



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά
μαθήματα ΠΠ

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ Ι

Ενότητα 9: Θερμοδυναμική αερίων

Σογομών Μπογοσιάν
Πολυτεχνική Σχολή
Τμήμα Χημικών Μηχανικών

Σκοποί ενότητας

- Σκοπός της ενότητας αυτής είναι ο ορισμός του ιδανικού αερίου με βάση το χημικό δυναμικό, η κατάστρωση της καταστατικής εξίσωσης των ιδανικών αερίων και η ανάλυση των εφαρμογών τους, καθώς και η περιγραφή του ιδανικού αερίου μίγματος. Εξετάζονται επίσης οι αποκλίσεις από την ιδανική συμπεριφορά και εισάγονται ορισμένες αναπαραστάσεις για τις καταστατικές εξισώσεις των πραγματικών (μη ιδανικών) αερίων.



Περιεχόμενα ενότητας

- Θερμοδυναμική αερίων
- Το μοντέλο του ιδανικού αερίου – αποκλίσεις από την ιδανική συμπεριφορά
- Πραγματικά αέρια
- Μοριακές αλληλεπιδράσεις
- Παράγοντας συμπιεστότητας
- Καταστατική εξίσωση Virial και Van der Waals
- Πτητικότητα
- Φαινόμενο Joule-Thompson – κρυογενική
- Γραμμομοριακές ιδιότητες
- Συντελεστής πτητικότητας πραγματικών αερίων



Ενδεικτική βιβλιογραφία

Χημική Θερμοδυναμική

Σ. Μπογοσιάν

Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα, 2008.



9

Θερμοδυναμική αερίων

Το ιδανικό αέριο

Ορισμός: Ένα αέριο θα λέγεται ιδανικό όταν το χημικό δυναμικό του, μ , δίνεται από τη σχέση

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{p}{p^0}$$

όπου το μ^0 αναφέρεται σε μια επιλεγμένη («πρότυπη») πίεση, p^0 , και είναι συνεπώς συνάρτηση μόνο της T . Η πρότυπη πίεση είναι συνήθως η ατμοσφαιρική πίεση. Έτσι γράφουμε:

$$\mu = \mu^0(T) + RT \ln p \quad (1)$$

αδιάστατη, p/p^0

Ο ορισμός αυτός οδηγεί στη γνωστή καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων. Παραγωγίζουμε την (1) ως προς p :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial \mu^0(T)}{\partial p} \right)_T + RT \frac{d \ln p}{dp} = \frac{RT}{p}$$

αλλά $\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = v$ και άρα $v = \frac{RT}{p} \Rightarrow$ $pV = nRT$

Εσωτερική ενέργεια και ενθαλπία ιδανικού αερίου



αποκλειστικές συναρτήσεις της T



$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{nR}{V}\right) - p = 0$$

αντικαθιστούμε την p μέσα στη μερική παράγωγο

όμοια: $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$

αρα

$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0, \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$

Για ιδανικά αέρια:

Η U και η H εξαρτώνται **μόνο** από τη θερμοκρασία

Άσκηση

Ένα kg νερού θερμαίνεται και εξατμίζεται με βρασμό στους 100°C υπό ατμοσφαιρική πίεση. Να υπολογιστούν τα q , w , ΔU , ΔH , ΔG και ΔS . Η θερμότητα εξατμίσεως στους 100°C είναι 40.6 kJ mol⁻¹.

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

Λύση: $n = 1000/18 = 55.55$ moles

$$q = n \times 40.6 = \underline{2255.6 \text{ kJ}}$$

$$\Delta H = q_p = \underline{2255.6 \text{ kJ}}$$

Ο όγκος των υδρατμών που προκύπτουν από την εξατμίση είναι:

$$\Delta V = V(g) - V(l) \approx V(g)$$

Το έργο οφείλεται στην εκτόνωση αυτού του όγκου

$$V(g) = \frac{nRT}{p} = \frac{(55.55 \text{ moles}) \times (0.082 \text{ atm.L.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (373 \text{ K})}{1 \text{ atm}} = 1699 \text{ L}$$

Άρα

$$w = - \int p dV = -p \Delta V = -1699 \text{ atm.L} = \underline{-172.3 \text{ kJ}}$$

$$\Delta U = q + w = 2256.6 - 172.3 = \underline{2083.3 \text{ kJ}}$$

$$\Delta S = \frac{q}{T} = \frac{2255.6}{373} = \underline{6.047 \text{ kJ K}^{-1}}$$

$$G = H - TS \Rightarrow (\text{υπό σταθ. } T) \Delta G = \Delta H - T \Delta S = 2255.6 - (373)(6.047) = \underline{0 \text{ kJ}}$$

Εφαρμογές της καταστατικής εξίσωσης του ιδανικού αερίου

Θερμοχωρητικότητες

↳ Εξαρτώνται μόνο από την T :

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{dU}{dT}, \quad c_V \equiv \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V = \frac{du}{dT}$$

$$C_p \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{dH}{dT}, \quad c_p \equiv \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = \frac{dh}{dT}$$

επιπλέον:

$$C_p - C_V = nR, \quad c_p - c_V = R$$

Ισόθερμες και αντιστρεπτές διεργασίες

Εφόσον $T = \text{σταθ}$, θα έχουμε: $\Delta U = nc_V \Delta T = 0$

$$w = -\int p_{\xi} dV = -\int p dV = -\int \frac{nRT}{V} dV$$

αντιστρεπτή
διεργασία

$$\Rightarrow q = -w = nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = nRT \ln \left(\frac{p_1}{p_2} \right)$$

και $q = -w$

Θερμότητα που
απορροφάται

Έργο που
εκτελείται
από το αέριο

Έργο αδιαβατικής μεταβολής

Το έργο σε μια αδιαβατική μεταβολή είναι: $\delta w = dU = nc_V dT$

και ολοκληρώνουμε δεχόμενοι ότι $c_V \neq f(T)$

$$w = nc_V (T_2 - T_1) = \frac{nc_V}{R} (p_2 V_2 - p_1 V_1)$$

Παρατήρηση: το έργο που κάνει το αέριο είναι $-w$

Έργο αδιαβατικής και αντιστρεπτής (ισεντροπικής) μεταβολής

Η βασική θερμοδυναμική εξίσωση για κλειστό σύστημα **1 mol** ιδανικού αερίου:

$$du = Tds - pdv$$

Για ιδανικό αέριο $du = c_V dT \Rightarrow c_V dT = \cancel{Tds} - pdv$
=0

$$\Rightarrow c_V dT = -\frac{RT}{v} dv \Rightarrow c_V \ln \frac{T_2}{T_1} = -R \ln \frac{v_2}{v_1} \Rightarrow$$

