

# ΧΗΜΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

## 6. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΑΕΡΙΩΝ – ΜΕΡΟΣ Α

14<sup>η</sup> Διάλεξη: Τετάρτη 12.11, 12.15 – 13.00

15<sup>η</sup> Διάλεξη: Πέμπτη 20.11, 11.15 – 12.00

16<sup>η</sup> Διάλεξη: Παρασκευή 21.11, 09.15 – 11.00

17<sup>η</sup> Διάλεξη: Δευτέρα 24.11, 11.15 – 12.00

18<sup>η</sup> Διάλεξη: Δευτέρα 01.12, 11.15 – 12.00

Γραμμομοριακές ιδιότητες.

Σχέσεις μεριμνών παραγώγων του χημικού δυναμικού.

$$U = U(S, V, n_i) \rightarrow$$

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i$$

Για Σύστημα με ένα συστατικό:

$$dU = TdS - pdV + \mu dn \quad (1)$$

Οι γραμμομοριακές (molar) ιδιότητες:

$$u = \frac{U}{n}, \quad h = \frac{H}{n}, \quad s = \frac{S}{n}, \quad \mu = \frac{G}{n}$$

$$c_v = \frac{C_v}{n}, \quad c_p = \frac{C_p}{n}$$

$$(*) dU = T ds - p dV + \mu dn \quad (1)$$

$$dU = d(nu) = ndu + udn$$

$$dS = d(ns) = nds + sdn$$

$$dV = d(nv) = ndv + vdn$$

$$ndu + udn = Tnds + Tsdn - pndv - pvdn + \mu dn \Rightarrow$$

$$ndu = Tnds - pndv + \underbrace{(\mu - u - pv + Ts)}_{0} dn \Rightarrow$$

$$\Rightarrow du = Tds - pdv$$

$$* \mu = u + pv - Ts$$

$$(G = U + pV - TS)$$

Ομοια:

$$du = Tds - pdu$$

$$dh = Tds + udp$$

$$da = -sdT - pdu$$

$$d\mu = -sdT + udp \quad (2)$$

$$\mu = \mu(T, p)$$

Για καθαρό  
συστατικό

$$G = \sum n_i \mu_i \Rightarrow dG = \sum n_i d\mu_i + \sum \mu_i dn_i$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i$$

$$0 = SdT - Vdp + \sum n_i d\mu_i \quad \xrightarrow{\text{για 1 συστατικό}}$$

$$\Rightarrow n d\mu = -SdT + Vdp \Rightarrow d\mu = -sdT + udp \quad (2)$$

ged.

$$H(2): d\mu = -s dT + v dp$$

$$G = H - TS \Rightarrow \mu = h - Ts$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -s \quad (3)$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = v \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial \mu/T}{\partial T}\right)_p = -\frac{h}{T^2} \quad (5)$$

"ΕΡΓΑΛΕΙΟΘΗΚΗ"

Εχουμε:  $\mu = h - Ts \xrightarrow{(3)}$

$$\Rightarrow \mu = h + T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p \Rightarrow$$

$$\Rightarrow -h = -\mu + T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p \Rightarrow$$

$$\Rightarrow -\frac{h}{T^2} = -\frac{\mu}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial \mu/T}{\partial T}\right)_p$$

# Θερμοδυναμική Αερίων. Το ιδανικό αέριο

Το μοντέλο ιδανικού αερίου:

Ορισμός: Ιδανικό είναι ένα αέριο για το οποίο:

$$\mu = \mu^{\circ}(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^{\circ}}\right) \quad (1)$$

Είπαμε:  $\mu = \mu(T, P)$

$$\mu^{\circ} = \mu(T)_{P=P^{\circ}}$$

$\mu^{\circ}(T)$ : πρότυπο χημ. δυναμικό για  $T=T$

$P^{\circ}$ : πρότυπη πίεση (1 atm, 101325 Pa, 760 Torr)

Η πίεση μέσα στο λογάριθμο πρέπει να είναι αδιαβρατη

Η αδιαβρατοποίηση γίνεται διαιρώντας με την πρότυπη πίεση

$$\Delta n \lambda.: \quad \mu = \mu^{\circ}(T) + RT \ln p \quad (1), \quad p = \frac{P}{p^{\circ}}$$

Θα δείξουμε ότι η (1) οδηγεί στη γνωστή καταστατική εξίσωση του ιδανικού αερίου

$$(1) \Rightarrow \underbrace{\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T}_v = \underbrace{\left(\frac{\partial \mu^{\circ}(T)}{\partial p}\right)_T}_0 + \underbrace{RT \frac{\partial \ln p}{\partial p}}_{\Rightarrow v = \frac{RT}{p}}$$

$$\Rightarrow p v = RT \Rightarrow p V = n R T \quad (2)$$

# Εφαρμογές του μοντέλου των ιδανικών αερίων.

(... βλ. Μεθοδολογία υπολογισμών  $w, q, \Delta U, \Delta H, \Delta S$ )

$$1) \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{1}^{\circ} \text{Θ.Κ.Ε.} \\ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = -p + T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = 0 \end{array} \right.$$

$\underbrace{\frac{nR}{V}}_{p = \frac{nRT}{V}}$

$$2) \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0 \quad \text{Άρα: Για ιδανικό αέριο:}$$
$$U = U(T) \quad \& \quad H = H(T)$$

3) π.χ. <sup>✓</sup>ισοθερμη, <sup>✓</sup>αντιβαρεια μεταβολή <sup>✓</sup>ιδανικού αερίου

$$w = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$4) \Delta S = n c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + n R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (4\alpha)$$

$$\Delta S = n c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - n R \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (4\beta)$$

$$\left. \frac{c_p}{c_v} = \gamma \right\}$$

Παράδειγμα: Αντίστροφη & Αδιαβατική Μεταβολή Ιδανικού Αερίου

Αντίσρ.:  $\delta q = 0 \rightarrow \Delta S = 0$

$\Delta S = \int \frac{\delta q}{T}$  (4α):  $0 = n c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + n R \ln \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow c_v \ln \frac{T_2}{T_1} = -R \ln \frac{V_2}{V_1}$

$$\Rightarrow \ln \frac{T_2}{T_1} = -\frac{R}{c_v} \ln \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{-\frac{R}{c_v}} \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{-\frac{\gamma - c_v}{c_v}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{\frac{\gamma - c_v}{c_v}} = 1 \Rightarrow \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma - 1} = 1 \Rightarrow \frac{P_2}{P_1} \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma} = 1 \Rightarrow$$

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \Rightarrow \rho v^\gamma : \text{σταθ}$$

• Ιδανικό αέριο

• Αντιβρετική  $\hookrightarrow$  Αδιαβατική Μεταβολή

Αποκλίσεις από ιδανική συμπεριφορά.  
Τα πραγματικά (μη ιδανικά αέρια).

