

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 ($m_p / m_e = 1836$)

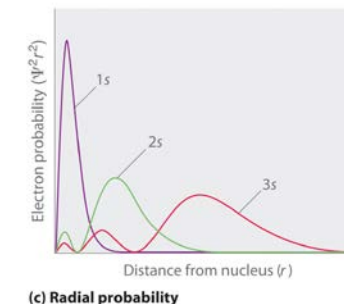
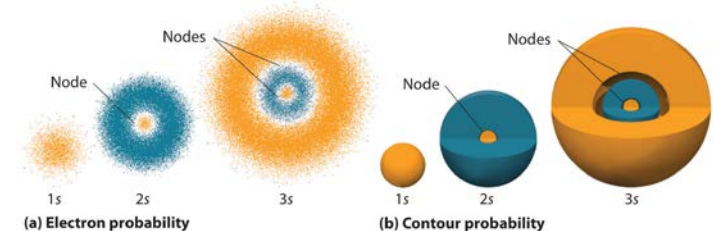
Η ενέργεια, στην φύση ανταλλάσσεται με **όχι συνεχή** τρόπο, αλλά κατά **κβάντα** (δηλαδή σε μικρές διακριτές ποσότητες με βάση την ποσότητα $h\nu$): **$h\nu$** (h = **σταθερά του Planck** = $6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$)

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

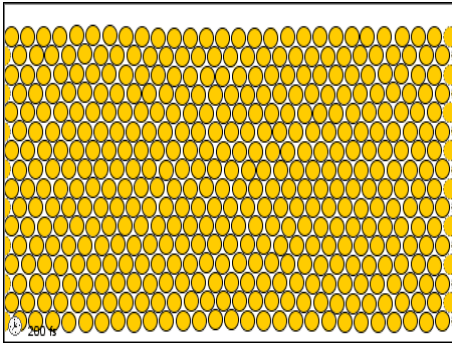
- Η ύλη είναι δομημένη από μεγάλους αριθμούς ατόμων ή μορίων.
- Ένα συνηθισμένο μέτρο της ποσότητας της ύλης είναι το γραμμομόριο:
- $1 \text{ mol} = 6,023 \times 10^{23}$ σωματίδια = N_{AV} (Αριθμός Avogadro)
- Έτσι όταν λέμε ότι έχουμε n moles από μια ένωση, εννοούμε ότι έχουμε:

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

- 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: $M_m = M/n$ ($[=] \text{ g}$)

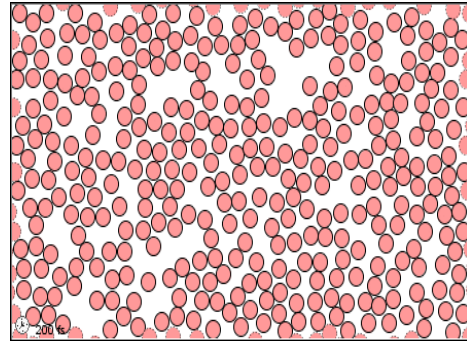
Φυσικές καταστάσεις της μακροσκοπικής ύλης

Η μακροσκοπική ύλη εμφανίζεται σε διάφορες φυσικές καταστάσεις:



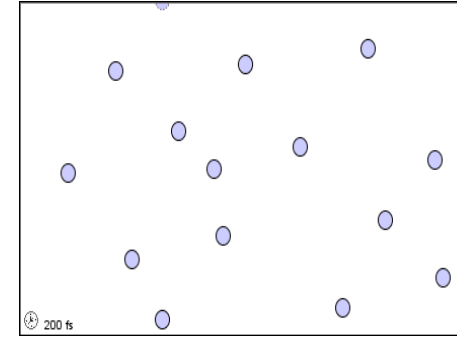
Στερεά

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



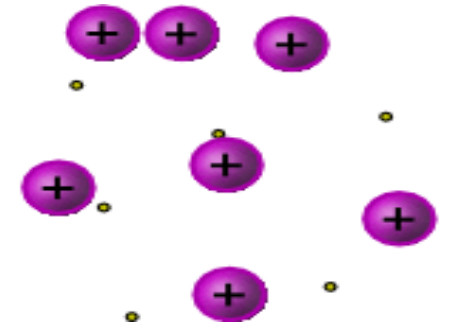
Υγρή

- 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.



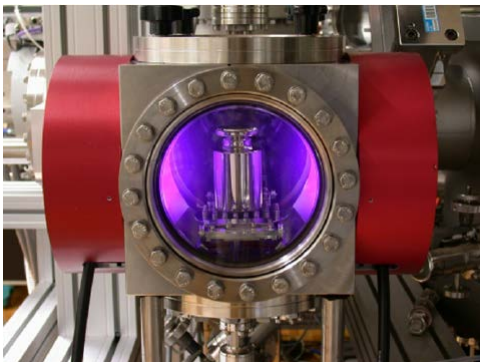
Αέρια κατάσταση

- **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

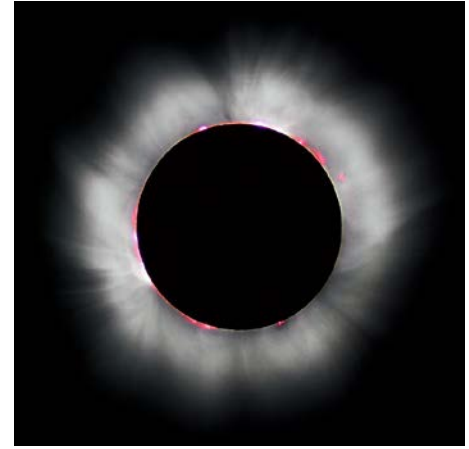
- Το πλάσμα είναι ένα πλήρως ή μερικώς ιονισμένο αέριο υψηλής θερμοκρασία αποτελούμενο από ελεύθερα ιόντα, ηλεκτρόνια και μη ιοντισμένα άτομα ή μόρια. Το μερικώς ιονισμένο πλάσμα μπορεί να έχει πολύ χαμηλότερη θερμοκρασία από το πλήρως ιονισμένο πλάσμα (π.χ. 500 ° C).
- Ακριβώς όπως με τον βρασμό ένα 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**

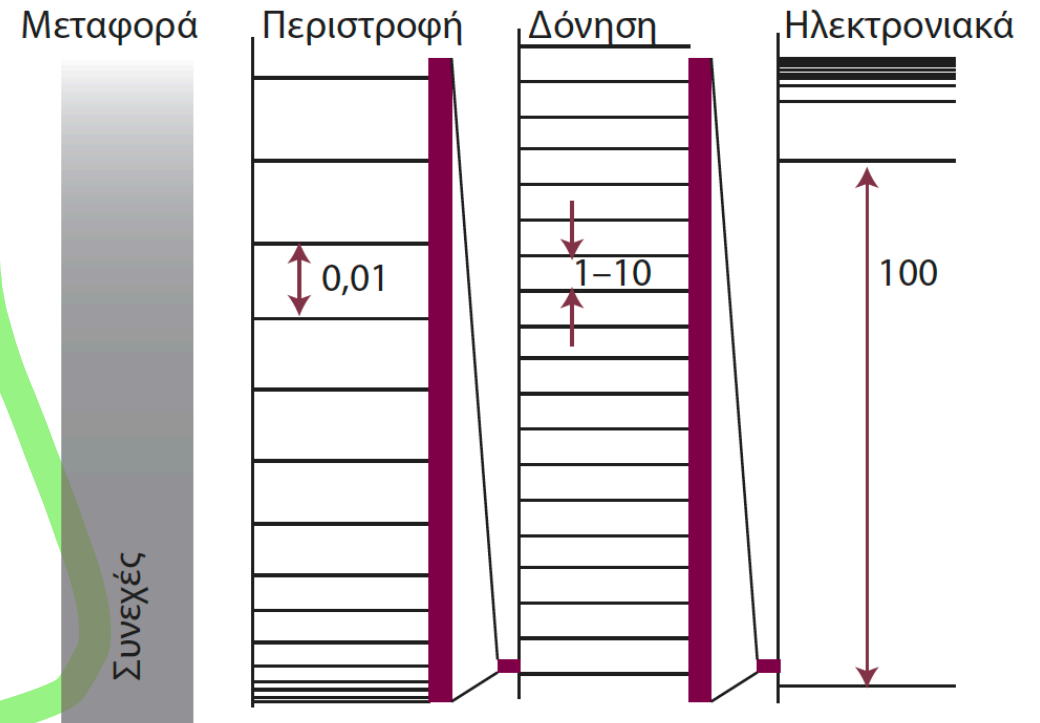
Ενεργειακές καταστάσεις σωματιδίων (1/2)

- 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 = $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

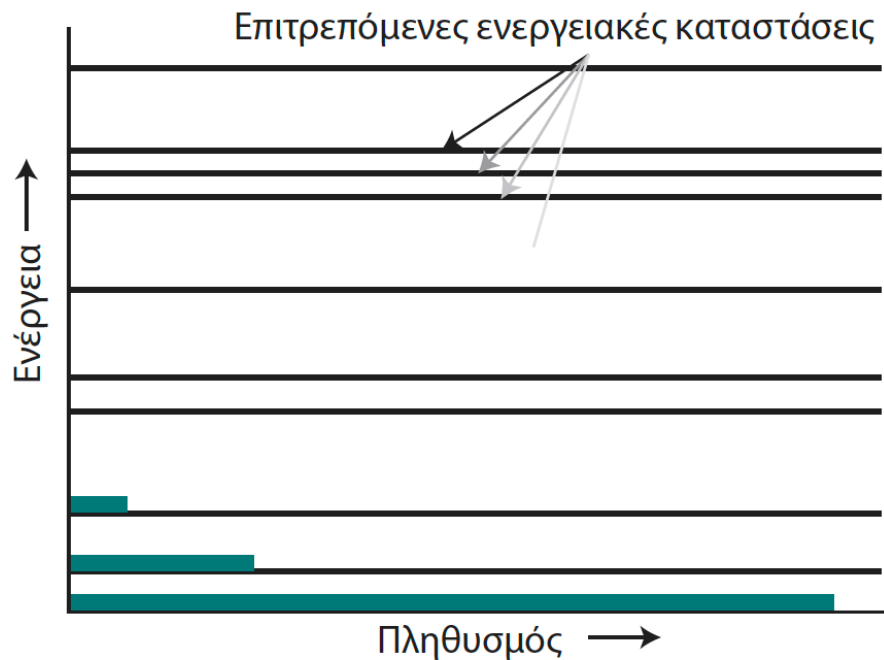
$$p_i = e^{\frac{-\varepsilon_i}{kT}}$$

Ισχύει: $R = kN_{AV}$

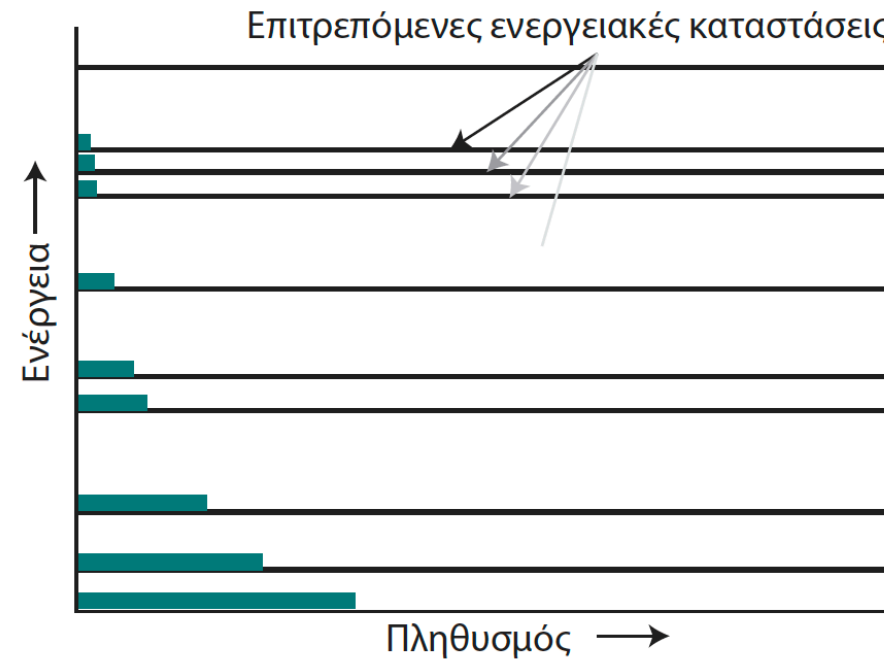
$$\frac{N_i}{N_j} = e^{-(E_i - E_j) / RT}$$

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 kJ/mol. Έτσι, αντικαθιστώντας στη σχέση κατανομής Boltzmann:

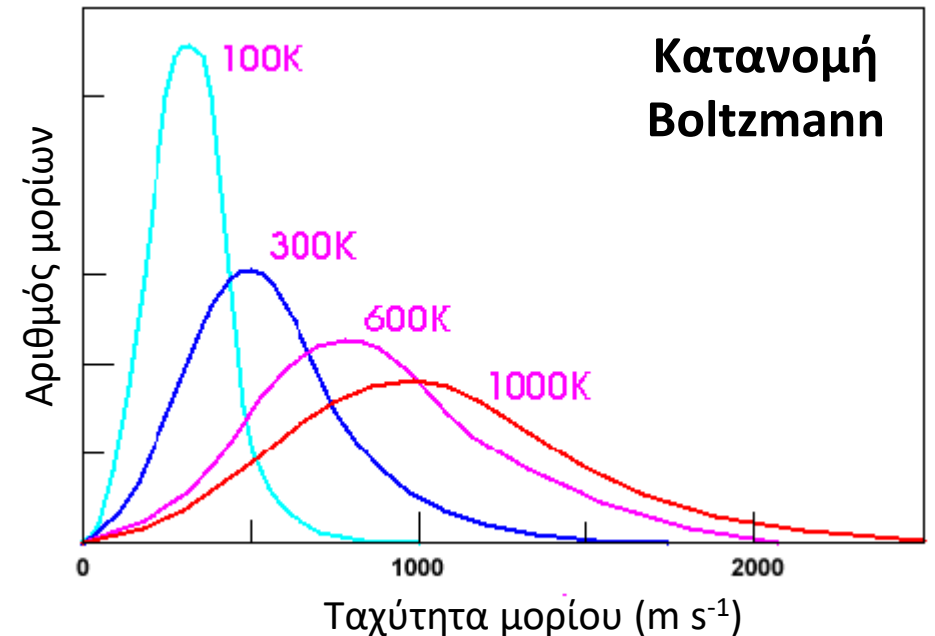
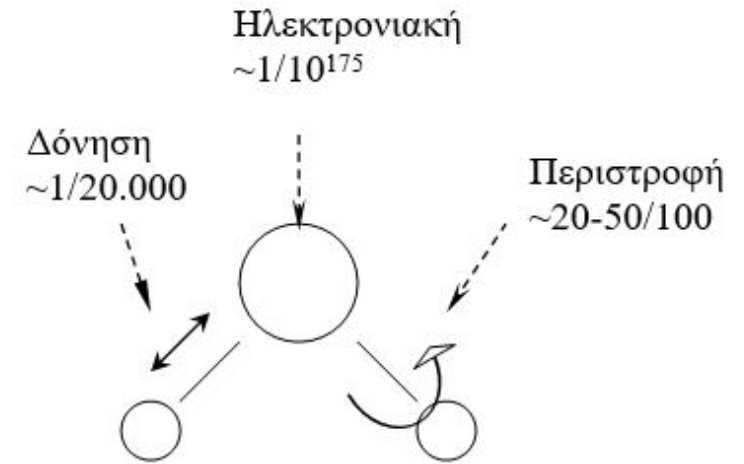
$$p_i = \exp(-1000 \text{ kJmol}^{-1} / 2,48 \text{ kJmol}^{-1}) = e^{-403} \approx 10^{-175}$$

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

Ενεργειακές καταστάσεις σωματιδίων

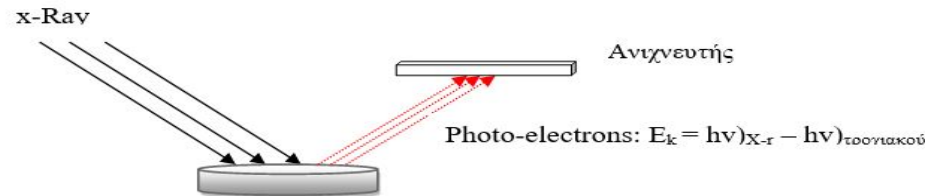
Παρατηρήσεις:

1. Ο πληθυσμός της διεγερμένης στάθμης αυξάνεται κατά 1%, όταν η T 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.

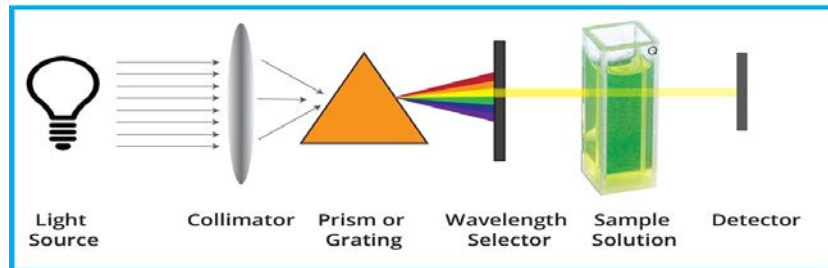


Φασματοσκοπικές τεχνικές

- **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**

ΧΗΜ 201-ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι

2^ο Εξάμηνο ΧΗΜΗΠΕΡ – 4^ο Εξάμηνο ΜΗΠΕΡ

Τέλεια αέρια-Κινητική Θεωρία-Πραγματικά αέρια

Δρ. Πέτρος Γκίκας, Καθηγητής

Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος,

Πολυτεχνείο Κρήτης

Αέρια κατάσταση της ύλης

Αέριο είναι μία μορφή ύλης που καταλαμβάνει όλο τον χώρο του δοχείου που περιέχεται

Γιατί δίνεται ιδιαίτερη προσοχή στη μελέτη της αέριας κατάστασης της ύλης;



Οι εξισώσεις τέλειων αερίων αποτελούν τη βάση για την ανάπτυξη πολλών εξισώσεων στη θερμοδυναμικής

- Η κατάσταση ενός αερίου καθορίζεται από τον όγκο V , την ποσότητα της ουσίας n (mole), την πίεση p και τη θερμοκρασία του T .
- Η καταστατική εξίσωση που συνδέει τις μεταβλητές έχει τη γενική μορφή $p=f(T,V,n)$

Πίεση (1/2)

Πίεση ονομάζουμε τον λόγο της δύναμης που ασκείται κάθετα σε μία επιφάνεια προς το εμβαδόν της επιφάνειας αυτής.

$$P = \frac{F}{A}$$

- Στο Διεθνές Σύστημα Μονάδων SI, η μονάδα μέτρησης της πίεσης είναι το **pascal (Pa)**.

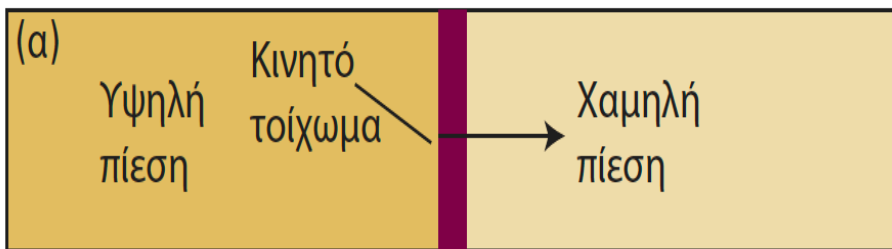
- Οι συνηθέστερες μονάδες της πίεσης είναι:

Όνομα	Σύμβολο	Τιμή
pascal	1 Pa	1 N m ⁻² , 1 kg m ⁻¹ s ⁻²
bar	1 bar	10 ⁵ Pa
ατμόσφαιρα	1 atm	101,325 kPa
torr	1 Torr	(101.325/760) Pa = 133,32 ... Pa
χιλιοστά υδραργύρου	1 mmHg	133,322 ... Pa
λίβρα ανά τετραγωνική ίντσα	1 psi	6,894757 ... kPa

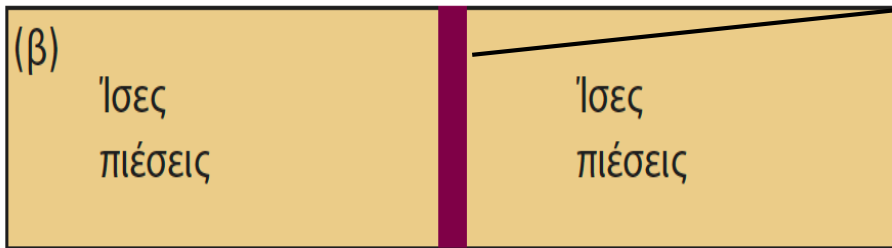


Πίεση (2/2)

Η ισότητα των πιέσεων εκατέρωθεν ενός κινητού τοιχώματος δύο συστημάτων καθορίζει την κατάσταση μηχανικής ισορροπίας των δύο συστημάτων.

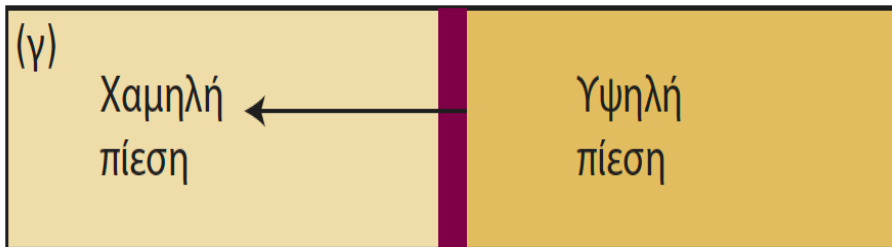


$$P_1 > P_2 \Rightarrow \frac{F_1}{A} > \frac{F_2}{A} \Rightarrow F_1 > F_2$$



Συνθήκη μηχανικής ισορροπίας

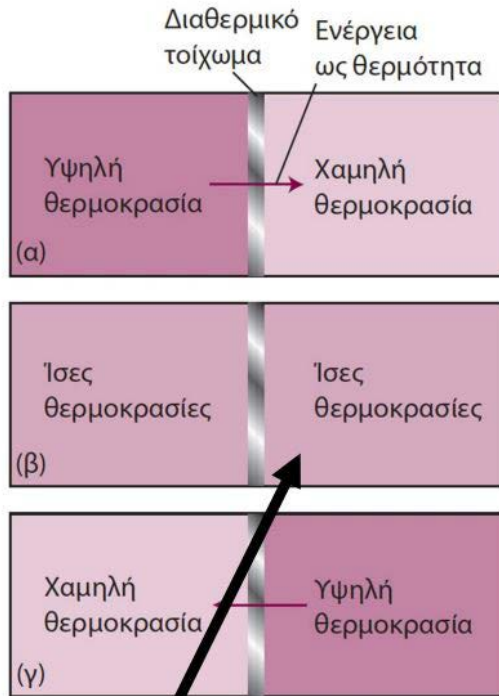
$$P_1 = P_2 \Rightarrow \frac{F_1}{A} = \frac{F_2}{A} \Rightarrow F_1 = F_2$$



$$P_1 < P_2 \Rightarrow \frac{F_1}{A} < \frac{F_2}{A} \Rightarrow F_1 < F_2$$

Θερμοκρασία

Ενέργεια ρέει από το σώμα με την υψηλότερη θερμοκρασία προς το σώμα με τη χαμηλότερη θερμοκρασία



Συνθήκη θερμικής
ισορροπίας

Ορισμός κλίμακας Κελσίου:
 $T(K) = \theta(^{\circ}C) + 273,15$

- Η θερμοκρασία είναι μία ιδιότητα που καθορίζει την κατεύθυνση προς την οποία ρέει η ενέργεια υπό τη μορφή θερμότητάς όταν δύο σώματα έρθουν σε επαφή μέσω θερμικά αγωγίμων τοιχωμάτων.
- Στην επιστήμη και ειδικότερα στην Φυσικοχημεία χρησιμοποιείται η **θερμοδυναμική κλίμακα θερμοκρασίας** (λέγεται και κλίμακα Kelvin).
- Το σύμβολο T υποδηλώνει τη θερμοδυναμική θερμοκρασία που είναι μια απόλυτη κλίμακα με χαμηλότερο σημείο το $T=0$.
- Η κλίμακα Kelvin ορίζεται θέτοντας το τριπλό σημείο του νερού (τη θερμοκρασία στην οποία πάγος, υγρό νερό και υδρατμοί βρίσκονται σε αμοιβαία ισορροπία) ακριβώς στους 273,15 K.

Νόμος του Boyle (1/2)

Η πίεση ενός τέλει αερίου μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα με τον όγκο διατηρώντας σταθερή τη μάζα και τη θερμοκρασία. Η μαθηματική έκφραση του νόμου ορίζεται ως εξής:

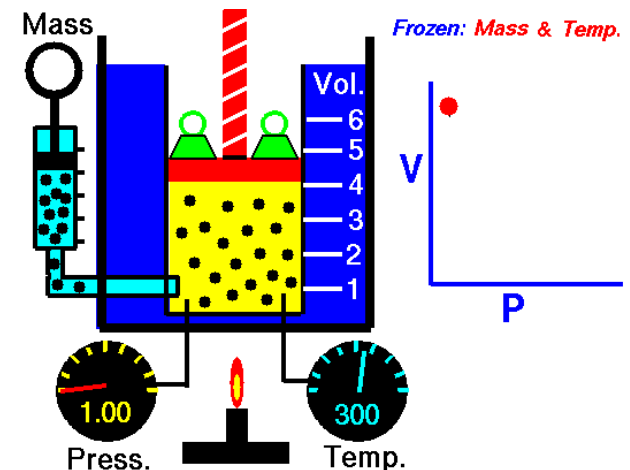
$$P \propto \frac{1}{V} \rightarrow P = \kappa \frac{1}{V} \rightarrow PV = \kappa$$

Όπου,

P: πίεση (Pa)

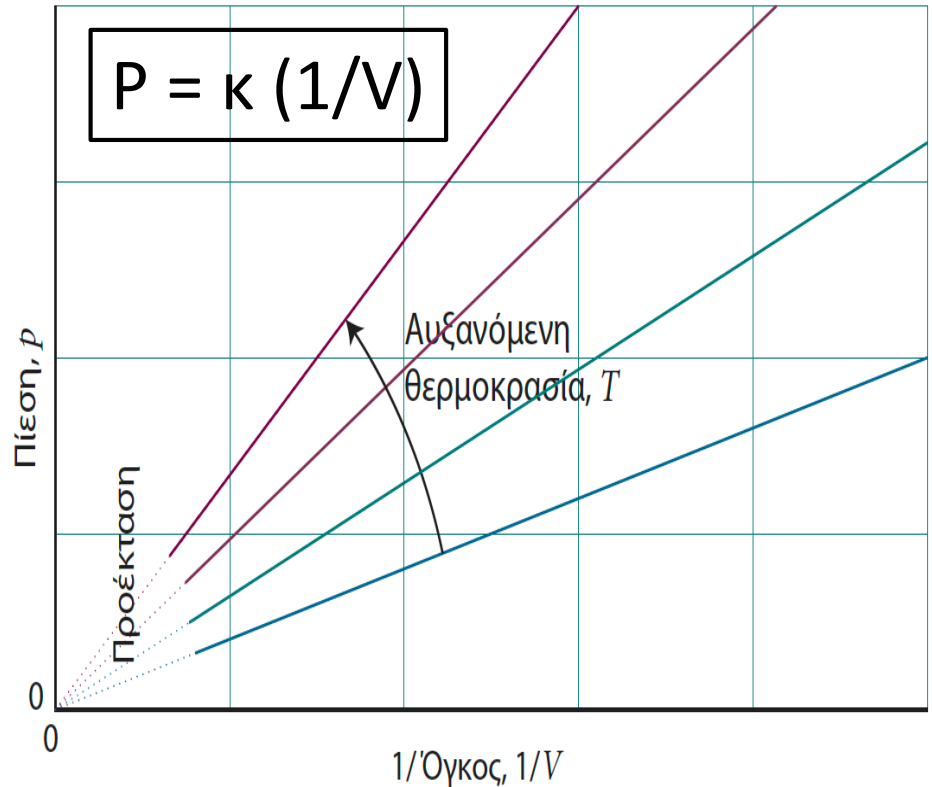
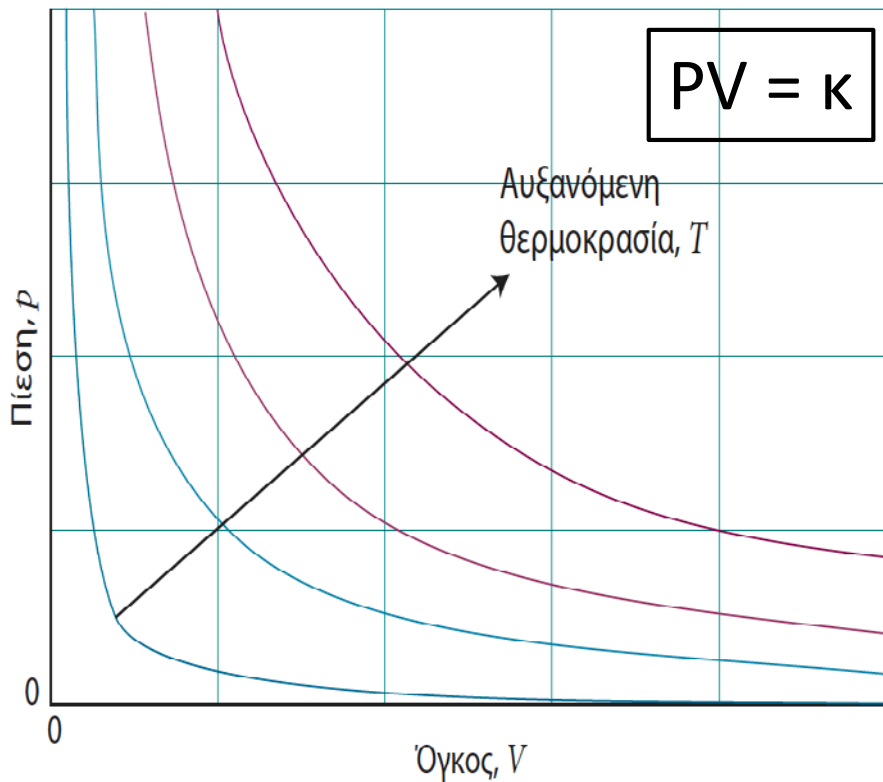
V: όγκος (m³)

κ: σταθερά για μη μεταβαλλόμενες τιμές γραμμομορίων (n) και θερμοκρασίας (T)



Νόμος του Boyle (2/2)

Γραφικές απεικονίσεις:



Τόσο η υπερβολή ($PV=\kappa$), όσο και η ευθεία ($P=\kappa (1/V)$), καλούνται ισόθερμες καμπύλες, γιατί ακολουθούν την μεταβολή της πίεσης με τον όγκο (ή το αντίστροφο του όγκου) υπό σταθερή θερμοκρασία

Νόμος του Charles(1/3)

Ο όγκος ενός τέλειου αερίου μεταβάλλεται ανάλογα με την απόλυτη θερμοκρασία διατηρώντας σταθερή τη μάζα και πίεση. Η μαθηματική έκφραση του νόμου ορίζεται ως εξής:

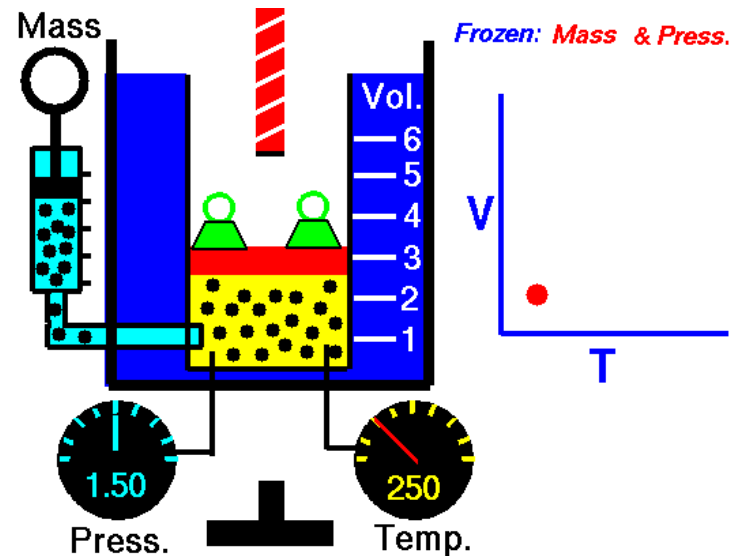
$$\frac{V}{T} = \lambda \rightarrow V = \lambda T \text{ για σταθερό } n, P$$

Όπου,

P: πίεση (Pa)

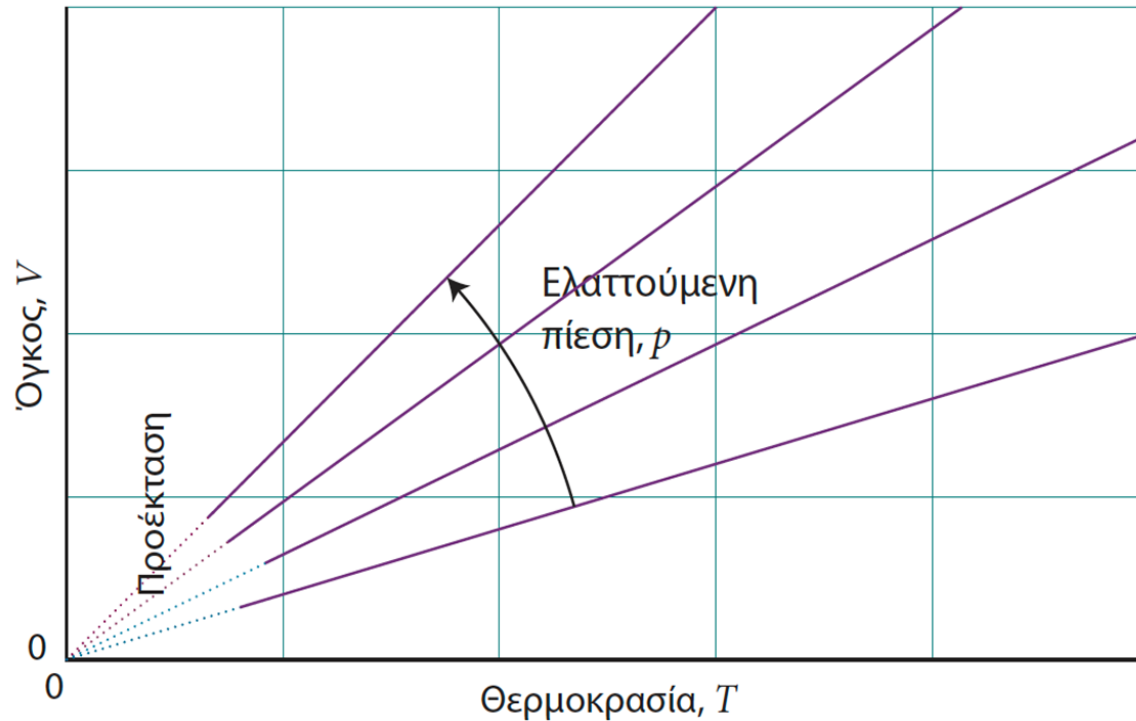
V: όγκος (m³)

λ: σταθερά για μη μεταβαλλόμενες τιμές γραμμομορίων (n) και πίεσης (P)



Νόμος του Charles(2/2)

Η ευθεία ($V=\lambda T$) καλείται ισοβαρής καμπύλη γιατί ακολουθεί την μεταβολή του όγκου από την θερμοκρασία υπό σταθερή πίεση



Σε κάθε περίπτωση οι ισοβαρείς προεκτείνονται σε μηδενικό όγκο για $T=0$, σε $\theta = -273,15^{\circ}\text{C}$

Νόμος του Avogadro (1/2)

Σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση, ίσοι όγκοι τέλειων αερίων περιέχουν τον ίδιο αριθμό μορίων.

- Η μαθηματική έκφραση του νόμου ορίζεται ως εξής:

$$V \propto N \Rightarrow V \propto nN_A \Rightarrow V = \alpha n$$

- Σύμφωνα με την αρχή του Avogadro, 5L O₂ περιέχουν πενταπλάσιο αριθμό μορίων O₂ από τον αριθμό των μορίων H₂ που εμπεριέχονται σε 1L H₂, με την προϋπόθεση ότι οι όγκοι έχουν μετρηθεί στις ίδιες συνθήκες T, P.

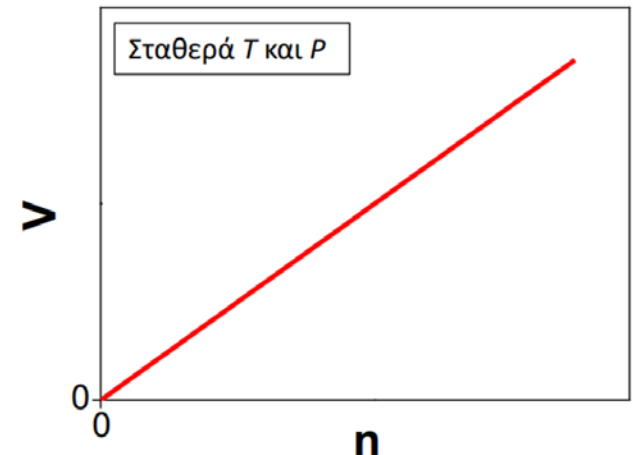
Όπου,

V: όγκος (m³)

N_A: σταθερά του Avogadro

n: ποσότητα των μορίων

α: σταθερά για μη μεταβαλλόμενη πίεση (P) και θερμοκρασία (T)



Νόμος του Avogadro (2/2)

Η σταθερά a στην παραπάνω σχέση που εκφράζει την αρχή Avogadro αναφέρεται ως ο γραμμομοριακός όγκος, V_m , του αερίου σε σταθερή T, P

$$V = an \rightarrow \frac{V}{n} = a \rightarrow V_m = a$$

Η τιμή του V_m ενός ιδανικού αερίου εξαρτάται από τις συνθήκες T, P στις οποίες βρίσκεται.

1 mol τέλειου αερίου σε πίεση 1 atm και Θερμοκρασία 0 °C καταλαμβάνει όγκο 22,4 L

Πρότυπες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας

Η θερμοκρασία και η ατμοσφαιρική πίεση έχουν ισχυρή χωρική αλλά και χρονική διακύμανση. Έτσι η καθιέρωση πρότυπων συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας αποσκοπεί στη ευκολία σύγκρισης μετρήσεων όγκων σε διαφορετικές συνθήκες.

- Πρότυπες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης (Standard conditions for Temperature and Pressure, STP):

$$T = 273,15 \text{ K } (0 \text{ }^{\circ}\text{C}) \quad P = 1 \text{ atm } (101325 \text{ Pa, } 1,01325 \text{ bar})$$

- Πρότυπες συνθήκες περιβάλλοντος θερμοκρασίας και πίεσης (Standard Ambient Temperature and Pressure, SATP):

$$T = 298,15 \text{ K } (25 \text{ }^{\circ}\text{C}) \quad P = 10^5 \text{ Pa } (1 \text{ bar, } 0,987 \text{ atm})$$

Οι νόμοι των τέλειων αερίων

Το τέλειο αέριο είναι ένα θεωρητικό αέριο το οποίο αποτελείται από πολλά τυχαία κινούμενα σημειακά σωματίδια των οποίων οι μόνες αλληλεπιδράσεις είναι οι τέλεια ελαστικές συγκρούσεις.

Οι νόμοι των αερίων περιγράφουν την εξάρτηση μιας από τις ιδιότητες ενός αερίου (P , V , n , T), όταν μεταβάλλουμε κάποια από αυτές διατηρώντας τις υπόλοιπες δύο σταθερές.

<i>Boyle</i>	$PV = \kappa$	κ είναι σταθερά για δοσμένα n, T
<i>Charles</i>	$V = \lambda T$	λ είναι σταθερά για δοσμένα n, P
<i>Avogadro</i>	$V = \alpha n$	α είναι σταθερά για δοσμένες T, P

Το 1834 ο Emilio Clapeyron συνδύασε τους παραπάνω εμπειρικούς νόμους και κατέληξε στην εξίσωση:

$$PV = nRT \quad (\text{για κάθε } n, P, T, V)$$

Οι εξισώσεις που σχετίζονται με τα τέλεια αέρια παρέχουν τη βάση για την ανάπτυξη πολλών εξισώσεων στη θερμοδυναμική, καθώς επίσης αποτελούν μία καλή προσέγγιση για την εξήγηση των ιδιοτήτων των πραγματικών αερίων.

Παράδειγμα

Σε μία βιομηχανική διεργασία, αέριο άζωτο εισέρχεται σε ένα δοχείο σταθερού όγκου σε πίεση 100atm και θερμοκρασία 300 K. Στη συνέχεια, το αέριο θερμαίνεται στους 500 K. Ποια θα είναι τότε η πίεσή του, αν υποτεθεί ότι συμπεριφέρεται ως τέλειο;

Λύση

Δεδομένα:

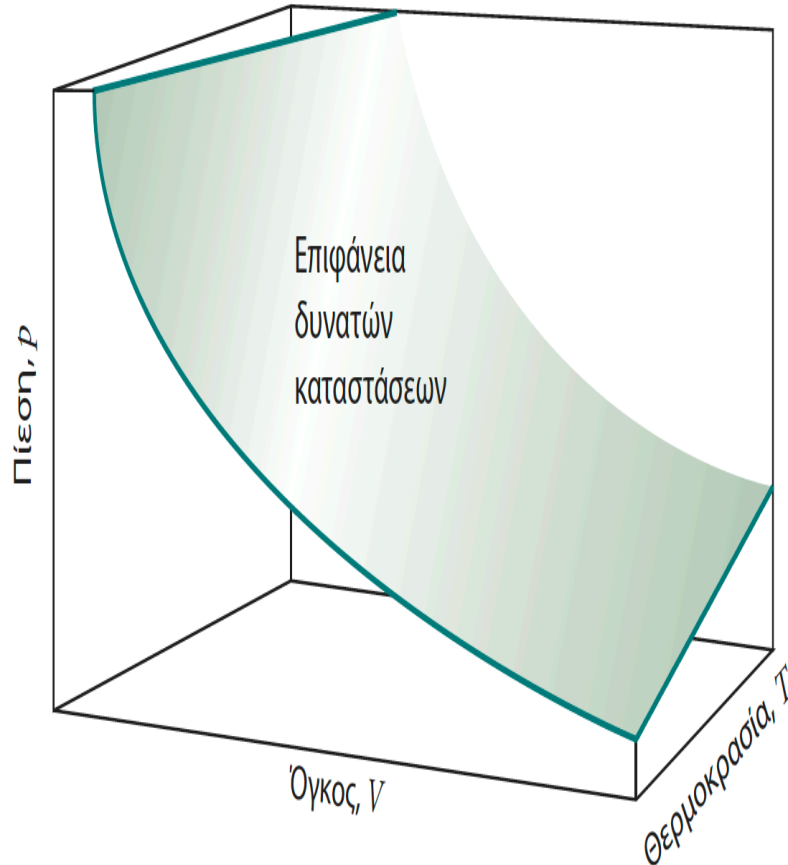
	n	P	V	T
Αρχικό	ίδιο	100 atm	ίδιο	300 K
Τελικό	ίδιο	;	ίδιο	500 K

$$\frac{p_1 V_1}{n_1 T_1} = \frac{p_2 V_2}{n_2 T_2}$$

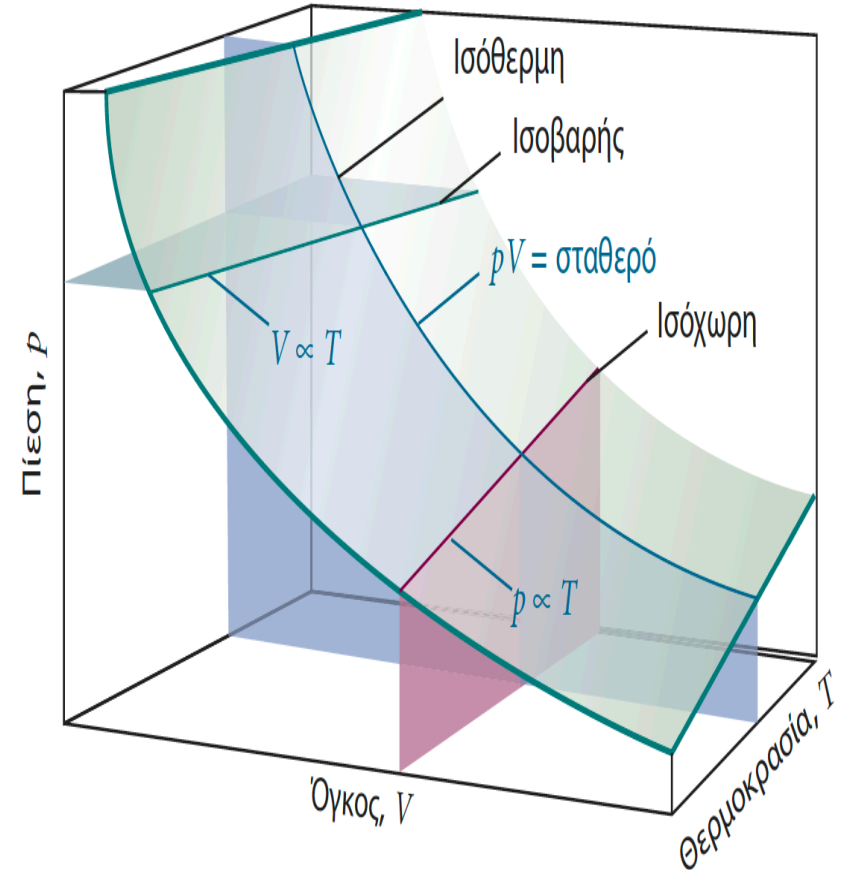
Απαλείφοντας του όγκους (αφού $V_1=V_2$) και τις ποσότητες (επειδή $n_1=n_2$), έχουμε ότι:

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} \rightarrow p_2 = \frac{T_2}{T_1} p_1 \rightarrow p_2 = \frac{500\text{K}}{300\text{K}} (100\text{atm}) = 167\text{atm}$$

Διάγραμμα p, V, T ενός τέλειου αερίου στις 3 διαστάσεις



Τα σημεία της επιφάνειας αναπαριστούν τις μόνες καταστάσεις στις οποίες μπορεί να υπάρξει το αέριο.



Τομές της επιφάνειας δίνουν τις ισόθερμες, ισοβαρείς ή ισόχωρες γραμμές

Μίγματα αερίων

- Η μελέτη των αέριων μιγμάτων απαιτεί συχνά τη συνεισφορά κάθε συστατικού στην ολική πίεση του δείγματος. Η **μερική πίεση** του δείγματος p_j ενός αερίου J σε ένα μείγμα (οποιοδήποτε αερίου, όχι μόνο τέλει αερίου), ορίζεται ως:

$$p_j = x_j p$$

- Όπου x_j είναι το **γραμμομοριακό κλάσμα** του συστατικού J, δηλαδή η ποσότητα του J εκφρασμένη ως κλάσμα της συνολικής ποσότητας μορίων, n , στο δείγμα:

$$x_j = \frac{n_j}{n}$$

$$n = n_A + n_B + \dots$$

όπου

$$x_j = x_A + x_B + \dots = 1$$

$$p_A + p_B + \dots = (x_A + x_B) p = p$$

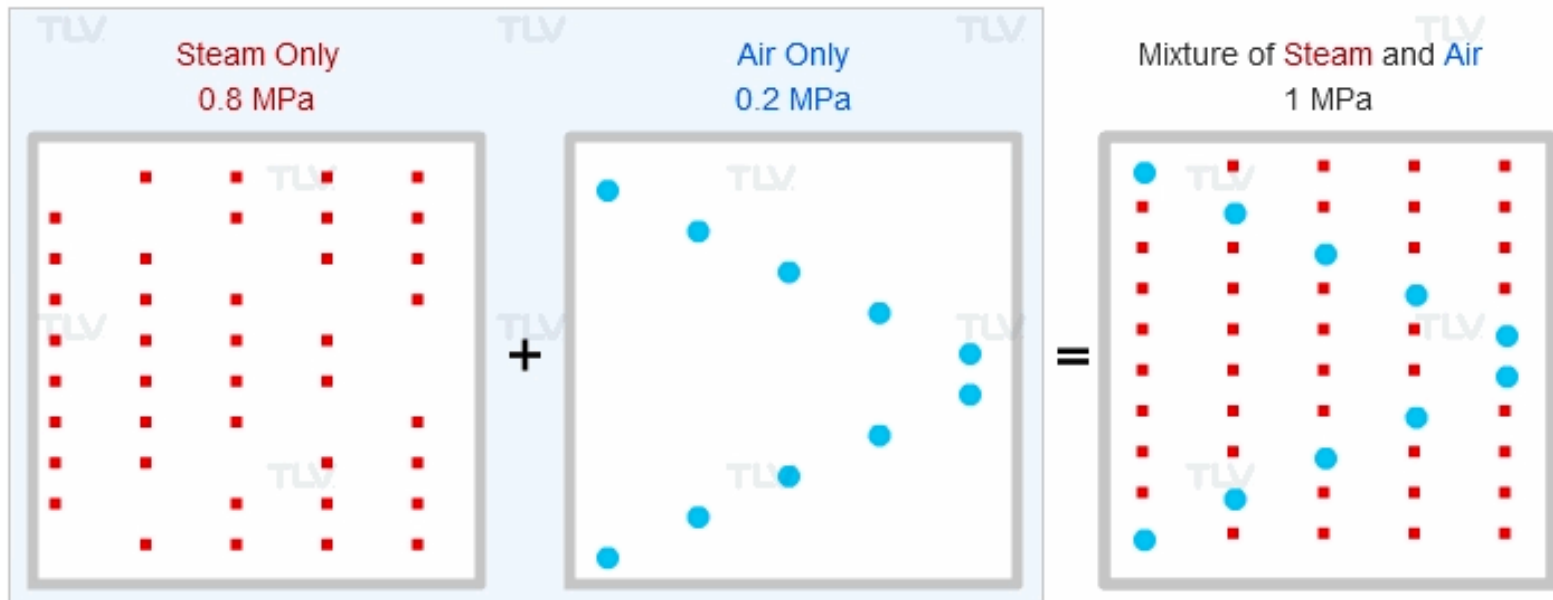
Ισχύει τόσο για ιδανικά όσο και για πραγματικά αέρια



Νόμος του Dalton (1/2)

Ορίζει ότι η πίεση που ασκείται από ένα μείγμα αερίων ισούται με το άθροισμα των πιέσεων που θα ασκούσε το καθένα από τα αέρια, αν καταλάμβανε μόνο του το δοχείο.