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = -\frac{R}{c_V} \ln \frac{v_2}{v_1} \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^{-\frac{R}{c_V}} \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^{-(\gamma-1)} \Rightarrow p_1 v_1^\gamma = p_2 v_2^\gamma$$

$$\begin{aligned} c_p - c_V &= R \\ \frac{c_p}{c_V} &= \gamma \end{aligned}$$

Άσκηση

Για 1 mole ιδανικού αερίου με σταθερό $c_v = 3 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ να υπολογιστούν οι ακόλουθες θερμοδυναμικές ποσότητες για τις εξής αντιστρεπτές διεργασίες: α) Ισόθερμη εκτόνωση από 1 L σε 10 L στους 300 K ($w, q, \Delta u, \Delta h, \Delta s = ;$). β) Αδιαβατική εκτόνωση από 1 L σε 8 L αρχίζοντας στους 300 K ($w, q, \Delta u, \Delta h, \Delta s, \Delta T = ;$).

Λύση: εφόσον οι διεργασίες είναι αντιστρεπτες: $p_{εξ} = p$

Για ένα mole ιδανικού αερίου: $pV = RT$

α) Ισόθερμη ($\Delta T=0$) και αντιστρεπτή διεργασία ιδανικού αερίου

$$w = -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = -1381 \text{ cal} \quad \Delta U = nc_v \Delta T = 0$$

$$\Delta U = q + w \Rightarrow q = 1381 \text{ cal}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + \Delta(RT) = 0 + 0 = 0$$

$$(\Delta H = nc_p \Delta T = 0)$$

$$\Delta S = \frac{q}{T} \Rightarrow \Delta S = \frac{1381}{300} = 4.6 \text{ cal K}^{-1}$$

β) Αδιαβατική και αντιστρεπτή

$$q=0, T_1=300\text{ K}, V_1=1\text{ L}, V_2=8\text{ L}, p_{\text{εξ}}=p$$
$$\Delta S = 0$$

$$\Delta S = nc_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 0 \Rightarrow c_V \ln \frac{T_2}{T_1} = -R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Rightarrow T_2 = 76\text{ K} \Rightarrow \Delta T = -224\text{ K}$$

$$\Delta U = nc_V \Delta T \Rightarrow \Delta U = w = -675\text{ cal}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + \Delta(RT) = -1125\text{ cal}$$

ή εναλλακτικά:

$$\Delta H = nc_p \Delta T = n(c_V + R)\Delta T \Rightarrow \Delta H = -1125\text{ cal}$$

Άσκηση

Ένα mole ιδανικού αερίου για το οποίο $c_p = 20.88$ και $c_v = 12.56 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ εκτονώνεται αδιαβατικά και αντιστρεπτά από πίεση 300 kPa σε τελική πίεση 100 kPa σε μια συσκευή κυλίνδρου-εμβόλου. Αν $T_1 = 590 \text{ K}$, προσδιορίστε τις T_2 , Δu , Δh και w .

Λύση: Αδιαβατική και αντιστρεπτή διεργασία ιδανικού αερίου

$$\Delta S = 0$$

Εδώ γνωρίζουμε τα όρια μεταβολής της πίεσης, οπότε θα χρησιμοποιήσουμε την

$$\Delta S = n c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - n R \ln \frac{p_2}{p_1} \Rightarrow c_p \ln \frac{T_2}{T_1} = R \ln \frac{p_2}{p_1} \Rightarrow T_2 = 381 \text{ K}$$

$$\Delta U = c_v \Delta T = 12.56 (\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (381 - 590) \text{ K} = -2625 \text{ J mol}^{-1}$$

Αδιαβατική: $\Delta U = w = -2625 \text{ J mol}^{-1}$

$$\Delta H = c_p \Delta T = 20.88 (\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (381 - 590) \text{ K} = -4364 \text{ J mol}^{-1}$$

Άσκηση

1000 mol ιδανικού αερίου με $c_V = 20.88 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ και $c_p = 29.20 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ βρίσκονται σε αρχική πίεση $p_1 = 101.3 \text{ kPa}$ και θερμοκρασία $T_1 = 295 \text{ K}$.

1) Το αέριο θερμαίνεται υπό σταθερό όγκο στους 335 K.

Να υπολογιστούν οι ποσότητες ΔU , ΔH , ΔS , q και w

2) Το αέριο θερμαίνεται αντιστρεπτά υπό σταθερή πίεση στους 335 K.

Να υπολογιστούν οι ποσότητες ΔU , ΔH , ΔS , q και w

(1 atm = 101.3 kPa, $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 1.987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

Λύση:

$$1) \quad \Delta U = n c_V \Delta T = 1000 \times 20.88 \times (335 - 295) = 835.2 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = \Delta(U + pV) = \Delta U + nR\Delta T = 1168 \text{ kJ}$$

$$\text{Υπό σταθερό όγκο: } \Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} = n c_V \ln \frac{335}{295} = 2.65 \text{ kJ K}^{-1}$$

$$w = -\int p dV = 0$$

2) Τα ΔU , ΔH εξαρτώνται μόνο από τη ΔT :

$$\Delta U = nc_v \Delta T = 1000 \times 20.88 \times (335 - 295) = 835.2 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = \Delta(U + pV) = \Delta U + nR\Delta T = 1168 \text{ kJ}$$

Υπό σταθερή πίεση: $\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = nc_p \ln \frac{335}{295} = 3.71 \text{ kJ K}^{-1}$

$$w = -\int p dV = -p\Delta V = -nR\Delta T = -332 \text{ kJ}$$

$$q_p = \Delta H$$

Άσκηση

Δείγμα ιδανικού αερίου αργού (Ar) πίεσης 1 atm και θερμοκρασίας 25°C εκτονώνεται αντιστρεπτά και αδιαβατικά από αρχικό όγκο 500 cm³ σε τελικό όγκο 1000 cm³. Υπολογίστε την τελική θερμοκρασία (T_2), το έργο εκτόνωσης (w) και τη ΔU .
Δίνεται το $c_V=12.48 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Λύση: Για μια αντιστρεπτή και αδιαβατική (ισεντροπική) διεργασία ιδανικού αερίου έχω:

$$\Delta S = nc_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 0 \Rightarrow c_V \ln \frac{T_2}{T_1} = -R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{αρα}$$

$$T_2 = T_1 \left(\frac{1000}{500} \right)^{-\frac{R}{c_V}} = 298.15 \times \left(\frac{1000}{500} \right)^{-\frac{8.314}{12.48}} = 188 \text{ K}$$

Το έργο σε μια αδιαβατική μεταβολή είναι: $\delta w = dU = nc_V dT \Rightarrow$

$$w = nc_V(T_2 - T_1) =$$

$$\frac{1 \text{ atm} \times 0.5 \text{ L}}{(0.082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298.15 \text{ K})} \times (12.48 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (188 \text{ K} - 298.15 \text{ K}) = -28 \text{ J}$$

Επειδή $q=0$, $\Delta U = w = -28 \text{ J}$.

