

Νόμοι των Αερίων

Ανακάλυψη των εμπειρικών ιδιοτήτων

1. Πειράματα (προσχεδιασμένες παρατηρήσεις) – Μετρήσεις
2. Σύγκριση των πειραματικών μετρήσεων – γενίκευση σε προτάσεις / μαθηματικές σχέσεις

Συσχέτιση των μεγεθών όγκου, πίεσης και θερμοκρασίας (πειραματικά μετρήσιμα μεγέθη)

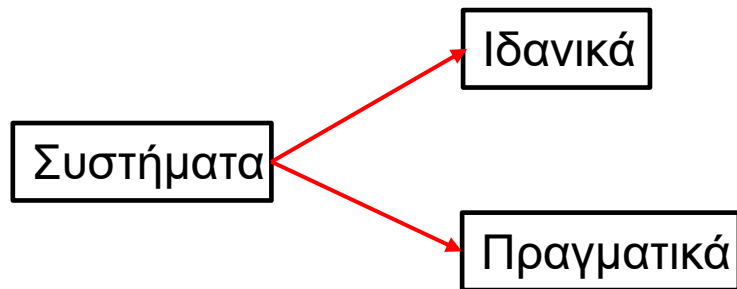
Επιλογή σταθερών παραμέτρων στα πειράματα

Πειράματα: πολυπαραμετρικά

Εξαρτημένη μεταβλητή (έλεγχος) – Ανεξάρτητη μεταβλητή (μεταβάλλεται ελεύθερα)

Ακρίβεια μετρήσεων – ανάλογη της τεχνολογίας των οργάνων μέτρησης

Αύξηση της ακρίβειας των μετρήσεων → λεπτομερέστερη διερεύνηση των φαινομένων, ανακάλυψη νέων παραμέτρων, αναίρεση ή επιβεβαίωση προβλέψεων



Ιδανικό σύστημα:

απλή εξήγηση ιδιοτήτων,
προσέγγιση πραγματικού συστήματος

Πραγματικά συστήματα:

συχνά περίπλοκα,
μη-πλήρως κατανοητά

Ιδανικό σύστημα:

- ιδιότητες,
- προσέγγιση σε πραγματικό σύστημα,
- περιγραφή/ακρίβεια,
- εφαρμοσιμότητα

Συστήματα

Σύστημα: το μέρος του σύμπαντος για το οποίο ενδιαφερόμαστε

Περιβάλλον: το υπόλοιπο μέρος του σύμπαντος

Είδη συστημάτων:

ανοικτό (ανταλλαγή μάζας και/η ενέργειας)

κλειστό (ανταλλαγή ενέργειας, μη-ανταλλαγή μάζας)

απομονωμένο (δεν ανταλλάσσει μάζα και ενέργεια)

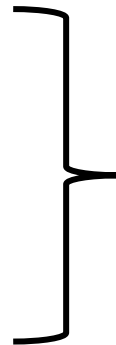
Ορισμός ενός συστήματος με πειραματικές μεταβλητές

πίεση

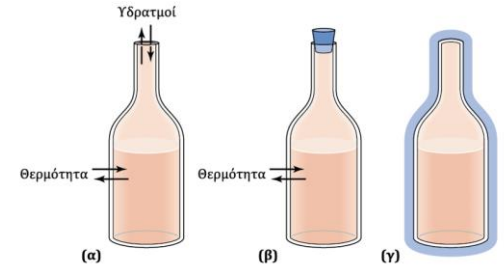
όγκος

θερμοκρασία

σύσταση



Κατάσταση του συστήματος



Ιδιότητες

Ιδιότητες της ύλης:

εκτατικές ιδιότητες – ανάλογες με την ποσότητα της ύλης στο σύστημα (αθροιστικές) - θεμελιώδεις

εντατικές ιδιότητες – δεν εξαρτώνται από την ποσότητα της ύλης στο σύστημα (μη-αθροιστικές) - παράγωγες

Εκτατικές ιδιότητες:

μάζα, εμβαδό, όγκος, ενέργεια, ηλεκτρικό φορτίο, εντροπία

Εντατικές ιδιότητες:

θερμοκρασία, πίεση, συγκέντρωση, πυκνότητα, πίεση κ.ά.

Οι εντατικές ιδιότητες ορίζονται ως λόγος δύο εκτατικών ιδιοτήτων

πίεση = δύναμη / εμβαδό

πυκνότητα = μάζα / όγκος

Ορισμός της θερμοκρασίας (1)

Θερμοκρασία: μέτρο του θερμού και του ψυχρού

Δοχείο A περιέχει ορισμένη ποσότητα αερίου σε P_A και V_A

Τοιχώματα δοχείου (ιδιότητες):

κινητά (εύκαμπτα) – μεταβολή του όγκου

διαθερμικά – ανταλλαγή ενέργειας με την μορφή θερμότητας

αδιαπέραστα από την ύλη

Δοχείο B με τις ίδιες ιδιότητες περιέχει ορισμένη ποσότητα αερίου σε P_B και V_B

Τα δοχεία A και B σε επαφή ανταλλάσσουν ενέργεια μέχρι την επίτευξη θερμικής ισορροπίας

Μεταβολή της πίεσης και του όγκου στα δοχεία A και B

$$P_A, V_A \rightarrow P'_A, V'_A \quad \& \quad P_B, V_B \rightarrow P'_B, V'_B$$

Ορισμός της θερμοκρασίας (2)

Απομάκρυνση του δοχείου Α, μεταβολή της πίεσης και του όγκου σε νέες τιμές P_A'', V_A'' ώστε να έχει την ίδια θερμοκρασία με το δοχείο Β που διατηρεί τις τιμές P_B', V_B'

Υπάρχουν άπειρα ζεύγη τιμών P, V που να ικανοποιούν τις συνθήκες ισορροπίας

Για να είναι όλες οι καταστάσεις του δοχείου Α σε θερμική ισορροπία με το δοχείο Β, πρέπει να έχουν την ίδια τιμή μιας συγκεκριμένης μεταβλητής η οποία ονομάζεται **θερμοκρασία**

Μηδενικός νόμος της θερμοδυναμικής:

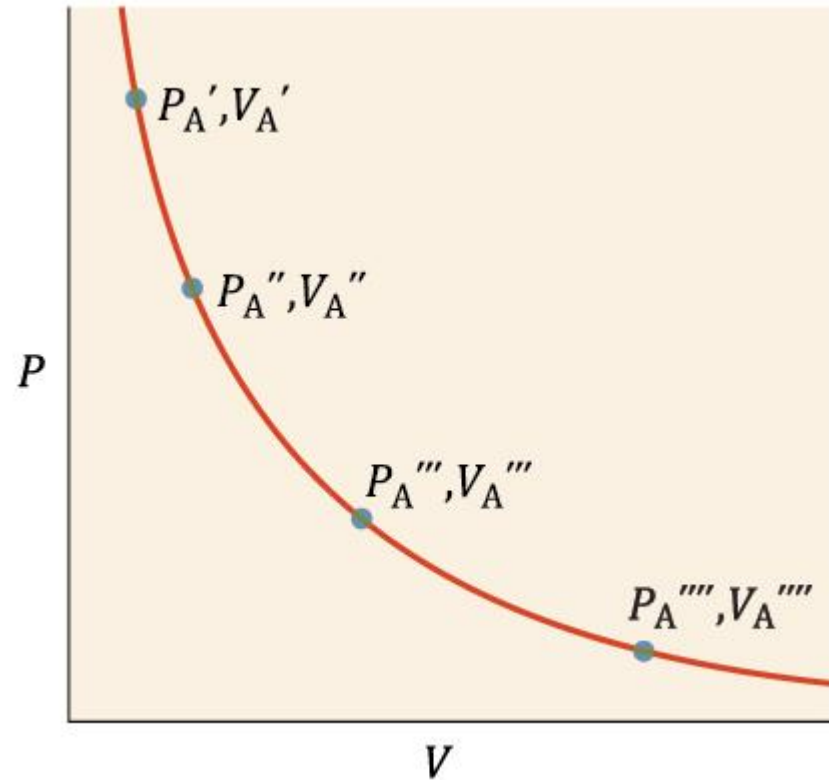
Εάν δύο συστήματα είναι σε θερμική ισορροπία με ένα τρίτο σύστημα, τότε πρέπει να βρίσκονται σε θερμική ισορροπία μεταξύ τους

Ορισμός της θερμοκρασίας (3)

Ισόθερμος καμπύλη

- σταθερή θερμοκρασία

Σε διαφορετική θερμοκρασία
λαμβάνεται διαφορετική ισόθερμος
καμπύλη



Μονάδες (1)

Διεθνές Σύστημα Μονάδων (International System of Units, SI)

Ορισμός

μονάδα μήκους – μέτρο (m)

(απόσταση που διανύει το φως στο κενό σε χρόνο $1/299.792.458$ s)

μονάδα χρόνου – δευτερόλεπτο (s)

(ισοδύναμο με 9.192.631.770 κύκλους ακτινοβολίας ορισμένης μετάπτωσης του Cs)

μονάδα βάρους - χιλιόγραμμα (kg)

(μάζα κυλίνδρου κράματος Ir-Pt)

Μονάδες (2)

Βασικές μονάδες στο SI

Βασική ποσότητα	Όνομα μονάδας	Σύμβολο
Μήκος	Μέτρο	m
Μάζα	Χιλιόγραμμα ή κιλό	kg
Χρόνος	Δευτερόλεπτο	s
Ηλεκτρικό ρεύμα	Αμπέρ	A
Θερμοκρασία	Κέλβιν	K
Ποσότητα ένωσης	Γραμμομόριο	mol
Φωτεινή ένταση	Καντέλα	cd

Μονάδες (3)

Προθέματα που χρησιμοποιούνται με μονάδες SI και με τις μετρικές μονάδες

Πρόθεμα	Σύμβολο	Σημασία	Παράδειγμα
Tera-	T	1.000.000.000.000 (10^{12})	1 terameter (Tm) = 10^{12} m
Giga-	G	1.000.000.000 (10^9)	1 gigameter (Gm) = 10^9 m
Mega-	M	1.000.000 (10^6)	1 megameter (Mm) = 10^6 m
Kilo-	k	1.000 (10^3)	1 kilometer (km) = 10^3 m
Deci-	d	1/10 (10^{-1})	1 decimeter (dm) = 10^{-1} m
Centi-	c	1/100 (10^{-2})	1 centimeter (cm) = 10^{-2} m
Milli-	m	1/1000 (10^{-3})	1 millimeter (mm) = 10^{-3} m
Micro-	μ	1/1.000.000 (10^{-6})	1 micrometer (μm) = 10^{-6} m
Nano-	n	1/1.000.000.000 (10^{-9})	1 nanometer (nm) = 10^{-9} m
Pico-	p	1/1.000.000.000.000 (10^{-12})	1 picometer (pm) = 10^{-12} m

Μονάδες (4)

