

### Πίεση $p$

Θυμίζουμε ότι η Πίεση  $p$  που ασκούμε σε ένα σώμα, ορίζεται ως το πηλίκο της Δύναμης  $F$  που ασκούμε κάθετα στο σώμα, προς την Επιφάνεια  $A$  του σώματος που δέχεται αυτή τη δύναμη.

$$p = \frac{F}{A} \quad (\text{Σχέση 1})$$

Η πίεση στο S.I μετριέται σε **pascal** ( $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$ ), αν και συχνά χρησιμοποιείται και η **ατμόσφαιρα (atm)**

$$1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \quad \text{ή αντίστροφα} \quad 1 \text{ Pa} = 9,8692 \cdot 10^{-6} \text{ atm}$$

### Όγκος $V$

Θυμίζουμε ότι Όγκος είναι ο χώρος που καταλαμβάνει ένα στερεό σώμα ή ένα υγρό ή ένα αέριο. Ο όγκος στο S.I μετριέται σε **κυβικά μέτρα ( $\text{m}^3$ )**, αν και συχνά χρησιμοποιείται και το **λίτρο (L)**

$$1 \text{ L} = 0,001 \text{ m}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3 \quad \text{ή αντίστροφα} \quad 1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ L}$$

### Θερμοκρασία ( $\theta$ ή $T$ )

Θυμίζουμε ότι Θερμοκρασία είναι το φυσικό εκείνο μέγεθος που μας ποσοτικοποιεί την έννοια του ζεστού και του κρύου: ένα ζεστό σώμα θα έχει μεγαλύτερη Θερμοκρασία από ένα κρύο σώμα. ΔΕΝ πρέπει να συγχέεται με τη Θερμότητα  $Q$  που θα δούμε παρακάτω. Η Θερμοκρασία στο S.I. μετριέται σε **kelvin (K)** αν και συχνά χρησιμοποιείται και ο **βαθμός Celsius ( $^{\circ}\text{C}$ )**

$1 \text{ kelvin} = 1 \text{ βαθμός Κελσίου}$ , αν και υπάρχει διαφορά στην αφετηρία μέτρησης:

Τα 0 (μηδέν) kelvins βρίσκονται στους  $-273,15$  βαθμούς Κελσίου, για αυτό και χρησιμοποιούμε τους παρακάτω τύπους μετατροπής:

$$T = \theta + 273,15 \quad (\text{για μετατροπή από βαθμούς Κελσίου σε κέλβιν})$$

$$\theta = T - 273,15 \quad (\text{για μετατροπή από κέλβιν σε βαθμούς Κελσίου})$$

- ✓ Η κατάσταση στην οποία μπορεί να βρεθεί ένα αέριο, μπορεί να περιγραφεί πλήρως από τα παραπάνω 3 φυσικά μεγέθη. Με άλλα λόγια, η ταυτόχρονη γνώση της πίεσης, της Θερμοκρασίας καθώς και του όγκου ενός αερίου, μας παρέχουν όσα χρειαζόμαστε για τη μελέτη του αερίου

### Καταστατική Εξίσωση

Θυμίζουμε από τη Χημεία Α' Λυκείου την καταστατική εξίσωση (καταστατική, γιατί περιγράφει την «κατάσταση» του αερίου)

