Επικαιροποίηση: 06.12.2023

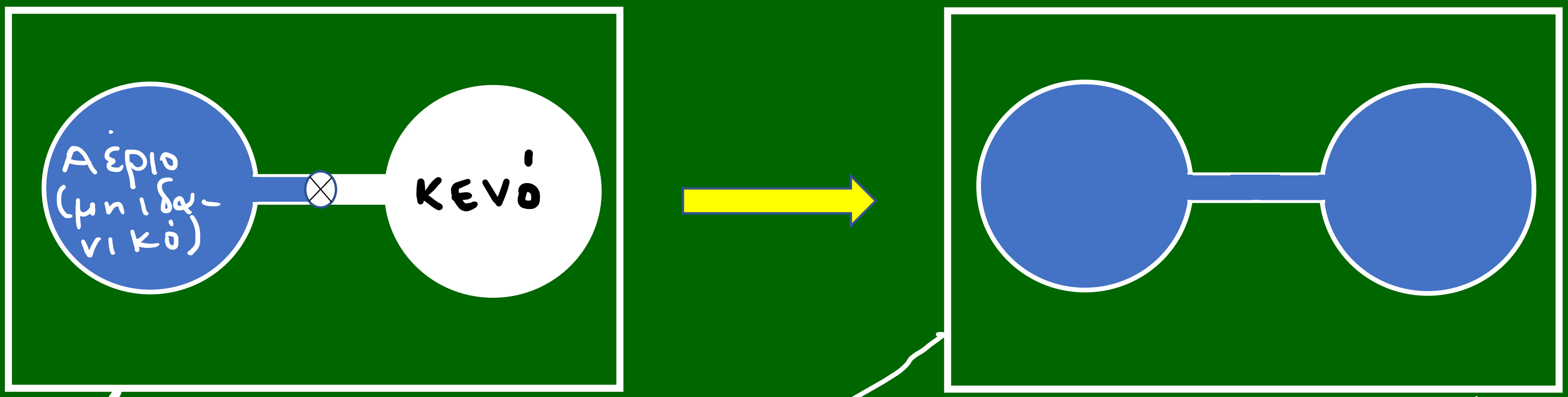
ΧΗΜΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

6. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΑΕΡΙΩΝ – ΜΕΡΟΣ Β

19η Διάλεξη: Τετάρτη 29.11, 11.15 – 13.00
20η Διάλεξη: Δευτέρα 04.12, 11.15 – 12.00
21η Διάλεξη: Τετάρτη 06.12, 11.15 – 13.00

Η μερική παράγωγος $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ για πραγματικά αέρια.

- Ένα πείραμα του Joule



αδιαβατικό τοίχωμα

$1^{ος}$ Ν: $\boxed{\Delta U = 0}$ (για το αέριο)

Πειραματικά: $\Delta T < 0$

$$\underset{\boxed{=0}}{dU} = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}_{C_V} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \Rightarrow -C_V \underbrace{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U}_{<0}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T > 0$$

Πτητικότητα (fugacity) πραγματικού αερίου

Για τα ιδανικά αέρια : $\mu = \mu^0(T) + RT\ln p$ $\quad p/p^0$

Ενδείκνυται η εισαγωγή ενός αντίστοιχου μοντέλου για τα πραγματικά αέρια!!

Πτητικότητα πραγματικού αερίου

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

f: πτητικότητα (fugacity)

$f=f(T,p)$, $\frac{f}{p} \to 1$ για $p \to 0$

$f [=]$ Pa, atm...

$\mu^0(T)$: πρότυπο χημικό δυναμικό (για $p=p^0$). Ίδιο με αυτό του ιδανικού

Υπολογισμός της πτητικότητας

$\mu=\mu(T,p) \quad d\mu=-s\,dT+\upsilon\,dp$

$$\boxed{\begin{aligned}\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_p&=-s\\ \left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_T&=\upsilon\\ \left(\frac{\partial \mu/T}{\partial T}\right)_p&=-\frac{h}{T^2}\end{aligned}}$$

Έχουμε: $\mu=\mu^{\circ}(T)+RT\ln f$

$$\underbrace{\left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_T}_{\upsilon}=\underbrace{\cancel{\left(\frac{\partial\mu^{\circ}(T)}{\partial p}\right)_T}}_{=0}+RT\frac{\partial\ln f}{\partial p}\Big|_T$$

$$\Rightarrow \upsilon\,dp=RT\,d\ln f \Longrightarrow RT\,d\ln f=\upsilon\,dp \Longrightarrow$$

$$\Rightarrow RT\,d\ln f-RT\,d\ln p=\upsilon\,dp-RT\,d\ln p \Longrightarrow RT\,d\ln\frac{f}{p}=\upsilon\,dp-RT\frac{dp}{p}\Longrightarrow$$

