόρων φαινομένων. Τόσο από το "κάτω" μέρος (με την παρακολούθηση συνεχώς και περισσότερων απολύτως αιτιοκρατικών επιμέρους στοιχείων) όσο και από την "επάνω" μεριά (με την ολοένα και πιο εξειδικευμένη στατιστική αντιμετώπιση του συνολικού φαινομένου) η γνώση καλύπτει όσο πάει και μεγαλύτερη έκταση από αυτή όπου μέχρι χθες βασίλευε η άγνοια. Το "τυχαίο" βρίσκεται σε διαρκή υποχώρηση, "χάνει συνεχώς έδαφος", η περιοχή ισχύος του ελαττώνεται καθημερινά.

Η ζωή

Μια φαινομενική αντίθεση

Σύμφωνα με όσα είδαμε μέχρι τώρα σχετικά με το δεύτερο θερμοδυναμικό αξίωμα και την αύξηση της εντροπίας, θα μπορούσαμε να συνοψίσουμε τις σκέψεις μας λέγοντας ότι:

Αν ένα σύστημα δεν δέχεται εξωτερικές επιδράσεις, τείνει από μόνο του να περάσει από λιγότερο πιθανές σε περισσότερο πιθανές καταστάσεις. Ο βαθμός οργάνωσης, που τυχόν είχε, θα ελαττώνεται διαρκώς και η ενέργεια του συνεχώς θα υποβαθμίζεται.

Αυτές οι σκέψεις μας οδήγησαν να αποδεχθούμε το αναπότρεπτο του "θερμικού θανάτου του σύμπαντος" και να αναγνωρίσουμε το "νόμο της φθοράς" ως τον υπέρτατο νόμο στον Κόσμο. Ας δούμε όμως τι θα συμβεί αν το απομονωμένο και "αφημένο στην τύχη του" αυτό σύστημα είναι ένα αυγό.

Αν το αυγό ήταν γονιμοποιημένο, και το διατηρήσουμε στην κατάλληλη θερμοκρασία⁹⁵, ξέρουμε τι θα συμβεί. Ας προσποιηθούμε όμως ότι το αγνοούμε και ας δοκιμάσουμε να εφαρμόσουμε αυτά που μας διδάσκει η θερμοδυναμική:

Το αδιαπέραστο κέλυφος του αυγού περικλείει μια ορισμένη ποσότητα ύλης όπου, σε υδατικό διάλυμα, διάφορες απλούστερες ή πολυπλοκότερες ενώσεις, που τις περισσότερες τις γνωρίζουμε αρκετά καλά, υπόκεινται στους γνωστούς φυσικούς νόμους. Τα μόρια βρίσκονται σε ασταμάτητη θερμική κίνηση. Κατά την κίνηση αυτή συγκρούονται μεταξύ τους. Οι συγκρούσεις αυτές οδηγούν μερικές φορές σε συνένωση και δημιουργία νέων ενώσεων, άλλες φορές σε διάσπαση των υπαρχουσών. Όπως σε κάθε αντιδρών σύστημα οι πρώτες ύλες, κλεισμένες μέσα στο δοχείο της αντιδράσεως, οδηγούνται μέσω των τυχαίων θερμικών συγκρούσεων στη δημιουργία των προϊόντων.

Στην περίπτωση του αυγού ο "αντιδραστήρας" είναι ερμητικά κλεισμένος, περιέχει όμως όλες τις απαραίτητες ουσίες και ακριβώς στην κατάλληλη ποσότητα, προκειμένου να σχηματιστεί το προϊόν "νεοσσός". Θα είχε αντίρρηση η θερμοδυναμική σε μια τέτοια έκβαση; Στην τυχαία σύγκρουση των μορίων, μέσα από τον ασταμάτητο σχηματισμό και τη διάσπαση των διαφόρων ενώσεων, αποκλείεται στο τέλος να διαταχθεί (τυχαία, όπως σε κάθε αντίδραση) η ύλη στη μορφή του κλωσόπουλου;

Φυσικά και δεν αποκλείεται. Εφ' όσον έχουμε στη διάθεσή μας όλο το υλικό που χρειάζεται, είναι και η διάταξη "κλωσόπουλο" εξ' ίσου δυνατή όπως και ένα πλήθος άλλες διατάξεις του ίδιου υλικού με διαφορετική φυσικά μορφή. **Δυνατόν** είναι να διαταχθεί η ύλη τυχαία στην επιθυμητή μορφή, αυτό όμως που θα έπρεπε να ρωτήσουμε είναι πόσο **πιθανόν** είναι. Κι' αυτό γιατί η διάταξη "νεοσσός" είναι μόνο μία και οι υπόλοιπες οι άνευ νοήμα-

⁹⁵ Η ανάγκη διατήρησης της κατάλληλης θερμοκρασίας δεν έχει ενεργειακό λόγο. Δεν είναι η ανάγκη προσφοράς θερμικής ενέργειας. Η επιταγή έρχεται από τη Χημική Κινητική. Η ορισμένη θερμοκρασία είναι απαραίτητη, ώστε μέσα στο τεράστιο πλήθος των δυνατών αντιδράσεων, να ευνοηθούν εκείνες, που οδηγούν στις επιθυμητές δομές.

τος⁹⁶ πάρα πολλές. Αν το δούμε έτσι, θα πρέπει να ομολογήσουμε πως ο σχηματισμός ενός κλωσόπουλου από ένα αυγό έχει μικρή πιθανότητα.

Χρησιμοποιούμε συνήθως τον όρο "πιθανό" ή "απίθανο" με κάποια αφροντισιά. Θεωρούμε π.χ. απίθανο να υποστούμε μια σοβαρή ζημία εξαιτίας ενός τροχαίου ατυχήματος, και δεν μας απασχολεί το ενδεχόμενο αυτό ι-διαίτερα. Δικαιολογημένα άλλωστε. Με τη σημερινή συχνότητα των ατυχημάτων η πιθανότητα να μας τύχει κάτι τέτοιο στη διάρκεια ενός έτους είναι ακόμα χαμηλή. Βρίσκεται στην τάξη μεγέθους του 1/1.000.

Θεωρούμε από την άλλη μεριά πιθανό το να κερδίσουμε τον πρώτο αριθμό του λαχείου (και είμαστε διατεθειμένοι να δώσουμε και χρήματα για να αγοράσουμε την πιθανότητα αυτή, λέγοντας: "*Μα κάποιος θα το κερδίσει, γιατί να μην είμαι εγώ ο τυχερός;*"), μολονότι η πιθανότητα τη φορά αυτή είναι στην τάξη του 1/1.000.000. Ξεχνάμε δε παράλληλα ότι η πιθανότητα για το τροχαίο ατύχημα είναι χίλιες φορές⁹⁷ μεγαλύτερη!

Η πιθανότητα να βγει από το αυγό ένα κλωσόπουλο πόση είναι; Αν θα θέλαμε να την εκφράσουμε με κάποιον αριθμό, θα έπρεπε να γράψουμε: 1/(1.000.000....ένας αριθμός με μερικές χιλιάδες μηδενικά). Τι πραγματική αξία όμως θα είχε ένας τέτοιος αριθμός; Η απάντηση είναι ξεκάθαρη: **Απολύτως καμία**. Έναν τέτοιο αριθμό μπορούμε στην πράξη να τον θεωρήσουμε με ήσυχη τη συνειδήσή μας ίσο με το μηδέν. Θεωρητικά μπορεί να εκφράζει τη δυνατότητα να συμβεί κάτι τέτοιο, στην πράξη όμως ένα ενδεχόμενο με τόσο μικρή πιθανότητα πρέπει να το αποκλείσουμε με τη μεγαλύτερη έμφαση.

Δεν είναι με κανένα τρόπο αναμενόμενο να βγει από το αυγό ένα κλωσόπουλο.

⁹⁶ Άνευ νοήματος φυσικά ως προς το στόχο "κλωσόπουλο", γιατί από το ίδιο υλικό, μια που δεν διαφέρει πολύ (ξέρουμε ότι η ουσιαστική διαφορά έγκειται σε ένα μοναδικό μόριο), θα μπορούσε κανείς να φανταστεί και άλλες δυνατές μορφές διάταξης όπως π.χ. "*παπάκι*" ή "*αετόπουλο*" κτλ. Μόνο που και οι διατάξεις αυτές είναι πάλι πολύ λίγες μπροστά στο πλήθος των διατάξεων που δεν έχουν κανένα απολύτως νόημα ως προς το φαινόμενο της ζωής, και ως εκ τούτου έχουν κι' αυτές πολύ μικρή πιθανότητα.

⁹⁷ Για να συνειδητοποιήσουμε το τι σημαίνει αυτό, ίσως βοηθάει ο συλλογισμός, πως αν οι εκβάσεις μοιράζονταν αναλογικά, θα έπρεπε να περιμένουμε να υποστούμε πρώτα 1.000 τροχαία ατυχήματα, για να μπορούμε ακολούθως να πούμε πως τώρα περιμένουμε να κερδίσουμε και το λαχείο.

