

ΧΗΜ 201-ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι

2^ο Εξάμηνο ΧΗΜΗΠΕΡ – 4^ο Εξάμηνο ΜΗΠΕΡ

Εισαγωγική διάλεξη

Δρ. Πέτρος Γκίκας, Καθηγητής

Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος,
Πολυτεχνείο Κρήτης

ΧΗΜ 201- Φυσικοχημεία Ι

Προτεινόμενη βιβλιογραφία

- Φυσικοχημεία, Peter Atkins, Julio de Paula, James Keeler, Εκδότης: Ίδρυμα Τεχνολογίας & Έρευνας-Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Έκδοση: 1η/2020, ISBN: 978-960-524-591-7, Κωδικός Βιβλίου στον Εύδοξο: 94690187
- Φυσικοχημεία, Kurt W Kolasinski, Εκδότης: Εκδόσεις Κριτική ΑΕ, Έκδοση: 1η έκδ./2020, ISBN: 978-960-586-346-3, Κωδικός Βιβλίου στον Εύδοξο: 94645324

ΧΗΜ 201- Φυσικοχημεία Ι

Θεωρία

Παρουσιάσεις

- Παράδοση θεωρίας
- Φροντιστηριακές ασκήσεις

Εργαστήρια

Εργαστηριακές ασκήσεις:

- Εκχύλιση
- Απόσταξη



Τελικός Βαθμός Εργαστηρίου:

$$0,7 \times (\text{Μέσος Όρος Εργασιών}) + 0,3 \times (\text{Βαθμός Τελικής Εξέτασης Εργαστηρίου})$$

ΧΗΜ 201- Φυσικοχημεία Ι

Αξιολόγηση

Γραπτή τελική εξέταση που περιλαμβάνει:

- Θεωρία
- Επίλυση προβλημάτων



Τελικός Βαθμός Μαθήματος :

$0,2 \times (\text{Βαθμός εργαστηρίου}) + 0,8 \times (\text{Βαθμός Τελικής Εξέτασης Μαθήματος})$

Περιεχόμενο μαθήματος (1/2)

- Εισαγωγή στη Φυσικοχημεία-Καταστάσεις της ύλης.
- Η αέρια κατάσταση της ύλης: Ιδανική και μη-ιδανική συμπεριφορά, εμπειρικοί νόμοι, καταστατικές εξισώσεις (ιδανικών και μη-ιδανικών αερίων).
- 1^{ος} Νόμος της Θερμοδυναμικής και εφαρμογές.
- Θερμοχημεία- Καταστατικές συναρτήσεις.
- 2^{ος} Νόμος της Θερμοδυναμικής και εφαρμογές.
- Φυσικοί μετασχηματισμοί καθαρών ουσιών.
- Μείγματα: Θερμοδυναμική περιγραφή και ιδιότητες.

Περιεχόμενο μαθήματος (2/2)

- Διαγράμματα φάσεων δυαδικών συστημάτων (υγρά).
- Διαγράμματα φάσεων δυαδικών συστημάτων (στερεά), τριαδικών συστημάτων- ενεργότητες.
- Φυσική και χημική ρόφηση – Ισόθερμες.
- Χημική ισορροπία: Σταθερά ισορροπίας, επίδραση συνθηκών στην ισορροπία.
- Κβαντική θεωρία: αρχές κβαντικής μηχανικής - κυματοσυναρτήσεις και τελεστές.

Προσδοκώμενα αποτελέσματα (1/2)

Οι δεξιότητες που αναμένεται να αναπτύξει ο φοιτητής/τρια με την επιτυχή ολοκλήρωση του μαθήματος είναι:

- Ικανότητα ερμηνείας των φυσικών φαινομένων σε μοριακό επίπεδο.
- Ικανότητα πραγματοποίησης μετατροπών μονάδων μέτρησης φυσικών μεγεθών που απαντώνται συχνά στη Χημική και Περιβαλλοντική Μηχανική.
- Ικανότητα πραγματοποίησης τεχνικών υπολογισμών.
- Ικανότητα κατάστρωσης και επίλυσης ισοζυγίων μάζας και ενέργειας, σχετικά απλών προβλημάτων της Χημικής και Περιβαλλοντικής Μηχανικής.

Προσδοκώμενα αποτελέσματα (2/2)

- Κατανόηση βασικών εννοιών/αρχών της Φυσικοχημείας, διεργασιών του μικρόκοσμου του μακρόκοσμου, και της συμπεριφορά της ύλης.
- Κατανόηση της συμπεριφοράς ιδανικών και μη ιδανικών αερίων.
- Κατανόηση των διαφόρων καταστάσεων και φάσεων της ύλης, της ισορροπίας φάσεων, και των αρχών διαχωρισμού των διαφόρων καταστάσεων της ύλης.
- Κατανόηση 1^{ου} και 2^{ου} Νόμου της Θερμοδυναμικής και εφαρμογές τους σε θερμοδυναμικούς υπολογισμούς και διεργασίες.
- Οι μεθοδολογίες με τις οποίες οδηγούμαστε στην ανάλυση και στο σχεδιασμό διεργασιών της Χημικής και Περιβαλλοντικής Μηχανικής.