Δύναμη:

$$\text{Μονάδα (SI) : } 1 \text{ newton (N) = } 1 \text{ kg.m.s}^{-2}$$

Πίεση: ορίζεται ως το πηλίκο της δύναμης προς το αντίστοιχο εμβαδό που εφαρμόζεται η δύναμη

$$\text{Μονάδα (SI) : } 1 \text{ Pa} = 1 \text{ N.m}^{-2}$$

Σχέσεις με άλλες μονάδες πίεσης

$$1 \text{ bar} = 1 \times 10^5 \text{ Pa} = 100 \text{ kPa}$$

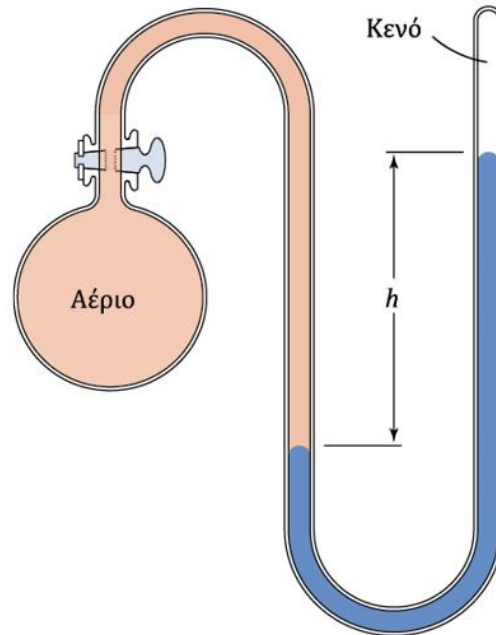
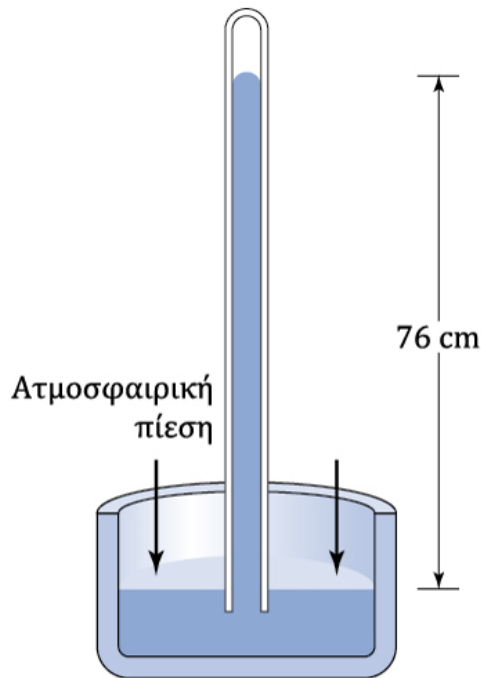
$$1 \text{ atm} = 1,03125 \times 10^5 \text{ Pa} = 101,325 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ Torr}$$

Μέτρηση της πίεσης σε mm Hg

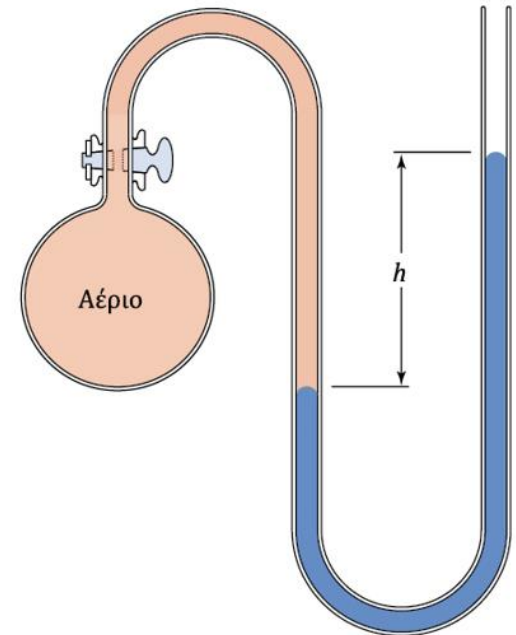
$$1 \text{ mmHg} \cong 1 \text{ Torr} \quad (1 \text{ mmHg} \rightarrow h = 1 \text{ mm Hg, } d = 13,5951 \text{ g.cm}^{-2}, g = 980.67 \text{ cm.s}^{-2})$$

Μέτρηση της πίεσης σε mm Hg



(α) $P_{\text{gas}} = P_h$

Η πίεση του αερίου είναι μικρότερη της ατμοσφαιρικής πίεσης



(β) $P_{\text{gas}} = P_h + P_{\text{atm}}$

Η πίεση του αερίου είναι μεγαλύτερη της ατμοσφαιρικής πίεσης

Μονάδες Ενέργειας & Μάζας

Ενέργεια:

Μονάδα (SI) : 1 Joule (J) = 1N.m

Επίσης χρησιμοποιείται και η μονάδα (εκτός SI) 1 cal = 4,184 J

Μάζα:

Μονάδα ατομικής μάζας (amu) = 1/12 μάζας του ισότοπου ^{12}C

Τα στοιχεία είναι μίγματα ισωτόπων με αποτέλεσμα το ατομικό βάρος να μην είναι ακέραιος αριθμός αλλά ο σταθμισμένος μέσος όρος

1 mol είναι η μάζα που περιέχει τόσα άτομα, μόρια ή άλλες οντότητες όσα σε 12 g ^{12}C

αριθμός ατόμων σε 1 mol ^{12}C = $6,0221415 \times 10^{23}$

Αριθμός Avogadro (αδιάστατος)

Μοριακή μάζα: η μάζα σε g ή kg μιας ένωσης

Νόμος του Boyle

Πειραματική διάταξη (1662)

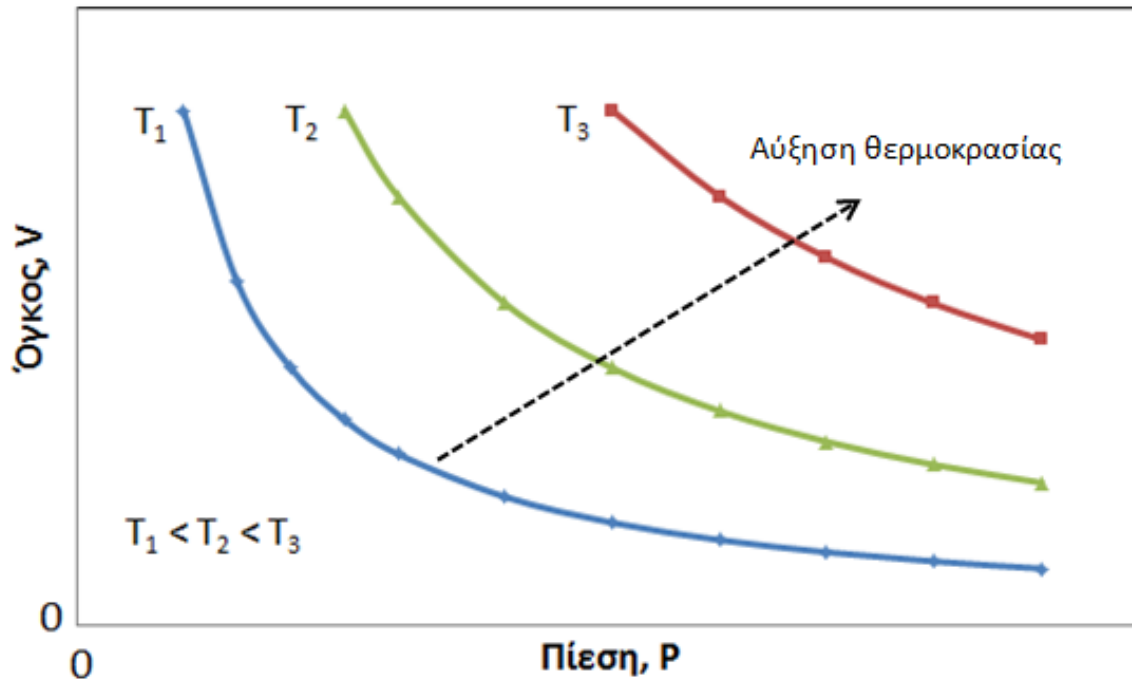
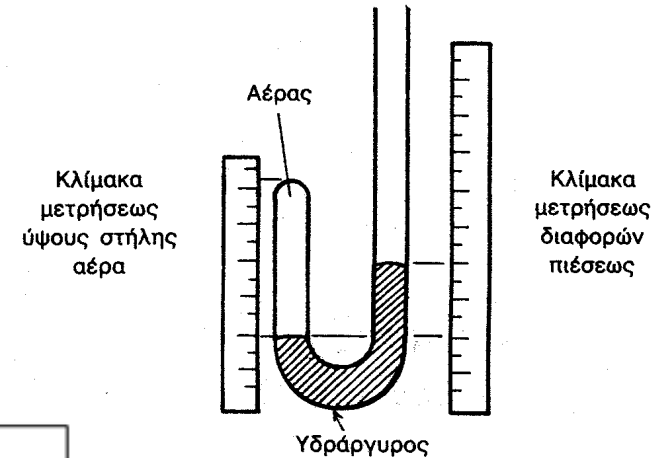
Ισόθερμοι ($T = \text{σταθερή}$)

Όγκος : φθίνουσα συνάρτηση της πίεσης

$PV = C_1 = f(T, \text{μάζα, αέριο})$

Αποκλίσεις ($\sim T, \sim P(\text{Hg}), \text{αέρας}$)

Περίπου σταθερή θερμοκρασία, μικρή ακρίβεια στην μέτρηση του όγκου και της πίεσης



Νόμος Gay-Lussac (1802) - Νόμος του Charles (1787)

Μεταβολή του όγκου με την θερμοκρασία (αύξηση)

$$V = V_0 + C_2\theta$$

C_2 : μεταβολή του όγκου για $\Delta\theta = 1^\circ\text{C}$

Ισοβαρείς ($P = \text{σταθερή}$)

a) $\theta=0 : V = V_0$

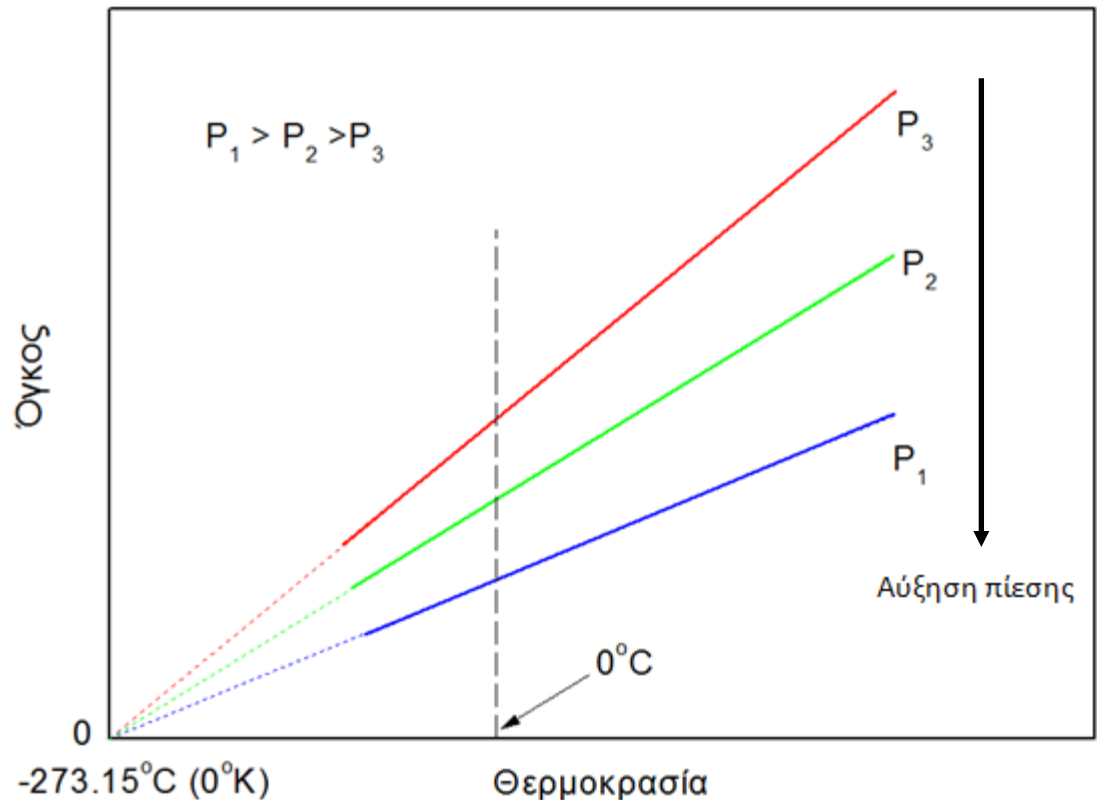
b) $V=0 : \theta_0 = -V_0/C_2 = -273^\circ\text{C}$