Άσκηση

Ποσότητα υδρογόνου βρίσκεται μέσα σε κύλινδρο εφοδιασμένο με έμβολο διατομής 50 cm^2 . Ο αρχικός όγκος του αερίου (που θεωρείται ιδανικό) σε θερμοκρασία 25°C και πίεση 2 atm είναι 500 cm^3 . Υπολογίστε τη μεταβολή της εντροπίας όταν το έμβολο υποχωρεί (δηλ. έχουμε εκτόνωση του αερίου) ισοθερμοκρασιακά κατά 10 cm .

Λύση: Η ΔS για μεταβολές ιδανικών αερίων δίνεται από:

$$\Delta S = nc_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$\Delta S = nc_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$T = \text{σταθ}$



$$\Delta S = -nR \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (1)$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2)$$

Μας εξυπηρετεί η (2) γιατί ξέρουμε τα όρια μεταβολής της V

$$n = pV/RT = [(2 \text{ atm}) \times (0.5 \text{ L})] / [(0.082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (298 \text{ K})] = 0.041$$

Ο όγκος αυξάνεται κατά $50 \text{ cm}^2 \times 10 \text{ cm} = 500 \text{ cm}^3$, άρα $V_2 = 2V_1$

$$\text{Η (2) δίνει : } \Delta S = (0.041 \text{ mol}) \times (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \ln 2 = 0.24 \text{ J K}^{-1}$$

Άσκηση

Υπολογίστε τη ΔS , όταν ιδανικό αέριο Ar σε θερμοκρασία 25°C , πίεση 1 atm και όγκο 500 cm^3 , εκτονώνεται σε όγκο 1000 cm^3 , ενώ ταυτόχρονα θερμαίνεται στους 100°C . Δίνεται το $c_V=12.48 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Λύση:

$$n = \frac{1 \text{ atm} \times 0.5 \text{ L}}{(0.082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298.15 \text{ K})} = 0.0204 \text{ mol}$$

Εδώ, γνωρίζουμε τα όρια μεταβολής των T , V . Θα χρησιμοποιήσουμε την:

$$\Delta S = nc_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow$$

$$\Delta S = (0.0204 \text{ mol}) \times (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \ln 2 + \\ + (0.0204 \text{ mol}) \times (12.48 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \ln(373/298) = 0.175 \text{ J K}^{-1}.$$

Αποκλίσεις από την αέρια συμπεριφορά

α) σε υψηλές πιέσεις υπερिशύουν οι απωστικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων και το αέριο συμπιέζεται δυσκολότερα από ένα ιδανικό αέριο όπου αγνοούμε τις δυνάμεις αυτές

β) σε ενδιάμεσες πιέσεις υπερिशύουν οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων και το αέριο είναι ευκολότερα συμπιέσιμο από ένα ιδανικό αέριο

γ) σε χαμηλές πιέσεις οι μέσες αποστάσεις των μορίων είναι τέτοιες που μπορούν να αγνοηθούν οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις και το αέριο να συμπεριφέρεται ιδανικά.

Μοριακές αλληλεπιδράσεις

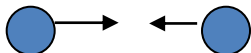
Πραγματικά (μη ιδανικά αέρια)

Ρόλος απωστικών και ελκτικών δυνάμεων μεταξύ των μορίων –
Μοριακές αλληλεπιδράσεις

- **σε χαμηλές πιέσεις:** οι αποστάσεις μεταξύ των μορίων είναι τέτοιες που αγνοούνται οι αλληλεπιδράσεις. Το αέριο συμπεριφέρεται ιδανικά



- **σε ενδιάμεσες πιέσεις:** υπερισχύουν οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων. Το αέριο συμπιέζεται ευκολότερα από ένα ιδανικό αέριο



- **σε υψηλές πιέσεις:** υπερισχύουν οι απωστικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων. Το αέριο συμπιέζεται δυσκολότερα από ένα ιδανικό αέριο