Το θαύμα της ζωής

Και όμως. Το απίστευτα απίθανο αυτό γεγονός, αυτό ακριβώς συμβαίνει. Μετά από μερικές ημέρες το άμορφο περιεχόμενο του αυγού έχει οργανωθεί, η ύλη έχει διαταχθεί με τέτοιο τρόπο που δικαιολογημένα προξενεί το θαυμασμό. Τα ίδια άτομα, με το ίδιο ουσιαστικά ενεργειακό περιεχόμενο, που βρίσκονταν αρχικά με τη μορφή του υδατικού διαλύματος, έχουν μετατραπεί σε έναν οργανισμό με σπονδυλική στήλη, με μυϊκό, πεπτικό, κυκλοφορικό, ανοσοποιητικό, νευρικό σύστημα. Με ρυθμιστές για την πίεση του αίματος και τη συγκέντρωση των οξέων στο στομάχι. Με αισθητήρια όργανα για τη θερμοκρασία, τον ήχο, το φως και με την ικανότητα να αντιλαμβάνεται και να ερμηνεύει⁹⁸ το περιβάλλον του.

Ένα "μηχανισμό" που μπορεί να μετατρέπει τη χημική ενέργεια σε μηχανική, που έχει τη δυνατότητα και τη "θέληση" να κινηθεί και που ανάμεσα στα άλλα διαθέτει ένα "φοβερό" ράμφος με το οποίο σπάει τον "αντιδραστήρα" από μέσα και βγαίνει χαλώντας τον κόσμο με τις φωνές του σε αναζήτηση της μητέρας του και της τροφής, που θα του δώσει τη δυνατότητα να μεγαλώσει (να οργανώσει δηλαδή και άλλη, μεγαλύτερη ποσότητα ύλης στον υψηλό αυτό βαθμό) και να μετάσχει μετά από κάμποσο καιρό στη συνέχιση του φαινομένου με την παραγωγή νέων γονιμοποιημένων αυγών.

Τι να πει κανείς! Η λέξη θαύμα είναι η μόνη που ταιριάζει εδώ. Αν η λέξη αυτή σημαίνει την εμφάνιση ενός αποτελέσματος το οποίο είχε πολύ μικρή πιθανότητα να πραγματοποιηθεί, τώρα είναι η κατάλληλη περίπτωση για να τη χρησιμοποιήσουμε. Για θαύμα πρόκειται, μόνο που το θαύμα αυτό το αντικρίζουμε συνεχώς γύρω μας στο φαινόμενο της ζωής που έχει κατακλύσει τον πλανήτη Γη, και έχουμε συνηθίσει. Άλλωστε μετέχουμε και οι ίδιοι στο φαινόμενο, αφού η ύλη του σώματος μας με ανάλογο τρόπο είναι δομημένη⁹⁹ και δείχνει ως εκ τούτου μια ανάλογη συμπεριφορά.

⁹⁸ Όποιος αμφιβάλει γι' αυτό, ας σκεφτεί, π.χ. αν ένα κοτόπουλο αισθάνεται φόβο, αν μπορεί να εκτιμήσει την ύπαρξη μιας απειλής και αν είναι σε θέση να σταθμίσει αν θα πρέπει να δώσει μάχη έναντι του εχθρού ή να τραπεί σε φυγή αναζητώντας τον κατάλληλο δρόμο για διαφυγή.

⁹⁹ Μερικοί από εμάς πιστεύουν ότι βρίσκεται σε ακόμα υψηλότερο βαθμό οργάνωσης, αφού είμαστε σε θέση όχι μόνο να ξεχωρίσουμε ένα σπυρί σιτάρι από ένα πετραδάκι, αλλά μπορούμε να διαβάσουμε και βιβλία για τη θερμοδυναμική και να διερωτώμεθα για την περιοχή ισχύος του δευτέρου αξιώματος.

Δεν υπάρχει όμως μια αντίφαση με τη θερμοδυναμική εδώ; Πως είναι δυνατόν να συμβαίνει κάτι τέτοιο; Μήπως το δεύτερο θερμοδυναμικό αξίωμα ισχύει για όλο τον υπόλοιπο κόσμο, όχι όμως και για τα ζωντανά συστήματα;

Η άποψη ότι στα έμβια συστήματα ισχύουν διαφορετικοί νόμοι είχε επί αιώνες οπαδούς. Η δυσκολία μας να αντιληφθούμε, και ακόμα περισσότερο να αναπαράγουμε στο εργαστήριο φαινόμενα που εμφανίζονται σε ζώντες οργανισμούς, είχε οδηγήσει πολλούς στην άποψη ότι θα πρέπει να υπάρχει κάποια "*ζωική δύναμη*" (*vis vitalis* στα λατινικά, εξ ου και ο όρος "*βιταλιστικές*" για τις σχετικές θεωρίες) διαφορετική από τις λοιπές δυνάμεις της φύσης, η οποία είναι απαραίτητη για την εμφάνιση τέτοιων φαινομένων. Καθώς προχωρούσε η γνώση μας, η άποψη αυτή δεχόταν σοβαρά πλήγματα, το ερώτημα όμως με την οξύτερή του μορφή (αυτή της "αυτόματης" οργάνωσης της ύλης σε ένα έμβρυο) παρέμενε: Πως είναι δυνατόν να εμφανίζονται δομές τόσο μικρής πιθανότητας;

Το μυστικό της ζωής

Περίπου στα μέσα του εικοστού αιώνα ανακαλύφθηκε το DNA και ερμηνεύτηκε ο ρόλος του, ενώ παράλληλα αρχίσαμε να αντιλαμβανόμαστε και να ερευνούμε τη σημασία της πληροφορίας. Και τότε το μυστήριο ξαφνικά λύθηκε. Τι είχε συμβεί; Είχαμε θέσει, όπως συχνά μας συμβαίνει, το λάθος ερώτημα. Ρωτούσαμε ποια είναι η πιθανότητα να προκύψει τυχαία η διάταξη "νεοσσός", κι' αυτό ήταν το λάθος. Η διάταξη δεν δημιουργείται τυχαία. Κακώς καταφύγαμε στο δεύτερο αξίωμα και επικαλεστήκαμε τον υπολογισμό των πιθανοτήτων.

Το "παιγνίδι ήταν στημένο", η "τράπουλα ήταν σημαδεμένη" και προετοιμασμένη για ένα και μοναδικό αποτέλεσμα. Μέσα στο αυγό, εκτός από το αναγκαίο υλικό, βρισκόταν και όλη η απαραίτητη πληροφορία για την επιλογή της μιας και μοναδικής επιθυμητής διάταξης μέσα από τον ωκεανό του πλήθους των άχρηστων διατάξεων. Καταγεγραμμένες στο DNA με κάθε λεπτομέρεια βρίσκονταν κωδικοποιημένες οι πλήρεις οδηγίες για το σχηματισμό του νεοσσού. Όπως σε κάποια "συναρμολογούμενα" παιγνίδια στην ίδια συσκευασία υπάρχει αφ' ενός ένα σακουλάκι με όλα τα κομμάτια που θα χρησιμοποιηθούν και αφ' ετέρου τα πλήρη κατασκευαστικά σχέδια με όλες τις οδηγίες για το πώς θα συνδυασθούν μεταξύ τους.

Σήμερα ξέρουμε: Το "θαύμα" της ζωής το προκαλεί η γιγαντιαία συσσώρευση της πληροφορίας. Η *vis vitalis* δεν είναι άλλη από το DNA.

Και η θερμοδυναμική; Έπαψε ξαφνικά να έχει αντιρρήσεις; Πως ανέχεται τέτοια συστήματα με τόσο χαμηλή πιθανότητα υπάρξεως όπως είναι ένα φυτό ή ένα ζώο;

Όσο αφορά στην ενέργεια, το πρόβλημα είναι απλό. Όσο τα συστήματα τροφοδοτούνται με ενέργεια (το φυτό από το φως, το ζώο από την τροφή του) η θερμοδυναμική δεν έχει καμιά αντίρρηση, δεν υπάρχει κανένα πρόβλημα στο να διατηρούνται σε τόσο υψηλό βαθμό οργάνωσης, σε τόσο χαμηλή εντροπία, την οποία μπορούν μάλιστα να χαμηλώσουν περισσότερο, όσο ακόμα αυξάνονται. Αν η προσφορά ενέργειας σταματήσει, τα συστήματα δεν είναι δυνατόν να παραμείνουν σε τέτοιο υψηλό βαθμό οργάνωσης και φυσικά σε λίγο θα διαλυθούν προς απλούστερες μορφές. Αυτός είναι ο θάνατος από ασитία.