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (\text{Σχέση 2})$$

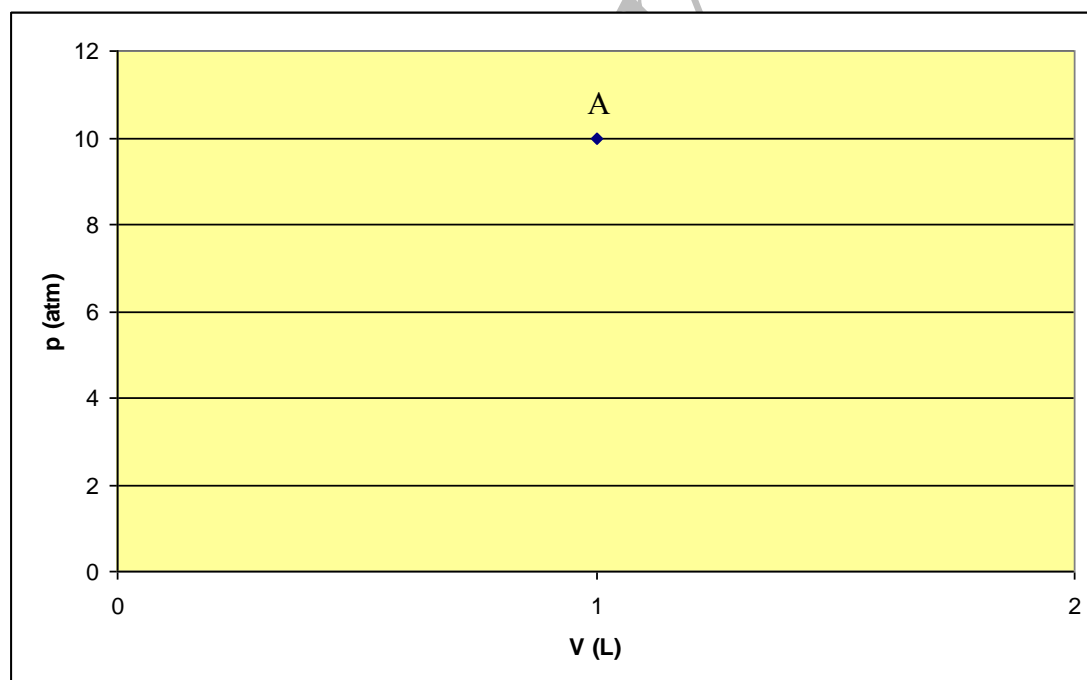
όπου  $R=8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ , αν τα μεγέθη μου είναι στο SI ( $p$  σε  $\text{Pa}=\text{N/m}^2$ ,  $V$  σε  $\text{m}^3$ )  
ή  $R=0,082 \text{ L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K}$ , αν η πίεση  $p$  μετριέται σε atm και ο όγκος  $V$  σε L

Το  $n$  στην παραπάνω εξίσωση είναι ο **αριθμός των mol** του αερίου (θυμίζουμε ότι:

$$n = \frac{m}{Mr} = \frac{N}{N_A} \quad (\text{Σχέση 3})$$

, όπου  $m$  η συνολική μάζα του αερίου,  $Mr$  το Μοριακό του Βάρος,  $N$  ο συνολικός αριθμός μορίων του αερίου και  $N_A=6,023\cdot 10^{23}$  ο αριθμός Αβογαδρό)

- ✓ Για σταθερή μάζα αερίου (δηλαδή σταθερό  $n$  - αριθμό mol), βλέπουμε ότι από την καταστατική εξίσωση, η γνώση 2 από τα 3 μεγέθη  $p$ ,  $V$  ή  $T$  συνεπάγεται και τη γνώση του 3ου! Αυτό που είπαμε στην προηγούμενη σημείωση, ότι δηλαδή γνωρίζοντας και τα 3 φυσικά μεγέθη γνωρίζουμε την κατάσταση του αερίου, τώρα απλοποιείται στο ότι αρκεί να γνωρίζουμε μόνο τα 2 φυσικά μεγέθη, αφού το 3ο θα προκύπτει από την καταστατική εξίσωση!
- ✓ Αυτό περαιτέρω σημαίνει ότι, μια συγκεκριμένη κατάσταση ( $p_1$ ,  $V_1$ ,  $T_1$ ) του αερίου, μπορεί πλέον να παρασταθεί με ένα σημείο σε ένα διάγραμμα  $p$ - $V$ ,  $p$ - $T$  ή  $V$ - $T$ . Για παράδειγμα, η κατάσταση  $A$  ( $p_1=10\text{atm}$ ,  $V_1=1\text{L}$ ,  $T_1$ ) απεικονίζεται στο παρακάτω διάγραμμα  $p$ - $V$ :



Παρατηρείστε ότι η γνώση της  $T_1$  δεν μας προβληματίζει, αφού αν δοθεί ο αριθμός των mol ( $n$ ), η  $T_1$  θα μπορεί να υπολογιστεί από την καταστατική εξίσωση:  $T_1 = \frac{p_1 V_1}{nR}$

## Έργο W

Θεωρούμε ότι έχουμε ένα αέριο μέσα σε κύλινδρο που κλείνει με έμβολο. Αν το έμβολο κινείται, τότε παράγεται έργο W. Αν μάλιστα το έμβολο μετακινηθεί κατά  $\Delta x$ , τότε από την Α' Λυκείου ξέρουμε ότι παράγεται έργο  $\Delta W = F \cdot \Delta x = (p \cdot A) \cdot \Delta x = p \cdot \Delta V$ , χρησιμοποιώντας τον ορισμό της πίεσης.