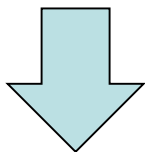
$$P_{\text{ολ}} = p_A + p_B + \dots$$



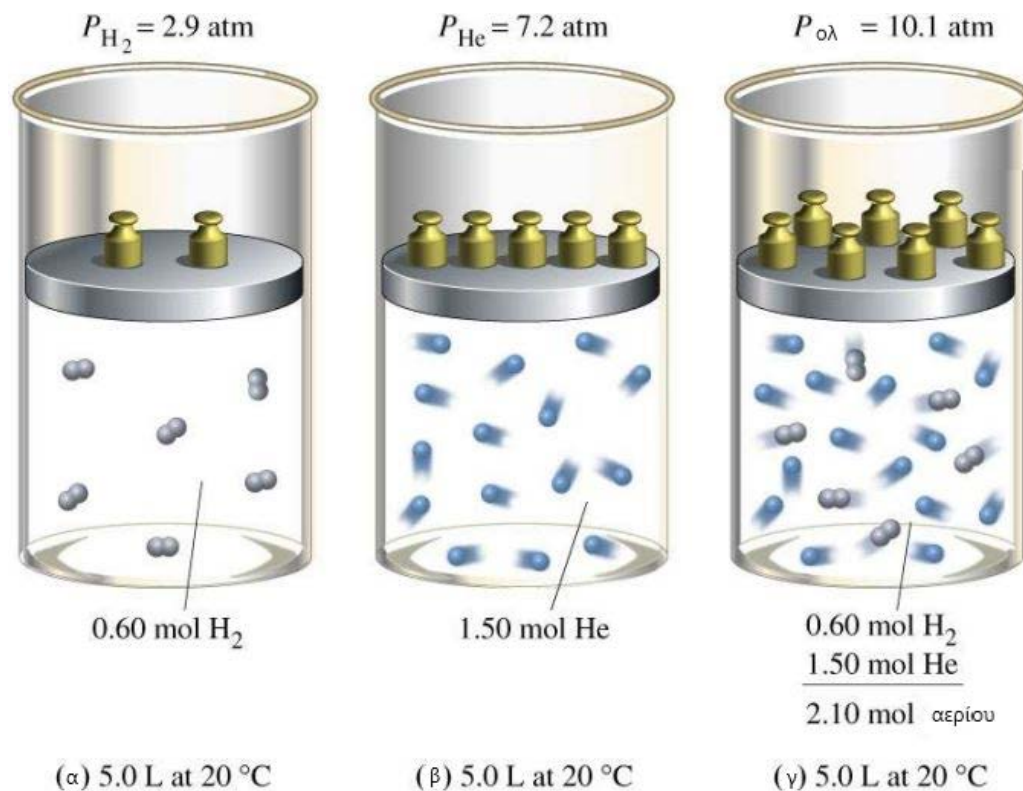
Νόμος του Dalton (2/3)

Ποια είναι η ολική
πίεση στον κύλινδρο;

Αθροίζοντας τις
επιμέρους πιέσεις:



$$P_{\text{ολ}} = P_{\text{H}_2} + P_{\text{He}}$$



Υπολογισμός μερικών πιέσεων

Παράδειγμα: Εάν η επί τοις εκατό κατά μάζα σύσταση ξηρού αέρα στην επιφάνεια της θάλασσας είναι περίπου N_2 : 75,5, O_2 : 23,2, Ar: 1,3. Ποια είναι η μερική πίεση κάθε συστατικού, όταν η ολική πίεση είναι 1,20 atm;

Λύση

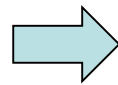
1° πρώτο βήμα:

Υπολογισμός ποσοτήτων μορίων για κάθε συστατικό

$$n(N_2) = \frac{75,5g}{28,02g \text{ mol}^{-1}} = 2,69 \text{ mol}$$

$$n(O_2) = \frac{23,2g}{32,00g \text{ mol}^{-1}} = 0,725 \text{ mol}$$

$$n(\text{Ar}) = \frac{1,3g}{39,95g \text{ mol}^{-1}} = 0,033 \text{ mol}$$



$$n_{\text{ολικό}} = n(N_2) + n(O_2) + n(\text{Ar}) = 3,45 \text{ mol}$$

2° πρώτο βήμα:

Υπολογισμός γραμμομοριακού κλάσματος και μερικής πίεσης κάθε συστατικού

$$x_j = \frac{n_j}{n}$$

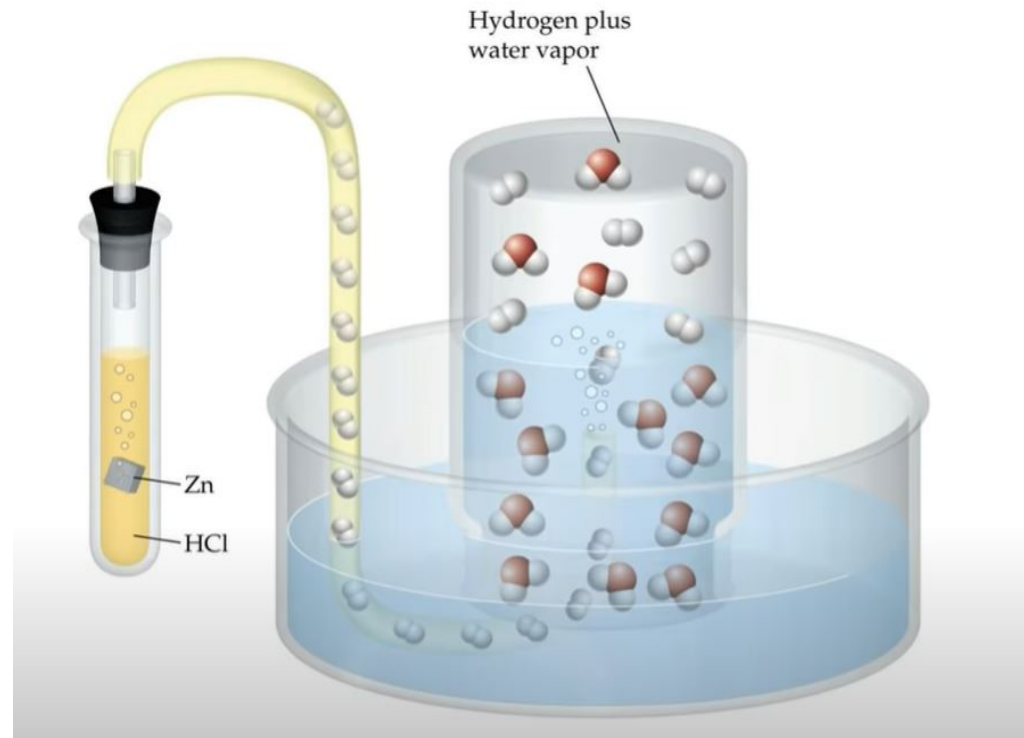
$$p_j = x_j p$$

	N_2	O_2	Ar
Γραμμομοριακό κλάσμα:	$(2,69/3,45)=0,780$	0,210	0,0096
Μερική πίεση/atm:	0,936	0,252	0,012

Εφαρμογή του νόμου των μερικών πιέσεων (1/2)

Μια ενδιαφέρουσα εφαρμογή του νόμου μερικών πιέσεων γίνεται κατά τη συλλογή αερίων με εκτόπιση νερού ή άλλου υγρού.

- Το αέριο, καθώς συλλέγεται στον υποδοχέα, αναμιγνύεται με τους ατμούς του νερού. Αυτή η διάταξη ονομάζεται **πνευματική σκάφη (pneumatic trough)**.
- Η ολική πίεση του μίγματος αυτού είναι το άθροισμα της μερικής πίεσης του συλλεγόμενου αερίου και της μερικής πίεσης των υδρατμών (ή καλύτερα της τάσης ατμών του νερού) στη θερμοκρασία του πειράματος.



Εφαρμογή του νόμου των μερικών πιέσεων (2/2)



Σύνδεσμος: <https://www.youtube.com/watch?v=pKhbY5ocj4g>

Κινητική-μοριακή θεωρία των αερίων (1/4)

Η κινητική – μοριακή θεωρία βασίζεται στις παρακάτω υποθέσεις:

- Ένα αέριο αποτελείται από σωματίδια (άτομα ή μόρια) αμελητέου μεγέθους που κινούνται τυχαία, υπακούοντας στους νόμους της κλασσικής μηχανικής.
- Τα σωματίδια ενός αερίου συμπεριφέρονται ανεξάρτητα το ένα από το άλλο. Μεταξύ των σωματιδίων, δεν υπάρχουν δυνάμεις ελκτικής ή απωστικής δύναμης.
- Οι συγκρούσεις των σωματιδίων των αερίων, είτε με τα τοιχώματα του δοχείου που τα περιέχει, είτε μεταξύ τους, είναι ελαστικές. Αυτό σημαίνει ότι σε σταθερή θερμοκρασία T , η συνολική κινητική ενέργεια των σωματιδίων σε ένα αέριο είναι σταθερή.
- Η μέση κινητική ενέργεια των σωματιδίων αερίου είναι ανάλογη με τη θερμοκρασία του αερίου σε βαθμούς Kelvin.

Κινητική-μοριακή θεωρία των αερίων (2/4)

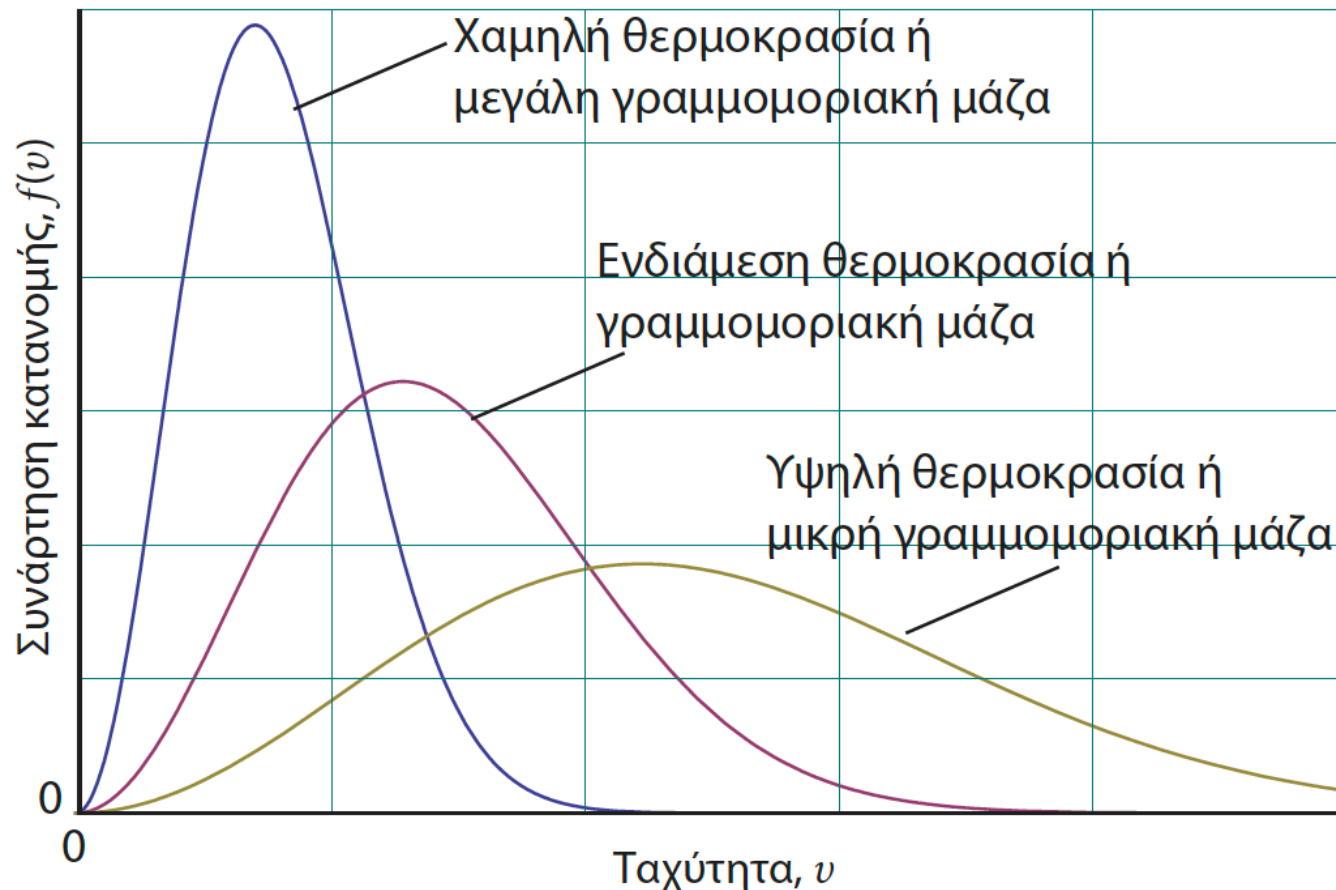
- **Νόμος του Boyle:** Η πίεση του αερίου είναι ένα μέτρο της ισχύος των συγκρούσεων μεταξύ των σωματιδίων και των τοιχωμάτων του δοχείου. Όσο μικρότερος είναι ο όγκος, τόσο περισσότερο συνωστίζονται τα σωματίδια και τόσο περισσότερες συγκρούσεις συμβαίνουν, με σταθερή T και n . Ως αποτέλεσμα, η μείωση του όγκου οδηγεί σε αύξηση της πίεσης.
- **Νόμος του Charles:** Η θερμοκρασία είναι ένα μέτρο της μέσης κινητικής ενέργειας των σωματιδίων ενός αερίου. Όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία, τόσο πιο γρήγορα κινούνται τα σωματίδια και τόσο περισσότερο χώρο χρειάζονται για να αποφύγουν τη σύγκρουση, για σταθερή P και n . Έτσι, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, ο όγκος αυξάνεται.

Κινητική-μοριακή θεωρία των αερίων (3/4)

- **Νόμος του Avogadro:** Για σταθερή P και T , όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των σωματιδίων που περιέχονται σε ένα δείγμα αερίου, τόσο περισσότερος χώρος απαιτείται για να διατηρηθεί σταθερός ο αριθμός των συγκρούσεων με τα τοιχώματα του δοχείου. Έτσι, όσο αυξάνεται η ποσότητα, αυξάνεται και ο όγκος.
- **Νόμος του Dalton:** Η πίεση που ασκείται από έναν συγκεκριμένο τύπο σωματιδίου είναι ανάλογη με το μοριακό του κλάσμα στο μείγμα. Η χημική σύνθεση των σωματιδίων δεν έχει σημασία.

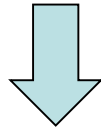
Κινητική-μοριακή θεωρία των αερίων (4/4)

- Η κατανομή Maxwell-Boltzmann των ταχυτήτων δίνει το κλάσμα των μορίων της ταχύτητας σε ένα καθορισμένο εύρος.



Αποκλίσεις από την τέλεια συμπεριφορά (1/4)

Η συμπεριφορά ενός αερίου είναι συχνά μη ιδανική !



- Οι παρατηρούμενες σχέσεις μεταξύ της πίεσης, του όγκου και της θερμοκρασίας του δεν περιγράφονται με ακρίβεια από τους νόμους των αερίων και συνεπώς σε αυτές τις περιπτώσεις η καταστατική εξίσωση του αερίου διαφέρει από την εξίσωση των τέλειων αερίων ($PV=nRT$).
- Συνεπώς, πρέπει να εξεταστούν οι λόγοι για αυτές τις αποκλίσεις από την ιδανική συμπεριφορά αερίου.

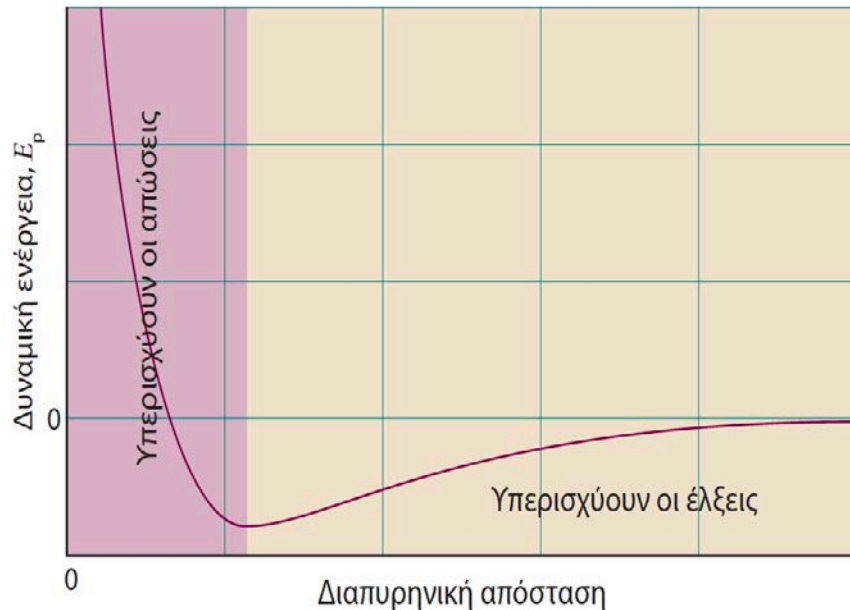
Αποκλίσεις από την τέλεια συμπεριφορά (2/4)

Τα πραγματικά αέρια αποκλίνουν από το νόμο των τέλειων αερίων εξαιτίας της αλληλεπίδρασης των μορίων τους. Έτσι, τα μόρια ανάλογα με τις επικρατούσες συνθήκες εξασκούν το ένα στο άλλο τόσο ελκτικές όσο και απωστικές δυνάμεις.

- Σε υψηλές πιέσεις επικρατούν απωστικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων και το αέριο συμπιέζεται δυσκολότερα από ένα ιδανικό αέρα όπου αγνοούμε τις δυνάμεις αυτές.
- Σε ενδιάμεσες πιέσεις επικρατούν δυνάμεις έλξης μεταξύ των μορίων του αερίου, καθιστώντας το πιο συμπιεστό από ένα ιδανικό αέριο
- Σε χαμηλές πιέσεις, οι μέσες αποστάσεις μεταξύ των μορίων είναι αρκετά μικρές ώστε οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μπορούν να αγνοηθούν, με αποτέλεσμα το αέριο να συμπεριφέρεται ιδανικά.

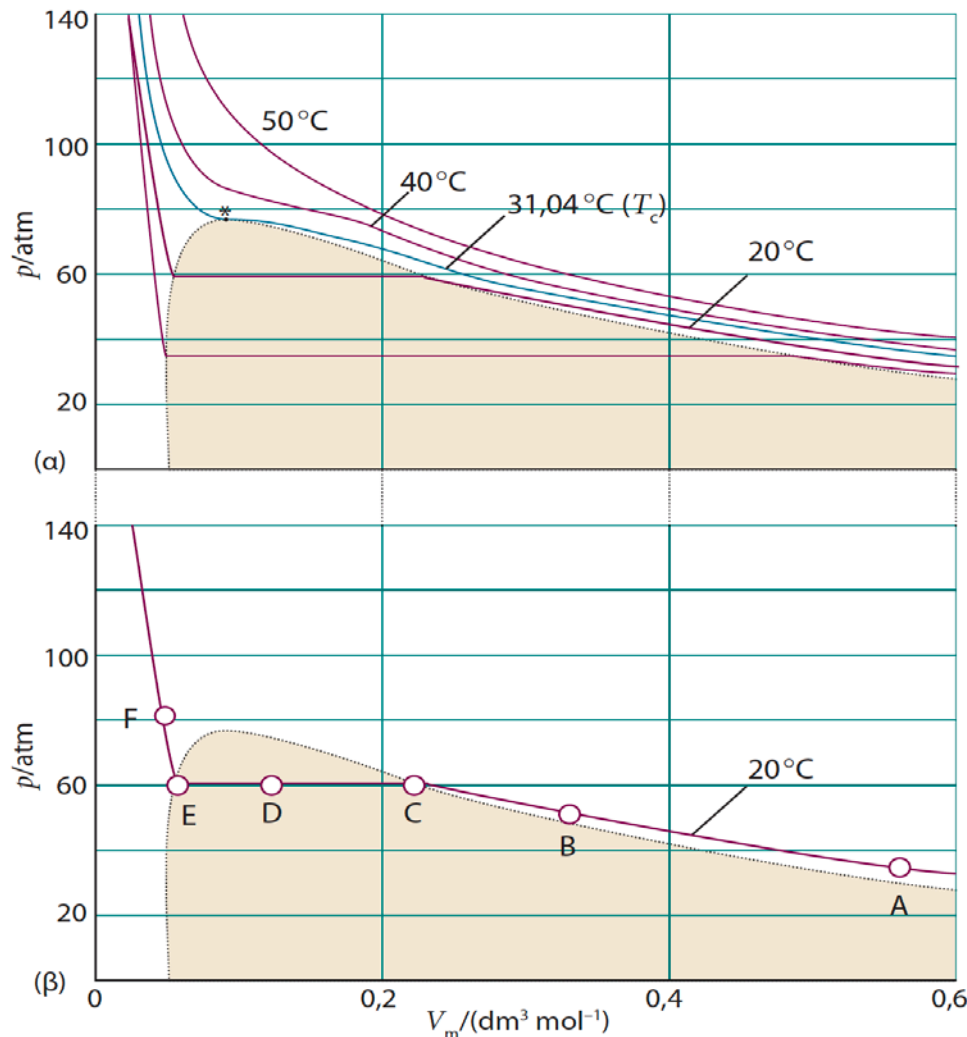
Αποκλίσεις από την τέλεια συμπεριφορά (3/4)

Η μεταβολή της δυναμικής ενέργειας δύο μορίων με την απόστασή τους



- Υψηλή θετική δυναμική ενέργεια συνεπάγεται ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων είναι ισχυρά απωστικές.
- Σε ενδιάμεσες αποστάσεις, υπερσχύουν οι ελκτικές αλληλεπιδράσεις.
- Σε μεγάλες αποστάσεις, η δυναμική ενέργεια των μορίων είναι μηδέν και δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων.

Αποκλίσεις από την τέλεια συμπεριφορά (4/4)



A) Πειραματικές ισόθερμες του διοξειδίου του άνθρακα σε διάφορες θερμοκρασίες. Η κρίσιμη ισόθερμη, η ισόθερμη στην κρίσιμη θερμοκρασία, είναι στους 31,04 °C (γαλάζιο χρώμα). Το κρίσιμο σημείο σημειώνεται με έναν αστερίσκο.

B) Το αέριο μπορεί να συμπυκνωθεί μόνο στην κρίσιμη θερμοκρασία και κάτω από αυτήν, καθώς συμπιέζεται κατά μήκος μια οριζόντιας ευθείας

Παράγοντας συμπιεστότητας (1/3)

Ο παράγοντας συμπιεστότητας (**compressibility factor**) Z εκφράζει την απόκλιση της καθαρής ουσίας από την ιδανική συμπεριφορά σε δεδομένη P και T . Ορίζεται ως ο λόγος του γραμμομοριακού όγκου, $V_m = V/n$, ενός αερίου προς τον γραμμομοριακό όγκο, V_m^0 , ενός τέλει αερίου στις ίδιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

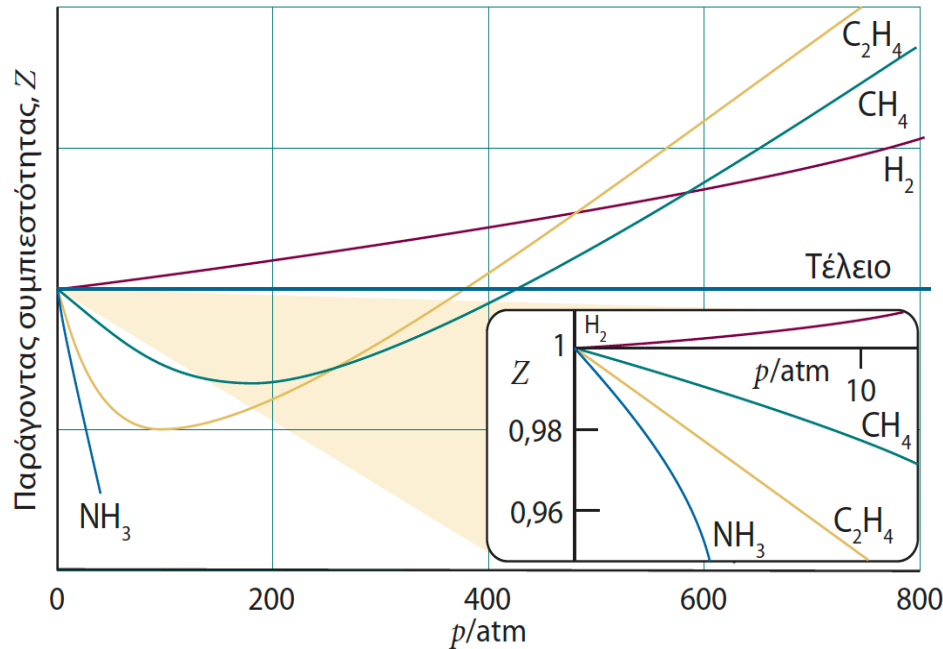
$$Z = \frac{V_m}{V_m^0}$$

- Επειδή ο γραμμομοριακός όγκος ενός τέλει αερίου ισούται με RT/p , τότε:

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

- $Z = 1$ (ιδανικό αέριο).
- Για πραγματικό αέριο, $Z > 1$ ή $Z < 1$.
- Για Z πολύ κοντά στη μονάδα, μπορούμε να υποθέσουμε συμπεριφορά τέλει αερίου.

Παράγοντας συμπιεστότητας (2/3)



- Σε υψηλές πιέσεις επικρατούν απωστικές δυνάμεις αυξάνοντας τον μετρούμενο όγκο $\rightarrow Z > 1$
- Σε χαμηλές πιέσεις επικρατούν δυνάμεις έλξης, μειώνοντας τον μετρούμενο όγκο $\rightarrow Z < 1$
- Για πολύ χαμηλές πιέσεις έχουμε συμπεριφορά τέλειου αερίου $\rightarrow Z \approx 1$
- Παρ' όλο που για πολύ χαμηλές πιέσεις ο Z τείνει στο 1, οι κλίσεις των καμπυλών είναι διαφορετικές

Παράγοντας συμπιεστότητας (3/3)

Παράδειγμα: Ο γραμμομοριακός όγκος ενός τέλει αερίου σε 500 K και 100 bar είναι $V_m^o = 0,416 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}$. Ο γραμμομοριακός όγκος του CO_2 υπό τις ίδιες συνθήκες ισούται με $V_m = 0,366 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}$. Να υπολογιστεί ο παράγοντας συμπιεστότητας Z .

Λύση

$$Z = \frac{V_m}{V_m^o} \rightarrow Z = \frac{0,366 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}}{0,416 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}} = 0,880$$

Το γεγονός ότι $Z < 1$, υποδεικνύει ότι οι ελκτικές δυνάμεις υπερσχύουν των απωστικών δυνάμεων υπό αυτές τις συνθήκες.

Καταστατική εξίσωση Virial (1/2)

- Όταν συνδυάζονται μεγάλοι γραμμομοριακοί όγκοι και υψηλές θερμοκρασίες, η συμπεριφορά του αερίου είναι πολύ κοντά σε αυτήν του τέλει αερίου
- Ωστόσο, στις υπόλοιπες περιοχές παρατηρούνται αποκλίσεις από τις ισόθερμες των τέλει αερίων
- Μια πιο γενική εξίσωση που περιγράφει τη συμπεριφορά του πραγματικού αερίου είναι η εξής:

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

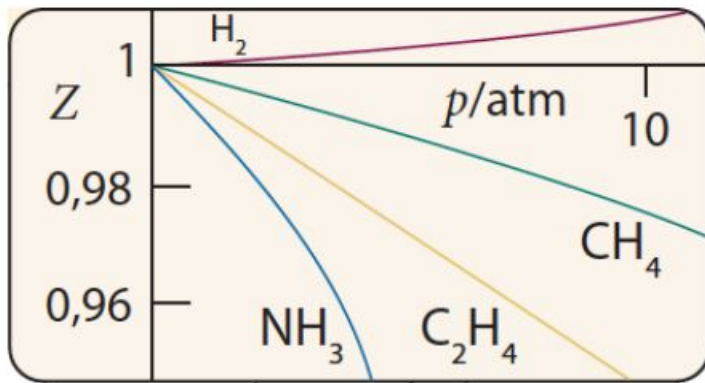
Εναλλακτικά διατυπώνεται ως εξής και ονομάζεται εξίσωση virial:

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

Το άθροισμα των όρων μέσα στην παρένθεση είναι ο συντελεστής συμπίεστικότητας Z.

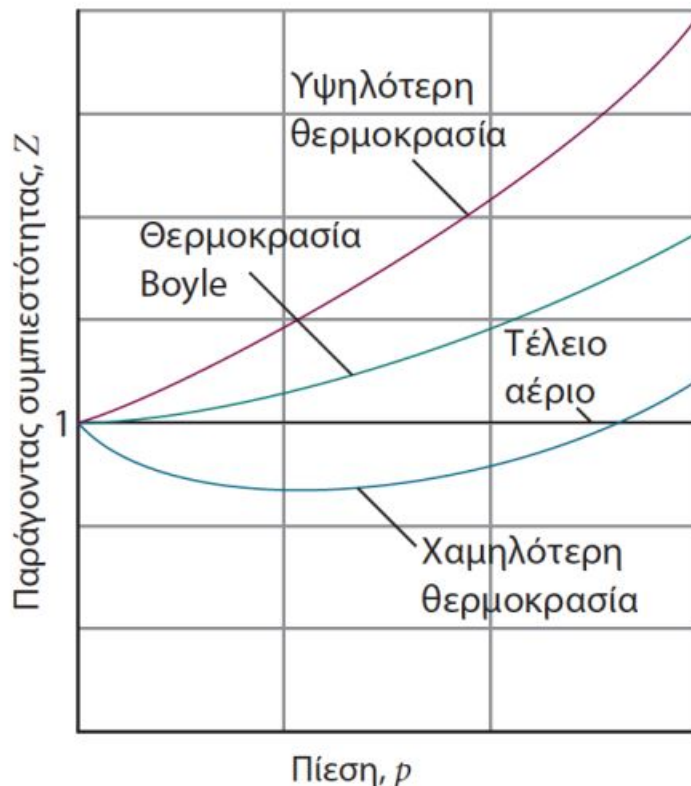
Οι συντελεστές B, C, ... εξαρτώνται από την θερμοκρασία

Καταστατική εξίσωση Virial (2/2)



- Για ένα τέλειο αέριο $dZ/dp = 0$
- Για πραγματικό αέριο ωστόσο:

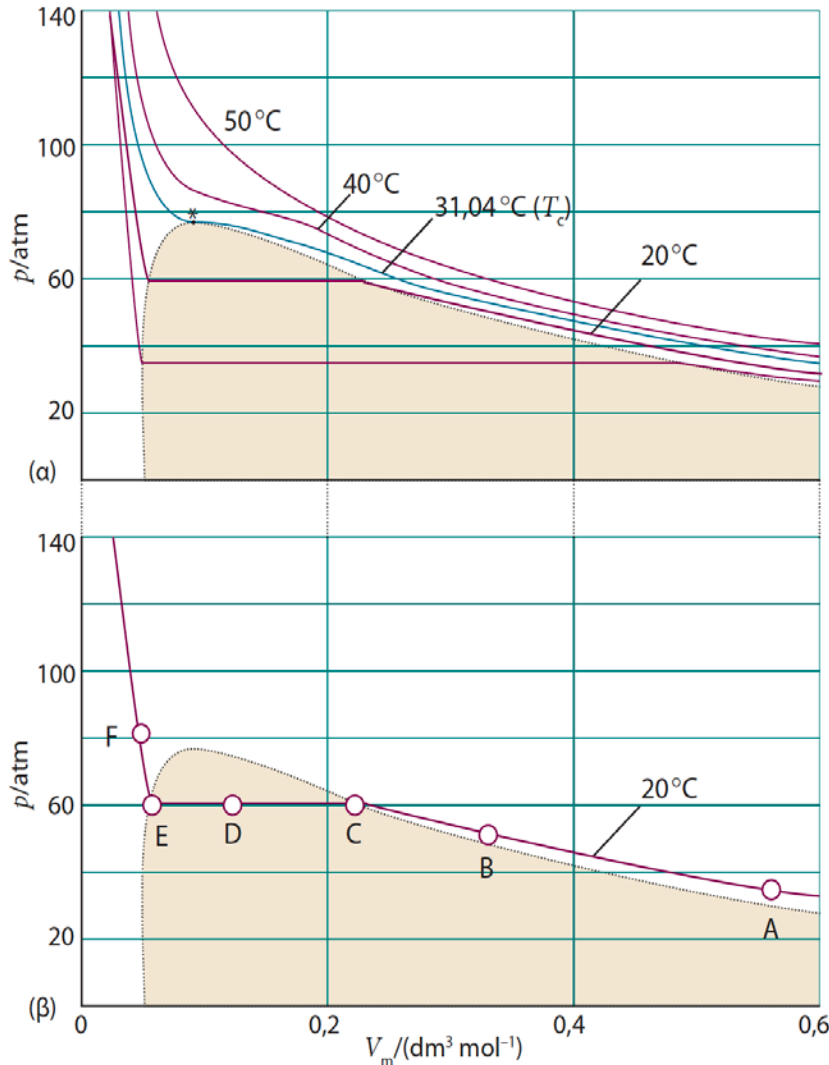
$$\frac{dZ}{dp} = B' + 2pC' + \dots \quad B' \text{ καθώς } p \rightarrow 0$$



- Συνεπώς η κλίση του Z ως προς το p δεν τείνει απαραίτητα προς το 0 ($B' \neq 0$) όπως σε ένα τέλειο αέριο.
- Οι συντελεστές virial $B, C, \dots$, εξαρτώνται από τη θερμοκρασία.
- Πιθανό να υπάρχει θερμοκρασία T_B για την οποία οι συντελεστές είναι τέτοιοι ώστε $Z \rightarrow 1$ με μηδενική κλίση σε χαμηλή πίεση όπως συμβαίνει σε ιδανικό αέριο (θερμοκρασία Boyle)

Συμπύκνωση και κρίσιμες σταθερές (1/2)

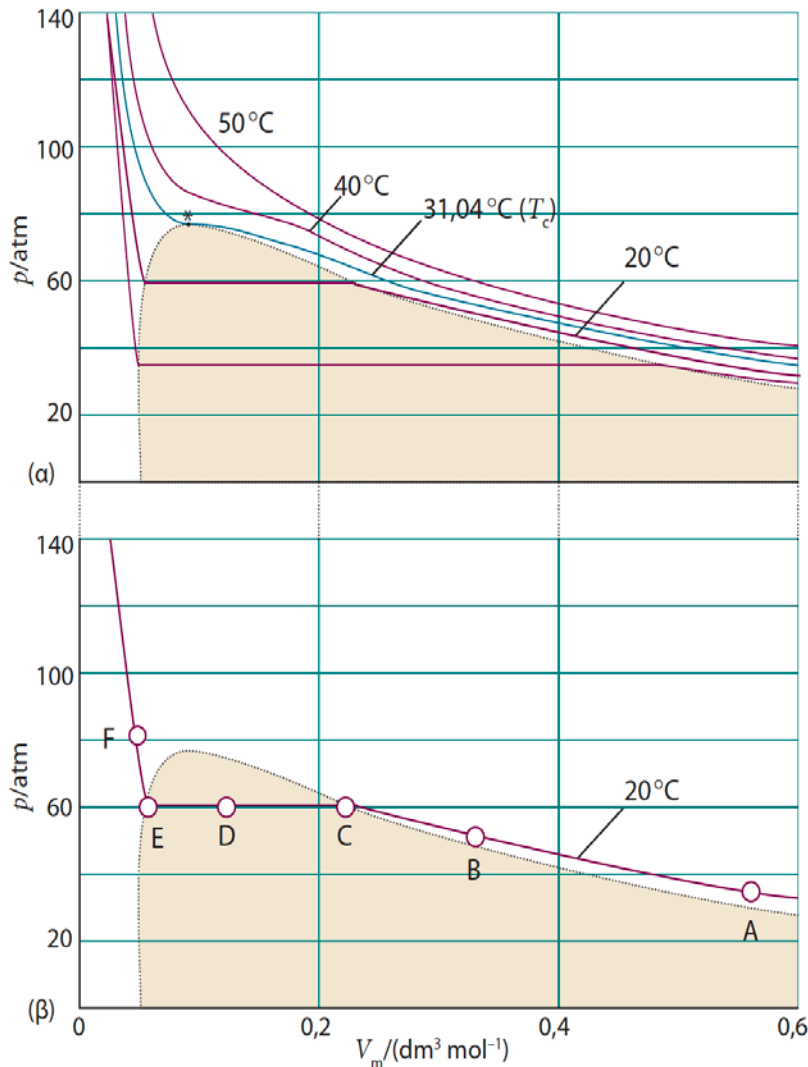
Πειραματικές ισόθερμες CO₂



- Μετά το σημείο B, ο νόμος Boyle εμφανίζει σημαντικές αποκλίσεις και παύει να ισχύει.
- Μειώνοντας συνεχώς τον όγκο του αερίου μέσω ενός εμβόλου παρατηρούμε ότι στο σημείο C χάνεται κάθε ομοιότητα με την τέλεια συμπεριφορά.
- Στη γραμμή CDE το έμβολο μετατοπίζεται χωρίς περαιτέρω αύξηση πίεσης. Αυτό συμβαίνει καθώς το αέριο συμπυκνώνεται σε υγρό, με αποτέλεσμα τη συνύπαρξη δύο διακριτών φάσεων.
- Στο E το δείγμα είναι πλήρως υγρό και το έμβολο ισορροπεί.
- Η πίεση που αντιστοιχεί στη γραμμή CDE (~60 atm για το CO₂) ονομάζεται τάση ατμών του υγρού, όπου παρατηρείται ισορροπία μεταξύ των 2 φάσεων (υγρού-ατμών).

Συμπύκνωση και κρίσιμες σταθερές (2/2)

Πειραματικές ισόθερμες CO₂



- Η ισόθερμη καμπύλη στους 31,04 °C έχει ιδιαίτερη σημασία εφόσον είναι η καμπύλη εκείνη για την οποία η γραμμή CDE εκφυλίζεται σε ένα σημείο ν (κρίσιμο σημείο του αερίου).
- Για ισόθερμες σε υψηλότερες θερμοκρασίες, δεν εμφανίζεται η υγρή φάση της ουσίας. Για ισόθερμες σε χαμηλότερες θερμοκρασίες παρατηρείται συμπύκνωση του αερίου.
- Έτσι, ορίζουμε την κρίσιμη θερμοκρασία (T_c), την κρίσιμη πίεση (p_c) και τον κρίσιμο γραμμομοριακό όγκο (V_c) μιας ουσίας.
- Για παράδειγμα, η κρίσιμη θερμοκρασία του οξυγόνου είναι 155 K. Για να υγροποιήσουμε το οξυγόνο, πρέπει να χαμηλώσουμε τη θερμοκρασία κάτω από τους 155 K και να συμπιέσουμε ισόθερμα.

Η εξίσωση Van der Waals

- Η εξίσωση **Van der Waals** είναι πρότυπη καταστατική εξίσωση για πραγματικά αέρια εκφρασμένη συναρτήσει δύο παραμέτρων: a (αναπαριστά μοριακές έλξεις) και b (αναπαριστά μοριακές απώσεις).

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a \frac{n^2}{V^2}$$

Όπου a και b συντελεστές Van den Waals, ανεξάρτητες από τη θερμοκρασία

- Η εξίσωση van der Waals ενσωματώνει την κρίσιμη συμπεριφορά των πραγματικών αερίων που μελετήσαμε προηγουμένως.

Συντελεστές van der Waals για διάφορα αέρια

	$a/(\text{atm dm}^6 \text{ mol}^{-2})$	$b/(10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1})$
Ar	1,337	3,20
CO ₂	3,610	4,29
He	0,0341	2,38
Xe	4,137	5,16

1ος όρος:

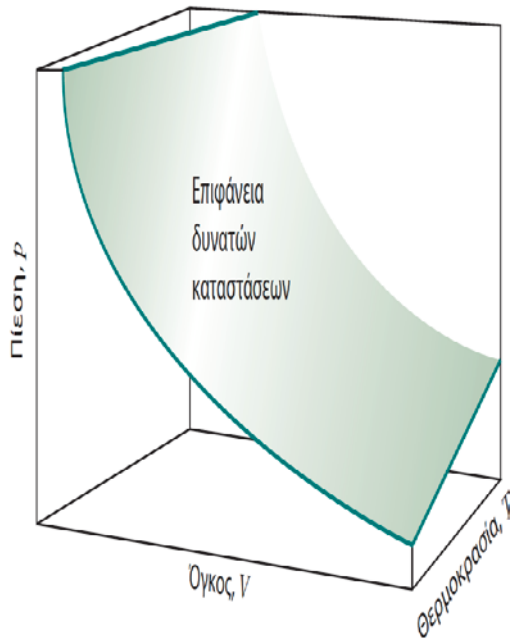
- Το κάθε μόριο έχει το δικό του όγκο μορίου συνεπώς, ο διαθέσιμος χώρος κίνησης των μορίων είναι $V - nb$, όπου nb ο όγκος που καταλαμβάνουν τα μόρια.

2ος όρος:

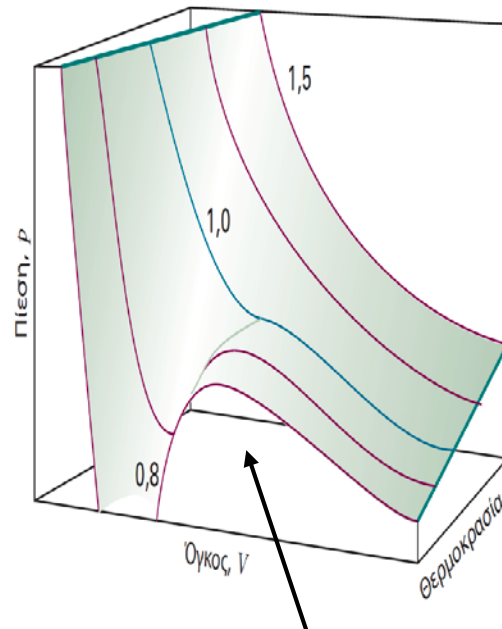
- Η p εξαρτάται από τη συχνότητα και τη σφοδρότητα των κρούσεων με τα τοιχώματα του δοχείου.
- Και οι δύο παράμετροι μειώνονται λόγω ελκτικών δυνάμεων και εξαρτώνται από το λόγο n/V .
- Συνεπώς η μείωση της πίεσης μπορεί να γραφτεί τελικά ως $-a(n/V)^2$.

Σύγκριση διαγραμμάτων P,V,T

Τέλειο αέριο

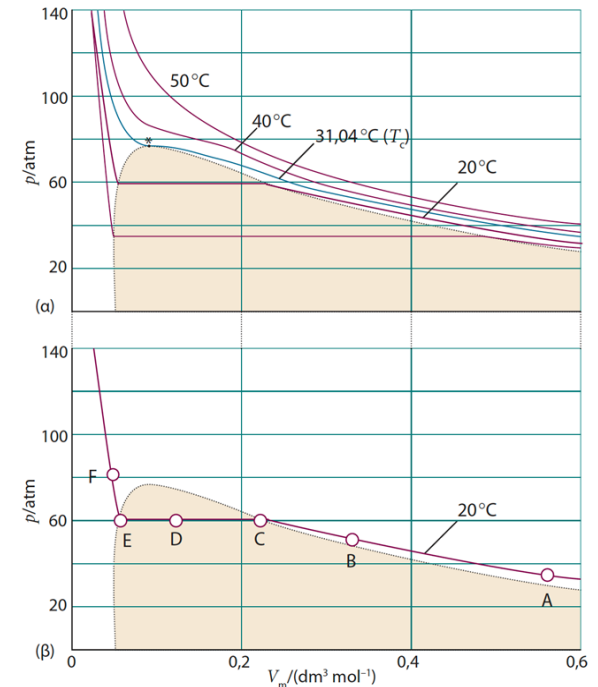


Αέριο Van der Waals

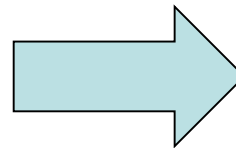


Βρόχοι Van der Waals

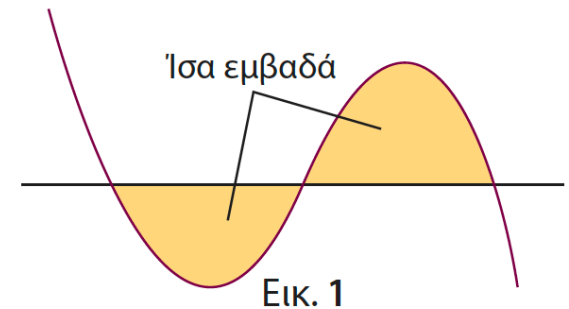
Πειραματικές ισόθερμες CO₂



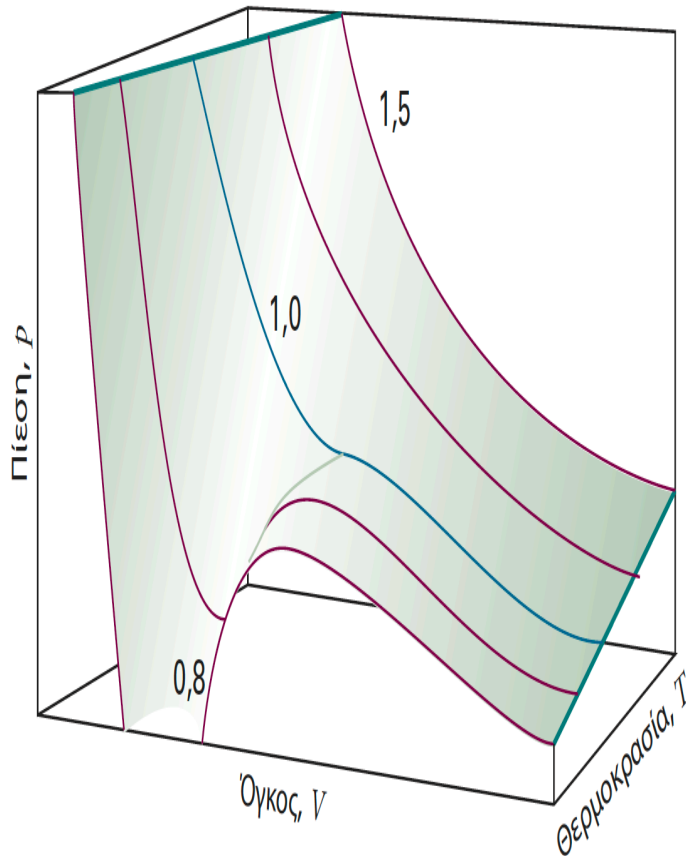
Οι βρόχοι, Van der Waals, αντιπροσωπεύουν μη ρεαλιστικές ταλαντώσεις, διότι υπό κάποιες συνθήκες η αύξηση της πίεσης οδηγεί σε αύξηση του όγκου.



Αντικατάσταση με ίσα εμβαδά



Χαρακτηριστικά της εξίσωσης van der Waals (1/3)



- Ισόθερμες τέλειων αερίων εμφανίζονται σε υψηλές θερμοκρασίες και μεγάλους γραμμομοριακούς όγκους.
- Όταν οι ελκτικές και απωστικές δυνάμεις αλληλεπίδρασης βρίσκονται σε ισορροπία, συνυπάρχουν υγρά και αέρια.
- Οι κρίσιμες σταθερές (T_c , V_c , p_c) συνδέονται με τους συντελεστές van der Waals
- Για $T < T_c$ οι θεωρητικές καμπύλες παρουσιάζουν ταλαντώσεις με μία ελάχιστη και μια μέγιστη τιμή

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \alpha \frac{n^2}{V^2}$$



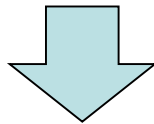
$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{\alpha}{V_m^2}$$

Χαρακτηριστικά της εξίσωσης van der Waals (2/3)

Κριτήριο δεύτερης παραγώγου

- Αν για μια συνάρτηση f ισχύουν $f'(x_0) = 0$ και $f''(x_0) < 0$, τότε η f παρουσιάζει (τοπικό) μέγιστο στο x_0 .
- Αν για μια συνάρτηση f ισχύουν $f'(x_0) = 0$ και $f''(x_0) > 0$, τότε η f παρουσιάζει (τοπικό) ελάχιστο στο x_0 .

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



$$\frac{dp}{dV_m} = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} = 0$$

$$\frac{d^2p}{dV_m^2} = \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4} = 0$$



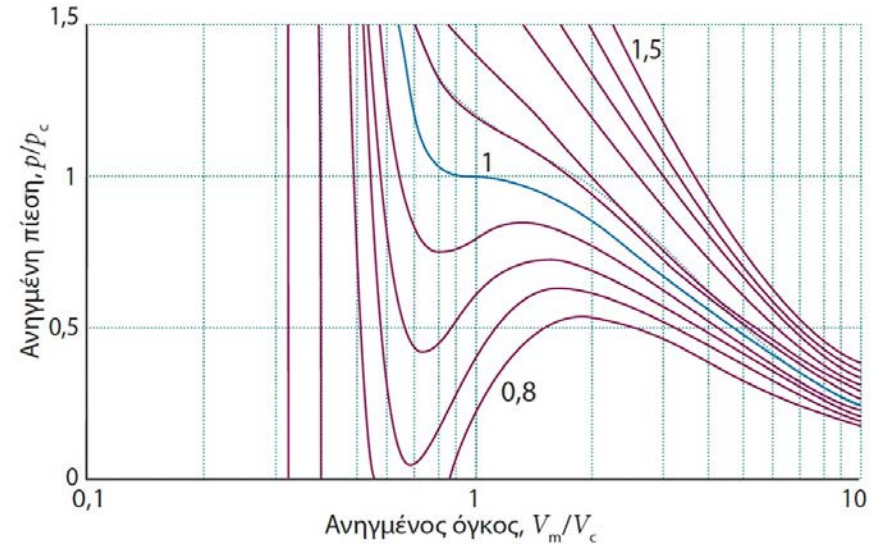
$$V_c = 3b$$

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

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

**Κρίσιμος
παράγοντας
συμπίεστότητας**

$$Z_c = \frac{p_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8}$$



Στο σημείο καμπής ($T=T_c$), πρέπει $dp/dV_m = 0$ και $d^2p/dV_m^2 = 0$

Χαρακτηριστικά της εξίσωσης van der Waals (3/3)

Ανηγμένες μεταβλητές

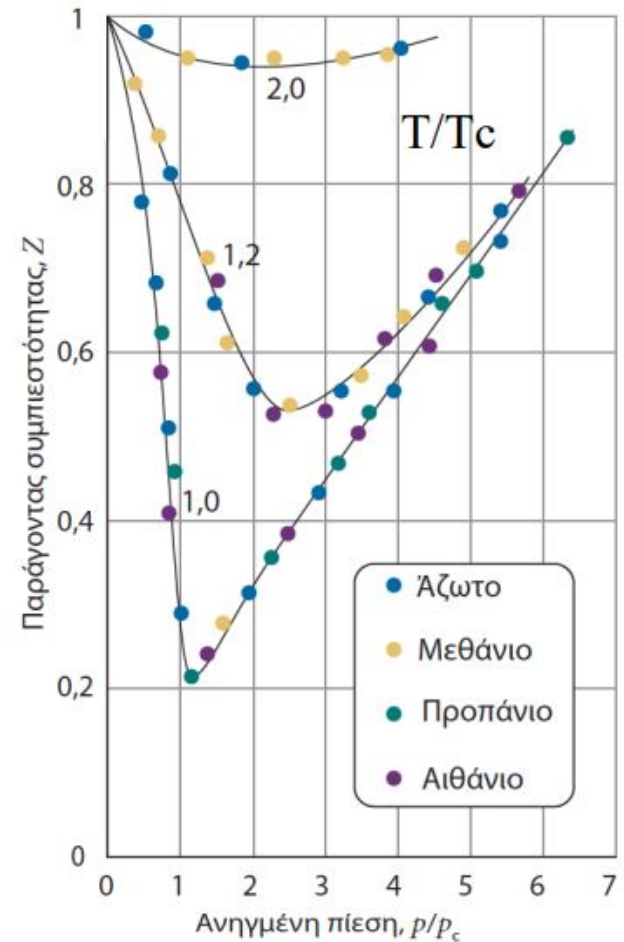
$$V_r = \frac{V_M}{V_C} \quad p_r = \frac{p}{p_C} \quad T_r = \frac{T}{T_C}$$

Εξίσωση Van der Waals συναρτήσει
ανηγμένων μεταβλητών

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \rightarrow p_r p_C = \frac{RT_r T_C}{V_r V_C - b} - \frac{a}{V_r^2 V_C^2}$$

Αντικαθιστώντας τις κρίσιμες σταθερές
συναρτήσει των a , b και αναδιατάσσοντας την
εξίσωση προκύπτει:

$$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$$



Η χρήση ανοιγμένων μεταβλητών
οργανώνει τα δεδομένα σε μία
μόνο καμπύλη.