Τι είναι Φυσικοχημεία;

- Οι **W. Ostwald** και **S. Arrhenius**, πριν περίπου από ένα αιώνα, ήταν από τους πρωτοπόρους στην εδραίωση ενός νέου επιστημονικού κλάδου, της **Φυσικοχημείας**.

Φυσικοχημεία (Physical Chemistry):

- Είναι η **Επιστήμη** που μελετά φυσικά φαινόμενα του μακρόκοσμου, βασιζόμενη σε δράσεις που συμβαίνουν σε μοριακό επίπεδο.

Φυσικά ↔ Χημικά Φαινόμενα

Φυσικοχημεία λοιπόν είναι η Επιστήμη:

- Που ξεκινά από τον **ΜΙΚΡΟΚΟΣΜΟ** (την δομή της ύλης) για να φθάσει και να ερμηνεύσει φαινόμενα που συμβαίνουν στον **ΜΑΚΡΟΚΟΣΜΟ** (σύνολο μορίων, υλικά, σύμπαν) και να εξηγήσει τις μακροσκοπικές ιδιότητες της ύλης (στερεάς, υγρής, αέριας, πλάσμα), και αντίστροφα.
- Που ξεκινά από την **μακροσκοπική παρατήρηση** και φθάνει στην **μικροσκοπική φυσικοχημική ΑΙΤΙΑ**.
- Που μελετά τις **αλληλεπιδράσεις ύλης – ενέργειας**. Σε αυτή βασίζονται όλες οι κλασικές αλλά και σύγχρονες **φασματοσκοπικές τεχνικές** (πχ. χρωματογραφία, φασματογραφία μάζας, ανάλυση με ακτίνες Χ, Lasers, κλπ).

Θερμοδυναμική

- Θερμοδυναμική είναι η επιστήμη που μελετά τις διάφορες μορφές **ενέργειας** (θερμική, κινητική, δυναμική, ακτινοβολία, κλπ) καθώς και την μετατροπή της ενέργειας από μια μορφή σε άλλη.
- Οι **νόμοι της θερμοδυναμικής** περιγράφουν την μετατροπή της ενέργειας από μία μορφή σε μία άλλη.
- Η εξέταση της **ύλης** μπορεί να γίνει:
 - Μικροσκοπικά
 - Μακροσκοπικά

Μικροσκοπική ύλη

Τα **πρωτόνια** και τα **νετρόνια** αποτελούν τον **πυρήνα** του ατόμου, ενώ τα **ηλεκτρόνια** κινούνται γύρω από αυτόν σε καθορισμένα τροχιακά.

Τα ηλεκτρόνια συνεισφέρουν ασήμαντα στην συνολική μάζα του ατόμου, είναι όμως αυτά που στην ουσία καθορίζουν τον όγκο του (μέγεθός του): Ένα πρωτόνιο είναι ~ 2000 φορές βαρύτερο από ένα ηλεκτρόνιο ($m_p / m_e = 1836$)

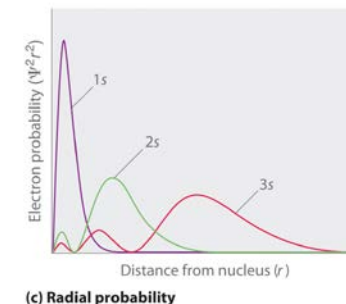
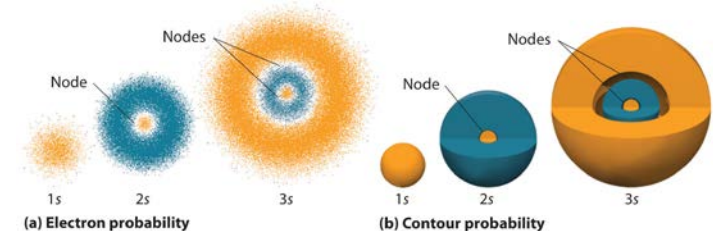
Η ενέργεια, στην φύση ανταλλάσσεται με **όχι συνεχή** τρόπο, αλλά κατά **κβάντα** (δηλαδή σε μικρές διακριτές ποσότητες με βάση την ποσότητα $h\nu$): **$h\nu$** (h = **σταθερά του Planck** = $6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$)

Planck length = $1,6 \times 10^{-35} \text{ m}$ (= 10^{-20} η διάμετρος ενός πρωτονίου)
(Το μικρότερο μήκος που μπορεί να προσδιοριστεί)

Planck time = 10^{-43} sec (Ο χρόνος που απαιτείται για να διανύσει ένα πρωτόνιο μήκος ίσο με το Planck length που όταν κινείται με τη ταχύτητα του φωτός)

Αρχή Αβεβαιότητας του Heisenberg: Είναι αδύνατο να προσδιοριστούν ταυτόχρονα επακριβώς η θέση και η γραμμική ορμή ενός σωματιδίου