Γράφουμε δηλαδή  $\Delta W = p \cdot \Delta V$

- ✓ Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι το εμβαδόν που σχηματίζεται κάτω από μια καμπύλη σε διάγραμμα p-V, θα ισούται με το έργο που παράγεται.

Επειδή το έργο έχει διαστάσεις Ενέργειας, θα μετριέται και αυτό σε **joule (J)**

- Όταν το αέριο εκτονώνεται ( $\Delta V = V_{\text{τελ}} - V_{\text{αρχ}} > 0$ ) τότε και το έργο W είναι θετικό και θεωρούμε ότι είναι παραγόμενο
- Όταν το αέριο συμπιέζεται ( $\Delta V < 0$ ) τότε και το έργο W είναι αρνητικό και θεωρούμε ότι είναι καταναλισκόμενο

**Θερμότητα Q** είναι η ενέργεια που μεταφέρεται από ένα σώμα σε ένα άλλο λόγω της διαφοράς θερμοκρασίας τους. Επειδή η θερμότητα έχει και αυτή διαστάσεις Ενέργειας, θα μετριέται και αυτή σε **joule**, αν και συχνά χρησιμοποιείται και η **θερμίδα (cal)**

$$1 \text{ cal} = 4,186 \text{ J}$$

ή αντίστροφα

$$1 \text{ J} = 0,239 \text{ cal}$$

- Όταν το αέριο απορροφά θερμότητα, το Q θεωρείται θετικό
- Όταν το αέριο αποδίδει θερμότητα στο περιβάλλον, το θεωρείται Q αρνητικό

**Εσωτερική ενέργεια U** είναι η ενέργεια που περιέχει ένα σώμα λόγω των κινήσεων των μορίων που το απαρτίζουν. Η Εσωτερική ενέργεια ισούται με το άθροισμα των κινητικών ενεργειών όλων των μορίων που απαρτίζουν το σώμα και υπολογίζεται από τη σχέση:

$$U = \frac{3}{2} nRT$$

(Σχέση 3)

Όπως φαίνεται από την παραπάνω σχέση, η Εσωτερική ενέργεια εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία T! Άρα αν δεν αλλάξει η θερμοκρασία, δεν αλλάζει και η εσωτερική ενέργεια. Αν όμως αλλάξει η θερμοκρασία κατά  $\Delta T = T_{\text{τελ}} - T_{\text{αρχ}}$ , τότε θα μεταβληθεί

και η Εσωτερική ενέργεια κατά  $\Delta U = \frac{3}{2} \cdot n \cdot R \cdot \Delta T$

Η Εσωτερική ενέργεια προφανώς θα μετριέται και αυτή σε **joule**

- Όταν το αέριο θερμαίνεται ( $\Delta T = T_{\text{τελ}} - T_{\text{αρχ}} > 0$ ), τότε και η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας  $\Delta U$  είναι θετική
- Όταν το αέριο ψύχεται ( $\Delta T < 0$ ), τότε και η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας  $\Delta U$  είναι αρνητική

## 1ος Θερμοδυναμικός Νόμος

Τα τελευταία 3 φυσικά μεγέθη που είδαμε (η θερμότητα  $Q$ , το έργο  $W$  και η εσωτερική ενέργεια  $U$  - ή καλύτερα η μεταβολή της  $\Delta U$ ) συνδέονται μεταξύ τους με τον 1<sup>ο</sup> Θερμοδυναμικό νόμο, ο οποίος περιγράφεται μαθηματικά με τη σχέση:

$$Q = \Delta U + W \quad (\text{Σχέση 4})$$

, όπου τα μεγέθη  $Q$ ,  $\Delta U$  και  $W$  τα βάζουμε στην εξίσωση με τα πρόσημα που είπαμε παραπάνω.