Όσο αφορά στην πληροφορία, θα πρέπει να δούμε το θέμα λίγο πιο αναλυτικά. Γνωρίζουμε ότι η απαραίτητη για τη λειτουργία ενός οργανισμού πληροφορία βρίσκεται αποθηκευμένη στο DNA κάθε κυττάρου του. Το ερώτημα είναι πώς την αφήνει εκεί πέρα "ήσυχη" το δεύτερο αξίωμα. Δεν προσπαθεί το "τυφλό τυχαίο" να καταστρέψει την υψηλή οργάνωση του ίδιου του DNA, να αυξήσει την εντροπία του; Φυσικά προσπαθεί, προσπαθεί αδιάκοπα και σιγά σιγά το καταφέρνει.

Τα ζωντανά συστήματα έχουν αναπτύξει βέβαια μεθόδους για την προστασία της πληροφορίας: διπλή καταγραφή χωριστά σε κάθε κλάδο της έλικας του DNA, αυτόματη επισκευή σφαλμάτων, αντίγραφα ασφαλείας κτλ. Συνεχώς ανακαλύπτουμε και νέα "τεχνάσματα" που χρησιμοποιεί η ζώσα ύλη στον αγώνα της ενάντια στην αύξηση της εντροπίας. Από την άλλη μεριά όμως και η τάση για αποδιοργάνωση δεν εγκαταλείπει τον αγώνα. Πρόκειται κυριολεκτικά για έναν αγώνα ζωής ή θανάτου. Ακριβέστερα, πρόκειται για **τον αγώνα** ανάμεσα στη ζωή και στον θάνατο.

Το γεγονός ότι τόσο καιρό, από τότε που υπάρχει η ζωή επάνω στη Γη, ο αγώνας δεν έχει λήξει, φανερώνει ότι οι "αντιμαχόμενες πλευρές" είναι εξίσου ισχυρές. Για την ισχύ της μιας, την τάση για αποδιοργάνωση, δεν είχαμε καμιά αμφιβολία. Είναι το δεύτερο θερμοδυναμικό αξίωμα. Φαίνεται όμως ότι και η ισχύς της άλλης πλευράς, της ζωής, δεν είναι διόλου ευκαταφρόνη-

τη. Διαφορετικά πώς εξηγείται ότι εμφανίζει συνεχώς και πιο εξελιγμένες, πιο οργανωμένες, πιο πολύπλοκες μορφές, κατακτά συνεχώς και μεγαλύτερη έκταση επάνω στον πλανήτη και ετοιμάζεται, μέσω της δραστηριότητας μιας από τις μορφές της (του ανθρώπου) να απλωθεί και σε άλλα ουράνια σώματα.

Για τη ζωή γενικά ο αγώνας είναι προφανώς αμφίρροπος. Για τη ζωή ενός συγκεκριμένου ατόμου κάποιου είδους όμως ο αγώνας κλείνει προς την πλευρά του δευτέρου αξιώματος. Το DNA κάθε κυττάρου, υφίσταται, παρά τα μέτρα ασφαλείας, τη συνεχή φθορά. Όποιο κομμάτι του DNA προλάβει κατά τη γονιμοποίηση να ενωθεί με το αντίστοιχο κομμάτι του DNA ενός άλλου ατόμου έχει τη δυνατότητα να επιδιορθώσει όλα τα σφάλματα του μια που είναι πολύ απίθανο δυο αλυσίδες DNA από χωριστά άτομα να έχουν υποστεί ζημία στο ίδιο ακριβώς σημείο¹⁰⁰. Το κομμάτι αυτό ανανεωμένο θα μεταφέρει την πληροφορία, τη ζωή, σε ένα νέα άτομο και θα συνεχίσει να ζει παραπέρα.

Στα υπόλοιπα κύτταρα του μητρικού οργανισμού όμως η φθορά θα συνεχιστεί. Τα σφάλματα κατά την αντιγραφή του DNA για την απαραίτητη δημιουργία νέων κυττάρων θα αυξάνονται, η λειτουργία τους θα γίνεται συνεχώς και πιο ελλιπής, θα εμφανιστούν (και ακολούθως, όπως όλα τα άλλα κύτταρα, θα πολλαπλασιαστούν) κύτταρα με τόσο αλλοιωμένα τα χαρακτηριστικά τους που να μην μπορούν να ενταχθούν στους γειτονικούς ιστούς (αυτό που συνήθως ονομάζουμε **καρκίνο**), η λειτουργία του όλου οργανισμού θα αρχίσει να γίνεται πλημμελώς και στο τέλος θα σταματήσει. Αυτός είναι ο θάνατος από γερατειά.

Αν συμπληρώσουμε με την παρατήρηση ότι το τέλος ενός οργανισμού μπορεί να προέλθει και από κάποιο τυχαίο γεγονός (μια φωτιά καίει ένα φυτό, ένας ιός καταβάλλει ένα ζώο) δεν λέμε παρά κάτι αυτονόητο. Ένα τυχαίο γεγονός μόνο νίκη του δευτέρου αξιώματος, αύξηση της εντροπίας μπορεί να έχει ως επακόλουθο.

Από τη στιγμή που η πληροφορία έχει φτάσει σε τόσο υψηλό βαθμό συγκέντρωσης όπως στη ζώσα ύλη, τυχαίες επιδράσεις μόνο να την ελαττώσουν μπορούν. Μόνο αποδιοργάνωση μπορούν να επιφέρουν.

¹⁰⁰ Αυτός είναι, μαζί με τη δυνατότητα της ταχύτατης εξέλιξης βάσει της επιλογής των γονέων, ο λόγος που στα περισσότερα είδη υπάρχουν ως φορείς του DNA δύο διαφορετικά φύλλα με όσα καλά ή κακά αυτό συνεπάγεται.

Δεν είναι όμως υπερβολικά απόλυτος ο τρόπος της διατύπωσης αυτής; Δεν θα έπρεπε, για να είμαστε συνεπείς, να αφήσουμε ανοιχτό το ενδεχόμενο στη δυνατότητα περαιτέρω οργάνωσης ενός συστήματος κάτω από τυχαίες επιδράσεις; Βεβαίως, μόνο που αν δεν σκεφτούμε πόσο μεγάλη ή μικρή είναι η πιθανότητα για κάτι τέτοιο, κινδυνεύουμε να χαθούμε στην ξένοιαστη αισιοδοξία του αγοραστή των λαχειών.

Υπάρχει ένα παραστατικό παράδειγμα για τη δυνατότητα τυχαίας δημιουργίας τάξεως: Τα έπη του Ομήρου αποτελούνται από κάμποσες χιλιάδες γράμματα του αλφαβήτου βαλμένα με μια ορισμένη σειρά. Αν είχαμε, λέει το παράδειγμα, μερικούς πιθήκους, και δίναμε στον καθένα μια γραφομηχανή, και τους αφήναμε να χτυπάνε συνεχώς τυχαία τα πλήκτρα, αποκλείεται να εμφανιζόταν κάποτε στις διαδοχικές σελίδες μιας από τις γραφομηχανές ακριβώς η ίδια σειρά; Όχι βέβαια, καθόλου δεν αποκλείεται¹⁰¹.

Το ερώτημα όμως δεν είναι αυτό, δεν είναι αν κάτι τέτοιο είναι δυνατό, το ερώτημα είναι πόσο πιθανό είναι. Δεν μπορούμε να "αισιοδοξούμε" με την απελλή σκέψη: "ε, αφού είναι δυνατό, γιατί να μη γίνει;" Η απάντηση είναι ότι: **Δεν θα γίνει**. Δεν μπορεί να γίνει, επειδή η πιθανότητά του είναι πάρα πολύ μικρή και το σύμπαν πεπερασμένο¹⁰². Δεν έχει ούτε απεριόριστη ύλη για να "φτιάξει" αρκετούς πιθήκους με γραφομηχανές ούτε απεριόριστο χρόνο στη διάθεσή του για να τους αφήσει να "πειραματίζονται". Όταν ένα γεγονός έχει τόσο χαμηλή πιθανότητα πραγματοποίησης, ξέρουμε ότι στην πράξη δεν μπορούμε να υπολογίζουμε με το ενδεχόμενο εμφάνισής του. Είναι αδιάφορο αν θεωρητικά δεν μπορούμε να το αποκλείσουμε, πρακτικά το αποκλείουμε, ξέρουμε ότι δεν πρόκειται να συμβεί.

Όταν λέμε ότι με τυχαίες επιδράσεις θα μπορούσε μια ήδη οργανωμένη δομή να προχωρήσει σε μεγαλύτερο βαθμό οργάνωσης, είναι σαν να ελπίζουμε πως ένα λαμπρό οικοδόμημα, θα μπορούσε υπό την επίδραση των

¹⁰¹ Και μάλιστα, όχι μόνο δεν αποκλείεται, αλλά είναι βέβαιο πως η σειρά αυτή αργά ή γρήγορα θα εμφανιστεί. Αρκεί να έχουμε αρκετούς πιθήκους με γραφομηχανές και προπαντός αρκετό χρόνο στη διάθεσή μας, γιατί ασφαλώς θα είναι λίγοι αυτοί που ελπίζουν ότι θα είμαστε τόσο "τυχαιοί", ώστε να πάρουμε αυτό το αποτέλεσμα σε λίγες ώρες ή έστω ημέρες. Τώρα το κατά πόσον θα είναι δυνατόν να τις βρούμε αυτές τις σελίδες μέσα στον ωκεανό των ανοησιών που παράλληλα θα δημιουργηθούν είναι μια άλλη υπόθεση.