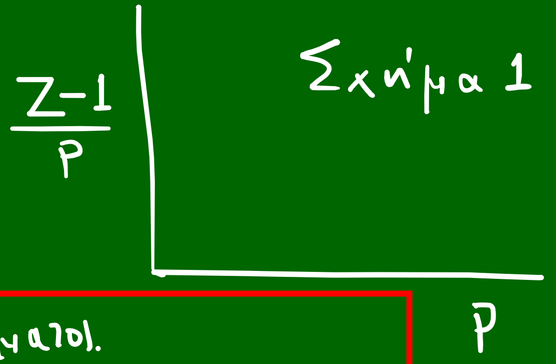
$$\Rightarrow d\ln\frac{f}{p}=\left(\underbrace{\frac{\upsilon}{RT}}_{Z/p}-\frac{1}{p}\right)dp \Longrightarrow d\ln\frac{f}{p}=\left(\frac{Z-1}{p}\right)dp$$

$$\boxed{Z=\frac{p\upsilon}{RT}}\longrightarrow Z/p$$

$$\Rightarrow d\ln\frac{f}{p} = \left(\frac{Z-1}{p}\right)dp \Rightarrow \int_{p=0}^{p=p} d\ln\frac{f}{p} = \int_{p=0}^{p=p}\left(\frac{Z-1}{p}\right)dp \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \ln\frac{f}{p}\Big|_{p=p} - \cancel{\ln\frac{f}{p}\Big|_{p=0}} = \int_{p=0}^{p=p}\left(\frac{Z-1}{p}\right)dp \Rightarrow \boxed{\ln\frac{f}{p} = \int_{p=0}^{p=p}\left(\frac{Z-1}{p}\right)dp}$$

$=0$ (διότι $\frac{f}{p} \to 1$ για $p \to 0$)



Υπολογισμός ολοκληρώματος.

α) Γραφικά (Σχ. 1) με τη βοήθεια πειραματικών μετρήσεων $Z = Z(p)$

β) Αναλυτικά, αν ξέρουμε

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

$$\Rightarrow Z = (1 + B'p + C'p^2 + \dots)$$

<u>Εφαρμογή</u>: Εστω ενα real gas με καταστατική εξίσωση:

$$p(V-nb) = nRT \Rightarrow p(v-b) = RT \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \boxed{p = \frac{RT}{v-b}}.\ \text{Άρα}: \frac{Z-1}{p} =$$

$$\frac{v}{RT} - \boxed{\frac{1}{p}} = \frac{v}{RT} - \boxed{\frac{v-b}{RT}} = \frac{b}{RT}$$

Εφαρμογή (συν.)

$$\boxed{\frac{U}{RT} - \frac{1}{P} = \frac{b}{RT}}$$

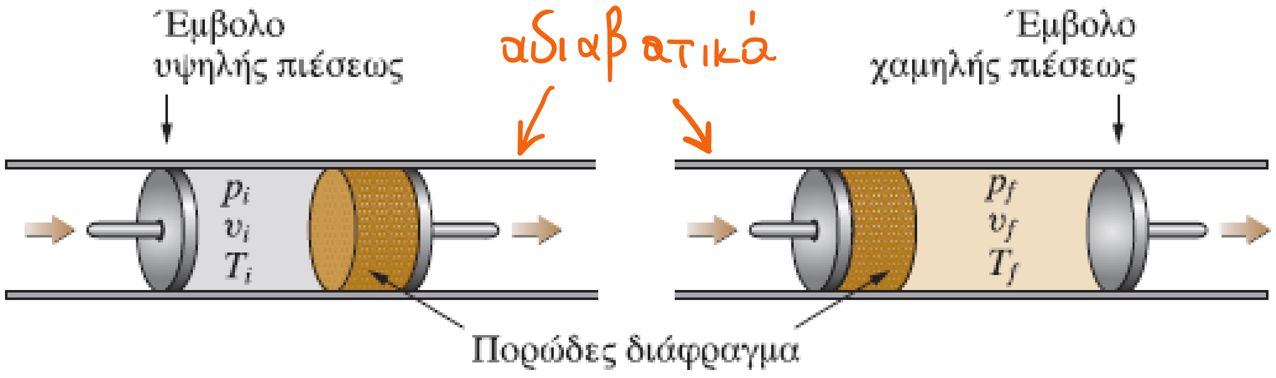
Άρα: $d\ln\frac{f}{P} = \left(\frac{U}{RT} - \frac{1}{P}\right)dp \Rightarrow d\ln\frac{f}{P} = \frac{b}{RT}dp$