Υποατομικά σωματίδια			
Μέγεθος	Όνομα	Μάζα (kg)	Ηλεκτρικό φορτίο
	Πρωτόνιο (p)	$1,67 \times 10^{-27}$	$+1,602 \times 10^{-19}$
	Νετρόνιο (n)	$1,67 \times 10^{-27}$	0
	Ηλεκτρόνιο (e)	$9,11 \times 10^{-31}$	$-1,602 \times 10^{-19}$



Μακροσκοπική ύλη

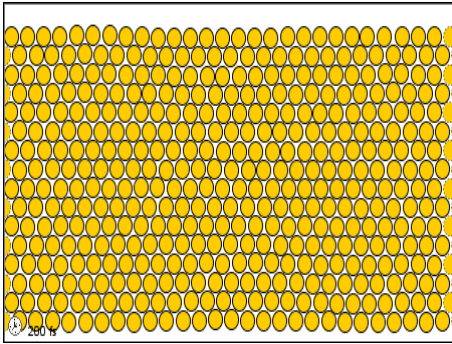
- Η ύλη είναι δομημένη από μεγάλους αριθμούς ατόμων ή μορίων.
- Ένα συνηθισμένο μέτρο της ποσότητας της ύλης είναι το γραμμομόριο:
- $1 \text{ mol} = 6,023 \times 10^{23}$ σωματίδια = N_{AV} (Αριθμός Avogadro)
- Έτσι όταν λέμε ότι έχουμε n moles από μια ένωση, εννοούμε ότι έχουμε:

$$N = \frac{N}{N_{AV}} \quad \text{δηλαδή } N = n N_{AV} \text{ σωματίδια.}$$

- Η “μοριακή μάζα” (m): είναι η ακριβής μάζα ενός μορίου.
- Η “σχετική μοριακή μάζα” M_r (ή μοριακό βάρος): είναι η μάζα του μορίου σχετικά με αυτή του ^{12}C , που είναι 12 ακριβώς: $M_r = 12 \times m/m(^{12}\text{C})$ (χωρίς μονάδες).
- Η “γραμμομοριακή μάζα”, M_m , είναι η μάζα ανά μονάδα ποσότητας της ουσίας ή η μάζα ανά γραμμομόριο σωματιδίων: $M_m = M/n$ ($[=] \text{ g}$)

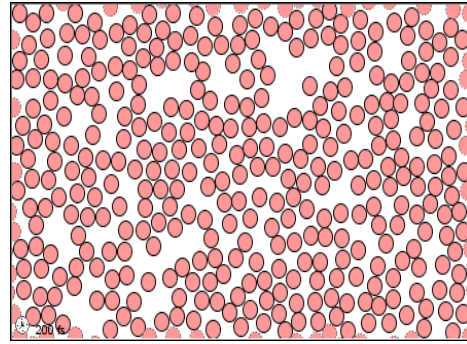
Φυσικές καταστάσεις της μακροσκοπικής ύλης

Η μακροσκοπική ύλη εμφανίζεται σε διάφορες φυσικές καταστάσεις:



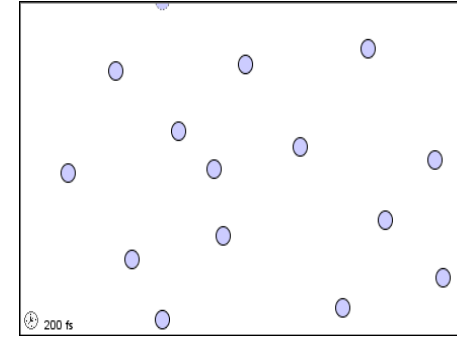
Στερεά

- Πυκνή διάταξη των σωματιδίων
- Καθορισμένος όγκος
- Καθορισμένο σχήμα
- Μικρή συμπιεστότητα



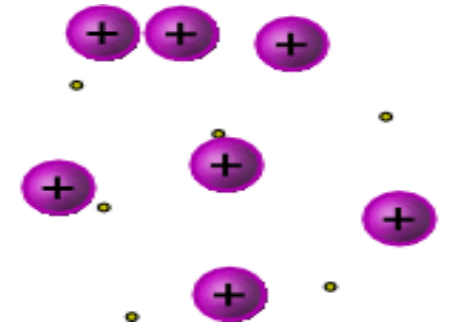
Υγρή

- Πυκνή-τυχαία διάταξη των σωματιδίων
- Μη καθορισμένο σχήμα
- Καθορισμένος όγκος
- Εξαιρετικά μικρή συμπιεστότητα



Αέρια

- Αραιή διάταξη των σωματιδίων
- Χαμηλή πυκνότητα
- Μη καθορισμένος όγκος & σχήμα
- Πολύ μεγάλη συμπιεστότητα