(πρόβλεψη για μηδενισμό όγκου)

$$V/T = C_2 = f(P, \text{μάζα, αέριο})$$

Ορισμός απόλυτης κλίμακας
θερμοκρασιών (Kelvin)

$$T = \theta + 273,15 \text{ K}$$



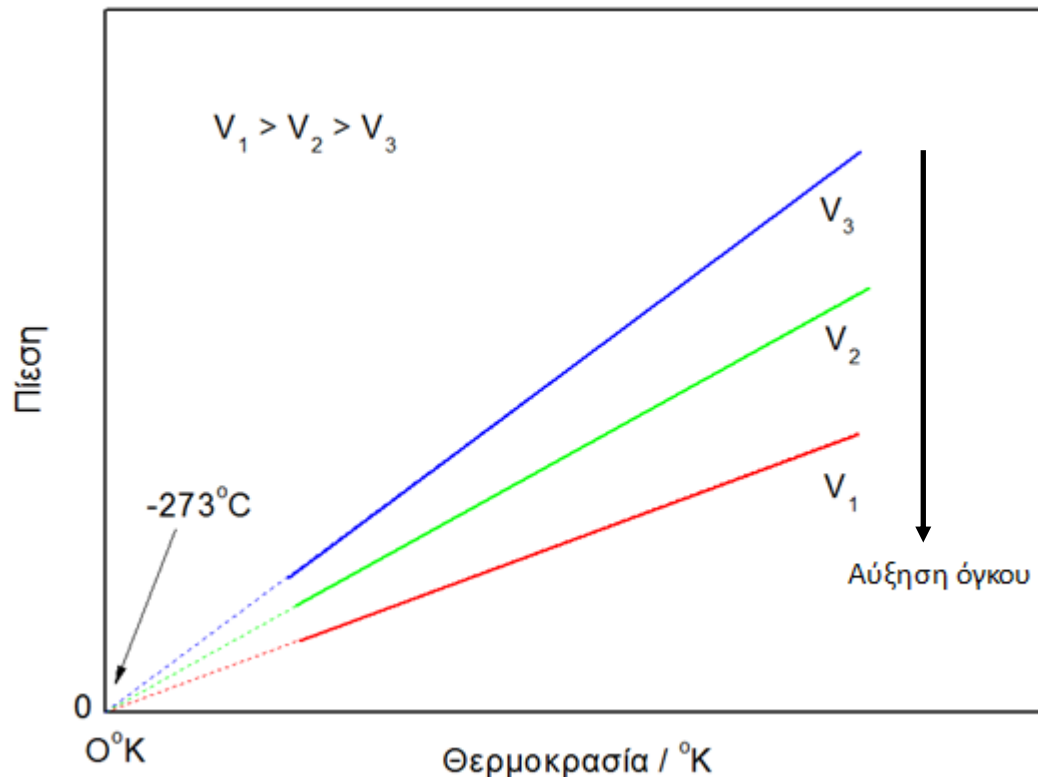
Συνδυασμός των νόμων Boyle και Gay-Lussac

Μερική περίπτωση για σταθερό όγκο :
ισόχωρος μεταβολή

$$\frac{P}{T} = \frac{C_3}{V} = C_4$$

Ισόθερμος και Ισοβαρής μεταβολή
(P_1, V_1, T_1) \rightarrow (P_2, V_2, T_2)

$$\frac{PV}{T} = C_3 = f(\text{μάζα, αέριο})$$



Υπόθεση Avogadro – Γενικός Νόμος Ιδανικών Αερίων

$$\frac{PV}{nT} = \frac{C_3}{n} = R$$

Υπόθεση Avogadro (ίσοι όγκοι ...)

Γενικός νόμος Ιδανικών Αερίων :

$$PV = nRT$$

Ορισμός ιδανικού αερίου - Εφαρμογή για τα πραγματικά αέρια σε χαμηλές πιέσεις και υψηλές θερμοκρασίες

Για ποσότητα αερίου ίση με 1 mol

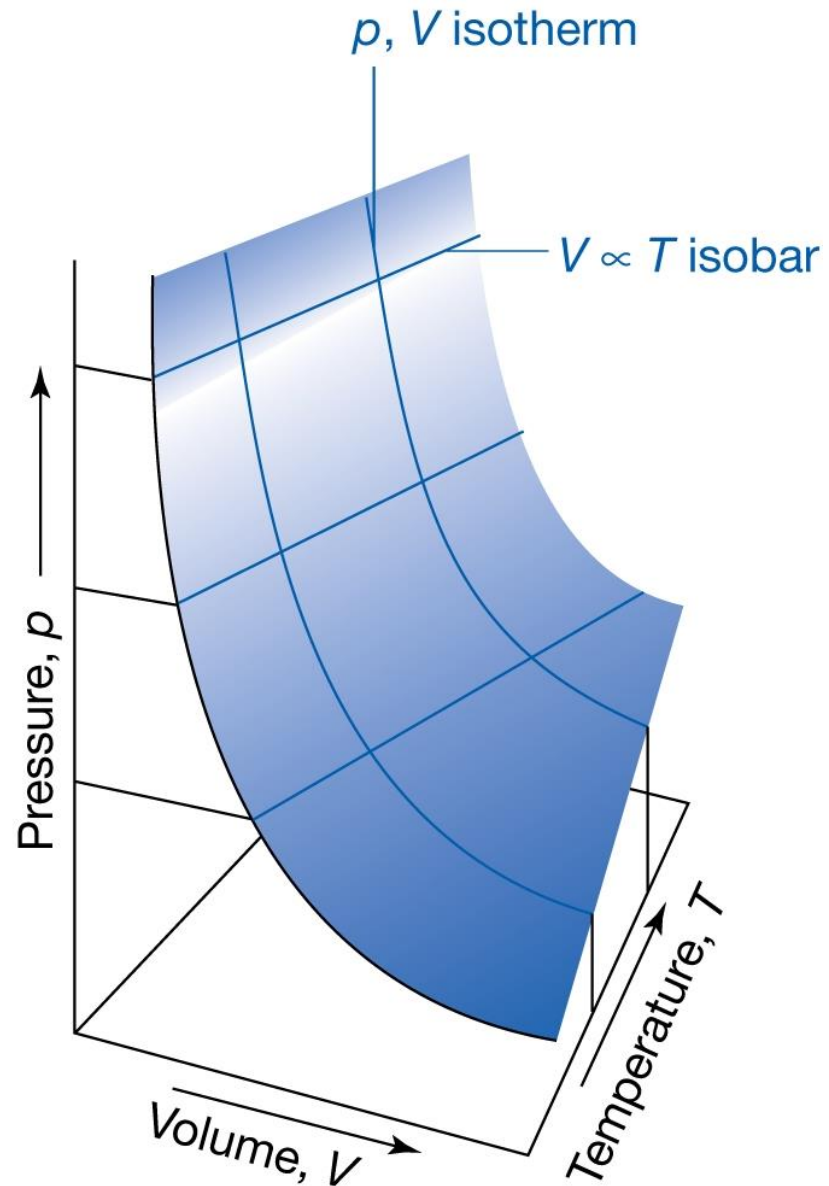
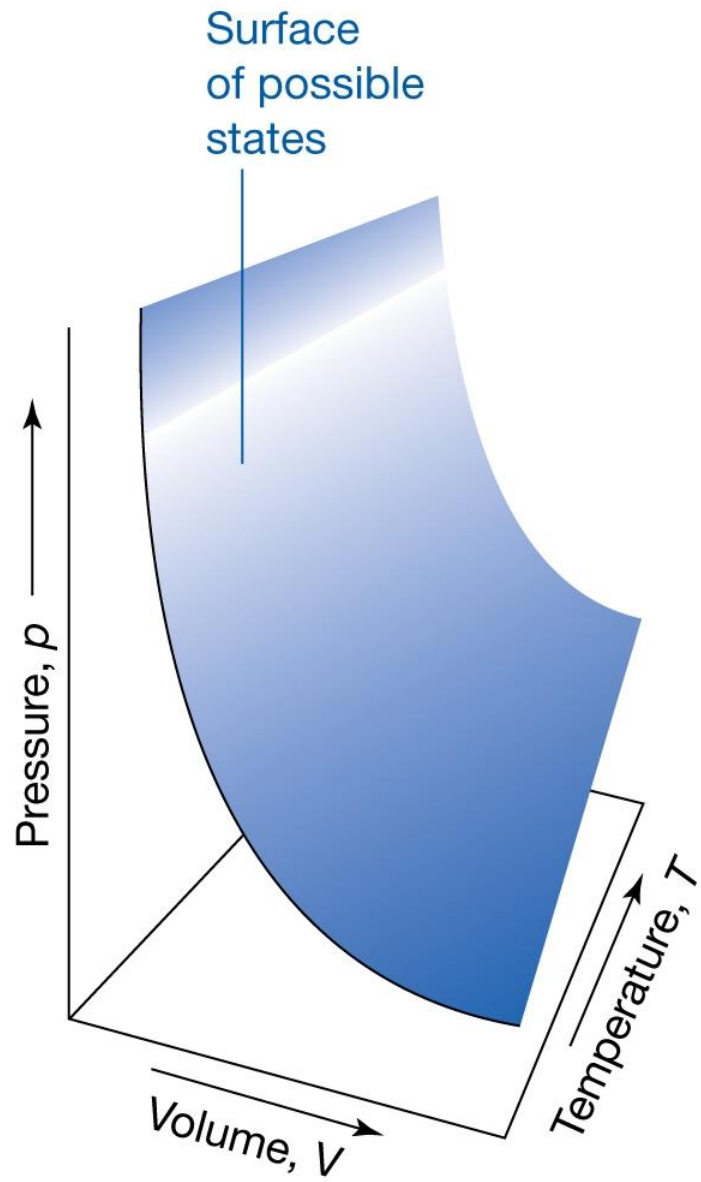
$$PV_m = RT$$

Υπολογισμός της σταθεράς, R (από τις τιμές P, V και T σε κανονικές συνθήκες)

$$R = (PV/nT)$$

$$R = 0.08206 \text{ dm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = \mathbf{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (SI)}}$$

$$= 1.988 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8.314 \cdot 10^7 \text{ erg} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$



Κλίμακα θερμοκρασιών Kelvin - απόλυτο μηδέν

Η εξίσωση του ιδανικού αερίου ισχύει μόνο για χαμηλές πιέσεις

$$T = \lim_{P \rightarrow 0} \frac{P\bar{V}}{R}$$

\bar{V} : μοριακός όγκος (V/n)

Επειδή P, V έχουν πάντα θετικές τιμές η ελάχιστη τιμή του T είναι μηδέν

Απόλυτο μηδέν : -273,15 °C (0 K)

Είναι η χαμηλότερη δυνατή θερμοκρασία που μπορεί να υπάρξει στο σύμπαν

Δεν μπορεί να επιτευχθεί με κλασσικούς τρόπους ψύξης παρά μόνο με εξειδικευμένα συστήματα μείωσης της ενέργειας των μορίων

Στο απόλυτο μηδέν η ενέργεια ενός μορίου είναι η ελάχιστη δυνατή

Νόμος των μερικών πιέσεων του Dalton

Μερική Πίεση – Ολική Πίεση : άθροισμα μερικών πιέσεων

Ισχύει για μίγμα αερίων (n_1, n_2, \dots, n_i)