¹⁰² Αν θέλουμε να είμαστε συνεπείς, πρέπει να κάνουμε έναν υπολογισμό της πιθανότητας (ο οποίος δεν είναι άλλωστε και ιδιαίτερα δύσκολος) για να έχουμε μια αντίληψη του μεγέθους αυτής της πιθανότητας. Για κάποια άλλη περίπτωση, με ασύγκριτα μεγαλύτερη, πιθανότητα γίνεται ένας τέτοιος υπολογισμός στη σελίδα 281.

σεισμών να γίνει ακόμα λαμπρότερο. Θεωρητικά θα μπορούσε, υπάρχει όμως κανείς που λογαριάζει στα σοβαρά με αυτό το ενδεχόμενο; Τότε όμως, αν είναι δικαιολογημένη μια τόσο αυστηρή διατύπωση για την αδυναμία τυχαίας δημιουργίας τάξεως, τότε πως δικαιολογείται ότι δημιουργήθηκε η ζωή και έφτασε με την εξέλιξη σ' αυτό τον βαθμό της οργάνωσης;

Το ερώτημα είναι τόσο σημαντικό, ώστε αξίζει να ασχοληθούμε αναλυτικά μαζί του.

Η δημιουργία της ζωής

Η άποψη που σήμερα έχει τη γενικότερη αποδοχή, είναι η θεωρία της εξέλιξης των ειδών του Darwin. Σύμφωνα μ' αυτή το βασικό εργαλείο της φύσης για την ανάπτυξη συνεχώς και πιο οργανωμένων μορφών της ύλης, είναι η επιλογή. Τα νέα άτομα που εμφανίζονται σε κάποιο είδος δεν είναι πανομοιότυπα αντίγραφα των γονέων τους. Έχουν κάποιες μικρές διαφορές οι οποίες τις περισσότερες φορές είναι αλλαγές προς το χειρότερο, ανάμεσα τους όμως εμφανίζονται και αλλαγές οι οποίες παρουσιάζουν κάποιο πλεονέκτημα στον αγώνα για επιβίωση. Τα άτομα που φέρουν αυτές τις ιδιότητες πλεονεκτούν, επιβιώνουν, δίνουν περισσότερους απογόνους ενώ τα άτομα με τα δυσμενή χαρακτηριστικά χάνονται και μαζί τους και οι κακές ιδιότητες. Με τις αλληπάλληλες αυτές αλλαγές, το είδος τροποποιείται και προσαρμόζεται συνεχώς και περισσότερο στις απαιτήσεις του περιβάλλοντος, εξελίσσεται.

Υπάρχουν πολλά στοιχεία που συνηγορούν υπέρ της θεωρίας αυτής, έτσι άλλωστε ερμηνεύεται και η επικράτησή της. Αυτό όμως που δεν μας εξηγεί είναι πως δημιουργήθηκαν οι πρώτες μορφές της ζωής. Η εξέλιξη προϋποθέτει την ύπαρξη οργανωμένων συστημάτων που μπορούν να αναπαραχθούν, που μπορούν να πολλαπλασιαστούν, να δώσουν απογόνους. Αυτό όμως δεν είναι δυνατόν αν δεν έχει ήδη επιτευχθεί ένας αρκετά υψηλός βαθμός οργάνωσης. Απλές μορφές της ύλης δεν μπορούν να αναπαραχθούν. Οι σύνθετες μορφές όμως που είναι απαραίτητες για να αρχίσει να λειτουργεί ο μηχανισμός της βελτίωσης μέσω της επιλογής των απογόνων, αυτές πώς προέκυψαν; Τυχαία, είναι η απάντηση που δίνουμε συνήθως.

Μπορεί πράγματι να ισχυρισθεί κανείς, και να το αποδείξει πειραματικά στο εργαστήριο, ότι από πολύ απλές πρώτες ύλες (π.χ. H_2O , CH_4 , NH_3) οι οποίες υπήρχαν στην πρωτόγονη ατμόσφαιρα της Γης, με την προσφορά και ενέργειας με τη μορφή υπεριώδους ακτινοβολίας ή ηλεκτρικών εκκενώσεων,

μπορούν να σχηματιστούν όλα τα αμινοξέα που γνωρίζουμε ότι αποτελούν τα στοιχειώδη δομικά συστατικά όλων των οργανισμών. Στη συνέχεια όμως πώς διατάχθηκαν τα κομμάτια αυτά στην κατάλληλη σειρά που θα επέτρεπε την αναπαραγωγή; Μα προφανώς τυχαία, είναι η απάντηση, άλλος τρόπος δεν υπάρχει.

Την πιθανότητα όμως για αυτή την τυχαία διάταξη θα έπρεπε να προσπαθήσουμε να την υπολογίσουμε, για να έχουμε μια αίσθηση αν πράγματι κάτι τέτοιο θα μπορούσε να είχε γίνει. Με όσα μας διδάσκει η θερμοδυναμική πιθανότητα, είμαστε σε θέση να κάνουμε έναν τέτοιο υπολογισμό. Άλλωστε η ενδεχόμενη αντίφαση μεταξύ του δευτέρου αξιώματος και της εμφανίσεως της ζωής, πρόβλημα της θερμοδυναμικής είναι, και είμαστε υποχρεωμένοι να το αντιμετωπίσουμε.

Δεν γνωρίζουμε πόσο πολύπλοκη πρέπει να ήταν μια τέτοια δομή. Θα ήταν μάλλον απλούστερη από ένα σημερινό μικρόβιο, που σε σύγκριση με το μέγεθος των ατόμων που το απαρτίζουν αποτελεί μια γιγαντιαία συγκρότηση οργανωμένης ύλης. Ίσως να μην ήταν καν τόσο μεγάλη όσο ένας ιός, με τις χιλιάδες άτομα που τον αποτελούν. Πόσο απλή όμως μπορούμε να τη φανταστούμε; Ένα απλό μόριο λευκώματος, που φυσικά δεν μπορεί να "ζήσει" μόνο του, χρειάζεται μερικές εκατοντάδες μορίων αμινοξέων για να σχηματιστεί.

Η πιθανότητα υπολογίζεται

Για να αποκτήσουμε μόνο μια αντίληψη για το μέγεθος του προβλήματος, ας φανταστούμε κάτι ασύγκριτα πιο απλό. Ας φανταστούμε ότι έχουμε 30 ψηφίδες, 30 "πετραδάκια", και ας ρωτήσουμε ποια είναι η πιθανότητα να διαταχθούν αυτά σε μια σειρά. Για να αυξήσουμε κατά πολύ την πιθανότητα δημιουργίας της "αλυσίδας", ας υποθέσουμε ότι είναι αδιάφορο με ποια σειρά θα διαταχθούν τα επί μέρους στοιχεία, και για να αυξήσουμε την πιθανότητα ακόμη περισσότερο, ας περιορίσουμε δραστικά το χώρο που θα έχουν στη διάθεσή τους. Να μεταφερθούν από τις τρεις διαστάσεις του χώρου στις δύο διαστάσεις του επιπέδου και να θεωρήσουμε μάλιστα ότι στο επίπεδο υπάρχουν ορισμένες μόνο θέσεις¹⁰³ που μπορούν να καταλάβουν οι ψηφίδες μας.

¹⁰³ Αν για τη δημιουργία της ζωής έπαιξε η ετερογενής κατάλυση κάποιο ρόλο, πράγμα που φαίνεται πολύ πιθανό, τότε η εικόνα αυτή της διάταξης επάνω σε μια επιφάνεια με προ-διαγεγραμμένες θέσεις, δεν πρέπει να απέχει πολύ από την πραγματικότητα.