Πλάσμα

- Ιονισμένο αέριο
- Μη καθορισμένος όγκος
- Μη καθορισμένο σχήμα

Στερεά κατάσταση

- **Στερεά κατάσταση** της ύλης είναι αυτή κατά την οποία τα σωματίδια είναι διατεταγμένα στον χώρο κατά ορισμένη τάξη. Οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των σωματιδίων είναι πολύ ισχυρές. Τα στερεά έχουν ορισμένο σχήμα και όγκο.
- Τα στερεά παρουσιάζονται με τα σωματίδιά τους τοποθετημένα με τάξη (κρύσταλλοι) ή τοποθετημένα τυχαία (άμορφα στερεά και ύαλοι).
- Οι κρύσταλλοι σχηματίζονται υπό την επίδραση ιοντικών ή ομοιοπολικών δεσμών, και την συνεισφορά δυνάμεων **Van der Waals**.
- Τα μέταλλα είναι μια **ειδική μορφή κρυστάλλου** που αποτελείται από ένα σύνολο **κατιόντων** (πχ Cu^{2+}) βυθισμένων σε μια «**θάλασσα**» ηλεκτρονίων. Η **Ηλεκτρική** και **Θερμική** αγωγιμότητα των μετάλλων προκύπτει από την κινητικότητα της θάλασσας των ηλεκτρονίων. Το **ελατό** και η **ευκαμψία** τους μπορεί να αναζητηθεί στην **ευκολία** με την οποία η θάλασσα των ηλεκτρονίων **προσαρμόζεται** ώστε να επιτρέψει **διαφορετικές διευθετήσεις δεσμών**.



Υγρή κατάσταση

- Υγρή κατάσταση είναι αυτή κατά την οποία τα σωματίδια δεν διατάσσονται με τάξη. Οι αμοιβαίες δυνάμεις μεταξύ των σωματιδίων είναι μεν σημαντικές, αλλά όχι εξαιρετικά μεγάλες. Τα υγρά έχουν ορισμένο όγκο, όχι όμως και ορισμένο σχήμα.
- Όταν ένα στερεό θερμαίνεται, τα σωματίδια που το αποτελούν δονούνται σε όλο και μεγαλύτερο πλάτος και σε κάποια θερμοκρασία, το σημείο τήξεως, μπορούν να απομακρυνθούν από την αρχική τους θέση. Πάνω από αυτή την θερμοκρασία τα μόρια έχουν τέτοια κινητικότητα που το κρυσταλλικό πλέγμα χάνει πλέον την σημασία του και το στερεό καθίσταται ένα ευκίνητο ρευστό χωρίς συγκεκριμένη δομή.



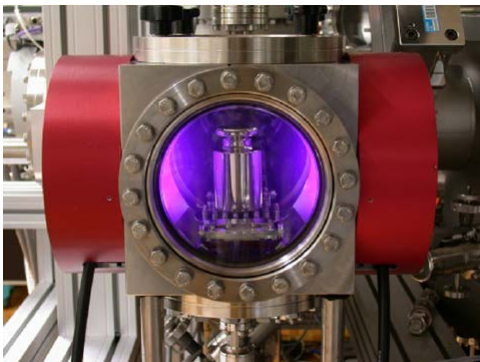
Αέρια κατάσταση

- **Αέρια κατάσταση:** είναι εκείνη κατά την οποία τα σωματίδια δεν διατάσσονται με τάξη, οι δυνάμεις μεταξύ των σωματιδίων είναι εξαιρετικά μικρές έως και ανύπαρκτες. Τα αέρια δεν έχουν ούτε ορισμένο σχήμα ούτε ορισμένο όγκο. Τα μόρια κινούνται άτακτα προς όλες τις κατευθύνσεις.
- Το αέριο είναι ένα σμήνος μορίων σε **συνεχή χαοτική κίνηση** (Brownian motion). Τα σωματίδια ταξιδεύουν άτακτα σε ευθεία γραμμή με μεγάλη ταχύτητα μέχρι να **συγκρουστούν** με άλλα σωματίδια, αλλάζοντας έτσι διεύθυνση κίνησης. Η μέση απόσταση μεταξύ δυο διαδοχικών συγκρούσεων λέγεται «**μέση ελεύθερη διαδρομή**»