Γραμμομοριακό Κλάσμα συστατικού σε μίγμα, x_i (τιμές < 1)

$$x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_k} \quad (i \leq k)$$

$$\sum_{i=1}^k x_k = 1$$

$$P_i = \frac{n_i}{n} P = x_i P$$

Αέρας : μίγμα Οξυγόνου - Αζώτου

$$x_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_{O_2} + n_{N_2}}$$

$$x_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_{O_2} + n_{N_2}}$$

$$x_{O_2} + x_{N_2} = 1$$

$$P_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_{O_2} + n_{N_2}} P = x_{N_2} P$$

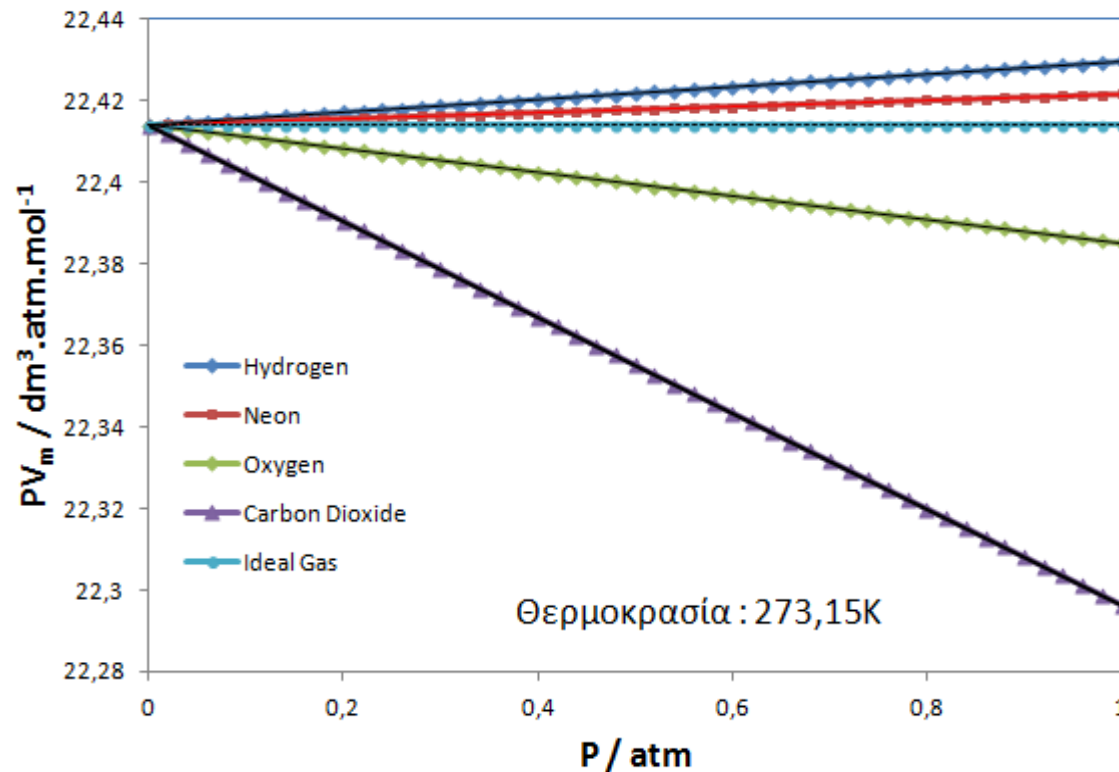
Μη-Ιδανική συμπεριφορά των αερίων (1)

Αύξηση της ακρίβειας στις μετρήσεις → Αναθεώρηση νόμων / σχέσεων

PV : ανεξάρτητο της πίεσης (για τα ιδανικά αέρια)

$$PV_m = RT + BP$$

Χαμηλές / Μέτριες πιέσεις - B : αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα μόρια του αερίου



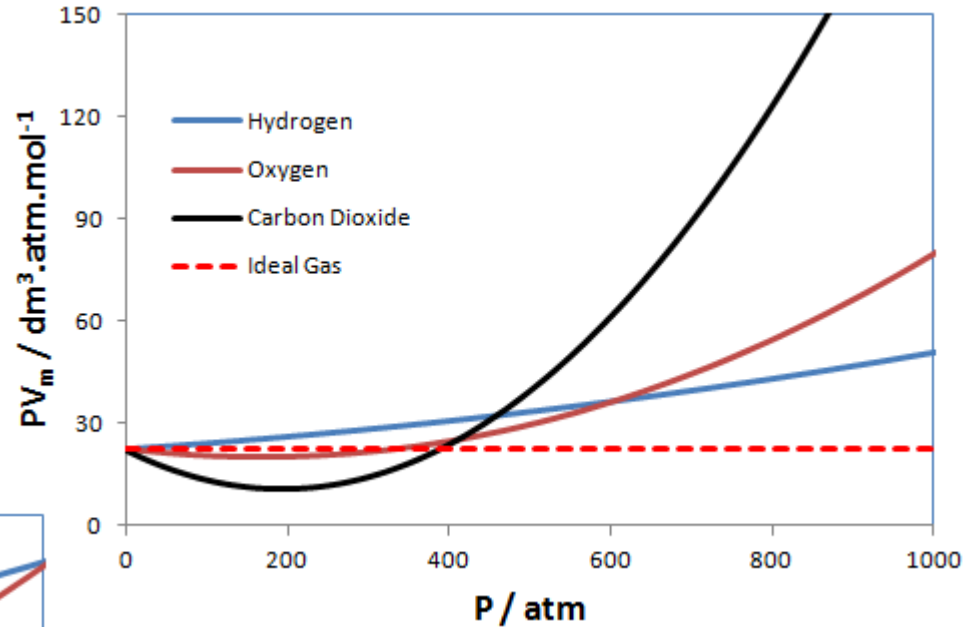
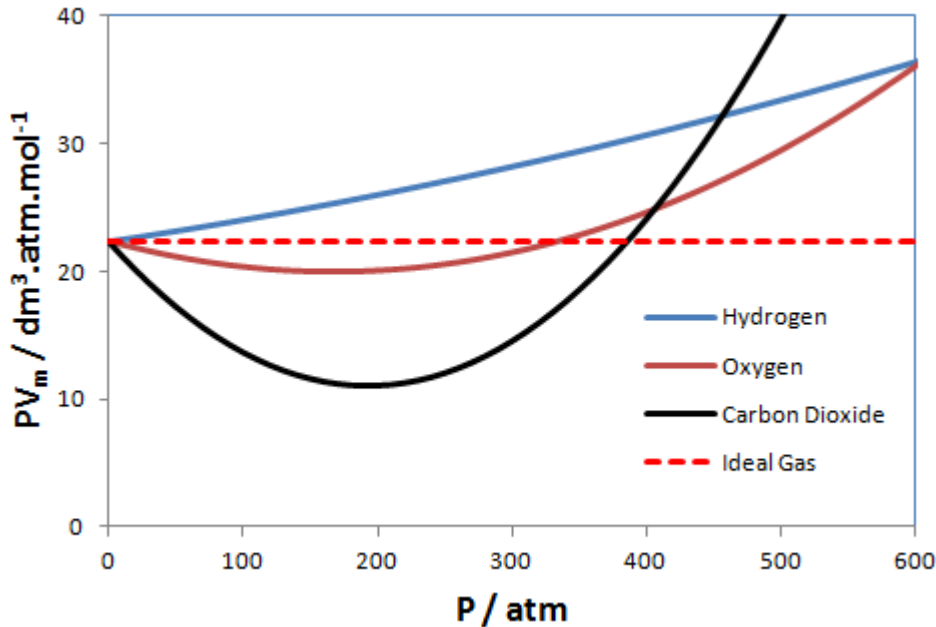
Μη-Ιδανική συμπεριφορά των αερίων (2)

Καταστατικές εξισώσεις

Δυναμική εξίσωση

$$PV_m = RT \left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \right)$$

$B, C = f(\text{αέριο}, T)$

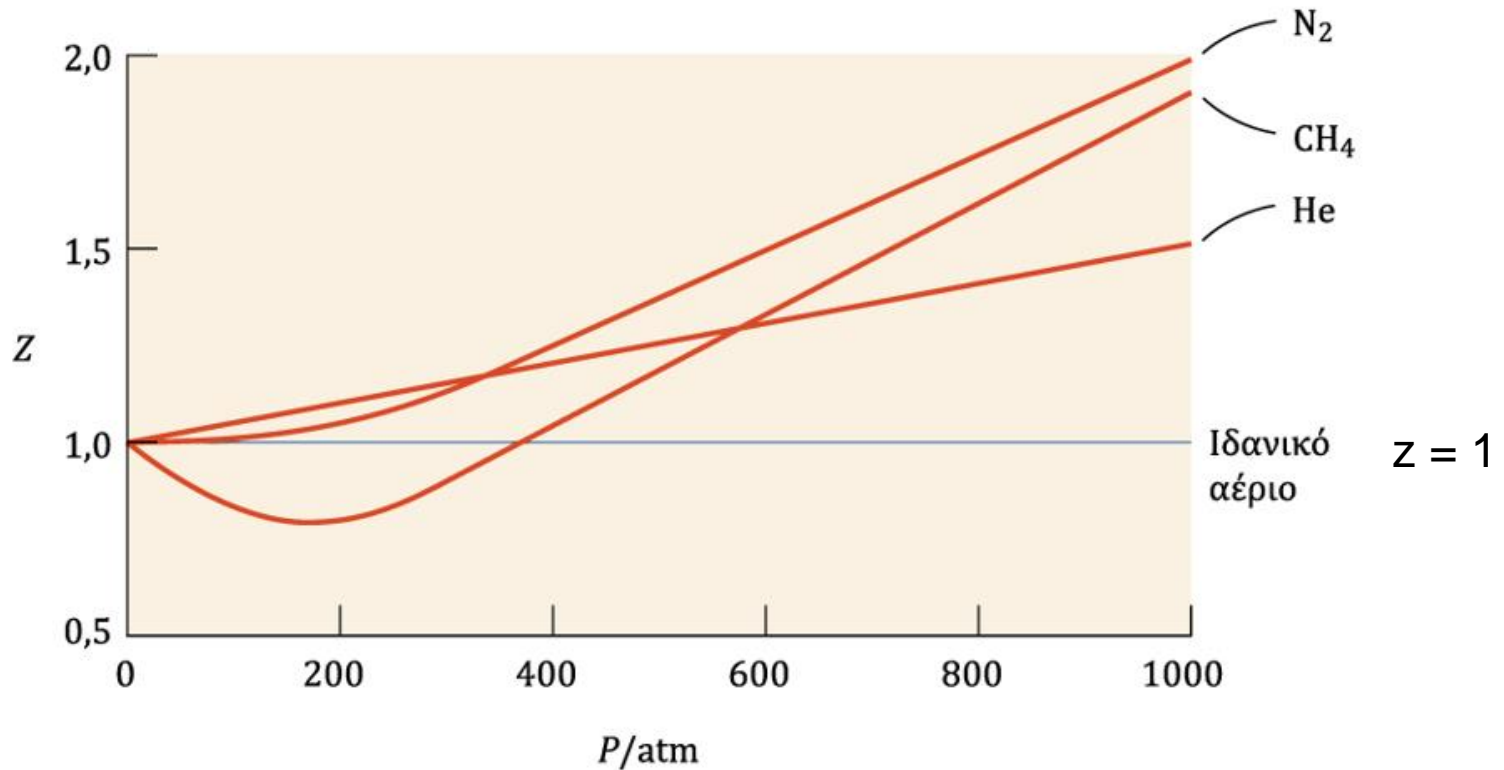


Δυναμικοί συντελεστές (B, C, D, ...)