---

Προσέγγιση σε μοριακό επίπεδο:

- στα ιδανικά αέρια δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ μορίων (ελκτικές ή απωστικές) ούτε συγκρούσεις μεταξύ αυτών.

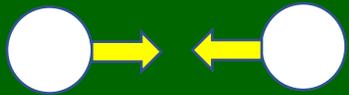
Αυτό συμβαίνει σε χαμηλές πιέσεις,  $P$

και χαμηλές συγκεντρώσεις,  $n/V$

$$pV = nRT \Rightarrow p = \frac{n}{V} RT$$

- Αποκλίσεις από ιδανική συμπεριφορά εντελοποιούνται με αύξηση της  $P$  (και του  $\frac{n}{V}$ )

Ιδανικό αέριο. Τα μόρια έχουν μεγάλες αποστάσεις  
μεταξύ τους.  $\neq$  αλληλεπιδράσεις



Τα μόρια πλησιάζουν όταν αυξάνει η  $p$ .  
Αρχικά (σε ενδιάμεση  $p$ ) υπερικχύουν ελκτικές  
αλληλεπιδράσεις!  $\Delta n$ . το αέριο (μη ιδανικό)  
συμπιέζεται ευκολότερα λόγω των έλξεων.



Η  $p$  έχει αυξηθεί πάρα πολύ. Τα μόρια  
είναι (σχεδόν) σε επαφή. Εδώ, κυριαρχούν  
ισχυρότατες απωστικές δυνάμεις.  
Το αέριο συμπιέζεται πολύ δυσκολότερα

Ο παράγοντας συμπίεστικότητας,  $Z$

$$Z = \frac{v}{v_{ιδαν}} = \frac{pv}{RT}$$

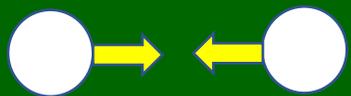
$$v_{ιδαν} = \frac{RT}{p}$$



{ Ιδανικό αέριο.  
∄ αλληλεπιδράσεις

$$pv = pv_{ιδαν}$$

$$Z = 1$$



{ Ενδιάμεσες πιέσεις ( $> p_{atm}$ )  
Κυριαρχία ελκτικών δυνάμεων (μακρά κλίμακα)  
Το αέριο συμπιέζεται πιο εύκολα

$$pv < pv_{ιδαν}$$

$$Z < 1$$

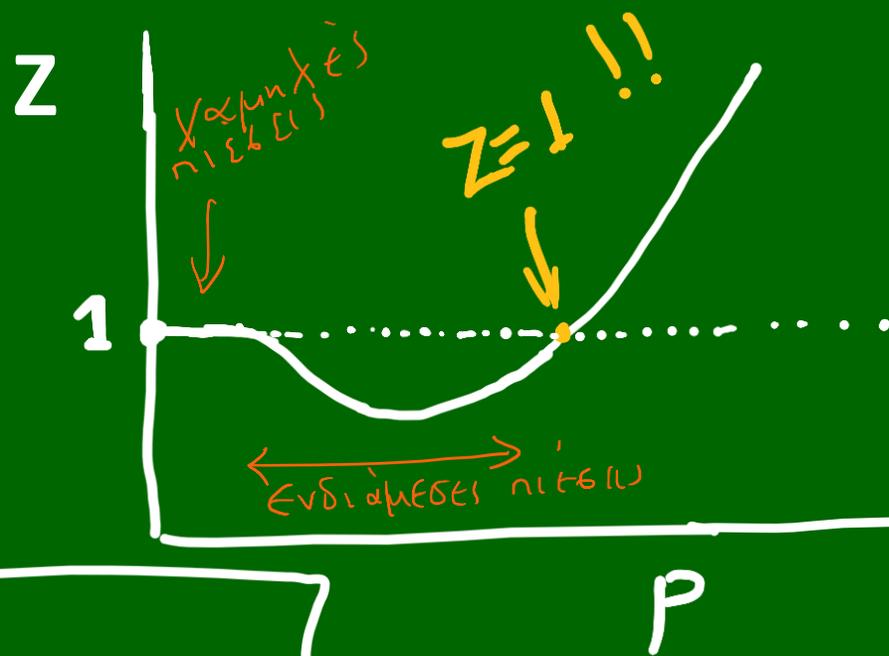


{ Υψηλές πιέσεις ( $p \gg p_{atm}$ )  
Κυριαρχία απωτικών δυνάμεων (μικρή κλίμακα, short range)  
Το αέριο συμπιέζεται πολύ πιο δύσκολα

$$pv > pv_{ιδαν}$$

$$Z > 1$$

$\Delta n \lambda$



∃ μια πολύ ψυχή p  
οπου:  $z=1$  !  
Εκεί,  $pU=RT$  !  
αλλά το αέριο  
δεν είναι  
ιδανικό!

Ιδανικό είναι  
το αέριο για το οποίο:

$$\mu = \mu^0(T) + RT \ln p$$

Στις ενδιάμεσες πιέσεις, όπου  
έχω κυριαρχία ελκτικών αλληλ.

$$pU < pU_{ιδαν} \Rightarrow$$

$$\frac{pU}{RT} < \frac{pU_{ιδαν}}{RT} = 1$$

# Καταστατικές εξισώσεις πραγματικών αερίων

Ⓐ Καταστατικές εξισώσεις virial

$$p v = RT(1 + B' p + C' p^2 + \dots)$$

ή  $p v = RT(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots)$  ←

Οι συντελεστές  $B', C', B, C$ : συντελεστές virial.  
(εξαρτώνται από την Τ)

$B$ : 2<sup>ος</sup> συντελεστής virial

$C$ : 3<sup>ος</sup> ——— ——— ———

$$pV = RT(1 + B'p + C'p^2 + \dots) \quad (1)$$

Παρατήρηση: Για  $p \rightarrow 0 \Rightarrow pV = RT !!$

$$pV = RT\left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots\right) \quad (2)$$

αλλά:

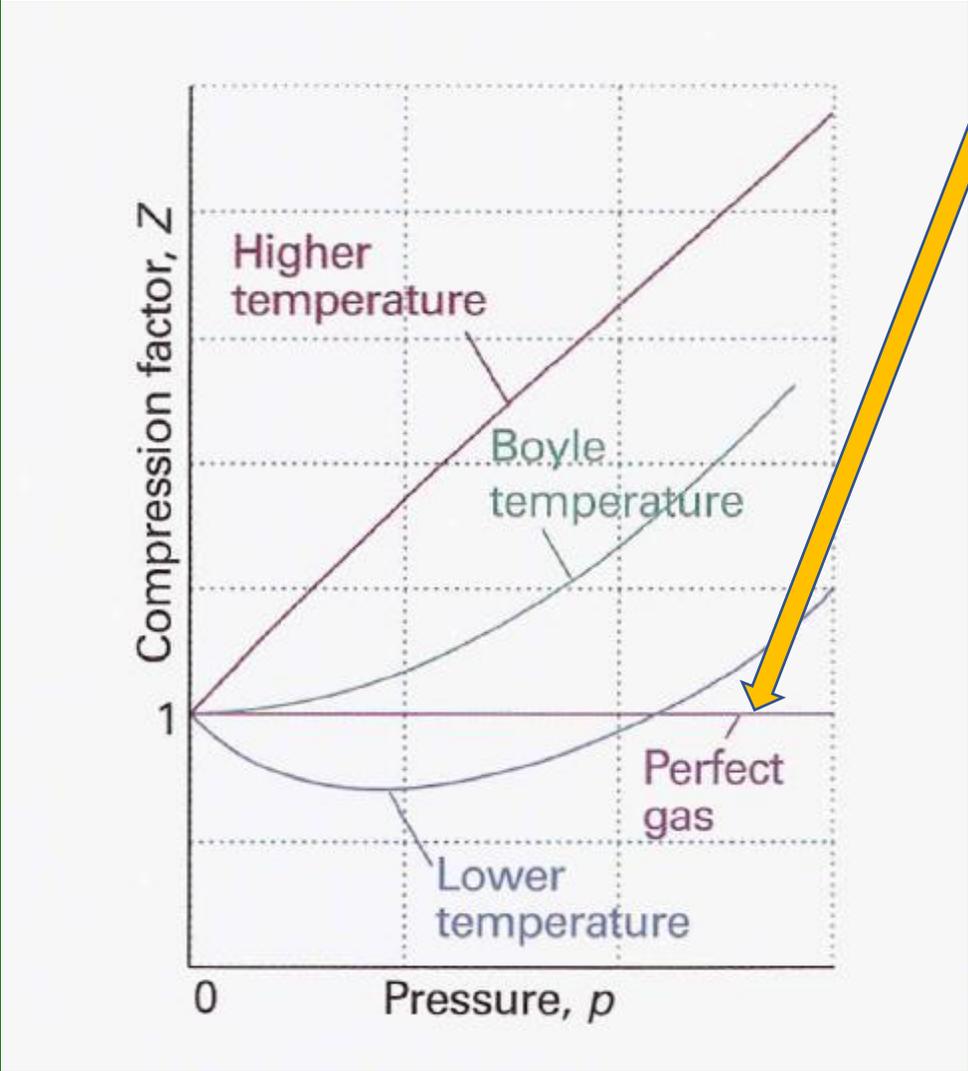
$$Z = \frac{pV}{RT} \Rightarrow pV = Z \cdot RT$$

$$\text{οπότε: } \begin{aligned} Z &\stackrel{(1)}{=} 1 + B'p + C'p^2 + \dots \\ Z &\stackrel{(2)}{=} 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots \end{aligned} \quad (3)$$

$$H(3) : Z = 1 + B'_p + C'_p{}^2 + \dots$$

$$\Rightarrow \frac{dZ}{dp} = B'_p + 2C'_p + \dots \quad \text{και για } p \rightarrow 0$$
$$\frac{dZ}{dp} \rightarrow B'$$

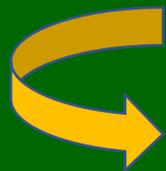
Για ιδανικό αέριο, η κλίση είναι :  $\frac{dZ}{dp} = 0$



∃ μια T (θερμοκρασία Boyle,  $T_B$ ), για την οποία η εξάρτηση του Z από την p έχει κλίση:

$$\frac{dZ}{dp} = 0 \text{ για } p \rightarrow 0$$

Δηλ. για κάποια περιοχή πιέσεων, για  $T = T_B$



$$pv \approx RT_B \quad (\text{ωστόσο, το αέριο ΔΕΝ είναι ιδανικό})$$

και

$$pv = RT_B \left( 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \right) \approx 1$$

$$\text{Στην } T_B : \frac{B}{v} = 0 \quad \& \quad \frac{C}{v^2} \approx 0$$

Στην θερμοκρασία Boyle,  $T_B$ , μηδενίζεται ο 2<sup>ος</sup> συντελεστής virial:  $B = 0$

# Καταστατική Εξίσωση του van der Waals

- Ισχύει σε ενδιαμέτρες πιέσεις ( $P > P_{atm}$ ), όπου υπερβχίου οι ελκτικές αλληλεπιδράσεις

$$\left[ P + a \left( \frac{n}{V} \right)^2 \right] [V - nb] = nRT$$

$a$  } 1<sup>ος</sup> κ 2<sup>ος</sup>  
 $b$  } συντελεστής  
vdW

$$\left[ P + \frac{a}{v^2} \right] [v - b] = RT$$

$$b [=] \text{m}^3 \text{mol}^{-1}, \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \quad a [=] \text{atm cm}^6 \text{mol}^{-2}$$
$$[=] \text{Pa m}^6 \text{mol}^{-2}$$

# Μια διαδικασία για "εξάχνηση" και ε}.v.d.W

Ξεχνάμε από:  $PV = nRT$

• Διορθωμένος όγκος:  $P(V - nb) = nRT$   $b > 0$

$$\Rightarrow P = \frac{nRT}{V - nb}$$

• Διορθωμένη πίεση.