ΧΗΜ 201-ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι

2^ο Εξάμηνο - 4^ο Εξάμηνο

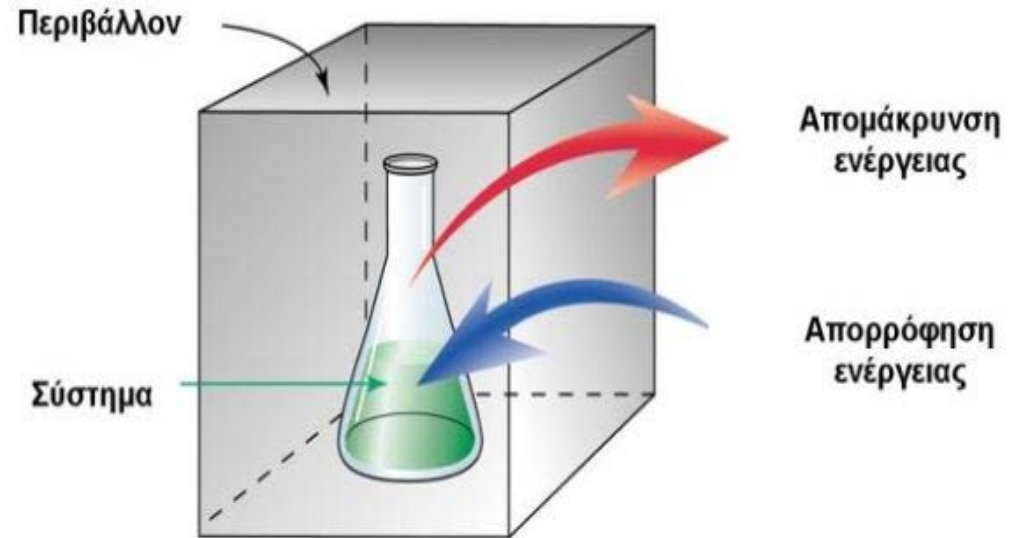
**Πρώτος νόμος:
Εσωτερική ενέργεια- Ενθαλπία**

**Δρ. Πέτρος Γκίκας, Καθηγητής
Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος,
Πολυτεχνείο Κρήτης**

Σύστημα-Περιβάλλον (1/2)

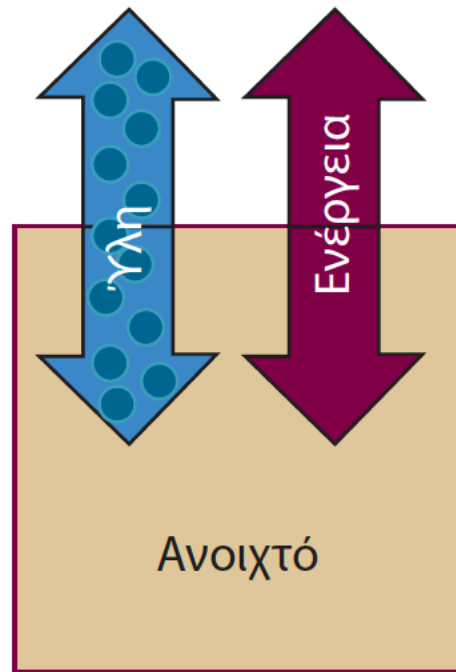
- **Σύστημα:** το μέρος του κόσμου που ενδιαφερόμαστε (π.χ. δοχείο αντίδρασης, μια μηχανή, ένα βιολογικό κύτταρο).
- **Περιβάλλον:** η περιοχή του χώρου γύρω από το σύστημα.
- **Όριο:** η νοητή ή πραγματική επιφάνεια που χωρίζει το σύστημα από το περιβάλλον του.

Το σύστημα μπορεί να ανταλλάσσει μάζα και ενέργεια με το περιβάλλον του.

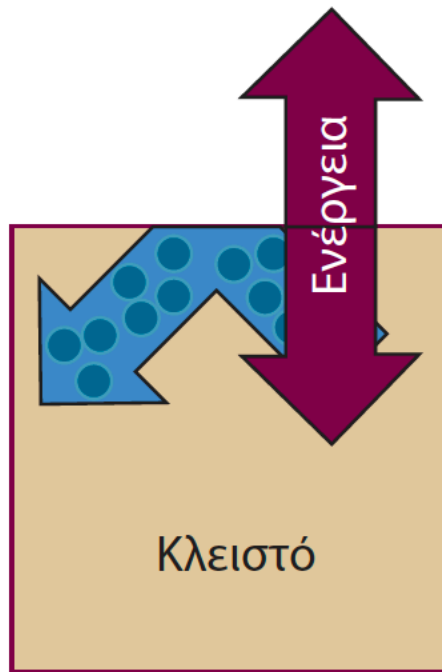


Σύστημα-Περιβάλλον (2/2)

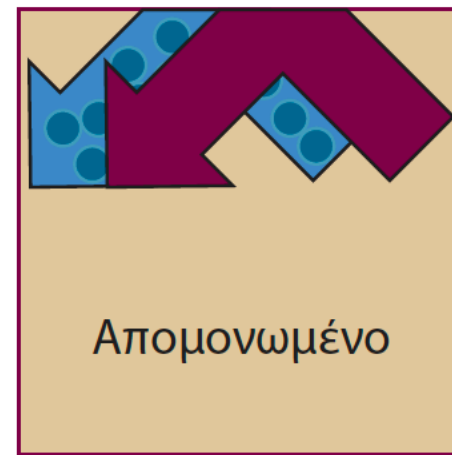
- **Ανοιχτό σύστημα:** ανταλλάσσει ύλη και ενέργεια με το περιβάλλον του.
- **Κλειστό σύστημα:** ανταλλάσσει ενέργεια με το περιβάλλον του, όχι όμως ύλη.
- **Απομονωμένο σύστημα:** δεν ανταλλάσσει ούτε ενέργεια ούτε ύλη με το περιβάλλον του.



(α)



(β)



(γ)

Έργο-Ενέργεια

- **Έργο:** Εκτελείται όταν επιτυγχάνεται κίνηση ενάντια σε μια αντιτιθέμενη δύναμη (π.χ. η ανύψωση ενός βάρους ενάντια στη βαρύτητα).
- Μια διεργασία εκτελεί έργο αν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανύψωση ενός βάρους στο περιβάλλον, π.χ. η εκτόνωση ενός αερίου το οποίο μετατοπίζει ένα έμβολο προς τα έξω ή μία χημική αντίδραση κατά την οποία άγεται ρεύμα μέσω μιας αντίστασης.

$$1 \text{ J} = 1 \text{ N m} = \text{kg m}^2 \text{ s}^{-2}$$

- **Ενέργεια** ενός συστήματος είναι η ικανότητά του να παράγει έργο.
- Όταν προσφέρεται έργο σε ένα σύστημα (π.χ. συσπειρώνοντας ένα ελατήριο ή συμπιέζοντας ένα αέριο), αυξάνεται η ενέργεια του συστήματος.
- Όταν το σύστημα παράγει έργο (π.χ. αποσυσπείρωση ελατηρίου, κίνηση εμβόλου προς τα έξω), τότε η ενέργεια του συστήματος μειώνεται (και άρα μειώνεται η ικανότητά του για παραγωγή έργου).

Ισχύς-Ενέργεια

- **Ισχύς:** Ορίζεται ως ο ρυθμός παροχής ενέργειας, και μετράται σε Watt (W).

$$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$$

- Αντίστοιχα, η ενέργεια μπορεί να μετρηθεί σε Wh (kWh ή MWh)
- 1 kWh ισούται με την ενέργεια που παράγει όταν ένα σύστημα με ισχύ 1 kW εργαστεί για 1 h.
- 1 kWh = 3600 kJ

Πρόβλημα:

Να υπολογίσετε πόσο θα κοστίσει η ενέργεια που θα δαπανηθεί για τη λειτουργία ενός λαμπτήρα ισχύος 20W, εάν λειτουργήσει για μία ημέρα.

Λύση:

- $20\text{W} \times 24\text{h} = 480 \text{ Wh} = 0,48 \text{ kWh} (=1728 \text{ kJ})$
- Εάν η kWh κοστίζει 0,15 €, τότε: $0,48 \text{ kWh} \times 0,15 \text{ €/kWh} = 0,072 \text{ €}$
- Για ΦΠΑ 24% $\rightarrow 0,072 \text{ €} \times 1,24 = 0,089 \text{ €}$

Δυναμική-Κινητική ενέργεια

- Η **ολική Ενέργεια**, E , ενός σώματος είναι το άθροισμα της κινητικής και της δυναμικής του ενέργειας.

$$E = E_k + E_p$$

- **Κινητική ενέργεια**, E_k , είναι η ενέργεια που έχει ένα σώμα ως αποτέλεσμα της κίνησής του. Για σώμα μάζας m το οποία κινείται με ταχύτητα u , είναι:

$$E_k = \frac{1}{2} m u^2$$

- **Δυναμική ενέργεια**, E_p ενός σώματος είναι η ενέργεια που διαθέτει το σώμα λόγω της θέσης του. Απουσία απωλειών η δυναμική Ενέργεια, E_p , ενός ακίνητου σώματος ισούται με το έργο, d_w , που πρέπει να δώσουμε για να φέρουμε το σώμα στη θέση που βρίσκεται.

$$d_w = -F_X dx$$

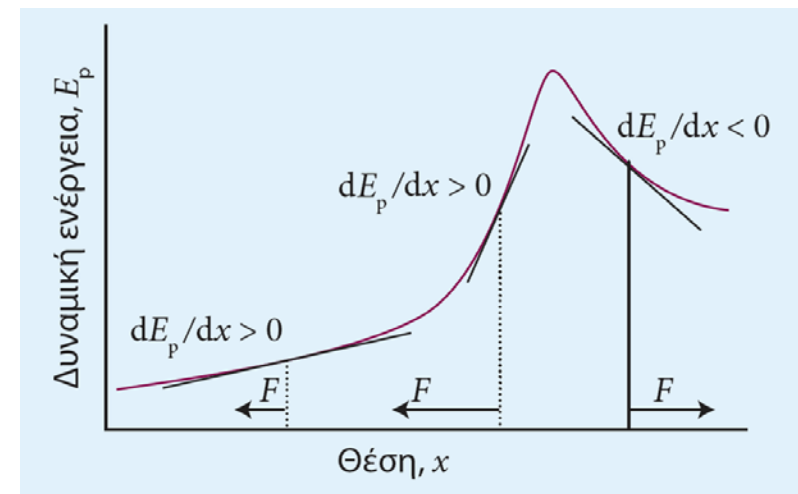
$$F_X = -\frac{dE_p}{dx}$$

**Βαρυτική
δυναμική ενέργεια:**

$$E_p(h) = E_p(0) + mgh$$

**Δυναμική ενέργεια
Coulomb:**

$$E_p = -\frac{Q_1 Q_2}{4 \pi \epsilon r}$$

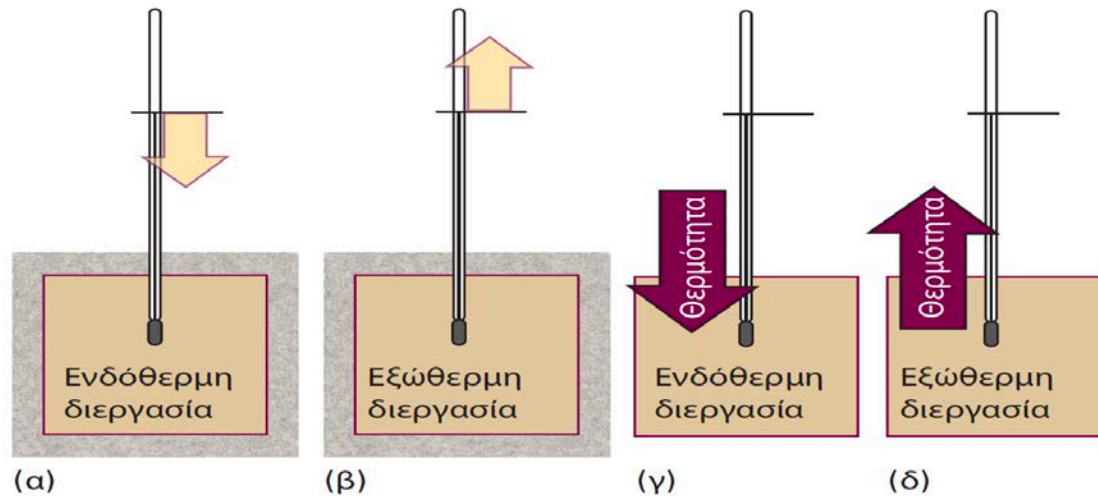


Θερμότητα (1/2)

- Η ενέργεια μεταφέρεται ως θερμότητα ως αποτέλεσμα της διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ του συστήματος και του περιβάλλοντος.
- **Παράδειγμα:** Αν μια αντίσταση που διαρρέεται από ρεύμα (θερμαντικό σώμα) βυθιστεί σε ένα δοχείο με νερό (σύστημα), θα αυξήσει την ικανότητά του συστήματος να παράγει έργο και άρα θα μεγαλώσει την ενέργειά του.
- Τα σύνορα ενός συστήματος που επιτρέπουν τη μεταφορά θερμότητας ονομάζονται **διαθερμικά**, ενώ εκείνα που δεν την επιτρέπουν **αδιαβατικά**.
- **Εξώθερμη διεργασία:** Η διεργασία που απελευθερώνει ενέργεια υπό μορφή θερμότητας στο περιβάλλον (π.χ. καύση).
- **Ενδόθερμη διεργασία:** Η διεργασία που απορροφά ενέργεια υπό μορφή θερμότητας στο περιβάλλον (π.χ. εξάτμιση νερού).

Θερμότητα (2/2)

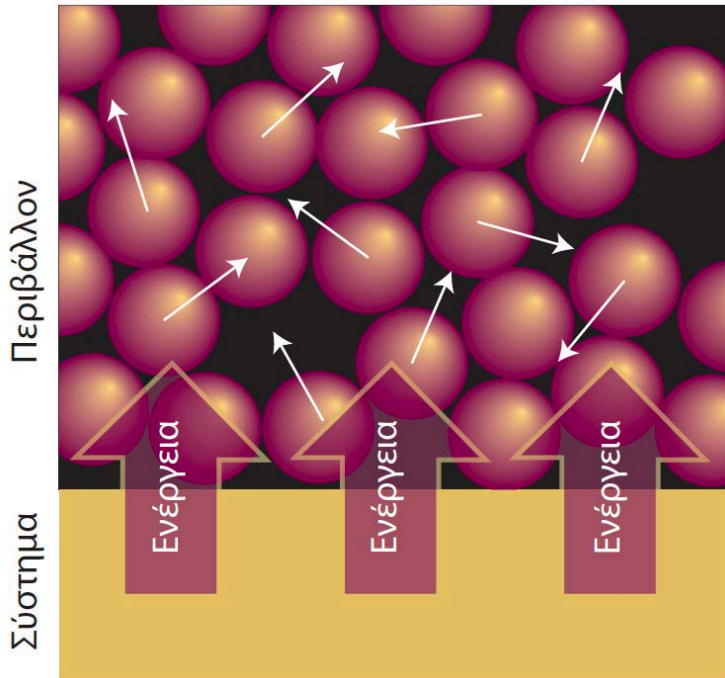
- α) Σε μία ενδόθερμη διεργασία σε ένα αδιαβατικό δοχείο η θερμοκρασία του συστήματος μειώνεται.
- β) Αν (σε αδιαβατικό δοχείο) η διεργασία είναι εξώθερμη, τότε η θερμοκρασία του συστήματος ανεβαίνει.



- γ) Όταν μία ενδόθερμη διεργασία συμβαίνει σε ένα διαθερμικό δοχείο, ενέργεια εισέρχεται ως θερμότητα από το περιβάλλον ώστε τελικά η θερμοκρασία του συστήματος να παραμένει σταθερή.
- δ) Αν (σε διαθερμικό δοχείο) η διεργασία είναι εξώθερμη, τότε ενέργεια διαφεύγει ως θερμότητα, και η διεργασία είναι ισόθερμη.

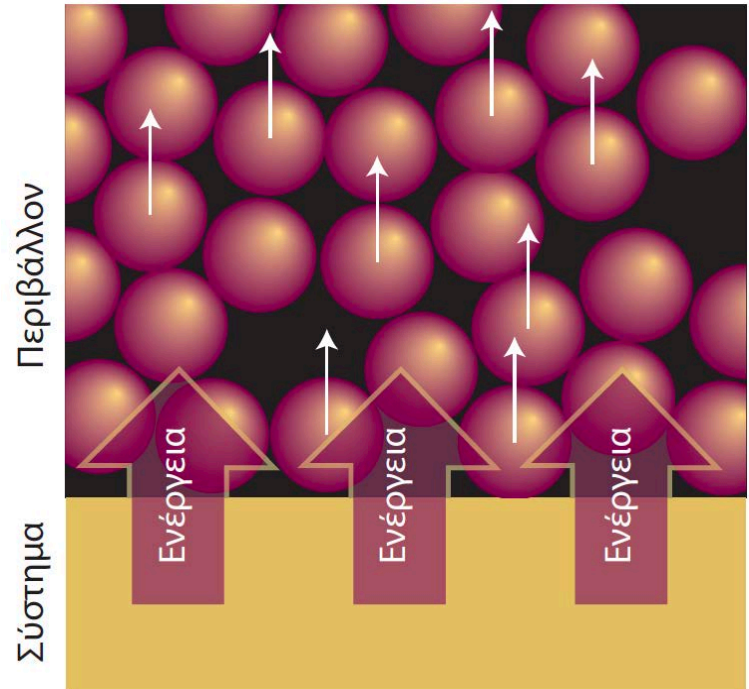
Τι παρατηρείται σε μοριακό επίπεδο;

Μεταφορά θερμότητας από το σύστημα στο περιβάλλον



Διέγερση τυχαίων κινήσεων των ατόμων στο περιβάλλον

Εκτέλεση έργου από το σύστημα στο περιβάλλον



Διέγερση οργανωμένης κίνησης στο περιβάλλον (π.χ. ανύψωση βάρους, συσπείρωση ελατηρίου, ηλεκτρικό ρεύμα)

Εσωτερική Ενέργεια (1/2)

- **Εσωτερική ενέργεια**, U ενός συστήματος ορίζεται ως η ολική κινητική και δυναμική ενέργεια των μορίων, ατόμων ή ιόντων που αποτελούν το σύστημα.
- Η εσωτερική ενέργεια είναι μια **καταστατική συνάρτηση** με την έννοια ότι η τιμή της εξαρτάται μόνο από την τρέχουσα κατάσταση του συστήματος και είναι ανεξάρτητη του τρόπου με τον οποίο το σύστημα έφτασε σε αυτή την κατάσταση.
- Η εσωτερική ενέργεια είναι **εκτατική ιδιότητα** του συστήματος με την έννοια ότι εξαρτάται από την ποσότητα ουσίας του συστήματος
- Η εσωτερική ενέργεια έχει ίδιες μονάδες με το έργο και γτη θερμότητα και άρα μετριέται σε **joule (J)**.

Εσωτερική Ενέργεια (2/2)

- Με ΔU συμβολίζεται η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας όταν ένα σύστημα μεταβαίνει από μια αρχική (initial) κατάσταση i σε μια τελική (final) κατάσταση f :

$$\Delta U = U_f - U_i$$

- Ως γραμμομοριακή εσωτερική ενέργεια U_m ορίζεται το πηλίκο της εσωτερικής ενέργειας προς την ποσότητα ουσίας n του συστήματος:

$$U_m = \frac{U}{n}$$

- η U_m είναι εντατική ιδιότητα (ανεξάρτητη από την ποσότητα ουσίας) και συνήθως αναφέρεται σε kJ mol^{-1}

Θεώρημα ισοκατανομής ενέργειας

- Ένα άτομο σε ένα αέριο μπορεί να κινείται στις **3 διαστάσεις** (x,y,z), έτσι η μεταφορική κινητική του ενέργεια είναι:

$$E_{κιν} = \frac{1}{2} m u_x^2 + \frac{1}{2} m u_y^2 + \frac{1}{2} m u_z^2$$

- Αποδεικνύεται πως σε ένα δείγμα με θερμοκρασία T, όλες οι τετραγωνικές συνεισφορές στην ολική ενέργεια έχουν την ίδια μέση τιμή: $\boxed{\frac{1}{2} kT}$
- Με τον όρο τετραγωνική συνεισφορά εννοούμε τη συνεισφορά που εξαρτάται από το τετράγωνο της θέσης ή της ορμής ($E_k = \frac{1}{2} m u^2 = 2p^2/2m$). (όπου p η γραμμική ορμή του σώματος $p = m u$)
- Μέση κινητική ενέργεια ατόμων αερίου: $\boxed{3 \frac{1}{2} kT}$
- Ολική ενέργεια τέλει μονοατομικού αερίου: $\boxed{\frac{3}{2} kT N_A = \frac{3}{2} RT}$

Εφαρμογή: χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της συνεισφοράς στην εσωτερική ενέργεια κάθε τρόπου κίνησης με κλασσική συμπεριφορά.

Πρώτος νόμος της Θερμοδυναμικής

- Η εσωτερική ενέργεια ενός συστήματος μπορεί να μεταβληθεί είτε εκτελώντας έργο επί του συστήματος είτε θερμαίνοντάς το. Θερμότητα και έργο είναι ισοδύναμοι τρόποι μεταβολής της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος.
- **Πρώτος νόμος:** Η εσωτερική ενέργεια ενός απομονωμένου συστήματος είναι σταθερή. Η μαθηματική έκφραση του πρώτου νόμου ορίζεται ως εξής:

$$\Delta U = q + w$$

- όπου **w** το έργο που εκτελείται επί του συστήματος και **q** η ενέργεια που μεταφέρεται στο σύστημα ως θερμότητα.
- Συνοψίζει την ισοδυναμία θερμότητας και έργου ως προς τις μεταβολές της εσωτερικής ενέργειας και τη σταθερότητα της εσωτερικής ενέργειας σε ένα απομονωμένο σύστημα.
- **Πρόσημα q, w:** Θετικά αν ενέργεια μεταφέρεται προς το σύστημα ως έργο ή θερμότητα, αρνητικά αν ενέργεια χάνεται από το σύστημα.

Έργο εκτόνωσης-Παραγόμενο έργο

- **Έργο εκτόνωσης:** το έργο που οφείλεται σε κάποια μεταβολή όγκου (π.χ. εκτόνωση ενός αερίου στην ατμόσφαιρα).
- **Παραγόμενο έργο:** το έργο που απαιτείται για τη μετατόπιση αντικειμένου κατά dz ενάντια σε αντιτιθέμενη δύναμη F είναι:

$$dw = -Fdz$$

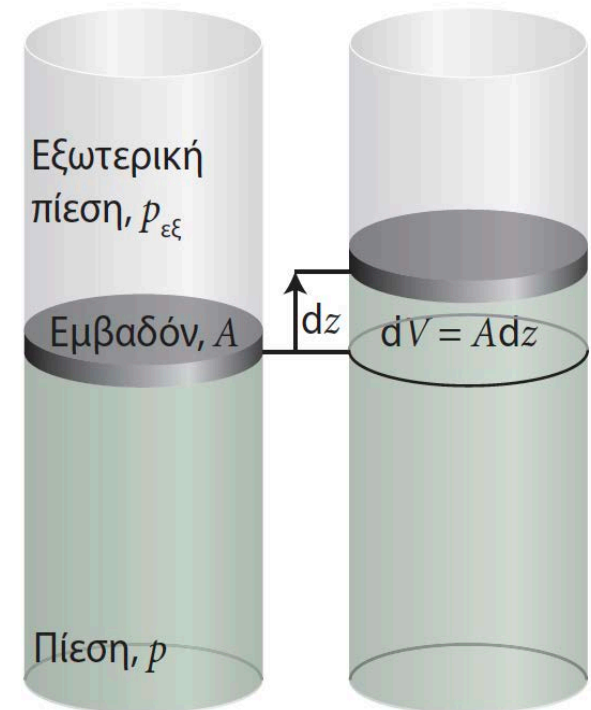
- Το έργο ενός εμβόλου εμβαδού A που εκτονώνεται προς τα έξω κατά dz ενάντια σε εξωτερική πίεση $p_{εξ}$ ισούται με:

$$dw = -p_{εξ}Adz \text{ ή } dw = -p_{εξ}dV$$

- Στην περίπτωση αυτή το ολικό έργο θα δίνεται από το ολοκλήρωμα:

$$w = - \int_{V_i}^{V_f} p_{εξ} dV$$

- όπου V_i και V_f , ο αρχικός και τελικός όγκος αντίστοιχα κατά τη μεταβολή.

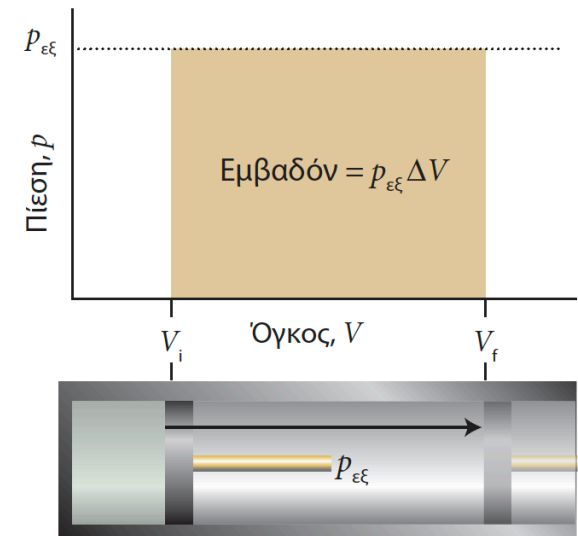


Ελεύθερη εκτόνωση-Εκτόνωση ενάντια σε σταθερή πίεση

- **Εκτόνωση ενάντια σε σταθερή πίεση:** $p_{εξ}$ = σταθερά (π.χ. εκτόνωση υπό ατμοσφαιρική πίεση)

$$w = -p_{εξ} \int_{V_i}^{V_f} dV = -p_{εξ}(V_f - V_i) = -p_{εξ}\Delta V$$

Το έργο που εκτελείται από ένα αέριο όταν αυτό εκτονώνεται ενάντια σε μια σταθερή πίεση $p_{εξ}$ είναι ίσο με το σκιασμένο εμβαδό του σχήματος.



- **Ελεύθερη εκτόνωση:** είναι η εκτόνωση ενάντια σε μηδενική αντιτιθέμενη δύναμη. Προκύπτει όταν $p_{εξ}=0$, άρα $w=0$

Αντιστρεπτή εκτόνωση

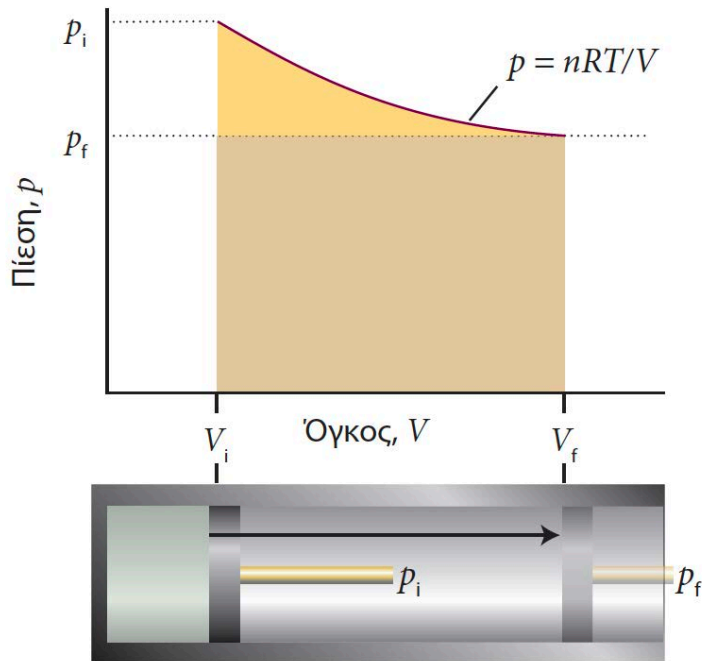
- Η αντιστρεπτή μεταβολή είναι μια μεταβολή που μπορεί να αντιστραφεί μέσω απειροστής τροποποίησης.
- **Παράδειγμα:** θερμική ισορροπία δύο συστημάτων A, B με την ίδια θερμοκρασία. Η μεταφορά ενέργειας ως θερμότητας μεταξύ των δύο είναι αντιστρεπτή. Αν η θερμότητα οποιουδήποτε συστήματος ελαττωθεί απειροστά, τότε η ενέργεια ρέει προς το σύστημα σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Αντιθέτως, αν η θερμοκρασία αυξηθεί απειροστά, τότε ενέργεια εκρέει από το θερμότερο σύστημα.
- Για να πετύχουμε την **αντιστρεπτή εκτόνωση** θα πρέπει $p_{εξ} = p$ για κάθε στάδιο της εκτόνωσης. Στην πράξη αυτό επιτυγχάνεται αφαιρώντας σταδιακά βάρη από το έμβολο ώστε οι πιέσεις να είναι συνεχώς ίσες.

$dw = - p_{εξ} dV = -pdV$	ολοκληρώνοντας προκύπτει	$w = - \int_{V_i}^{V_f} p dV$
---------------------------	-----------------------------	-------------------------------

Ισόθερμη αντιστρεπτή εκτόνωση τέλειου αερίου

- Η εκτόνωση γίνεται ισόθερμα, διατηρώντας το σύστημα σε θερμική επαφή με το περιβάλλον του.
- Για τέλεια αέρια ισχύει: $pV = nRT \rightarrow p = nRT/V$, όπου n, R, T σταθερά
- Το έργο αντιστρεπτής-ισόθερμης εκτόνωσης ισούται με:

$$w = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$



- Το έργο σε ισόθερμη αντιστρεπτή εκτόνωση τέλειου αερίου είναι ίσο με το εμβαδόν κάτω από την ισόθερμη $p = nRT/V$.

αντιστρεπτικό έργο > μη αντιστρεπτικό.

Παράδειγμα υπολογισμού έργου

Παράδειγμα: Υπολογισμός του έργου που εκτελείται όταν 50 g σιδήρου αντιδρούν με υδροχλώριο σύμφωνα με τη χημική εξίσωση: $\text{Fe(s)} + 2\text{HCl(aq)} \rightarrow \text{FeCl}_2\text{(aq)} + \text{H}_2\text{(g)}$ για κλειστό δοχείο σταθερού όγκου και ανοιχτό δοχείο στους 25 °C.

Λύση

α) ο όγκος δεν μπορεί να μεταβληθεί, έτσι δεν εκτελείται έργο και $w=0$.

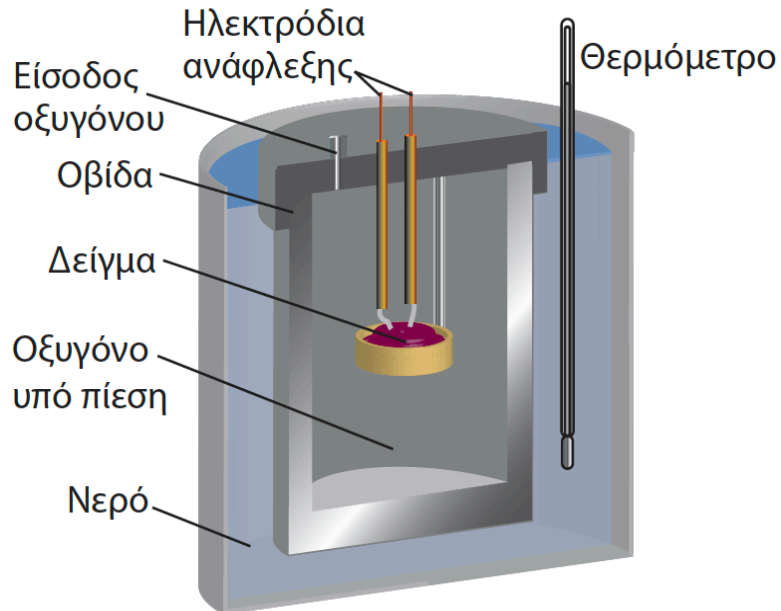
β) το αέριο εξωθεί την ατμόσφαιρα, επομένως ισχύει:

$$w = -p_{\text{εξ}} \Delta V = -p_{\text{εξ}} (V_f - V_i) = -p_{\text{εξ}} \frac{nRT}{p_{\text{εξ}}} = -nRT \rightarrow$$
$$w = - \frac{50 \text{ g}}{55,85 \text{ g mol}^{-1}} (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) (298 \text{ K}) = -2,2 \text{ kJ}$$

Το σύστημα εκτελεί **2,2 kJ** έργου εξωθώντας την ατμόσφαιρα.

Θερμιδομετρία

- **Θερμιδομετρία** είναι η μελέτη των ανταλλαγών θερμότητας κατά τη διάρκεια μιας φυσικής ή χημικής διεργασίας.
- Σύμφωνα με τον πρώτο θερμοδυναμικό νόμο ($\Delta U = q + w$) και τη μελέτη του έργου κατά την εκτόνωση αερίου, η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας σε ένα δοχείο σταθερού όγκου είναι ίση με την ενέργεια που προσφέρεται ή απελευθερώνεται ως θερμότητα, δηλαδή $\Delta U = q_v$ όπου ο δείκτης v δείχνει τη μεταβολή υπό σταθερό όγκο.

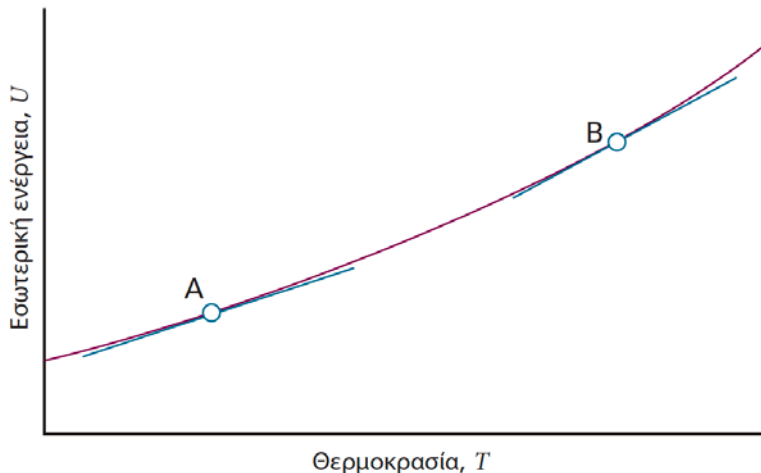


- Με ένα θερμιδόμετρο «οβίδας» σταθερού όγκου μπορούμε να μετρήσουμε την ενέργεια που μεταφέρεται ως θερμότητα κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας.
- Η μεταβολή της θερμοκρασίας, ΔT , του θερμιδομέτρου είναι ανάλογη της ενέργειας που η αντίδραση απελευθερώνει ή απορροφά ως θερμότητα.
- Η σχέση αναλογίας που συνδέει q και ΔT είναι η $q = C\Delta T$, όπου C η σταθερά του θερμιδομέτρου.

Η έννοια της θερμοχωρητικότητας

Η εσωτερική ενέργεια ενός συστήματος αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Μεταβολή εσωτερικής ενέργειας
υπό σταθερό όγκο



- Η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο συμβολίζεται με C_V και ορίζεται ως:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

- Η C_V αντιστοιχεί στην κλίση της καμπύλης U-T. Παρατηρούμε πως η C_V αλλάζει με τη θερμοκρασία (ωστόσο, για μικρές διακυμάνσεις θερμοκρασίας: $C_V \approx$ σταθερό).

Γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα (μονάδες $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) υπό σταθερό όγκου:

$$C_{V,m} = \frac{C_V}{n}$$

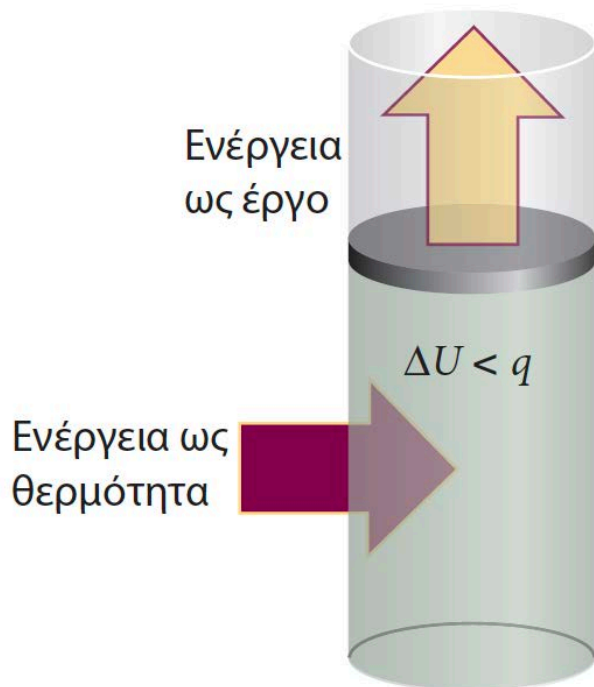
Ειδική θερμοχωρητικότητα (μονάδες $\text{JK}^{-1}\text{g}^{-1}$):

$$C_{V,s} = \frac{C_V}{m}$$

Για τέλεια αέρια υπολογίζεται: $C_{V,m} = 3/2 R = 12,47 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Ενθαλπία (1/3)

- Είδαμε ότι κατά την εκτόνωση αερίου σε δοχείο **σταθερού όγκου**, η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας δίνεται από τη σχέση $\Delta U = q_v$.
- Τι παρατηρείται όταν το αέριο είναι ελεύθερο να μεταβάλλει τον όγκο του (έργο εκτόνωσης) με την **πίεση είναι σταθερή**;



- Μέρος της προσφερόμενης υπό μορφή θερμότητας ενέργειας επιστρέφει στο περιβάλλον ως έργο. (Άρα $\Delta U < q$)
- Η ενέργεια που προσφέρεται ως θερμότητα, υπό σταθερή πίεση, ισούται με τη μεταβολή της ενθαλπίας.
- Η **ενθαλπία, H , ορίζεται ως:**

$$H = U + pV$$

- όπου p , V η πίεση και ο όγκος του συστήματος αντίστοιχα.

Ενθαλπία (2/3)

Για **απειροστή μεταβολή** της κατάστασης του συστήματος έχουμε:

$$H+dH=(U+dU)+(p+dp)(V+dV)=U+dU+pV+pdV+Vdp+dpdV$$



$$H+dH=H+dU+pdV+Vdp$$



$$dH=dq+dw+pdV+Vdp$$



$$dH=dq+Vdp$$



$$dH=dq_p$$



$$\Delta H=q_p$$

Από τον πρώτο Νόμο: **$dU=dq+dw$**

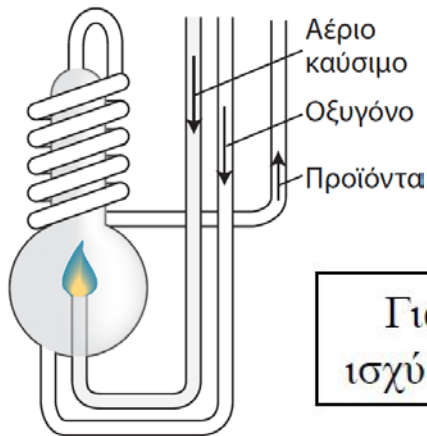
για σύστημα σε μηχανική ισορροπία με **$p=p_{\text{εξ}}$** , άρα **$dw=-pdV$**

Υπό σταθερή πίεση: **$dp=0$**

Ενθαλπία (3/3)

- Η μεταβολή της ενθαλπίας μπορεί να μετρηθεί θερμιδομετρικά παρακολουθώντας τη μεταβολή της θερμοκρασίας που συνοδεύει μια φυσική ή χημική μεταβολή που συμβαίνει υπό σταθερή πίεση.

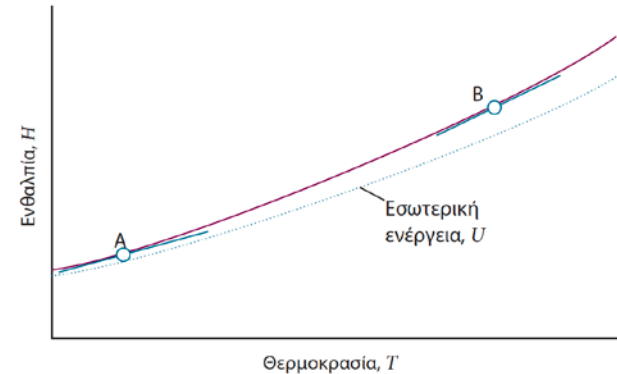
Θερμιδόμετρο φλόγας σταθερής πίεσης



Για τέλειο αέριο
ισχύει: $C_p - C_v = nR$

- Μετράται το ΔT κατά την καύση δεδομένης ποσότητας αερίου σε περίσσεια οξυγόνου.
- Το ΔT συσχετίζεται με τη θερμότητα q_p (και άρα του ΔH) μέσω της αντίστοιχης θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση C_p , όπου:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$



Γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα
υπό σταθερή πίεση (εντατική ιδιότητα):

$$C_{p,m} = \frac{C_p}{m}$$

Ισχύουν αντίστοιχα →

$$dH = C_p dT \text{ (υπό σταθερή πίεση)}$$

$$\Delta H = C_p \Delta T \text{ (υπό σταθερή πίεση, για σταθερό } C_p)$$

$$q_p = C_p \Delta T \text{ (υπό σταθερή πίεση, για σταθερό } C_p)$$

ΧΗΜ 201-ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι

2^ο Εξάμηνο - 4^ο Εξάμηνο

Θερμοχημεία - καταστατικές εξισώσεις- αδιαβατικές μεταβολές

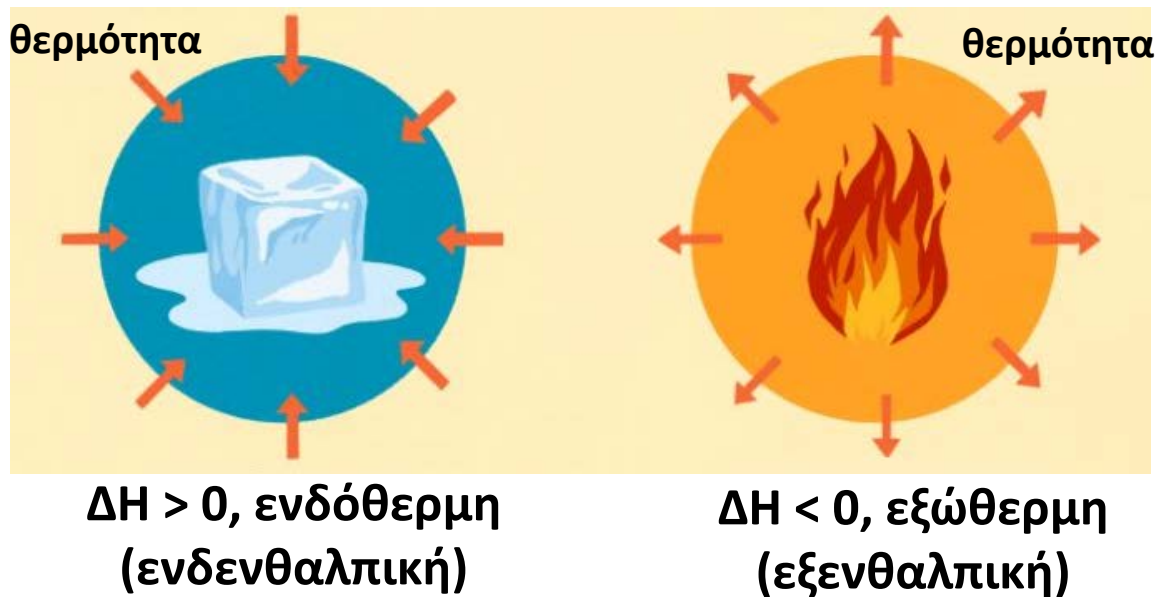
Δρ. Πέτρος Γκίκας, Καθηγητής

Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος,

Πολυτεχνείο Κρήτης

Θερμοχημεία - Γενικά (1/2)

- **Θερμοχημεία** ονομάζεται η μελέτη της ενέργειας που μεταφέρεται κατά την πρόοδο των χημικών αντιδράσεων.
- Μια διεργασία που απελευθερώνει ενέργεια ως θερμότητα στο περιβάλλον λέγεται **εξώθερμη (ή εξενθαλπική)**, ενώ μία που απορροφά ενέργεια ως θερμότητα ονομάζεται **ενδόθερμη (ή ενδενθαλπική)**.
- Στην **εξώθερμη διεργασία**, η ενθαλπία του συστήματος μειώνεται $\rightarrow \Delta H < 0$, ενώ στην **ενδόθερμη**, η ενθαλπία αυξάνεται $\rightarrow \Delta H > 0$.



Θερμοχημεία - Γενικά (2/2)

- **Πρότυπη μεταβολή ενθαλπίας $\Delta H^\ominus$** ονομάζουμε τη μεταβολή της ενθαλπίας μιας διεργασίας της οποίας οι αρχικές και οι τελικές ουσίες βρίσκονται στις πρότυπες καταστάσεις τους.
- **Πρότυπη κατάσταση** μιας ουσίας σε συγκεκριμένη θερμοκρασία είναι η καθαρή μορφή της, σε πίεση 1 bar.

Μετάβαση	Διεργασία	Σύμβολο*
Μετάπτωση	Φάση $\alpha \rightarrow$ φάση β	$\Delta_{\text{trs}}H$
Τήξη	$s \rightarrow l$	$\Delta_{\text{fus}}H$
Εξάτμιση	$l \rightarrow g$	$\Delta_{\text{vap}}H$
Εξάχνωση	$s \rightarrow g$	$\Delta_{\text{sub}}H$
Ανάμειξη	Καθαρό $\rightarrow$ μείγμα	$\Delta_{\text{mix}}H$
Διάλυση	Διαλύτης $\rightarrow$ διάλυμα	$\Delta_{\text{sol}}H$
Ενυδάτωση	$X^\pm(g) \rightarrow X^\pm(aq)$	$\Delta_{\text{hyd}}H$
Διάσπαση σε άτομα	Είδη, $(s, l, g) \rightarrow$ άτομα(g)	$\Delta_{\text{at}}H$
Ιονισμός	$X(g) \rightarrow X^+(g) + e^-(g)$	$\Delta_{\text{ion}}H$
Κέρδος ηλεκτρονίου	$X(g) + e^-(g) \rightarrow X^-(g)$	$\Delta_{\text{eg}}H$
Αντίδραση	Αντιδρώντα $\rightarrow$ προϊόντα	Δ_rH
Καύση	Ένωση $(s, l, g) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g), H_2O(l, g)$	Δ_cH
Σχηματισμός	Στοιχεία $\rightarrow$ ένωση	Δ_fH
Ενεργοποίηση	Αντιδρώντα $\rightarrow$ ενεργοποιημένο σύμπλοκο	$\Delta^\ddagger H$

Ενθαλπίες φυσικών μεταβολών (1/3)

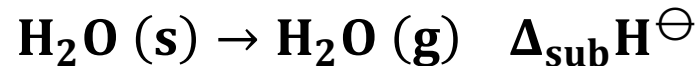
- Ένα παράδειγμα πρότυπης μεταβολής της ενθαλπίας είναι η πρότυπη ενθαλπία εξατμισμού $\Delta_{\text{vap}}H^{\ominus}$ που είναι η μεταβολή της ενθαλπίας ανά mole μορίων όταν το καθαρό υγρό σε πίεση 1 bar εξατμίζεται προς αέριο σε πίεση 1 bar, όπως στην περίπτωση:



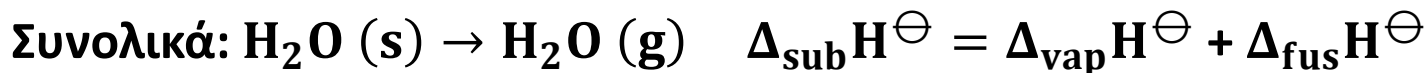
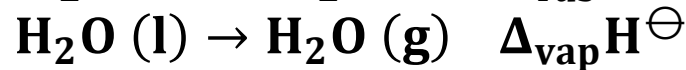
- Παρατηρείται ότι για το νερό στους 373 K, $\Delta_{\text{vap}}H^{\ominus} > 0$ που σημαίνει ότι για να εξατμιστεί το νερό απορροφά θερμότητα από το περιβάλλον. Αυτό είναι ένα παράδειγμα **ενδόθερμης διεργασίας**.
- Για τη συμπύκνωση ατμών προς υγρό, $\Delta_{\text{vap}}H^{\ominus} < 0$, δηλαδή η διεργασία εξώθερμη, διότι αποδίδεται θερμότητα στο περιβάλλον.

Ενθαλπίες φυσικών μεταβολών (2/3)

- Η πρότυπη μεταβολή ενθαλπίας που συνοδεύει μία αλλαγή φυσικής κατάστασης ονομάζεται **πρότυπη ενθαλπία μετάπτωσης** και συμβολίζεται με $\Delta_{\text{trs}}\text{H}^\ominus$. Ως παραδείγματα αναφέρονται η πρότυπη ενθαλπία εξάτμισης $\Delta_{\text{vap}}\text{H}^\ominus$ και η πρότυπη ενθαλπία τήξης $\Delta_{\text{fus}}\text{H}^\ominus$.
- **Παράδειγμα:** Έστω ότι θέλουμε να υπολογίσουμε την πρότυπη ενθαλπία εξάχνωσης του πάγου:

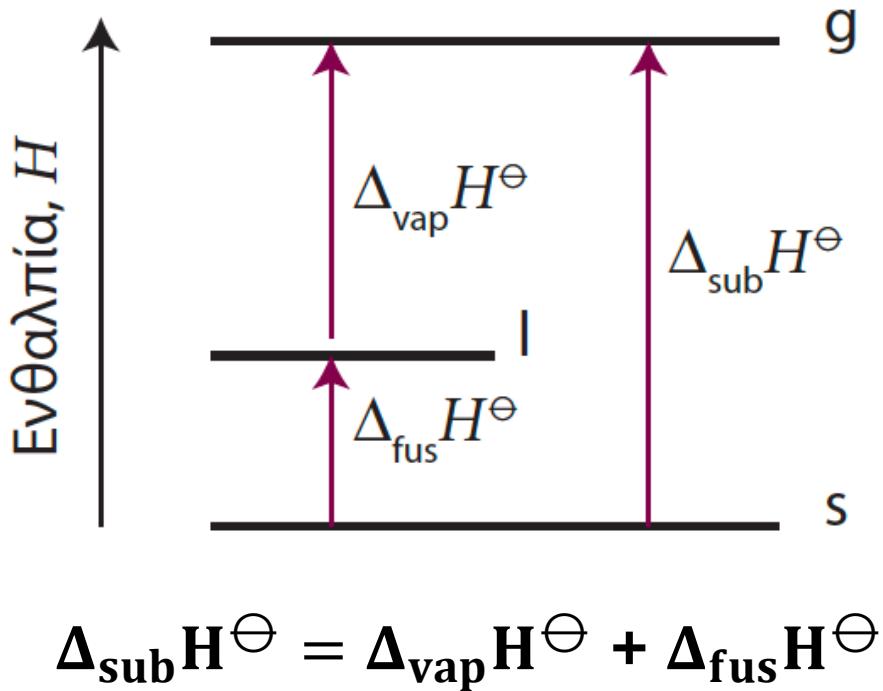


- Η μεταβολή μπορεί να λάβει χώρα σε στάδια:

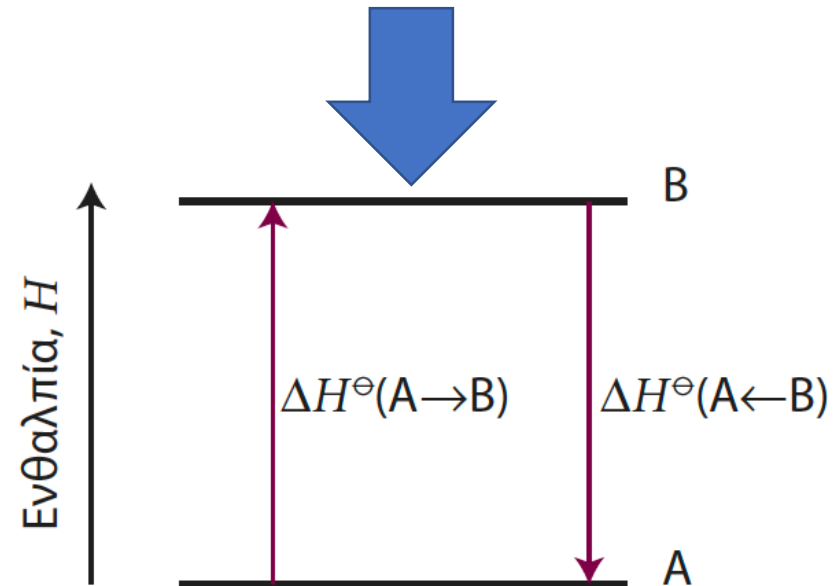


- Εάν είναι γνωστές οι ενθαλπίες $\Delta_{\text{fus}}\text{H}^\ominus$, $\Delta_{\text{vap}}\text{H}^\ominus$ μπορεί να υπολογιστεί η ενθαλπία εξάχνωσης, $\Delta_{\text{sub}}\text{H}^\ominus$, στην ίδια θερμοκρασία.