$$\Rightarrow \ln\frac{f}{P} = \frac{bP}{RT}$$

(δηλ. το ολοκλήρωμα υπολογίζεται αναλυτικά)

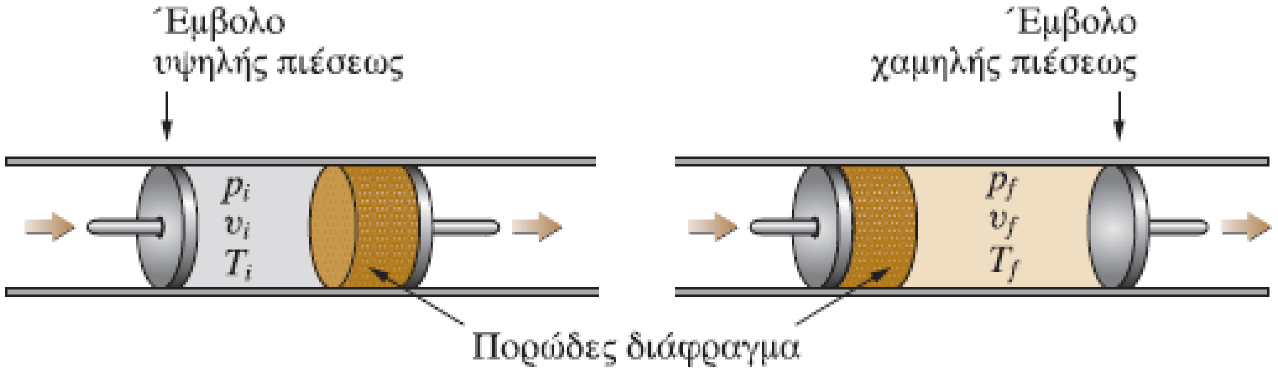
Διεργασία Joule-Thomson (κρυογενική)

Διέλευση σταθερού αερίου ρεύματος μέσω πορώδους διαφράγματος μέσα από δίαυλο (σωλήνα) με αδιαβατικά τοιχώματα



Αναπαράσταση της διεργασίας Joule–Thomson. Ανάλογα με τις συνθήκες, το διερχόμενο αέριο μπορεί να θερμανθεί ή να ψυχθεί.

- Είναι μια εφαρμογή της Ενθαλπίας.
- Η συμπεριφορά του αερίου (δηλ. το εάν θα θερμανθεί ή θα ψυχθεί) εξαρτάται από το μέτρο της απόκλισης αυτού από την ιδανικότητα.



Αναπαράσταση της διεργασίας Joule–Thomson. Ανάλογα με τις συνθήκες, το διερχόμενο αέριο μπορεί να θερμανθεί ή να ψυχθεί.

Ισενθαλπική Διεργασία!

$q = 0$ (αδιαβατικά). Έχουμε όμως έργο!

Εργο στην περιοχή υψ. πίεση : $w = -\int p\,dv = -p_i(-v_i) = p_i v_i$

Εργο —״— —״— χαμ. πίεση : $w = -\int p\,dv = -p_f(v_f) = -p_f v_f$

Άρα, συνολικά : $w = p_i v_i - p_f v_f$

$$\Delta u = \underbrace{\cancel{q}}_{=0} + w \Rightarrow u_f - u_i = p_i v_i - p_f v_f \Rightarrow u_f + p_f v_f = u_i + p_i v_i$$

$$\Rightarrow \boxed{h_f = h_i}$$

Εμάς, μας ενδιαφέρει η μεταβολή της T του αερίου!!