Οι ελκτικές αλληλεπιδράσεις

ενεργούν να μειώνουν την πίεση με αύξηση του  $n/V$

μειώνουν: 1) τη συχνότητα συγκρούσεων μορίων με τοίχους

2) την ένταση συγκρούσεων μορίων με τοίχους

Αυτό λαμβάνεται υπόψη ως εφ' όσον για την

"δυσόρθωση της πίεσης":

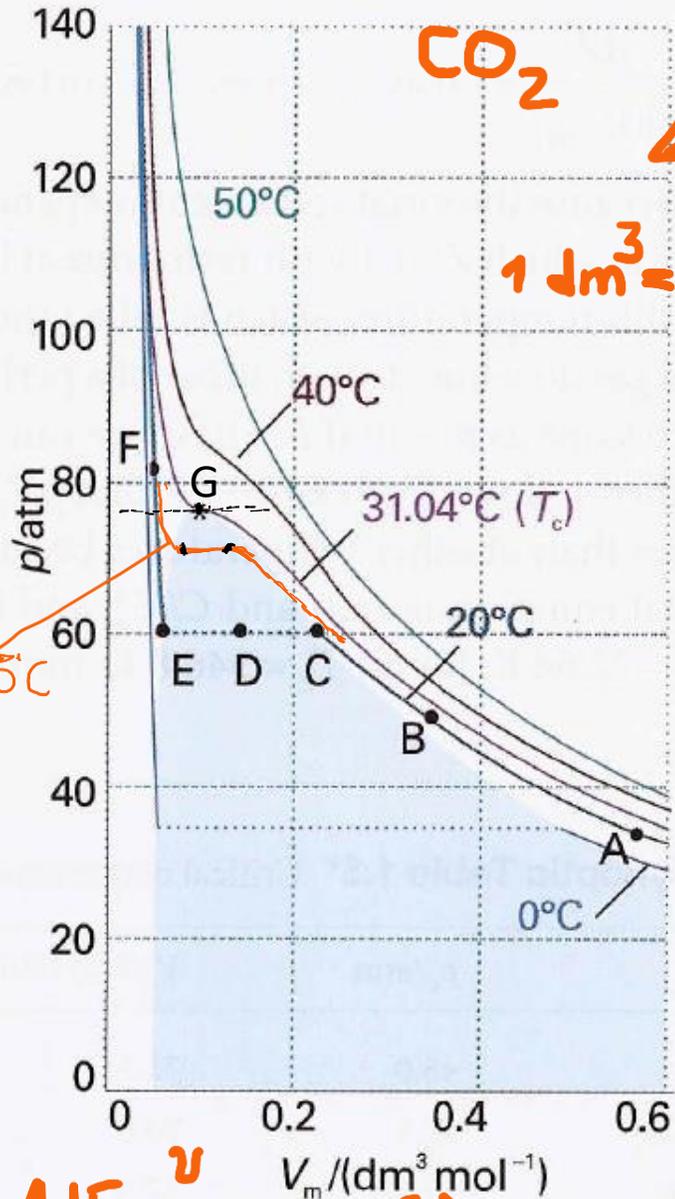
$$\hookrightarrow P = \frac{nRT}{V-nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2 \quad a > 0$$

και

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

$$\frac{V}{n} = v$$

# Συμπίεση και Συμπύκνωση Αερίου. Κρίσιμες σταθερές



CO<sub>2</sub>

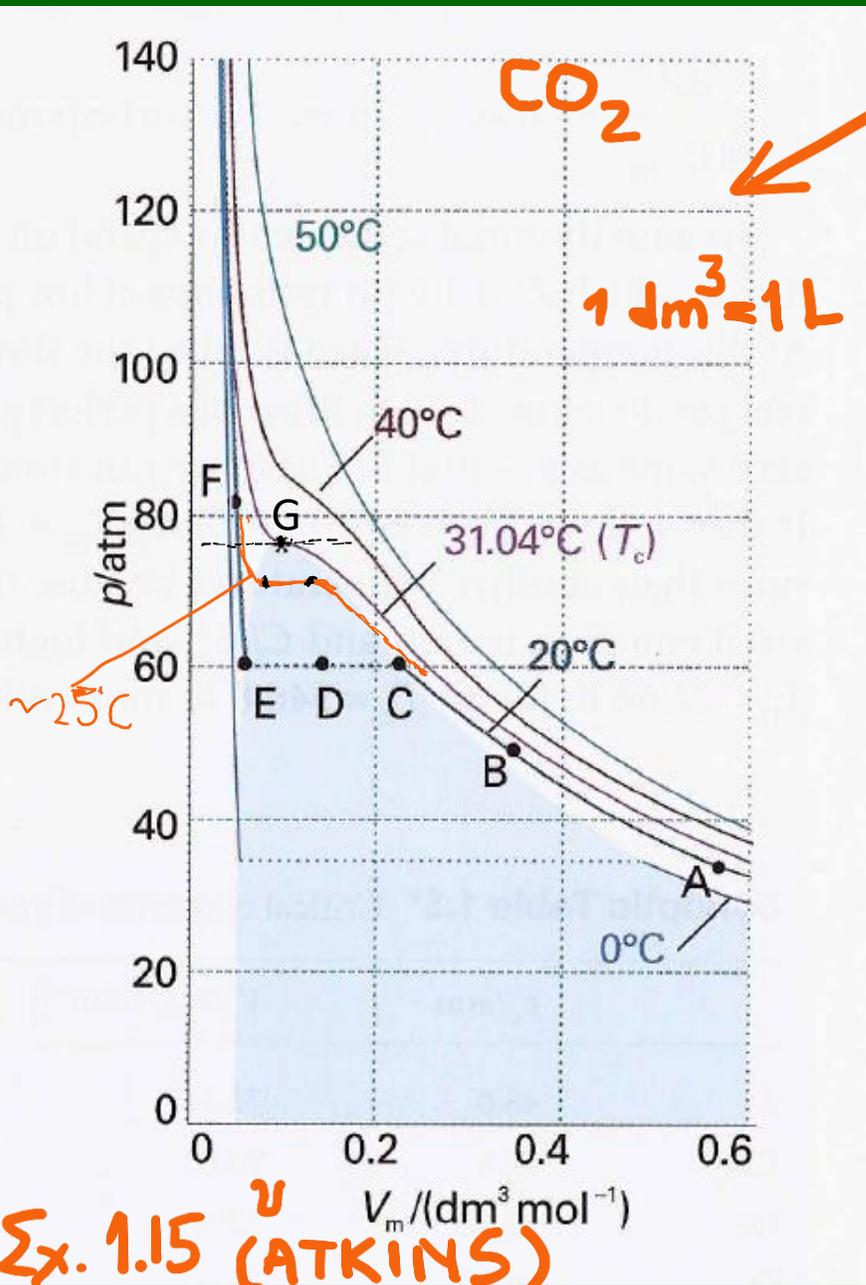
1 dm<sup>3</sup> = 1 L

Ισοθερμες καρβυλτι του CO<sub>2</sub>  
Σημ. A: (20°C, ~35 atm, υ ≈ 0.55 l/mol)