Ενθαλπίες φυσικών μεταβολών (3/3)



Επειδή η ενθαλπία είναι καταστατική συνάρτηση, οι πρότυπες μεταβολές ενθαλπίας μιας ευθείας διεργασίας και της αντίστροφής της διαφέρουν μόνο στο πρόσημο (π.χ. εξάτμιση – συμπύκνωση).



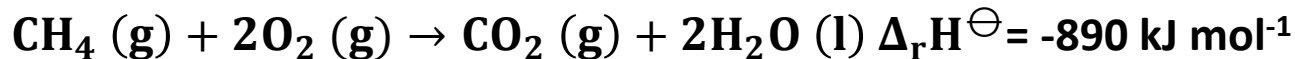
$$\Delta H^\ominus(A \rightarrow B) = -\Delta H^\ominus(A \leftarrow B)$$

Ενθαλπίες χημικών μεταβολών

- Για ενθαλπίες χημικών μεταβολών, κάνουμε χρήση της πρότυπης ενθαλπίας αντίδρασης $\Delta_r H^\ominus$ η οποία αφορά 1 mol της ουσίας που αντιδρά (μονάδες kJ mol^{-1}), όταν αντιδρώντα και προϊόντα βρίσκονται σε πρότυπες καταστάσεις.

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_{\text{προϊόντα}} \nu H_m^\ominus - \sum_{\text{αντιδρώντα}} \nu H_m^\ominus$$

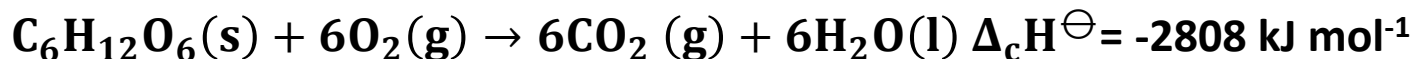
- Έτσι για την καύση του μεθανίου στους 298 K:



- Για αντίδραση της μορφής: $2\text{A} + \text{B} \rightarrow 3\text{C} + \text{D}$ η πρότυπη ενθαλπία της αντίδρασης θα ήταν:

$$\Delta_r H^\ominus = \left\{ \left(3 H_m^\ominus (\text{C}) + H_m^\ominus (\text{D}) \right) - \left(2 H_m^\ominus (\text{A}) + H_m^\ominus (\text{B}) \right) \right\}$$

- Μερικές πρότυπες ενθαλπίες αντίδρασης έχουν ειδική ονομασία και σημασία. Η πρότυπη ενθαλπία καύσης, $\Delta_c H^\ominus$, είναι η πρότυπη ενθαλπία αντίδρασης για την πλήρη οξείδωση μιας οργανικής ένωσης προς αέριο CO_2 και υγρό H_2O .



(καύση γλυκόζης στους 298 K)

Νόμος του Hess (1/2)

- Οι πρότυπες ενθαλπίες επιμέρους αντιδράσεων μπορούν να συνδυαστούν για να προκύψει η ενθαλπία μιας άλλης αντίδρασης.
- **Νόμος του Hess:** Η πρότυπη ενθαλπία μιας αντίδρασης είναι ίση με το άθροισμα των πρότυπων ενθαλπιών των επιμέρους αντιδράσεων στις οποίες μπορεί να διαχωριστεί η εξίσωση.
- Με εφαρμογή **του νόμου του Hess** μπορούν εμμέσως να αντληθούν πληροφορίες για πολύπλοκες αντιδράσεις (οι οποίες είναι δύσκολο να εκληφθούν άμεσα), κάνοντας χρήση πιο απλών αντιδράσεων.

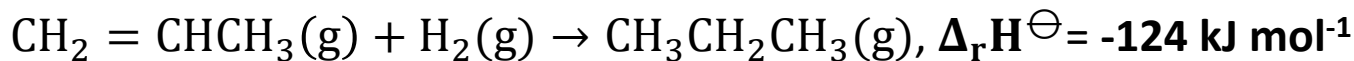


Germain Henri Hess
(1802-1850)

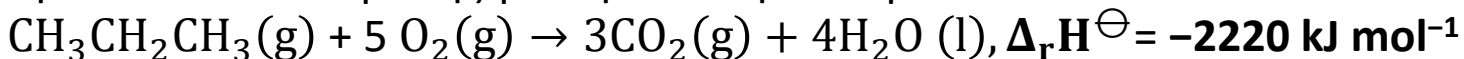
Νόμος του Hess (2/2)

Παράδειγμα:

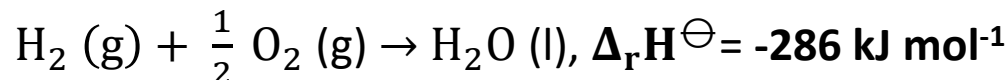
Η πρότυπη ενθαλπία αντίδρασης για την υδρογόνωση προπενίου:



Η πρότυπη ενθαλπία αντίδρασης για την καύση του προπενίου:



Η πρότυπη ενθαλπία αντίδρασης για τον σχηματισμό του νερού:



Να υπολογιστεί η πρότυπη ενθαλπία καύσης του προπενίου.

Λύση

Η πρότυπη αντίδραση καύσης του προπενίου: $\text{C}_3\text{H}_6(\text{g}) + \frac{9}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 3\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Χημική αντίδραση	$\Delta_r\text{H}^\ominus$ (kJ mol ⁻¹)
$\text{C}_3\text{H}_6(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$	-124
$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 3\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-2220
$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$	+286
$\text{C}_3\text{H}_6(\text{g}) + \frac{9}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 3\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-2058

Θερμογόνος δύναμη (Heating value, HV)

Ως **Θερμογόνος Δύναμη** (Heating Value, HV) κάποιας χημικής ουσίας ορίζεται η ενέργεια που εκλύεται κατά την πλήρη και τέλεια καύση με οξυγόνο, με τα προϊόντα και τα αντιδρώντα να βρίσκονται στους **298,15 K (25 °C)**.

Διακρίνεται σε:

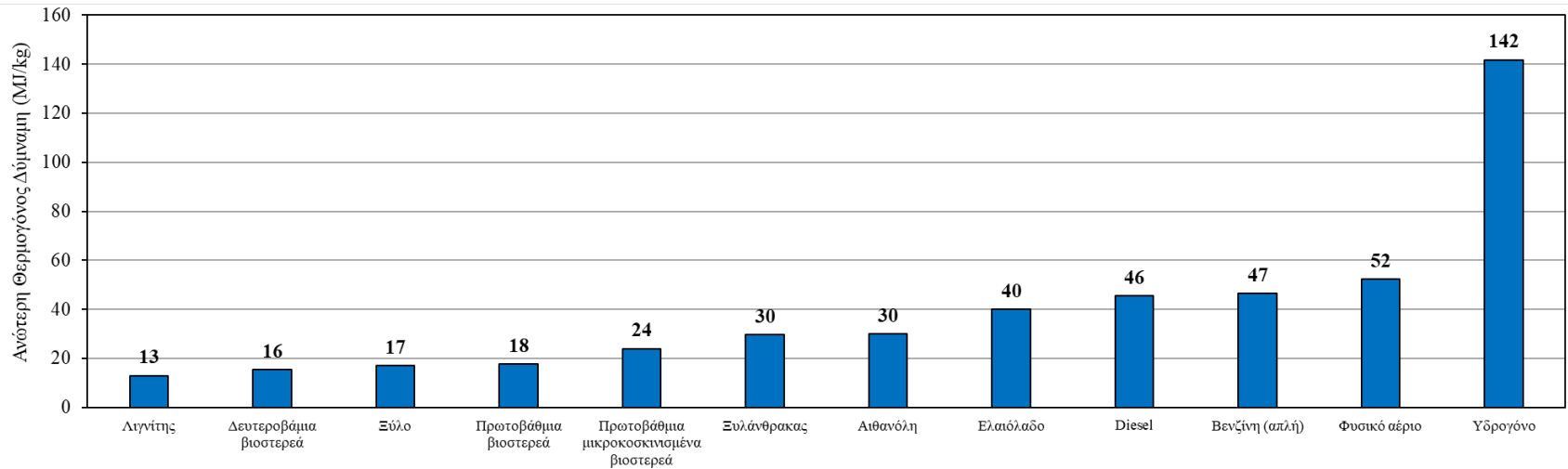
- **Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη (Higher Heating Value, HHV)** είναι η HV όπου στα προϊόντα καύσης το νερό βρίσκεται σε υγρή κατάσταση, δηλαδή δεν έχει απορροφήσει ενέργεια.
- **Κατώτερη Θερμογόνος Δύναμη (Lower Heating Value, LHV)** είναι η HV όπου στα προϊόντα καύσης το νερό βρίσκεται σε αέρια κατάσταση (υδρατμός)
- Κατά συνέπεια η τιμή της LHV είναι μικρότερη από την HHV, γιατί απαιτείται ενέργεια για την εξάτμιση του νερού.
- Εκφράζεται σε μονάδες ενέργειας ανά μονάδα μάζας (kJ/kg, kcal/kg, BTU/ft³).

Από το νόμο του Hess προκύπτει ότι: **$HHV = LHV + n \Delta H_o (H_2O, 298,15 K)$**

- Όπου n είναι τα mole του νερού που παράγονται ανά μονάδα μάζας καταναλισκόμενου καυσίμου και ΔH_o η ενθαλπία (θερμότητα) εξάτμισης του νερού στους 298,15 K:

$$\Delta H_o (H_2O, 298,15 K) = 43,990 \text{ kJ/mol}$$

Θερμογόνος δύναμη επιλεγμένων υλικών



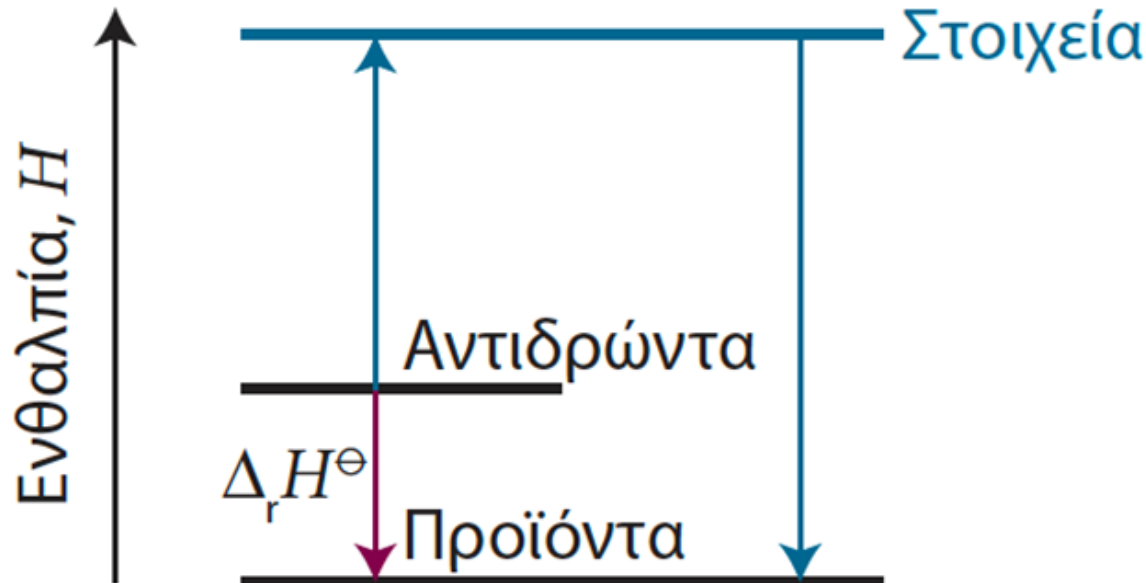
Πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού, $\Delta_f H^\ominus$

- Η **πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού, $\Delta_f H^\ominus$** , μίας ουσίας είναι η πρότυπη ενθαλπία αντίδρασης για το σχηματισμό της ουσίας από τα στοιχεία της, τα οποία βρίσκονται στις καταστάσεις αναφοράς τους.
- Η κατάσταση αναφοράς ενός στοιχείου είναι η πιο σταθερή μορφή του, στην δεδομένη θερμοκρασία και σε πίεση 1 bar. Οι πρότυπες ενθαλπίες σχηματισμού των στοιχείων στις πρότυπες καταστάσεις είναι όλες μηδέν.
- Για παράδειγμα, στους 298 K:
 - ο Η κατάσταση αναφοράς του είναι αέριο αποτελούμενο από μόρια N_2 σε πίεση 1 bar.
 - ο Η κατάσταση αναφοράς του υδραργύρου είναι ο υγρός υδράργυρος
 - ο Η κατάσταση αναφοράς του άνθρακα είναι ο γραφίτης
- Η ενθαλπία σχηματισμού του βενζολίου C_6H_6 στους 298K είναι:
$$6 C(s, \text{γραφίτης}) + 3 H_2(g) \rightarrow C_6H_6(l) \quad \Delta_f H^\ominus = +49,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$
- Η ενθαλπία σχηματισμού του διαμαντιού στους 298K είναι:
$$C(s, \text{γραφίτης}) \rightarrow C(s, \text{διαμάντι}) \quad \Delta_f H^\ominus = +1,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού, $\Delta_r H^\ominus$

- Η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού, $\Delta_r H^\ominus$ μίας ουσίας είναι η μεταβολή της ενθαλπίας της αντίδρασης σχηματισμού της ουσίας από τα στοιχεία που την αποτελούν, τα οποία βρίσκονται στις καταστάσεις αναφοράς τους.

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_{\text{προϊόντα}} \nu \Delta_f H^\ominus - \sum_{\text{αντιδρώντα}} \nu \Delta_f H^\ominus$$



Νόμος Kirchhoff (1/3)

Όταν μια ουσία θερμαίνεται από T_1 σε T_2 , η απειροστή μεταβολή ενθαλπίας δίνεται από τη σχέση: $dH = C_p dT$

Ολοκληρώνοντας προκύπτει:

$$H(T_2) = H(T_1) \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$



Gustav Kirchhoff 1824-1871

Οπότε η πρότυπη ενθαλπία της αντίδρασης μεταβάλλεται από $\Delta_r H^\ominus(T_1)$ σε:

$$\Delta_r H^\ominus(T_2) = \Delta_r H^\ominus(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\ominus dT \text{ (νόμος του Kirchhoff)}$$

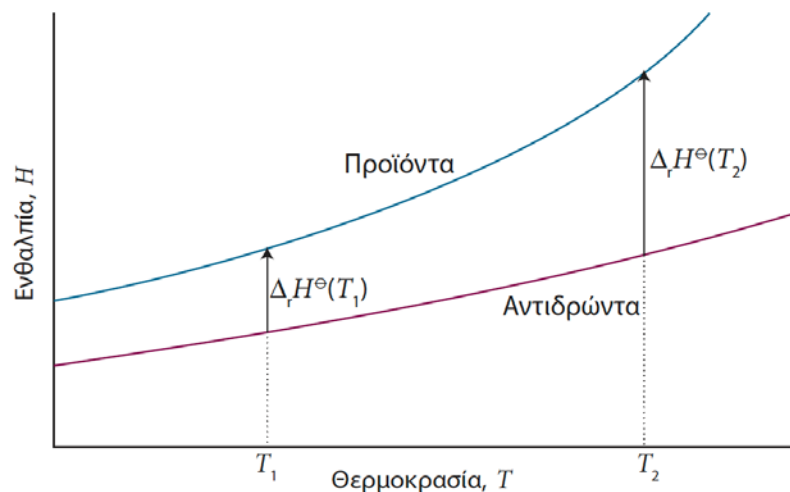
Όπου, $\Delta_r C_p^\ominus$, η διαφορά των γραμμομοριακών θερμοχωρητικοτήτων προϊόντων και αντιδρώντων υπό πρότυπες συνθήκες, με στοιχειομετρικούς συντελεστές που εμφανίζονται στην χημική εξίσωση:

$$\Delta_r C_p^\ominus = \sum_{\text{προϊόντα}} \nu C_{p,m}^\ominus - \sum_{\text{αντιδρώντα}} \nu C_{p,m}^\ominus$$

Νόμος Kirchhoff (2/3)

Εάν το $\Delta_r C_p^\ominus$ είναι σε μεγάλο βαθμό ανεξάρτητο από τη θερμοκρασία (στην περιοχή μεταξύ T_1 και T_2 , τότε ο νόμος του Kirchhoff απλοποιείται ως εξής:

$$\Delta_r H^\ominus(T_2) = \Delta_r H^\ominus(T_1) + \Delta_r C_p^\ominus (T_2 - T_1)$$



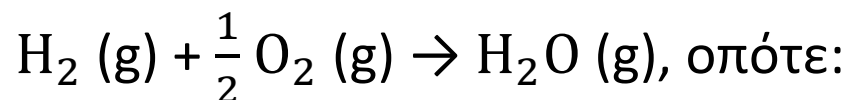
- Όταν η θερμοκρασία ανεβαίνει, αυξάνει η ενθαλπία και των προϊόντων και των αντιδρώντων, αλλά ενδεχομένως σε διαφορετικό βαθμό.
- Σε κάθε περίπτωση, η μεταβολή της ενθαλπίας εξαρτάται από τις θερμοχωρητικότητες των ουσιών.
- Η μεταβολή της ενθαλπίας αντικατοπτρίζει τη διαφορά στις μεταβολές της ενθαλπίας προϊόντων και αντιδρώντων.

Νόμος Kirchhoff (3/3)

Παράδειγμα: Πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού του $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ στους 298 K είναι $-241.82 \text{ kJ mol}^{-1}$. Ποια είναι η τιμή της στους 100 K; Γραμμομοριακές θερμοχωρητικότητες υπό σταθερή πίεση: $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$: $33,58 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\text{H}_2(\text{g})$: $28,82 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\text{O}_2(\text{g})$: $29,36 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (υποθέστε πως είναι ανεξάρτητες της θερμοκρασίας).

Λύση

Η αντίδραση είναι:



$$\Delta_r c_p^\ominus = C_{p,m}^\ominus (\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \left\{ C_{p,m}^\ominus (\text{H}_2, \text{g}) + \frac{1}{2} C_{p,m}^\ominus (\text{O}_2, \text{g}) \right\} = -9,94 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Έπεται λοιπόν ότι,

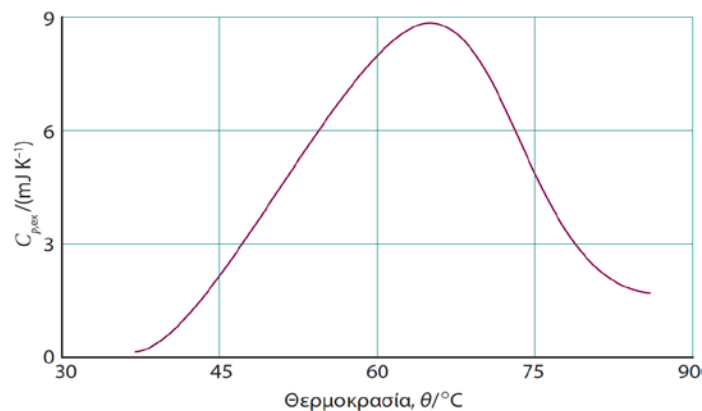
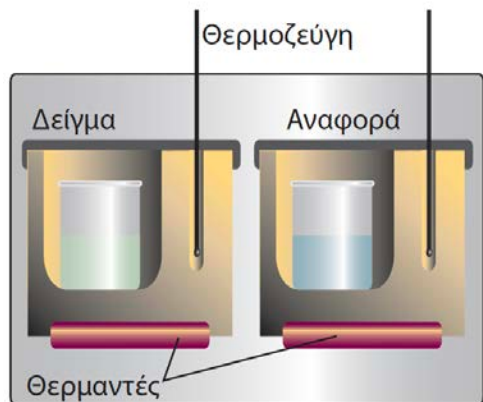
$$\Delta_r H^\ominus(373\text{K}) = -241,82 \text{ kJ mol}^{-1} + (75 \text{ K}) \times (-9,94 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \rightarrow$$

$$\Delta_r H^\ominus(373\text{K}) = \mathbf{-242,6 \text{ JK mol}^{-1}}$$

Πειραματικές τεχνικές

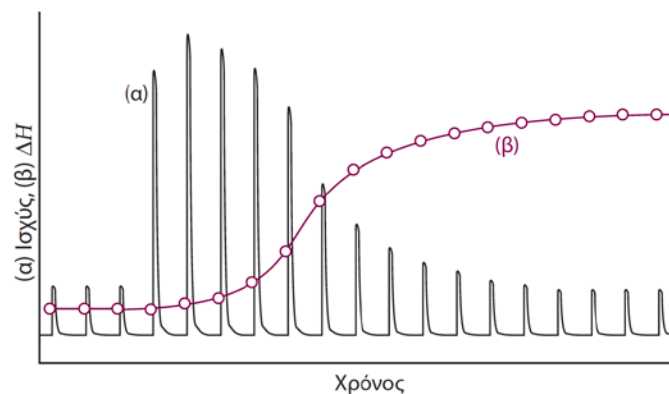
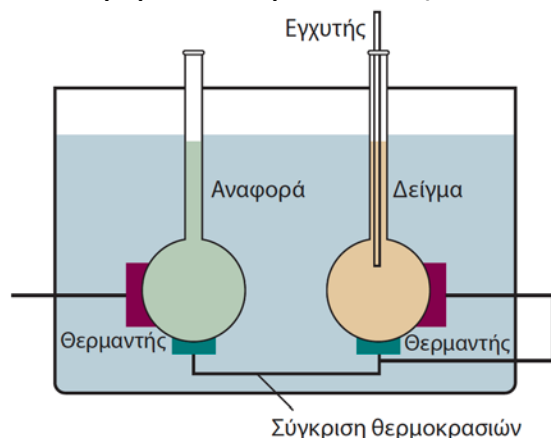
Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης - Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Μετράται η ενέργεια που μεταφέρεται ως θερμότητα προς ένα δείγμα, υπό σταθερή πίεση κατά τη διάρκεια μίας φυσικής ή χημικής μεταβολής και συγκρίνεται με εκείνη του υλικού αναφοράς.



Θερμιδομετρία Ισόθερμης Τιτλοδότησης – Isothermal Titration Calorimetry (ITC)

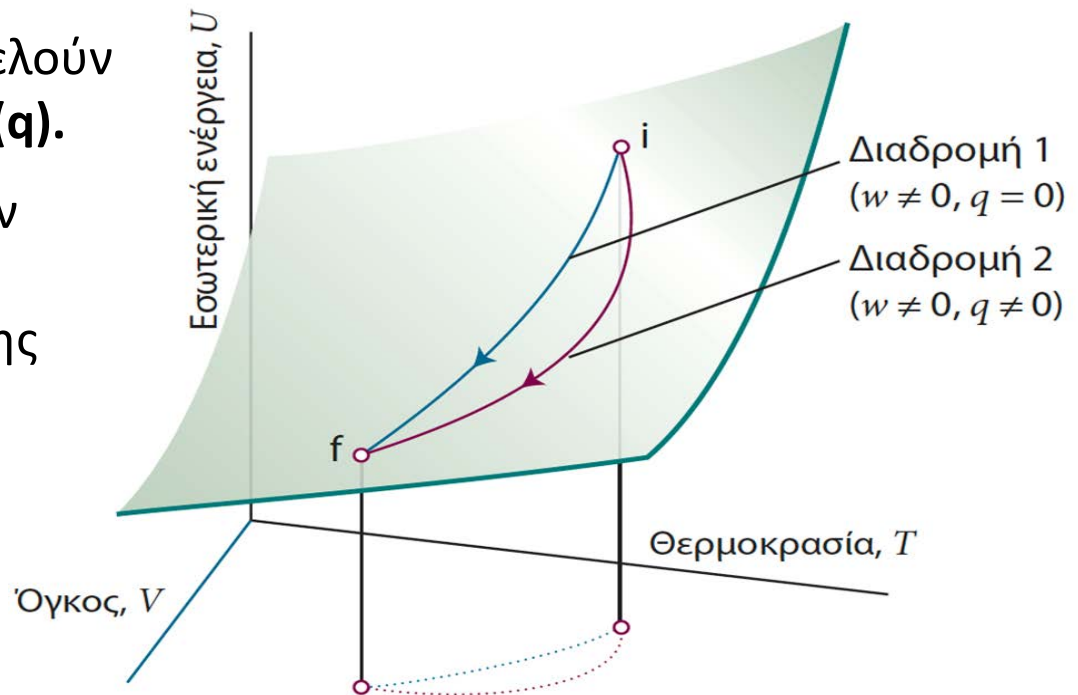
Μετράται η θερμική συμπεριφορά του δείγματος κατά τη διάρκεια χημικής αντίδρασης και συγκρίνεται με εκείνη του υλικού αναφοράς.



Καταστατικές συναρτήσεις

- **Καταστατική συνάρτηση** είναι μια ιδιότητα που εξαρτάται από την τρέχουσα κατάσταση του συστήματος και είναι ανεξάρτητη με τον τρόπο με τον οποίο το σύστημα έφτασε σε αυτή την κατάσταση
- Οι φυσικές ιδιότητες που εξαρτώνται από τη διαδρομή μεταξύ δύο καταστάσεων ονομάζονται **συναρτήσεις διαδρομής**.

- **Συναρτήσεις διαδρομής** αποτελούν το Έργο (w), και η Θερμότητα (q).
- Η **Εσωτερική Ενέργεια (U)** στην αρχική (U_i) και στην τελική (U_f) κατάσταση είναι ανεξάρτητη της διαδρομής.



Τέλεια διαφορικά-μερικοί παράγωγοι

- Αν ένα σύστημα ακολουθήσει μία διαδρομή, η U μεταβάλλεται από U_i σε U_f , και η ολική μεταβολή είναι το άθροισμα όλων των απειροστών μεταβολών κατά μήκος της διαδρομής:

$$\Delta U = \int_i^f dU$$

- Η τιμή της dU εξαρτάται από την αρχική και τελική κατάσταση του συστήματος αλλά είναι ανεξάρτητη της διαδρομής ανάμεσά τους. Έτσι εκφράζουμε την ανεξαρτησία του ολοκληρώματος λέγοντας ότι το dU είναι **τέλειο διαφορικό**.
- Όταν μια συνάρτηση $f(x,y)$ είναι τέλειο διαφορικό τότε ισχύει:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$$

- Επίσης για μία διαφορίσιμη συνάρτηση $f(x,y)$ ισχύει η αλυσιδωτή σχέση του Euler:

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = -1$$

- Επίσης ισχύει, η σχέση: $\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z}$

Μεταβολές στην εσωτερική ενέργεια (1/2)

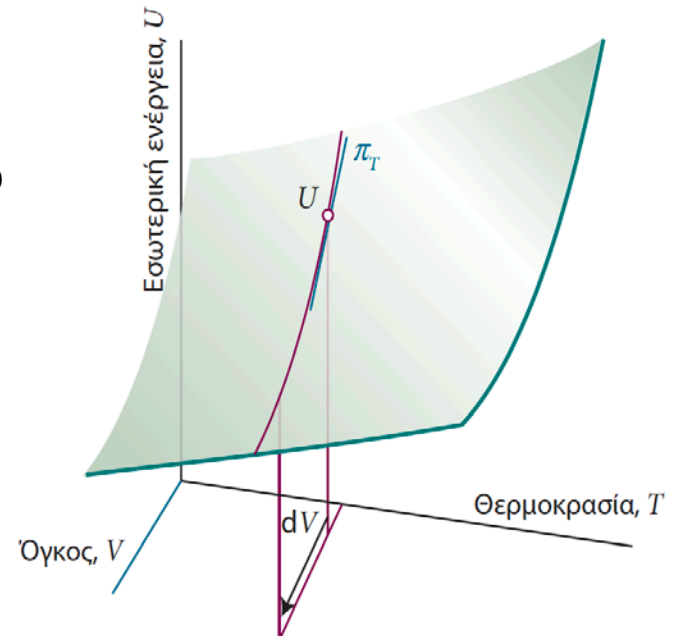
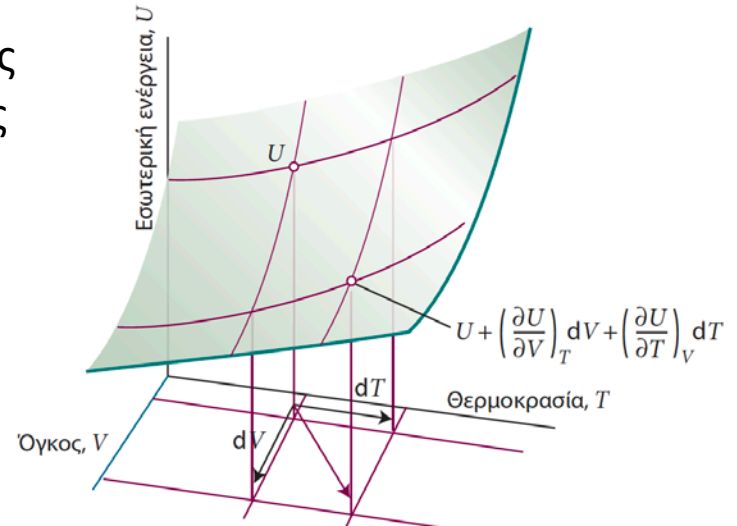
- Η εσωτερική ενέργεια μιας συγκεκριμένης ποσότητας καθαρής ουσίας είναι συνάρτηση του V , p , T . Εξαιτίας της ύπαρξης της καταστατικής εξίσωσης μπορεί να γνωρίζουμε τις 2 από τις 3 μεταβλητές V , p , T . Η εσωτερική ενέργεια, dU , ως καταστατική συνάρτηση είναι τέλειο διαφορικό:

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

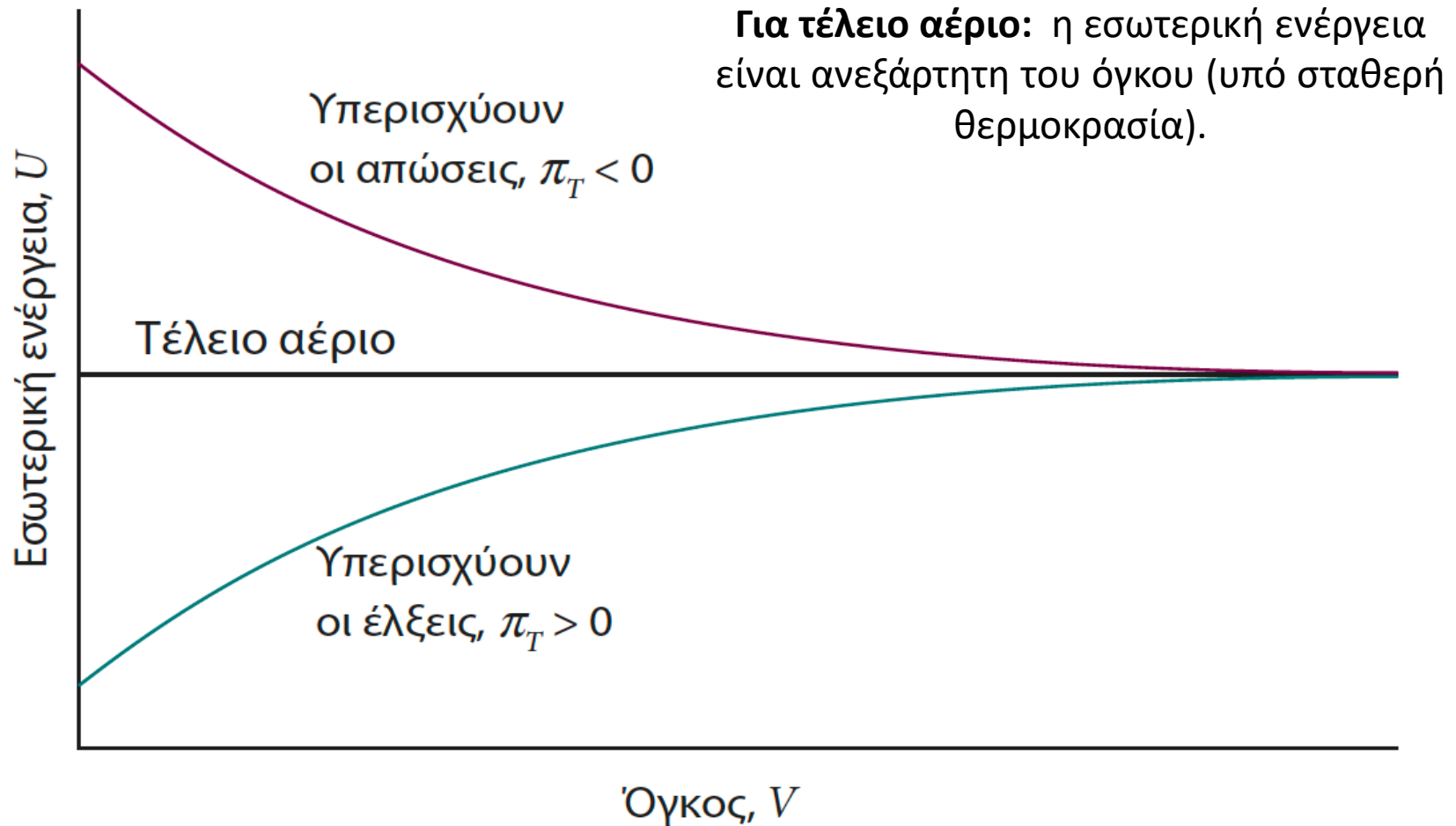
- Η πρώτη μερική παράγωγος ονομάζεται **εσωτερική πίεση**, π_T .
- Η δεύτερη αναφέρεται στην **θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο** C_V .
- Έτσι, η σχέση γράφεται ως εξής:

$$dU = \pi_T dV + C_V dT$$

- Η **εσωτερική πίεση** (π_T) αντιστοιχεί στην κλίση του U ως προς το V , υπό σταθερή T .

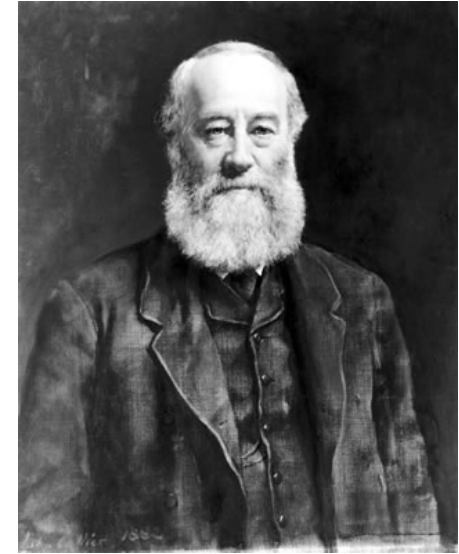
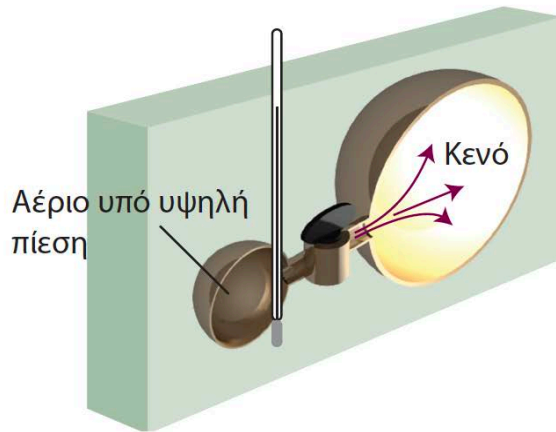


Μεταβολές στην εσωτερική ενέργεια (2/2)



Πείραμα Joule

- Ο **James Joule** προσπάθησε να μετρήσει το π_τ αφήνοντας ένα αέριο να εκτονωθεί υπό κενό, ενώ παρατηρούσε τις μεταβολές στη θερμοκρασία του.



James Joule 1818-1889

- Ο Joule μετά το πέρας του πειράματος δεν παρατήρησε καμία μεταβολή στη θερμοκρασία. Έτσι, $w = 0$, $q = 0$ και άρα $\Delta U = 0$. Συμπέρανε ότι το U δεν μεταβάλλεται όταν ένα αέριο εκτονώνεται ισόθερμα και επομένως $\pi_\tau = 0$.
- Στην πραγματικότητα η θερμοχωρητικότητα της συσκευής που χρησιμοποίησε ήταν τόσο μεγάλη που η όποια μεταβολή της θερμοκρασίας λόγω της συμπεριφοράς των πραγματικών αερίων ήταν πολύ μικρή για να μετρηθεί-ωστόσο ο Joule εξήγαγε τη συμπεριφορά των τέλει αερίων.

Μεταβολή της U υπό σταθερή πίεση

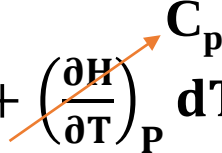
- Οι μερικές παράγωγοι έχουν πολλές χρήσιμες ιδιότητες και μας επιτρέπουν τη μεταξύ τους συσχέτιση. Γνωρίζουμε ότι ισχύει: $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$
- Αν διαιρέσουμε και τα δύο μέλη με dT και επιβάλλουμε τη συνθήκη της σταθερής πίεση στα διαφορικά που προκύπτουν, τότε:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \pi_\tau \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + C_v$$

- Η ποσότητα $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ ονομάζεται **συντελεστής διαστολής** μιας ουσίας. Η φυσική σημασία του α είναι η κλασματική μεταβολή του όγκου που συνοδεύει μια άνοδο της θερμοκρασίας.
- Η ποσότητα $\kappa_\tau = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ ονομάζεται **ισόθερμη συμπιεστότητα** και είναι ένα μέτρο κλασματικής μεταβολής του όγκου όταν αυξάνεται η πίεση.
- $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \pi_\tau \alpha V + C_v \rightarrow$ εκφράζει την εξάρτηση της U από την T υπό σταθερή p.
- Για τέλειο αέριο, $\pi_\tau = 0$, οπότε ισχύει: $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p \rightarrow C_p - C_v = nR$

Ο συντελεστής Joule-Thomson

- Η **ενθαλπία, H**, είναι μια καταστατική συνάρτηση. Οπότε όταν η πίεση (p) και η θερμοκρασία (T) μεταβάλλονται απειροστά, η ενθαλπία (H) μεταβάλλεται ως εξής:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT$$


- Εάν η ενθαλπία είναι σταθερή (dH=0), τότε η πιο πάνω γράφεται:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_T dp = -C_p dT \text{ (υπό σταθερό H)}$$

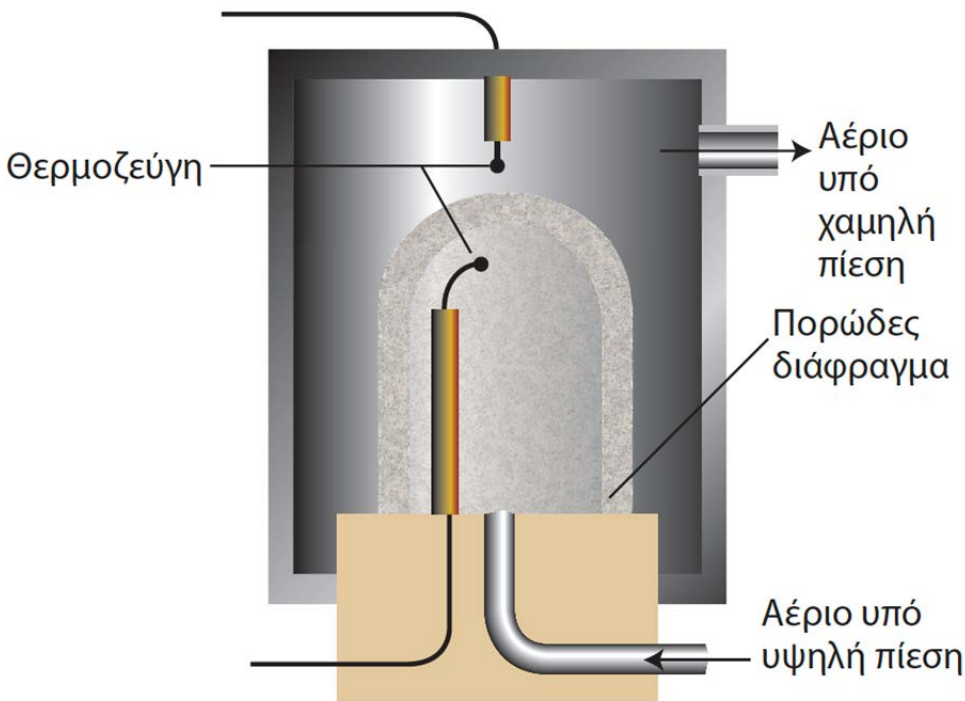
$$\text{Άρα, } \left(\frac{\partial p}{\partial H}\right)_T = -C_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = C_p \mu$$

- Η παράγωγος $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$ ονομάζεται συντελεστής **Joule-Thomson** και συμβολίζεται με μ . Έτσι ισχύει ότι:

$$dH = -\mu C_p dp + C_p dT$$

Πείραμα Joule-Thomson (1/3)

- Η ανάλυση του συντελεστή Joule-Thomson είναι κομβικής σημασίας σε προβλήματα τεχνολογίας που έχουν να κάνουν με την υγροποίηση των αερίων.



- Οι Joule και Thomson επέτρεψαν σε ένα αέριο να εκτονωθεί μέσω ενός πορώδους διαφράγματος από μία σταθερή πίεση σε μία άλλη και κατέγραψαν τη διαφορά θερμοκρασίας που προκλήθηκε από την εκτόνωση του αερίου.
- Η μεταβολή της θερμοκρασίας που παρατήρησαν ως αποτέλεσμα της ισενθαλπικής εκτόνωσης ονομάζεται **φαινόμενο Joule-Thomson**.

Πείραμα Joule-Thomson (2/3)

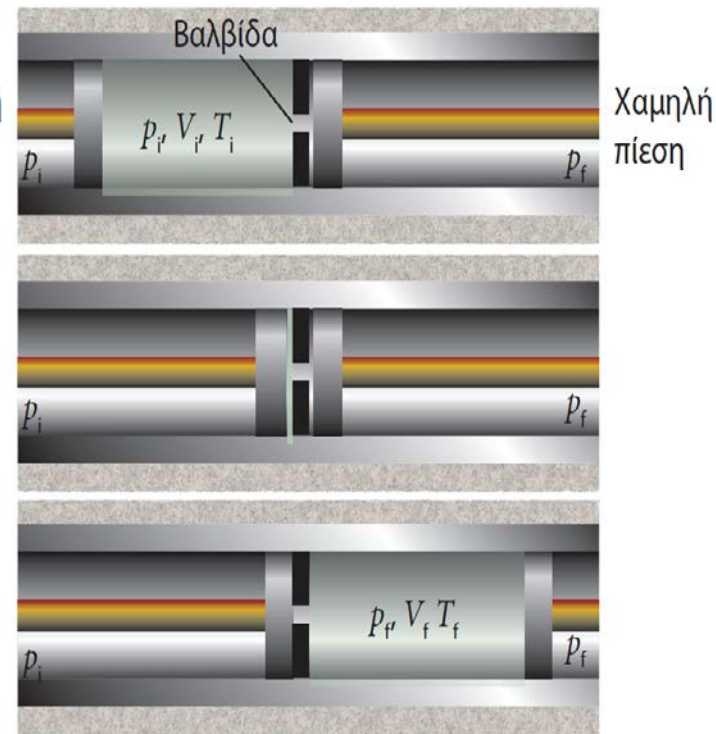
Απόδειξη του ότι η εκτόνωση είναι ενθαλπική.

- Επειδή όλες οι μεταβολές του αερίου συμβαίνουν αδιαβατικά, $q = 0$, και συνεπώς, $\Delta U = w$.

Βήμα 1: Υπολογισμός του ολικού έργου

- Στην περιοχή υψηλής πίεσης, p_i , (αριστερά) το αέριο καταλαμβάνει όγκο V_i σε T_i . Όταν το αέριο συμπιέζεται ισόθερμα, διαπερνά το διάφραγμα υπό πίεση p_i ενώ ο όγκος του μεταβάλλεται από V_i σε 0. Έτσι το έργο ισούται με $w_i = -p_i(0 - V_i) = p_i V_i$.
- Στην περιοχή χαμηλής πίεσης (δεξιά), η ίδια ποσότητα αερίου εκτονώνεται ισόθερμα σε θερμοκρασία, T_f , και πίεση, p_f , από μηδενικό όγκο σε V_f , με $w_f = -p_f(V_f - 0) = -p_f V_f$.
- Το έργο όλης της διεργασίας ισούται με:

$$w = w_i + w_f = p_i V_i + p_f V_f$$



Πείραμα Joule-Thomson (3/3)

Βήμα 2: Υπολογισμός της μεταβολής της εσωτερικής ενέργειας

- Η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας του αερίου καθώς μετατοπίζεται αδιαβατικά από τη μία πλευρά του διαφράγματος στην άλλη είναι:

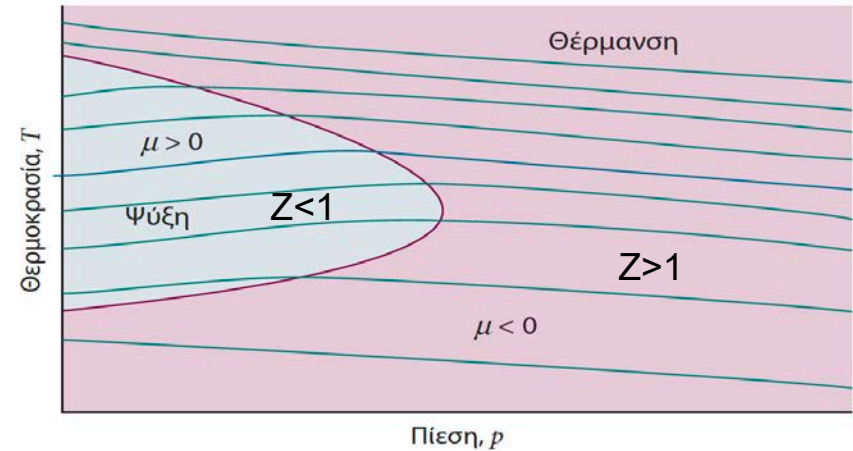
$$U_f - U_i = w = p_i V_i - p_f V_f$$

Βήμα 3: Υπολογισμός αρχικής και τελικής ενθαλπίας

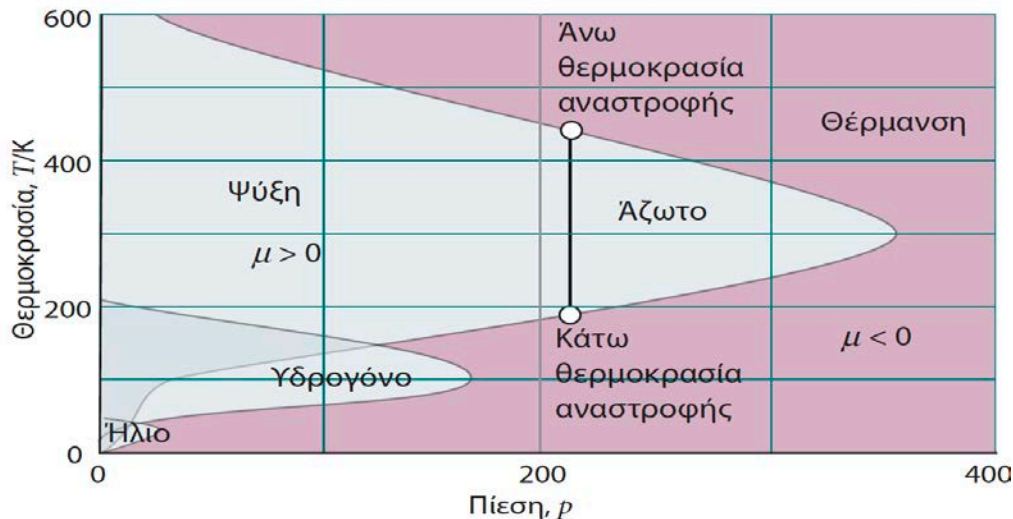
- Γνωρίζοντας ότι $H = U + pV$, έχουμε ότι: $U_f + p_f V_f = U_i + p_i V_i \rightarrow H_f = H_i$
- Επομένως, η εκτόνωση συμβαίνει χωρίς μεταβολή της ενθαλπίας.
- Στο πείραμα Joule - Thomson μετράται ο λόγος της μεταβολής της θερμοκρασίας προς τη μεταβολή της πίεσης, $\Delta T/\Delta p$, όμως επειδή η ενθαλπία, H , είναι σταθερή, η μετρούμενη ποσότητα ουσιαστικά που μετράται είναι ο συντελεστής Joule-Thomson, $\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$

Το πρόσημο του συντελεστή Joule-Thomson, μ

- Το **πρόσημο** του συντελεστή Joule-Thomson, μ , εξαρτάται από τις **συνθήκες**.
- Για κάθε πίεση που αντιστοιχεί στη σκιασμένη περιοχή υπάρχουν δύο θερμοκρασίες όπου το πρόσημο του μ αλλάζει. Αυτές οι θερμοκρασίες ονομάζονται **ανώτερη και κατώτερη θερμοκρασία αναστροφής**.



