

Μη-ιδανικά αέρια και διαμοριακές αλληλεπιδράσεις

Μη-ιδανική συμπεριφορά (1)

Τα αέρια συμπεριφέρονται ως ιδανικά σε χαμηλή πίεση

Τα αέρια συμπεριφέρονται ως μη-ιδανικά όταν πλησιάζουν σε συνθήκες συμπύκνωσης

Σε αρκετά χαμηλή θερμοκρασία και υψηλή πίεση τα αέρια συμπυκνώνονται σε υγρά

$$\lim_{P \rightarrow \infty} \frac{nRT}{P} = 0$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{nRT}{P} = 0$$

Παράδοξο: μηδενισμός όγκου (Τα μόρια στα ιδανικά αέρια θεωρούνται σημειακά χωρίς όγκο)

Εάν τα μόρια θεωρηθούν ως ουδέτερες, μη-πολώσιμες, σκληρές σφαίρες → περιορισμένες αποκλίσεις από τον νόμο των ιδανικών αερίων

Πρόβλεψη για συμπύκνωση σε $T = 0^\circ\text{K}$ – απουσία σημείου βρασμού T_b

Απόκλιση από την παραπάνω περιγραφή των μορίων → αύξηση της απόκλισης από την ιδανική συμπεριφορά

Μη-ιδανική συμπεριφορά (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)

$$V_m = \frac{RT}{P} + b \Rightarrow V_m - b = \frac{RT}{P} \Rightarrow$$

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

Αλληλεπιδράσεις στα πραγματικά αέρια

Διαμοριακές αλληλεπιδράσεις

διπόλου

δεσμός υδρογόνου

van der Waals

Πεπερασμένος όγκος αερίων – συμπύκνωση σε αρκετά χαμηλή T και αρκετά υψηλή πίεση

Κρίσιμη θερμοκρασία: μέγιστη θερμοκρασία, T_c , πάνω από την οποία δεν γίνεται συμπύκνωση ακόμη και σε πολύ υψηλή πίεση

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

$$B, C = f(\text{αέριο}, T)$$

Τροποποίηση της εξίσωσης για τα ιδανικά αέρια για περιγραφή της συμπεριφοράς των πραγματικών αερίων

$$B = \sum_{k=1}^n \alpha_k \left(\frac{T}{T_0} - 1 \right)^{k-1} \quad T_0 = 298.15\text{K}$$

Συντελεστές α_k χαρακτηριστικοί για κάθε αέριο
Απώλεια γενικότητας της εξίσωσης

Εμπειρικές καταστατικές εξισώσεις (1)

Άρση περιορισμών για την εξίσωση van der Waals

α) Όγκος μορίων > 0

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)

$$V_m = \frac{RT}{P} + b \Rightarrow V_m - b = \frac{RT}{P} \Rightarrow$$

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

Εμπειρικές καταστατικές εξισώσεις (2)

Αποκλειόμενος Όγκος ανά μόριο :

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

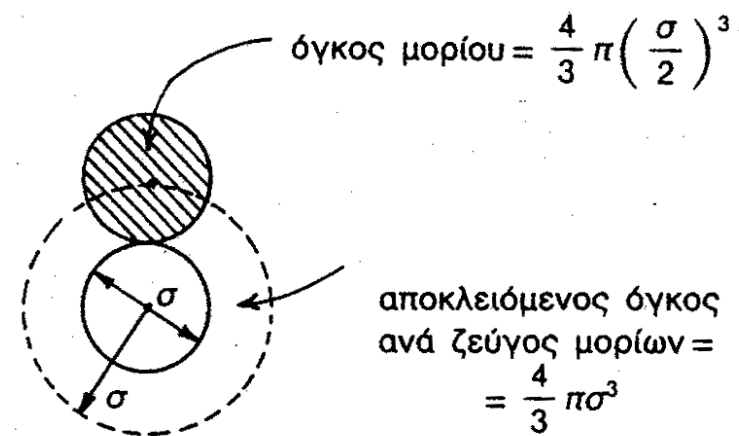
Πραγματικός Όγκος του μορίου :

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

Αποκλειόμενος Όγκος ανά ζεύγος μορίων :