~25°C

Σχ. 1.15 (ATKINS)

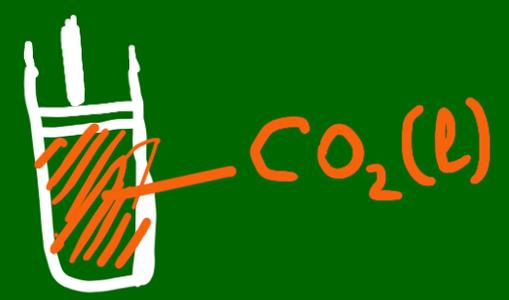
# Συμπίεση και Συμπύκνωση Αερίου. Κρίσιμες σταθερές



Ισοθερμες καρβυλτι του CO<sub>2</sub>  
 Σημ. A: (20°C, ~35 atm, υ ≈ 0.55 l/mol)

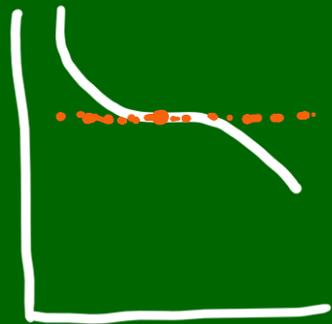
• Κατα μήκος της γραμμής C...D...E λαμβάνει χώρα υγραποίηση, και ο όγκος μειώνεται πρόθυμα χωρίς κίνηση της P.

• Στο σημείο E, όλο το CO<sub>2</sub> έχει γίνει υγρό



ΣΤΟ ΣΗΜΕΙΟ G (31.04°C για το CO<sub>2</sub>)

η ισόθερμη αποκτά ένα inflexion



Μηδενίζεται η 1<sup>η</sup> και η 2<sup>η</sup> παράγωγος.

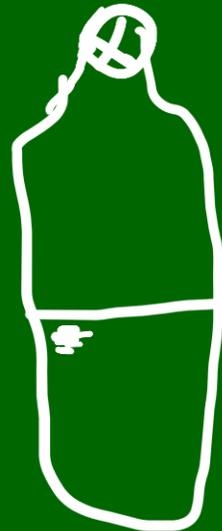
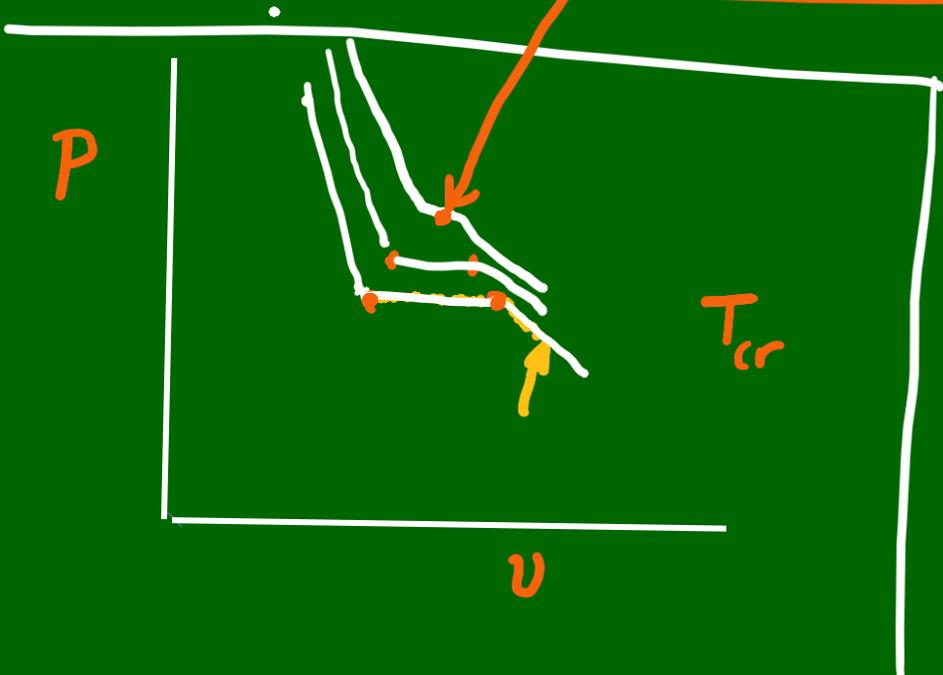
Αυτο είναι το  $T_{cr}$  (Κριτική θερμοκρασία),

πάνω από την οποία δεν μπορεί να υπάρξει

η υγρή φάση.

Στο κρίσιμο σημείο, οι ιδιότητες του αερίου συνιστούν τις κρίσιμες σταθερές αυτού!!

$$P_{cr}, v_{cr}, T_{cr}$$



$$T < T_{cr}$$



$$T \geq T_{cr}$$

# Κρισιμότητες Σταθερές για ορισμένα αέρια

Synoptic Table 1.5\* Critical constants of gases

	$p_c/\text{atm}$	$V_c/(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$	$T_c/\text{K}$	$Z_c$	$T_B/\text{K}$
Ar	48.0	75.3	150.7	0.292	411.5
CO <sub>2</sub>	72.9	94.0	304.2	0.274	714.8
He	2.26	57.8	5.2	0.305	22.64
O <sub>2</sub>	50.14	78.0	154.8	0.308	405.9