$Z > 1 \rightarrow$ υπερισχύουν ελκτικές δυνάμεις
 $Z < 1 \rightarrow$ υπερισχύουν απωστικές δυνάμεις

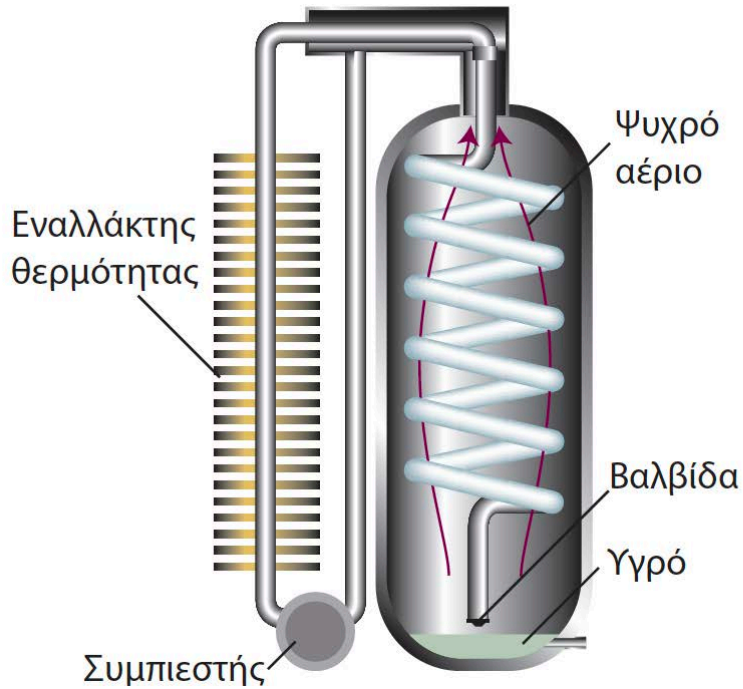


Συντελεστές Joule-Thomson (μ) σε 1 atm και 298 K

Αέριο	$\mu(\text{K atm}^{-1})$
Αέρας	0,189 (σε 50°C)
N_2	0,27
CO_2	1,11 (σε 300K)
He	-0,062
O_2	0,31
H_2	-0,03

Ψυγείο Linde

Στο ψυγείο Linde γίνεται υγροποίηση αερίων βάσει του φαινομένου Joule-Thomson



- Το αέριο ανακυκλώνεται και όσο βρίσκεται κάτω από τη θερμοκρασία αναστροφής του, ψύχεται κατά την εκτόνωση του μέσω της βαλβίδας.
- Το ψυχθέν αέριο ψύχει το αέριο υψηλής πίεσης, το οποίο ψύχεται ακόμα περισσότερο καθώς εκτονώνεται.
- Τελικά, το υγροποιημένο αέριο στάζει από τη βαλβίδα.

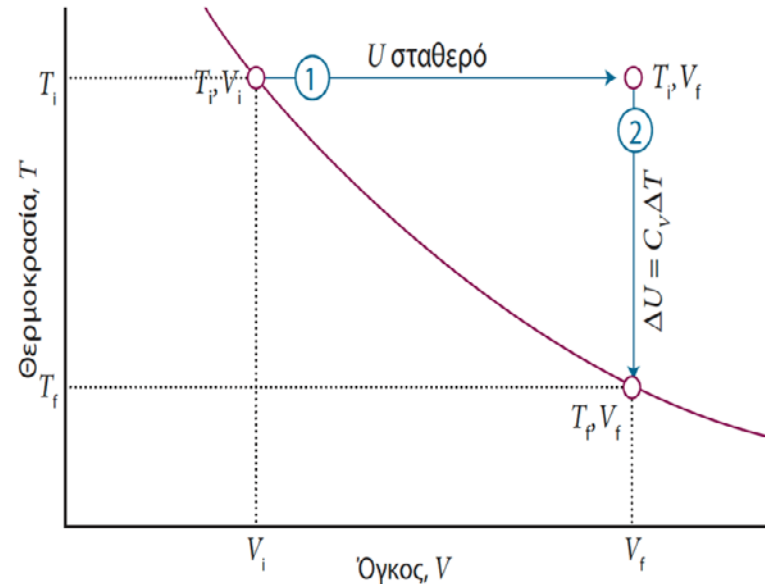
Αδιαβατικές μεταβολές (1/2)

- Η θερμοκρασία ενός αερίου μειώνεται όταν αυτό υφίσταται αδιαβατική εκτόνωση κατά την οποία παράγεται έργο.
- Καθώς παράγεται έργο ($W > 0$) αλλά δεν μεταφέρεται θερμότητα ($dQ = 0$), η εσωτερική ενέργεια του συστήματος μειώνεται ($\Delta U = -W \rightarrow \Delta U < 0$) και συνεπώς η θερμοκρασία του αερίου μειώνεται.
- Η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας ενός τέλει αερίου μεταβάλλεται από T_i σε T_f και ο όγκος μεταβάλλεται από V_i σε V_f μπορεί να εκφραστεί ως άθροισμα 2 βημάτων.
- Επειδή, η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας είναι ανεξάρτητη από τον όγκο, η μεταβολή της εξαρτάται μόνο από το βήμα 2. Έτσι ισχύει:

$$\Delta U = (T_f - T_i) C_v = C_v \Delta T$$

- Επειδή η εκτόνωση είναι αδιαβατική, τότε:
- $Q = 0$, και $\Delta U = Q - W \rightarrow \Delta U = -W_{\alpha\delta}$. και συνεπώς:

$$W_{\alpha\delta} = C_v \Delta T$$



Το έργο που παράγεται κατά μια αδιαβατική εκτόνωση τέλει αερίου είναι ανάλογο της διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ της τελικής και αρχικής κατάστασης

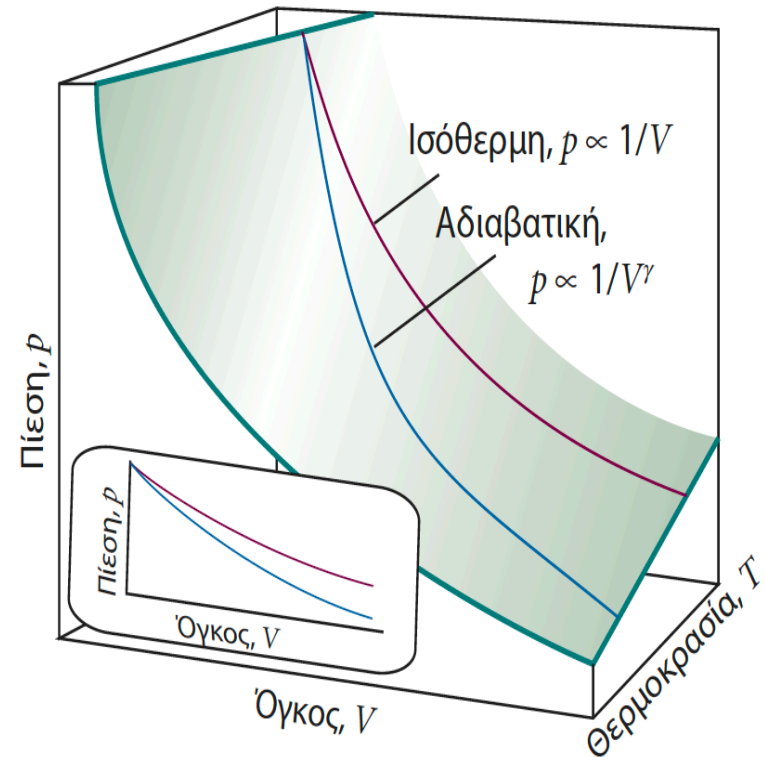
Αδιαβατικές μεταβολές (2/2)

Σε αντιστρεπτές αδιαβατικές μεταβολές ισχύει:

$$T_f = T_i \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^{1/c} \leftrightarrow V_i T_i^c = V_f T_f^c \leftrightarrow VT^c = \text{σταθ.}$$

$$p_i V_i^\gamma = p_f V_f^\gamma \leftrightarrow pV^\gamma = \text{σταθ.}$$

$$\text{Όπου } c = \frac{C_{v,m}}{R} \text{ και } \gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}}$$



- Επειδή $\gamma > 1$, η κλίση της αδιαβατική καμπύλης ($p \propto 1/V^\gamma$) είναι μεγαλύτερη από της ισόθερμης ($p \propto 1/V$).
- Η πτώση πίεσης (για την ίδια μεταβολή όγκου) είναι συνεπώς μεγαλύτερη κατά την αδιαβατική μεταβολή.

ΧΗΜ 201-ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι

2^ο Εξάμηνο - 4^ο Εξάμηνο

Εντροπία - Δεύτερος και τρίτος νόμος

Δρ. Πέτρος Γκίκας, Καθηγητής

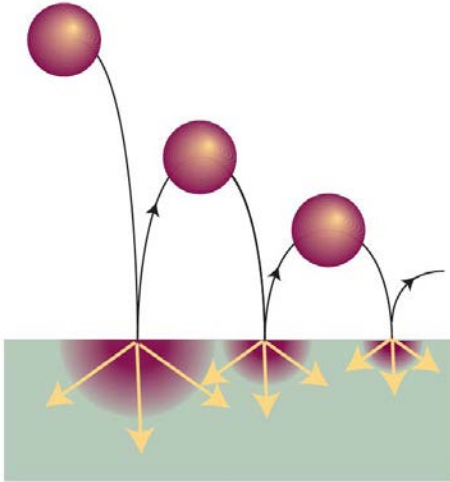
Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος,

Πολυτεχνείο Κρήτης

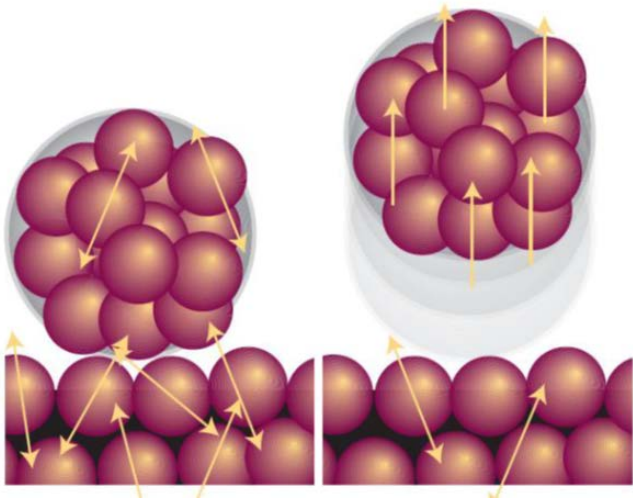
Δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής (1/3)

- Κάποια φαινόμενα στη φύση συμβαίνουν αυθόρμητα, ενώ κάποια άλλα όχι.
- **Παραδείγματα αυθόρμητων φαινομένων:**
 - α) Ένα αέριο εκτονώνεται για να καταλάβει όλο το διαθέσιμο όγκο
 - β) Ένα θερμό σώμα ψύχεται στο περιβάλλον
 - γ) Μια χημική αντίδραση συμβαίνει προς μία κατεύθυνση και όχι προς την άλλη (σε συγκεκριμένες συνθήκες)
- **Παραδείγματα μη αυθόρμητων φαινομένων** (για να συμβούν αυτές οι διεργασίες απαιτείται η εκτέλεση κάποιου έργου):
 - α) Περιορισμός αερίου σε μικρότερο όγκο
 - β) Ηλεκτρόλυση του νερού
- **Δεύτερος θερμοδυναμικός νόμος:**
 - «Ουδεμία διεργασία της οποίας μοναδικό αποτέλεσμα είναι η απορρόφηση θερμότητας από μια δεξαμενή και η πλήρης μετατροπή της σε έργο, είναι δυνατή» (διατύπωση Kelvin).
 - «Η θερμότητα δεν ρέει αυθόρμητα από ένα ψυχρό σώμα προς ένα θερμότερο σώμα» (διατύπωση Rudolf Clausius)

Δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής (2/3)



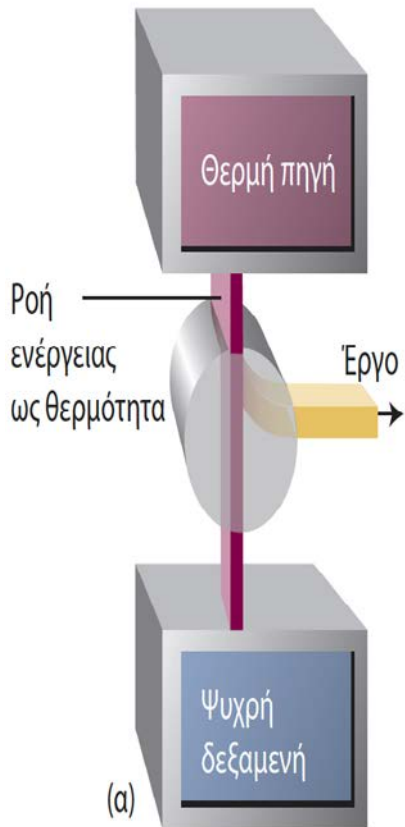
- Η σφαίρα δεν ανυψώνεται το ίδιο μετά από κάθε αναπήδηση, γιατί μέρος της ενέργειας της σφαίρας υποβαθμίζεται σε θερμική κίνηση των ατόμων της σφαίρας και του δαπέδου.
- Η κατεύθυνση της αυθόρμητης μεταβολής είναι η κατάσταση ηρεμίας της σφαίρας, με όλη την ενέργειά της διασκορπισμένη σε τυχαία θερμική κίνηση των μορίων του δαπέδου.



- Μια σφαίρα ηρεμεί σε θερμή επιφάνεια: Τα άτομα εκτελούν θερμική (δονητική) κίνηση.
- Για να κινηθεί η σφαίρα προς τα πάνω, μέρος της τυχαίας δονητικής κίνησης θα έπρεπε να μετατραπεί σε συντονισμένη κατευθυνόμενη κίνηση.
- Μια τέτοια μετατροπή είναι εξαιρετικά απίθανη.

Έτσι, οι αυθόρμητες μεταβολές που παρατηρούνται στη φύση συμβαίνουν προς την κατεύθυνση που οδηγεί σε διασπορά της ολικής ενέργειας του απομονωμένου συστήματος

Δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής (3/3)



α) Μία θερμική μηχανή είναι μια συσκευή στην οποία η ενέργεια απορροφάται από μία θερμική δεξαμενή (τη θερμή πηγή) ως θερμότητα και έπειτα μέρος εκείνης της ενέργειας μετατρέπεται σε έργο ενώ η υπόλοιπη απορρίπτεται σε μία ψυχρή δεξαμενή ως θερμότητα.



β) Η διατύπωση του Kelvin αποκλείει τη δυνατότητα της διεργασίας που έχει σχεδιαστεί εδώ, όπου θερμότητα μετατρέπεται πλήρως σε έργο, χωρίς άλλη μεταβολή.

Η εντροπία ενός απομονωμένου συστήματος αυξάνεται κατά τη διάρκεια μιας αυθόρμητης μεταβολής: $\Delta s_{ολ} > 0$

Ορισμός της εντροπίας

- Ο **πρώτος θερμοδυναμικός νόμος** δηλώνει πως σε ένα απομονωμένο σύστημα δύναται μόνο να συμβούν μεταβολές κατά τις οποίες η εσωτερική ενέργεια U παραμένει σταθερή ($\Delta U = 0$)
- Ο **δεύτερος θερμοδυναμικός νόμος** προσδιορίζει την κατεύθυνση των αυθόρμητων μεταβολών σε ένα απομονωμένο σύστημα, ανάμεσα στις δυνητικά επιτρεπόμενες μεταβολές.

Απαιτείται λοιπόν ο ορισμός μιας ποσότητας που να εκφράζει το μέτρο της διασποράς της ενέργειας σε μια διεργασία, ώστε να εκτιμηθεί αν η μετάβαση από μια κατάσταση σε μια άλλη μπορεί να συμβεί μέσω αυθόρμητης μεταβολής.

- Η **εντροπία** ορίζεται θερμοδυναμικά ως:

$$dS = \frac{dq_{αντ}}{T}$$

- όπου $q_{αντ}$ η ενέργεια που μεταφέρεται **αντιστρεπτά** στο σύστημα ως θερμότητα σε απόλυτη θερμοκρασία T .

Ολοκληρώνοντας την παραπάνω σχέση:

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dq_{αντ}}{T}$$

- όπου ΔS η διαφορά εντροπίας μεταξύ αρχικής (i) και τελικής (f) κατάστασης του συστήματος, η οποία μετράται σε $J K^{-1}$.

Υπολογισμός της μεταβολής της εντροπίας για ισόθερμη εκτόνωση τέλειου αερίου

Παράδειγμα: Να υπολογίσετε τη μεταβολή της εντροπίας ενός δείγματος τέλειου αερίου όταν αυτό εκτονώνεται ισόθερμα από όγκο V_i σε όγκο V_f .

Λύση

- Η εσωτερική ενέργεια ενός τέλειου αερίου είναι ανεξάρτητη του όγκου, $\Delta U = 0$ για την εκτόνωση.
- Επειδή, $\Delta U = q + w$, έπεται ότι $q = -w$ και για αντιστρεπτή μεταβολή, $q_{αντ} = w_{αντ}$.

$$\text{Για ισόθερμη μεταβολή, ισχύει ότι: } \Delta S = \frac{1}{T} \int_i^f q_{αντ} = \frac{q_{αντ}}{T}$$

Το αντιστρεπτό έργο σε ισόθερμη εκτόνωση είναι: $w_{αντ} = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$

Οπότε, αφού $q_{αντ} = w_{αντ}$, προκύπτει: $\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$ και $\Delta S_m = RT \ln \frac{V_f}{V_i}$

Παράδειγμα

Να υπολογίσετε τη μεταβολή της εντροπίας όταν η πίεση ορισμένης ποσότητας αερίου μεταβάλλεται ισόθερμα από πίεση p_i σε όγκου p_f :

Λύση

Ισχύει ότι: $q_{αντ} = - w_{αντ}$

- Για αντιστρεπτή μεταβολή, $p_{εξ} = p$,
συνεπώς το έργο δίνεται από τη σχέση:

$$w_{αντ} = \int_{V_i}^{V_f} p dV$$

- Για τέλειο αέριο ισχύει:

$$V = \frac{nRT}{p} \rightarrow \frac{dV}{dp} = - \frac{nRT}{p^2} \rightarrow dV = - \frac{nRT}{p^2} dp$$

- Αντικαθιστώντας το dV στη σχέση για το αντιστρεπτό έργο βρίσκεται ότι:

$$w_{αντ} = - \int_{p_i}^{p_f} - p \frac{nRT}{p^2} dp = nRT \int_{p_i}^{p_f} \frac{dp}{p}$$

- Λύνοντας το ολοκλήρωμα (T =σταθερή) προκύπτει ότι: $q_{αντ} = nRT \ln\left(\frac{p_i}{p_f}\right)$

- Επομένως, η μεταβολή της εντροπίας ισούται με: $\Delta S = \frac{q_{αντ}}{T} = nR \ln\left(\frac{p_i}{p_f}\right)$

Μεταβολή της εντροπίας του περιβάλλοντος, $\Delta S_{\text{περ}}$

- Για τη μελέτη της μεταβολής της εντροπίας του περιβάλλοντος $\Delta s_{\text{περ}}$, θεωρούμε απειροστή μεταφορά θερμότητας προς το περιβάλλον $dq_{\text{περ}}$.
- Θεωρώντας ότι το περιβάλλον είναι μια δεξαμενή σταθερού όγκου, η ενέργεια που προσφέρεται σε αυτό μέσω θέρμανσης, μπορεί να ταυτιστεί με την μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας του περιβάλλοντος, $dq_{\text{περ}}$.
- Η εσωτερική ενέργεια είναι καταστατική συνάρτηση, και το $dU_{\text{περ}}$, τέλειο διαφορικό, και είναι ανεξάρτητο του αν η διεργασία είναι αντιστρεπτή ή όχι.
- Επομένως για το περιβάλλον, η αρχική σχέση για τη μεταβολή της εντροπίας του συστήματος $dS = \frac{dq_{\text{αντ}}}{T}$, παίρνει τη μορφή $dS_{\text{περ}} = \frac{dq_{\text{περ}}}{T_{\text{περ}}}$, αφαιρώντας τον περιοριστικό προσδιορισμό «αντιστρεπτή».
- Επειδή η θερμοκρασία του ευρύτερου περιβάλλοντος είναι σταθερή ανεξάρτητα της μεταβολής, ισχύει ότι: $\Delta S_{\text{περ}} = \frac{\Delta q_{\text{περ}}}{T_{\text{περ}}}$
- Για αδιαβατική μεταβολή: $q_{\text{περ}} = 0$, $\rightarrow \Delta S_{\text{περ}} = 0$

Στατιστικός ορισμός της εντροπίας (1/2)

- Τα άτομα και τα μόρια είναι κατανεμημένα στις διαθέσιμες σε αυτά ενεργειακές καταστάσεις, σύμφωνα με την κατανομή Boltzmann.
- Ο **Boltzmann** πρότεινε τη σύνδεση της διασποράς των μορίων στις διαθέσιμες ενεργειακές καταστάσεις και της εντροπίας μέσω της σχέσης:

$$S = k \ln \mathcal{W}$$

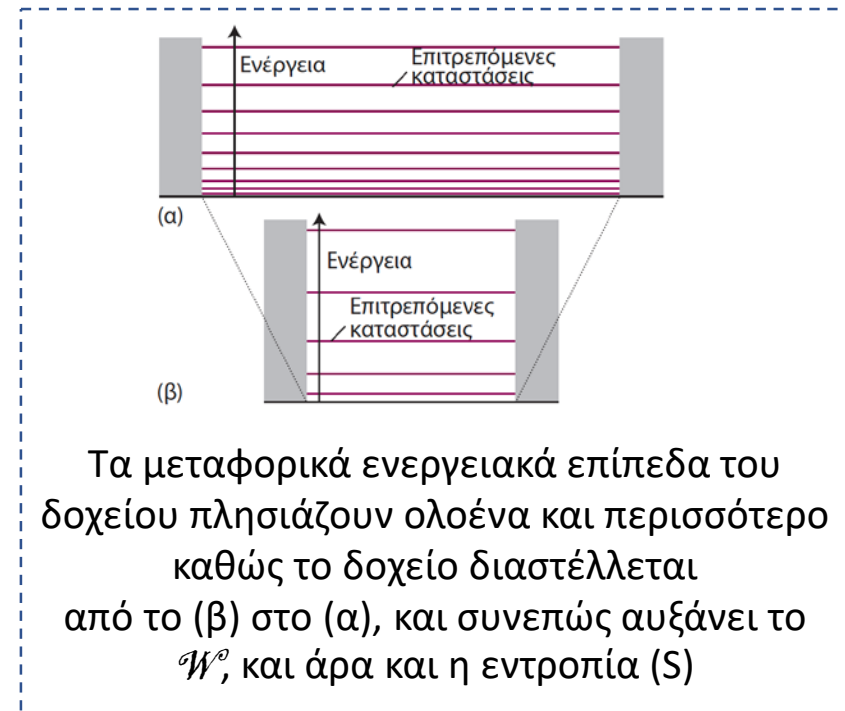
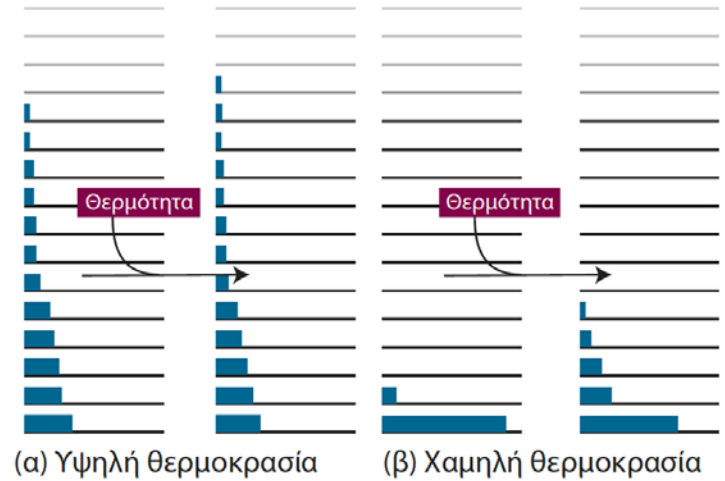
όπου **k** η σταθερά του Boltzmann ($k = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$) και $\mathcal{W}$ ο αριθμός των μικροκαταστάσεων (δηλαδή το πλήθος των τρόπων με τους οποίους τα μόρια ενός συστήματος μπορούν να κατανεμηθούν στις ενεργειακές στάθμες, για δεδομένη ολική ενέργεια).

Ισχύει ότι:

- Για $\mathcal{W} = 1 \rightarrow S = 0$, διότι $\ln 1 = 0$.
- Για $\mathcal{W} > 1 \rightarrow S > 0$, αφού τα μόρια έχουν πρόσβαση σε περισσότερες μικροκαταστάσεις.
- Γενικά, μια κατανομή ενέργειας και ύλης με μεγαλύτερη «αταξία» αντιστοιχεί σε μεγαλύτερο αριθμό μικροκαταστάσεων για σύστημα με την ίδια ολική ενέργεια.

Στατιστικός ορισμός της εντροπίας (2/2)

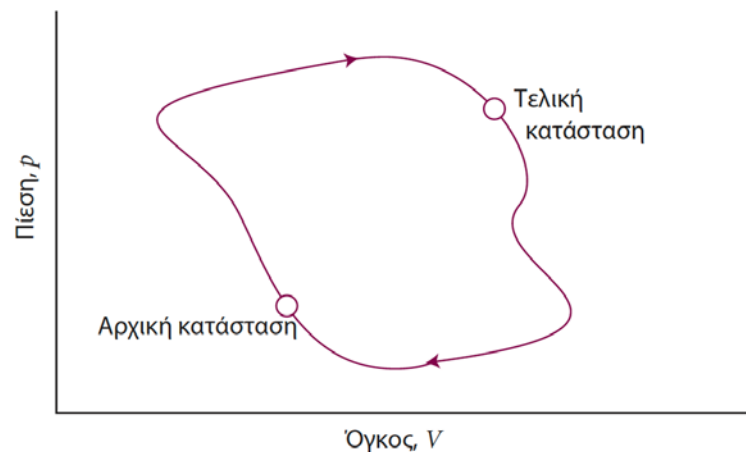
- Σε ένα σύστημα υψηλής θερμοκρασίας τα μόρια καταλαμβάνουν μεγάλο πλήθος ενεργειακών καταστάσεων. Η αύξηση της ενέργειας ως θερμότητα οδηγεί σε μικρή μεταβολή του αριθμού των διαθέσιμων επιπέδων.
- Σε ένα σύστημα χαμηλής θερμοκρασίας τα μόρια έχουν πρόσβαση σε πολύ λιγότερες ενεργειακές καταστάσεις, οπότε αύξηση της ενέργειας ως θερμότητα αυξάνει σημαντικά τον αριθμό των διαθέσιμων ενεργειακών επιπέδων και μικροκαταστάσεων.
- Η μεταβολή της εντροπίας για δεδομένη μεταφορά ενέργειας ως θερμότητας είναι μεγαλύτερη σε χαμηλότερες από ότι σε υψηλότερες θερμοκρασίες.



Η εντροπία ως καταστατική συνάρτηση (1/5)

- Η εντροπία είναι καταστατική συνάρτηση, δηλαδή δεν εξαρτάται από τη διαδρομή παρά μόνο από την τρέχουσα κατάσταση του συστήματος.
- Για να αποδειχθεί το πιο πάνω, πρέπει να δείξουμε ότι το σε ένα τυχαίο θερμοδυναμικό κύκλο, η ολική μεταβολή μιας καταστατικής συνάρτησης (από την αρχική και τελική κατάσταση και ξανά πίσω στην αρχική) είναι μηδέν. Έτσι, πρέπει να αποδειχθεί ότι:

$$\oint dS = \oint \frac{dq_{αντ}}{T} = 0$$

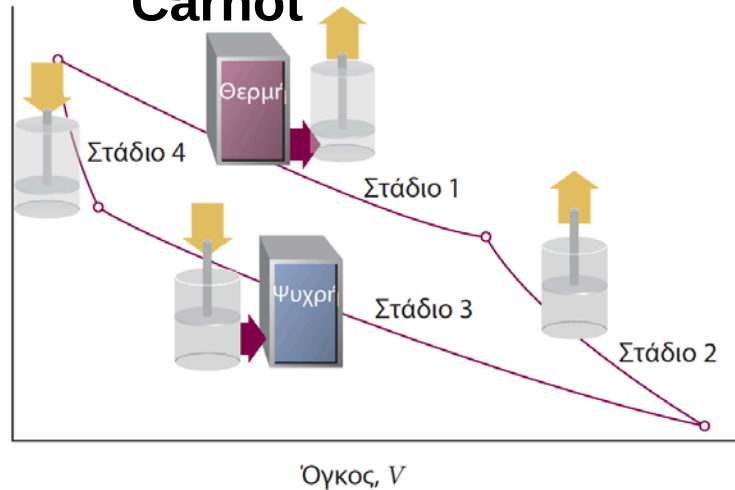


- Η απόδειξη χωρίζεται σε 3 βήματα :
 - i. Αποδεικνύεται ότι το παραπάνω ολοκλήρωμα είναι πάντα μηδέν για ένα ειδικό κύκλο (τον κύκλο Carnot) για την περίπτωση τέλει αερίου.
 - ii. Αποδεικνύεται ότι το αποτέλεσμα είναι το ίδιο, ανεξαρτήτως της ουσίας που χρησιμοποιείται.
 - iii. Αποδεικνύεται ότι το αποτέλεσμα ισχύει για οποιοδήποτε κύκλο.

Η εντροπία ως καταστατική συνάρτηση (2/5)

$$\text{Απόδειξη της } \oint dS = \oint \frac{dq_{\text{αντ}}}{T} = 0$$

Κύκλος Carnot



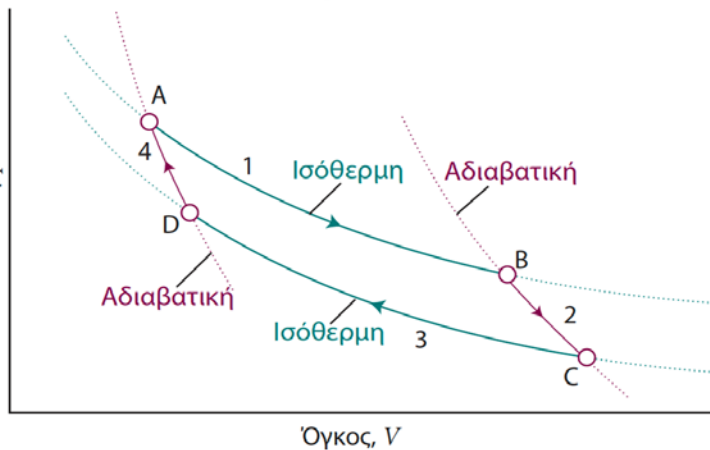
Αποτελείται από 4 αντιστρεπτά στάδια:

1. **A → B: ισόθερμη εκτόνωση** σε θερμοκρασία T_h . Η μεταβολή της εντροπίας είναι q_h/T_h όπου q_h η ενέργεια που προσφέρεται στο σύστημα ως θερμότητα.

2. **B → C: αδιαβατική εκτόνωση** (χωρίς αποβολή ενέργειας από το σύστημα ως θερμότητα) άρα η μεταβολή της εντροπίας είναι μηδέν. Η θερμοκρασία του συστήματος μεταπίπτει από T_h σε T_c .

3. **C → D: ισόθερμη συμπίεση** σε θερμοκρασία T_c . Η μεταβολή της εντροπίας είναι q_c/T_c όπου q_c η ενέργεια που απελευθερώνεται ως θερμότητα ($q_c < 0$).

4. **D → A: αδιαβατική συμπίεση** (χωρίς εισροή ενέργειας στο σύστημα ως θερμότητα) άρα η μεταβολή της εντροπίας είναι μηδέν. Η νέα



$$\oint dS = \oint = \frac{q_h}{T_h} + \frac{q_c}{T_c}$$

Η εντροπία ως καταστατική συνάρτηση (3/5)

Απόδειξη της $\oint dS = \oint \frac{dq_{αντ}}{T} = 0$

- Στα δύο ισόθερμα στάδια του κύκλου (διαδρομή 1 και 3) ισχύει ότι: $\Delta U = q + w = 0$, άρα $q = w$.
- Το έργο, w , όμως για μια αντιστρεπτή ισόθερμη εκτόνωση ισούται με: $w = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$

- Με βάση τα παραπάνω ισχύει:

$$q_h = -nRT_h \ln \frac{V_B}{V_A} \quad \& \quad q_c = -nRT_c \ln \frac{V_D}{V_C}$$

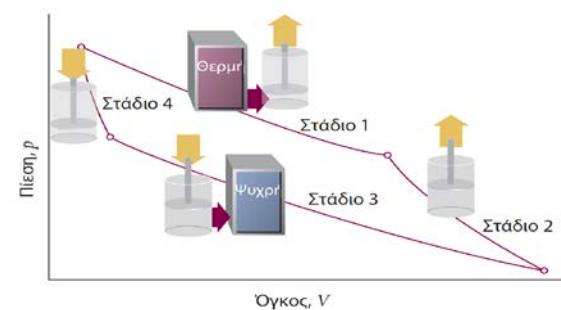
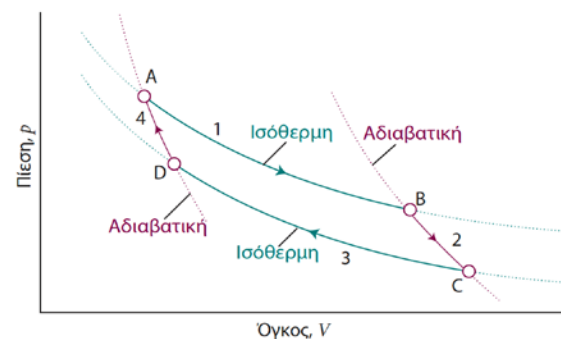
- Για αντιστρεπτή αδιαβατική διεργασία ισχύει:

$$V_i T_i^c = V_f T_f^c, \text{ έτσι } V_A T_h^c = V_D T_c^c, V_C T_c^c = V_B T_h^c$$

- Πολλαπλασιάζοντας κατά μέλη: $V_A V_C T_h^c T_c^c = V_D V_B T_h^c T_c^c \rightarrow \frac{V_D}{V_C} = \frac{V_A}{V_B}$

- Συνεπώς, $q_c = nRT_c \ln \frac{V_D}{V_C} = nRT_c \ln \frac{V_A}{V_B} = -nRT_c \ln \frac{V_B}{V_A}$ και άρα:

$$\frac{q_h}{q_c} = \frac{nRT_h \ln \frac{V_B}{V_A}}{-nRT_c \ln \frac{V_B}{V_A}} = -\frac{T_h}{T_c} \quad \Rightarrow \quad \frac{q_h}{T_h} + \frac{q_c}{T_c} = 0 \quad \Rightarrow \quad \oint dS = \oint \frac{dq_{αντ}}{T} = 0$$

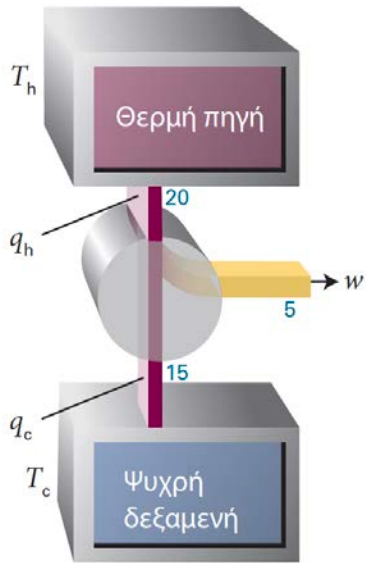


Η εντροπία ως καταστατική συνάρτηση (4/5)

- Η απόδοση μιας θερμικής μηχανής ορίζεται ως εξής:

$$\eta = \frac{|w|}{|q_h|}$$

(ωφέλιμο έργο προς απορροφούμενη θερμότητα από θερμή πηγή)



- Η ενέργεια που προσφέρεται ως έργο από τη μηχανή είναι η διαφορά μεταξύ της ενέργειας που προσφέρεται ως θερμότητα από τη θερμή πηγή και εκείνης που επιστρέφει στην ψυχρή δεξαμενή:

$$\Delta U = q + w = 0 \\ \rightarrow q = -w$$

$$\eta = \frac{|q_h| - |q_c|}{|q_h|} = 1 - \frac{|q_c|}{|q_h|}$$

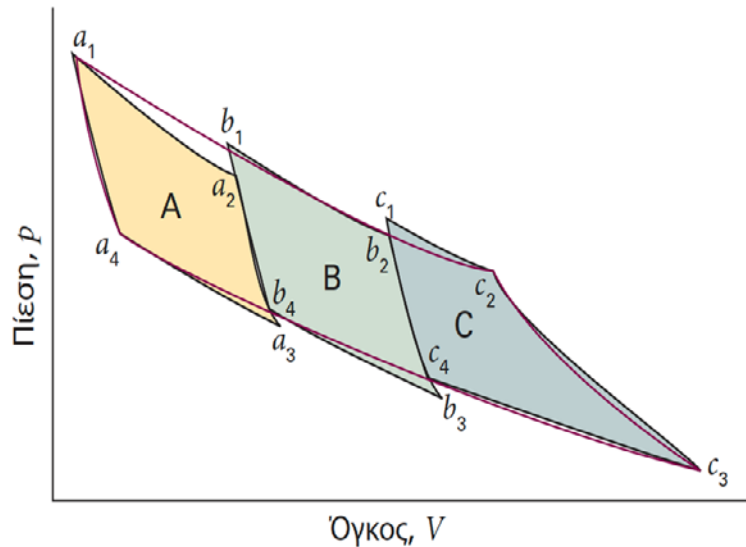
- Θεωρώντας αντιστρεπτές διεργασίες: $\Delta S_c = \frac{q_c}{T_c}$ και $\Delta S_h = \frac{q_h}{T_h}$

$$\Delta S_{ολ} = 0, \Delta S_c = -\Delta S_h$$

$$\eta = 1 - \frac{|\Delta S_c T_c|}{|\Delta S_h T_h|} \rightarrow \eta = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

Η απόδοση, η , μιας αντιστρεπτής μηχανής είναι ανεξάρτητη του υλικού λειτουργίας, συνεπώς η τελική εξίσωση ισχύει πάντοτε για κάθε ουσία που συμμετέχει στον κύκλο Carnot.

Η εντροπία ως καταστατική συνάρτηση (5/5)

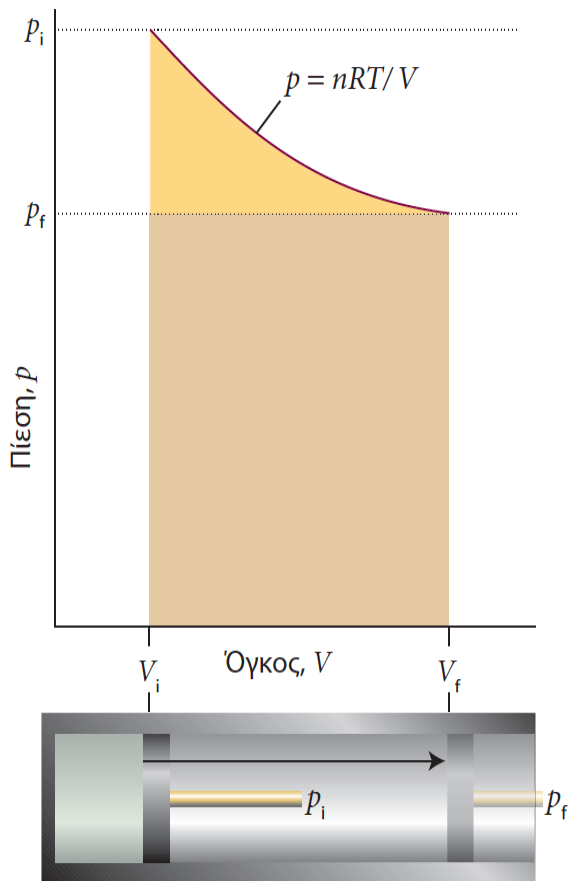


- Κάθε αντιστρεπτός κύκλος μπορεί να προσεγγιστεί από μια συλλογή κύκλων Carnot.
- Η μεταβολή της εντροπίας κάθε επιμέρους κύκλου είναι μηδέν, οπότε το άθροισμα των μεταβολών όλων των κύκλων είναι μηδέν.
- Η μεταβολή της εντροπίας κατά μήκος οποιασδήποτε διαδρομής αναιρείται από την αντίστοιχη μεταβολή που μοιράζεται με το γειτονικό κύκλο.
- Ως αποτέλεσμα, όλες οι μεταβολές εντροπίας αλληλοαναιρούνται εκτός από αυτές κατά μήκος της περιμέτρου του ολικού κύκλου.
- Σύμφωνα με τα παραπάνω, ισχύει:

$$\sum_{\text{ολ}} \frac{q_{\text{rev}}}{T} = \sum_{\text{περ}} \frac{q_{\text{rev}}}{T} = 0$$

Στο όριο των απειροστών κύκλων, τα μη αλληλοαναιρούμενα άκρα των κύκλων συμπίπτουν με τον ολικό κύκλο, οπότε το άθροισμα όλων των κύκλων αντιστοιχεί στο ολοκλήρωμα, και άρα: $\oint dS = 0$, οπότε η εντροπία δεν μπορεί παρά να είναι καταστατική συνάρτηση

Η ανισότητα Clausius



Κάθε αυθόρμητη διεργασία ($dS_{\text{ολ}} > 0$) είναι μη αντιστρεπτή

Η εντροπία ενός απομονωμένου συστήματος πάντα αυξάνεται.

Απόδειξη

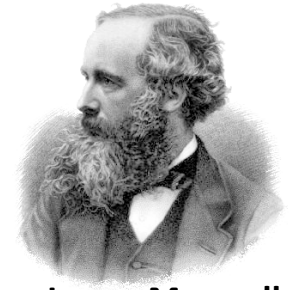
- Γνωρίζουμε ότι περισσότερο έργο εκτελείται όταν μια μεταβολή είναι αντιστρεπτή από ό,τι αν δεν είναι. Έτσι, $|dw_{\text{αντ}}| \geq |dw|$.
- Όταν η ενέργεια φεύγει από το σύστημα ως έργο, ισχύει ότι: $-dw_{\text{αντ}} \geq -dw$, οπότε $dw - dw_{\text{αντ}} \geq 0$.
- Αφού η εσωτερική ενέργεια, U , είναι καταστατική συνάρτηση, η μεταβολή της είναι ίδια για αντιστρεπτές και μη αντιστρεπτές διαδικασίες, δηλαδή ισχύει ότι:

$$dU = dq + dw = dq_{\text{αντ}} + dw_{\text{αντ}}$$

- Λύνοντας την παραπάνω σχέση ως προς dw και αντικαθιστώντας στην τελευταία έκφραση της ανισότητας προκύπτει: $dq_{\text{αντ}} \geq dq$
- Από τον ορισμό της εντροπίας ($dS = \frac{dq_{\text{αντ}}}{T}$), προκύπτει ότι:

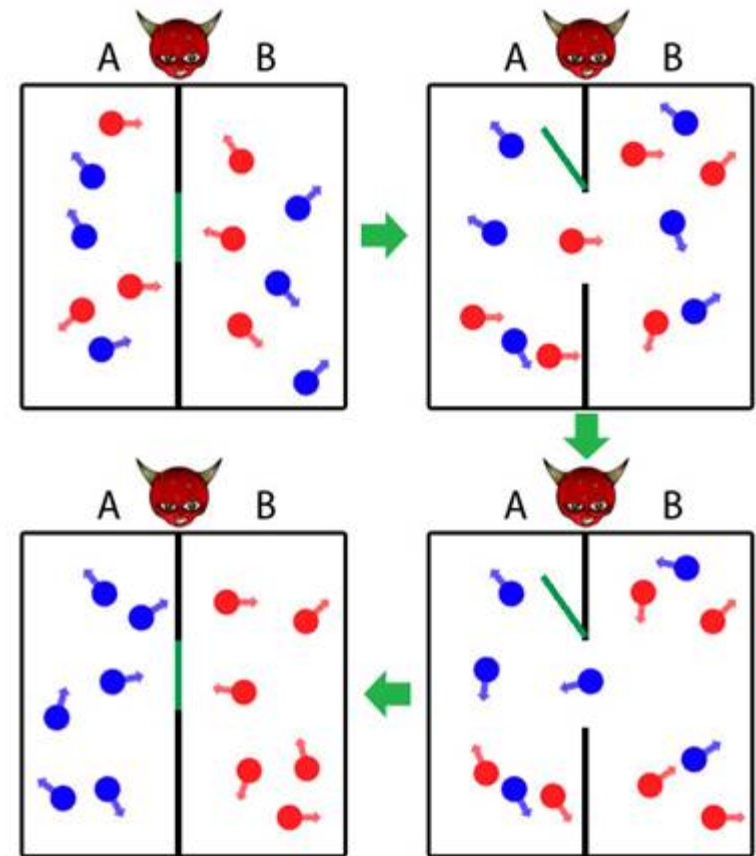
$$dS \geq \frac{dq}{T} \text{ (Ανισότητα Clausius)}$$

Ο Δαίμονας του Maxwell



James Maxwell
(1831 – 1879)

- Ο Δαίμονας του Maxwell είναι ένα νοητό πείραμα με σκοπό να προτείνει ένα τρόπο για παραβίαση του δεύτερου νόμου της θερμοδυναμικής.
- Σύμφωνα με τον Maxwell, ο Δαίμονας είναι ικανός να ανιχνεύει και να αντιδρά στις κινήσεις μεμονωμένων μορίων αερίου σε ένα δοχείο, το οποίο χωρίζεται σε δύο μέρη. Τραβά και ανοίγει μια πόρτα (χωρίς απώλειες λόγω τριβής) ώστε να περνούν κατά προτίμηση προς τη μία μεριά τα ψυχρά και προς την άλλη τα θερμά μόρια.
- Αυτό ισοδυναμεί με αύξηση της ενέργειας του συστήματος, αφού μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι δύο δεξαμενές θερμότητας, αριστερή και δεξιά, που βρίσκονται σε διαφορετική θερμοκρασία, σε συνδυασμό με μια θερμική μηχανή για να παραχθεί έργο.



Ο Δαίμονας του Maxwell

- Έκτοτε πολλοί επιστήμονες έχουν ασχοληθεί, και ασχολούνται ακόμα με την απόρριψη ή την επαλήθευση ύπαρξης μια τέτοιας δυνατότητας.
- Ωστόσο δεν έχει κατασκευαστεί τέτοια μηχανή.

- Η απόρριψη της θεωρίας αυτής τελικά ανάγεται στο ότι ο Δαίμονας θα πρέπει να διαθέτει πολύ μεγάλη μνήμη για να συγκρατεί τεράστιο πλήθος πληροφοριών.
- Εναλλακτικά, θα πρέπει να διαγράφει πληροφορίες από τη μνήμη του.

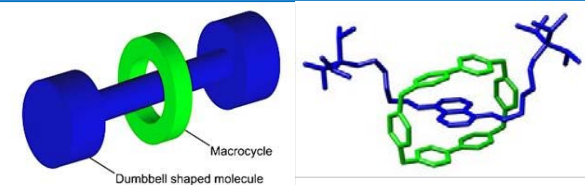
- Η διαγραφή όμως πληροφορίας μεγέθους 1 bit, αντιστοιχεί σε αύξηση της εντροπίας κατά $k \ln 2$ (όπου k η σταθερά Boltzmann = $1,380649 \times 10^{-23}$ J/K), γιατί πρόκειται για μη αντιστρεπτή ενέργεια.

- Τελευταία, ένας κλάδος της νανοτεχνολογίας προσπαθεί να αναπτύξει τεχνικές που θα μπορούσαν να καταρρίψουν τον 2^ο θερμοδυναμικό νόμο.

Εντολή NOT	
Input A	Output B
1	0
0	1

Εντολή AND:		
Inputs		Output
A	B	C
1	1	1
1	0	0
0	1	0
0	0	0

Παρατηρήστε ότι η δεύτερη εντολή είναι μη αναντίστροφη ενέργεια, αφού δεν είναι δυνατό να εκτιμηθούν τα αρχικά ζεύγη πληροφορίας εάν είναι γνωστό μόνο το αποτέλεσμα του υπολογισμού



Rotaxanes

Μεταβολή της εντροπίας κατά την ισόθερμη εκτόνωση τέλειου αερίου

- Όταν ένα τέλειο αέριο εκτονώνεται ισόθερμα από V_i σε V_f , η μεταβολή της εντροπίας είναι:

$$\Delta S = \frac{q_{\text{αντ}}}{T} = nR \ln\left(\frac{V_i}{V_f}\right)$$

- ΠΡΟΣΟΧΗ:** Η ολική μεταβολή της εντροπίας ($\Delta S_{\text{ολ}}$) εξαρτάται από τον τρόπο με τον οποίο συμβαίνει η εκτόνωση.
- Ισχύει: $dq_{\text{περ}} = -dq$.

- Για αντιστρεπτή ισόθερμη εκτόνωση τέλειου αερίου:

$$q_{\text{αντ}} = nRT \ln\left(\frac{V_i}{V_f}\right)$$

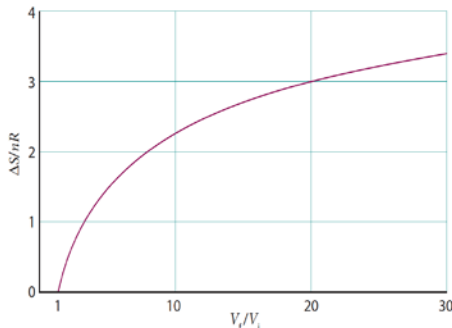
- Οπότε: $\Delta S_{\text{περ}} = -\Delta S = -nR \ln\left(\frac{V_i}{V_f}\right)$

- Δηλαδή, $\Delta S_{\text{ολ}} = 0$, για αντιστρεπτή μεταβολή

- Για ελεύθερη ισόθερμη εκτόνωση τέλειου αερίου (εκτόνωση στο κενό): $w=0$

- Επίσης, $\Delta U = 0$ (ισόθερμη διεργασία)
- Επειδή $\Delta U = q + w \Rightarrow q = 0 \Rightarrow \Delta S_{\text{περ}} = 0$

- Δηλαδή, $\Delta S_{\text{ολ}} = \Delta S = nR \ln\left(\frac{V_i}{V_f}\right) > 0$



Λογαριθμική αύξηση της εντροπίας τέλειου αερίου που εκτονώνεται ισόθερμα

Μεταβολή της εντροπίας κατά τη μετάπτωση φάσης

- Η **μετάπτωση φάσης συνοδεύεται από μεταβολή της εντροπίας**. Κατά την πήξη ή τον βρασμό μιας ουσίας, μεταβάλλεται η τάξη με την οποία είναι τοποθετημένα τα μόρια καθώς και ο βαθμός διασποράς της ενέργειας.
- Η εντροπία αυξάνει όταν ένα στερεό γίνεται υγρό και ομοίως όταν το υγρό γίνεται αέριο.
- Η **κανονική θερμοκρασία μετάπτωσης, T_{trs}** , είναι η θερμοκρασία στην οποία δύο φάσεις βρίσκονται σε ισορροπία υπό πίεση 1 atm. π.χ. για πάγο σε ισορροπία με νερό είναι $T_{\text{trs}} = 273 \text{ K}$, και για υγρό νερό σε ισορροπία με υδρατμούς είναι $T_{\text{trs}} = 373 \text{ K}$.
- Στη θερμοκρασία αυτή κάθε μεταφορά ενέργειας υπό μορφή θερμότητας μεταξύ συστήματος και περιβάλλοντος είναι **αντιστρεπτή λόγω ισορροπίας**.
- Η μεταβολή της ενθαλπίας ισούται με τη μεταφορά ενέργειας υπό μορφή θερμότητας ($\Delta H = q_p$) επειδή δεν μεταβάλλεται η πίεση. Έτσι, από τον ορισμό της ενθαλπίας ($dS = \frac{dq_{\text{αντ}}}{T}$), η μεταβολή της γραμμομοριακής εντροπίας του συστήματος είναι:

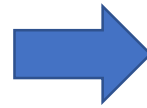
$$\Delta_{\text{trs}}S = \frac{\Delta_{\text{trs}}H}{T_{\text{trs}}}$$

- Αν η μετάπτωση είναι ενδόθερμη, τότε $\Delta_{\text{trs}}S > 0$.
- Αν η μετάπτωση είναι εξώθερμη, τότε $\Delta_{\text{trs}}S < 0$.