Για να έχουμε μια άμεση αίσθηση, ας φανταστούμε ότι η επιφάνεια που διαθέτουμε είναι μια ορθογώνια πλάκα 25×25 cm, και οι ψηφίδες μας μικροί κύβοι με ακμή 5 mm. Αν φανταστούμε κάποιο πλέγμα που θα εμπόδιζε τους κύβους να βρεθούν σε ενδιάμεσες θέσεις, τότε θα είχαμε ένα χώρο (50×50) 2.500 θέσεων. Αν είχαμε έναν μόνο κύβο, μια μόνο ψηφίδα, υπάρχουν 2.500 διαφορετικοί τρόποι να τοποθετηθεί αυτή επάνω στην πλάκα. Αν είχαμε δύο ψηφίδες, οι δυνατότητες αυξάνονται κατά πολύ. Σύμφωνα με όσα έχουμε δει στη σελίδα 170 γίνονται:

$$W = \frac{Z!}{N! \cdot (Z - N)!} = \frac{2.500!}{2! \cdot 2.498!} = 3.123.750.$$

Αν δεν μας ενδιαφέρει μια συγκεκριμένη διάταξη, αλλά θέλουμε απλώς να ακουμπά η μια ψηφίδα με την άλλη, πρέπει να δούμε πόσες από τις διατάξεις εκπληρούν την απαίτηση: "οι δύο ψηφίδες εν επαφή". Εύκολα βλέπει κανείς ότι αυτές είναι $49 \times 50 + 49 \times 50 = 4.900$. Τότε η πιθανότητα να πραγματοποιηθεί τυχαία μια από αυτές θα είναι:

$$\frac{\text{Επιθυμητές}}{\text{Συνόλο}} = \frac{4.900}{3.123.750} = \frac{1}{637,5}.$$

Η πιθανότητα αυτή είναι αρκετά μικρή. Για να έχουμε κάποια αίσθηση, είναι περίπου εκατό φορές μικρότερη από την πιθανότητα να έρθει ένα εξάρι όταν ρίχνουμε ένα ζάρι. Στην περίπτωση του ζαριού μπορούμε να πούμε ότι αν ρίξουμε το ζάρι έξι φορές, ελπίζουμε πως η μια από αυτές θα είναι εξάρι¹⁰⁴. Στην περίπτωση της πλάκας μας με τις δύο ψηφίδες θα πρέπει να δοκιμάσουμε εξακόσιες τόσες διατάξεις για να μπορούμε να πούμε πως ελπίζουμε, η μια από αυτές να είναι η επιθυμητή: "οι δύο ψηφίδες εν επαφή".

Η πιθανότητα είναι τόσο μικρή ώστε αν θέλαμε να κάνουμε ένα πείραμα, θα διαπιστώναμε την ισχύ του δευτέρου αξιώματος. Αν δηλαδή παίρναμε πράγματι μια πλάκα με αυτές τις διαστάσεις και βάζαμε επάνω της δυο μικρούς κύβους, έτσι ώστε να ακουμπά ο ένας με τον άλλο, θα είχαμε ένα σύστημα χαμηλής εντροπίας. Αν τώρα κουνούσαμε την πλάκα δίνοντας την ευκαιρία στους κύβους να μετακινηθούν, ξέρουμε, σχεδόν με βεβαιότητα, ότι οι κύβοι θα απομακρυνθούν μεταξύ τους. Αν εξακολουθήσουμε να κουνάμε την πλάκα, οι κύβοι θα αρχίσουν να "ταξιδεύουν" επάνω στην επιφά-

¹⁰⁴ Χωρίς βέβαια αυτό να είναι αλήθεια, μια που όπως γνωρίζουμε, μόνο αν ρίξουμε το ζάρι πάρα πολλές φορές, μπορούμε να είμαστε βέβαιοι ότι το ένα έκτο των εκβάσεων θα είναι εξάρι.

νεια, άλλοτε θα πλησιάζουν, άλλοτε θα απομακρύνονται και, γιατί όχι, κάποτε μπορεί να ακουμπήσουν πάλι μεταξύ τους. Το πότε θα συμβεί αυτό δεν μπορούμε να το ξέρουμε, αν όμως κάθε κούνημα της πλάκας διαρκεί, ας πούμε, ένα δευτερόλεπτο, τότε μπορούμε να πούμε, πώς μετά από δέκα λεπτά συνεχές κούνημα θα έχουμε κάνει 600 δοκιμές και αρχίζουμε να έχουμε βάσιμη ελπίδα να εμφανιστεί η επιθυμητή διάταξη.

Για να δούμε τώρα τι θα συμβεί, αν αντί για δύο ψηφίδες έχουμε 30, όπως ήταν η αρχική μας πρόθεση. Να τις βάλουμε αρχικά σε μια ευθεία γραμμή επάνω στην επιφάνεια και να αρχίσουμε να κουνάμε την πλάκα. Δεν υπάρχει καμιά αμφιβολία ότι η τάξη θα καταστραφεί. Η ευθεία γραμμή θα γίνει οφιοειδής, κάποιοι κύβοι θα αρχίσουν να βγαίνουν έξω από τη γραμμή, σε λίγο θα έχουν σκορπίσει όλοι επάνω στην επιφάνεια και θα είναι αδύνατον να αναγνωρίσει κανείς ότι στο σύστημα αυτό υπήρχε κάποτε ένα σχέδιο, κάποια τάξη. Η πληροφορία που αντιπροσώπευε η γεωμετρική διάταξη των ψηφίδων σε μια ευθεία, έχει χαθεί για πάντα. Δεν μας μένει τώρα πια τίποτα άλλο από το να εξακολουθήσουμε να κουνάμε την πλάκα με την ελπίδα ότι μπορεί κάποτε τυχαία να ξαναδημιουργηθεί η τάξη. Δυνατόν μια φορά είναι. Αντί όμως να στρωθούμε στη δουλειά (εδώ μοιάζει πως τα δέκα λεπτά μάλλον δεν θα φθάνουν), ίσως θα ήταν σκόπιμο να υπολογίσουμε προηγουμένως πόσο πιθανό είναι αυτό στο οποίο ελπίζουμε.

Το πλήθος των δυνατών διατάξεων έχει μεγαλώσει αυτή τη φορά πάρα πολύ. Είναι:

$$W = \frac{Z!}{N! \cdot (Z - N)!} = \frac{2.500!}{30! \cdot 2.470!} = 2,75 \cdot 10^{69}.$$

Από αυτές οι $21 \times 50 + 21 \times 50 = 2.100$ είναι οι ευνοϊκές, ώστε η πιθανότητα να εμφανιστεί μια από αυτές να είναι:

$$\frac{\text{Επιθυμητές}}{\text{Συνόλο}} = \frac{2.100}{2,75 \cdot 10^{69}} = \frac{1}{1,3 \cdot 10^{66}}.$$

Πρόκειται για έναν πολύ μικρό αριθμό, η πιθανότητα είναι πολύ μικρή. Δεν είναι όμως μηδέν. Προτού όμως αρχίσουμε να ελπίζουμε στο ενδεχόμενο πραγματοποίησης μιας αυτόματης οργάνωσης, ας προσπαθήσουμε να αντιληφθούμε πόσο μεγάλος αριθμός είναι το $1,3 \cdot 10^{66}$. Αν

δοκιμάζαμε κάθε δευτερόλεπτο ένα συνδυασμό, πόσο καιρό θα χρειαζόμασταν, για να τους δοκιμάσουμε όλους;

Χρόνος	Δοκιμές
Σε 1 ώρα	3.600
Σε 1 εικοσιτετράωρο	86.400
Σε 1 χρόνο	31.536.000 (τόσα δευτερόλεπτα έχει ένας χρόνος)
Σε 100 χρόνια	$3,15 \cdot 10^9$

Είναι φανερό ότι ο χρόνος που έχει ένας "πειραματιστής" στη διάθεσή του δεν φτάνει. Αν όμως αντικαθιστούσαμε τον έναν "πειραματιστή" συνεχώς με έναν άλλο, με πόση "έκταση" χρόνου μπορούμε να λογαριάζουμε στην πραγματικότητα; Η Γη υπάρχει εδώ και 4,5 δισεκατομμύρια χρόνια, αν είχαμε αρχίσει έγκαιρα, πόσες δοκιμές θα είχαμε κάνει μέχρι τώρα;

Χρόνος	Δοκιμές
Σε $4,5 \cdot 10^9$ χρόνια	$1,42 \cdot 10^{17}$ (τόσα δευτερόλεπτα υπάρχει ήδη η Γη)

Με έναν "πειραματιστή" δεν γίνεται προφανώς τίποτα. Τότε να υπολογίσουμε τι θα γινόταν, αν διαθέταμε από την αρχή και τα πέντε δισεκατομμύρια των σημερινών κατοίκων της Γης, και δίναμε στον καθένα μια τέτοια πλάκα με πετραδάκια να την κουνάει.

Χρόνος	Δοκιμές
$5 \cdot 10^9$ "πειραματιστές" σε $4,5 \cdot 10^9$ χρόνια	$7,1 \cdot 10^{26}$

Ούτε έτσι γίνεται τίποτα.