$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h$ — Η μεταβολή της T κατά την Εκτόνωση J–T, υπό σταθερή ενθαλπία

Ορίζουμε: $\mu_{JT} \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h$

- Θα έχω $\overbrace{\text{ψύξη}}^{\text{δηλ. } dT<0}$ όταν $\mu_{JT} > 0$ (διότι έχω μείωση πίεσης, $dp<0$)
- Για θέρμανση: $\mu_{JT}<0$

Σχέση του "-1":

$$\underbrace{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h}_{\mu_{JT}} \left(\frac{\partial p}{\partial h}\right)_T \underbrace{\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p}_{c_p} = -1 \Rightarrow \boxed{\mu_{JT} = -\frac{1}{c_p}\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T}$$

2η Θ.Κ.Ε.

$$\boxed{\mu_{JT} = -\frac{1}{c_p}\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T}$$

αλλά (2η Θ.Κ.Ε.): $\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = \upsilon - T\left(\frac{\partial \upsilon}{\partial T}\right)_p$ (1)

- Για ιδανικό αέριο: $\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = 0 \Rightarrow \mu_{JT} = 0$ για ιδανικά αέρια

- Η (1): $\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = \upsilon - T\cdot(\alpha\cdot\upsilon)$

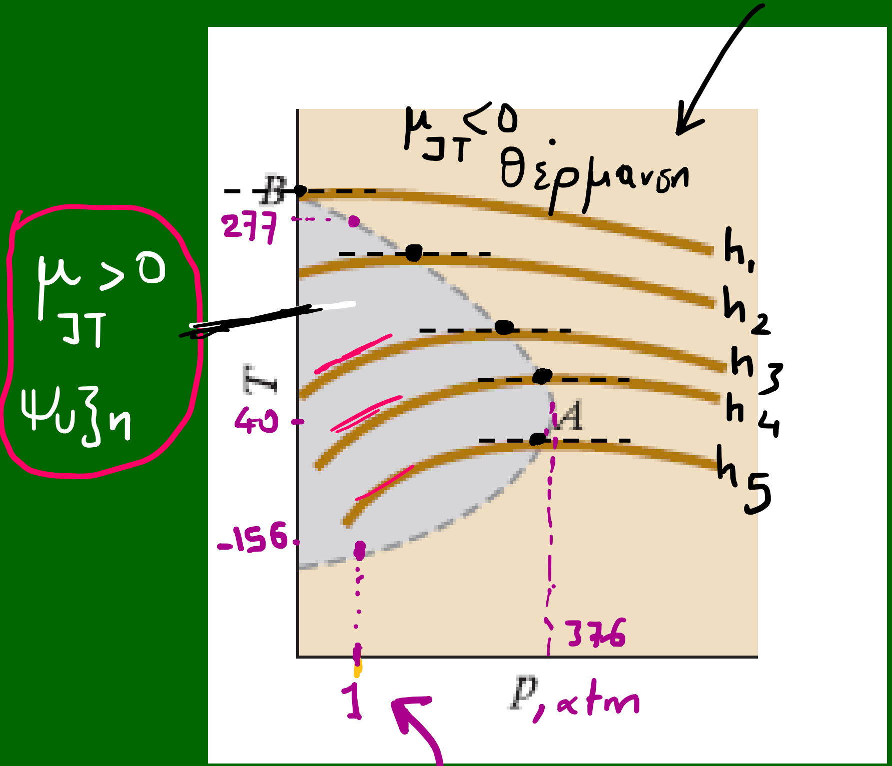
όπου $\alpha = \frac{1}{\upsilon}\left(\frac{\partial \upsilon}{\partial T}\right)_p$

Συντ. Θερμ. διαστολής

Δηλ. $\mu_{JT} = -\frac{\upsilon}{c_p}(1-\alpha T) \Rightarrow \boxed{\mu_{JT} = \frac{\upsilon}{c_p}(\alpha T - 1)}$

- Το πρόσημο της παρένθεσης καθορίζει το πρόσημο του μ_{JT}

$$\mu_{JT} \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h$$



Για N_2: Σε $p = 1$ atm

277°C

−156°C

Σημείο A: 40°C, 376 atm

Άνω Θερμοκρασία αναστροφής.
Κάτω —"— —"— } ⟶

Είναι (σε κάποια συγκεκριμένη p) οι θερμοκρασίες όπου αλλάζει πρόσημο ο μ_{JT}.

<u>Θερμοκρασία Αναστροφής</u>: Είναι (για μια δεδομένη πίεση) η θερμοκρασία στην οποία αλλάζει πρόσημο ο μ_{JT}.