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

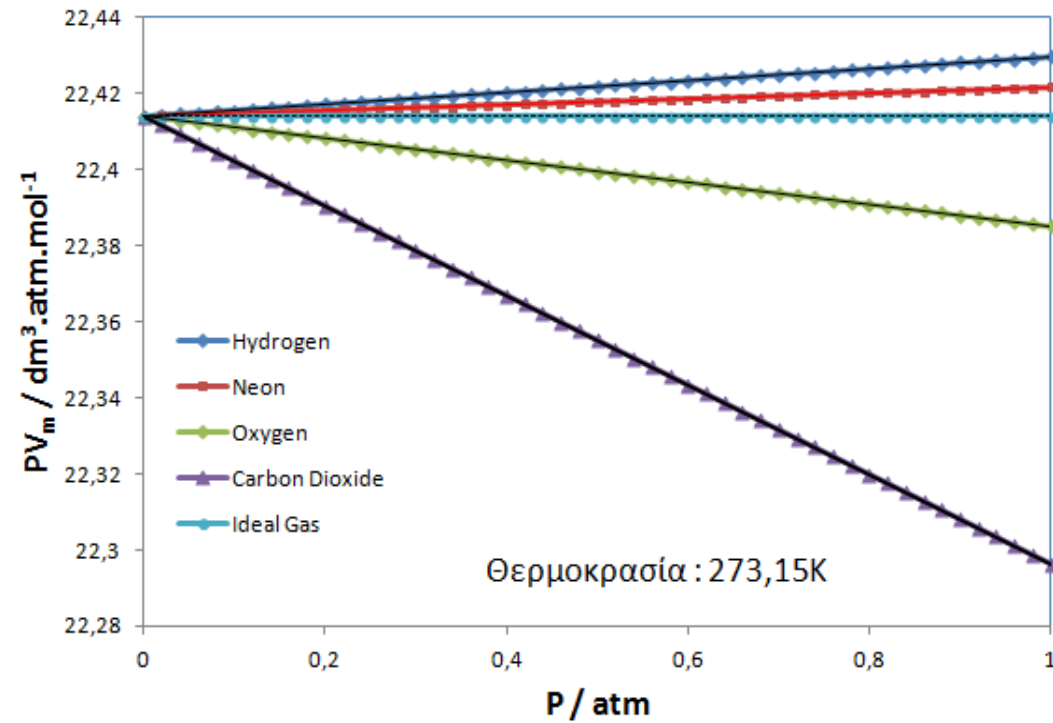
τετραπλάσιος του πραγματικού



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

Υπολογισμός διαμέτρου σύγκρουσης

Εμπειρικές καταστατικές εξισώσεις (3)