Η συμπεριφορά αυτή αναπαρίσταται με τον παράγοντα συμπιεστότητας

Παράγοντας συμπίεστικότητας

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



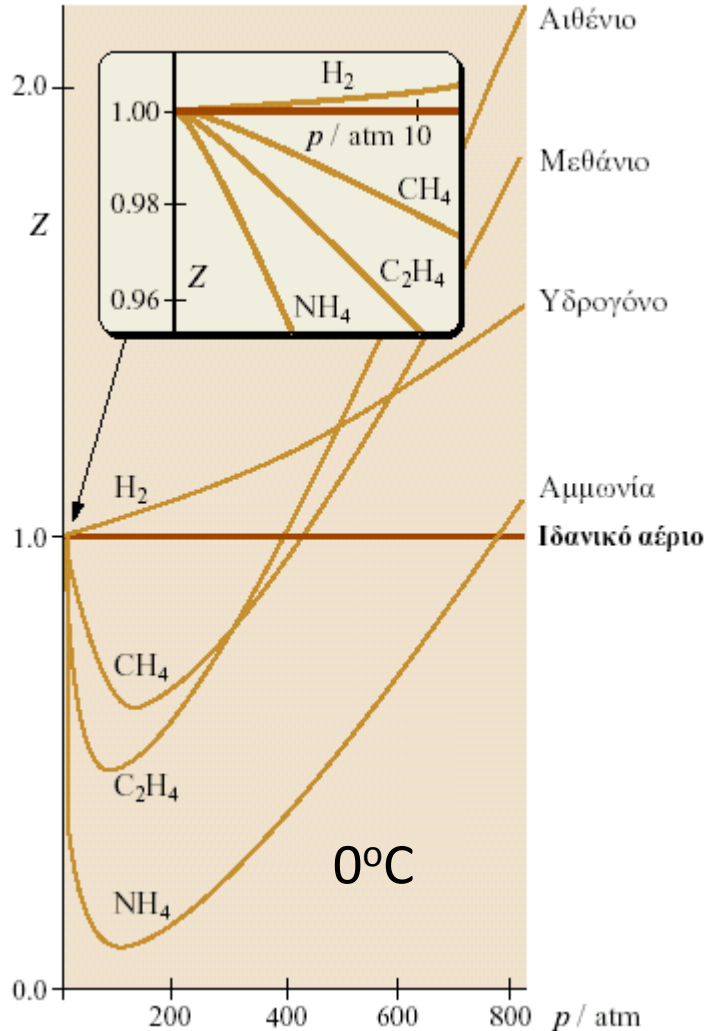
- Για ιδανικά αέρια: $Z = 1$

Η απόκλιση του Z από τη μονάδα εκφράζει την απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά

- σε χαμηλές πιέσεις: $Z \approx 1$
(ιδανική συμπεριφορά)

- σε ενδιάμεσες πιέσεις: $Z < 1$
(υπερισχύουν οι ελκτικές δυνάμεις →
το αέριο συμπιέζεται ευκολότερα:
 $pV < pV_{ιδαν}$)

- σε υψηλές πιέσεις: $Z > 1$
(υπερισχύουν οι απωστικές δυνάμεις →
το αέριο συμπιέζεται δυσκολότερα:
 $pV > pV_{ιδαν}$)



Καταστατικές εξισώσεις πραγματικών αερίων

Α. Καταστατικές εξισώσεις virial (Kammerlingh Onnes)

Περιγράφουν σημαντικές αποκλίσεις από ιδανική συμπεριφορά

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

B, C κλπ: δεύτερος, τρίτος κλπ συντελεστής virial

Εξαρτώνται από την T

Συχνά λαμβάνεται υπόψη μόνο ο B . Υπάρχει δε μια θερμοκρασία, όπου $B = 0$ (Θερμοκρασία Boyle, T_B)

$$pυ \approx RT_B$$

Για αρκετά μεγάλη περιοχή πιέσεων

B. Καταστατική εξίσωση Van der Waals

Για p λίγο πάνω από την ατμοσφαιρική:

- ο μη μηδενικός **όγκος** των μορίων του αερίου περιορίζει ουσιαστικά τον «διαθέσιμο όγκο» από V σε $(V - nb)$
Έτσι, μπορούμε να «διορθώσουμε» την εξίσωση των ιδανικών αερίων:

$$p(V - nb) = nRT \quad , \quad p = \frac{nRT}{(V - nb)}$$

- αποκλίσεις σε σχέση με την **πίεση**

p : εξαρτάται από

συχνότητα κρούσεων με τοιχώματα	$\propto \frac{n}{V}$
ένταση της κάθε κρούσης	$\propto \frac{n}{V}$

Οι ελκτικές δυνάμεις μειώνουν και τις δύο

Άρα η πίεση θα μειώνεται ανάλογα με το τετράγωνο της πυκνότητας n/V

$$p = \frac{nRT}{(V - nb)} - a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \quad \text{ή} \quad \left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT$$

Εξάρτηση της U από V

Αποδείξτε ότι ένα αέριο που ακολουθεί την καταστατική εξίσωση (180) έχει μια εσωτερική ενέργεια (αλλά όχι ενθαλπία) που είναι αποκλειστική συνάρτηση της T , σε περιοχή συνθηκών όπου η παράμετρος b θεωρείται σταθερή.

Μέθοδος: Αρκεί να δείξουμε ότι

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

Απάντηση: Χρησιμοποιούμε την πρώτη θερμοδυναμική καταστατική εξίσωση

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T, n_i} = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V, n_i} - p$$

και αντικαθιστούμε την πίεση στο μερικό διαφορικό

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T, n_i} = \frac{nRT}{V - nb} - p = 0$$

Πτητικότητα

Στην περίπτωση του ιδανικού αερίου και σε σταθερή θερμοκρασία το χημικό δυναμικό είναι γραμμική συνάρτηση του λογαρίθμου της πίεσης. Για τα πραγματικά αέρια εισάγουμε ένα είδος υποθετικής πίεσης που θα την ονομάσουμε *πτητικότητα*, f , και που θα έχει ως χαρακτηριστική ιδιότητα να ικανοποιεί μια σχέση της μορφής:

Πτητικότητα πραγματικού αερίου: $\mu = \mu^0(T) + RT \ln f$

$$f=f(T,p) \text{ και } \frac{f}{p} \rightarrow 1 \text{ για } p \rightarrow 0$$

Υπολογισμός πτητικότητας - 1

Θα αναπτύξουμε τώρα μια σχέση με την οποία θα είναι δυνατός ο υπολογισμός της πτητικότητας από πειραματικά δεδομένα

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

όπου $f = f(p, T)$. Παραγωγίζουμε ως προς p υπό T σταθερό, και έχουμε:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial \mu^0(T)}{\partial p} \right)_T + RT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial p} \right)_T$$

Το αριστερό μέλος ισούται με v , ενώ ο πρώτος όρος του 2ου μέλους είναι μηδέν. Άρα :

Υπό σταθερή θερμοκρασία: $v dp = RT d \ln f$

Αφαιρούμε τώρα και από τα δύο μέλη της σχέσης αυτής την ποσότητα $RT d \ln p$ και παίρνουμε:

$$\text{Υπό σταθερή θερμοκρασία:} \quad d \ln \frac{f}{p} = \left(\frac{v}{RT} - \frac{1}{p} \right) dp$$

Υπολογισμός πτητικότητας - 2

Μπορούμε τώρα να ολοκληρώσουμε αυτή τη σχέση από $p = 0$ (όπου θα έχουμε και $f = 0$) έως $p = p$ (όπου $f = f$):

$$\ln\left(\frac{f}{p}\right)_{p=p} - \ln\left(\frac{f}{p}\right)_{p=0} = \int_0^p \left(\frac{v}{RT} - \frac{1}{p}\right) dp \quad \Rightarrow \quad \ln\left(\frac{f}{p}\right) = \int_0^p \left(\frac{v}{RT} - \frac{1}{p}\right) dp$$