Πλάσμα

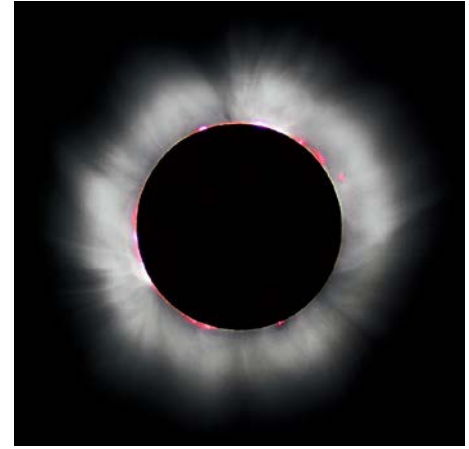
- Το πλάσμα είναι ένα πλήρως ή μερικώς ιονισμένο αέριο υψηλής θερμοκρασία αποτελούμενο από ελεύθερα ιόντα, ηλεκτρόνια και μη ιοντισμένα άτομα ή μόρια. Το μερικώς ιονισμένο πλάσμα μπορεί να έχει πολύ χαμηλότερη θερμοκρασία από το πλήρως ιονισμένο πλάσμα (π.χ. 500 ° C).
- Ακριβώς όπως με τον βρασμό ένα υγρό μετατρέπεται σε αέριο όταν προστεθεί ενέργεια, η θέρμανση ενός αερίου σχηματίζει πλάσμα – ένα μείγμα από θετικά φορτισμένα σωματίδια (ιόντα) και αρνητικά φορτισμένα σωματίδια (ηλεκτρόνια). Έτσι, το πλάσμα σχηματίζεται όταν ένα αέριο γίνει πολύ θερμό, με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια να δραπετεύσουν από το άτομό τους και να γίνονται ελεύθερα (ελεύθερα ηλεκτρόνια).
- Το πλάσμα διαφέρει από ένα μη-ιονισμένο αέριο. Σε αντίθεση με ένα μη ιονισμένο αέριο, το πλάσμα είναι ηλεκτρικά αγώγιμο, καθώς επίσης ο όγκος και το σχήμα που καταλαμβάνει καθορίζονται σημαντικά από τα εφαρμοζόμενα ηλεκτρομαγνητικά πεδία.



Πλάσμα

Το 99 % της ύλης στο Σύμπαν είναι σε μορφή πλάσματος

Σχεδόν όλη η ορατή ύλη στο σύμπαν βρίσκεται στην κατάσταση του πλάσματος, που εμφανίζεται κυρίως σε αυτήν τη μορφή στον Ήλιο, στα αστέρια και στον διαπλανητικό και διαστρικό χώρο



Ηλιακό στέμμα



Βόρειο σέλλας

Πλάσμα συναντάμε: στη μαγνητόσφαιρα και ιονόσφαιρα της γης, καθώς στο βόρειο και νότιο Σέλλας.

Το **Σέλλας** είναι ένα εντυπωσιακό φωτεινό ουράνιο φαινόμενο που παρατηρείται στα ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας και είναι ορατό κυρίως στους πόλους, για αυτό και ονομάζεται **Πολικό Σέλλας**

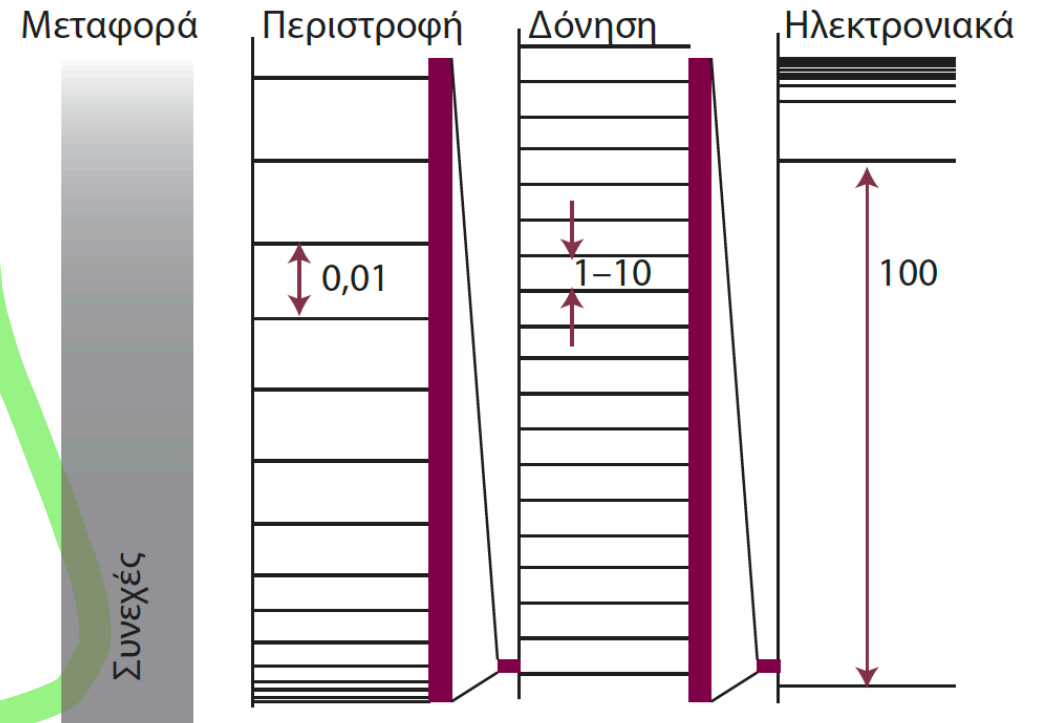
Ενεργειακές καταστάσεις σωματιδίων (1/2)

- Τα σωματίδια ενός δείγματος ύλης είναι κατανεμημένα ανάμεσα σε πολλά διαθέσιμα **διακριτά ενεργειακά επίπεδα**, έστω και αν η ενέργεια αυτών των επιπέδων διαφέρει ελάχιστα.
- Κατά κανόνα, τα περισσότερα σωματίδια ενός συστήματος καταλαμβάνουν το **κατώτερο (θεμελιώδες) ενεργειακό επίπεδο**, ενώ άλλα βρίσκονται στα **“διεγερμένα”** επίπεδα.
- Η ενέργεια που συνδέεται με την κίνηση ενός σωματιδίου είναι **κβαντισμένη** που σημαίνει ότι η ενέργεια περιορίζεται σε ορισμένες διακριτές τιμές.