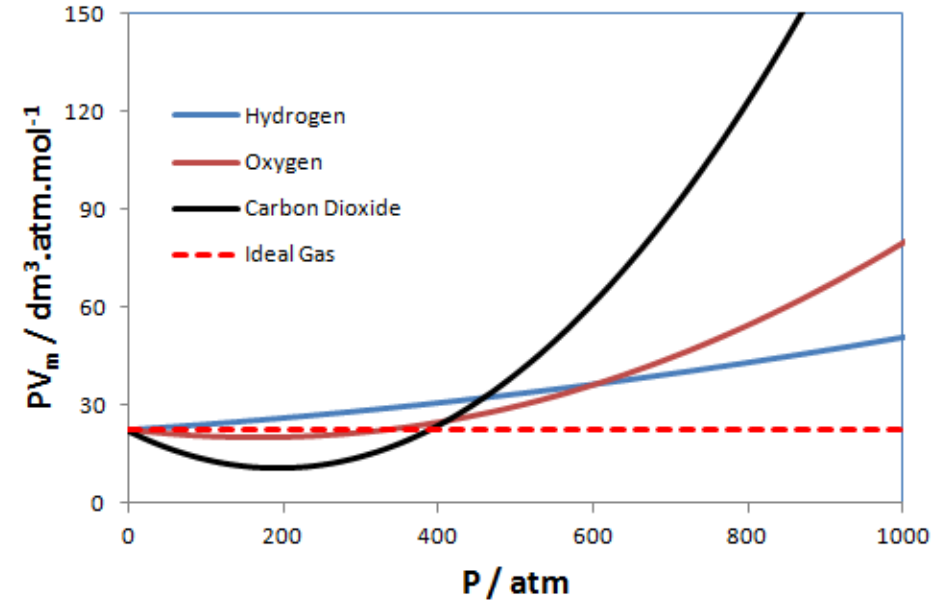
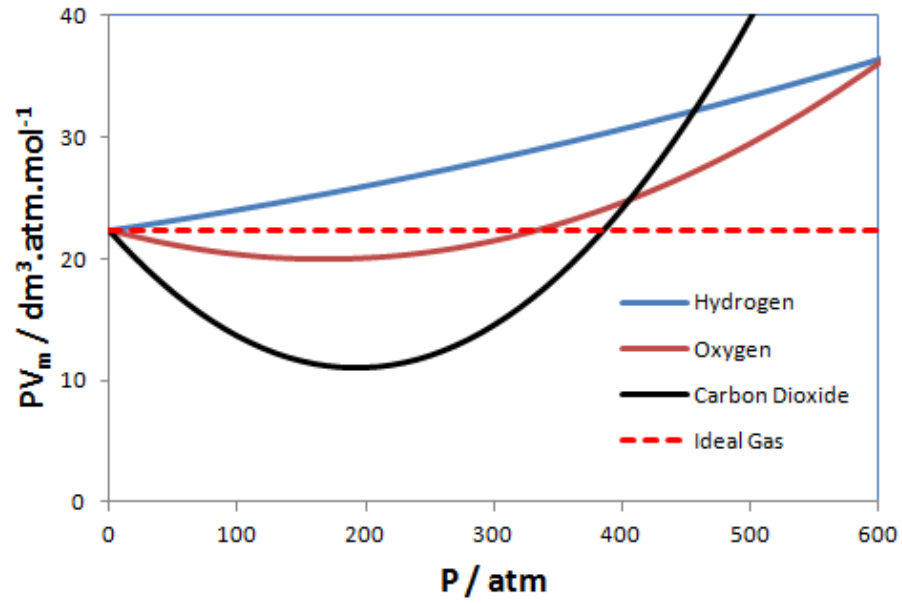


Περιοχή χαμηλών πιέσεων:

Εξίσωση : $PV_m = RT + bP$

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

Εμπειρικές καταστατικές εξισώσεις (4)



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

Εμπειρικές καταστατικές εξισώσεις (5)

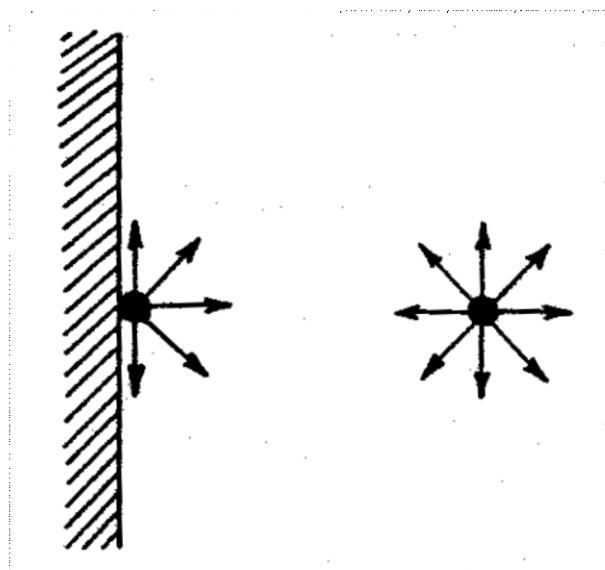
$PV_m \rightarrow P$: για την εξίσωση $PV_m = RT + bP$ όπου $b > 0$

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

B) 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)