Αύξηση του αριθμού των όρων στις καταστατικές εξισώσεις → καλλίτερη προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων

Απώλεια γενικότητας από την εισαγωγή επιμέρους όρων χαρακτηριστικών κάθε αερίου

Μη-Ιδανική συμπεριφορά των αερίων (3)



Παράγοντας Συμπιεστότητας, $Z = \frac{P\bar{V}}{RT}$

Όταν η $P \rightarrow 0$, όλα τα αέρια συμπεριφέρονται ως ιδανικά

Μη-Ιδανική συμπεριφορά των αερίων (4)

Όταν αυξάνεται η πίεση για ορισμένα αέρια $z < 1$ που δείχνει ότι μπορούν να συμπιεσθούν ευκολότερα από ένα ιδανικό αέριο

Περαιτέρω αύξηση της πίεσης αυξάνει τον παράγοντα συμπιεστότητας σε τιμές μεγαλύτερες της μονάδας οπότε τα αέριο συμπιέζονται δυσκολότερα από ένα ιδανικό αέριο

Η συμπεριφορά αυτή εξηγείται με τις διαμοριακές δυνάμεις:

Οι ελκτικές δυνάμεις είναι δυνάμεις μεγάλης εμβέλειας

Οι απωστικές δυνάμεις είναι δυνάμεις μικρής εμβέλειας

Έτσι σε χαμηλές πιέσεις όπου τα μόρια απέχουν πολύ μεταξύ τους η κυρίαρχη διαμοριακή αλληλεπίδραση είναι η έλξη

Σε υψηλές πιέσεις όπου οι αποστάσεις ανάμεσα στα μόρια είναι μικρότερες η κυρίαρχη διαμοριακή αλληλεπίδραση είναι η άπωση

Μη-ιδανική συμπεριφορά των αερίων (2)

Ιδανικά Αέρια :

Αμελητέος Όγκος \rightarrow Μηδενισμός του Όγκου για $T = 0^\circ\text{K}$

Πραγματικά Αέρια :

Υγροποίηση πριν φθάσουν σε $T = 0^\circ\text{K}$ – Όγκος Αερίου > 0

b : αποκλειόμενος όγκος – συσχέτιση με τον όγκο του υγροποιημένου αερίου (π.χ. 1mol νερού σε υγρή και αέριο κατάσταση)

$$V_m = \frac{RT}{P} + b \Rightarrow V_m - b = \frac{RT}{P} \Rightarrow$$
$$P(V_m - b) = RT \Rightarrow PV_m = RT + bP$$

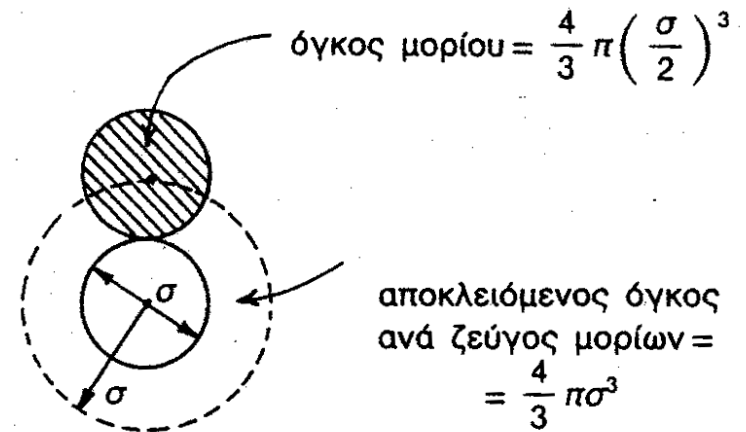
Μη-ιδανική συμπεριφορά των αερίων (3)

Αποκλειόμενος Όγκος ανά μόριο :

$$= \frac{1}{2} \left(\frac{4}{3} \pi \sigma^3 \right) = \frac{2}{3} \pi \sigma^3$$

Πραγματικός Όγκος του μορίου :

$$= \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\sigma}{2} \right)^3 = \frac{1}{6} \pi \sigma^3$$



Αποκλειόμενος Όγκος ανά ζεύγος μορίων :

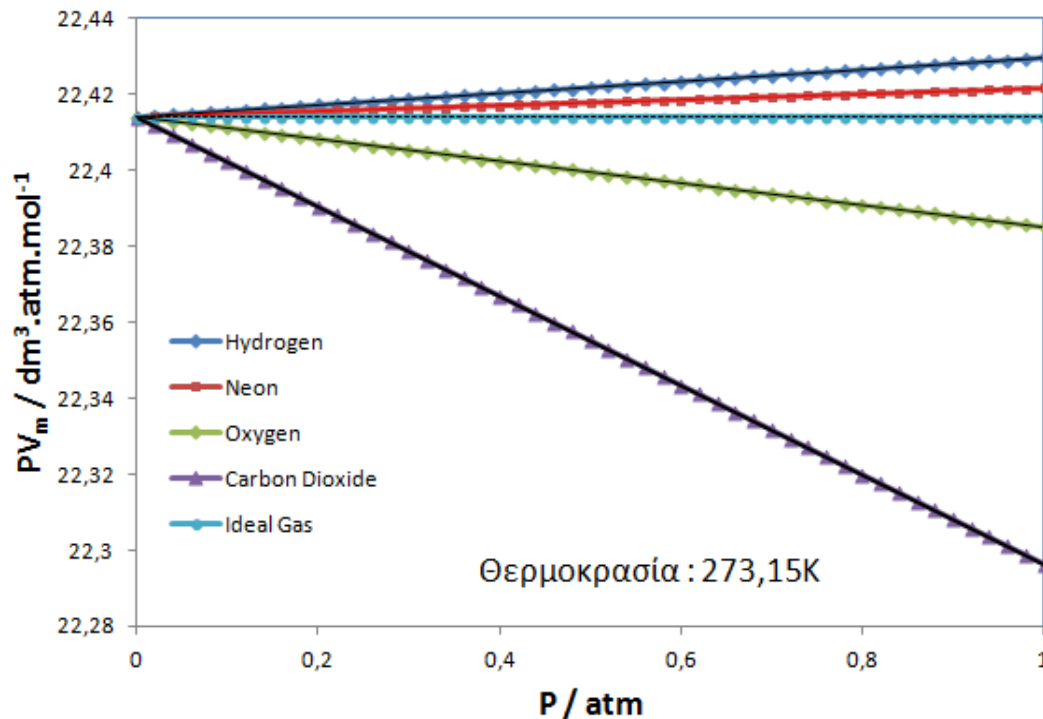
$$= \frac{4}{3} \pi \sigma^3$$

$$b = \frac{2}{3} N_A \pi \sigma^3$$

τετραπλάσιος του πραγματικού

Υπολογισμός διαμέτρου σύγκρουσης

Μη-Ιδανική συμπεριφορά των αερίων (4)



Περιοχή χαμηλών πιέσεων:

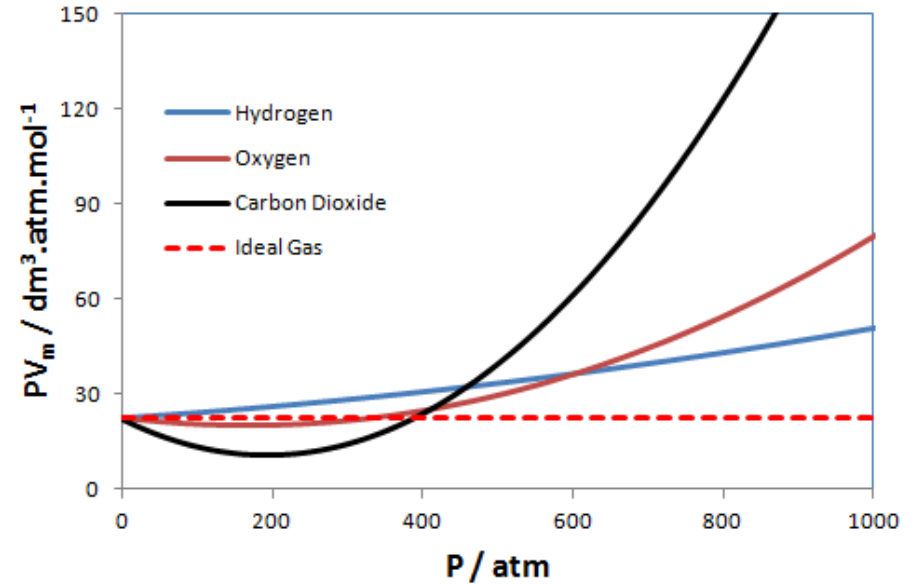
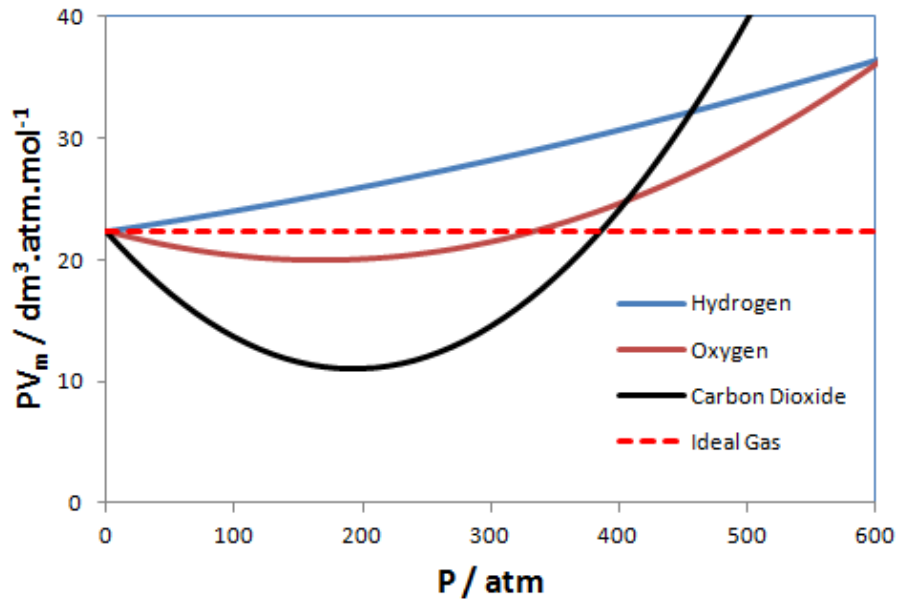
γραμμική εξάρτηση του όρου PV_m από την πίεση $PV_m = RT + BP$

Εξίσωση : $PV_m = RT + bP$

Ισχύει ότι $b > 0$ - αρνητική απόκλιση για ορισμένα αέρια

Συνεπώς $b \neq B$

Μη-Ιδανική συμπεριφορά των αερίων (5)



Περιοχή υψηλών πιέσεων – μη γραμμική εξάρτηση του όρου PV_m από την πίεση
Αδυναμία περιγραφής της μεταβολής PV_m έναντι της πίεσης

Μη-ιδανική συμπεριφορά των αερίων (5)

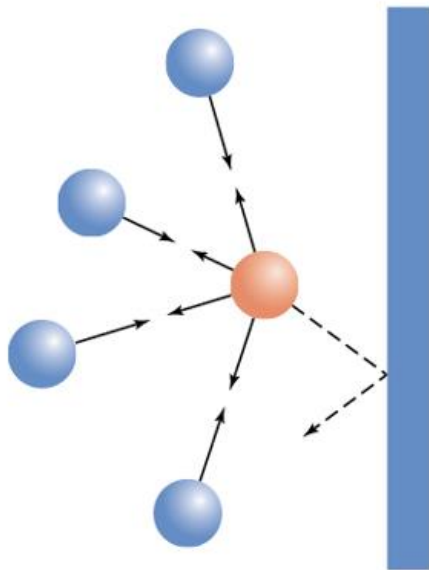
$PV_m \rightarrow P$: για την εξίσωση $PV_m = RT + bP$ όπου $b > 0$

Επαλήθευση μόνο για το Ne όχι για το O_2 , CO_2 όπου $b < 0$

Άρση του περιορισμού για τις ελκτικές δυνάμεις

Ολική ελκτική δύναμη $\sim (N^*)^2$ $N^* = N_A/V_m$

a : συντελεστής αναλογίας



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

Εξίσωση Van der Waals (VDW)