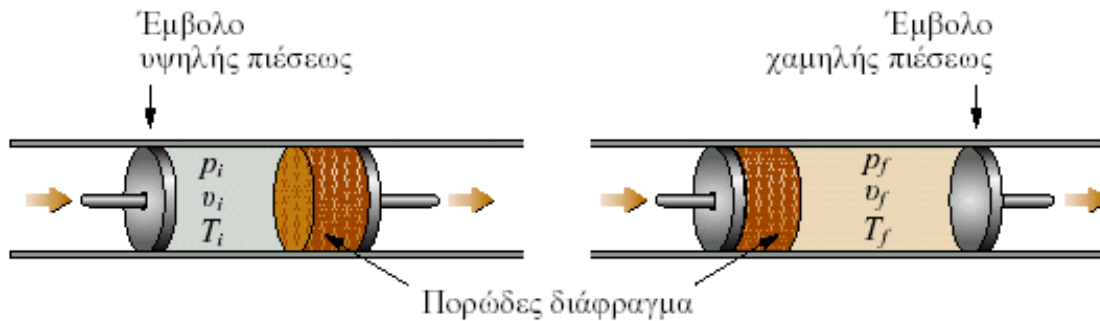
Η παραπάνω εξίσωση δίνει την πτητικότητα σε πίεση p και θερμοκρασία T με τη βοήθεια του ολοκληρώματος που μπορεί να υπολογιστεί από πειραματικά δεδομένα. Εισάγοντας δε το συντελεστή συμπίεστικότητας έχουμε:

$$\ln\left(\frac{f}{p}\right) = \int_0^p \left(\frac{Z-1}{p}\right) dp$$

Επομένως, ο λόγος f/p υπολογίζεται είτε α) με γραφική ολοκλήρωση, με τη βοήθεια διαγράμματος $(Z - 1)/p$ ως προς p , είτε β) με άμεση αναλυτική ολοκλήρωση εάν ξέρουμε τα v ή Z υπό μορφή εκθετικών σειρών της πίεσης. Η ολοκλήρωση είναι πολύ εύκολη και δίνει:

$$\ln\left(\frac{f}{p}\right) = \frac{bp}{RT}$$

Φαινόμενο Joule-Thomson



Διέλευση αερίου ρεύματος από περιοχή υψηλής πίεσης σε περιοχή χαμηλής πίεσης διαμέσου πορώδους διαφράγματος μέσα σε σωλήνα με αδιαβατικά τοιχώματα

- το φαινόμενο διαφοροποιείται ανάλογα με την έκταση και το χαρακτήρα της απόκλισης από την ιδανική συμπεριφορά για το αέριο. Μπορεί να οδηγήσει σε **ψύξη ή θέρμανση** του αερίου (κρυογενική).
- η διεργασία είναι ισενθαλπική.
Έτσι, η μεταβολή της T σαν αποτέλεσμα της αλλαγής στην p , υπό σταθερή H , αναπαρίσταται με την ακόλουθη μερική παράγωγο

$$\mu_{JT} \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h \quad \text{συντελεστής Joule Thomson}$$

με τη βοήθεια των $\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h$, $\left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p$, $\left(\frac{\partial p}{\partial h} \right)_T = -1$ και $c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p$

Συντελεστής Joule-Thompson - Κρυογενική

παίρνουμε $\mu_{JT} = -\frac{1}{c_p} \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T$ → μηδέν για ιδανικά αέρια



δεν μεταβάλλεται η T

Γενικά όμως έχουμε:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T = v(1 - \alpha T) \quad \text{και άρα} \quad \mu_{JT} = \frac{v}{c_p} (\alpha T - 1)$$

↖
συντελεστής
θερμικής διαστολής

Έτσι, επειδή $dp < 0$, για να έχουμε ψύξη ($dT < 0$)
θα πρέπει ο μ_{JT} να είναι θετικός και αυτό εξασφαλίζεται
σε θερμοκρασίες όπου $\alpha T > 1$



έτσι, υπάρχει μια θερμοκρασία (θερμοκρασία αναστροφής)
για την οποία $\mu_{JT} = 0$

Γραμμομοριακές και Μερικές Γραμμομοριακές Ιδιότητες

U, S, V, H, A, G

Αναφέρονται στο σύνολο του Συστήματος

Αναζητούμε τώρα τη **συνεισφορά** του κάθε συστατικού στην ολική ιδιότητα

και μάλιστα 1 mole
του συστατικού

Για ένα συστατικό:

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

Γραμμομοριακή ιδιότητα:	$u = \frac{U}{n}, s = \frac{S}{n}, v = \frac{V}{n}$	κλπ
-------------------------	---	-----

Αρα, η (1) δίνει: $ndu + udn = Tnds + Tsdn - pndv - pvdn + \mu dn$

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

Με ανάλογο τρόπο:

$$du = Tds - pdv$$

$$dh = Tds + vdp$$

$$da = -sdT - pdv$$

$$dg = -sdT + vdp$$

Οι γραμμομοριακές ποσότητες δεν εξαρτώνται από το μέγεθος του συστήματος. Είναι εντατικές ιδιότητες

Μερικές γραμμομοριακές ιδιότητες

σε πολυσυστατικά συστήματα



Αναζητούμε ανάλογες ποσότητες, π.χ. \bar{u}_i
για να εκφράσουμε τις ολικές ιδιότητες, π.χ. U
ως άθροισμα συνεισφορών του κάθε συστατικού i .
Δηλ. έτσι ώστε $U = \sum n_i \bar{u}_i$ και γενικά: $Y = \sum n_i \bar{y}_i$

Ορίζουμε τη μερική γραμμομοριακή τιμή της Y για το συστατικό i , ως:

$$\bar{y}_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} \quad Y = \sum n_i \bar{y}_i$$

Γενικά μπορούμε να γράψουμε:

$$Y = Y(p, T, n_1, n_2, \dots) \Rightarrow dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \sum \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} dn_i$$

Θα ολοκληρώσουμε υπό p, T σταθερά

$$dY = \sum \bar{y}_i dn_i \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Τέχνασμα ολοκλήρωσης:} \\ \text{Η } Y \text{ είναι εκτατική ιδιότητα. Έτσι, αν το αρχικό} \\ \text{Σύστημα μεγαλώσει } k \text{ φορές, η } Y \text{ θα γίνει } kY \\ \text{και τα } n_i \text{ θα γίνουν } kn_i \end{array} \right\}$$