*Μικρότερη πίεση σε πραγματικό αέριο
σε σχέση με αντίστοιχο ιδανικό*

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

Οι τιμές a και b είναι χαρακτηριστικές για κάθε αέριο – απώλεια της γενικότητας

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 : $P^2 \rightarrow 0$

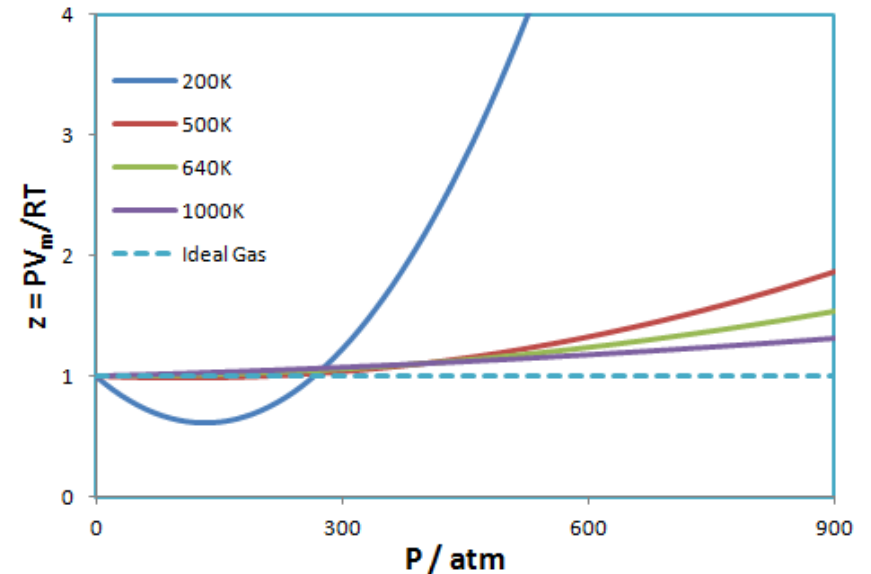
Αλλαγή κλίσης – ανταγωνισμός όρων b και a