Υπολογισμοί Θερμοκρασίας Boyle, T_B , και Θερμοκρασίας Αναστροφής (Joule Thomson), T_{JT} , για αέρια van der Waals

$$\left(P + a\left(\frac{n}{V}\right)^2\right)\left[V - nb\right] = nRT \qquad \text{ή} \qquad \left(P + \frac{a}{\upsilon^2}\right)\left[\upsilon - b\right] = RT \quad (1)$$

Θερμοκρασία Boyle, T_B: Είναι η T όπου μηδενίζεται ο 2ος συντελεστής virial:

$$p\upsilon = RT\left(1 + \cancel{\frac{B}{\upsilon}} + \frac{C}{\upsilon^2} + \dots\right)$$

$$\Rightarrow \quad p\upsilon \approx RT_B \qquad \left(\text{θέτοντας: } \frac{C}{\upsilon^2} \approx 0\right)$$

$$(1) \quad p\upsilon = RT + Pb - \frac{a}{\boxed{\upsilon}} + \underset{\approx 0}{\cancel{\frac{ab}{\upsilon^2}}} \qquad \boxed{\sim \frac{RT}{P}} \quad \Bigg\} \Rightarrow p\upsilon \approx RT + P\left[b - \frac{a}{RT}\right] \quad (2)$$

$$pv \approx RT + P\left[b - \frac{a}{RT}\right] \quad (2)$$

Άρα: για $T = T_B$

$$b - \frac{\alpha}{RT_B} = 0 \Rightarrow \boxed{T_B \approx \frac{a}{Rb}}$$

Υπολογισμός T_{JT} για αέριο v.d.W.

Θερμοκρασία όπου $\mu_{JT} = 0$

Σχόλιο:
Προσοχή στα "α"
- 1ος van.der.Waals
- συντ. θερμ. διαστολής

$$\mu_{JT} \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h = -\frac{1}{c_p}\underbrace{\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T}_{\text{2η Θ.Κ.Ε. .....}} = \frac{\boxed{v(T\alpha - 1)}}{c_p}$$

, όπου $\alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ συντ. θερμ. διαστολής

Θα υπολογίσουμε αυτό

$$\mu_{JT} = \frac{v\,(T\cdot a - 1)}{c_p} \qquad \qquad a = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

$$v\,(T\cdot a - 1) = T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v \qquad (3)$$

Αεριο v.d.w.: $\left(p + \frac{\alpha}{v^2}\right)(v-b) = RT \Rightarrow pv = RT + Pb - \frac{\alpha}{\overset{\sim \frac{RT}{P}}{v}} + \underbrace{\cancel{\frac{\alpha b}{v^2}}}_{\approx 0} \Rightarrow$

$$\mu_{JT} = \frac{v\,(T\cdot a - 1)}{c_p} \qquad a = \frac{1}{v}\cdot\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

$$v\,(T\cdot a - 1) = T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v \qquad (3)$$

Αεριο v.d.w.: $\left(p + \frac{\alpha}{v^2}\right)(v - b) = RT \Rightarrow pv = RT + Pb - \frac{\alpha}{\overset{\sim \frac{RT}{p}}{v}} + \underset{\approx 0}{\cancel{\frac{\alpha b}{v^2}}} \Rightarrow$

$$\Rightarrow v \approx \frac{RT}{p} + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \qquad (4)$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} + \frac{a}{RT^2} \qquad (5)$$

$$\mu_{JT} = \frac{v(T\cdot a - 1)}{C_p} \qquad a = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

$$v(T\cdot a - 1) = T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v \qquad (3)$$

Αεριο v.d.w.: $\left(p + \frac{\alpha}{v^2}\right)(v - b) = RT \Rightarrow pv = RT + Pb - \frac{\alpha}{\overset{\sim \frac{RT}{P}}{v}} + \underbrace{\cancel{\frac{\alpha b}{v^2}}}_{\approx 0} \Rightarrow$

$$\Rightarrow v \approx \frac{RT}{P} + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \qquad (4)$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} + \frac{a}{RT^2} \qquad (5)$$

Η (3) με τις (4),(5) $\Rightarrow v(T\cdot\alpha - 1) = \cancel{\frac{RT}{P}} + \frac{\alpha}{RT} - \cancel{\frac{RT}{P}} - b + \frac{\alpha}{RT}$

Αρα: $v\left(T\cdot\alpha-1\right) = \frac{2a}{RT} - b$

και $\mu_{JT} = \frac{v\left(T\cdot\alpha-1\right)}{C_p} = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{C_p}$