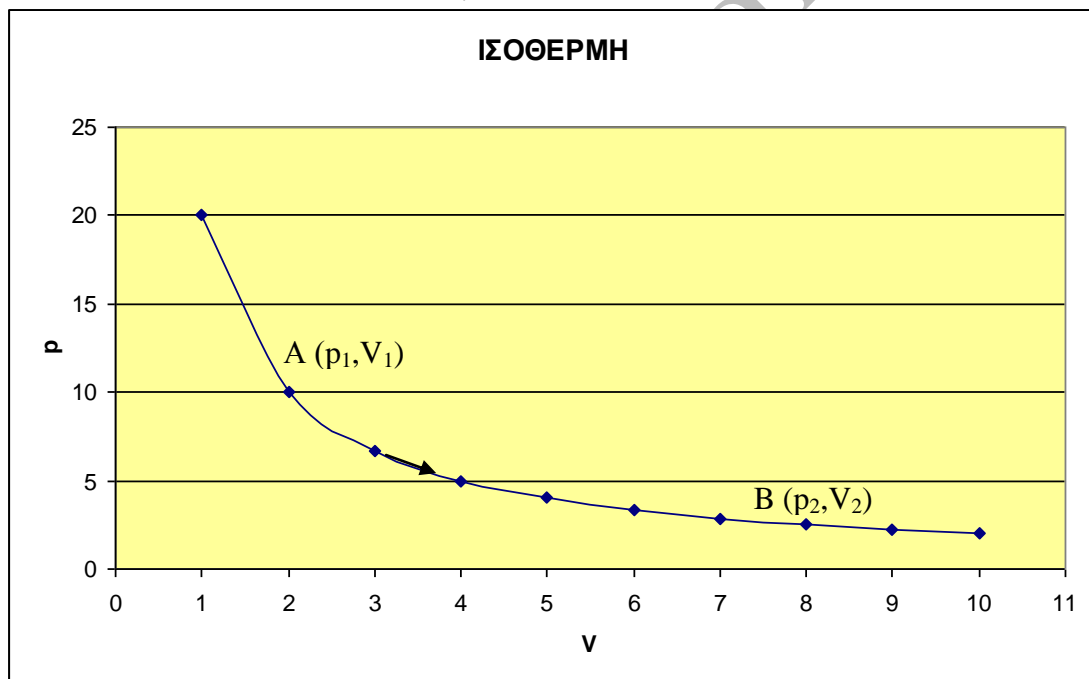
### Νόμοι Αερίων και Μεταβολές των Αερίων

#### 1. Ισόθερμη ( $T=\text{σταθερό}$ )

Αν σε μια μεταβολή αερίου από μια κατάσταση  $A$  σε μια άλλη κατάσταση  $B$ , φροντίζουμε ώστε η θερμοκρασία  $T$  να παραμένει συνεχώς σταθερή, τότε ισχύει ο νόμος του Boyle:

$$p \cdot V = \text{σταθ.} \quad \text{ή} \quad p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2 \quad , \quad \text{για } T = \text{σταθ.} \quad (\text{Σχέση 5})$$

Αυτή η μεταβολή σε ένα διάγραμμα  $p$ - $V$  παριστάνεται με μια υπερβολική καμπύλη:



Το έργο  $W$  που παράγεται σε αυτή τη μεταβολή  $A \rightarrow B$ , θα δίνεται - όπως είδαμε στη σημείωση για το Έργο (σελ.3) - από το εμβαδόν που σχηματίζεται κάτω από αυτή

την υπερβολή, και το οποίο υπολογίζεται από τον τύπο  $W = nRT \ln \left( \frac{V_{\text{τελ}}}{V_{\text{αρχ}}} \right)$ , όπου  $\ln$

είναι ένας αριθμός που θα μας δίνεται πάντα.

Επειδή στην ισόθερμη όμως ισχύει  $\Delta T = 0$ , άρα και το  $\Delta U = 0$ , οπότε ο 1<sup>ος</sup> Θερμοδυναμικός νόμος για την ισόθερμη γίνεται:

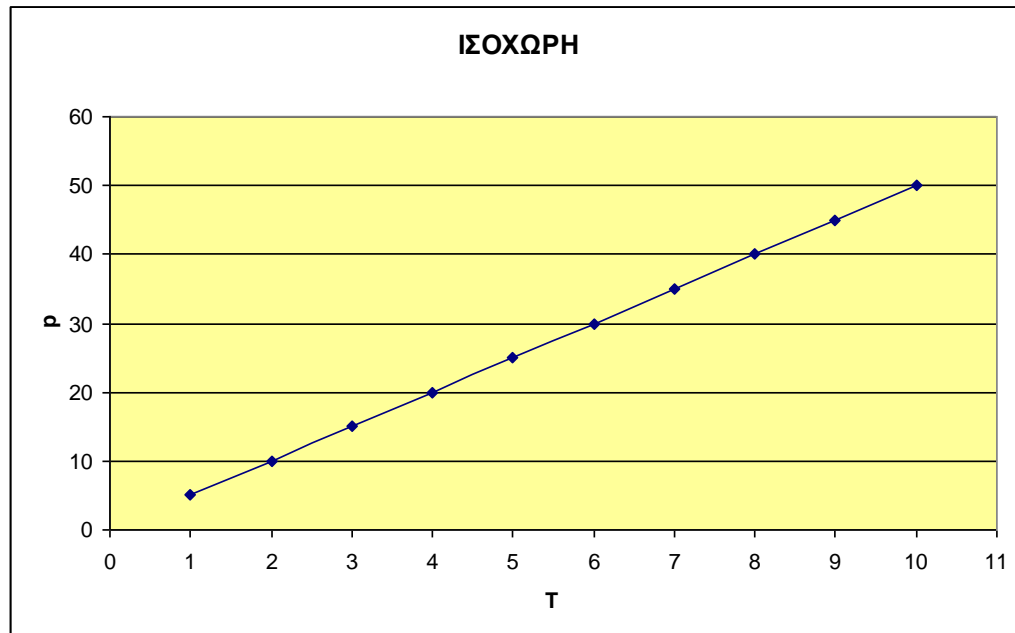
$$Q = W = n \cdot R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{V_{\text{τελ}}}{V_{\text{αρχ}}} \right) \quad [\Delta U = 0] \quad (\text{Σχέση 6})$$

## 2. Ισόχωρη (V=σταθερό)

Αν σε μια μεταβολή ο όγκος  $V$  παραμένει συνεχώς σταθερός, τότε ισχύει ο νόμος του Charles:

$$\frac{P}{T} = \text{σταθ.} \quad \text{ή} \quad \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \quad , \text{ για } V=\text{σταθ.} \quad (\text{Σχέση 7})$$

Αυτή η μεταβολή σε ένα διάγραμμα  $p$ - $T$  παριστάνεται με μια ευθεία γραμμή:



Σε μια ισόχωρη μεταβολή δεν υπάρχει μεταβολή στον όγκο, άρα δεν υπάρχει και έργο ( $W=0$ ), οπότε ο 1<sup>ος</sup> θερμοδυναμικός νόμος για την ισόχωρη γίνεται:

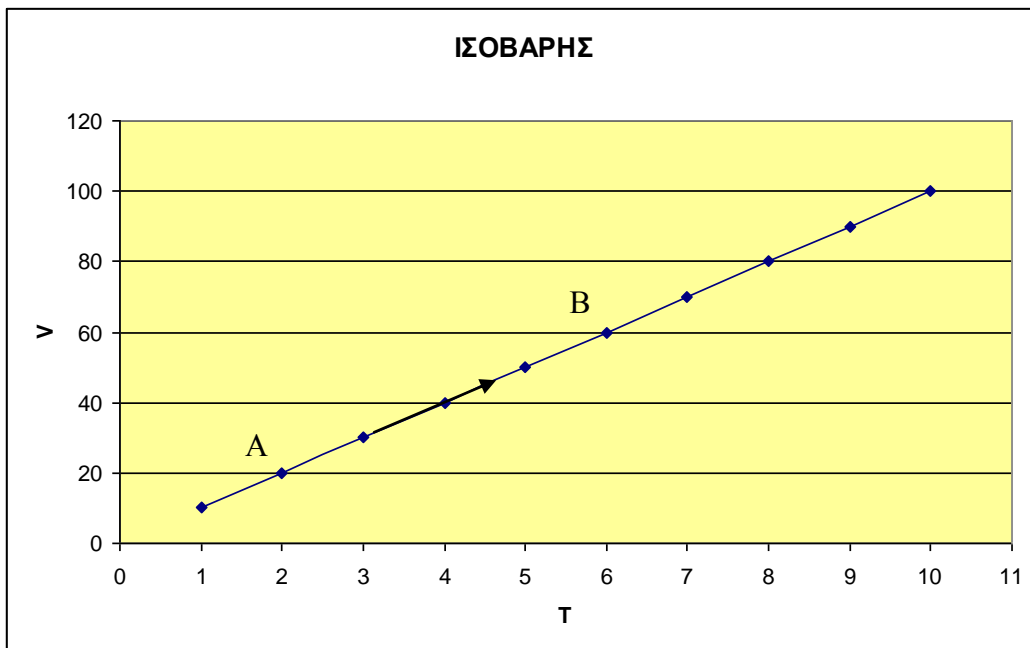
$$Q = \Delta U \quad [W=0] \quad (\text{Σχέση 8})$$