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

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

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

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



Θερμοκρασία Boyle: μηδενισμός του όρου

$$T_{Boyle} = a/(bR)$$

Η συμπεριφορά του αερίου προσεγγίζει αυτή του ιδανικού αερίου

Ισόθερμοι Van der Waals

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

Εξίσωση 3^{ου} βαθμού ως προς τον όγκο

Πραγματικές λύσεις : 3 ή 1

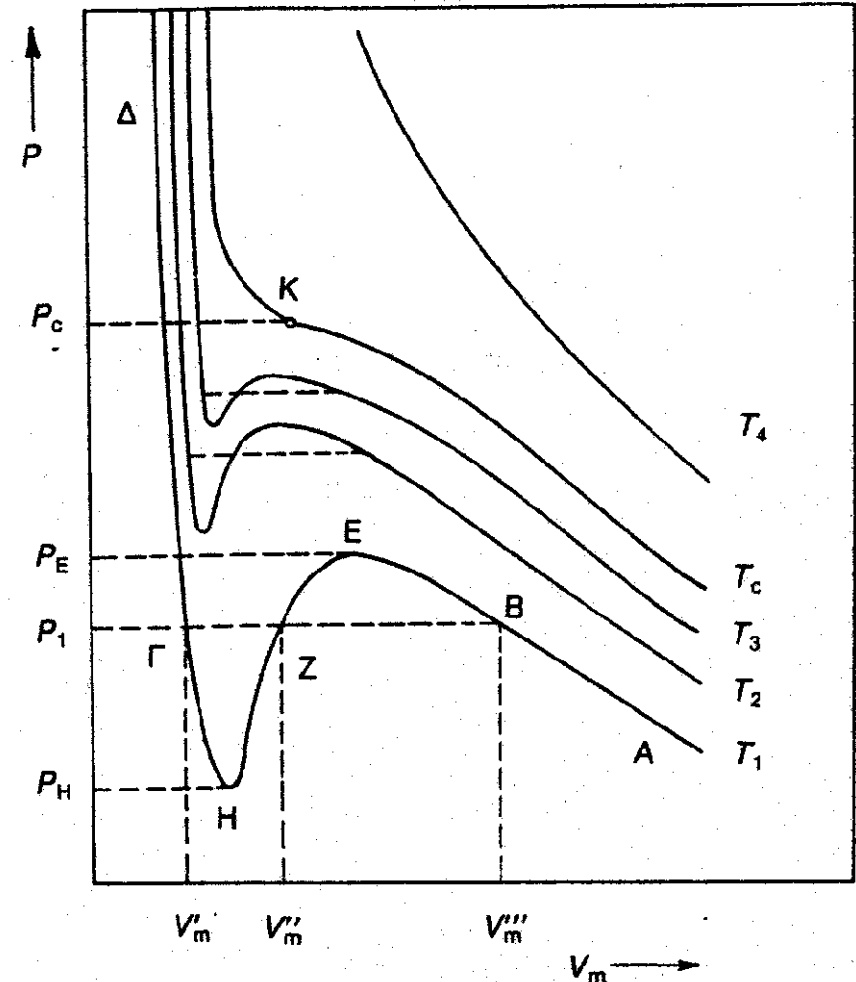
Μετασταθείς Καταστάσεις

Πειραματική επαλήθευση

BE : υπέρκορος ατμός (συμπύεση χωρίς υγροποίηση)

ΓΗ : υγρό σε υπερθέρμανση (χωρίς σχηματισμό ατμού)

Επαναφορά στην ΒΖΓ (ισορροπία υγρού-ατμού)



Εξίσωση Van der Waals – Κρίσιμο σημείο

Εξίσωση VDW

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

Εφαρμογή για το κρίσιμο σημείο

Επίλυση συστήματος εξισώσεων (1), (2) & (3)

Προσδιορισμός b : υπολογισμός της μοριακής
διαμέτρου*, σ (πολύ κοντά σε αντίστοιχες

τιμές από μετρήσεις ιξώδους)

(πειραματικός προσδιορισμός)

(* διάμετρος σύγκρουσης)