έτσι,
$$\Delta Y = \sum \bar{y}_i \Delta n_i \Rightarrow (k-1)Y = \sum \bar{y}_i (k-1)n_i \Rightarrow Y = \sum n_i \bar{y}_i$$

Που πιστοποιεί ακριβώς ότι ο ορισμός που δώσαμε εξασφαλίζει ότι η Y μπορεί να εκφραστεί σε όρους που υποδηλώνουν τη συνεισφορά του κάθε συστατικού στην ολική ιδιότητα

$$\bar{v}_i \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j}$$

$$V = \sum n_i \bar{v}_i$$

$$\bar{u}_i \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j}$$

$$U = \sum n_i \bar{u}_i$$

$$\bar{h}_i \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j}$$

$$H = \sum n_i \bar{h}_i$$

$$\bar{s}_i \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j}$$

$$S = \sum n_i \bar{s}_i$$

$$\bar{a}_i \equiv \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j}$$

$$A = \sum n_i \bar{a}_i$$

$$\bar{g}_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} = \mu_i$$

$$G = \sum n_i \bar{g}_i = \sum n_i \mu_i$$

Σχέσεις μερικών παραγώγων του μ

Μεταξύ των μερικών γραμμομοριακών ιδιοτήτων ισχύουν οι ίδιες σχέσεις που έχουμε μεταξύ των αντιστοίχων εκτατικών ολικών ιδιοτήτων:

Π.χ. $H = U + pV$ και παραγωγίζοντας ως προς n_i υπό σταθερά p, T :

$$\bar{h}_i = \bar{u}_i + p\bar{v}_i \quad \text{Ανάλογα, παίρνουμε:}$$

$$\bar{a}_i = \bar{u}_i - T\bar{s}_i \quad \text{και} \quad \mu_i = \bar{g}_i = \bar{h}_i - T\bar{s}_i \quad (1)$$

Ξεκινώντας τώρα από την:

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

γράφουμε δύο σχέσεις του Maxwell:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p, n_i, n_j} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j} = -\bar{s}_i$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T, n_i, n_j} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j} = \bar{v}_i$$

και συνδυάζοντας με την (1):

$$\mu_i = \bar{h}_i + T \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p, n_i, n_j}$$

και με αναδιάταξη των όρων:

$$\left(\frac{\partial \mu_i / T}{\partial T}\right)_{p, n_i, n_j} = -\frac{\bar{h}_i}{T^2}$$

για συστατικά μείγματος

οι τρεις τελευταίες σχέσεις μπορούν να γραφούν και για καθαρό συστατικό

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_p = -s_i$$

για καθαρό συστατικό

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_T = v_i$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i / T}{\partial T}\right)_p = -\frac{h_i}{T^2}$$

Άσκηση

Να εξαγάγετε τις βασικές θερμοδυναμικές εξισώσεις για τις μερικές γραμμομοριακές ιδιότητες $\bar{u}_i, \bar{h}_i, \bar{a}_i, \bar{g}_i$

Λύση: Ξεκινάμε από τη βασική θερμοδυναμική εξίσωση της U :

$$\begin{aligned}dU &= TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \Rightarrow d \sum (n_i \bar{u}_i) = Td \sum (n_i \bar{s}_i) - pd \left(\sum n_i \bar{v}_i \right) \\ &+ \sum_i \mu_i dn_i \Rightarrow \sum_i n_i d\bar{u}_i + \sum_i \bar{u}_i dn_i = T \sum_i n_i d\bar{s}_i + T \sum_i \bar{s}_i dn_i - p \sum_i n_i d\bar{v}_i \\ &- p \sum_i \bar{v}_i dn_i + \sum_i \mu_i dn_i \Rightarrow \sum_i n_i d\bar{u}_i = T \sum_i n_i d\bar{s}_i - p \sum_i n_i d\bar{v}_i + \\ &+ \sum_i \left(\cancel{\mu_i - \bar{u}_i - p\bar{v}_i + T\bar{s}_i} \right) dn_i \Rightarrow d\bar{u}_i = Td\bar{s}_i - pd\bar{v}_i\end{aligned}$$

Ομοίως εξάγονται και οι άλλες:

$$d\bar{u}_i = Td\bar{s}_i - pd\bar{v}_i$$

$$d\bar{a}_i = -\bar{s}_i dT - pd\bar{v}_i$$

$$d\bar{h}_i = Td\bar{s}_i + \bar{v}_i dp$$

$$d\bar{g}_i = -\bar{s}_i dT + \bar{v}_i dp$$

Πτητικότητα πραγματικού αερίου

Για το ιδανικό αέριο είδαμε ότι: $\mu = \mu^0(T) + RT \ln p$ (1)

Η σχέση αυτή παύει να ισχύει για τα πραγματικά αέρια

Ενδείκνυται όμως η διατήρηση της μορφής της (1) με την εισαγωγή της **πτητικότητας**

Χημικό δυναμικό πραγματικού αερίου

$$\mu = \mu^0(T) + RT \ln f \quad f : \text{πτητικότητα}$$

$$f = f(T, p) \quad , \quad \frac{f}{p} \rightarrow 1 \quad \text{για} \quad p \rightarrow 0$$

Υπολογισμός πτητικότητας

A. Προσεγγιστικά η πτητικότητα υπολογίζεται ως: $f \approx \frac{p^2}{P_{ιδαν}}$

Όπου p είναι η πραγματική πίεση, και $p_{ιδαν}$ η πίεση που θα είχε εάν συμπεριφερόταν ιδανικά

B. $\mu = \mu^0(T) + RT \ln f, \quad f = f(T, p)$

παραγωγίζουμε ως προς p υπό T : σταθερό

$$\underbrace{\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T}_v = \left(\frac{\cancel{\partial \mu^0(T)}}{\cancel{\partial p}}\right)_T + RT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial p}\right)_T \quad \text{αρα}$$