Ενεργειακές καταστάσεις σωματιδίων (2/2)

Κινήσεις σωματιδίων:

- **Μεταφορά** (κίνηση στο χώρο)
- **Δόνηση** (αλλαγή προσανατολισμού)
- **Περιστροφή** (περιοδική έκταση και κάμψη δεσμών)



Οι σχετικές ενέργειες των επιτρεπόμενων καταστάσεων των διαφόρων ειδών ατομικής και μοριακής κίνησης.

Ο ολικός αριθμός μορίων με συγκεκριμένη ενέργεια μεταφοράς, περιστροφής, δόνησης και ηλεκτρονικής κατάστασης ονομάζεται **πληθυσμός**.

Ενεργειακές καταστάσεις σωματιδίων

Η σύνδεση μεταξύ των ενεργειών των επιμέρους μορίων και της ενέργειας της μακροσκοπικής ύλης γίνεται μέσω της κατανομής Boltzmann.

- Η κατανομή Boltzmann παρουσιάζει την πιθανότητα ενός συστήματος να βρίσκεται σε δεδομένη κατάσταση, ως συνάρτηση της ενέργειας και της θερμοκρασίας του συστήματος. Η κατανομή δίνεται από τη σχέση:

Όπου

p_i : Η πιθανότητα του συστήματος να βρίσκεται στην κατάσταση i

ε_i : Η ενέργεια της κατάστασης

T : Η απόλυτη θερμοκρασία (K)

k : Η σταθερά Boltzmann = $1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

$N_{i,j}$: Αριθμός ατόμων στην κατάσταση i,j

$E_{i,j}$: Ενέργεια της κατάστασης i,j

N_{AV} : Αριθμός Avogadro = $6,023 \times 10^{23}$

R : Παγκόσμια σταθερά των αερίων = $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