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (1)$$

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

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

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

$$T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad a = 3P_c V_c^2$$

$$P_c = \frac{a}{27b^2} \quad R = \frac{8P_c V_c}{3T_c}$$

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 $(P_c V_c)/(RT_c)$

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

Μόνο τα ανηγμένα μεγέθη και ανεξάρτητη της φύσης του αερίου

Ομοιόμορφη συμπεριφορά

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

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

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

Συμπύκνωση των Αερίων – Κρίσιμο Σημείο – Υπερκρίσιμα ρευστά

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

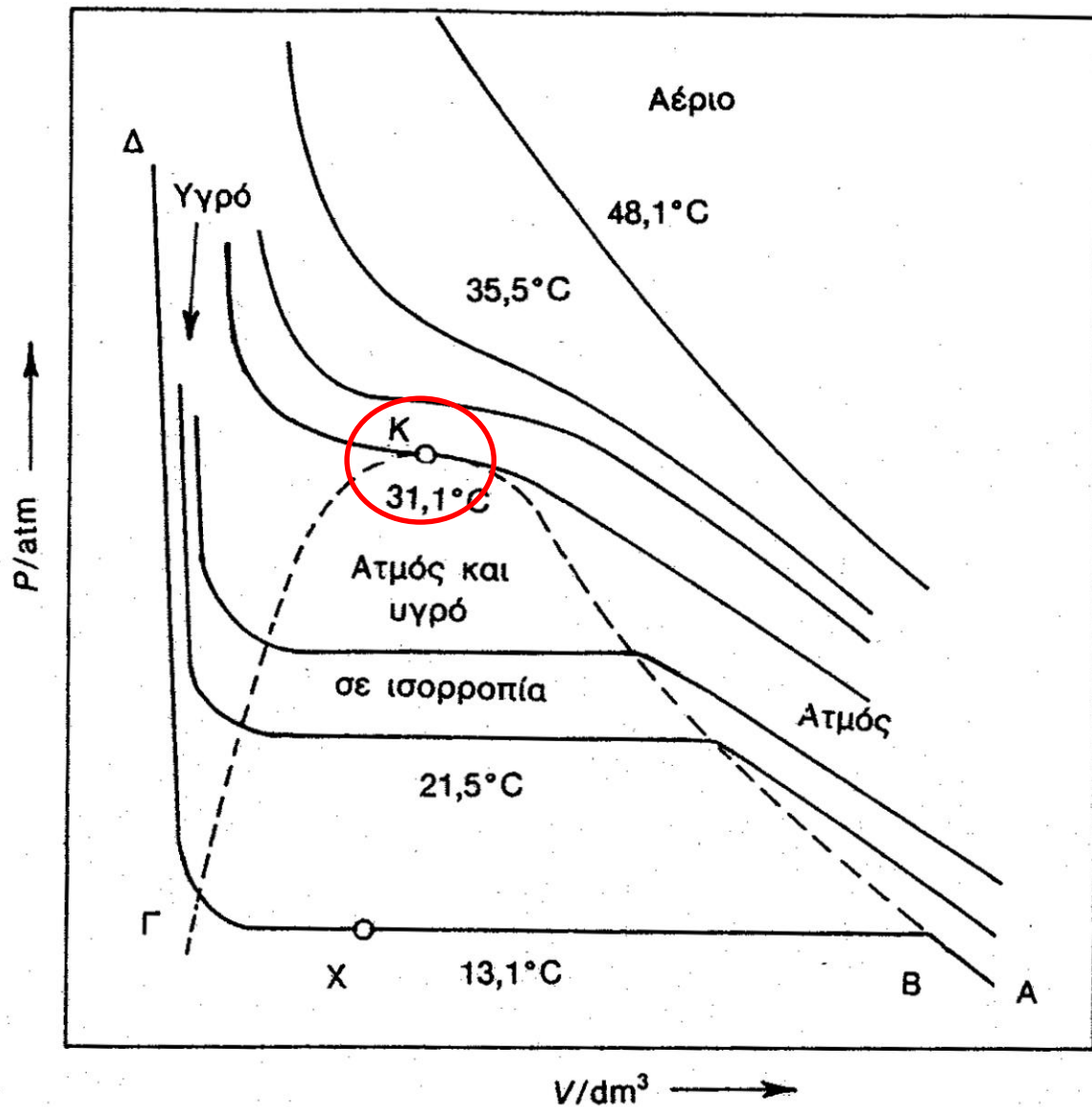
Αναλογία υγρού/ατμού καθορίζεται από τα μήκη των ευθύγραμμων τμημάτων

K : κρίσιμο σημείο ή κρίσιμη κατάσταση

(κρίσιμος όγκος, κρίσιμη πίεση και κρίσιμη θερμοκρασία)



Ισόθερμοι
Andrews



$$\frac{\text{Υγρό}}{\text{Αέριο}} = \frac{\overline{B\chi}}{\overline{\Gamma\chi}}$$

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

Υπερκρίσιμα ρευστά

Διοξείδιο του Άνθρακα στο κρίσιμο σημείο (μη-πολικός διαλύτης):

- 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

Εξίσωση Van der Waals

```
graph LR; A[Εξίσωση Van der Waals] --> B[Δεν είναι πολύ ακριβής στο κρίσιμο σημείο]; A --> C[Επακριβής περιγραφή της συμπεριφοράς των αερίων εκτός του κρίσιμου σημείου]; A --> D[Πρόβλεψη του κρίσιμου σημείου και των μετασταθών καταστάσεων]; A --> E[Πρόβλεψη της θερμοκρασίας Boyle για κάθε πραγματικό αέριο]; A --> F[Προσδιορισμός της μοριακής διαμέτρου];
```