Στην T_{JT} : $\mu_{JT} = 0 \Longrightarrow \boxed{T_{JT} \approx \frac{2a}{Rb}}$

Δηλ.: $T_{JT} \approx 2\,T_B$

Προσεγγιστικός υπολογισμός πτητικότητας, f, πραγματικού αερίου

Για οποιοδήποτε αέριο : $P_{\text{ιδαν}} = \frac{RT}{\upsilon_{\text{πραγμ}}}$

Μπορείς δηλ. να υπολογίσεις ποιά θα ήταν η ιδανική πίεση αερίου με ιδιότητες $\upsilon_{\text{πραγμ}}, T$

Γενικά:

$$\upsilon_{\text{πραγμ}} = \frac{RT}{P} + \lambda(T,P)$$

Όμως:

$$\mu = \mu^{\circ}(T) + RT\ln f \Rightarrow \underbrace{\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T}_{\upsilon} = \underbrace{\cancel{\left(\frac{\partial \mu^{\circ}(T)}{\partial P}\right)_T}}_{=0} + RT\frac{d\ln f}{dP} \Rightarrow \upsilon dP = RT d\ln f$$

Δηλ.: $\upsilon_{\pi\rho\,\alpha\gamma\mu} = \boxed{\frac{RT}{P} + \lambda(T,P)}$ (1)

και (υπό T: σταθ) $\boxed{\upsilon}dp = RT\,d\ln f \xrightarrow{(1)} \frac{RT}{P}dp + \lambda(T,P)dp = RT\,d\ln f$

$$\Rightarrow d\ln f = \underbrace{\boxed{\frac{dp}{p}}}_{d\ln p} + \frac{\lambda(T,P)}{RT}dp \Rightarrow d\ln f - d\ln p = \frac{\lambda(T,P)}{RT}dp \Rightarrow$$

$$\Rightarrow d\ln\frac{f}{p} = \frac{\lambda(T,P)}{RT}dp \Rightarrow \ln\frac{f}{p}\Big|_{p=P} - \cancel{\ln\frac{f}{p}\Big|_{P=0}} = \frac{1}{RT}\int_0^P \lambda(T,P)\,dp$$

$\frac{f}{p} \to 1$ για $p \to 0$

$\Rightarrow \frac{f}{P} = e^{\frac{\lambda P}{RT}}$ (υποθέτοντας ότι το $\lambda \neq f(P)$)

● $P_{ιδαν} = \dfrac{RT}{υ_{πραγμ}}$

● $υ_{πραγμ} = \dfrac{RT}{P} + λ(T,P)$

$$\frac{f}{P} = e^{\frac{λP}{RT}}$$ (υποθέτοντας ότι το $λ \neq f(P)$)

Όμως $e^x \approx 1 + x$ (πχ: $x = 0.05$, $e^x = 1.051$, $1 + x = 1.05$)

Άρα $$\left.\frac{f}{P} \approx 1 + \frac{\underbrace{λ}_{υ_{πρ} - \frac{RT}{P}}P}{RT}\right\} \Rightarrow \frac{f}{P} \approx 1 + \left(υ_{πρ} - \frac{RT}{P}\right)\frac{P}{RT} = 1 + \frac{Pυ_{πρ}}{RT} - 1$$

$$\Rightarrow \frac{f}{P} = \underbrace{\frac{P \cdot υ_{πρ}}{RT}}_{\frac{1}{P_{ιδ}}} \Longrightarrow \boxed{f = \frac{P^2}{P_{ιδαν}}}$$

Εφαρμογή:

$V = 300\ cm^3$

$T = 300\ K$

Μέτρηση πίεσης

$P = 100\ atm$

Ζητείται η f.

Λύση:

$$P_{ιδαν} = \frac{RT}{υ} = \frac{(82\ atm \cdot cm^3 mol^{-1} K^{-1})(300\ K)}{300\ cm^3\ mol^{-1}} = 82\ atm$$

$$f = \frac{p^2}{P_{ιδαν}} = \frac{(100\ atm)^2}{82\ atm} = 122\ atm$$

$$R = 8.314\ J\ mol^{-1} K^{-1}$$

$$= 0.082\ atm \cdot L \cdot mol^{-1} K^{-1}$$

$$= 82\ atm \cdot cm^3 mol^{-1} K^{-1}$$

$$1\ L = 1\ dm^3 = 10^3\ cm^3$$

$$1\ atm \cdot L = 101.3\ J$$