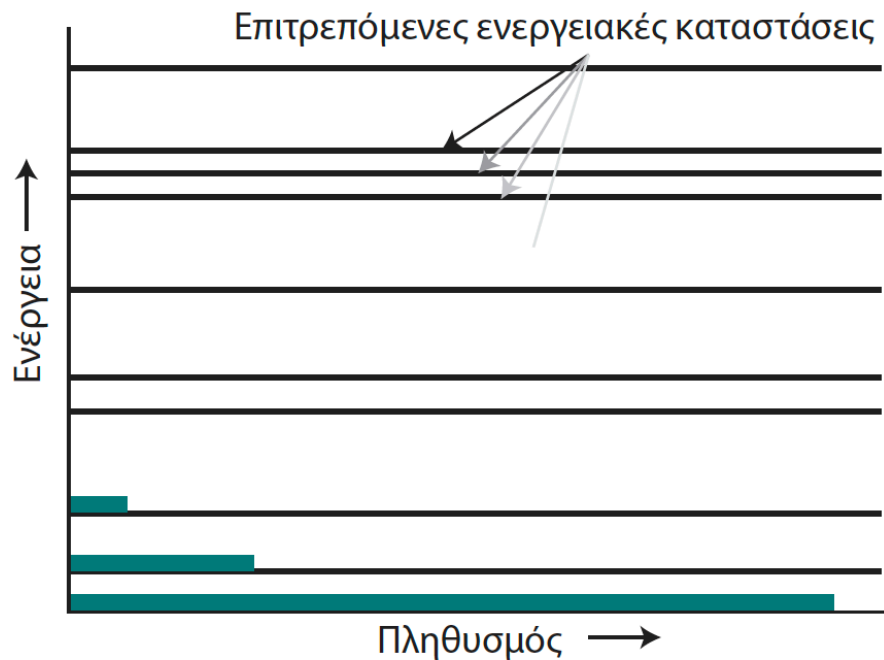
$$p_i = e^{\frac{-\varepsilon_i}{kT}}$$

Ισχύει: $R = kN_{AV}$

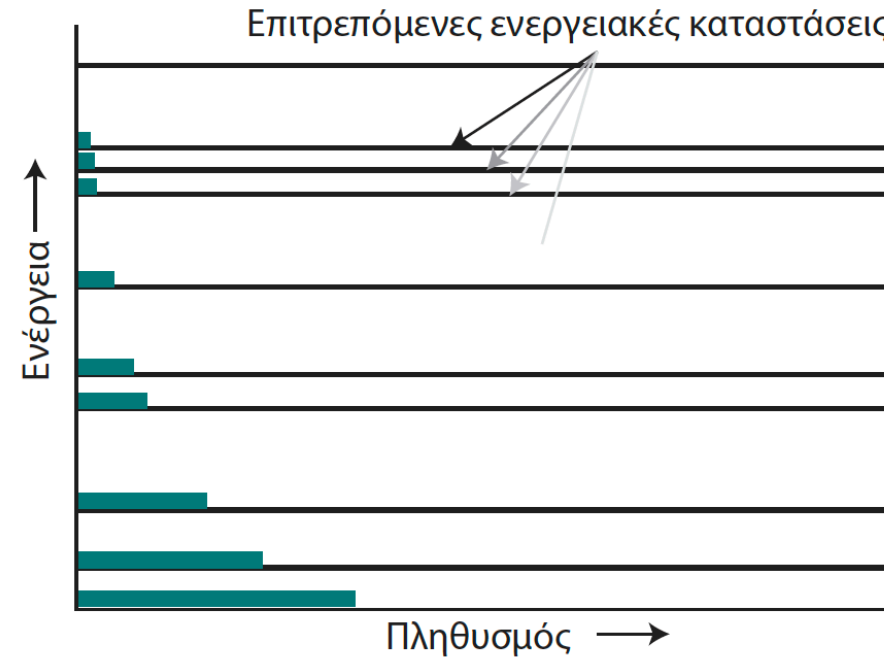
$$\frac{N_i}{N_j} = e^{-(E_i - E_j) / RT}$$

Ενεργειακές καταστάσεις σωματιδίων

- Όσο θερμαίνουμε (παρέχουμε ενέργεια) το δείγμα, όλο και περισσότερα μόρια μπορούν να καταλάβουν υψηλότερες στάθμες στην ενεργειακή κλίμακα.



(α) Χαμηλή θερμοκρασία



(β) Υψηλή θερμοκρασία

Οι σχετικοί πληθυσμοί των καταστάσεων σε (α) χαμηλή, (β) υψηλή θερμοκρασία σύμφωνα με την κατανομή Boltzmann.

Ενεργειακές καταστάσεις σωματιδίων

Παράδειγμα

Έχουμε ένα δείγμα ατόμων Υδρογόνου στους 25 °C (298 K). Ποιο ποσοστό των ατόμων είναι στην πρώτη διεγερμένη ηλεκτρονική στάθμη; (είναι γνωστό ότι η ενέργεια της πρώτης διεγερμένης στάθμης του H βρίσκεται ~ 1000 kJ/mol πάνω από τη θεμελιώδη).

ΛΥΣΗ

Δίδεται: $E_i - E_j \approx 1000 \text{ kJ} / \text{mol}$

- Για τους 25 °C ή T=298K έχουμε $RT=2,48 \text{ kJ/mol}$. Έτσι, αντικαθιστώντας στη σχέση κατανομής Boltzmann:

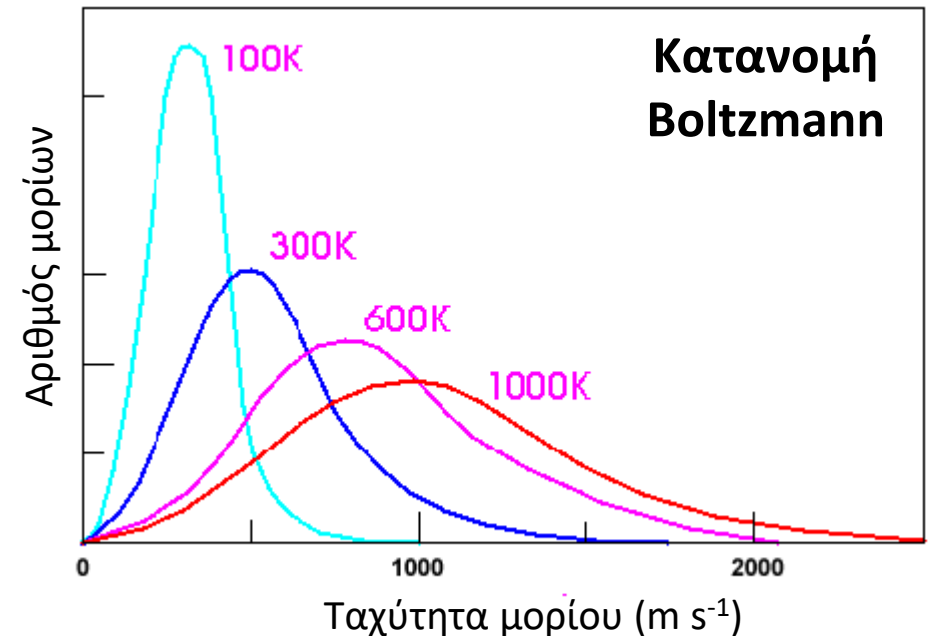
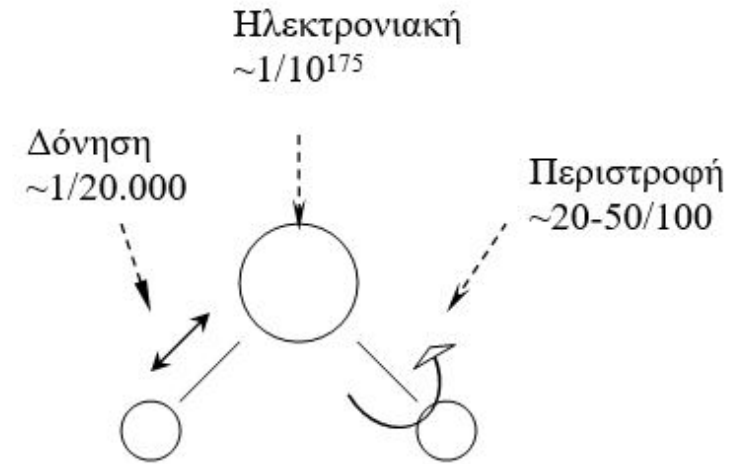
$$p_i = \exp(-1000 \text{ kJmol}^{-1} / 2,48 \text{ kJmol}^{-1}) = e^{-403} \approx 10^{-175}$$