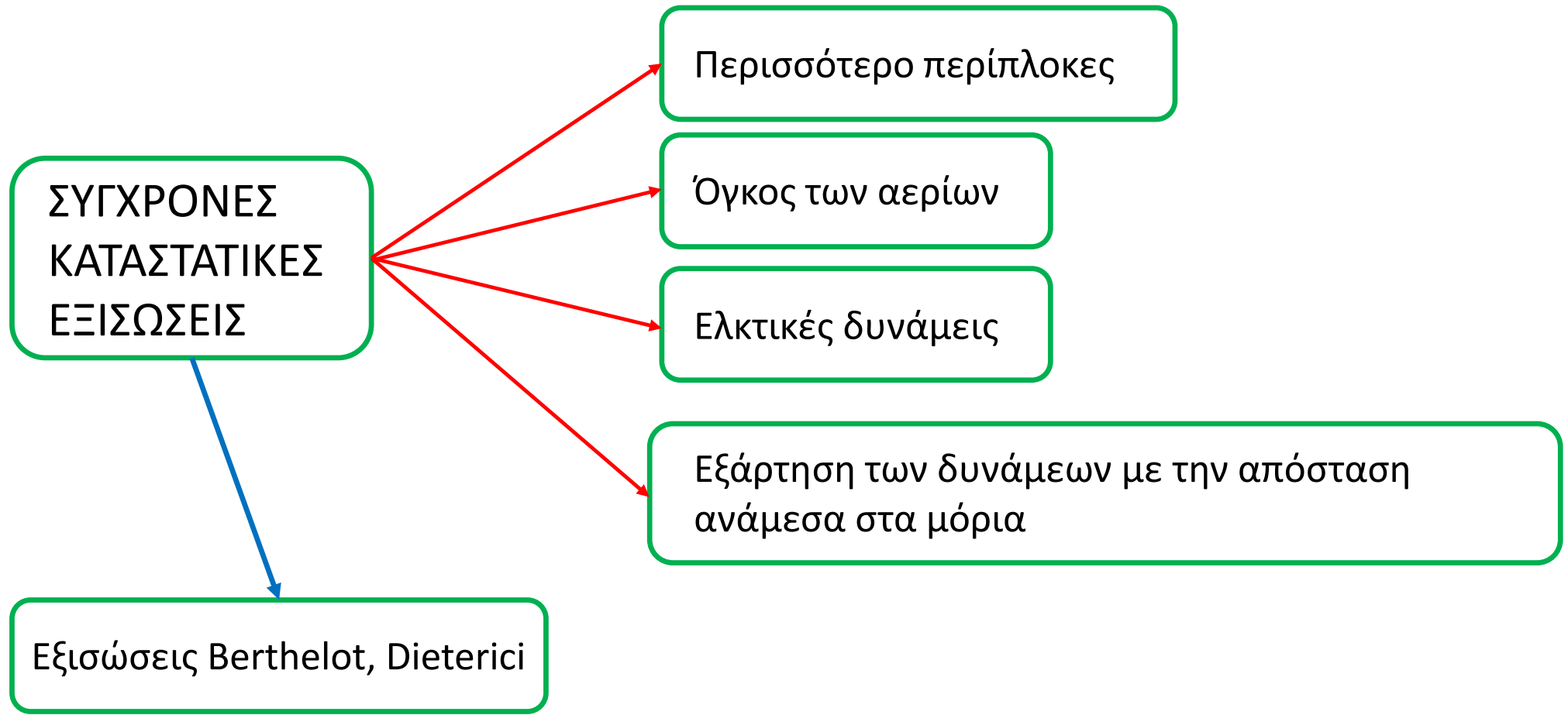
Δεν είναι πολύ ακριβής στο κρίσιμο σημείο

Επακριβής περιγραφή της συμπεριφοράς των αερίων εκτός του κρίσιμου σημείου

Πρόβλεψη του κρίσιμου σημείου και των μετασταθών καταστάσεων

Πρόβλεψη της θερμοκρασίας Boyle για κάθε πραγματικό αέριο

Προσδιορισμός της μοριακής διαμέτρου



- Σε δύο δοχεία ίδιου όγκου και στην ίδια θερμοκρασία, περιέχονται ίσες ποσότητες ενός αερίου. Το αέριο στο δοχείο A συμπεριφέρεται ως ιδανικό, ενώ το αέριο στο δοχείο B συμπεριφέρεται σύμφωνα με την εξίσωση Van der Waals. Σε ποιο δοχείο η πίεση είναι μεγαλύτερη και γιατί?
- Σε τρία δοχεία ίδιου όγκου και στην ίδια θερμοκρασία περιέχονται ισομοριακές ποσότητες (α) υδρογόνου στο δοχείο A, (β) οξυγόνου στο δοχείο B και (γ) αμμωνίας στο δοχείο Γ. Ποια η σχέση των πιέσεων των αερίων στα τρία δοχεία?