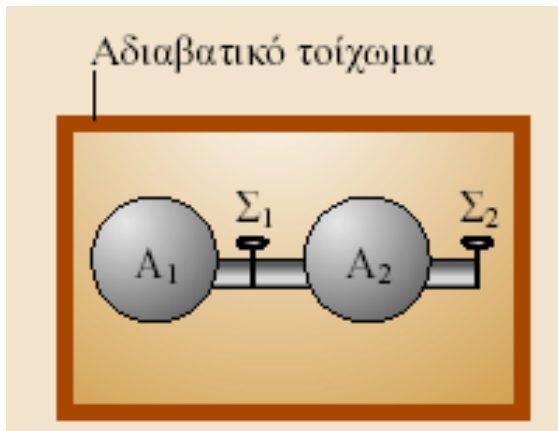
$$v dp = RT d \ln f \Rightarrow v dp - RT d \ln p = RT d \ln f - RT d \ln p \Rightarrow$$

$$v dp - RT \frac{dp}{p} = RT d \ln \frac{f}{p} \Rightarrow$$

$$d \ln \frac{f}{p} = \left(\frac{v}{RT} - \frac{1}{p} \right) dp, \quad T = \text{σταθ}$$

Άσκηση

Δύο οβίδες A_1 και A_2 με παχιά χαλύβδινα τοιχώματα όγκου 1 L η καθεμιά συνδέονται με στρόφιγγα Σ_1 και μπορούν να εκκενωθούν μέσω της Σ_2 . Γεμίζουμε την A_1 στους 300 K με ένα mole αερίου Kr, κλείνουμε την Σ_1 και εκκενώνουμε την A_2 . Με τις Σ_1 και Σ_2 κλειστές, περιβάλλουμε πρώτα τις οβίδες με αδιαβατικά τοιχώματα στους 300 K και μετά ανοίγουμε τη Σ_1 ώστε το αέριο να κατανεμηθεί γρήγορα μεταξύ των 2 οβίδων. Υποθέτοντας ότι το αέριο Kr υπακούει την εξίσωση van der Waals με $a=2.3 \times 10^6 \text{ atm cm}^6 \text{ mol}^{-2}$, $b=40 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ και $c_v = 3 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (ανεξάρτητο της T) υπολογίστε τα ΔU , ΔS και ΔT .



Λύση: ανοίγοντας τη Σ_1 θα έχουμε εκτόνωση έναντι μηδενικής πίεσης. $w=0$

Επιπλέον, λόγω αδιαβατικών τοιχωμάτων: $q=0$
άρα, $\Delta U = 0$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = 0$$

$$\Rightarrow nc_V dT + \underbrace{\left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right]}_{\frac{a}{V^2} \quad (n=1)} dV = 0 \Rightarrow dT = -\frac{a}{v^2 c_V} dv \Rightarrow \Delta T = -\frac{a}{c_V} \left[\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right] \Rightarrow \Delta T = -4.75 \text{ K}$$

Για την εντροπία

$$dS = \underbrace{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V}_{\frac{R}{v-b}} dV + \frac{nc_V}{T} dT \quad \left. \vphantom{dS} \right\} \Rightarrow \Delta S = R \ln \frac{v_2 - b}{v_1 - b} + c_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Rightarrow \Delta S = 1.32 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Άσκηση

Για ένα αέριο που ακολουθεί την εξίσωση van der Waals, βρείτε τις μερικές παραγώγους της p ως προς V και T .

Λύση:

$$p = \frac{nRT}{(V - nb)} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{nRT}{(V - nb)^2} + \frac{2an^2}{V^3}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{(V - nb)}$$

Άσκηση

Να ολοκληρώσετε την ανωτέρω σχέση για να καταστεί υπολογίσιμος ο λόγος f/p

Λύση: Για να διευκολυνθούμε στην ολοκλήρωση της διαφορικής εξίσωσης θα πρέπει να κάνουμε μια «βολική» επιλογή οριακών συνθηκών

Ολοκληρώνουμε από $p=0$ (όπου $f=0$) έως $p=p$ (όπου $f=f$)

$$\ln\left(\frac{f}{p}\right)_{p=p} - \cancel{\ln\left(\frac{f}{p}\right)_{p=0}} = \int_0^p \left(\frac{v}{RT} - \frac{1}{p} \right) dp \quad (1)$$

και με εισαγωγή του Z

$$\ln\left(\frac{f}{p}\right) = \int_0^p \left(\frac{Z-1}{p} \right) dp$$

Άσκηση

Να υπολογίσετε τον λογάριθμο του f/p για ένα πραγματικό αέριο που ακολουθεί την καταστατική εξίσωση $p(V - nb) = nRT$

Λύση: Θα ξεκινήσουμε από την ολοκληρωμένη μορφή (1) που βρήκαμε στην προηγούμενη άσκηση:

$$\ln\left(\frac{f}{p}\right) = \int_0^p \left(\frac{v}{RT} - \frac{1}{p} \right) dp$$

Η καταστατική μας εξίσωση για 1 mole: $p(v - b) = RT \Rightarrow p = \frac{RT}{v - b}$

αρα

$$\ln\left(\frac{f}{p}\right) = \int_0^p \left(\frac{v}{RT} - \frac{v - b}{RT} \right) dp \Rightarrow \ln\left(\frac{f}{p}\right) = \int_0^p \left(\frac{b}{RT} \right) dp \Rightarrow$$

$$\ln\left(\frac{f}{p}\right) = \frac{bp}{RT}$$

Άσκηση

Ένα γραμμομόριο αερίου βρίσκεται υπό πίεση $p = 100 \text{ atm}$ και καταλαμβάνει όγκο $V = 300 \text{ cm}^3$ στους 300 K . Να υπολογιστεί η πτητικότητα του αερίου

Λύση: θα χρησιμοποιήσουμε τη σχέση $f \approx \frac{p^2}{P_{\text{idαν}}}$

$$P_{\text{idαν}} = \frac{nRT}{V} = \frac{(1 \text{ mol}) \times (0.082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (300 \text{ K})}{0.3 \text{ L}} = 82 \text{ atm}$$

$$f \approx \frac{(100 \text{ atm})^2}{82 \text{ atm}} = 122 \text{ atm}$$

Άσκηση

1000 mol ιδανικού αερίου με $c_v = 20.88 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ και $c_p = 29.20 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ βρίσκονται σε αρχική πίεση $p_1 = 101.3 \text{ kPa}$ και θερμοκρασία $T_1 = 305 \text{ K}$.