Δηλαδή κάθε άτομο του δείγματος βρίσκεται στην χαμηλότερη στάθμη στους 25 °C.

Ενεργειακές καταστάσεις σωματιδίων

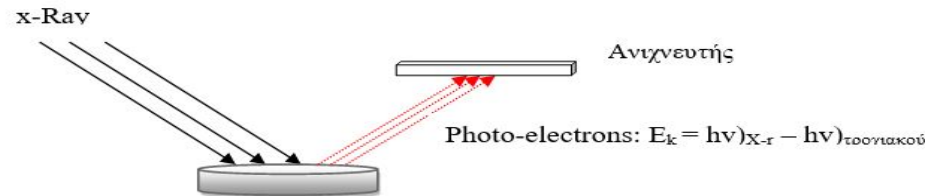
Παρατηρήσεις:

1. Ο πληθυσμός της διεγερμένης στάθμης αυξάνεται κατά 1%, όταν η Τ ανεβαίνει στους 10.000 °C.
2. Τα ενεργειακά επίπεδα των δονητικών επιπέδων βρίσκονται αρκετά κοντά μεταξύ τους, με αποτέλεσμα περισσότερα μόρια να μπορούν να βρεθούν σε μια τέτοια στάθμη. Ωστόσο, και εδώ η εξίσωση Boltzmann δείχνει προτίμηση της θεμελιώδους δονητικής στάθμης: Πχ. Το CO στους 25 °C έχει ~1 μόριο ανά 20.000 μόρια στην πρώτη διεγερμένη δονητική στάθμη.
3. Οι περιστροφικές στάθμες είναι εκείνες που βρίσκονται πλησιέστερα μεταξύ τους από όλες τις άλλες. Έτσι ακόμα και σε 25 °C ένα σημαντικό ποσοστό μορίων είναι περιστροφικά υψηλά διεγερμένο.

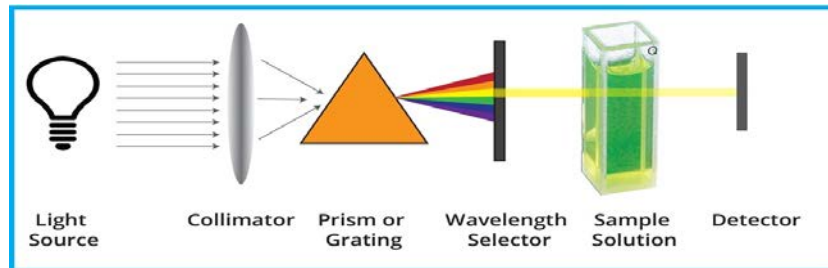


Φασματοσκοπικές τεχνικές

- **XPS:** X-ray Photoelectron Spectroscopy (στοιχειακή Ανάλυση & οξειδωτική κατάσταση-επιφανειακά ευαίσθητη)



- **XRF:** Xr-Ray Fluorescence (φάσμα φθορισμού: στοιχειακή ανάλυση-ολική)
- **IR και FT-IR:** Infrared Spectroscopy (Φασματοσκοπία Υπερύθρου: Απορρόφηση ακτινοβολίας στο υπέρυθρο: Ενέργεια χημικών δεσμών πχ N-O, **δονητικές ενεργειακές στάθμες**)
- **UV-Visible Spectroscopy:** (Φασματοσκοπία Ορατού και υπεριώδους: Απορρόφηση ακτινοβολίας στο ορατό και υπεριώδες: Ενέργεια χημικών δεσμών-**δονητικές ενεργειακές στάθμες**)



- **NMR spectroscopy (Nuclear Magnetic Resonance):** Φασματοσκοπία μαγνητικού πυρηνικού συντονισμού – **Ενεργειακές στάθμες περιστροφής**