Εδώ όμως υπάρχει κάποιος αντίλογος. Προφανώς δεν χρειαζόμαστε τους "πειραματιστές" για να κάνουμε τις δοκιμές μας, τους χρησιμοποιήσαμε μόνο για να αποκτήσουμε κάποια αίσθηση του μεγέθους των α-

ριθμών. Τα ίδια τα άτομα της ύλης "έπαιξαν" το τυχερό αυτό παιχνίδι για τη δημιουργία της ζωής. Αν θεωρήσουμε ότι η Γη αποτελείται από 10^{50} άτομα (που είναι κατά προσέγγιση αλήθεια) και υποθέσουμε ότι χωρισμένα ανά 30 έπαιξαν το παιχνίδι αυτό επάνω σε ένα αντίστοιχο πλήθος πλακών, πόσες δοκιμές θα είχαν γίνει μέχρι τώρα;

$$\frac{10^{50}}{30} \cdot 1,42 \cdot 10^{17} = 4,73 \cdot 10^{65}.$$

Έτσι ναι, κάτι θα μπορούσε να γίνει. Ξέρουμε όμως ότι μόνο ένα πολύ μικρό μέρος των ατόμων που αποτελούν τη Γη είναι κατάλληλα για τέτοιου είδους οργάνωση και ότι (προκειμένου να αυξήσουμε την πιθανότητα) περιορίσαμε ανεπίτρεπτα τον διαθέσιμο χώρο. Ήδη οι 30 ψηφίδες σε μια πλάκα με 10.000 θέσεις¹⁰⁵ δίνουν δυνατές διατάξεις:

$$W = \frac{Z!}{N! \cdot (Z - N)!} = \frac{10.000!}{30! \cdot 9.970!} = 3,6 \cdot 10^{86}.$$

Και αρκεί να μεγαλώσουμε λίγο τον αριθμό των ψηφίδων, για να χάσουμε οριστικά πλέον κάθε ελπίδα. Στην πλάκα των 10.000 θέσεων 60 ψηφίδες (που ασφαλώς δεν φθάνουν για τη δημιουργία ενός ζώντος, αυξανόμενου και πολλαπλασιαζόμενου συστήματος) δίνουν δυνατές διατάξεις:

$$W = \frac{Z!}{N! \cdot (Z - N)!} = \frac{10.000!}{60! \cdot 9.940!} = 1 \cdot 10^{158}.$$

Η ζωή δεν μπορεί να δημιουργήθηκε τυχαία. Η θερμοδυναμική, το δεύτερο αξίωμα, δεν το επιτρέπει.

Τότε όμως, τι έχει συμβεί;

¹⁰⁵ Η οποία θα ήταν ουσιαστικά η ίδια με την προηγούμενη, όπου όμως το "πλέγμα" θα επέτρεπε να καταληφθούν και ενδιάμεσες θέσεις ή θέσεις υπό γωνία 45°.

Το "πείραμα" της ζωής

Στην αρχή αυτού του βιβλίου, ήδη στη σελίδα 18, γνωρίσαμε μια βασική έννοια, την έννοια του ιδανικού αερίου. Σε αυτή την έννοια στηριχθήκαμε σε ένα σημαντικό βαθμό, για να χτίσουμε το οικοδόμημα της θερμοδυναμικής. Η χρησιμότητά της ήταν τόσο μεγάλη και η σημασία της ήταν τόσο κεντρική στους περισσότερους συλλογισμούς μας, ώστε σιγά σιγά ξεχάσαμε πως βασιζόταν σε μια υπόθεση και μάλιστα μια υπόθεση που ξέραμε από την αρχή πως στην πράξη δεν ισχύει. Την υπόθεση πως δεν υπάρχει καμία αλληλεπίδραση ανάμεσα στα μόρια του ιδανικού αερίου. Δεν υπάρχει καμία δύναμη που να τα επηρεάζει στην τυχαία τους κίνηση. Όλες οι εκβάσεις για την κατανομή τους στο χώρο θεωρήθηκαν εξίσου πιθανές.

Όπως άλλωστε και σε οποιοδήποτε υπολογισμό πιθανοτήτων. Όταν λέμε πως η πιθανότητα να φέρει ένα ζάρι ένα εξάρι είναι $1/6$, υποθέτουμε ότι το ζάρι είναι συμμετρικό, δεν έχει κάποια "προδιάθεση" να φέρνει εξάρια. Υπάρχουν όμως κάποια ζάρια¹⁰⁶ τα οποία δεν φέρνουν όλους τους αριθμούς με την ίδια συχνότητα. Τις περισσότερες φορές φέρνουν το ίδιο αποτέλεσμα (συνήθως εξάρι). Για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς τέτοιων ζαριών, θα ήταν λάθος να εφαρμόζαμε τη θεωρία των πιθανοτήτων στην απλή μορφή της που βασίζεται στο ότι όλες οι εκβάσεις είναι ισότιμες. Μα αυτό ακριβώς κάναμε στους υπολογισμούς της σελίδας 281 και επάνω στην ίδια ακριβώς βάση στηρίζονται και όλες οι σκέψεις μας για την τάση προς αποδιοργάνωση, την αύξηση της εντροπίας.

Αν τα πετραδάκια, τα δομικά στοιχεία, του "πειράματος" της σελίδας 281 είναι πράγματι "αδιάφορα" μεταξύ τους, τότε πράγματι ισχύουν όσα μέχρι τώρα υπολογίσαμε. Η δυνατότητα δημιουργίας τάξεως από την αταξία είναι ουσιαστικά ανύπαρκτη. Αν όμως οι ψηφίδες μας, αντί να είναι από πέτρα, ξύλο ή πλαστικό, ήταν μικροί μαγνήτες, τι θα συνέβαινε;

¹⁰⁶ "Τσιμπημένα", φαίνεται πως είναι ο τεχνικός όρος (*terminus technicus*) που τα χαρακτηρίζει.

Δεν είναι δύσκολο να το φανταστούμε¹⁰⁷. Αν έχουμε τους μικρούς μαγνήτες τυχαία σκορπισμένους επάνω στην επιφάνεια της πλάκας, και τους δώσουμε κουνώντας την πλάκα τη δυνατότητα να αλλάξουν θέση, αυτοί θα αρχίσουν να πλησιάζουν ο ένας τον άλλο. Θα "τρέξουν" για να ενωθούν μεταξύ τους, στην αρχή ανά δύο ή τρεις, στη συνέχεια σε μεγαλύτερους σχηματισμούς, ακολούθως τα κομμάτια αυτά της αλυσίδας θα αρχίσουν να ενώνονται μεταξύ τους, στο τέλος είναι βέβαιο ότι θα σχηματιστεί μια ενιαία μακριά σειρά.

Αυτό που θεωρήσαμε απαγορευμένο λόγω μικρής πιθανότητας, αυτό ακριβώς θα συμβεί. Και αυτό θα γίνεται κάθε φορά που θα κάνουμε το πείραμα. Ο νόμος που διέπει το σύστημά μας δεν είναι η τάση για αποδιοργάνωση, αλλά το αντίθετο ακριβώς. Το σύστημα τείνει εξ αιτίας των δυνάμεων που υπάρχουν ανάμεσα στα δομικά του συστατικά να αυτοοργανωθεί.

Τι έγινε εδώ; Καταργήθηκε το δεύτερο θερμοδυναμικό αξίωμα; Μπροστά στα μάτια μας επιτεύχθηκε η δημιουργία τάξεως από το χάος. Είναι σαν να αντιστράφηκε η ροή του χρόνου όπως περιγράφηκε στη σελίδα 256. Τα "σκόρπια τούβλα" μαζεύτηκαν από μόνα τους και έχτισαν έναν "πύργο". Ένα παλιό όνειρο έγινε πραγματικότητα. Αυτό που δεν κατάφερε "ο Δαίμων του Maxwell" και το "τούβλο Boltzmann", το πέτυχαν **"τα μαγνητάκια της Ζωής"**. Μας έδειξαν μια εντελώς διαφορετική όψη του Κόσμου. Μια όψη την οποία, απορροφημένοι με τους υπολογισμούς μας για την πιθανότητα, την είχαμε παραβλέψει εντελώς. Δεν λάβαμε υπόψη μας ότι στη Φύση υπάρχουν και φαινόμενα όπου τα δομικά συστατικά, αντί να απομακρυνθούν, τείνουν να πλησιάσουν μεταξύ τους και να διαμορφώσουν συνθετότερες δομές.

Όταν προβάλαμε τις ιδιότητες των ιδανικών αερίων επάνω σε ολόκληρο τον Κόσμο, κάναμε μια γενίκευση, χωρίς να διερωτηθούμε, αν είχαμε το δικαίωμα αυτό. Τώρα θα πρέπει να απαντήσουμε σε ένα πολύ σοβαρό ερώτημα: Ποιο από τα δύο πειράματα απεικονίζει καλύτερα τον

¹⁰⁷ Όποιος μάλιστα διαθέτει μερικά μικρά μαγνητάκια, μπορεί να κάνει και ένα πείραμα. Να τα βάλει, μακριά το ένα από το άλλο, επάνω σε ένα φύλλο χαρτί, να κουνήσει το χαρτί και να παρακολουθήσει τη συμπεριφορά τους.