## 3. Ισοβαρής (p=σταθερό)

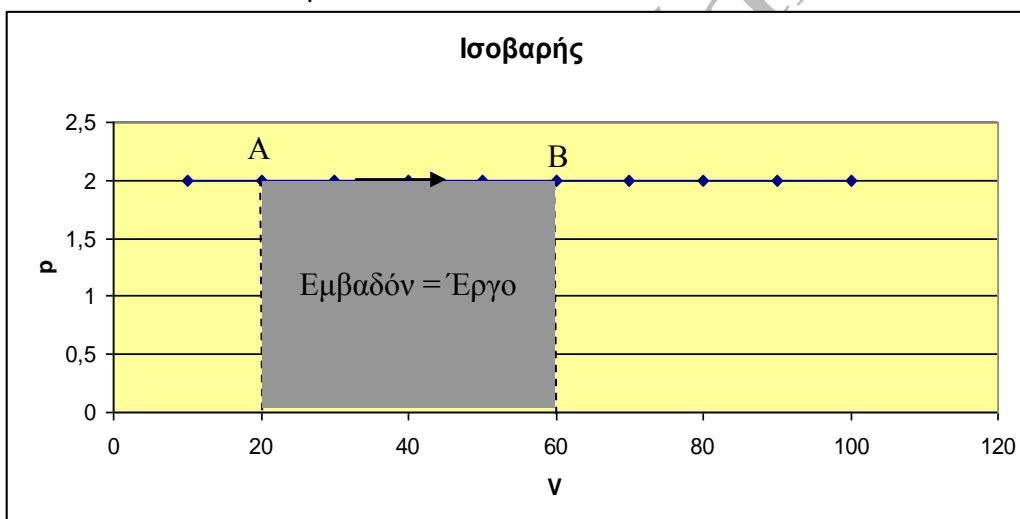
Αν σε μια μεταβολή ο όγκος  $V$  παραμένει συνεχώς σταθερός, τότε ισχύει ο νόμος των Gay-Lussac:

$$\frac{V}{T} = \text{σταθ.} \quad \text{ή} \quad \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad , \text{ για } p=\text{σταθ.} \quad (\text{Σχέση 9})$$

Αυτή η μεταβολή σε ένα διάγραμμα  $V$ - $T$  παριστάνεται με μια ευθεία γραμμή:



, ενώ σε ένα διάγραμμα p-V παριστάνεται με μια οριζόντια ευθεία:



Το εμβαδόν κάτω από την ευθεία αυτή θα ισούται με το έργο του αερίου:

$$W = p \cdot \Delta V = p \cdot (V_{\text{τελ}} - V_{\text{αρχ}})$$

Έτσι, ο 1<sup>ος</sup> θερμοδυναμικός νόμος για την ισοβαρή γίνεται:

$$\boxed{Q = \Delta U + p \cdot (V_{\text{τελ}} - V_{\text{αρχ}})} \quad (\text{Σχέση 10})$$