31.04°C

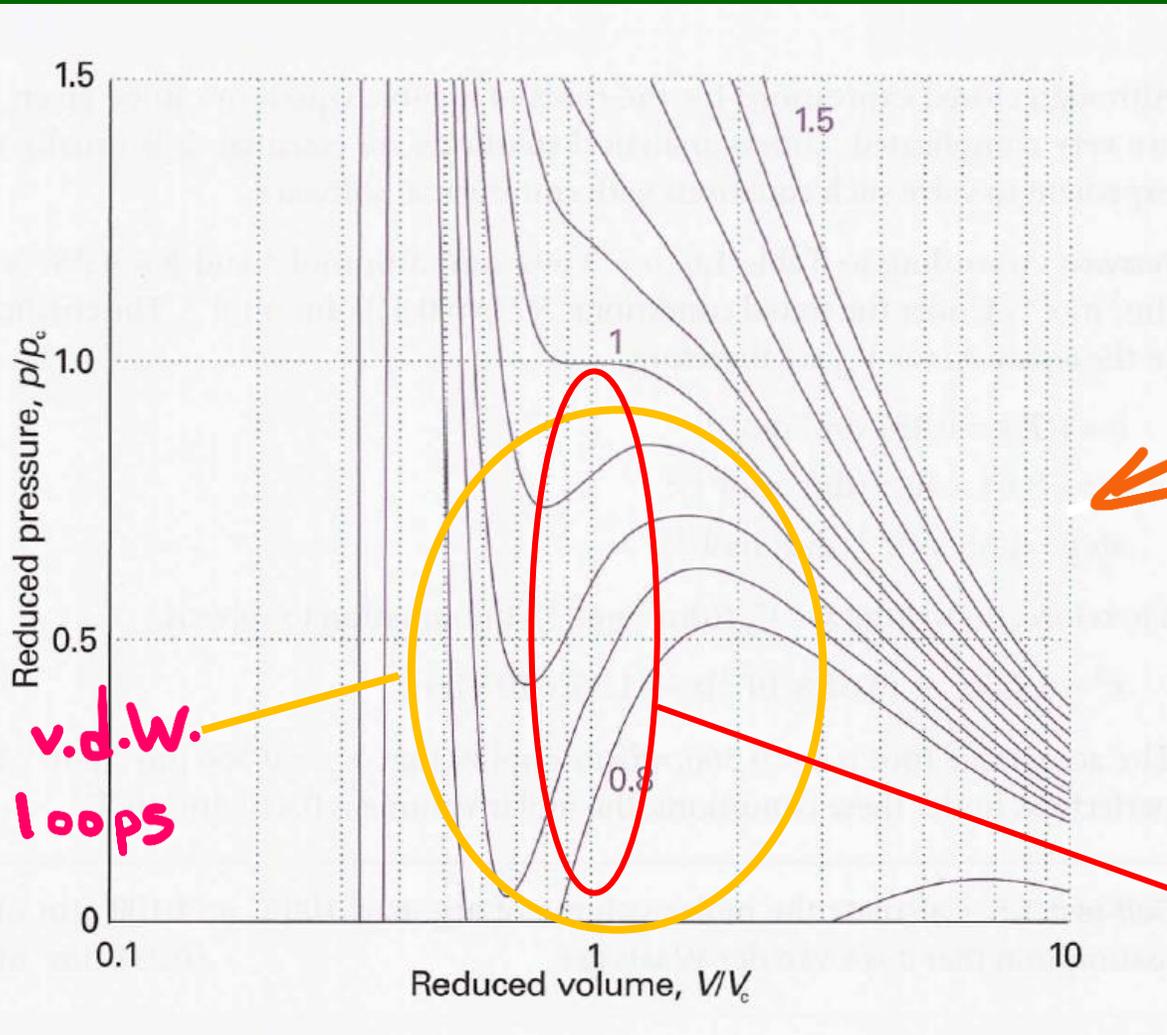
Πάνω από αυτές τις  $T_c$   
δεν μπορούν να υπάρχουν  
σε υγρή μορφή τα

Ar, CO<sub>2</sub>, He, O<sub>2</sub>

# Συζήτηση για την αζιονιζία της εξ. van der Waals

Χρήση ανηγμένων μεταβλητών  
(reduced variables)

$$P_r = \frac{P}{P_{cr}}, \quad v_r = \frac{v}{v_{cr}}, \quad T_r = \frac{T}{T_{cr}}$$



Ισοθερμές v.d.W.

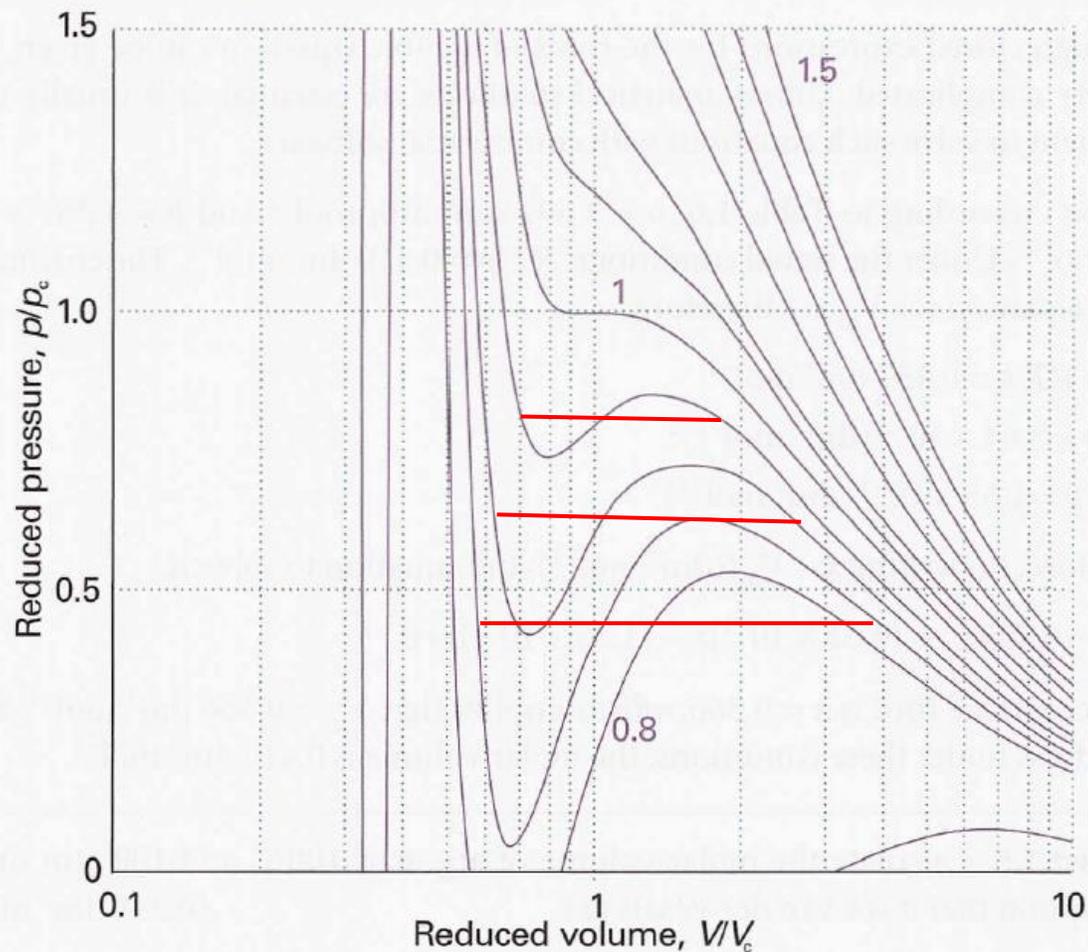
↳ προβλεπουν για  $T_r < 1$   
τα v.d.W. loops!!!