Εξίσωση Van der Waals (1)

Σταθερά a : συνδέεται με τις ελκτικές δυνάμεις ανάμεσα στα μόρια
Η ευκολία υγροποίησης αυξάνει με την τιμή της a (NH₃, CO₂)

Σταθερά b : μέτρο του όγκου των μορίων

Εξίσωση VDW για 1 mol $\left(P + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$

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

Εξίσωση VDW για n mole $\left(P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = RT$

Σταθερές της εξίσωσης Van der Waals για ορισμένα αέρια

Αέριο	$a / \text{dm}^6 \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-2}$	$100b / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
He	0.03412	2.370
Ne	0.2107	1.709
H ₂	0.2444	2.661
O ₂	1.360	3.183
N ₂	1.390	3.913
CO	1.485	3.985
CH ₄	2.253	4.278
CO ₂	3.592	4.267
NH ₃	4.170	3.707

Εξίσωση Van der Waals (2)

Χαμηλές πιέσεις : $P^2 \rightarrow 0$

Αλλαγή κλίσης – ανταγωνισμός όρων b και a

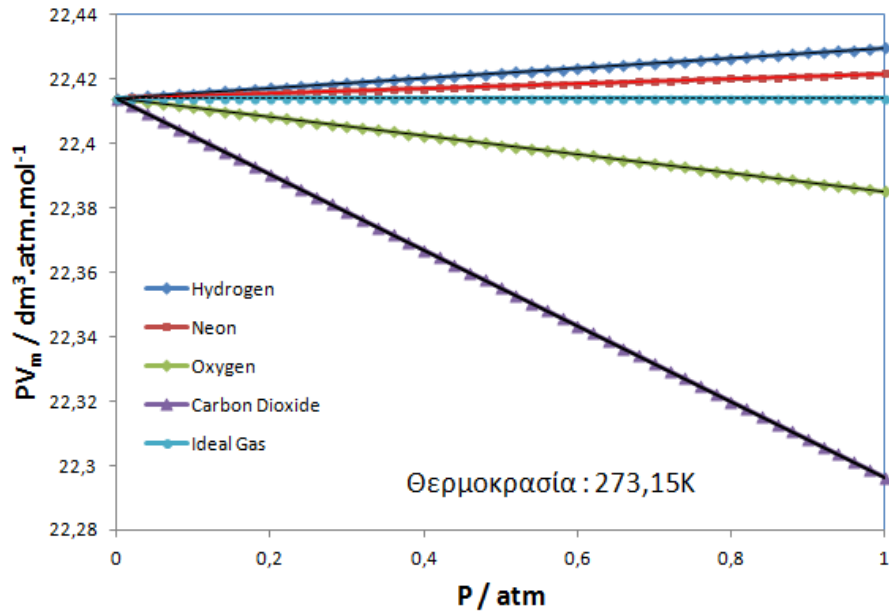
$$PV_m = RT + bP - \frac{a}{V_m} + \frac{ab}{V_m^2} \Rightarrow$$

$$PV_m = RT + \left(b - \frac{a}{RT} \right) P + \frac{ab}{(RT)^2} P^2$$

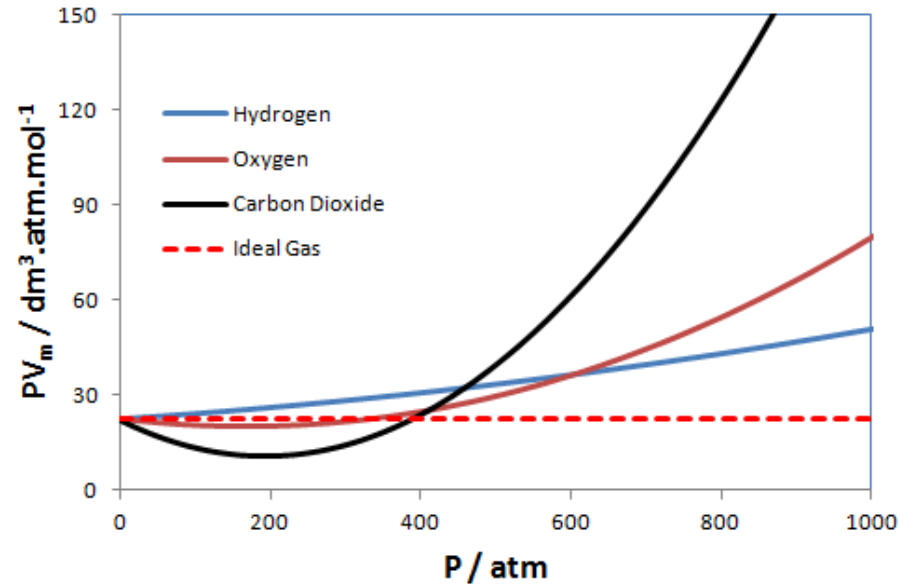
$$PV_m = RT + \left(b - \frac{a}{RT} \right) P = RT + BP$$

$PV_m = RT + BP$ παράμετρος $B = f(\text{αέριο}, T)$
Ιδιότητες αερίου : όγκος, ελκτικές δυνάμεις

Εξίσωση Van der Waals (3)



- a) $b > a/RT$: όγκος των μορίων
 b) $b < a/RT$: ελκτικές δυνάμεις



Εξίσωση Van der Waals (4)

Μεταβολή του όρου $b - a/RT$ με την θερμοκρασία

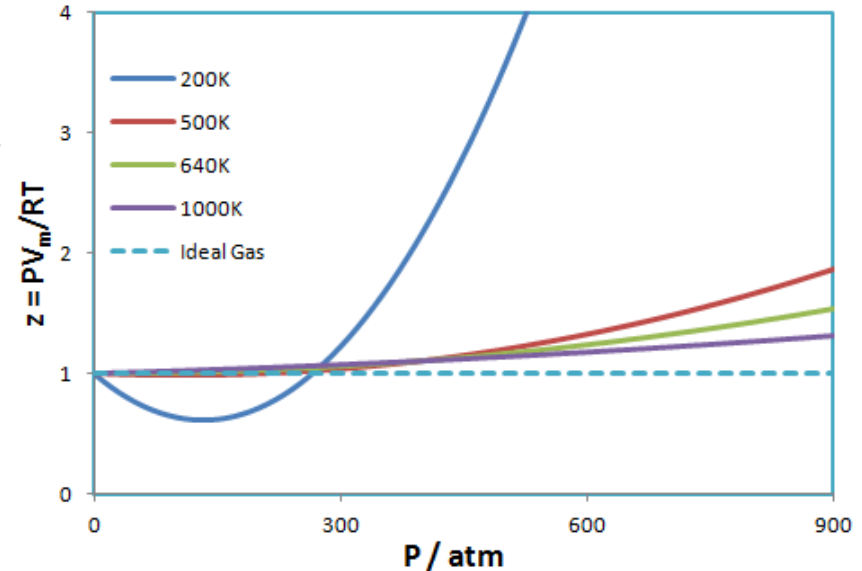
Θερμοκρασία Boyle, $T_B = a / (Rb)$

Πραγματικά Αέρια \rightarrow Ιδανική συμπεριφορά για $P \rightarrow 0$ και $T \uparrow$

Μείωση της γενικότητας της εξίσωσης

$$z = \frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{1}{RT} \left(b - \frac{a}{RT} \right) P + \frac{ab}{(RT)^3} P^2$$

$$\frac{\theta z}{\theta P} = \frac{1}{RT} \left(b - \frac{a}{RT} \right) + \frac{2ab}{(RT)^3} P$$



Εξίσωση Redlich - Kwong

Μια ακόμη καταστατική εξίσωση που περιγράφει την συμπεριφορά των πραγματικών αερίων είναι η εξίσωση Redlich – Kwong

$$P = \frac{RT}{\bar{V}-B} = \frac{A}{\sqrt{T}(\bar{V})(\bar{V}+B)}$$

όπου A και B είναι σταθερές χαρακτηριστικές για κάθε αέριο

Παράγει πιο ακριβή αποτελέσματα σε ευρεία περιοχή θερμοκρασιών και πιέσεων

Καταστατική εξίσωση virial

Άλλος ένας τρόπος περιγραφής της μη-ιδανικής συμπεριφοράς των αερίων είναι η καταστατική εξίσωση virial:

$$z = 1 + \frac{B}{\bar{V}} + \frac{C}{\bar{V}^2} + \frac{D}{\bar{V}^3} + \dots$$

όπου B, C, D, ... είναι ο δεύτερος, τρίτος, τέταρτος, ..., virial συντελεστής

Ο πρώτος συντελεστής είναι ίσος με 1 και αντιστοιχεί στα μόρια που δεν αλληλεπιδρούν όπως στα ιδανικά αέρια

Ο δεύτερος συντελεστής περιγράφει την αλληλεπίδραση δύο μορίων, ο τρίτος συντελεστής την αλληλεπίδραση μεταξύ τριών μορίων κ.ά.

Μια τροποποιημένη εξίσωση ως προς την πίεση:

$$z = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots$$

Για τιμές πίεσης: 0 – 10 atm και για ενδιάμεσες θερμοκρασίες, $z = 1 + B'P$

Οι εξισώσεις VDW και R-K: περιγράφουν την μη-ιδανική συμπεριφορά με διόρθωση για τον όγκο και τις διαμοριακές δυνάμεις

Η καταστατική εξίσωση virial είναι περισσότερο ακριβής αλλά δεν παρέχει καμία πληροφορία για τα αέρια

Συμπύκνωση των Αερίων – Κρίσιμο Σημείο

Υγροποίηση : CO_2 , SO_2 , H_2S , NH_3 σε αύξηση της πίεσης και μείωση της θερμοκρασίας

Μόνιμα αέρια : N_2 , O_2 , ευγενή αέρια (σε $P = 3000 \text{ atm}$)

Αρχές υγροποίησης : T. ANDREWS (1869)