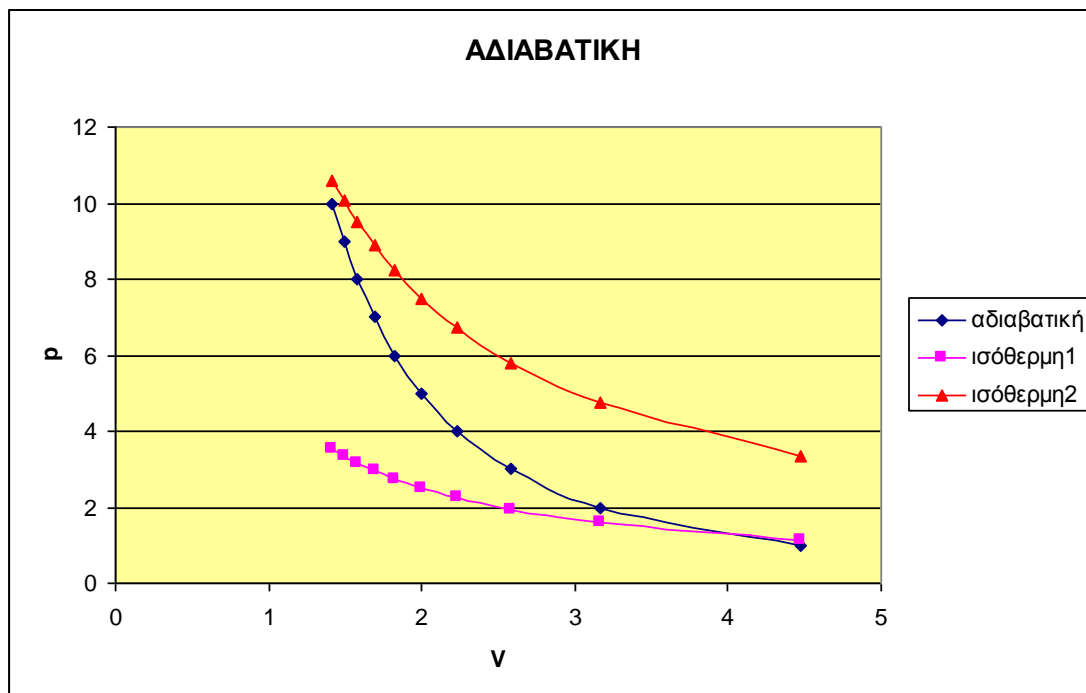
#### 4. Αδιαβατική (Q=0)

Αν μια μεταβολή αερίου γίνεται χωρίς ανταλλαγή θερμότητας με το περιβάλλον, η μεταβολή λέγεται αδιαβατική και ισχύει ο νόμος του Poisson:

$$\boxed{pV^\gamma = \text{σταθ.} \quad \text{ή} \quad p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma} \quad (\text{Σχέση 11})$$

όπου  $\gamma$  ένας καθαρός αριθμός που χαρακτηρίζει το αέριο (θα δίνεται)

Αυτή η μεταβολή σε ένα διάγραμμα p-V παριστάνεται με μια απότομη καμπύλη που τέμνει τις ισόθερμες:



Το έργο που παράγεται είναι ίσο με:

$$W = \frac{p_{\text{τελ}}V_{\text{τελ}} - p_{\text{αρχ}}V_{\text{αρχ}}}{1-\gamma}$$

Επειδή στην αδιαβατική ισχύει  $Q=0$ , ο 1<sup>ος</sup> θερμοδυναμικός νόμος γίνεται:

$0 = \Delta U + W \Rightarrow W = -\Delta U$ , οπότε ξαναγράφοντας και το τελευταίο τύπο έχουμε:

$$W = \frac{p_{\text{τελ}}V_{\text{τελ}} - p_{\text{αρχ}}V_{\text{αρχ}}}{1-\gamma} = -\Delta U \quad [Q=0] \quad (\text{Σχέση 12})$$

### 5. Κυκλική μεταβολή ( $\Delta U=0$ )

Ονομάζουμε κυκλική μια μεταβολή, κατά την οποία το αέριο επιστρέφει στην αρχική του κατάσταση. Σε μια κυκλική μεταβολή θα ισχύει  $\Delta U=0$ , αφού η μεταβολή καταλήγει στο ίδιο σημείο με την ίδια θερμοκρασία.

Έτσι, ο 1<sup>ος</sup> θερμοδυναμικός νόμος γίνεται:

$$Q=W \quad [\Delta U=0] \quad (\text{Σχέση 13})$$

Σε μια κυκλική μεταβολή δηλαδή, η θερμότητα που απορροφά ή αποδίδει στο περιβάλλον το αέριο, ισούται με το έργο που παράγει ή δαπανά. Το ίδιο το έργο  $W$  όπως έχουμε δει θα ισούται με το εμβαδόν του κύκλου σε διάγραμμα p-V

- Σημείωση για τις ασκήσεις: Το γινόμενο  $pV$  μιας θερμοδυναμικής κατάστασης, μπορεί να αντικατασταθεί από το  $nRT$  της ίδιας κατάστασης, λόγω της καταστατικής εξίσωσης