δηλ.: οτι εάν μειώσουμε την  $P$   
θα μειωθεί και ο όγκος!!!

Μη ΑΠΟΔΕΚΤΟ

Τα loops δεν είναι αποδεδειγμένα και  
αντικαθίσταται από

εξθωφ. ζητήματα  
τέτοια ώστε τα  
εμφαδά πάνω και  
κάτω (μέσα στο loop)  
να είναι ίσα



## Χαρακτηριστικά της εξίσωσης van der Waals

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$



## Χαρακτηριστικά της εξίσωσης van der Waals

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

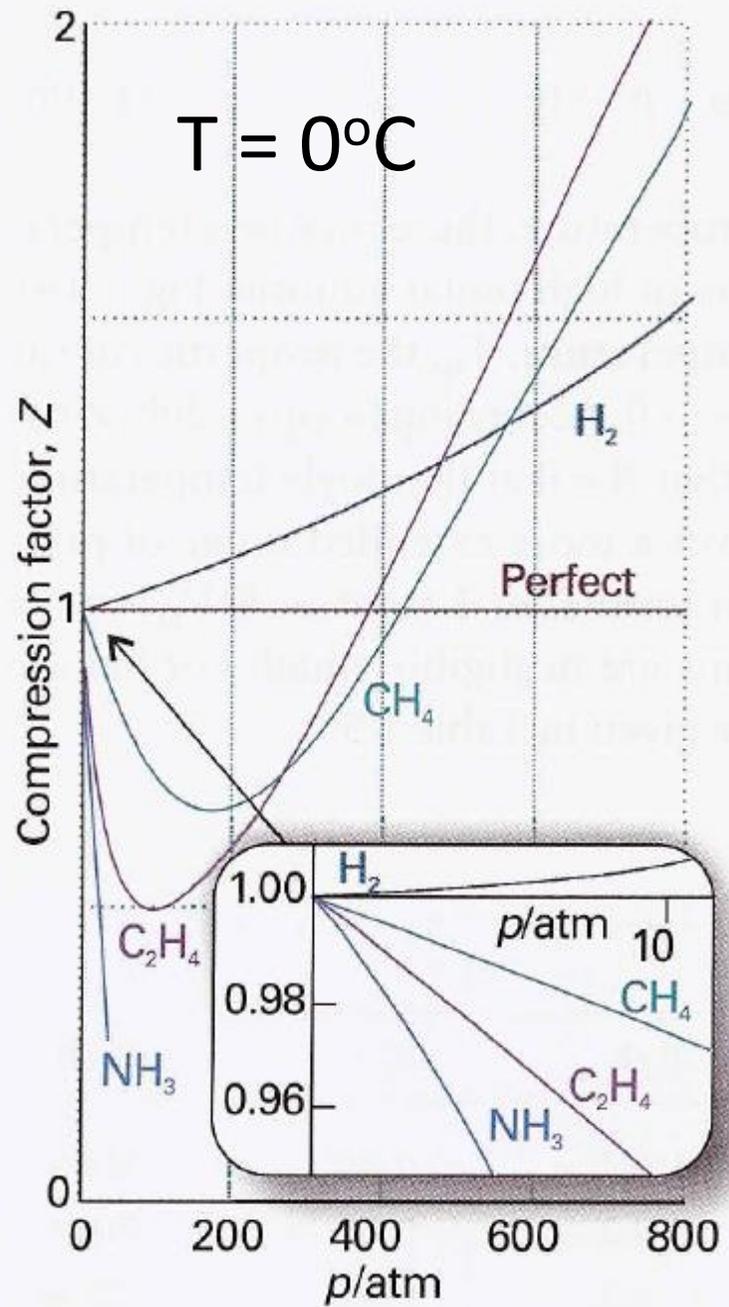
- 1. Σε **ψηλές θερμοκρασίες** και **μεγάλους γραμμομοριακούς όγκους** λαμβάνονται ισόθερμες **ιδανικών** αερίων

$$v \gg b \quad \& \quad \frac{a}{v^2} \approx 0$$

- 2. Οι **κρίσιμες σταθερές** συνδέονται μέσω σχέσεων **με τους συντελεστές van der Waals**







# Η ΑΡΧΗ ΤΩΝ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΩΝ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ (PRINCIPLE OF CORRESPONDING STATES)

Μια σημαντική τεχνική στη Φυσικοχημεία, για τη σύγκριση ιδιοτήτων υλικών είναι η επιλογή μιας θεμελιώδους ιδιότητας των υλικών (εδώ: **μιας Κρίσιμης Σταθεράς**) και η δημιουργία μιας σχετικής κλίμακας με βάση την ιδιότητα αυτή

$$\delta\eta\lambda.\dots p_r = \frac{p}{p_{cr}}, \quad v_r = \frac{v}{v_{cr}}, \quad T_r = \frac{T}{T_{cr}}$$

# Η ΑΡΧΗ ΤΩΝ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΩΝ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ (PRINCIPLE OF CORRESPONDING STATES)