Ισόθερμοι ANDREWS για το διοξείδιο του άνθρακα

Καμπύλη συνύπαρξης : περιλαμβάνει όλα τα οριζόντια τμήματα

Αναλογία υγρού/ατμού καθορίζεται από τα μήκη των ευθύγραμμων τμημάτων

K : κρίσιμο σημείο ή κρίσιμη κατάσταση

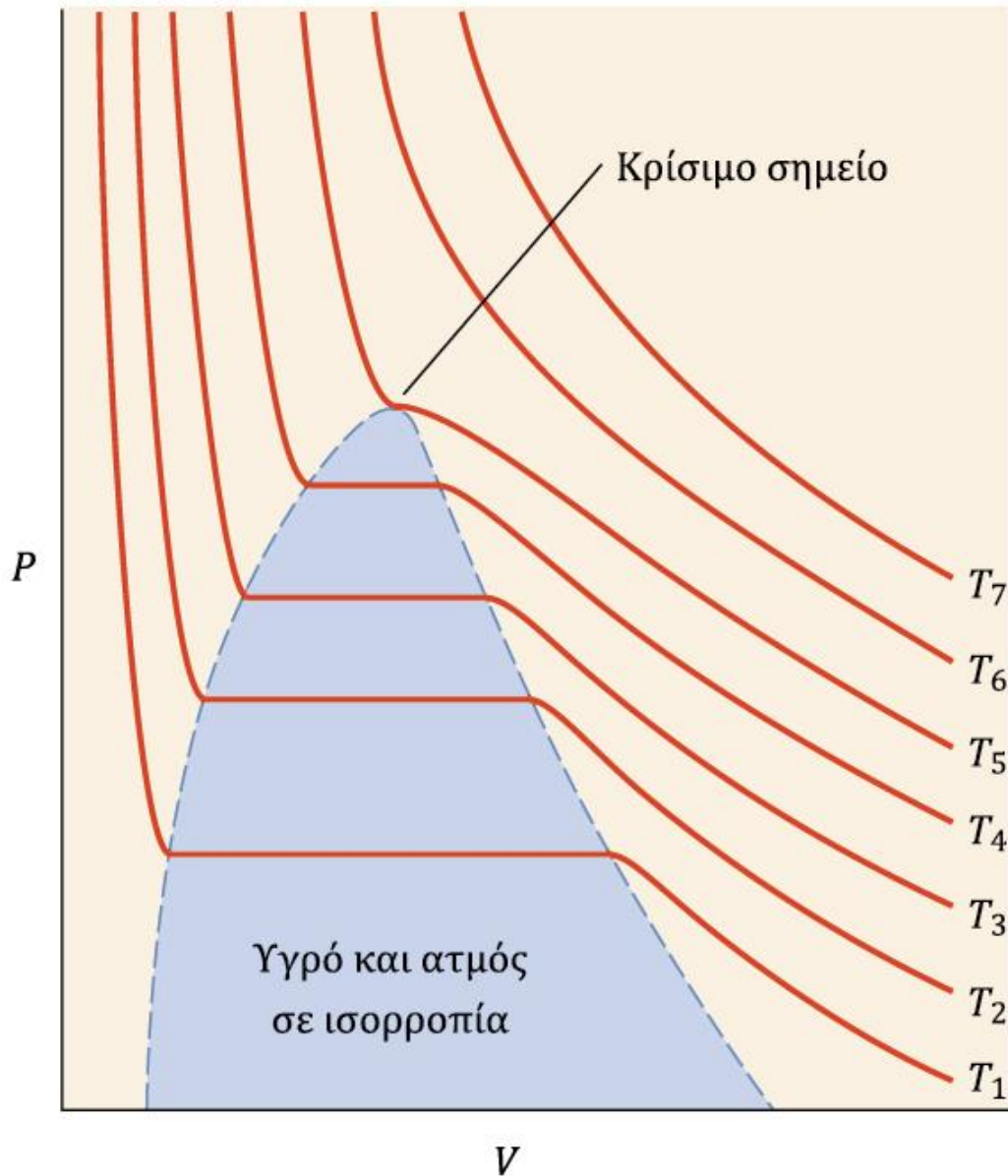
(κρίσιμος όγκος, κρίσιμη πίεση και κρίσιμη θερμοκρασία)

Διοξείδιο του Άνθρακα στο κρίσιμο σημείο :

- απομάκρυνση καφεΐνης από τον καφέ,
- ξηρός καθαρισμός,
- εκχύλιση οργανικών ενώσεων,
- καθαρισμός βιοδραστικών ενώσεων (αποφυγή θερμικής διάσπασης, δεν υπάρχουν οργανικά κατάλοιπα)

Πλεονέκτημα : ΔΕΝ αφήνει κατάλοιπα, περιβαλλοντικά αποδεκτό

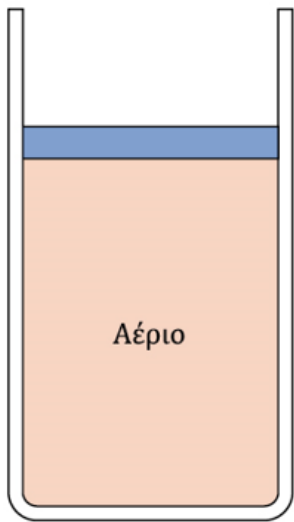




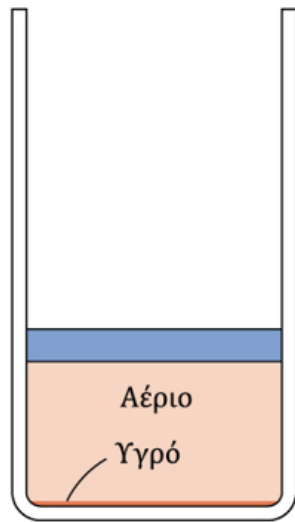
$$\frac{\text{Υγρό}}{\text{Αέριο}} = \frac{\overline{BX}}{\overline{\Gamma X}}$$

Κρίσιμη θερμοκρασία και πίεση

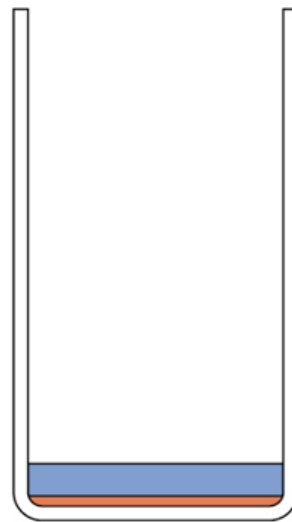
Αέριο	$T_c / ^\circ\text{C}$	P_c / atm
Ne	-228.75	27.2
N ₂	-146.9	33.5
O ₂	-118.6	49.8
CO ₂	31.04	72.8
Ar	-122.4	48.1
He	-268.93 (2.44K)	1



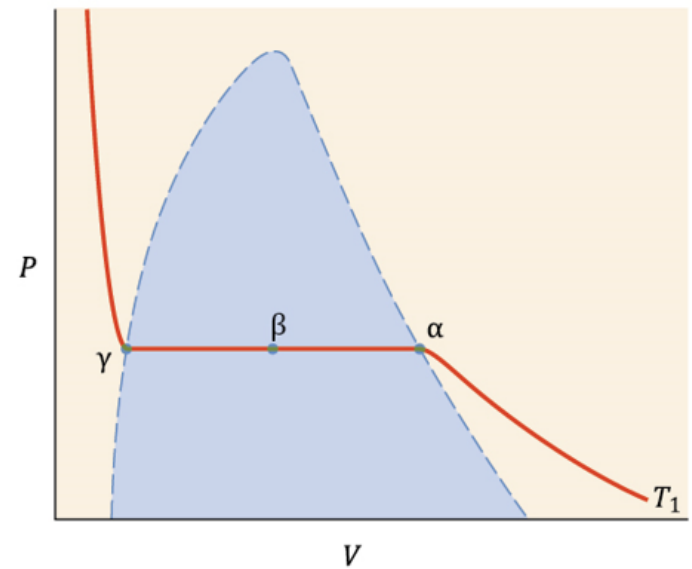
(α)



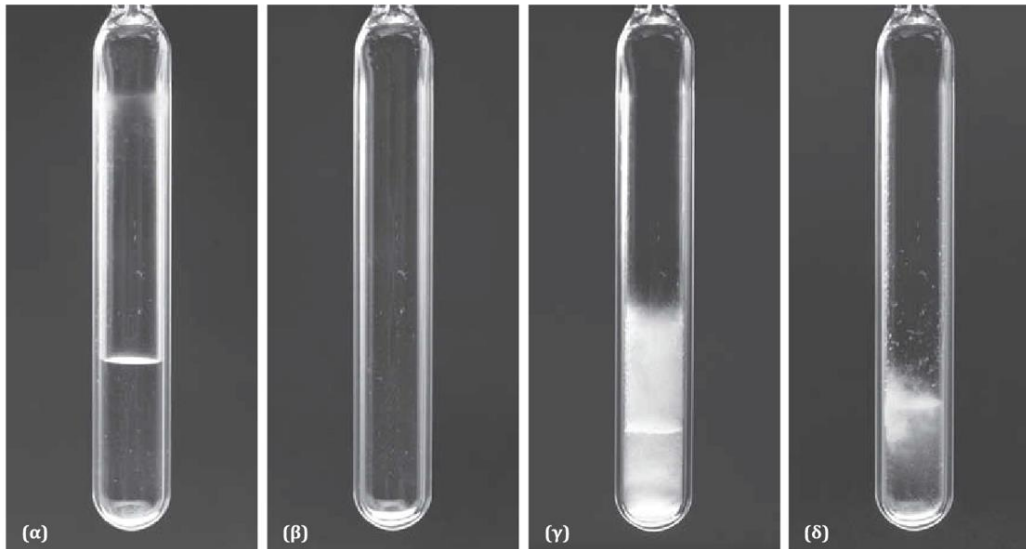
(β)



(γ)



(δ)



Εξαφθοριούχο θείο
 $T_c = 45.5^\circ\text{C}$
 $P_c = 37.6 \text{ atm}$

Αρχή συνέχειας των καταστάσεων

Κρίσιμο Σημείο : ίδιες πυκνότητες υγρής και αέριας φάσης

Απουσία διαχωριστικής επιφάνειας - μη σαφής διάκριση υγρού και αερίου

Ασυνεχής μετάβαση – ορατή διαχωριστική επιφάνεια στα τμήματα ΑΒ, ΓΔ

Εκτός κρίσιμου σημείου : βαθμιαία συνεχής μετάπτωση από υγρό σε ατμό και αντίστροφα

Ενθαλπία εξάτμισης, $\Delta H_{\text{εξατμ.}} = 0$ στο κρίσιμο σημείο

Κρίσιμο σημείο νερού $\sim 373.95^{\circ}\text{C}$, σημαντική διόγκωση της υδατικής φάσης, μεταβολή ιδιοτήτων (συμπιεστότητα, διαλυτότητα ηλεκτρολυτών, διηλεκτρική σταθερά, ανάμιξη με μη-πολικά αέρια και οργανικές ενώσεις)

Διοξείδιο του Άνθρακα : 31.04°C

Μεθάνιο : -82.3°C

Εξίσωση VDW – Κρίσιμο σημείο

Εξίσωση VDW

Κρίσιμο σημείο : σημείο οριζόντιας καμπής →
α' και β' παράγωγοι ίσες με μηδέν

Εφαρμογή για το κρίσιμο σημείο

Επίλυση συστήματος εξισώσεων

Προσδιορισμός b : υπολογισμός της μοριακής
διαμέτρου*, σ (πολύ κοντά σε αντίστοιχες
τιμές από μετρήσεις ιξώδους)

(πειραματικός προσδιορισμός)

(* διάμετρος σύγκρουσης)

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

$$\left(\frac{\theta P}{\theta V_m} \right)_T = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} = 0$$

$$\left(\frac{\theta^2 P}{\theta V_m^2} \right)_T = \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4} = 0$$

$$V_c = 3b$$

$$b = \frac{V_c}{3}$$

$$T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

$$a = 3P_c V_c^2$$

$$P_c = \frac{a}{27b^2}$$

$$R = \frac{8P_c V_c}{3T_c}$$

Νόμος των αντίστοιχων καταστάσεων

Σημαντική απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά στο κρίσιμο σημείο - Επαναφορά της γενικότητας

Ανηγμένη Πίεση, P_R

Ανηγμένος Όγκος, V_R

Ανηγμένη Θερμοκρασία, T_R

Αδιάστατα μεγέθη, στο κρίσιμο σημείο ισούται με 1
Παράγοντας C περίπου σταθερός για όλα τα αέρια

$$P_R = \frac{P}{P_C}$$

$$V_R = \frac{V}{V_C}$$

$$T_R = \frac{T}{T_C}$$

$$Z = \frac{PV_m}{RT} = \frac{P_R P_C V_R V_C}{RT_R T_C} = \frac{P_C V_C}{RT_C} \frac{P_R V_R}{T_R} = C \frac{P_R V_R}{T_R}$$