Μεταβολή εντροπίας με τη θερμοκρασία

- Ο θερμοδυναμικός ορισμός της εντροπίας ($\int_{T_f}^{T_i} \frac{dq_{αντ}}{T}$) χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό εντροπίας ενός συστήματος σε θερμοκρασίας T_f , εάν είναι γνωστή η εντροπία σε θερμοκρασία T_i .

$$dS = \frac{dq_{αντ}}{T} \rightarrow \int_{T_f}^{T_i} dS = \int_{T_f}^{T_i} \frac{dq_{αντ}}{T} \rightarrow$$
$$S(T_f) - S(T_i) = \int_{T_f}^{T_i} \frac{dq_{αντ}}{T}$$



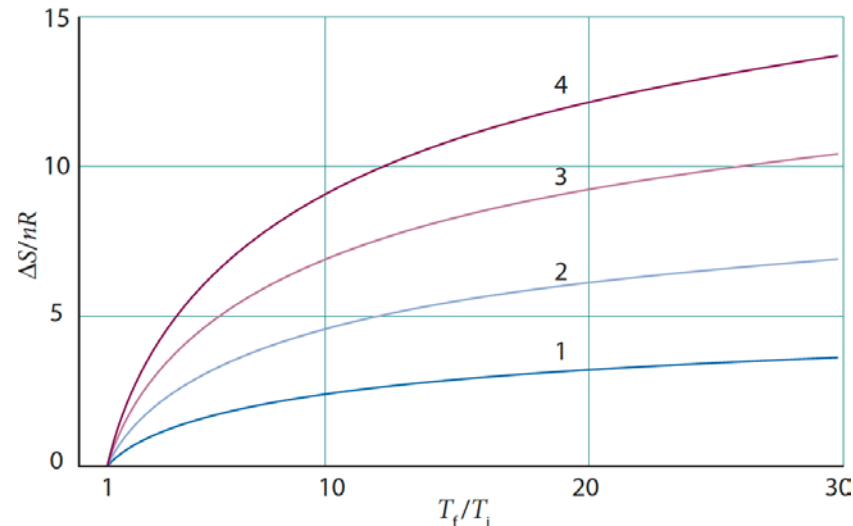
εφόσον η πίεση είναι σταθερή (π.χ. ατμοσφαιρική), από την έκφραση $q_p = C_p dT$ για προκύπτει:

$$S(T_f) = S(T_i) + \int_{T_f}^{T_i} \frac{C_p dT}{T}$$

- Εάν το C_p , είναι ανεξάρτητο της θερμοκρασίας (στην περιοχή θερμοκρασιών που μας ενδιαφέρει), τότε ισχύει:

$$S(T_f) = S(T_i) + C_p \int_{T_f}^{T_i} \frac{dT}{T} = S(T_i) + C_p \ln \frac{T_i}{T_f}$$

- Παρόμοια έκφραση ισχύει για μεταβολή υπό σταθερό όγκο, αλλάζοντας το C_p με το C_v .



Θερμιδομετρική μέτρηση της εντροπίας

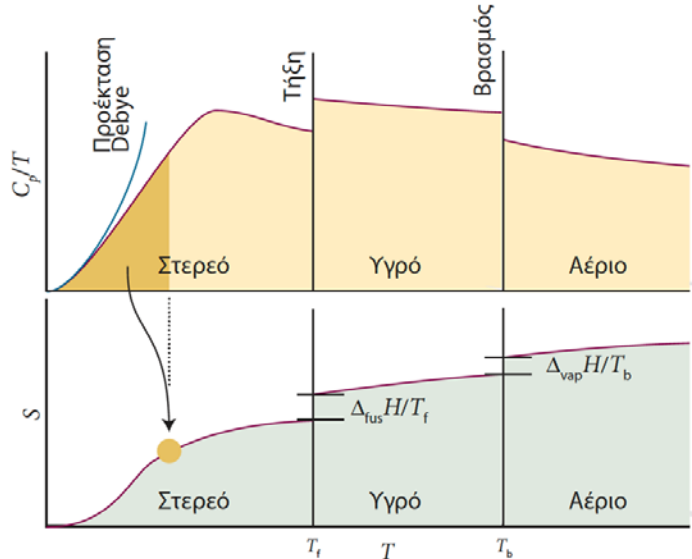
$$S(T_f) = S(T_i) + \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p dT}{T}$$

(εντροπία και θερμοκρασία)

$$\Delta S(T_{\text{trs}}) = \frac{\Delta_{\text{trs}} H(T_{\text{trs}})}{T_{\text{trs}}}$$

(εντροπία μετάπτωσης φάσης)

- Συνδυάζοντας τις παραπάνω σχέσεις, μπορούμε να καταλήξουμε σε μία σχέση που να συνδέει την εντροπία ενός συστήματος σε θερμοκρασίας T , ενσωματώνοντας και τη συνεισφορά της αλλαγής φάσης στην εντροπία.
- Αν μία ουσία λιώνει τότε σε T_f και βράζει σε T_b , τότε η γραμμομοριακή της εντροπία σε μια συγκεκριμένη T πάνω από τη θερμοκρασία βρασμού δίνεται από τη σχέση:



Σε χαμηλές T , η θερμοχωρητικότητα ενός μη μεταλλικού στερεού είναι ανάλογη του T^3 (προέκταση Debye)

$$S_m(T) = S_m(0) + \int_0^{T_f} \frac{C_{p,m}(s, T')}{T'} dT' + \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{T_f} + \int_{T_f}^{T_b} \frac{C_{p,m}(l, T')}{T'} dT' + \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T_b} + \int_{T_b}^T \frac{C_{p,m}(g, T')}{T'} dT'$$

Θερμοκρασία στερεού στο σημείο τήξης

Εντροπία τήξης

Θερμοκρασία υγρού στο σημείο βρασμού

Εντροπία εξάτμισης

Θερμοκρασία ατμού στην τελική θερμοκρασία

Παράδειγμα

Η γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση ενός ορισμένου μη μεταλλικού στερεού στους 4,2 K είναι $0,43 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Ποια είναι η γραμμομοριακή του εντροπία σε εκείνη τη θερμοκρασία;

Λύση

- Λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας μπορούμε να υποθέσουμε ότι η θερμοχωρητικότητα εξαρτάται από τη θερμοκρασία σύμφωνα με τη σχέση:

$$C_{p,m}(T) = a T^3$$

- Η απαιτούμενη ολοκλήρωση είναι:

$$\begin{aligned} S_m(T) &= S_m(0) + \int_0^T \frac{a T'^3}{T'} dT' = S_m(0) + a \int_0^T T'^2 dT' \\ &= S_m(0) + \frac{1}{3} a T^3 = S_m(0) + \frac{1}{3} C_{p,m}(T) \end{aligned}$$

Από την οποία έπεται ότι:

$$S_m(4,2 \text{ K}) = S_m(0) + 0,14 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Θεώρημα Nernst

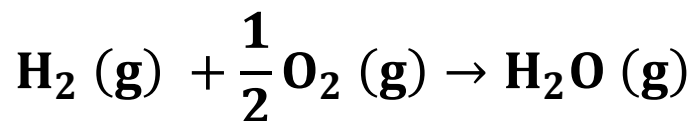
- Το θεώρημα **Nernst** δηλώνει πως «η μεταβολή της εντροπίας που συνοδεύει κάθε φυσικό ή χημικό μετασχηματισμό τείνει στο μηδέν καθώς η θερμοκρασία τείνει στο μηδέν, δηλαδή $\Delta S \rightarrow 0$, καθώς $T \rightarrow 0$, αρκεί όλες οι εμπλεκόμενες ουσίες να βρίσκονται σε τέλεια διάταξη».
- **3^{ος} θερμοδυναμικός νόμος:** Αν θεωρήσουμε ότι οι εντροπίες των στοιχείων στην τέλεια κρυσταλλική τους μορφή είναι μηδέν, σε $T = 0$, τότε όλες οι κρυσταλλικές ενώσεις έχουν μηδενική εντροπία σε $T = 0$.
- Ο **3^{ος} θερμοδυναμικός νόμος** ερμηνεύεται με βάση τη σχέση Boltzmann για την εντροπία $S = k \ln W$, αφού σε $T = 0$, ο αριθμός των μικροκαταστάσεων του συστήματος $W = 1$, άρα $\ln(1) = 0$ και άρα $S = 0$.
- Υπάρχουν ωστόσο ουσίες που για $T = 0$, $W > 1$ και άρα $S > 0$. Τότε λέμε ότι η ουσία έχει **εναπομένουσα εντροπία**, Παράδειγμα ο πάγος έχει εναπομένουσα εντροπία ίση με $3,4 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, η οποία πηγάζει από τη διάταξη των δεσμών υδρογόνου μεταξύ γειτονικών μορίων νερού.
- Αυτό συμβαίνει αν δεν υπάρχει ενεργειακό κέρδος στο να υιοθετηθεί συγκεκριμένος προσανατολισμός ακόμα και στο απόλυτο μηδέν (π.χ. για ένα διατομικό μόριο μπορεί να μην υπάρχει καμία ενεργειακή διαφορά μεταξύ των διατάξεων AB AB AB... και BA BA BA... σε ένα στερεό).

Εντροπίες τρίτου νόμου

- Όταν μια ουσία βρίσκεται στην πρότυπη κατάσταση της σε ορισμένη θερμοκρασία T , ορίζουμε την πρότυπη εντροπία της με $S^\ominus(T)$.
- Η πρότυπη εντροπία αντίδρασης $\Delta_r S^\ominus$ εκφράζει διαφορά μεταξύ των γραμμομοριακών εντροπιών των καθαρών, διαχωρισμένων προϊόντων και των καθαρών διαχωρισμένων αντιδρώντων, με τις ουσίες να βρίσκονται στις πρότυπες καταστάσεις τους στη συγκεκριμένη θερμοκρασία σύμφωνα με τη σχέση:

$$\Delta_r S^\ominus = \sum_{\text{προϊόντα}} \nu S_m^\ominus - \sum_{\text{αντιδρώντα}} \nu S_m^\ominus$$

Παράδειγμα: Η πρότυπη εντροπία της αντίδρασης:



$$\Delta_r S^\ominus = S_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \left\{ S_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) + \frac{1}{2} S_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g}) \right\} = 69,9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - \left\{ 130,7 + \frac{1}{2} (205,1) \right\} \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = -163,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Πρότυπες εντροπίες τρίτου νόμου στους 298 K.

	$S_m^\ominus / (\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$
<i>Στερεά</i>	
Γραφίτης, C(s)	5,7
Διαμάντι, C(s)	2,4
Σακχαρόζη, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{s})$	360,2
Ιώδιο, $\text{I}_2(\text{s})$	116,1
<i>Υγρά</i>	
Βενζόλιο, $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$	173,3
Νερό, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	69,9
Υδράργυρος, $\text{Hg}(\text{l})$	76,0
<i>Αέρια</i>	
Μεθάνιο, $\text{CH}_4(\text{g})$	186,3
Διοξείδιο του άνθρακα, $\text{CO}_2(\text{g})$	213,7
Υδρογόνο, $\text{H}_2(\text{g})$	130,7
Ήλιο, He	126,2
Αμμωνία, $\text{NH}_3(\text{g})$	192,4

ΧΗΜ 201-ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι

2^ο Εξάμηνο - 4^ο Εξάμηνο

Ενέργεια Gibbs & Φυσικοί μετασχηματισμοί καθαρών ουσιών

Δρ. Πέτρος Γκίκας, Καθηγητής

Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος,

Πολυτεχνείο Κρήτης

Οι ενέργειες Helmholtz και Gibbs (1/6)

Οι περισσότερες διεργασίες που μας ενδιαφέρουν στη χημεία συμβαίνουν υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία.

Υποθέτουμε σύστημα σε **θερμική ισορροπία** με το περιβάλλον του σε θερμοκρασία T . Για μια μεταβολή στο σύστημα με μεταφορά ενέργειας προς ή από το περιβάλλον η **ανισότητα Clausius** μπορεί να γραφτεί ως:

$$dS \geq \frac{dq}{T} \text{ (Ανισότητα Clausius)}$$

1^η συνθήκη - Θέρμανση υπό σταθερό όγκο ($w=0 \rightarrow dq=dU$):

$$dS \geq \frac{dU}{T} \Rightarrow TdS \geq dU. \text{ Για σταθερή } U \rightarrow dS_{U,V} \geq 0$$



Σε ένα σύστημα υπό σταθερό όγκο και σταθερή εσωτερική ενέργεια η εντροπία αυξάνεται σε μια αυθόρμητη μεταβολή.

Οι ενέργειες Helmholtz και Gibbs (2/6)

2^η συνθήκη- Θέρμανση υπό σταθερή πίεση:

- Η μεταβολή της ενθαλπίας υπό σταθερή πίεση ισούται με την ενέργεια που μεταφέρθηκε υπό μορφή θερμότητας, δηλαδή: $dH = dq_p$.
- Έτσι από την ανισότητα του Clausius ($dS \geq \frac{dq}{T}$) συμπεραίνουμε ότι:

$$TdS \geq dH$$

$$\text{Για σταθερό } H: dS_{H,p} \geq 0$$



Σε ένα σύστημα υπό σταθερή πίεση και σταθερή ενθαλπία,
η εντροπία αυξάνει σε μια αυθόρμητη μεταβολή.

Οι ενέργειες Helmholtz και Gibbs (3/6)

$$\begin{aligned} TdS &\geq dU \text{ για σταθερό } V \\ TdS &\geq dH \text{ για σταθερό } p \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} A &= U - TS \text{ (ενέργεια Helmholtz)} \\ G &= H - TS \text{ (ενέργεια Gibbs)} \end{aligned}$$

- Όταν η κατάσταση του συστήματος αλλάζει υπό σταθερή θερμοκρασία, οι παραπάνω ιδιότητες μεταβάλλονται αντίστοιχα ως:
- Συνδυάζοντας τις παραπάνω ανισότητες, προκύπτει ότι:

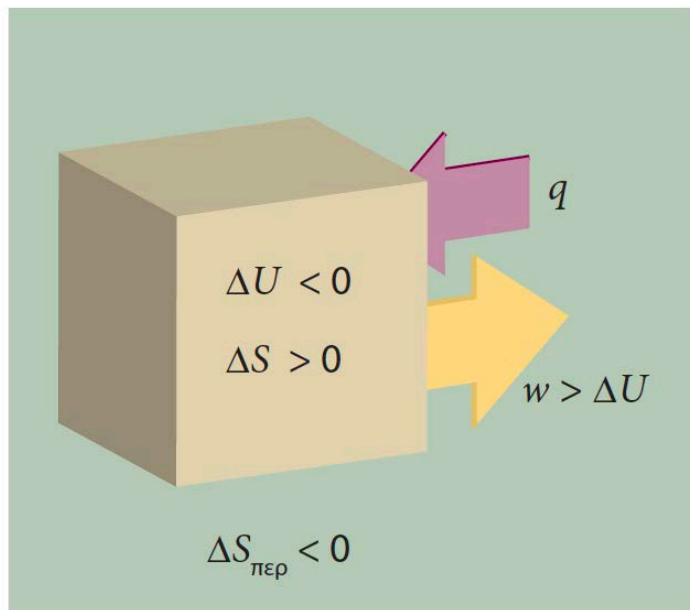
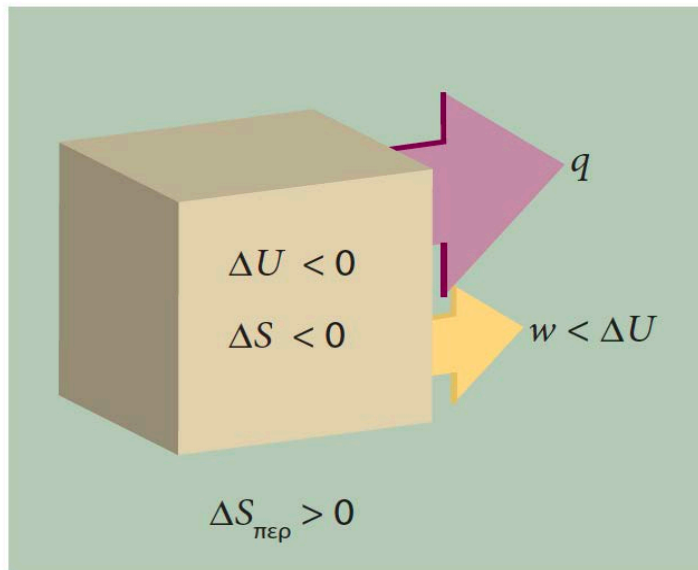
$$\begin{aligned} dA &= dU - TS \\ dG &= dH - TS \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} dA_{T,V} &\leq 0 \\ dG_{T,p} &\leq 0 \end{aligned}$$

Παρατηρήσεις για την ενέργεια Helmholtz:

- Μια μεταβολή ενός συστήματος υπό **σταθερή θερμοκρασία και σταθερό όγκο** είναι αυθόρμητη αν $dA_{T,V} \leq 0$ συνοδεύεται δηλαδή από μείωση της ενέργειας Helmholtz. Η ισότητα ισχύει στην περίπτωση **ισορροπίας** (δηλαδή όταν δεν υπάρχει τάση να συμβεί ούτε ευθεία ούτε ανάστροφη διεργασία).
- Η μεταβολή της ενέργειας Helmholtz ισούται με το μέγιστο έργο που μπορεί να παραχθεί από ένα σύστημα υπό σταθερή θερμοκρασία ($dA = dw_{\max}$). Για το λόγο αυτό το A ονομάζεται και συνάρτηση μέγιστου έργου.

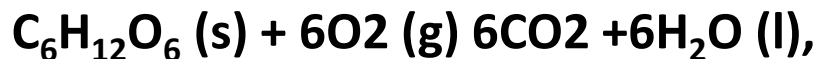
Οι ενέργειες Helmholtz και Gibbs (4/6)



- Σε ένα μη απομονωμένο σύστημα, το έργο που εκτελείται μπορεί να διαφέρει από τη μεταβολή της εσωτερικής του ενέργειας.
 - Εάν η εντροπία του συστήματος ελαττώνεται, ($\Delta S < 0$), θα πρέπει η εντροπία του περιβάλλοντος να αυξάνεται ($\Delta S_{\text{περ}} > 0$), για να είναι η διεργασία αυθόρμητη.
 - Δηλαδή πρέπει να μεταφερθεί ενέργεια από το σύστημα στο περιβάλλον ως θερμότητα (q) και άρα θα εκτελεστεί λιγότερο έργο (w) σε σχέση με το ΔU .
-
- Στη διπλανή διεργασία, η εντροπία του συστήματος αυξάνεται ($\Delta S > 0$), ενώ εκείνη το περιβάλλοντος μειώνεται ($\Delta S_{\text{περ}} < 0$).
 - Μέρος της ενέργειας μεταφέρεται ως θερμότητα (q), από το περιβάλλον στο σύστημα.
 - Έτσι το έργο που εκτελείται δύναται να υπερβαίνει το ΔU .

Οι ενέργειες Helmholtz και Gibbs (5/6)

Παράδειγμα: Όταν 1 mol $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (γλυκόζης) οξειδώνεται πλήρως προς διοξείδιο του άνθρακα και νερό στους 25 °C σύμφωνα με την χημική εξίσωση:



από θερμοδομετρικές μετρήσεις προκύπτουν οι τιμές $\Delta_r U = -2808 \text{ KJ mol}^{-1}$, $\Delta_r S = +182,4 \text{ J mol}^{-1}$ σε 25 °C και 1 bar. Πόση από αυτή τη μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας μπορεί να εξαχθεί ως (α) θερμότητα υπό σταθερή πίεση, (β) έργο;

Λύση

α) Ισχύει: $\Delta H_r = \Delta_r U + \Delta n_g RT$. Επειδή, $\Delta n_g = 0$, είναι $\Delta_r H = \Delta_r U = -2808 \text{ KJ mol}^{-1}$. Συνεπώς, υπό σταθερή πίεση, η διαθέσιμη ενέργεια υπό μορφή είναι **2808 KJ mol^{-1}**

β) Επειδή $T = 298 \text{ K}$, $\Delta_r A = \Delta_r U - T \Delta_r S = -2862 \text{ KJ mol}^{-1}$. Συνεπώς, η πλήρης οξείδωση **1 mol $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$** υπό σταθερή θερμοκρασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να παραχθούν έως **2862 KJ** έργου.

Οι ενέργειες Helmholtz και Gibbs (6/6)

Παρατηρήσεις για την ενέργεια Gibbs (ελεύθερη ενέργεια):

- Υπό σταθερή θερμοκρασία και σταθερή πίεση οι χημικές αντιδράσεις συμβαίνουν αυθόρμητα προς την κατεύθυνση ελάττωσης της ενέργειας Gibbs ($dG_{T,p} \leq 0$). Η ισότητα ισχύει στην περίπτωση ισορροπίας (ούτε ευθεία ούτε αντίστροφη διεργασία).
- Πρακτικά, υπολογίζεται τη **μεταβολή της ενέργεια Gibbs** για να ελεγχθεί αν μία χημική αντίδραση είναι αυθόρμητη, υπό σταθερά T, p .
- Αν ελαττώνεται η ενέργεια Gibbs με την πρόοδο της αντίδρασης ($\Delta G < 0$) τότε η αντίδραση τείνει **αυθόρμητα στη μετατροπή των αντιδρώντων σε προϊόντα**, διαφορετικά παρατηρείται η αντίστροφη αντίδραση.
- Η μεταβολή της ενέργειας Gibbs, ΔG , δίνει το **μέγιστο πρόσθετο έργο** (μη εκτόνωσης) σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας και πίεσης ($\Delta G = dw_{\text{πρ, max}}$).
- Η τελευταία σχέση είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για την εκτίμηση **ηλεκτρικού έργου** που παράγεται από ηλεκτροχημικά στοιχεία και στοιχεία καυσίμων.

Πρότυπες γραμμομοριακές ενέργειες Gibbs (1/3)

- Οι πρότυπες εντροπίες και ενθαλπίες αντίδρασης μπορούν να συνδυαστούν μέσω της σχέσης και να δώσουν την πρότυπη ενέργεια Gibbs αντίδρασης:

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus$$

- Η πρότυπη ενέργειες Gibbs υπολογίζεται μέσω των τιμών της πρότυπης ενέργειας Gibbs σχηματισμού $\Delta_f G^\ominus$, που είναι η $\Delta_r G^\ominus$ για το σχηματισμό μιας ένωσης από τα στοιχεία της στις καταστάσεις αναφοράς τους:

$$\Delta_r G^\ominus = \sum_{\text{προϊόντα}} \nu \Delta_f G^\ominus - \sum_{\text{αντιδρώντα}} \nu \Delta_f G^\ominus$$

- Παράδειγμα: Καύση μεθανίου $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

$$\Delta_r G^\ominus = (-394,4 + 2 (-237,1) + 50,7 + 0 \text{ kJ mol}^{-1} \rightarrow$$
$$\Delta_r G^\ominus = -818 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Πρότυπες ενέργειες Gibbs

$\Delta_f G^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$	
Διαμάντι, C(s)	+2,9
Βενζόλιο, C ₆ H ₆ (l)	+124,3
Μεθάνιο, CH ₄ (g)	-50,7
Διοξείδιο του άνθρακα, CO ₂ (g)	-394,4
Νερό, H ₂ O(l)	-237,1
Αμμωνία, NH ₃ (g)	-16,5
Χλωριούχο νάτριο, NaCl(s)	-384,1

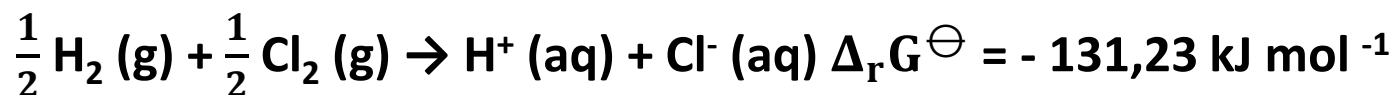
Οι πρότυπες ενέργειες σχηματισμού $\Delta_f G^\ominus$ για στοιχεία είναι μηδέν.

Πρότυπες γραμμομοριακές ενέργειες Gibbs (2/3)

Για κατιόντα υδρογόνου (H^+) σε υδατικό διάλυμα, εξ ορισμού ισχύει ότι:

$$\Delta_{\text{r}}G^{\ominus} (\text{H}^+, \text{aq} = 0)$$

- Παράδειγμα: Για την αντίδραση:



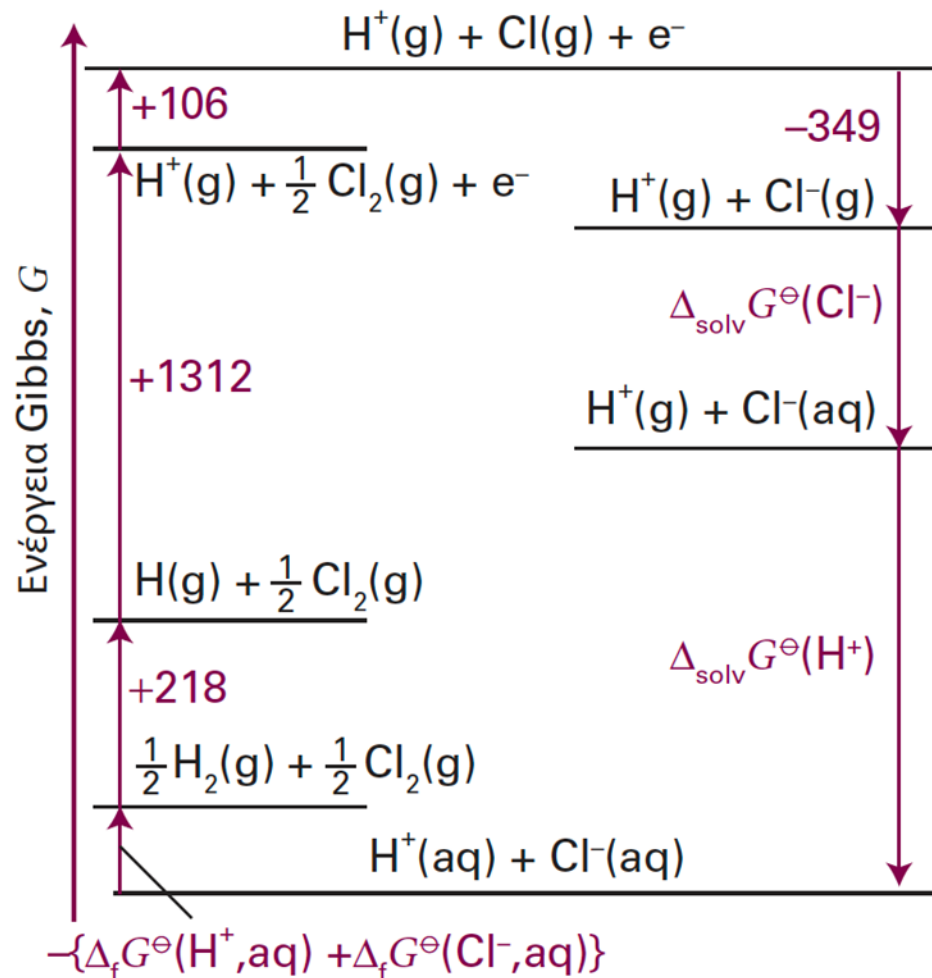
Η τιμή $\Delta_{\text{r}}G^{\ominus}$ να γραφεί συναρτήσει των πρότυπων ενεργειών Gibbs σχηματισμού:

$$\Delta_{\text{r}}G^{\ominus} = \Delta_{\text{f}}G^{\ominus} (\text{H}^+, \text{aq}) + \Delta_{\text{f}}G^{\ominus} (\text{Cl}^-, \text{aq})$$

- όπου οι ενέργειες Gibbs των στοιχείων στα αριστερά της χημικής εξίσωσης είναι εξ ορισμού μηδέν. Ομοίως και η ενέργεια Gibbs του H^+, aq
- οπότε: $\Delta_{\text{r}}G^{\ominus} = \Delta_{\text{f}}G^{\ominus} (\text{Cl}^-, \text{aq}) = - 131,23 \text{ kJ mol}^{-1}$

Πρότυπες γραμμομοριακές ενέργειες Gibbs (3/3)

- Θερμοδυναμικός κύκλος για τη μελέτη των ενεργειών Gibbs ενυδάτωσης και σχηματισμού ιόντων χλωρίου σε υδατικό διάλυμα.
- Το άθροισμα των μεταβολών των ενεργειών Gibbs ισούται με μηδέν επειδή η G είναι καταστατική συνάρτηση.



Συνδυάζοντας τον πρώτο και τον δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο (1/4)

- Οι νόμοι της θερμοδυναμικής, ο πρώτος και ο δεύτερος σχετίζονται με τη συμπεριφορά της μακροσκοπικής ύλης και ο συνδυασμός τους αποτελεί ισχυρό εργαλείο επίλυσης προβλημάτων με εφαρμογή θερμοδυναμικής.

$$du = dq + dw \text{ (πρώτος νόμος)}$$

- Για αντιστρεπτή μεταβολή σε ένα κλειστό σύστημα σταθερής κατάστασης, και απουσία πρόσθετου έργου ισχύει ότι:

$$dw_{αντ} = -pdV$$

- Από ορισμό της ενθαλπίας ισχύει ότι:

$$dq_{αντ} = TdS$$

- Αντικαθιστώντας στον πρώτο νόμο προκύπτει ότι:

$$dU = TdS - pdV$$

Επειδή το dU είναι τέλειο διαφορικό, εφαρμόζεται για οποιαδήποτε μεταβολή (αντιστρεπτή ή μη αντιστρεπτή) σε κλειστό σύστημα που δεν εκτελεί πρόσθετο έργο.

Συνδυάζοντας τον πρώτο και τον δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο (2/4)

$$G = H - TS$$

Ενέργεια Gibbs

$$dG = dH - d(TS) = dH - TdS - SdT$$

Απειροστή μεταβολή Gibbs

$$H = U + pV$$

Ενθαλπία

$$dH = dU + d(pV) = dU + pdV + Vdp$$

Απειροστή μεταβολή ενθαλπίας



Θεμελιώδης εξίσωση

(για κλειστό σύστημα απουσία έργου μη εκτόνωσης)

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$$



$$dG = Vdp - SdT$$



Η μεταβολή της ενέργειας Gibbs είναι ανάλογη των μεταβολών της πίεσης και της θερμοκρασίας, δηλαδή ποσοτήτων που μπορούν εύκολα να ελεγχθούν πειραματικά.

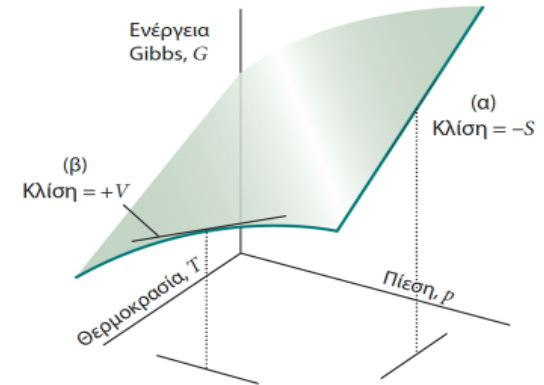
Συνδυάζοντας τον πρώτο και τον δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο (3/4)

Σταθερή p

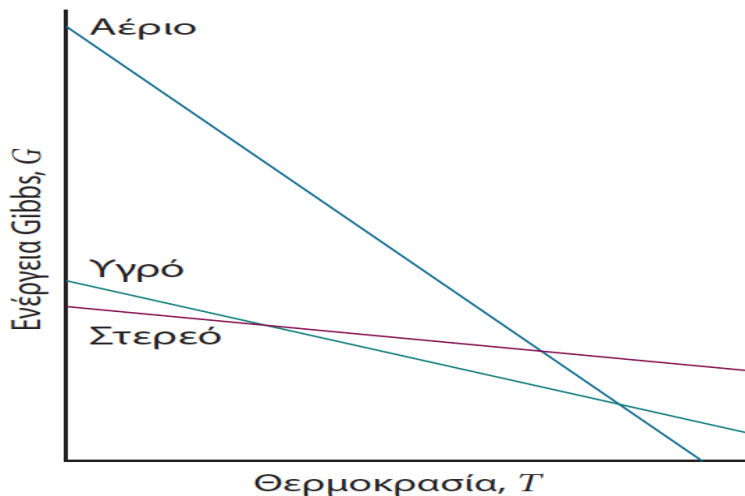
$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

Σταθερή T

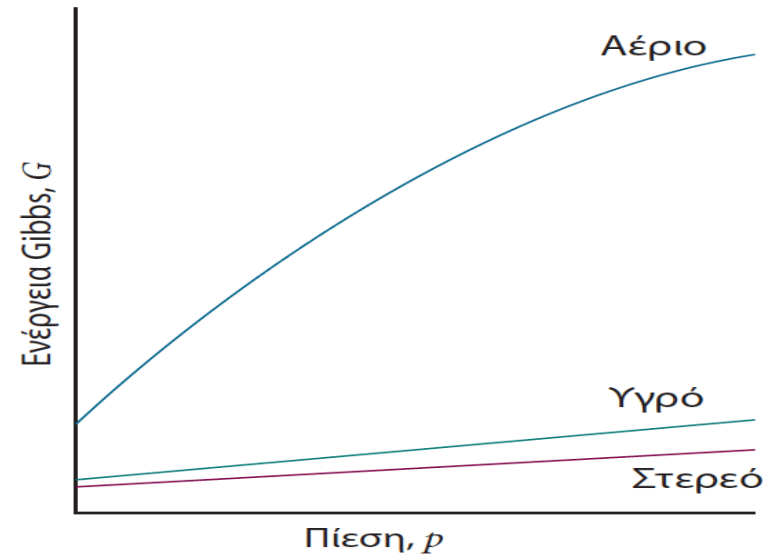
$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$



Η μεταβολή της ενέργειας Gibbs με τη θερμοκρασία, T , καθορίζεται από την εντροπία, S .



Η μεταβολή της ενέργειας Gibbs με την πίεση, p , καθορίζεται από τον όγκο του δείγματος, V .



Μεταβολή της ενέργειας Gibbs με τη θερμοκρασία και την πίεση (1/2)

Μεταβολή της ενέργειας Gibbs με τη θερμοκρασία

Εξίσωση Gibbs- Helmholtz

$$\left(\frac{\partial \Delta G/T}{\partial T} \right)_p = - \frac{\Delta H}{T^2}$$

- Εφαρμογή σε μεταβολές, περιλαμβανομένων, μεταβολών φυσικής κατάστασης και χημικών αντιδράσεων υπό σταθερή πίεση.

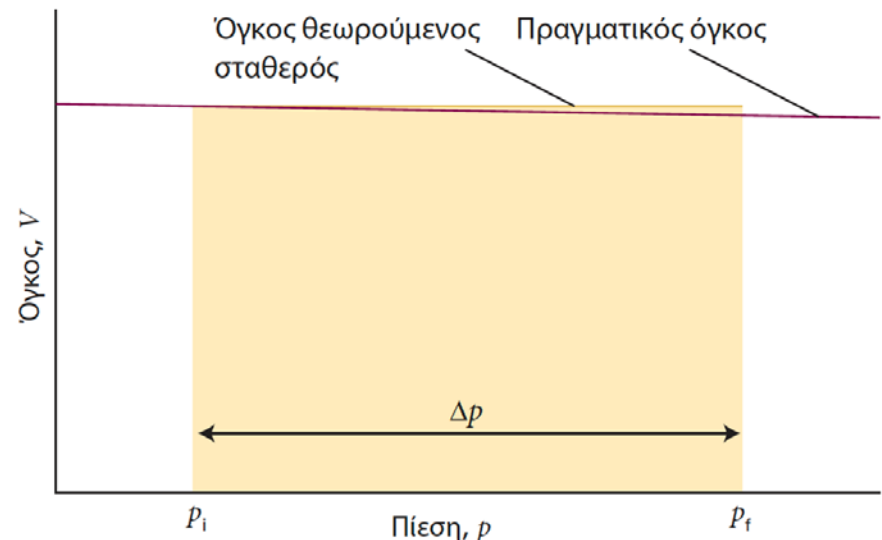
Μεταβολή της ενέργειας Gibbs με την πίεση

$$G(p_f) = G(p_i) + \int_{p_i}^{p_f} V dp$$

(για γραμμομοριακές ποσότητες)

Γραμμομοριακή ενέργεια Gibbs (ασυμπίεστη ουσία)

$$G_m(p_f) = G_m(p_i) + (p_f - p_i) V_m$$



Μεταβολή της ενέργειας Gibbs με τη θερμοκρασία και την πίεση (2/2)

$$G_m(p_f) = G_m(p_i) + (p_f - p_i) V_m$$

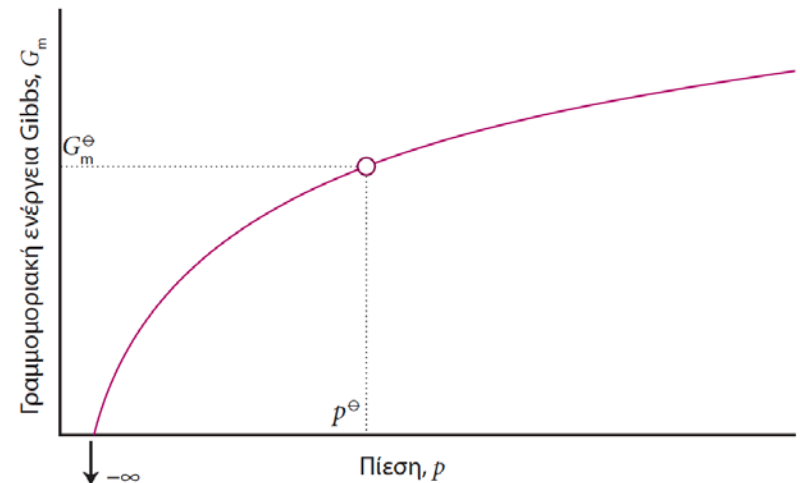
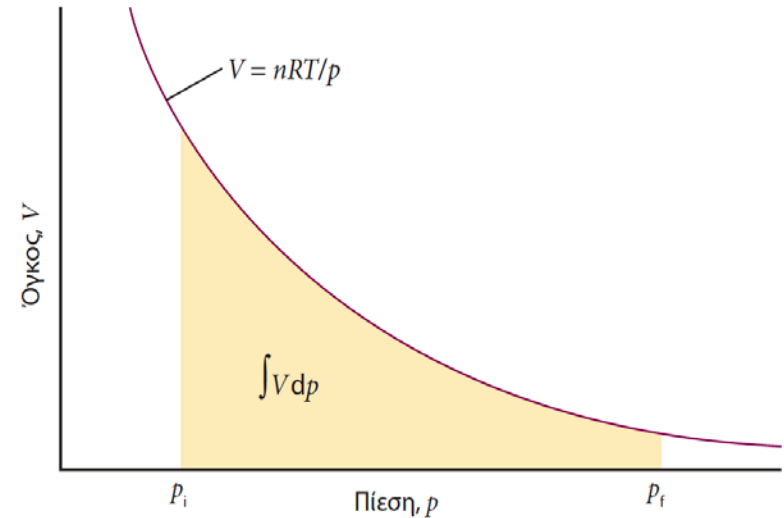
- Για τέλειο αέριο $V_m = RT/p$, έτσι προκύπτει:

$$G_m(p_f) = G_m(p_i) + RT \ln \frac{p_f}{p_i}$$

- Αν θέσουμε όπου $p_i = p^\ominus$ (η πρότυπη πίεση, 1 bar), τότε η γραμμομοριακή ενέργεια Gibbs ενός τέλειου αερίου ισούται με:

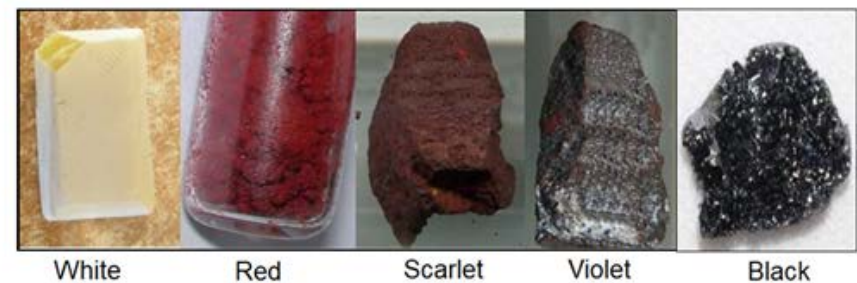
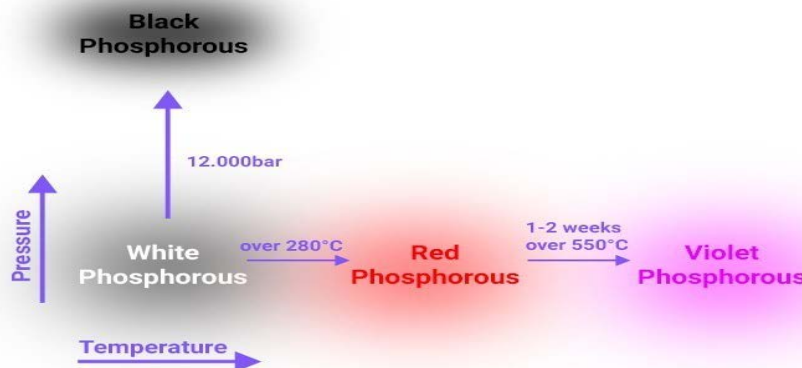
$$G_m(p) = G_m^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus}$$

- Σε σταθερή T , η $G_m(p)$ είναι ανάλογη του $\ln p$ και η πρότυπη κατάσταση επιτυγχάνεται σε $p^\ominus$.



Σταθερότητα των φάσεων (1/3)

- Η εξάτμιση, η τήξη και η μετατροπή του γραφίτη σε διαμάντι αποτελούν συνηθισμένα παραδείγματα **αλλαγών φάσης** χωρίς μεταβολή της χημικής σύστασης.
- Τα συστήματα έχουν την τάση να ελαχιστοποιούν την ενέργεια Gibbs (υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση).
- Τα **διαγράμματα φάσεων** συνοψίζουν τη συμπεριφορά των καθαρών ουσιών υπό διαφορετικές συνθήκες, και καθορίζουν ποια φάση (ή φάσεις) είναι πιο σταθερή(ές) σε μία συγκεκριμένη πίεση και θερμοκρασία.



Σταθερότητα των φάσεων (2/3)

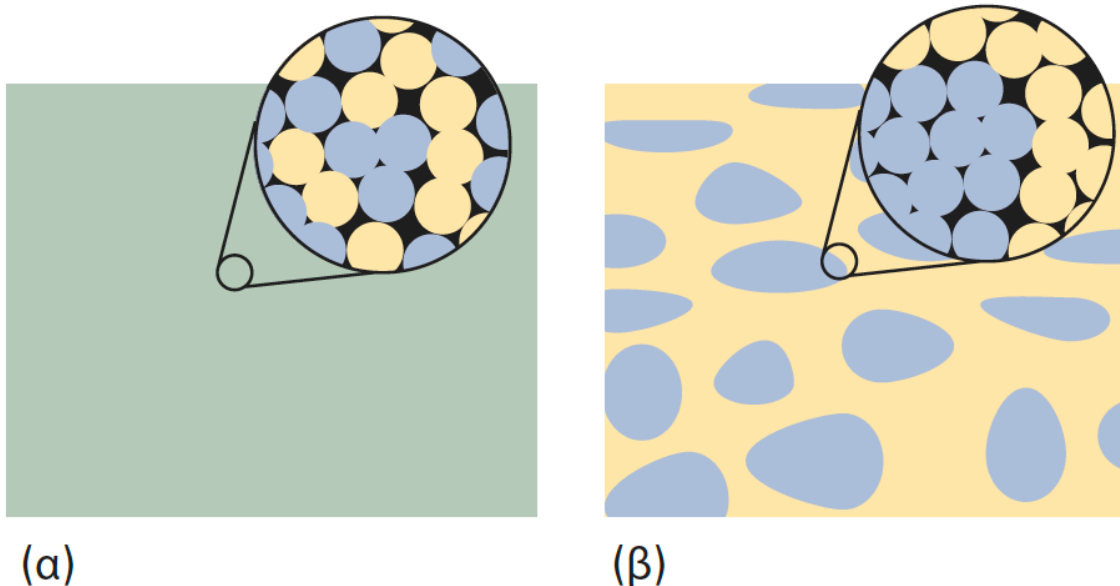
- **Ορισμός φάσης:** Μια μορφή της ύλης που είναι ομοιόμορφη σε χημική σύσταση και φυσική κατάσταση.
- Ο αριθμός των φάσεων σε ένα σύστημα συμβολίζεται με **P**.
- Ένα αέριο, ένα μείγμα αερίων, δύο πλήρως αναμείξιμα υγρά, ένα διάλυμα στερεού σε υγρό (π.χ. διάλυμα NaCl σε νερό) και ο πάγος είναι συστήματα μιας φάσης (**P=1**).
- Ένα μείγμα πάγου και νερού είναι σύστημα δύο φάσεων (**P=2**).
- Ένα σύστημα στο οποίο το ανθρακικό ασβέστιο υπόκειται σε θερμική διάσπαση αποτελείται από δυο στερεές φάσεις και μια αέρια (**P=3**).



(δύο στερεές φάσεις και μία αέρια)

Σταθερότητα των φάσεων (3/3)

- Ένα **αιώρημα** είναι ομοιόμορφο σε μακροσκοπική κλίμακα αλλά όχι μικροσκοπική ($P=2$), διότι αποτελείται από κόκκους μιας ουσίας εντός της άλλης.



Η διαφορά μεταξύ (α) ενός διαλύματος μίας φάσης, στο οποίο η σύσταση είναι ομοιόμορφη σε μοριακή κλίμακα, και (β) ενός αιωρήματος, στο οποίο μικροσκοπικές περιοχές ενός συστατικού είναι ενσωματωμένες στο δεύτερο συστατικό.

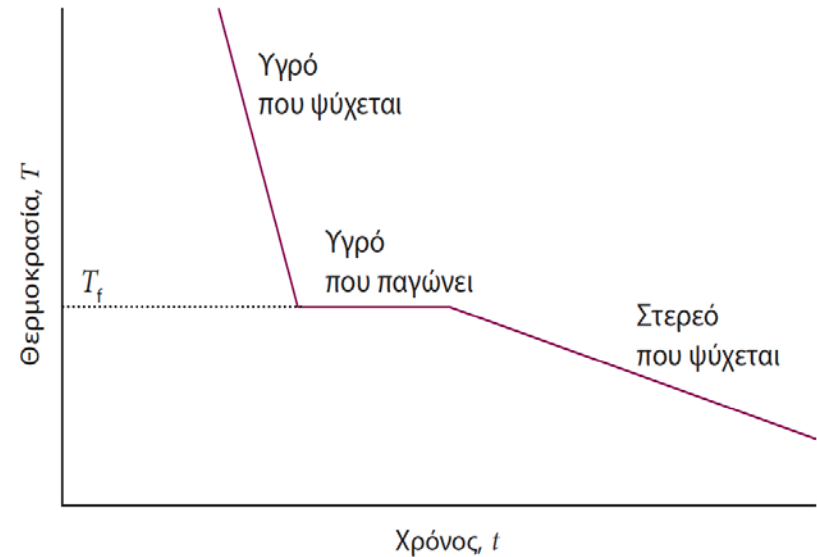
Μεταπτώσεις φάσεων (1/2)

- Η **μετάπτωση φάσης** είναι η **αυθόρμητη** μετατροπή μιας φάσης σε μια άλλη, και συμβαίνει σε μια χαρακτηριστική **θερμοκρασία μετάπτωσης (T_{trs})**, για δεδομένη πίεση.
- **Αυθόρμητη μετατροπή** συνεπάγεται **ελάττωση της ενέργειας Gibbs**. Παράδειγμα: Σε πίεση 1 atm, ο πάγος είναι η πιο σταθερή φάση του νερού για $T < 0^{\circ}\text{C}$, ενώ για $T > 0^{\circ}\text{C}$, το υγρό νερό είναι η πιο σταθερή φάση $\rightarrow$ Σε $T < 0^{\circ}\text{C}$, η ενέργεια Gibbs μειώνεται καθώς το υγρό νερό μετατρέπεται σε πάγο, ενώ σε $T > 0^{\circ}\text{C}$, ενέργεια Gibbs μειώνεται καθώς ο πάγος μετατρέπεται σε υγρό νερό.
- Η θερμοκρασία μετάπτωσης μπορεί να προσδιοριστεί με **θερμική ανάλυση** που βασίζεται στην σε έκλυση ή απορρόφηση θερμότητας κατά την αλλαγή φάσης. Εναλλακτικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν: διαφορική θερμιδομετρία, περίθλαση ακτίνων Χ, κ.ά.)

Για δεδομένη πίεση, **θερμοκρασία μετάπτωσης T_{trs}** είναι η θερμοκρασία στην οποία οι δύο φάσεις βρίσκονται σε ισορροπία και η ενέργεια Gibbs του συστήματος ελαχιστοποιείται

Μεταπτώσεις φάσεων (2/2)

- Μια αυθόρμητη μετάπτωση φάσης (ελάττωση ενέργειας Gibbs) μπορεί να προχωρά τόσο αργά ώστε στην πράξη να **μην είναι σημαντική**
- Παράδειγμα: η γραμμομοριακή ενέργεια Gibbs (**Gm**) για το **γραφίτη** είναι **μικρότερη** από ότι για το **διαμάντι** (σε συνήθεις θερμοκρασίες και πιέσεις). Υπάρχει λοιπόν θερμοδυναμική τάση μετατροπής του διαμαντιού σε γραφίτη.
- Για να συμβεί όμως αυτό θα πρέπει να προκύψει αλλαγή της θέσης των ατόμων άνθρακα που είναι απείρως αργή διαδικασία σε ένα στερεό.
- Συνεπώς, το στερεό βρίσκεται σε μια **μετασταθή φάση** κατά την οποία η μετάπτωση δεν είναι πρακτικά δυνατή από κινητικής απόψεως των μορίων.



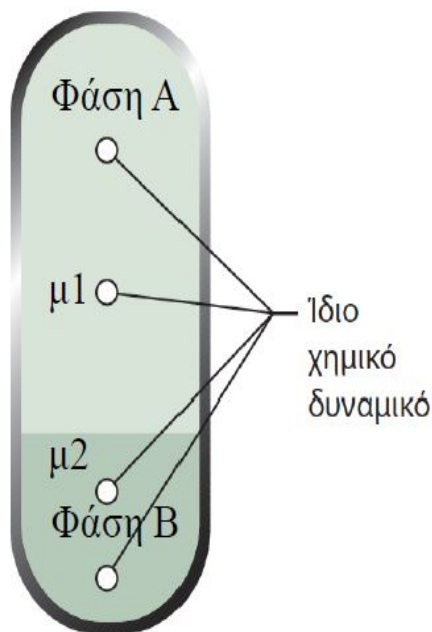
Καμπύλη ψύξης υγρού υπό σταθερή πίεση



Θερμοδυναμικά κριτήρια για τη σταθερότητα των φάσεων

- **Χημικό δυναμικό (μ)** μιας ουσίας είναι η γραμμομοριακή της ενέργεια Gibbs (G_m) και είναι ένα μέτρο του δυναμικού (της τάσης) της ουσίας σε ένα σύστημα να υποστεί μεταβολή.
- **Κριτήριο ισορροπίας φάσεων:** Στην ισορροπία, το χημικό δυναμικό μ μιας ουσίας είναι το ίδιο σε όλη την έκταση του δείγματος, ανεξάρτητα του πόσες φάσεις υπάρχουν.