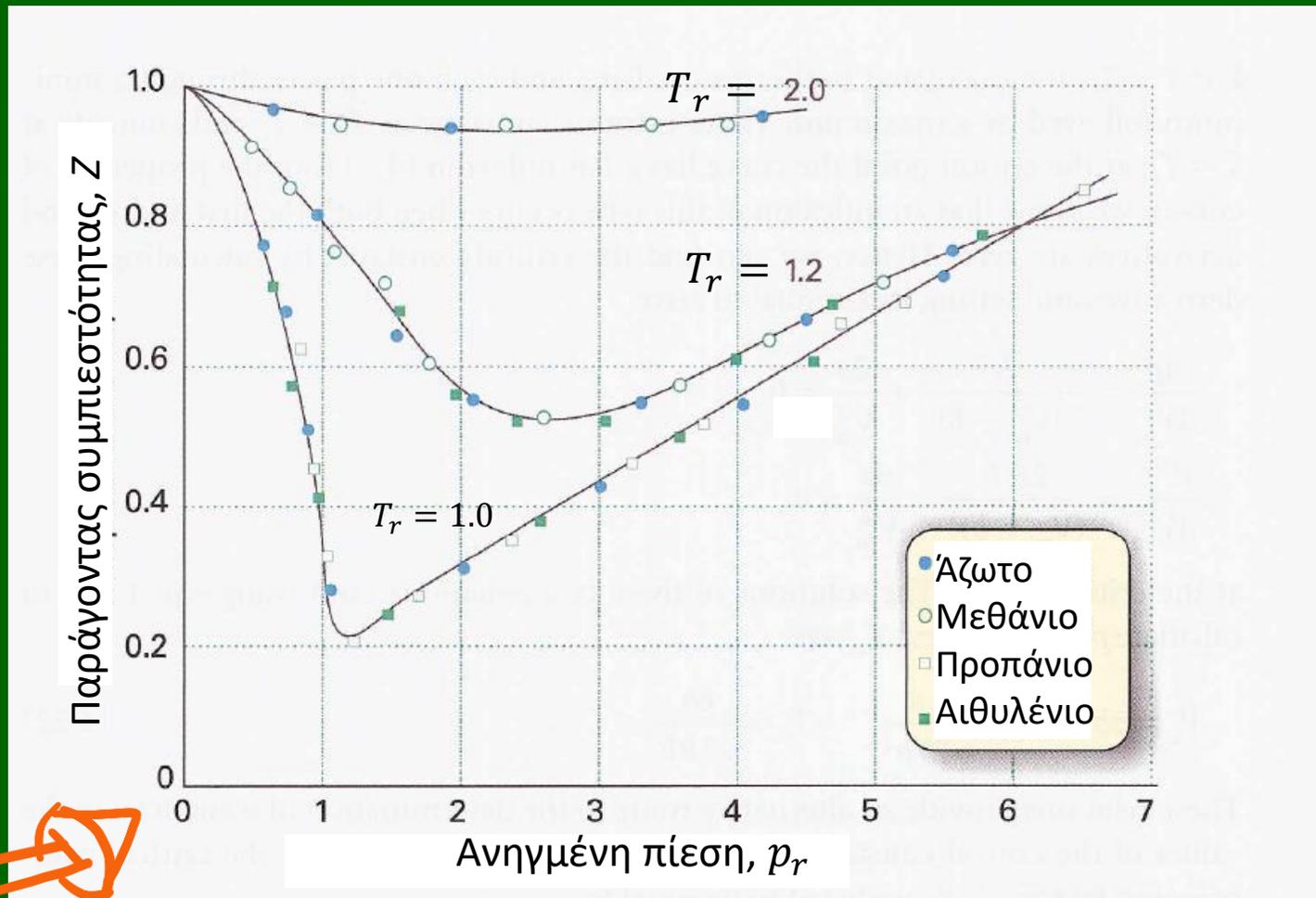
Μια σημαντική τεχνική στη Φυσικοχημεία, για τη σύγκριση ιδιοτήτων υλικών είναι η επιλογή μιας θεμελιώδους ιδιότητας των υλικών (εδώ: μιας κρίσιμης Σταθεράς) και η δημιουργία μιας σχετικής κλίμακας με βάση την ιδιότητα αυτή

$$\delta\eta\lambda.: \quad p_r = \frac{P}{P_{cr}} \quad , \quad v_r = \frac{v}{v_{cr}} \quad , \quad T_r = \frac{T}{T_{cr}}$$

→ **Ανηγμένες Μεταβλητές**

v.d.W.: Αέρια (διαφορετικά) που περιορίζονται στον ίδιο  $v_r$  και βρίσκονται στην ίδια  $T_r$  θα ασκούν την ίδια  $p_r$

Πειραματικά, αποζελέσματα



Η πρόταση/υπόθεση του v.d.W. επιβεβαιώθηκε (διαγράμμα προηγ. σελίδας) και ονομάστηκε "Αρχή Αντιστοιχίας κατάστασεων".

Αν: 
$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (1)$$

και αντιστοιχίζουμε:

$$p = p_r p_{cr}, \quad v = v_r v_{cr} \quad \& \quad T = T_r T_{cr}$$

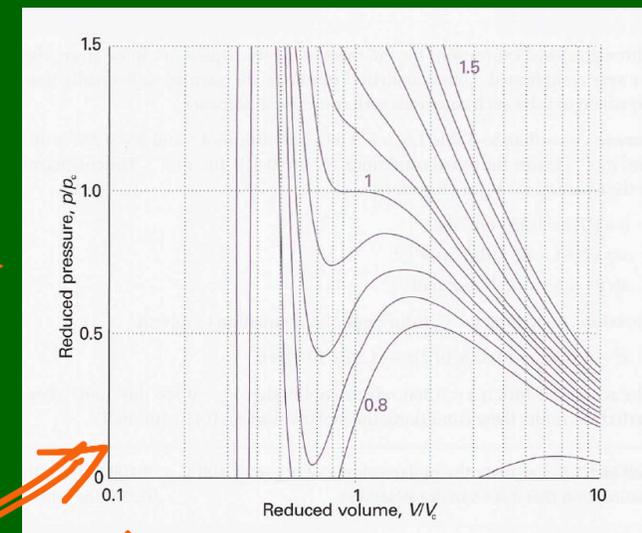
(1) 
$$p_r p_{cr} = \frac{RT_r T_{cr}}{v_r v_{cr} - b} - \frac{a}{v_r^2 v_{cr}^2}$$

Από τις 
$$v_{cr} = 3b \quad p_{cr} = \frac{a}{27b^2} \quad T_{cr} = \frac{8a}{27Rb}$$

$$\frac{ap_r}{27b^2} = \frac{8aT_r}{27b(3bv_r - b)} - \frac{a}{9b^2 v_r^2} \Rightarrow$$

$$p_r = \frac{8T_r}{3v_r - 1} - \frac{3}{v_r^2} \quad (3)$$

Αυτό, το είχαμε διαπιστώσει (χωρίς να το επισημάνουμε) και για αυτή την περίπτωση για τις ισόθερμες v.d.W. (ισχύουν για οποιοδήποτε αέριο)



Για οποιοδήποτε Αέριο van der Waals