Κόσμο; Το πείραμα με τα "ουδέτερα" ή το πείραμα με τα μαγνητισμένα πετραδάκια;

Το πρώτο προλέγει τη βέβαιη καταστροφή των δομών που τυχόν προϋπήρχαν και ουσιαστικά απαγορεύει τη δημιουργία τάξεως, αφήνοντάς μας ως μοναδική ερμηνεία για τη δημιουργία της ζωής την ανυπόστατη, όπως αποδείχθηκε, ελπίδα στην παρέμβαση της "Θεάς Τύχης". Το δεύτερο αναδεικνύει την τάση της ύλης να σχηματίζει συνθετότερα, πολυπλοκότερα συστήματα ως κυρίαρχη και επιτάσσει τη δημιουργία της τάξεως. Αν παρατηρήσουμε προσεκτικά τη Φύση γύρω μας, τι είναι αυτό που διαπιστώνουμε;

Η απάντηση είναι απλή: Φυσικά και τα δύο. Ο νόμος της φθοράς, της αποδιοργάνωσης, αυτός που εκφράζεται με το δεύτερο αξίωμα υπάρχει αναντίρρητα, δεν εξουσιάζει όμως μόνος του τον Κόσμο. Δίπλα του λειτουργούν οι δυνάμεις που οργανώνουν την ύλη σε συνθετότερες συνεχώς δομές. Δίπλα στην άτακτη θερμική κίνηση δρουν οι δυνάμεις που οδήγησαν μέσω της χημικής κινητικής και της κατάλυσης¹⁰⁸ στην εμφάνιση της ζωής. Δίπλα στο τυφλό τυχαίο που οδηγεί στην καταστροφή, εργάζεται ακατάπανυστα η τάση για τη διαρκή δημιουργία.

Τα πραγματικά δομικά συστατικά του Κόσμου, τα άτομα, δεν συμπεριφέρονται όπως τα μόρια των ιδανικών αερίων. Εκτός από την άτακτη θερμική κίνηση που πάντα υπάρχει και τα ωθεί να απομακρυνθούν, έχουν την τάση να ενώνονται μεταξύ τους σχηματίζοντας πολυπλοκότερες δομές. Ανάλογα με το πόσο ισχυρές είναι οι δυνάμεις που τείνουν στη συνένωση και την οργάνωση, διαπιστώνουμε να επικρατεί η μια ή η άλλη τάση. Η τάση για την καταστροφή ή για τη δημιουργία. Για το θάνατο ή για τη ζωή.

Στην περίπτωση των ιδανικών αερίων αρνηθήκαμε απολύτως την ύπαρξη των δυνάμεων της οργάνωσης. Το σύστημα με τις ουδέτερες ψηφίδες ήταν καταδικασμένο στην αποδιοργάνωση. Όπως έδειξαν οι υπολογισμοί μας, δεν είχε καμιά ελπίδα να αποφύγει τη διάλυση. Στην περίπτωση των μαγνητών οι δυνάμεις αυτές ήταν τόσο ισχυρές, ώστε μπορούσαν από απόσταση να κινήσουν τη μια μάζα προς την άλλη. Το

¹⁰⁸ Μια συστηματική ανάπτυξη των σχετικών φαινομένων και νομοτελειών ξεφεύγει από τα πλαίσια αυτού του βιβλίου.

σύστημα ήταν "καταδικασμένο" να αυτοοργανωθεί. Δεν του έμενε καμιά άλλη δυνατότητα από το να δημιουργήσει τάξη από την αταξία.

Μήπως τότε όλα αυτά σημαίνουν ότι το δεύτερο αξίωμα είναι λάθος; Μήπως το υπερτονίσαμε χωρίς λόγο; Δεν είναι λάθος το δεύτερο αξίωμα, το λάθος ήταν δικό μας. Ξεχάσαμε ότι η παντελής έλλειψη αλληλεπίδρασης ανάμεσα στα δομικά συστατικά του Κόσμου (που βρίσκεται κρυμμένη στη βάση των σχετικών συλλογισμών) είναι μια εξιδανίκευση που δεν ανταποκρίνεται σε όλες τις περιπτώσεις στην πραγματικότητα. Θεωρήσαμε το νόμο της φθοράς ως τον μόνο νόμο που ισχύει στη Φύση, και στηρίξαμε την ερμηνεία μας για την εμφάνιση της ζωής στο "αφελές" επιχείρημα της τυχαίας οργάνωσης.

Η εικόνα τώρα ξεκαθάρισε. Δεν μπορεί να έχει γίνει τυχαία η οργάνωση αυτή και δεν χρειάζεται να έχει γίνει τυχαία. Δεν χρειάζεται, γιατί η οργάνωση έγινε νομοτελειακά. Οι δυνάμεις που υπάρχουν μέσα στην ύλη, της επιβάλλουν να οργανωθεί. Ο νόμος για την οργάνωση στη Φύση είναι εξίσου ισχυρός με το δεύτερο θερμοδυναμικό αξίωμα. Παραφράζοντας τον Einstein μπορούμε να πούμε:

Ο Θεός παίζει ζάρια, μόνο που τα ζάρια του είναι "τσιμπημένα", ενέχουν δυνάμεις που τα υποχρεώνουν να προτιμούν κάποιες εκβάσεις από τις άλλες. Εκείνες τις εκβάσεις που οδηγούν στην οργάνωση συνεχώς και πολυπλοκότερων συστημάτων.

Βιβλιογραφία

Υπάρχουν πολλά, και γράφονται συνεχώς νέα, βιβλία για τη θερμοδυναμική. Ο παρακάτω συνοπτικός κατάλογος, αποτελεί ένα μικρό μόνο δείγμα, που δεν έχει ούτε καμιά αξίωση πληρότητας ούτε τον χαρακτήρα της αξιολόγησης.

Επειδή τα περισσότερα βιβλία που αναφέρονται, βγαίνουν σε συνεχείς εκδόσεις, δεν θεωρήθηκε σκόπιμο να αναφερθεί η έκδοση και η χρονολογία. Επίσης έχουν παραληφθεί τα αρχικά των συγγραφέων, μια που τα βιβλία είναι κατά κανόνα γνωστά μόνο από το επίθετο.

1. Barrow: "Physical Chemistry", Mc Graw-Hill
2. Becker: "Theorie der Wärme", Springer-Verlag
3. Bittrich: "Leitfaden der chemischen Thermodynamik", Verlag Chemie
4. Castellan: "Physical Chemistry", Addison-Wesley
5. Dorfmueller: "Thermodynamik, in: Bergmann Schaefer Lehrbuch der Experimentalphysik", Walter de Gruyter
6. Eggert, Hock, Schwab: "Lehrbuch der Physikalischen Chemie", Hirzel Verlag
7. Freise: "Chemische Thermodynamik", Bibliographisches Institut
8. Fromhertz: "Physikalisch-Chemisches Rechnen", Verlag Chemie
9. Handbook of Chemistry and Physics: CRC Press
10. Himmelblau: "Βασικές αρχές και υπολογισμοί στη Χημική Μηχανική", Μετάφραση Γ. Π. Σακκελαρόπουλος

11. Höpfner: "Irreversible Thermodynamik für Chemiker", Walter de Gruyter
12. Jost: "Physical Chemistry", Academic Press
13. Kuhn: "Physik", Westermann Verlag
14. Landolt-Börnstein: "Zahlenwerte und Funktionen", Springer-Verlag
15. McCabe, Smith: "Βασικαί Φυσικαί Διεργασίαι Χημικής Μηχανικής", Εκδόσεις T.E.E.
16. Moore: "Physical Chemistry", Prentice-Hall
17. Perry, Green: "Perry's Chemical Engineers Handbook", Mc Graw-Hill
18. Schrödinger: "Η Φύση και οι Έλληνες", Μετάφραση Θ. Γραμμένος, Εκδόσεις Τραυλός-Κωσταράκη
19. Smith, Van Ness: "Εισαγωγή στη Θερμοδυναμική", Μετάφραση Δόννη, Μπλήρης, Εκδόσεις Τζιόλα
20. Stewart: "Παίζει ο Θεός ζάρια;", Μετάφραση Κ. Σαμαράς, Εκδόσεις Κωσταράκη
21. Wicke: "Einführung in die Physikalische Chemie", Akademische Verlagsgesellschaft
22. Γιαννακόπουλου: "Χημική Θερμοδυναμική", Έκδοση του συγγραφέα
23. Γιαννακουδάκη: "Γενική Φυσική Χημεία", Έκδοση του συγγραφέα
24. Κατσάνου: "Φυσικοχημεία", Εκδόσεις Παπαζήση
25. Κουμούτσου: "Εφαρμοσμένη Θερμοδυναμική", Εκδόσεις E.M.Π.
26. Μπεκιάρογλου: "Ο Κόσμος και το Άτομο", Έκδοση του συγγραφέα
27. Σκουλικίδη: "Φυσικοχημεία", Έκδοση του συγγραφέα