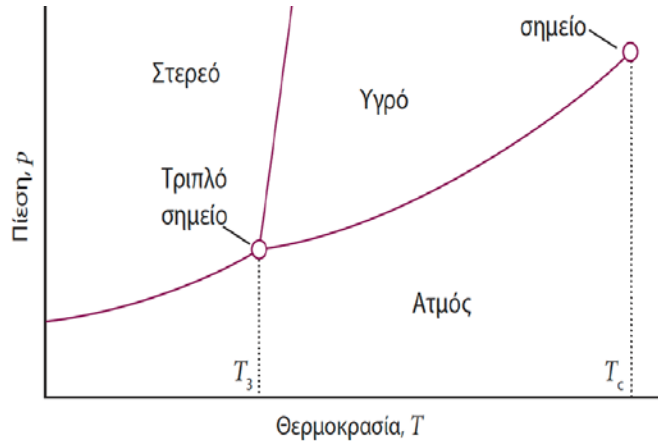
Απόδειξη:



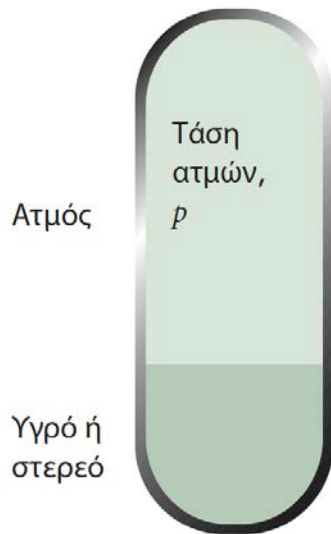
- Υποθέτουμε πως το χημικό δυναμικό μιας ουσίας είναι μ_1 σε μια θέση και μ_2 σε μια άλλη.
- Σε μεταφορά απειροστής ποσότητας της ουσίας dn από τη μία θέση στην άλλη, η ενέργεια Gibbs του συστήματος μεταβάλλεται κατά $-\mu_1 dn$ στη θέση 1 και κατά $+\mu_2 dn$ στη θέση 2.
- Η ολική μεταβολή θα είναι τότε $dG = (\mu_2 - \mu_1) dn$, το οποίο σημαίνει πως αν $\mu_2 < \mu_1$, $dG < 0$ και άρα η μεταβολή συμβαίνει αυθόρμητα.
- Αν $\mu_1 = \mu_2$ παντού στο δείγμα, τότε δεν υπάρχει μεταβολή του G , και άρα το σύστημα είναι σε ισορροπία.

Οριακές γραμμές φάσεων

Διάγραμμα φάσεων καθαρής ουσίας



- Δείχνει τις περιοχές της πίεσης, p , και της θερμοκρασίας, T , στις οποίες οι διάφορες φάσεις της ουσίας είναι θερμοδυναμικά σταθερές.
- Οι γραμμές που διαχωρίζουν τις περιοχές ονομάζονται **οριακές γραμμές φάσεων** (ή **καμπύλες συνύπαρξης**).



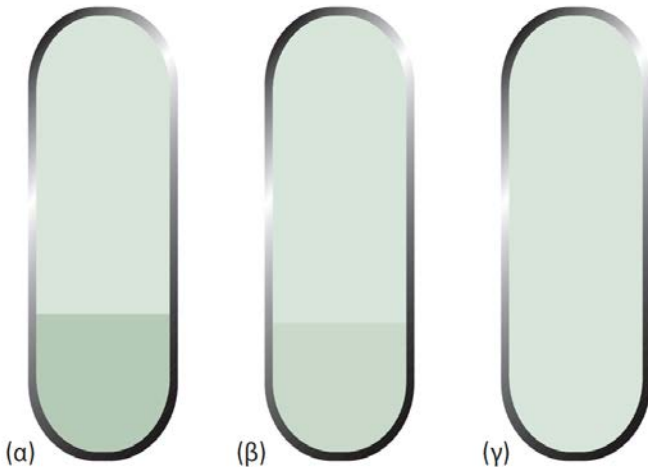
- Η πίεση των ατμών της ουσίας όταν αυτοί βρίσκονται σε ισορροπία με το υγρό ονομάζεται **τάση ατμών** του υγρού.
- Η οριακή γραμμή **υγρού-ατμού** δείχνει τη μεταβολή της τάσης ατμών με τη θερμοκρασία.
- Η οριακή γραμμή **στερεού-ατμού** δείχνει τη μεταβολή της τάσης ατμών εξάχνωσης (ή τάσης ατμών στερεής φάσης) με τη θερμοκρασία.

Η τάση ατμών μιας ουσίας αυξάνει με τη θερμοκρασία.

Χαρακτηριστικές ιδιότητες που συνδέονται με τις μεταπτώσεις φάσης (1/3)

- **Βρασμός** ονομάζεται η κατάσταση ελεύθερης εξάτμισης σε όλη την έκταση του υγρού. Η θερμοκρασία στην οποία η τάση ατμών του υγρού γίνει ίδια με την εξωτερική πίεση ονομάζεται **θερμοκρασία βρασμού** στην πίεση αυτή.
- Όταν η εξωτερική πίεση είναι 1atm, η θερμοκρασία βρασμού ονομάζεται **κανονικό σημείο βρασμού, T_b** .
- Όταν η εξωτερική πίεση είναι 1bar (πρότυπη), η θερμοκρασία βρασμού ονομάζεται **πρότυπο σημείο βρασμού**, το οποίο είναι ελαφρώς χαμηλότερο από το **κανονικό σημείο βρασμού**.
- Αν ένα υγρό θερμανθεί σε κλειστό δοχείο με ανένδοτα τοιχώματα, **δεν συμβαίνει βρασμός**. Η τάση ατμών συνεχώς αυξάνεται μαζί με την πυκνότητά τους καθώς η θερμοκρασία ανεβαίνει ενώ, η πυκνότητα του υγρού ελαττώνεται.
- Σε κάποιο σημείο, η πυκνότητα του ατμού γίνεται ίση με την πυκνότητα του εναπομείναντος υγρού με αποτέλεσμα την εξαφάνιση της διαχωριστικής επιφάνειας μεταξύ των 2 φάσεων. Η θερμοκρασία που η διεπιφάνεια εξαφανίζεται ονομάζεται **κρίσιμη θερμοκρασία, T_c** .

Χαρακτηριστικές ιδιότητες που συνδέονται με τις μεταπτώσεις φάσης (2/3)

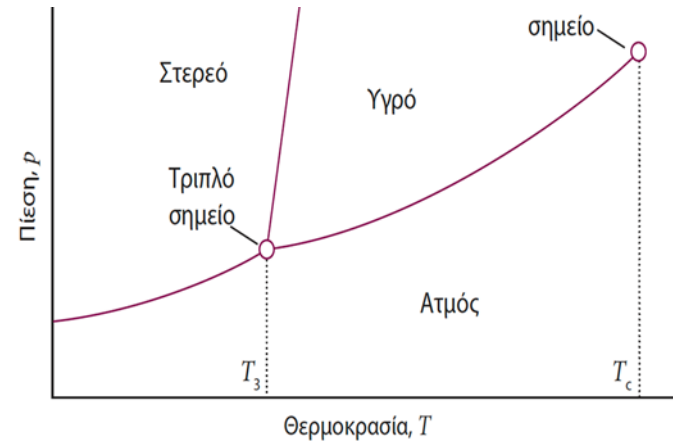


- α) Υγρό σε ισορροπία με τους ατμούς του.
- β) Όταν ένα υγρό θερμαίνεται σε ένα σφραγισμένο δοχείο, η πυκνότητα της αέριας φάσης αυξάνει και εκείνη της υγρής ελαττώνεται ελαφρώς.
- γ) Περαιτέρω θέρμανση έχει ως αποτέλεσμα να εξαφανιστεί η διεπιφάνεια μεταξύ των ρευστών. Η εξαφάνιση αυτή συμβαίνει στη κρίσιμη θερμοκρασία.

- Η τάση ατμών στην κρίσιμη θερμοκρασία ονομάζεται **κρίσιμη πίεση p_c** .
- Στην κρίσιμη θερμοκρασία και πάνω από υπάρχει μία μόνο ομοιόμορφη φάση που πληρώνει το δοχείο που ονομάζεται **υπερκρίσιμο ρευστό**.

Χαρακτηριστικές ιδιότητες που συνδέονται με τις μεταπτώσεις φάσης (3/3)

- **Θερμοκρασία τήξης:** Η θερμοκρασία στην οποία, υπό συγκεκριμένη πίεση, συνυπάρχουν σε ισορροπία η υγρή και η στερεή φάση της ουσίας.
- Μια ουσία τήκεται (λιώνει) ακριβώς στην δια θερμοκρασία στην οποία πήζει (παγώνει), συνεπώς η θερμοκρασία τήξης είναι ίδια με τη θερμοκρασία πήξης.
- Η θερμοκρασία πήξης για πίεση 1 atm ονομάζεται **κανονικό σημείο πήξης T_f** , ενώ η θερμοκρασία πήξης για πίεση 1 bar ονομάζεται **πρότυπο σημείο πήξης**.
- Στο τριπλό σημείο συνυπάρχουν ταυτόχρονα σε ισορροπία και οι τρεις διαφορετικές φάσεις μιας ουσίας.
- Η θερμοκρασία στο τριπλό σημείο συμβολίζεται με T_3 .
- Για το νερό, $T_3 = 273,16 \text{ K}$ για πίεση 611 Pa . Δεν υπάρχει άλλος συνδυασμός θερμοκρασίας και πίεσης όπου συνυπάρχουν και οι τρεις φάσεις σε ισορροπία.



Ο κανόνας των φάσεων

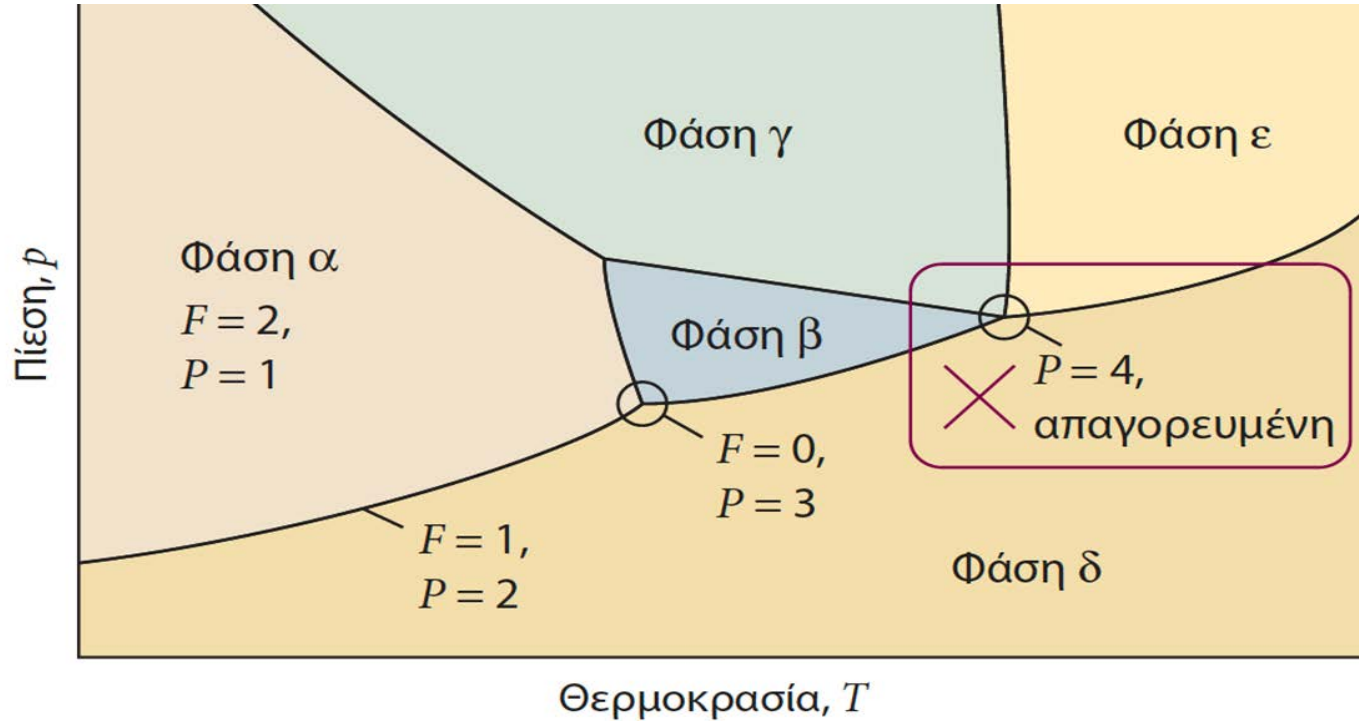
- Αν η μεταβλητότητα είναι F , ο αριθμός των συστατικών C , και ο αριθμός των φάσεων σε ισορροπία P , τότε για οποιοδήποτε σύστημα, ισχύει ότι:

$$F = C - P + 2$$

- Η μεταβλητότητα F (αριθμός βαθμών ελευθερίας) είναι ο αριθμός των εντατικών μεταβλητών που μπορούν να μεταβάλλονται ανεξάρτητα, χωρίς να επηρεάζεται η ισορροπία.
- Σε ένα σύστημα με $C=1$ & $P=1$, η πίεση και η θερμοκρασία μπορούν να μεταβάλλονται ανεξάρτητα χωρίς να αλλάζει ο αριθμός των φάσεων, συνεπώς $F = 2$. Ένα τέτοιο σύστημα είναι **διμετάβλητο** ή έχει δυο βαθμούς ελευθερίας (σε διάγραμμα p,T αναπαρίσταται από μια επιφάνεια).
- Σε ένα σύστημα με $C=1$ & $P=2$ (π.χ. ένα υγρό και οι ατμοί του σε ισορροπία), η πίεση (ή η θερμοκρασία) μπορεί να μεταβληθεί αλλά για να διατηρηθεί ο αριθμός των φάσεων σε ισορροπία θα πρέπει να μεταβληθεί και η θερμοκρασία (ή η πίεση). Δηλαδή, $F=1$ (σε διάγραμμα p,T αναπαρίσταται από μια γραμμή).
- Όταν τρεις φάσεις είναι σε ισορροπία τότε $F=0$ και το σύστημα είναι αμετάβλητο. Δεν έχει κανένα βαθμό ελευθερίας (σε διάγραμμα p,T αναπαρίσταται από ένα σημείο).

Διαγράμματα φάσεων (1/5)

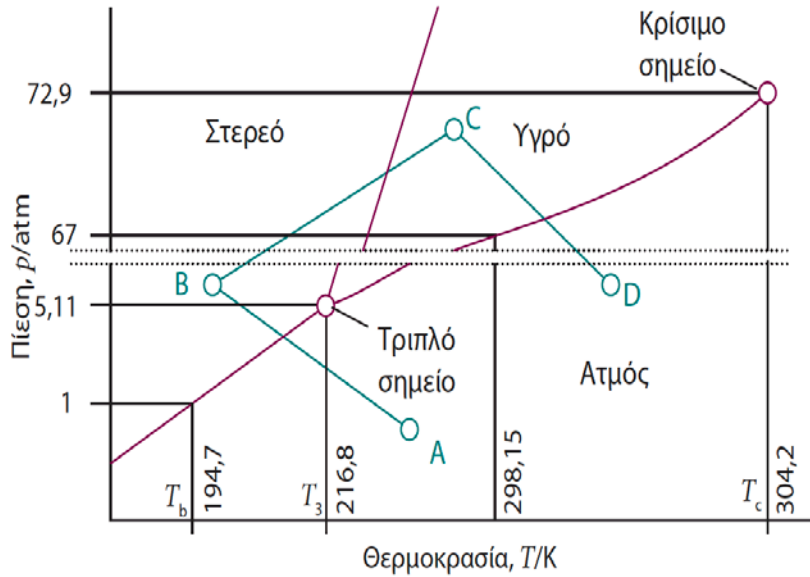
Οι τυπικές περιοχές ενός διαγράμματος φάσεων ενός συστατικού



Οι γραμμές αναπαριστούν συνθήκες υπό τις οποίες οι δύο γειτονικές φάσεις είναι σε ισορροπία. Ένα σημείο αναπαριστά το μοναδικό σύνολο συνθηκών υπό τις οποίες συνυπάρχουν τρεις φάσεις σε ισορροπία. Τέσσερις φάσεις δεν μπορούν να συνυπάρξουν σε ισορροπία όταν υπάρχει μόνο ένα συστατικό.

Διαγράμματα φάσεων (2/5)

Διάγραμμα φάσεων διοξειδίου του άνθρακα, CO_2



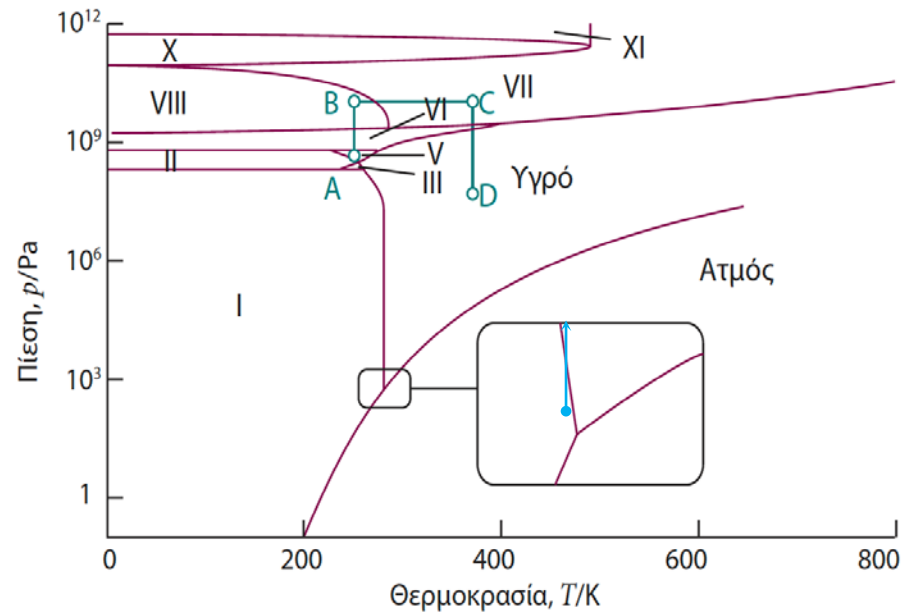
- Η θετική κλίση της οριακής γραμμής στερεού-υγρού δείχνει ότι η θερμοκρασία τήξης του στερεού CO_2 ανεβαίνει καθώς αυξάνεται η πίεση.

- Το στερεό CO_2 εξαχνώνεται, όταν αφήνεται εκτεθειμένο στην ατμόσφαιρα (εξ ου και η ονομασία «ξηρός πάγος»).
- Οι φιάλες CO_2 γενικά περιέχουν υγρό και συμπιεσμένο αέριο. Αυτό σημαίνει ότι στους 25°C η πίεση είναι 67 atm εφόσον το αέριο και το υγρό συνυπάρχουν σε ισορροπία.
- Όταν ανοιχτεί η βαλβίδα της φιάλης το εξερχόμενο CO_2 ψήχεται (φαινόμενο Joule-Thomson). Καθώς η εξωτερική πίεση είναι 1 atm το αέριο συμπυκνώνεται προς ένα στερεό που μοιάζει με νιφάδες χιονιού.

Διαγράμματα φάσεων (3/5)

Διάγραμμα φάσεων νερού

- Η οριακή γραμμή υγρού-ατμού συνοψίζει το πως μεταβάλλεται η τάση ατμών του υγρού νερού με τη θερμοκρασία, ενώ παράλληλα δείχνει τη θερμοκρασία βρασμού σε κάθε πίεση.
- Η οριακή γραμμή στερεού-υγρού δείχνει το πώς μεταβάλλεται η θερμοκρασία τήξης με την πίεση. Η πολύ απότομη κλίση της υποδηλώνει ότι απαιτούνται τεράστιες πιέσεις για να μεταβληθεί σημαντικά η θερμοκρασία τήξης.
- Η αρνητική κλίση της γραμμής δηλώνει ότι η θερμοκρασία τήξης μειώνεται με την αύξηση της πίεσης. Η συμπεριφορά αυτή είναι ιδιαίτερη σε σχέση πολλές άλλες ουσίες. Και οφείλεται στην ελάττωση του όγκου κατά την τήξη.



Διαγράμματα φάσεων (4/5)



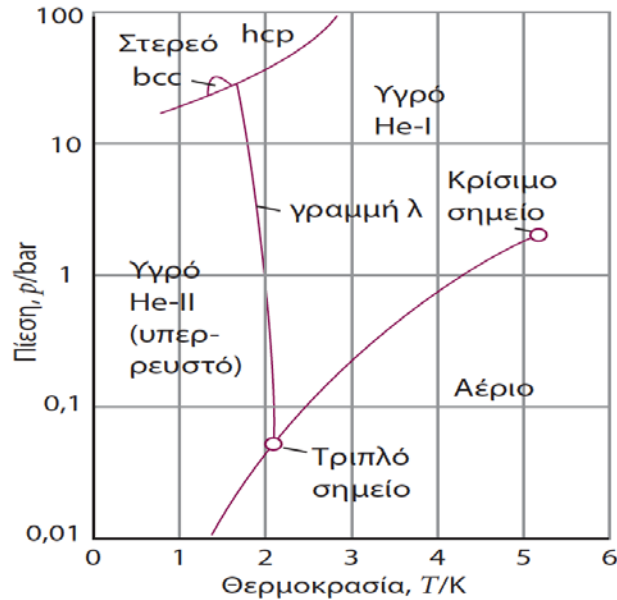
Στην ιδιότητα του νερού, να έχει η υγρή φάση μικρότερη πυκνότητα σε σχέση με τη στερεή, οφείλεται η διατήρηση της υδρόβιας ζωής κατά τις ψυχρές εποχές, αφού σε αντίθετη περίπτωση τα υδάτινα συστήματα θα πάγωναν από τον πυθμένα προς την επιφάνεια.



Στην ιδιότητα του νερού, να υγροποιείται με αύξηση της πίεσης (κοντά στο σημείο πήξης) οφείλεται ότι μπορούμε να περπατάμε στον πάγο και επίσης ότι κάνουμε πατινάζ.

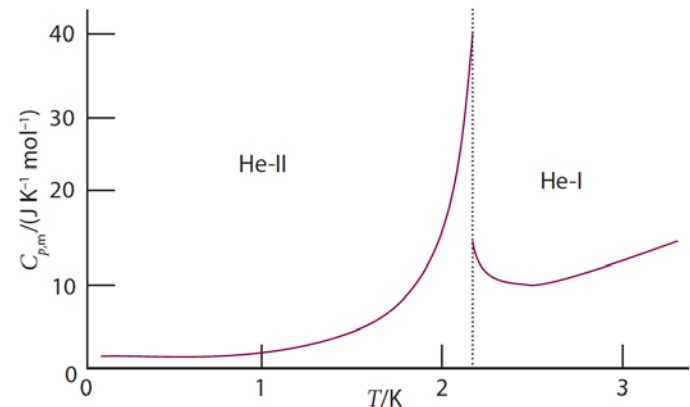
Διαγράμματα φάσεων (5/5)

Διάγραμμα φάσεων για το ήλιο (^4He)



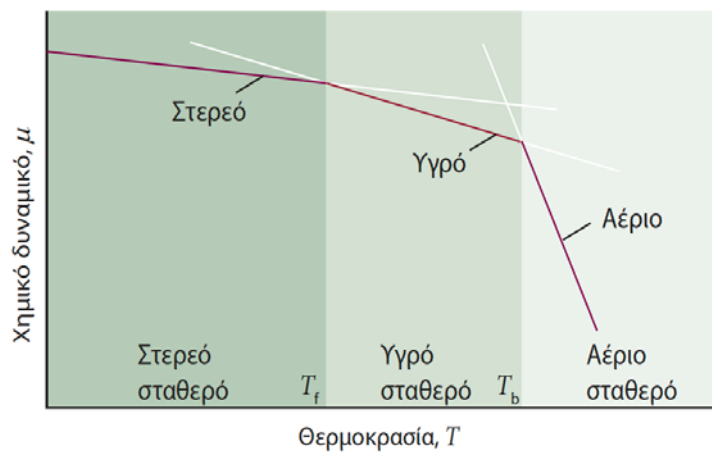
- Η γραμμή λ δείχνει τις συνθήκες υπό τις οποίες οι δύο υγρές φάσεις είναι σε ισορροπία. Το He-II είναι η υπέρρευστη φάση.
- Οι ονομασίες hcp και bcc δηλώνουν διαφορετικές στερεές φάσεις στις οποίες τα άτομα έχουν στοιβαχτεί διαφορετικά: το hcp δηλώνει εξαγωγική πυκνή διάταξη, ενώ το bcc δηλώνει χωροκεντρωμένη κυβική διάταξη.

- Η He-I συμπεριφέρεται ως κανονικό υγρό.
- Η He-II ρέει χωρίς ιξώδες (υπέρρευστο).
- Η οριακή γραμμή υγρού-υγρού ονομάζεται λ λόγω της μορφής της γραφικής παράστασης της θερμοχωρητικότητας του ^4He .



Μεταβολή χημικού δυναμικού με τη θερμοκρασία (5/7)

Το χημικό δυναμικό μιας ουσίας, μ , μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.



Θεμελιώδης εξίσωση θερμοδυναμικής

$$dG = Vdp - SdT$$

Σταθερή p

$$\mu = G_m$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$



$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -S_\mu$$

Σταθερή T

$$\mu = G_m$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$



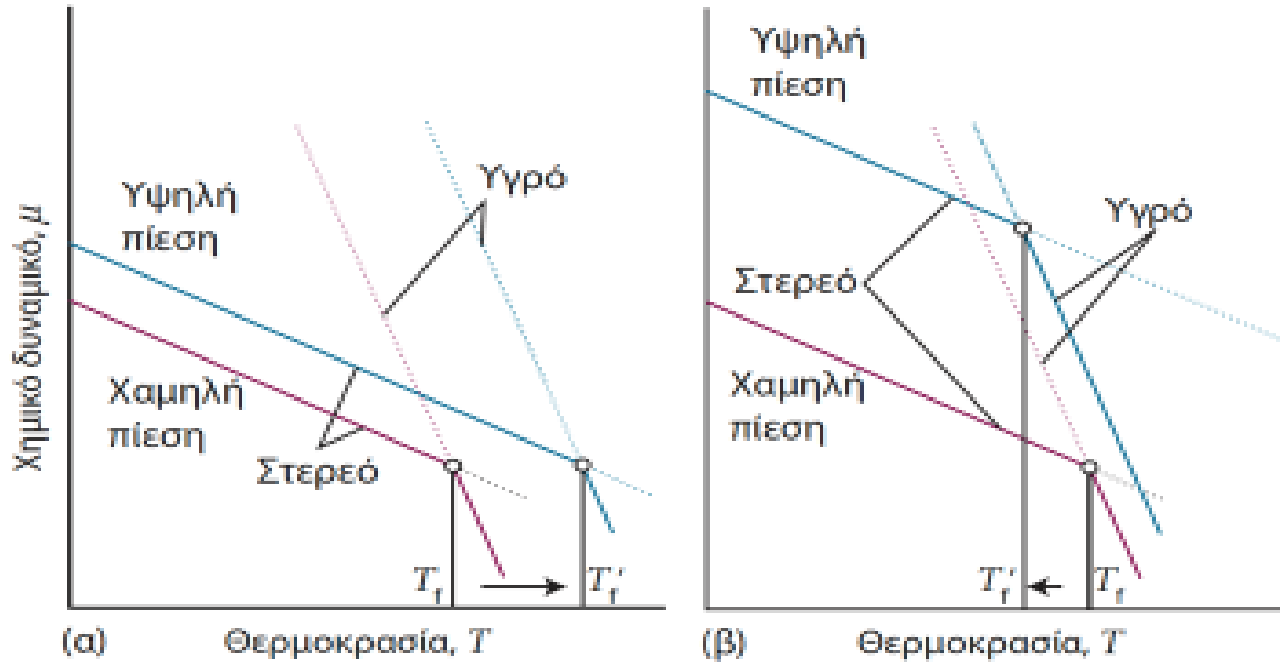
$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V_\mu$$

- Για όλες τις ουσίες $S_m > 0$, συνεπώς η κλίση της γραφικής παράστασης μ ως προς T είναι πάντα αρνητική.
- Η εντροπία του αερίου (g) είναι μεγαλύτερη από του υγρού (l), και αυτή με τη σειρά της είναι μεγαλύτερη από εκείνη του στερεού (s).
- Ισχύει δηλαδή: $S_m(g) > S_m(l) > S_m(s)$. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο η κλίση είναι πιο απότομη στην αέρια, έπειτα στην υγρή, και λιγότερο απότομη στα στερεά φάση.

Μεταβολή χημικού δυναμικού με τη θερμοκρασία (1/2)

Το χημικό δυναμικό μιας ουσίας μ αυξάνει με την αύξηση της πίεσης με ρυθμό που καθορίζεται από τον γραμμομοριακό της όγκο.

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V_\mu$$



α) Όταν $V_m(s) < V_m(l)$, η θερμοκρασία πήξης, T_f , **αυξάνεται** με αύξηση της πίεσης.

β) Όταν $V_m(s) > V_m(l)$, η θερμοκρασία πήξης, T_f , **μειώνεται** με αύξηση της πίεσης. Αυτή είναι η περίπτωση του νερού.

Μεταβολή χημικού δυναμικού με τη θερμοκρασία (2/2)

Παράδειγμα: Υπολογίστε τη μεταβολή στο χημικό δυναμικό του πάγου και του νερού όταν η πίεση αυξάνεται από 1,00 σε 2,00 bar σε 0 °C. Η πυκνότητα του πάγου είναι 0,917 g cm⁻³ και εκείνη του υγρού νερού είναι 0,999 g cm⁻³ υπό αυτές τις συνθήκες.

Λύση

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V_m \rightarrow \Delta\mu = V_m \Delta p \quad \Rightarrow \quad \Delta\mu = \frac{M\Delta p}{\rho}$$

Από την σχέση της πυκνότητας: $\rho = \frac{m}{V} = \frac{nM}{V} = \frac{M}{V_m}$

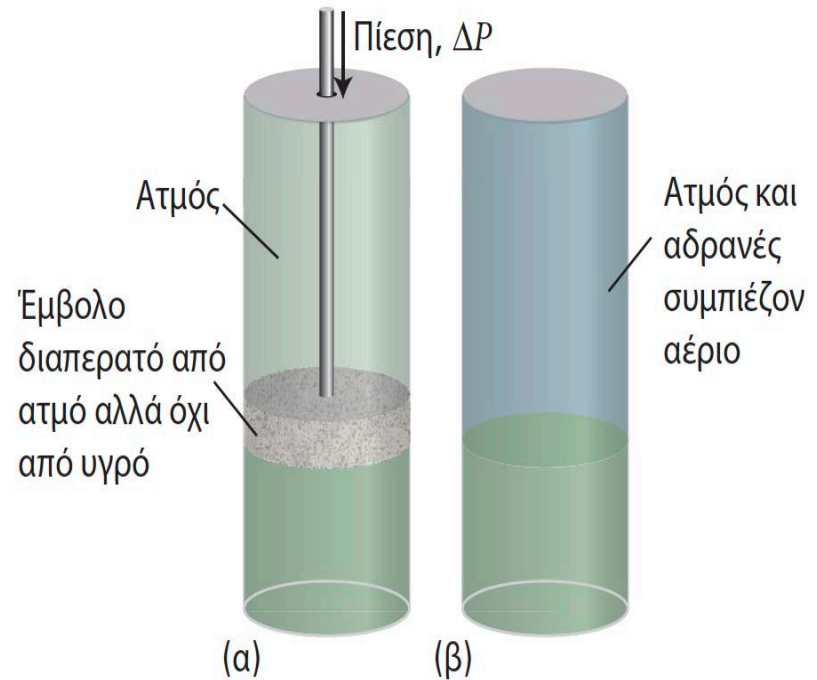
$$\Delta\mu (\text{πάγου}) = \frac{M\Delta p}{\rho} \rightarrow \frac{(1,802 \cdot 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1})(1,00 \cdot 10^5 \text{ pa})}{(917 \text{ kg m}^{-3})} = +1,97 \text{ Jmol}^{-1}$$

$$\Delta\mu (\text{νερού}) = \frac{M\Delta p}{\rho} \rightarrow \frac{(1,802 \cdot 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1})(1,00 \cdot 10^5 \text{ pa})}{(999 \text{ kg m}^{-3})} = +1,80 \text{ Jmol}^{-1}$$

Τάση ατμών υγρού που υφίσταται πίεση

- Όταν εφαρμόζεται πίεση σε μια συμπυκνωμένη φάση (π.χ. υγρό), **η τάση ατμών αυξάνεται** λόγω της εκδίωξης των μορίων, τα οποία διαφεύγουν ως αέριο.
- Η πίεση ΔP στη συμπυκνωμένη φάση μπορεί να ασκηθεί είτε **μηχανικά**, ή με έκθεση σε **αδρανές αέριο**.
- Αποδεικνύεται πως η ποσοτική σχέση μεταξύ της μερικής τάσης ατμών (p) όταν εφαρμόζεται πίεση ΔP , και της τάσης ατμών του υγρού (p^*), απουσία πρόσθετης πίεσης είναι:

$$p = p^* e^{V_m(l) \Delta P / RT}$$



Προσδιορισμός των οριακών γραμμών αλλαγής φάσεων

- Μπορούμε να προσδιορίσουμε με ακρίβεια τις οριακές γραμμές μεταξύ των φάσεων (p, T) για τις οποίες παρατηρείται συνύπαρξη φάσεων, με βάση το γεγονός ότι στην ισορροπία, $\mu(\alpha, p, T) = \mu(\beta, p, T)$.
- Αν οι συνθήκες (p, T) μεταβάλλονται με τέτοιο τρόπο ώστε οι φάσεις να βρίσκονται σε ισορροπία, τότε οι μεταβολές των χημικών δυναμικών είναι επίσης ίσες: $d\mu(\alpha) = d\mu(\beta)$.

Ισχύει ότι:

$$dG = Vdp - SdT$$

$$d\mu = -S_m dT + V_m dp \quad (\text{Διαιρώντας με } n)$$

Και εφόσον $d\mu(\alpha) = d\mu(\beta)$, τότε:

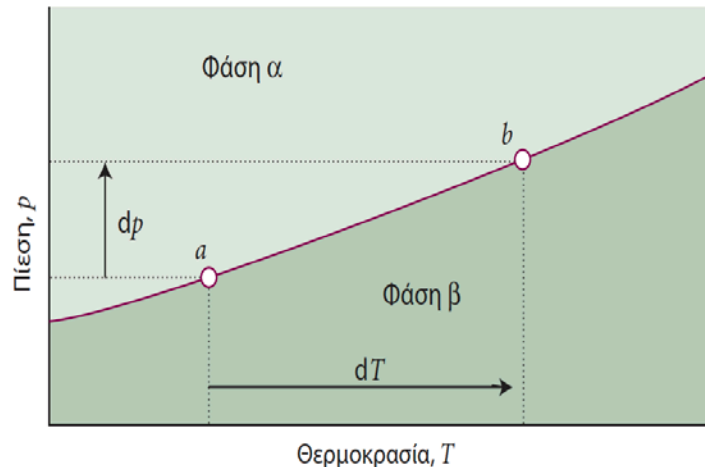
$$\begin{aligned} -S_m(\alpha) dT + V_m(\alpha) dp &= -S_m(\beta) dT + V_m(\beta) dp \rightarrow \\ \{V_m(\beta) - V_m(\alpha)\} dp &= \{S_m(\beta) - S_m(\alpha)\} dT \rightarrow \end{aligned}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{trs}} S}{\Delta_{\text{trs}} V}$$

**Εξίσωση
Clapeyron**

$$\text{όπου } \Delta_{\text{trs}} S = \{S_m(\beta) - S_m(\alpha)\}$$

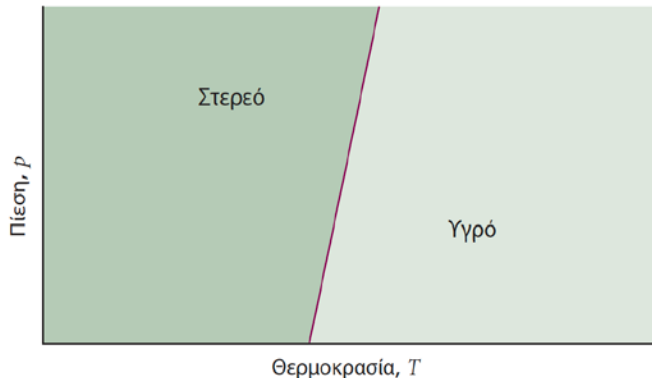
$$\Delta_{\text{trs}} V = \{V_m(\beta) - V_m(\alpha)\}$$



Οριακή γραμμή στερεού-υγρού

- Η τήξη συνοδεύεται από μεταβολή της γραμμομοριακής ενθαλπίας $\Delta_{\text{fus}}H$ σε θερμοκρασία T και συνδέεται με τη γραμμομοριακή εντροπία μέσω της σχέσης: $\Delta_{\text{fus}}S = \Delta_{\text{fus}}H/T$. Επομένως, η εξίσωση Clapeyron γίνεται:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}}S}{T\Delta_{\text{fus}}V}$$



- Όπου $\Delta_{\text{fus}}V$ η μεταβολή του γραμμομοριακού όγκου κατά την τήξη. Επειδή $\Delta_{\text{fus}}H > 0$ (εξαίρεση το ^3He) και $\Delta_{\text{fus}}V > 0$, η κλίση $dp/dT > 0$.
- Θεωρώντας $\Delta_{\text{fus}}H$ και $\Delta_{\text{fus}}V$ σταθερά και (ανεξάρτητα της θερμοκρασίας (T) και της πίεσης (p)), η ολοκλήρωση της εξίσωσης Clapeyron οδηγεί στη σχέση:

$$p = p^* + \frac{\Delta_{\text{fus}}S}{\Delta_{\text{fus}}V} \ln \frac{T}{T^*}$$

- Μία τυπική οριακή γραμμή στερεού-υγρού έχει απότομη κλίση προς τα πάνω. Η κλίση αυτή συνεπάγεται ότι, καθώς η πίεση αυξάνεται, η θερμοκρασία ανεβαίνει.

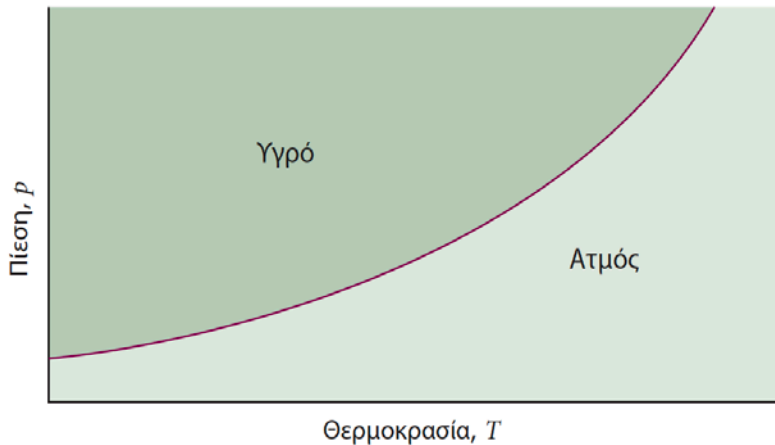
- Όταν η T είναι πολύ κοντά στην T^* , τότε ισχύει:

$$p = p^* + \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T^*\Delta_{\text{fus}}V} (T - T^*)$$

Οριακή γραμμή υγρού-ατμού

- Για την γραμμομοριακή εντροπία εξάτμισης ισχύει ότι : $\Delta_{\text{vap}} S = \Delta_{\text{vap}} H / T$. Επομένως, η εξίσωση Clapeyron για την οριακή γραμμή υγρού-ατμού γίνεται:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} S}{T \Delta_{\text{vap}} V}$$



- Επειδή $V_m(g) > V_m(l)$ μπορούμε να γράψουμε $\Delta_{\text{vap}} V \approx V_m(g)$. Επιπλέον, αν το αέριο συμπεριφέρεται τέλεια τότε $V_m(g) = RT/p$. Υιοθετώντας τις δυο αυτές προσεγγίσεις η εξίσωση Clapeyron γίνεται:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R T^2}$$

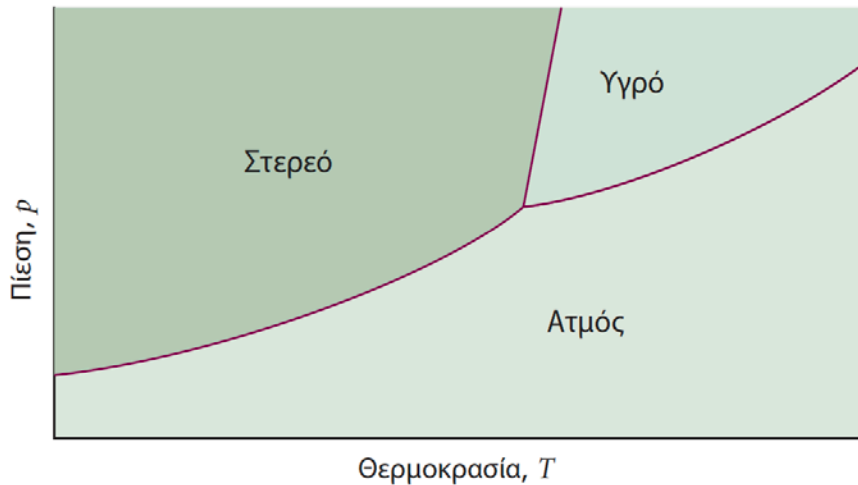
- Αν θεωρήσουμε ότι η ενθαλπία εξάτμισης είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας, τότε η ολοκλήρωση της παραπάνω εξίσωσης οδηγεί:

$$p = p^* + e^{-\chi} \quad \text{με} \quad \chi = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right)$$

Που αντιστοιχεί στην οριακή γραμμή υγρού-ατμού, και ισχύει για $T < T_c$ (γιατί για μεγαλύτερες θερμοκρασίες δεν υφίσταται υγρό).

Οριακή γραμμή στερεού-ατμού

- Η μόνη διαφορά σε σχέση με την οριακή γραμμή υγρού-ατμού είναι η αντικατάσταση της ενθαλπίας εξάτμισης, $\Delta_{\text{fus}} H$ από την ενθαλπία εξάχνωσης, $\Delta_{\text{sub}} H$. Συνεπώς, ισχύει ότι:



$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{sub}} S}{T \Delta_{\text{vap}} V}$$

Όμως $\Delta_{\text{sub}} H > \Delta_{\text{fus}} H$, εφόσον $\Delta_{\text{sub}} H = \Delta_{\text{fus}} H + \Delta_{\text{vap}} H$, άρα η εξίσωση Clausius-Clapeyron προβλέπει πιο **απότομη κλίση** για την καμπύλη εξάχνωσης από ότι για την καμπύλη εξάτμισης κοντά στο τριπλό σημείο.

ΧΗΜ 201-ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι

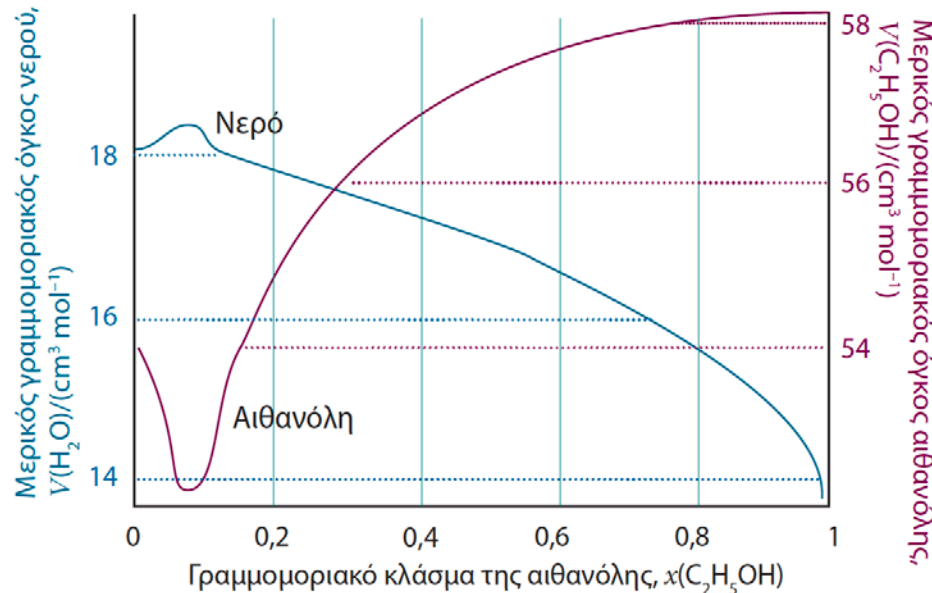
2^ο Εξάμηνο - 4^ο Εξάμηνο

**Θερμοδυναμική περιγραφή των μειγμάτων και
ιδιότητες των διαλυμάτων**

**Δρ. Πέτρος Γκίκας, Καθηγητής
Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος,
Πολυτεχνείο Κρήτης**

Μερικός γραμμομοριακός όγκος (1/5)

- Ο μερικός γραμμομοριακός όγκος μιας ουσίας A σε ένα μείγμα είναι η μεταβολή του όγκου ανά mole του A που προστίθεται σε μεγάλο όγκο του μείγματος.



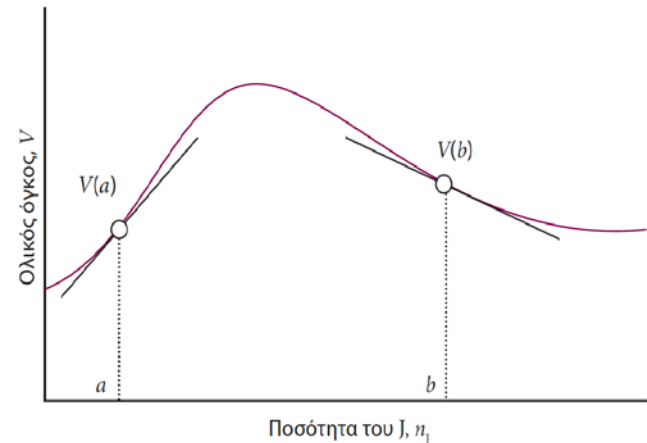
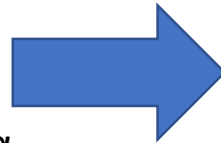
- Οι μερικοί γραμμομοριακοί όγκοι των συστατικών ενός μείγματος μεταβάλλονται με τη σύσταση.
- Το μεταβαλλόμενο μοριακό περιβάλλον και η συνακόλουθη τροποποίηση των δυνάμεων που δρουν μεταξύ των μορίων έχουν ως αποτέλεσμα τη μεταβολή των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων ενός μείγματος καθώς μεταβάλλεται η σύσταση του.

Μερικός γραμμομοριακός όγκος (2/5)

- Ο μερικός γραμμομοριακός όγκος, V_J , μιας ουσίας J σε κάποια τυχαία σύσταση ορίζεται αυστηρά ως εξής:

$$V_J = \left(\frac{\partial V}{\partial n_J} \right)_{p, T, n'}$$

- Ο δείκτης n' δηλώνει ότι οι ποσότητες όλων των άλλων ουσιών του μείγματος είναι σταθερές.
- Ο μερικός γραμμομοριακός όγκος είναι η κλίση της γραφικής παράστασης του ολικού όγκου καθώς μεταβάλλεται η ποσότητα του J , με την πίεση, τη θερμοκρασία και τις ποσότητες των όλων των άλλων συστατικών να είναι σταθερές.



Μερικός γραμμομοριακός όγκος (3/5)

- Όταν η σύσταση του μείγματος μεταβάλλεται με την προσθήκη ποσότητας d_{nA} από το συστατικό A και d_{nB} από το B, τότε ο ολικός όγκος του μείγματος μεταβάλλεται κατά:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{p,T,n_B} dn_A + \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{p,T,n_A} dn_B = V_A dn_A + V_B dn_B$$

- Υπό την προϋπόθεση ότι ο λόγος των ποσοτήτων των συστατικών παραμένει σταθερός καθώς αυξάνονται οι ποσότητες των A και B (οπότε οι γραμμομοριακοί όγκοι V_A και V_B παραμένουν σταθεροί), ο συνολικός όγκος ισούται με:

$$V = V_A \int_0^{n_A} dn_A + V_B \int_0^{n_B} dn_B = V_A n_A + V_B n_B$$

- Μια μέθοδος μέτρησης του μερικού γραμμομοριακού όγκου είναι η μέτρηση της εξάρτησης του όγκου από τη σύσταση και η προσαρμογή του παρατηρούμενου όγκου σε μια συνάρτηση της ποσότητας της ουσίας. Έτσι, παραγωγίζοντας τη συνάρτηση βρίσκεται η κλίση της σε οποιαδήποτε σύσταση.

Μερικός γραμμομοριακός όγκος (4/5)

Παράδειγμα: Μία πολυωνυμική προσαρμογή στις μετρήσεις του ολικού όγκου ενός μείγματος νερού/αιθανόλης στους 25°C που περιέχει 1,000 kg νερού είναι:

$$v = 1002,93 + 54,6664 z - 0,36394 z^2 + 0,028256 z^3$$

Όπου $v = V/\text{cm}^3$, $z = n_A/\text{mol}$, και n_A είναι η ποσότητα της υπάρχουσας $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Προσδιορίστε τον μερικό γραμμομοριακό όγκο της αιθανόλης.

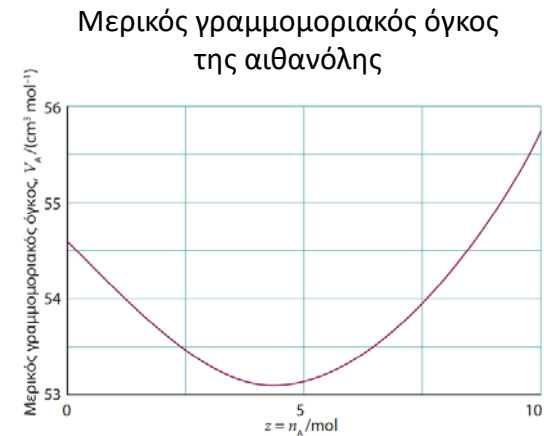
Λύση

Ο μερικός γραμμομοριακός όγκος της αιθανόλης, V_A , είναι:

$$V_A = \left(\frac{\partial v}{\partial n_A} \right)_{p,T,n_w} = \left(\frac{\partial (V/\text{cm}^3)}{\partial (n_A/\text{mol})} \right)_{p,T,n_w} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} = \left(\frac{\partial v}{\partial z} \right)_{p,T,n_w}$$

$$\text{Τότε, επειδή } \frac{\partial v}{\partial z} = 54,664 - 2(0,36394)z + 3(0,028256)z^2$$

$$\text{Συνεπάγεται ότι: } V_A/(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}) = 54,6664 - 0,72788z + 0,084768z^2$$



Μερικός γραμμομοριακός όγκος (5/5)

Οι γραμμομοριακοί όγκοι είναι πάντα θετικοί αλλά οι τιμές των μερικών γραμμομοριακών μεγεθών δεν είναι απαραίτητα θετικές.