Το αέριο εκτονώνεται αδιαβατικά μέχρι τριπλασιασμού του όγκου του. Να υπολογιστούν οι ποσότητες ΔS , w και ΔT στις περιπτώσεις:

α) αντιστρεπτής εκτόνωσης (ΔS_α , w_α , ΔT_α)

β) μη αντιστρεπτής εκτόνωσης εντός κενού δοχείου (ΔS_κ , w_κ , ΔT_κ)

($1 \text{ atm} = 101.3 \text{ kPa}$, $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 1.987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0.082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Λύση:

A) Η διεργασία είναι αδιαβατική: $q = 0$

Για μια αντιστρεπτή και αδιαβατική (ισεντροπική) διεργασία ιδανικού αερίου έχω:

$$\Delta S = nc_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 0 \Rightarrow c_v \ln \frac{T_2}{T_1} = -R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{-\frac{R}{c_v}} = 305 \times (3)^{-\frac{8.314}{20.88}} = 197 \text{ K} \Rightarrow \Delta T_\alpha = -108 \text{ K}$$

Άρα: $w = \Delta U = nc_v \Delta T = (1000 \text{ mol}) \times (20.88 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (-108 \text{ K})$
 $= -2255 \text{ kJ}$

B) αδιαβατική διεργασία: $q = 0$

Εκτόνωση εντός κενού δοχείου: $w_\kappa = 0$

Άρα: $\Delta U = q + w = 0$

Άρα: $\Delta T_\kappa = 0$ (ιδανικό αέριο με σταθερή U)

$$\Delta S = \cancel{nc_v \ln \frac{T_2}{T_1}} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln 3 = 9.13 \text{ kJ K}^{-1}$$

Άσκηση

Για 1 mole ιδανικού αερίου με σταθερό $c_v = 3 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ να υπολογιστούν οι ακόλουθες θερμοδυναμικές ποσότητες για τις εξής αντιστρεπτές διεργασίες: α) Ισοβαρής εκτόνωση από 1 L σε 2 L αρχίζοντας στους 300 K ($w, q, \Delta u, \Delta h, \Delta T = ;$). β) Ισόχωρη θέρμανση από 300 K σε 600 K ($w, q, \Delta u, \Delta h = ;$).

Λύση:

A) Ισοβαρής και αντιστρεπτή εκτόνωση: $p_{εξ} = p = \text{σταθερή}$

$$\Delta p = 0 \Rightarrow p_2 - p_1 = R \left(\frac{T_2}{V_2} - \frac{T_1}{V_1} \right) = 0 \Rightarrow T_2 = 600 \text{ K} \Rightarrow \Delta T = 300 \text{ K}$$

$$w = -\int p_{εξ} dV = -p\Delta V = -R\Delta T = -600 \text{ cal mol}^{-1}$$

$$\Delta U = c_v \Delta T \Rightarrow \Delta U = 900 \text{ cal mol}^{-1}$$

$$\Delta U = q + w \Rightarrow q = \Delta U - w \Rightarrow q = 1500 \text{ cal mol}^{-1}$$

$$\Delta H = q_p = 1500 \text{ cal mol}^{-1}$$

B) Ισόχωρη θέρμανση από $T_1 = 300 \text{ K}$ σε $T_2 = 600 \text{ K}$, $\Delta V = 0$

$$w = -\int p_{\varepsilon\xi} dV = -p\Delta V = 0 \qquad \Delta U = c_v \Delta T \Rightarrow \Delta U = 900 \text{ cal mol}^{-1}$$

$$\Delta U = q + w = q = 900 \text{ cal mol}^{-1} \qquad \Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + \Delta(RT) \\ \Rightarrow \Delta H = 1500 \text{ cal mol}^{-1}$$

Άσκηση

Θεωρούμε ένα ιδανικό αέριο με $c_v = 20.88 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ και $c_p = 29.20 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Η αρχική κατάσταση του αερίου είναι 100 kPa και 295 K.

α) 1000 moles του αερίου θερμαίνονται υπό σταθερό όγκο στους 355 K. Υπολογίστε τα ΔU , ΔH , ΔS , q και w .

β) 1000 moles του αερίου θερμαίνονται από την αρχική τους κατάσταση υπό σταθερή πίεση στους 355 K. Υπολογίστε τα ΔU , ΔH , ΔS , q και w αν η διεργασία είναι αντιστρεπτή.

Λύση: Για ένα ιδανικό αέριο με σταθερές θερμοχωρητικότητες:

$$\Delta U = nc_v \Delta T$$

$$\Delta H = nc_p \Delta T$$

$$\Delta S = n \left(c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$\Delta S = n \left(c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1} \right)$$

$$\alpha) \Delta U = (1000 \text{ mol}) \times (20.88 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (355 - 295 \text{ K}) = 1253 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = (1000 \text{ mol}) \times (29.20 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (355 - 295 \text{ K}) = 1752 \text{ kJ}$$

$$\Delta S = n \left(c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right) = (1000 \text{ mol}) \times \left((20.88 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times \ln \frac{355}{295} \right)$$

$$= 3865.8 \text{ J K}^{-1}$$

$$w = - \int p_{\text{ext}} dV = 0 \quad \text{και από τον 1}^\circ \text{ Νόμο: } q = \Delta U = 1253 \text{ kJ}$$

$$\beta) \Delta U = (1000 \text{ mol}) \times (20.88 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (355 - 295 \text{ K}) = 1253 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = (1000 \text{ mol}) \times (29.20 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (355 - 295 \text{ K}) = 1752 \text{ kJ}$$

$$\Delta S = n \left(c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1} \right) = (1000 \text{ mol}) \times \left((29.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times \ln \frac{355}{295} \right)$$

$$= 5406.2 \text{ J K}^{-1}$$

Για αντιστρεπτή διεργασία υπό σταθερή πίεση έχουμε:

$$q = \Delta H = 1752 \text{ kJ}$$

$$\text{Και από τον 1}^\circ \text{ Νόμο: } \Delta U = q + w \Rightarrow w = \Delta U - q =$$

$$= 1253 \text{ kJ} - 1752 \text{ kJ} = -499 \text{ kJ}$$

Αναφορές

Οι εικόνες στις διαφάνειες 26, 33 και 45 είναι από το βιβλίο Μπογοσιάν, Σ. (2008) Χημική Θερμοδυναμική, Πάτρα: ΕΑΠ, σ. 125, 129 και 144.



Τέλος Ενότητας

Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Πατρών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Σημείωμα Ιστορικού Εκδόσεων Έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.0.



Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Πανεπιστήμιο Πατρών. Καθηγητής, Σογομών Μπογοσιάν.
«Θερμοδυναμική Ι». Έκδοση: 1.0. Πάτρα 2015.

Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:

<https://eclass.upatras.gr/courses/CMNG2180/>



Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.