Ευρετήριο

- atm, 16
 Avogadro, 51

 bar, 16
 Berthelot, 218
 Boltzmann
 κατανομή, 65
 σταθερά, 52, 173
 τούβλο, 257
 Borazon, 246
 Boyle
 θερμοκρασία, 24
 σημείο, 22
 Brown κίνηση, 46

 Carnot κύκλος, 140
 Celsius κλίμακα, 14
 Clausius, 26, 150
 ανισότητα, 161
 διατύπωση, 166
 Clausius-Clapeyron εξίσωση, 231

 Darwin, 278
 Dewar, 109
 Diesel, 126
 DNA, 264, 274, 275
 Dulong και Petit κανόνας, 186

 Einstein, 264, 287

 Haber Bosch μέθοδος, 223

 Heί κανόνας, 206

 Joule, 16
 Joule - Thomson
 συντελεστής, 131, 238
 φαινόμενο, 127

 Kelvin, 16
 κλίμακα, 14
 Kirchhoff κανόνας, 213

 Laplace Δαίμων, 265
 Le Chatelier-Braun αρχή, 252
 Leonardo da Vinci, 81
 Linde μέθοδος, 132
 Loschmidt, 51

 Max Planck διατύπωση, 167
 Maxwell
 αρχή της ισοκατανομής, 75
 Δαίμων, 254
 κατανομή, 69

 Pascal, 16
 perpetuum mobile, 81

 Schwarz κανόνας, 156
 Shannon, 176
 Stirling, 148

 Thomsen, 218

Trouton κανόνας, 199

van der Waals

απλουστευμένη εξίσωση, 31

δυνάμεις, 28

εξίσωση, 27

σταθερές, 27

van't Hoff

ισοβαρής, 252

ισόχωρη, 252

virial συντελεστής, 27

vis vitalis, 274, 275

Wankel, 92

αδιαβατική μεταβολή, 122

αεικίνητο

δευτέρου είδους, 168

πρώτου είδους, 81

αιτιοκρατία, 260

αλλαγή της καταστάσεως, 32

αλυσιδωτή αντίδραση, 223

ανηγμένη

θερμοκρασία, 41

πίεση, 41

ανηγμένος όγκος, 41

ανισότητα του Clausius, 161

αντλία θερμότητας, 145

αποθήκη θερμότητας, 140

απόλυτο μηδέν, 14

απόσταξη υπό κενό, 36

αριθμός συγκρούσεων, 54, 56

αρχή

Le Chatelier-Braun, 252

της ισοκατανομής, 75

ατμός

κεκορεσμένος, 37

υπέρκορος, 37

βαθμός

αποδόσεως, 146

ελευθερίας, 53

ελευθερίας περιστροφής, 75

βαρομετρική σχέση του ύψους, 63

Δαίμων

του Laplace, 265

του Maxwell, 254

δεύτερο θερμοδυναμικό αξίωμα, 149

διάγραμμα p-V, 15

δρόσος, 38

δυνάμεις

van der Waals, 28

συνάφειας, 28

συνοχής, 28

ειδική θερμότητα, 73

ελεύθερη

ενέργεια, 219

ενθαλπία, 219

ενθαλπία της αντιδράσεως, 220

ελεύθερος δρόμος, 54

ενδόθερμη, 203

ενέργεια, 77

ενεργοποιήσεως, 223

της αντιδράσεως, 202

του απολύτου μηδενός, 182

του δεσμού, 210

ενθαλπία, 98

αλλαγής φάσεως, 192

- κανονική σχηματισμού, 207
- της αντιδράσεως, 202
- εντροπία, 150
 - κανονική, 198
 - της αντιδράσεως, 216
- εξίσωση
 - Clausius-Clapeyron, 231
 - van der Waals, 27
 - van der Waals απλουστευμένη, 31
 - θερμοχημική, 205
 - ιδανικών αερίων, 18
 - καταστατική, 17
 - τελείων αερίων, 18
- εξώθερμη, 203
- ζωή, 270
- θάνατος, 276
 - θερμικός, 168
- θερμίδα, 108
- θερμιδομετρία, 109
- θερμιδομετρική οβίδα, 201
- θερμιδόμετρο, 107
 - καύσεως, 201
- θερμική κίνηση των μορίων, 45
- θερμικός θάνατος, 168
- θερμοδυναμικό αξίωμα
 - δεύτερο, 149
 - πρώτο, 77
 - τρίτο, 181
- θερμοδυναμικός
 - κύκλος, 136
 - κύλινδρος, 92
- θερμοκρασία
 - Boyle, 24
 - αντιστροφής, 131
 - βρασμού, 228
 - κρίσιμη, 34
- θερμότητα
 - ειδική, 73
 - λανθάνουσα, 192
- θερμοτονισμός της αντιδράσεως, 201
- θερμοχημική εξίσωση, 205
- θεώρημα
 - αντιστοίχων καταστάσεων, 42
 - συμφώνων καταστάσεων, 42
- θεωρία
 - κινητική, 44
 - κινητική των αερίων, 45
- ιδανικό αέριο, 18
- ισεντροπική μεταβολή, 122
- ισοβαρής του van't Hoff, 252
- ισόθερμη καμπύλη, 15
- ισοθερμοκρασιακή
 - καμπύλη, 15
 - μεταβολή, 118
- ισορροπία, 229
 - χημική, 247
- ισόχωρη του van't Hoff, 252
- καμπύλη
 - ισόθερμη, 15
 - ισοθερμοκρασιακή, 15
- κανόνας
 - Dulong και Petit, 186
 - του Hei, 206
 - του Kirchhoff, 213
 - του Schwarz, 156
 - του Trouton, 199
- κανονική

- ελεύθερη ενθαλπία
- σχηματισμού, 224
- ενθαλπία σχηματισμού, 207, 209
- εντροπία, 198
- κατανομή
 - Boltzmann, 65
 - Maxwell, 69
 - της ενέργειας, 67
 - της ταχύτητας, 58
 - Maxwell - Boltzmann, 69
- κατάσταση κρίσιμη, 38
- καταστατική εξίσωση, 17
- καταστατικό μέγεθος, 17
- κεκορεσμένος ατμός, 37
- κιλοτόνος, 80
- κίνηση
 - Brown, 46
 - θερμική των μορίων, 45
- κινητική
 - θεωρία, 44
 - θεωρία των αερίων, 45
- κλίμακα
 - Celsius, 14
 - Kelvin, 14
 - απολύτων θερμοκρασιών, 14
- κοκκομετρική ανάλυση, 59
- κρίσιμη
 - θερμοκρασία, 34
 - κατάσταση, 38
 - πίεση, 34
- κρίσιμος
 - όγκος, 34
 - συντελεστής, 40
- κροτούν αέριον, 223
- κύκλος
 - θερμοδυναμικός, 136
 - του Carnot, 140
- λανθάνουσα θερμότητα, 192
- μέθοδος
 - Haber Bosch, 223
 - Linde, 132
- μερική πίεση, 19
- μεταβολή
 - αδιαβατική, 122
 - εναντιοτροπική, 245
 - ισενθαλπική, 127
 - ισεντροπική, 122
 - ισοβαρής, 121
 - ισοθερμοκρασιακή, 118
 - ισόχωρη, 120
 - μονοτροπική, 244
- μετατροπή της ενέργειας, 81
- μηχανές θερμικές, 137
- μοριακός όγκος, 20
- νόμος της δράσεως των μαζών, 249
- όγκος μοριακός, 20
- ουσία του σύμπαντος, 78
- παγκόσμια σταθερά των αερίων, 16
- πάγος ξηρός, 133
- πίεση
 - εσωτερική, 113
 - μερική, 19
- πληροφορία, 256
- πραγματικός συντελεστής, 20
- πρώτο θερμοδυναμικό αξίωμα, 77
- πητικότητα, 241
- πυρήνες
 - βρασμού, 36

συμπυκνώσεως, 38
 σημείο
 Boyle, 22
 ζέσεως, 228
 σημείο Boyle, 22
 σταθερά
 Boltzmann, 52, 173
 παγκόσμια των αερίων, 16
 των αερίων, 16
 σταθερές van der Waals, 27
 συμπιεστότητα, 114
 συνάψεις, 267
 συντελεστής
 διαστολής, 114
 ενεργότητας, 242
 θερμικής διαστολής, 114
 πραγματικός, 20
 τάσεως, 114

συντελεστής virial, 27
 σχέση βαρομετρική, 63

 τάση ατμών, 34
 τάση ατμών, 228
 τέλειο αέριο, 18
 τούβλο του Boltzmann, 257
 τριπλό σημείο του ύδατος, 14
 τρίτο θερμοδυναμικό αξίωμα, 181
 τύχη, 258

 υπέρκορος ατμός, 37
 υστέρηση βρασμού, 35

 φερομόνη, 264

 χάος, 261
 χημική συγγένεια, 223