Εξίσωση VDW – Νόμος Αντίστοιχων Καταστάσεων

Πρόβλεψη : για όλα τα αέρια ίδια τιμή του όρου $(P_c V_c)/(RT_c)$

$$\frac{P_c V_c}{RT_c} = \frac{(a/27b^2)3b}{8a/27b} = \frac{3}{8} = 0.375$$

Πραγματικά αέρια : περίπου σταθερή μικρότερη της θεωρητικής

$H_2 = 0.305$, $N_2 = 0.292$, $O_2 = 0.292$

$CO_2 = 0.272$, $Cl_2 = 0.276$

Εξίσωση VDW : όχι ακριβής στο κρίσιμο σημείο

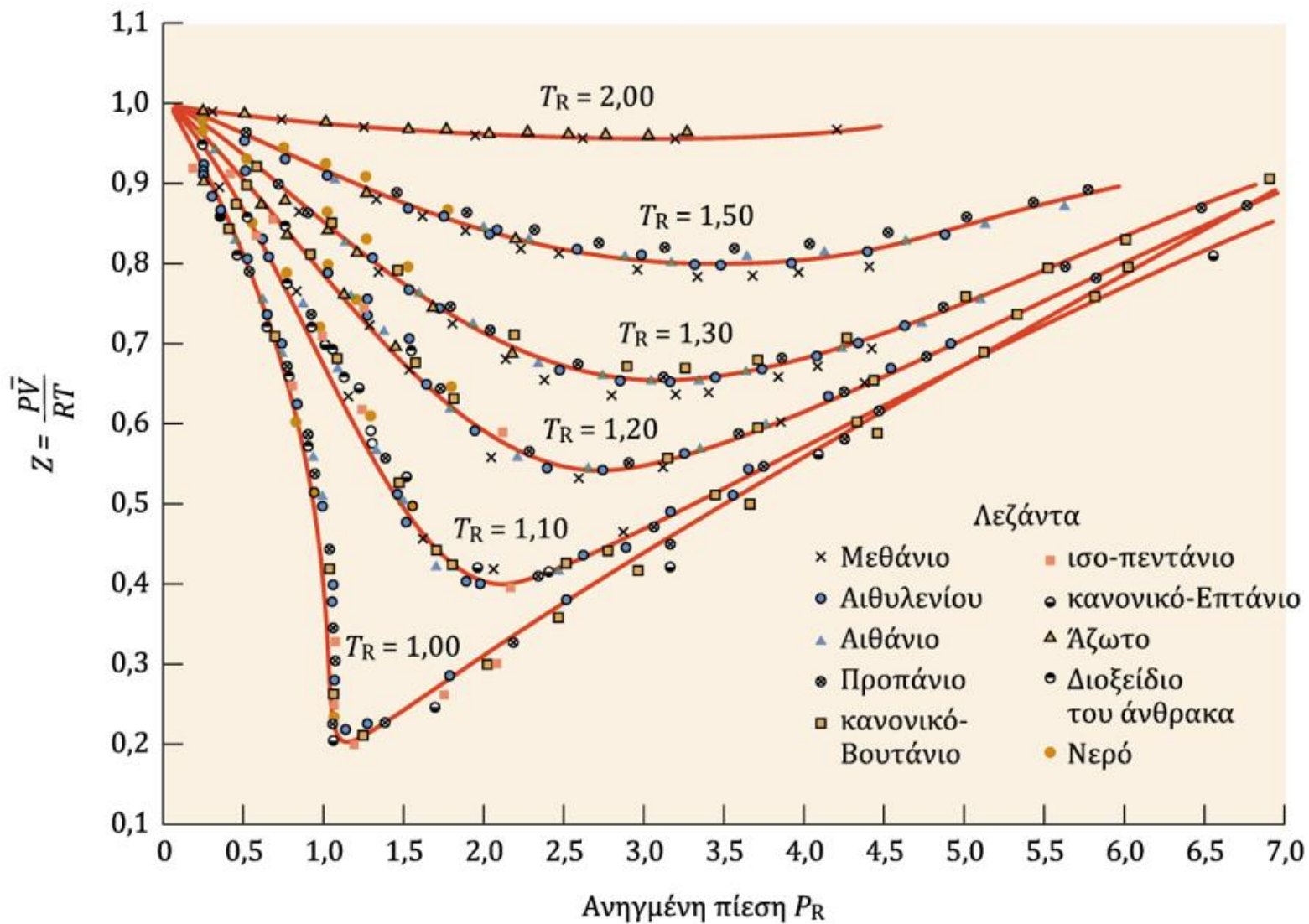
Αντικατάσταση των ανηγμένων τιμών στην εξίσωση VDW – επαναφορά της γενικότητας

$$\left[P_R P_c + \frac{a}{(V_R V_c)^2} \right] (V_R V_c - b) = RT_R T_c$$

Μόνο τα ανηγμένα μεγέθη και ανεξάρτητη της φύσης του αερίου

$$\left(P_R + \frac{3}{V_R^2} \right) \left(V_R - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} T_R$$

Ομοιόμορφη συμπεριφορά



Νόμος των αντίστοιχων καταστάσεων

Σε κάθε ανηγμένη θερμοκρασία κάθε καμπύλη στο διάγραμμα περιγράφει την συμπεριφορά όλων των αερίων ανεξάρτητα από την φύση των –
επιαναφορά της γενικότητας

Ο ανηγμένος όγκος όλων των αερίων έχει την ίδια τιμή, όταν τα αέρια βρίσκονται στην ίδια ανηγμένη θερμοκρασία και την ίδια ανηγμένη πίεση

Απλούστευση της περιγραφής της συμπεριφοράς των μη-ιδανικών αερίων

Φαινόμενα Μεταφοράς

- Διάχυση
- Θερμική Αγωγιμότητα
- Ιξώδες των αερίων

Ρυθμός Μεταφοράς = (Σταθερά)(Κινητήρια Δύναμη)

Μεταφορά ποσότητας της ιδιότητας Y από περιοχή μεγαλύτερης τιμής της σε περιοχή μικρότερης τιμής της

Κινητήρια Δύναμη : παράγωγος $(-\theta Y/\theta x)$, πάντα θετική τιμή

Στην ισορροπία $(-\theta Y/\theta x) = 0$: μηδενική ταχύτητα μεταφοράς

$$J_x = -B \frac{\theta Y}{\theta x}$$

Φαινόμενα Μεταφοράς - Διάχυση

Πειραματικός προσδιορισμός

(μέτρηση της συγκέντρωσης έναντι του χρόνου)

Αυτοδιάχυση (διάχυση μέσα στο ίδιο υλικό, χρήση ραδιενεργών ισοτόπων)

Α' Νόμος Fick

Συντελεστής Διάχυσης, D ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

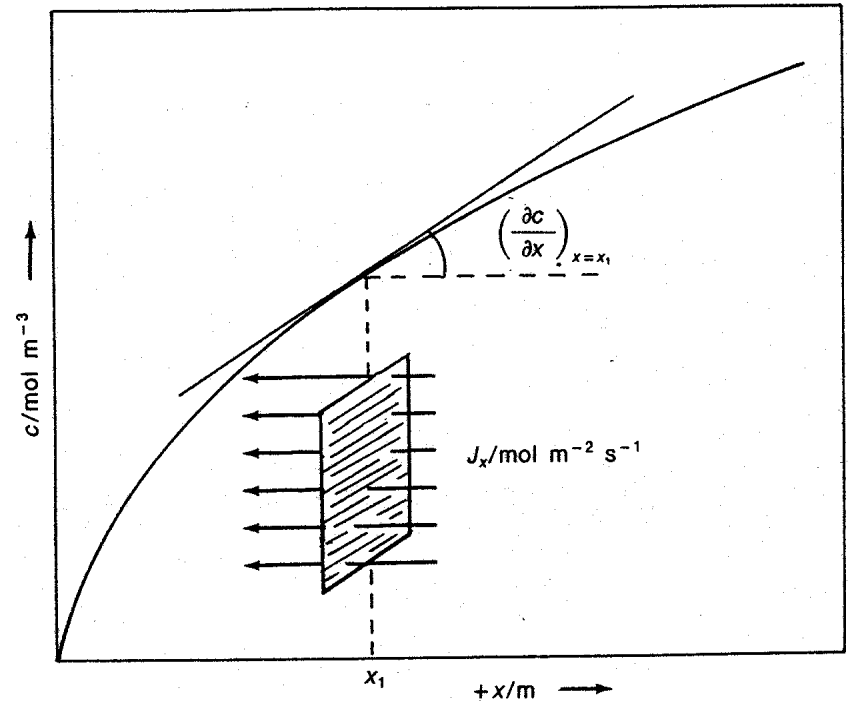
Μελέτες διαλυτοποίησης βιοδραστικών ενώσεων από στερεές φαρμακομορφές

$$J_x = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$$

Το D προσδιορίζεται πειραματικά και συνδέεται με το μέγεθος και το σχήμα των μορίων.

Ροή μάζας (σε mol) κατά την διεύθυνση x ανά s και ανά m^2

Διάχυση : αέρια > υγρά >> στερεά



Φαινόμενα Μεταφοράς - Θερμική Αγωγιμότητα

Νόμος Fourier

Συντελεστής Θερμικής Αγωγιμότητας, k_T ($J.K^{-1}.m^{-1}.s^{-1}$)

Ροή θερμότητας από περιοχή υψηλής θερμοκρασίας σε περιοχή χαμηλής θερμοκρασίας ($\theta_T/\theta_x > 0$)

Αύξηση της θερμοκρασίας κατά την διεύθυνση $+x$

$$J_x = -k_T \frac{\theta_T}{\theta_x} \quad (J.m^{-2}.s^{-1})$$

Φαινόμενα Μεταφοράς - Ιξώδες των Αερίων

Εσωτερική ιδιότητα του υλικού

Εμφανίζεται όταν το ρευστό κινείται υπό την επίδραση εξωτερικής δύναμης

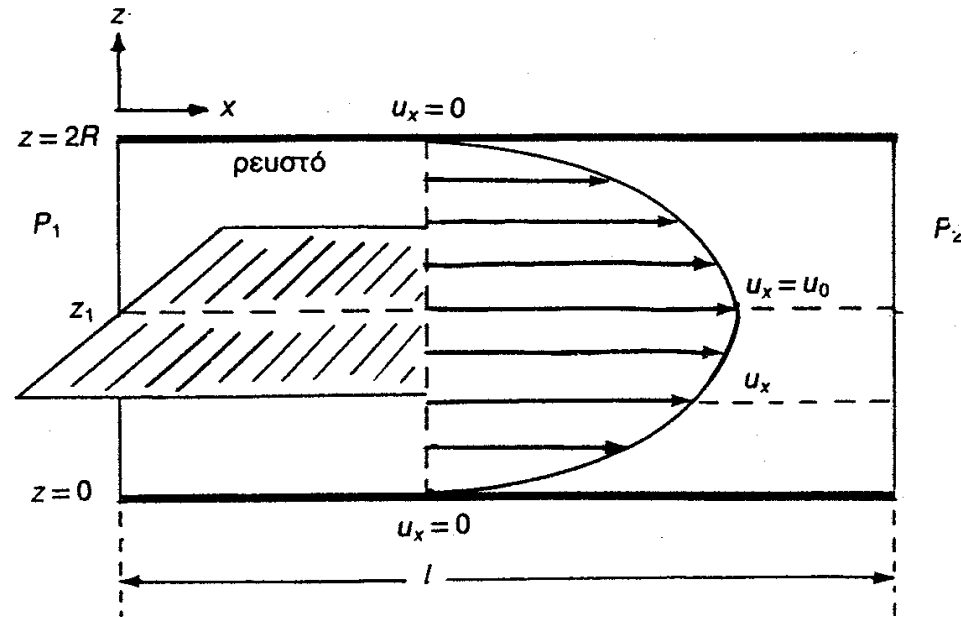
Ιξώδες : Δύναμη Τριβής

Νόμος της Ιξώδους Ροής του NEUTON

Συντελεστής ιξώδους, n ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)

Αριθμός Reynolds : Στρωτή / Τυρβώδης Ροή

Προσδιορισμός ιδιοτήτων πολυμερών από μετρήσεις ιξώδους διαλυμάτων τους



$$F_{zx} = -n \frac{\theta u_x}{\theta z} \quad (\text{N}\cdot\text{m}^{-2})$$