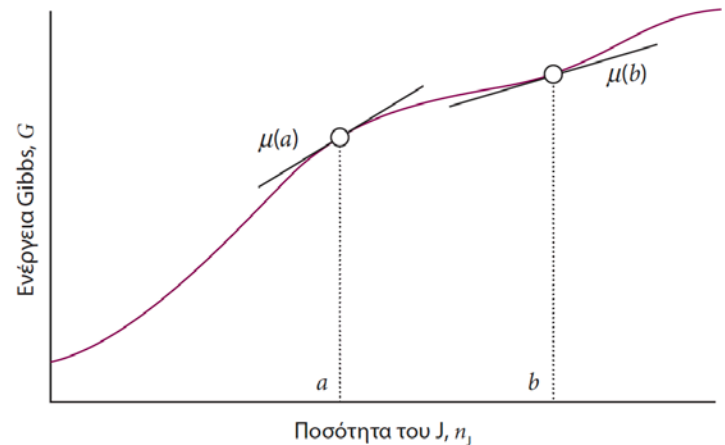
Για παράδειγμα, ο οριακός μερικός γραμμομοριακός όγκος του MgSO_4 στο νερό είναι $-14 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ που σημαίνει ότι προσθήκη 1 mol MgSO_4 σε μεγάλο όγκο νερού έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του όγκου κατά 14 cm^3 . Αυτό οφείλεται στο ότι το άλας διασπά την ανοιχτή δομή του νερού λόγω ενυδάτωσης των ιόντων Mg^{2+} και SO_4^{2-} .

Μερική γραμμομοριακή ενέργεια Gibbs (1/2)

- Για μια ουσία σε ένα μείγμα, το χημικό δυναμικό ορίζεται ως η μερική γραμμομοριακή ενέργεια Gibbs:
- Το μ_J είναι η κλίση της γραφικής παράστασης της ενέργειας Gibbs ως προς την ποσότητα του συστατικού J, με την πίεση, τη θερμοκρασία και τις ποσότητες των άλλων ουσιών να διατηρούνται σταθερές.
- Η ολική ενέργεια Gibbs ενός δυαδικού μείγματος είναι:

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B$$

$$\mu_J = \left(\frac{\partial G}{\partial n_J} \right)_{p,T,n'}$$



Όπου μ_A και μ_B είναι τα χημικά δυναμικά στη σύσταση του μείγματος.

Το χημικό δυναμικό μιας ουσίας σε ένα μείγμα είναι η συνεισφορά αυτής της ουσίας στην ολική ενέργεια Gibbs του μείγματος.

Μερική γραμμομοριακή ενέργεια Gibbs (2/2)

- Τα χημικά δυναμικά εξαρτώνται από τη σύσταση (και την πίεση και τη θερμοκρασία), η ενέργεια Gibbs ενός μείγματος μπορεί να μεταβάλλεται όταν αλλάζουν αυτές οι μεταβλητές, οπότε για ένα σύστημα με συστατικά A, B, ...

η εξίσωση: $dG = Vdp - SdT$ γίνεται:

Θεμελιώδης εξίσωση χημικής θερμοδυναμικής

$$dG = Vdp - SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots$$

Ισχύει ότι: $dG = dw_{\pi\rho, \max}$



Για $p, T = \text{σταθ.}$

$$dw_{\pi\rho, \max} = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots$$

- Συνεπώς, από τη μεταβολή της σύστασης ενός συστήματος μπορεί να προκύψει πρόσθετο έργο (μη εκτόνωσης) ($w_{\pi\rho}$).
- Παράδειγμα** το ηλεκτρικό έργο που εκτελεί ένα ηλεκτροχημικό κελί λόγω της αλλαγής της σύστασης, απότοκο των αντιδράσεων που συμβαίνουν στα δυο ηλεκτρόδια.

Η ευρύτερη έννοια του χημικού δυναμικού

- Το χημικό δυναμικό δεν δείχνει μόνο πώς μεταβάλλεται το G με τη σύσταση. Επειδή $G = U + pV - TS$, και επομένως $U = -pV + TS + G$, για γενική απειροστή μεταβολή της U για ένα σύστημα μεταβαλλόμενης σύστασης ισχύει ότι:

$$\begin{aligned} dU &= -pdV - Vdp + SdT + TdS + dG = \\ &= -pdV - Vdp + SdT + TdS + (Vdp - SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots) \\ &= -pdV + TdS + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots \end{aligned}$$

- Υπό σταθερό όγκο και εντροπία προκύπτει ότι:

$$dU = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$$

$$\mu_J = \left(\frac{\partial U}{\partial n_J} \right)_{S,V,n'}$$

- Το χημικό δυναμικό δείχνει πώς μεταβάλλεται η εσωτερική ενέργεια με τη σύσταση (υπό διαφορετικές συνθήκες). Με τον ίδιο τρόπο εξάγεται ότι:

$$\mu_J = \left(\frac{\partial H}{\partial n_J} \right)_{S,p,n'}$$

$$\mu_J = \left(\frac{\partial A}{\partial n_J} \right)_{T,V,n'}$$

Το μ_J δείχνει πως εξαρτώνται από τη σύσταση όλες οι εκτακτικές θερμοδυναμικές ιδιότητες, U , H , A και G .

Εξίσωση Gibbs-Duhem

- Όταν οι συστάσεις μεταβάλλονται απειροστά αναμένεται η ενέργεια Gibbs ενός δυαδικού συστήματος να μεταβάλλεται κατά:

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + n_A d\mu_A + n_B d\mu_B$$

- Υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία ισχύει ότι: $n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0$
- Η παραπάνω εξίσωση είναι μια ειδική περίπτωση της εξίσωσης **Gibbs-Duhem**:

$$\sum_j n_j d\mu_j = 0 \quad (\text{για σταθερά } p, T)$$

- Το χημικό δυναμικό ενός συστατικού ενός μείγματος δεν μπορεί να μεταβληθεί ανεξάρτητα από τα χημικά δυναμικά των άλλων συστατικών. Έτσι για δυαδικό μείγμα, αύξηση του ενός χημικού δυναμικού οδηγεί αναγκαστικά στη μείωση του άλλου συστατικού.

Η θερμοδυναμική της ανάμειξης (1/2)

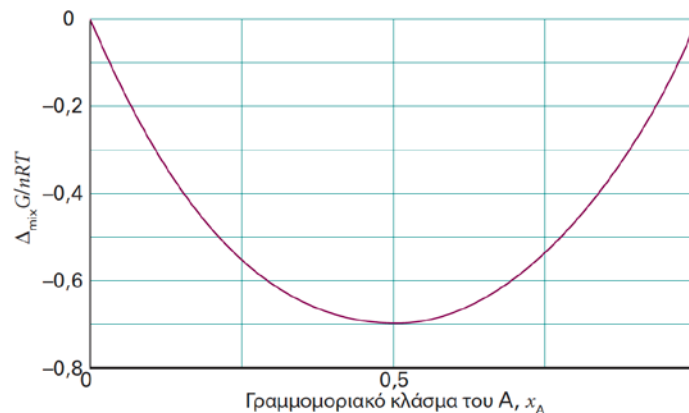
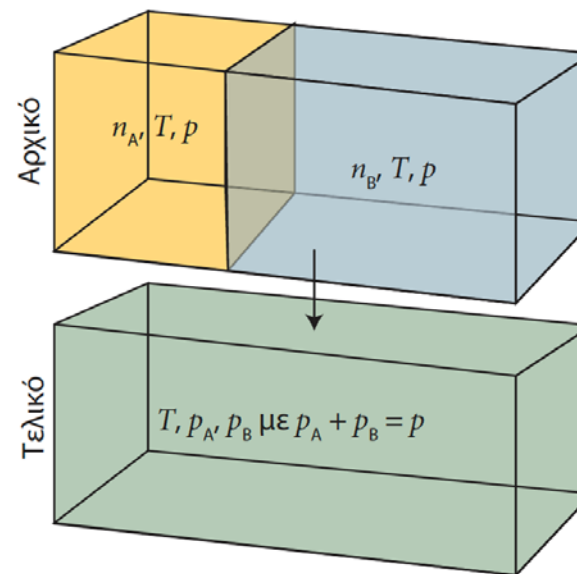
- Έστω ότι οι ποσότητες δυο τέλειων αερίων (A & B) σε δυο δοχεία είναι n_A και n_B , και τα δυο αέρια βρίσκονται σε θερμοκρασία T και πίεση p . Το χημικό δυναμικό του κάθε αερίου υπολογίζεται ως:

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

- Απομακρύνοντας το ενδιάμεσο τοίχωμα (και γράφοντας $n_i = x_i n$) τα δύο δοχεία ενοποιούνται και προκύπτει ότι η ενέργεια Gibbs ανάμειξης μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση:

$$\Delta_{\text{mix}} G = nRT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

- Επειδή τα γραμμομοριακά κλάσματα των δύο αερίων στο μείγμα $x_A < 1$ και $x_B < 1$, οι λογάριθμοι σε αυτή την εξίσωση είναι αρνητικοί. Άρα, $\Delta_{\text{mix}} G < 0$



Η θερμοδυναμική της ανάμειξης (2/2)

- Παράδειγμα: Ένα δοχείο είναι χωρισμένο σε δύο ίσα μέρη. Το ένα περιέχει 3,0 mol H_2 (g) ενώ το άλλο περιέχει 1,0 mol N_2 (g) στους 25 °C. Υπολογίστε την ενέργεια Gibbs ανάμειξης όταν αφαιρεθεί το χώρισμα. Θεωρήστε τέλεια συμπεριφορά.

Λύση

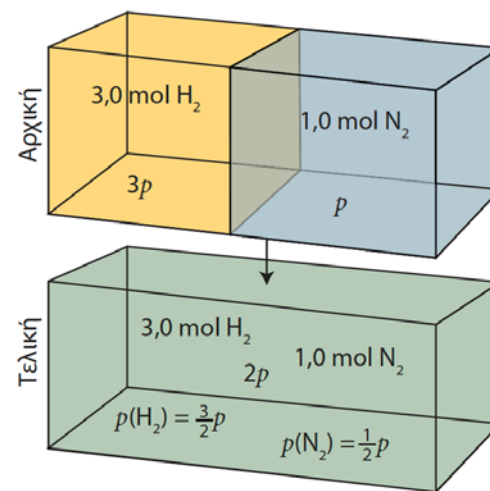
Δεδομένου ότι η πίεση του αζώτου είναι p , η πίεση του υδρογόνου θα είναι $3p$. Επομένως, η αρχική ενέργεια Gibbs είναι:

$$G_i = (3 \text{ mol}) \left\{ \mu^\ominus (H_2) + RT \ln \frac{3}{2} p \right\} + (1 \text{ mol}) \left\{ \mu^\ominus (N_2) + RT \ln \frac{1}{2} p \right\}$$

Η ενέργεια Gibbs ανάμειξης είναι η διαφορά αυτών των δύο ποσοτήτων:

$$\Delta_{\text{mix}} G = (3 \text{ mol}) RT \ln \frac{\frac{3}{2} p}{3p} + (1 \text{ mol}) RT \ln \frac{\frac{1}{2} p}{p} =$$

$$-(3 \text{ mol}) RT \ln 2 - (1 \text{ mol}) RT \ln 2 = -(4 \text{ mol}) RT \ln 2 = -6,9 \text{ kJ}$$



Άλλες θερμοδυναμικές συναρτήσεις ανάμειξης τέλειων αερίων

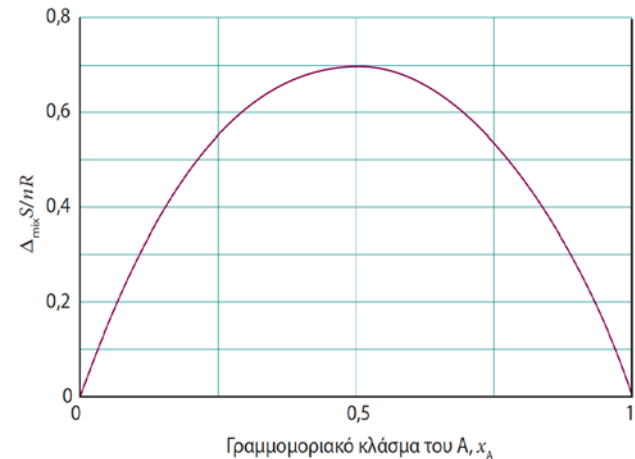
- Για μείγμα τέλειων αερίων που βρίσκονται αρχικά στην ίδια πίεση, η εντροπία ανάμειξης $\Delta_{\text{mix}}S$, είναι:

$$\Delta_{\text{mix}}G = - \left(\frac{\partial \Delta_{\text{mix}}G}{\partial T} \right)_p = -nR (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

- Το $\ln x_i < 0$, επομένως η εντροπία ανάμειξης $\Delta_{\text{mix}}S > 0$ για όλες τις συστάσεις.



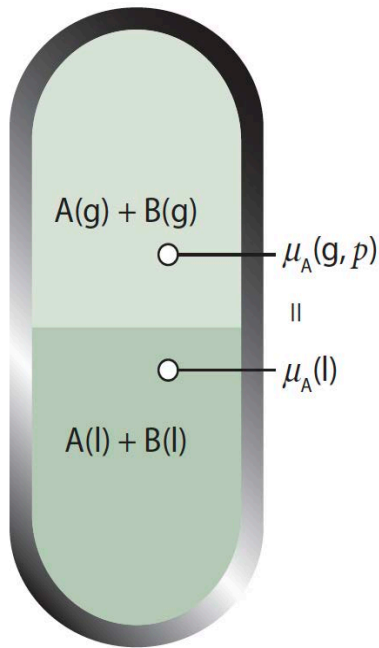
Εντροπία ανάμειξης τέλειων αερίων



- Υπό σταθερές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, η ενθαλπία ανάμειξης, $\Delta_{\text{mix}}H$, υπολογίζεται μέσω της σχέσης: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ και ισούται με $\Delta_{\text{mix}}H = 0$.

Τα χημικά δυναμικά των υγρών (1/5)

- Για τη μελέτη των ιδιοτήτων ισορροπίας των υγρών μειγμάτων χρειάζεται να γνωρίζουμε πως μεταβάλλεται η ενέργεια Gibbs ενός υγρού με τη σύσταση.



- Σε κατάσταση ισορροπίας, το χημικό δυναμικό της αέριας μορφής μιας ουσίας A είναι ίσο με το χημικό δυναμικό της υγρής φάσης της.
- Η ισότητα διατηρείται και παρουσία της διαλυμένης ουσίας.
- Το χημικό δυναμικό του A στον ατμό εξαρτάται από τη μερική πίεση των ατμών του, άρα το χημικό δυναμικό του υγρού A μπορεί να συσχετιστεί με τη μερική πίεση των ατμών του.

Τα χημικά δυναμικά των υγρών (2/5)

- Στην ισορροπία, το μ μιας καθαρής ουσίας A τόσο στην υγρή όσο και την αέρια φάση δίνεται από την εξίσωση:

$$\mu_A^*(l) = \mu_A^\ominus(g) RT \ln p_A^*$$

- Όταν στην A διαλυθεί μικρή ποσότητα B, το μ_A δίνεται από την εξίσωση:

$$\mu_A(l) = \mu_A^\ominus RT \ln p_A$$

Όπου: p_A^* = τάση ατμών καθαρού συστατικού A (σε ισορροπία με την υγρή φάση)
 p_A = μερική τάση ατμών συστατικού A

- Συνδυάζοντας τις παραπάνω εξισώσεις καταλήγουμε στην εξίσωση:

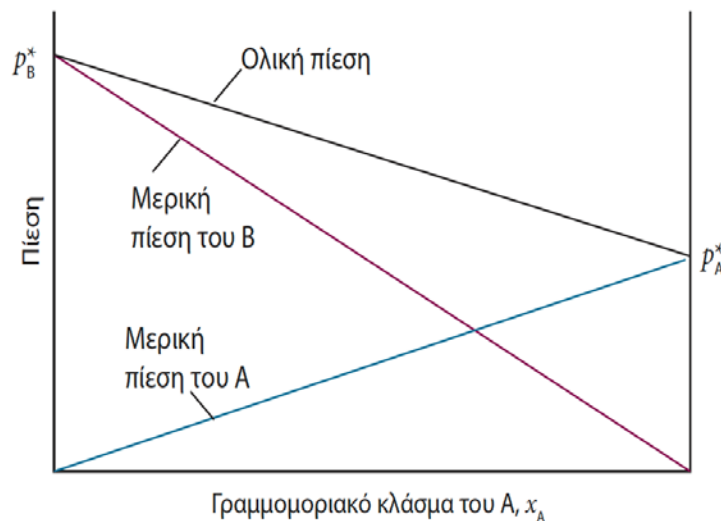
$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) - RT \ln p_A^* + RT \ln p_A = \mu_A^*(l) + RT \ln \frac{p_A}{p_A^*}$$

- Λαμβάνοντας υπόψη την πειραματική σχέση που είναι γνωστή ως **Νόμος του Raoult**:

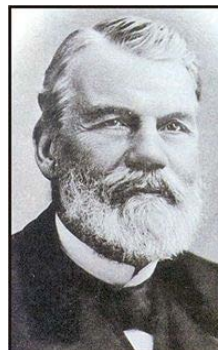
$$p_A = x_A p_A^*$$

- Για ιδανικό διάλυμα ισχύει ότι:

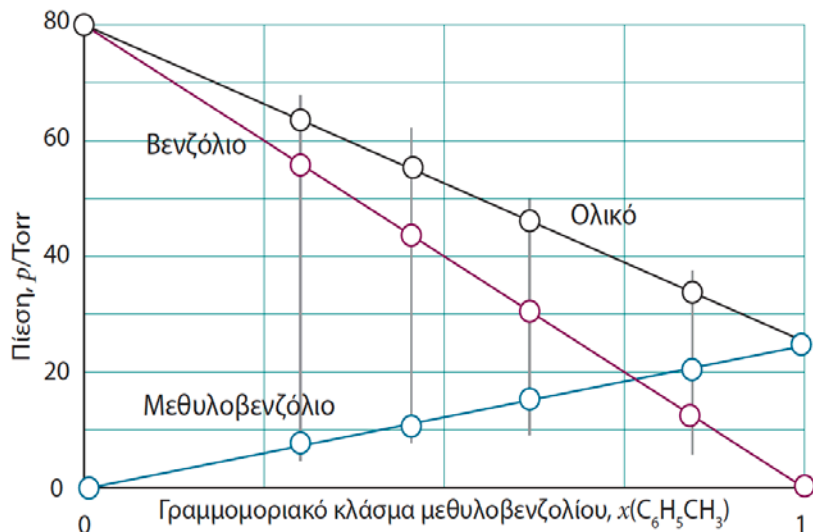
$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A$$



Τα χημικά δυναμικά των υγρών (3/5)

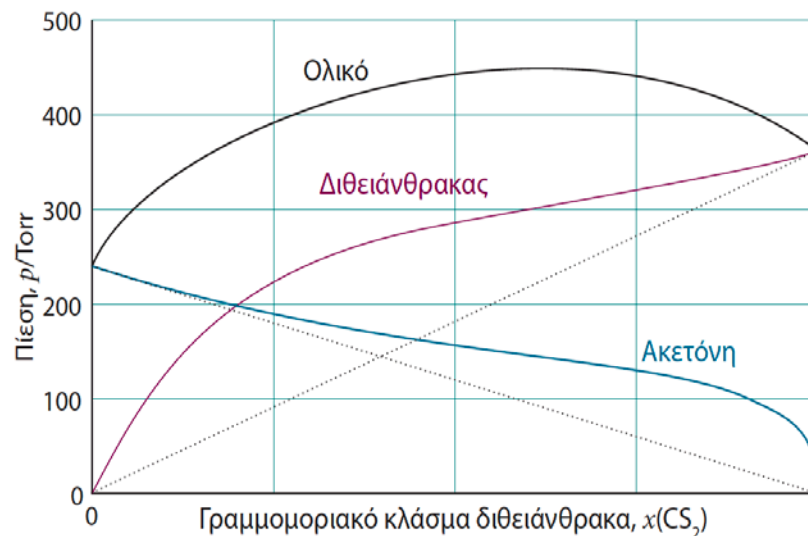


François-Marie Raoult
1830-1901



- Το βενζόλιο και το μεθυλοβενζόλιο παρουσιάζουν σχεδόν ιδανική συμπεριφορά, και η μεταβολή των τάσεων ατμών τους με τη σύσταση είναι παρόμοια με εκείνη ενός ιδανικού διαλύματος.

- Μερικά διαλύματα αποκλίνουν αρκετά από το **Νόμο του Raoult** (διακεκομμένες γραμμές).
- Ο νόμος εμφανίζεται αυξανόμενη ισχύ για το συστατικό σε περίσσεια (τον διαλύτη) καθώς το γραμμομοριακό του κλάσμα τείνει στη μονάδα.



Τα χημικά δυναμικά των υγρών (4/5)

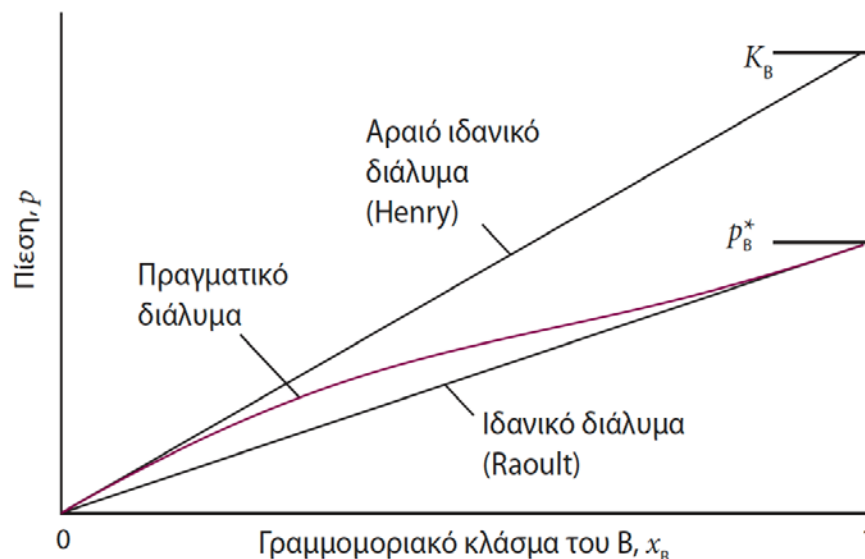
- Ο **William Henry** απέδειξε ότι για πραγματικά διαλύματα σε χαμηλές συγκεντρώσεις, η τάση ατμών της διαλυμένης ουσίας είναι ανάλογη του γραμμομοριακού κλάσματος x_B της διαλυμένης ουσίας και μιας εμπειρικής σταθεράς, K_B . Η μαθηματική έκφραση του **νόμου του Henry** είναι:

$$p_B^* = x_B K_B$$



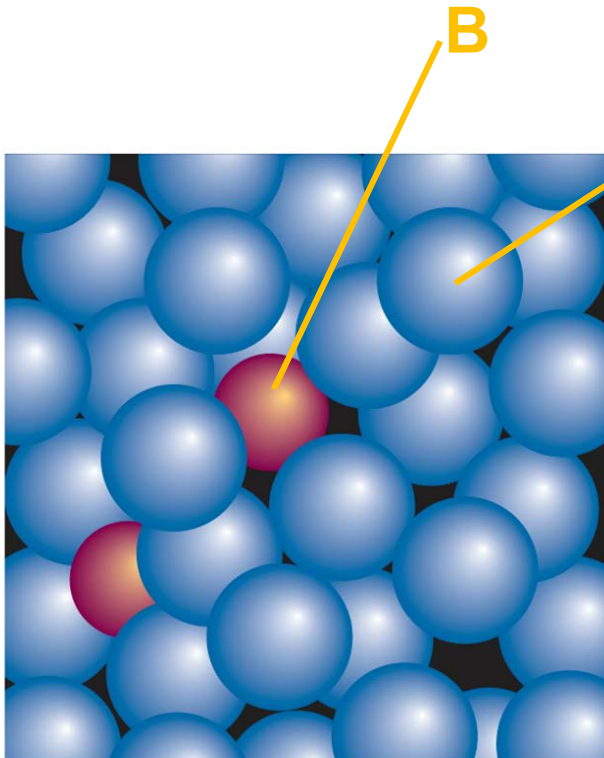
William Henry
1774-1836

- Όταν ένα συστατικό είναι σχεδόν καθαρό, έχει τάση ατμών **ανάλογη** του γραμμομοριακού του κλάσματος, με κλίση p_B^* .
- Όταν είναι το συστατικό με τη μικρότερη συγκέντρωση (η διαλυμένη ουσία) η τάση ατμών εξακολουθεί να είναι **ανάλογη** του γραμμομοριακού κλάσματος, αλλά η σταθερά αναλογίας είναι ίση με K_B



Τα χημικά δυναμικά των υγρών (5/5)

- Μείγματα για τα οποία η διαλυμένη ουσία υπακούει στο Νόμο του Henry ($p_B^* = x_B K_B$) και ο διαλύτης υπακούει στο Νόμο του Raoult ($p_A = x_A p_A^*$) ονομάζονται **αραιά ιδανικά διαλύματα**.



- Σε ένα αραιό διάλυμα, τα μόρια του διαλύτη (A) (μπλε σφαίρες) βρίσκονται σε περιβάλλον που διαφέρει ελάχιστα από εκείνο του καθαρού διαλύτη.
- Τα μόρια της διαλυμένης ουσίας (B) (κόκκινες σφαίρες) βρίσκονται σε ένα περιβάλλον εντελώς διαφορετικό από εκείνο της καθαρής διαλυμένης ουσίας.

Ιδανικά διαλύματα (1/2)

- Η ενέργεια Gibbs ανάμειξης δύο υγρών που σχηματίζουν ιδανικό διάλυμα υπολογίζεται ομοίως όπως για ανάμειξη δυο τέλειων αερίων. Συνεπώς, Gibbs η ενέργεια ανάμειξης είναι:

$$G_i = n_A \mu_A^* + n_B \mu_B^*$$

Πριν την ανάμειξη

$$G_f = n_A (\mu_A^* + RT \ln x_A) + n_B (\mu_B^* + RT \ln x_B)$$

Μετά την ανάμειξη



$$\Delta_{\text{mix}} G = nR T (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

Όπου $n = n_A + n_B$

- Η ιδανική εντροπία ανάμειξης δυο υγρών που σχηματίζουν ιδανικό διάλυμα είναι:

$$\Delta_{\text{mix}} S = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

- Επειδή $\Delta_{\text{mix}} G = \Delta_{\text{mix}} H - T \Delta_{\text{mix}} S = 0$, η ιδανική ενθαλπία ανάμειξης, $\Delta_{\text{mix}} H$, καθώς επίσης και ο ιδανικός όγκος ανάμειξης, $\Delta_{\text{mix}} V$, είναι μηδέν.

Ιδανικά διαλύματα (2/2)

- Σε ένα **τέλειο αέριο** δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων.
- Στα **ιδανικά διαλύματα** υπάρχουν αλληλεπιδράσεις, αλλά η μέση ενέργεια των αλληλεπιδράσεων A–B στο μείγμα είναι ίδια με τη μέση ενέργεια αλληλεπιδράσεων A–A και B–B στα καθαρά υγρά.
- Τα **πραγματικά διαλύματα** αποτελούνται από σωματίδια (μόρια ή/και ιόντα) για τα οποία οι αλληλεπιδράσεις A–A, A–B και B–B είναι όλες διαφορετικές.
- Γι' αυτό στα πραγματικά διαλύματα εκτός του ότι μπορεί $\Delta_{\text{mix}}H \neq 0$ και $\Delta_{\text{mix}}V \neq 0$, μπορεί να υπάρχει επιπλέον συνεισφορά στην εντροπία εξαιτίας της πιθανής συσσώρευσης των μορίων της μιας ουσίας και όχι της ελεύθερης ανάμειξης τους με εκείνα της άλλης. Σε τέτοιες περιπτώσεις τα υγρά μπορεί να είναι **μη αναμείξιμα** ή **μερικώς αναμείξιμα**.



Συναρτήσεις περίσσειας και κανονικά διαλύματα (1/5)

- Οι θερμοδυναμικές ιδιότητες των πραγματικών διαλυμάτων εκφράζονται μέσω των **συναρτήσεων περίσσειας, X^E** .
- Η **συνάρτηση περίσσειας** είναι η διαφορά μεταξύ της παρατηρούμενης τιμής της θερμοδυναμικής συνάρτησης ανάμειξης και της τιμής της για ιδανικό διάλυμα:

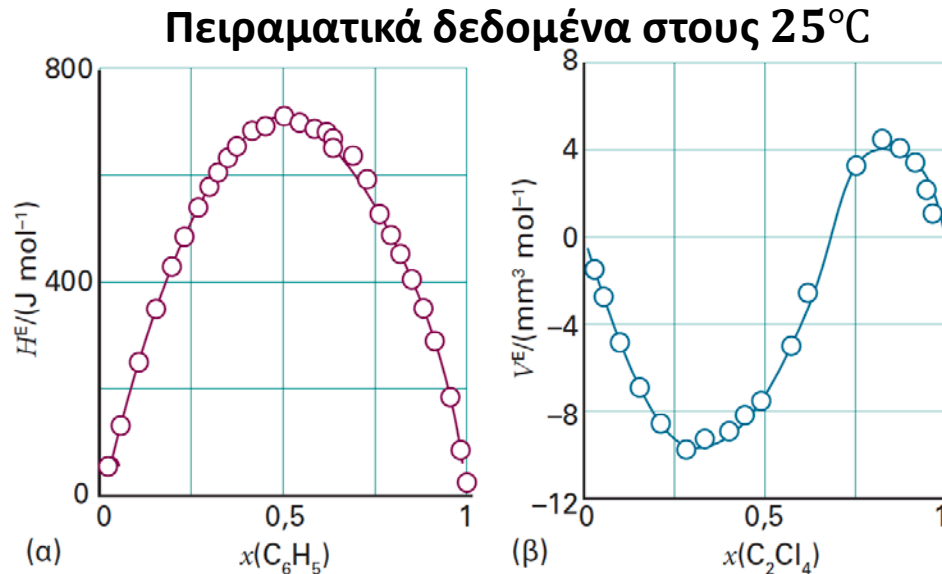
$$X^E = \Delta_{\text{mix}} X - \Delta_{\text{mix}} X^{\text{ιδανικού}}$$

- Η **εντροπία περίσσειας, S^E** , για παράδειγμα, ορίζεται ως

$$S^E = \Delta_{\text{mix}} S - \Delta_{\text{mix}} S^{\text{ιδανικού}}$$

- Η **ενθαλπία περίσσειας H^E και όγκος περίσσειας V^E** ισούνται αντίστοιχα με $\Delta_{\text{mix}} H$ και $\Delta_{\text{mix}} V$, διότι οι αντίστοιχες ιδανικές τιμές είναι μηδέν.

Συναρτήσεις περίσσειας και κανονικά διαλύματα (2/5)



α) Ενδόθερμη ανάμειξη ($\Delta_{\text{mix}}H > 0$) για μείγμα βενζολίου-κυκλοεξανίου).

β) Ελάττωση του όγκου περίσσειας (V^E) για μείγμα τετραχλωροαιθενίου (C_2Cl_4) – κυκλοπεντανίου: Σε μικρά γραμμομοριακά κλάσματα C_2Cl_4 , παρατηρείται μείωση ($\Delta_{\text{mix}}V < 0$) και αύξηση σε μεγάλα κλάσματα ($\Delta_{\text{mix}}V > 0$).

Για ιδανικό διάλυμα θα ήταν: $\Delta_{\text{mix}}H = 0$ και $\Delta_{\text{mix}}V = 0$

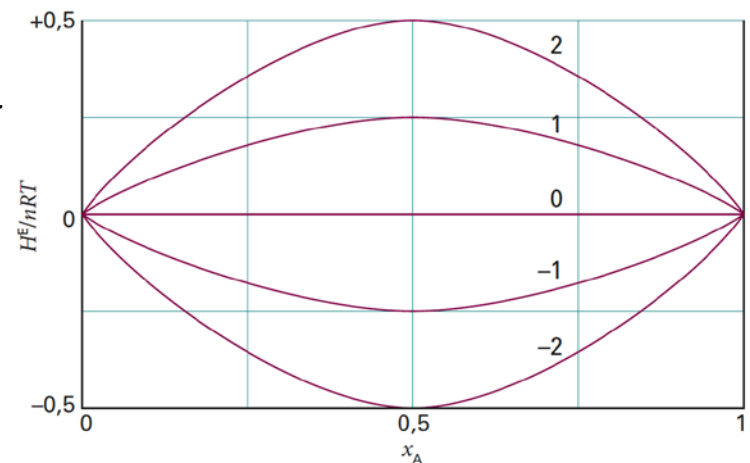
Οι αποκλίσεις των ενεργειών περίσσειας από το μηδέν είναι ένα μέτρο της απόκλισης ενός διαλύματος από την ιδανική κατάσταση.

Συναρτήσεις περίσσειας και κανονικά διαλύματα (3/5)

- **Κανονικό διάλυμα:** ένα διάλυμα για το οποίο $H^E \neq 0$ αλλά $S^E = 0$.
- Σε ένα κανονικό διάλυμα τα δυο είδη μορίων είναι κατανεμημένα τυχαία (όπως στο ιδανικό διάλυμα), αλλά έχουν διαφορετικές ενέργειες αλληλεπίδρασης το ένα με το άλλο.
- Σε ένα κανονικό διάλυμα η H^E εξαρτάται από τη σύσταση ως εξής:

$$H^E = n\xi RTx_Ax_B$$

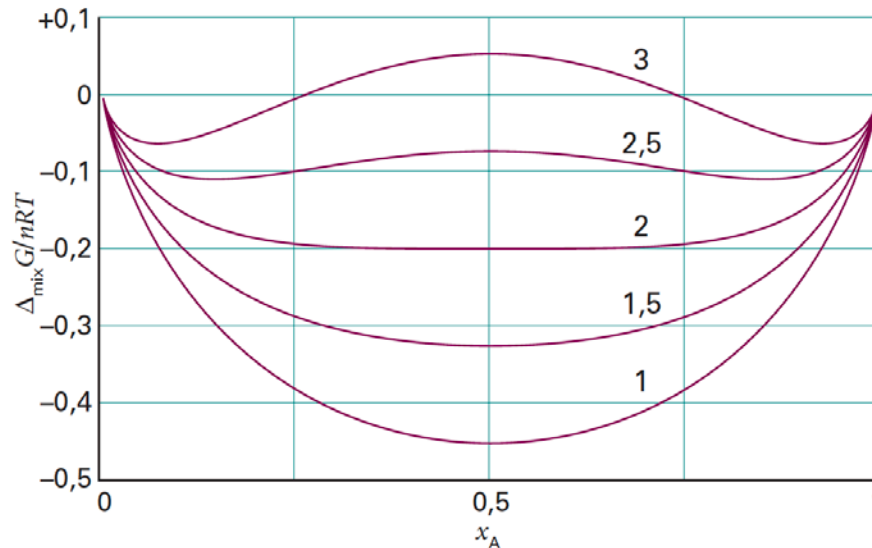
- Όπου ξ μία αδιάστατη παράμετρος που αποτελεί μέτρο της ενέργειας αλληλεπιδράσεων A-B σε σχέση με εκείνη των αλληλεπιδράσεων A-A και B-B.
- Αν $\xi < 0$, η ανάμειξη είναι **εξώθερμη** και οι αλληλεπιδράσεις A-B είναι ισχυρότερες σε σχέση με τις αλληλεπιδράσεις A-A και B-B.
- Αν $\xi > 0$, η ανάμειξη είναι **ενδόθερμη**.



Συναρτήσεις περισσειας και κανονικά διαλύματα (4/5)

- Σε ένα κανονικό διάλυμα η $S^E = 0$, οπότε $G^E = H^E$.
Επομένως η $\Delta_{mix}G$ δίνεται από τη σχέση:

$$\Delta_{mix}G = nRT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + \xi x_A x_B)$$



- Για $\xi > 2$ η γραφική παράσταση παρουσιάζει δυο ελάχιστα. Αυτό σημαίνει ότι για $\xi > 2$ το σύστημα θα διαχωριστεί αυθόρμητα σε δυο φάσεις με συστάσεις που αντιστοιχούν στα δυο ελάχιστα.

Συναρτήσεις περισσειας και κανονικά διαλύματα (5/5)

- Παράδειγμα:** Βρείτε την τιμή της παραμέτρου ξ που θα ήταν κατάλληλη για τη μοντελοποίηση ενός μείγματος βενζολίου και κυκλοεξανίου στους 25 °C, και εκτιμήστε την ενέργεια Gibbs ανάμειξης για μείγμα ίσων ποσοτήτων (σε mole).

Λύση

Στα πειραματικά δεδομένα το μέγιστο εμφανίζεται κοντά στο $x_A = x_B$ και η τιμή είναι περίπου 701 J mol^{-1} .

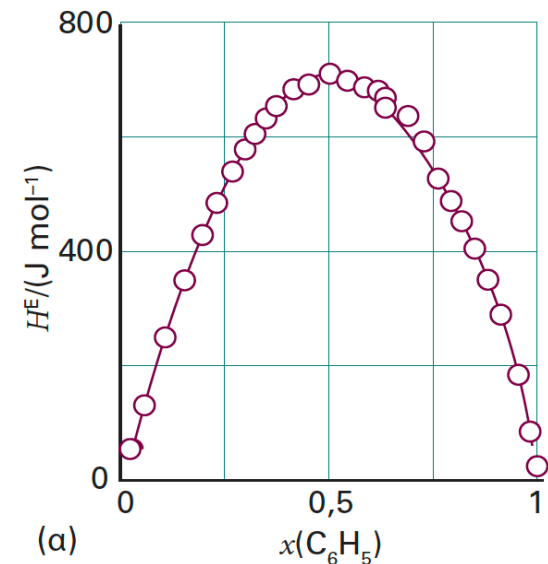
$$\xi = \frac{H^E}{RTx_Ax_B} = \frac{701 \text{ J mol}^{-1}}{(8,3145 \text{ J mol}^{-1}) \times 298 \text{ (K)} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2}} = 1,13$$

Η ολική ενέργεια Gibbs ανάμειξης για την επίτευξη της αναφερόμενης σύστασης είναι:

$$\Delta_{\text{mix}} G/n = \frac{1}{2} RT \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{2} RT \ln \frac{1}{2} + 701 \text{ J mol}^{-1} =$$

$$-RT \ln 2 + 701 \text{ J mol}^{-1} = -1,72 \text{ kJ mol}^{-1} + 0,701 \text{ kJ mol}^{-1} =$$

$$-1,02 \text{ kJ mol}^{-1}$$

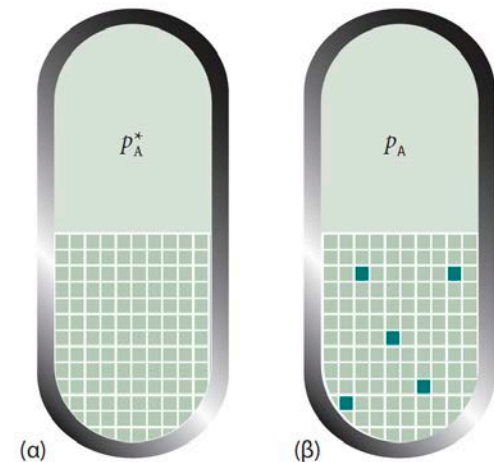
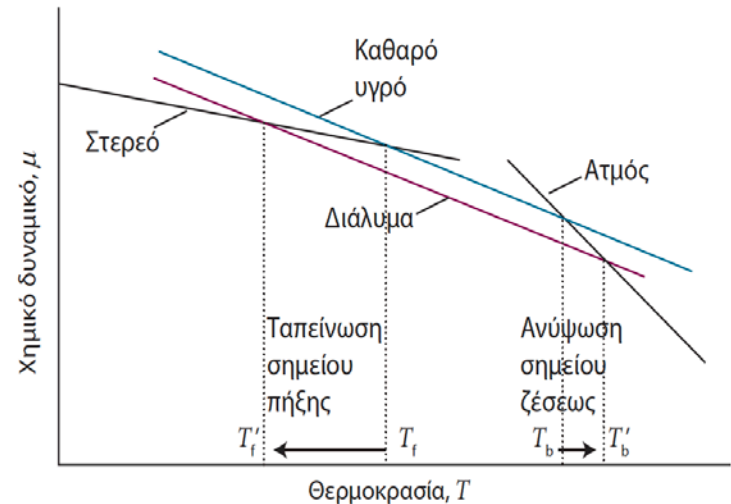


Αθροιστικές ιδιότητες

- **Αθροιστική ιδιότητα** είναι μία φυσική ιδιότητα που εξαρτάται από τον σχετικό αριθμό των υπαρχόντων μορίων διαλυμένης ουσίας αλλά όχι από τη χημική τους ταυτότητα.
- **Χαρακτηριστικά παραδείγματα:** η ελάττωση της τάσης ατμών, η ανύψωση του σημείου ζέσεως, η ταπείνωση του σημείου πήξεως και η εμφάνιση ωσμωτικής πίεσης. Σε αραιά διαλύματα εξαρτώνται μόνο από τον αριθμό των υπαρχόντων μορίων διαλυμένης ουσίας και όχι από το είδος τους.
- Η μελέτη των αθροιστικών ιδιοτήτων θα βασιστεί σε δυο παραδοχές. Θεωρείται ότι:
 - η διαλυμένη ουσία δεν είναι πτητική, έτσι δεν συνεισφέρει στην αέρια φάση.
 - η διαλυμένη ουσία δεν δίσταται στη στερεή φάση του διαλύτη, δηλαδή, όταν το διάλυμα παγώνει, διαχωρίζεται ο καθαρός διαλύτης.

Τα κοινά χαρακτηριστικά των αθροιστικών ιδιοτήτων

- Όλες οι αθροιστικές ιδιότητες πηγάζουν από την ελάττωση του χημικού δυναμικού του υγρού διαλύτη ως αποτέλεσμα της παρουσίας της διαλυμένης ουσίας.
- Για ιδανικό διάλυμα, το χημικό δυναμικό ελαττώνεται από μ_A^* για τον καθαρό διαλύτη σε $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A$ (υπενθυμίζεται ότι $\ln x_A < 0$).
- Η ελάττωση του χημικού δυναμικού του διαλύτη συνεπάγεται ότι η ισορροπία υγρού – ατμού συμβαίνει σε υψηλότερη θερμοκρασία και η ισορροπία στερεού – υγρού συμβαίνει σε χαμηλότερη θερμοκρασία.
- Για την ποσοτική μελέτη της ανύψωσης του σημείου ζέσεως και την ταπείνωση του σημείου πήξεως αναζητείται η θερμοκρασία στην οποία, σε 1 atm, μια φάση έχει το ίδιο χημικό δυναμικό με τον διαλύτη στο διάλυμα.



Η ανύψωση του σημείου ζέσεως (1/2)

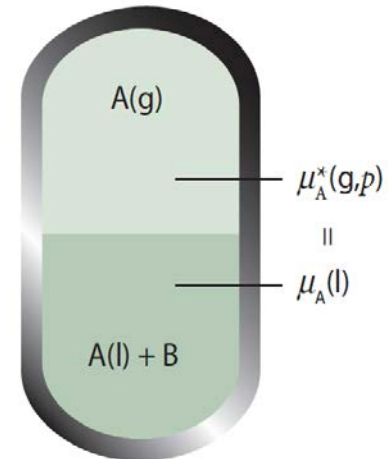
- Η ετερογενής ισορροπία που μας ενδιαφέρει όταν μελετάμε το βρασμό είναι μεταξύ των ατμών του διαλύτη και του υγρού διαλύτη στο διάλυμα στη 1 atm.
- Συμβολίζοντας το διαλύτη με A και τη διαλυμένη ουσία με B, η ισορροπία αποκαθίσταται σε μια θερμοκρασία για την οποία:

$$\mu_A^*(g) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A$$

- Η παρουσία της διαλυμένη ουσίας B σε γραμμομοριακό κλάσμα x_B προκαλεί αύξηση του κανονικού σημείου ζέσεως από T^* σε $T^* + \Delta T$, όπου:

$$\Delta T = K x_B$$

$$K = \frac{RT^{*2}}{\Delta_{\text{vap}} H}$$



Η ανύψωση του σημείου ζέσεως είναι αθροιστική ιδιότητα (δεν εξαρτάται από το είδος της διαλυμένης ουσίας, αλλά από το γραμμομοριακό της κλάσμα)

Η ανύψωση του σημείου ζέσεως (2/2)

- Το γραμμομοριακό κλάσμα του Β είναι ανάλογο της γραμμομοριακότητας του κατά βάρος, b , στο διάλυμα (αριθμό των moles της διαλυμένης ουσίας ανά χιλιόγραμμο διαλύτη) και ισχύει ότι:

$$\Delta T_b = K_b b$$

- Όπου K_b είναι η εμπειρική σταθερά σημείου ζέσεως του διαλύτη.

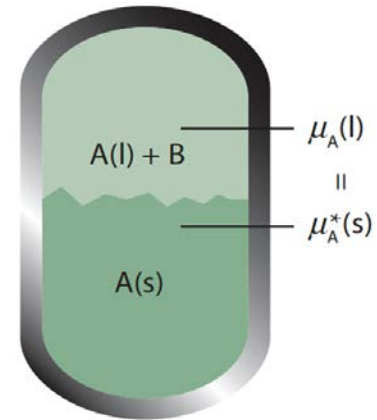
Σταθερές σημείων πήξεως, K_f και σημείων ζέσεως (K_b)*

	$K_f/(\text{K kg mol}^{-1})$	$K_b/(\text{K kg mol}^{-1})$
Βενζόλιο	5,12	2,53
Καμφορά	40	
Φαινόλη	7,27	3,04
Νερό	1,86	0,51

Η ταπείνωση του σημείου πήξεως

- Η ετερογενής ισορροπία που μας ενδιαφέρει όταν μελετάμε την πήξη είναι μεταξύ του καθαρού στερεού διαλύτη A και του διαλύτη στο διάλυμα, παρουσία διαλυμένης ουσίας σε γραμμομοριακό κλάσμα x_B .
- Στο σημείο πήξεως, τα χημικά δυναμικά των δυο φάσεων του A είναι ίσα:

$$\mu_A^*(s) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A$$



- Όπου $\mu_A^*(s)$ το χημικό δυναμικό του καθαρού στερεού A.

$$\Delta T_f = K' x_B$$

$$K' = \frac{RT^{*2}}{\Delta_{fus}H}$$

- Όπου T^* το σημείο πήξης του καθαρού υγρού, ΔT_f η ταπείνωση του σημείου πήξης, $T^* - T$ και $\Delta_{fus}H$ η ενθαλπία τήξης του διαλύτη.

- Μεγάλη ταπείνωση του σημείου πήξεως παρατηρείται σε διαλύτες με χαμηλή $\Delta_{fus}H$ και υψηλό σημείο τήξης. Όταν το διάλυμα είναι αραιό, το x_B είναι ανάλογο της γραμμομοριακότητας κατά βάρος της διαλυμένης ουσίας, b , και ισχύει ότι:

$$\Delta T_f = K_f x_B$$

όπου K_f είναι η **εμπειρική σταθερά σημείου πήξεως** του διαλύτη.

Διαλυτότητα

Η διαλυτότητα δεν αποτελεί αθροιστική ιδιότητα, καθώς εξαρτάται από το είδος της διαλυμένης ουσίας.

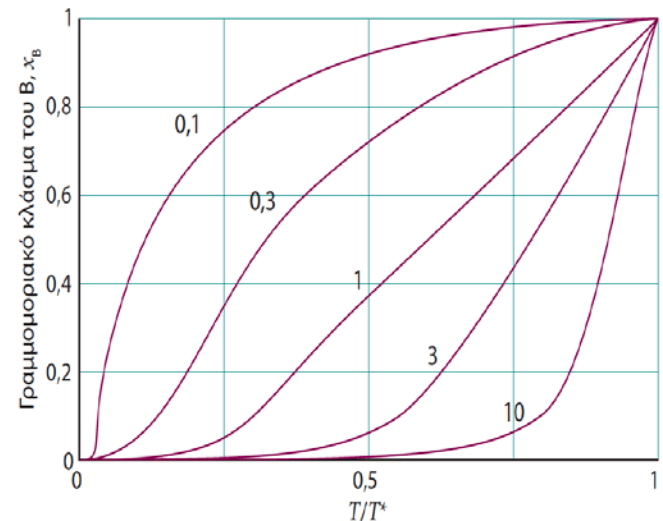
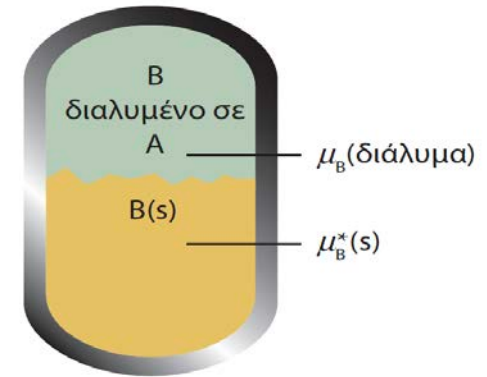
- Ο **κορεσμός** είναι μια κατάσταση ισορροπίας, όπου η αδιάλυτη στερεή ουσία είναι σε ισορροπία με αυτή που έχει διαλυθεί.
- Σε ένα κορεσμένο διάλυμα ισχύει ότι $\mu_B(s) = \mu_B^*(s)$. Αφού $\mu_B = \mu_B^*(l) + RT \ln x_B$, τότε ισχύει ότι:

$$\mu_B(s) = \mu_B^*(l) + RT \ln x_B$$

- Αν η ενθαλπία τήξης του B είναι σταθερή τότε, η ιδανική διαλυτότητα ισούται με:

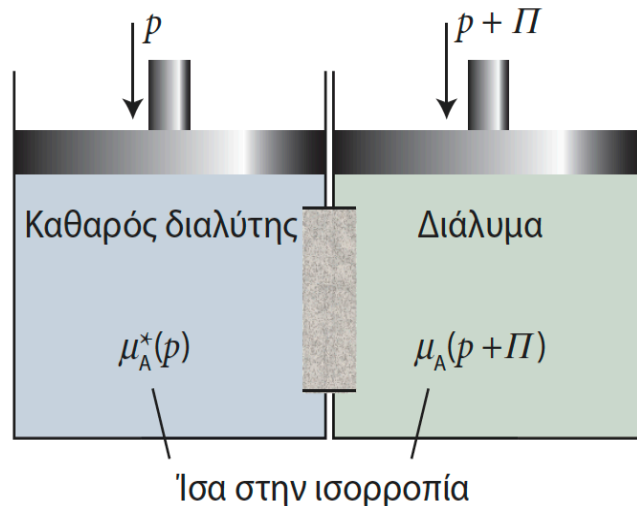
$$\ln x_B = \frac{\Delta_{fus}H}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T} \right)$$

- Ουσίες με χαμηλά σημεία τήξης και μεγάλες $\Delta_{fus}H$ έχουν χαμηλές διαλυτότητες σε συνήθεις θερμοκρασίες.



Ώσμωση (1/3)

- Η **ώσμωση** είναι το φαινόμενο κατά το οποίο καθαρός διαλύτης διεισδύει αυθόρμητα σε ένα διάλυμα, από το οποίο διαχωρίζεται με μια **ημιπερατή μεμβράνη** (μια μεμβράνη διαπερατή από το διαλύτη αλλά όχι από τη διαλυμένη ουσία).
- Η **ωσμωτική πίεση**, Π , είναι η πίεση που πρέπει να εφαρμοστεί στο διάλυμα για να διακοπεί η εισροή του διαλύτη.



- Η ισορροπία που υπεισέρχεται στον υπολογισμό της ωσμωτικής πίεσης, Π , είναι μεταξύ του καθαρού διαλύτη A, υπό πίεση p στη μία μεριά της ημιπερατής μεμβράνης, και του A ως συστατικού του μείγματος από την άλλη πλευρά της μεμβράνης, όπου η πίεση είναι $p + \Pi$.

- **Εφαρμογές:** μεταφορά υγρών μέσω κυτταρικών μεμβρανών, διαπίδυση και ωσμωμετρία (δηλαδή ο προσδιορισμός της γραμμομοριακής μάζας με τη μέτρηση της ωσμωτικής πίεσης).

Ώσμωση (2/3)

- Για την θερμοδυναμική μελέτη της ώσμωσης, το χημικό δυναμικό του διαλύτη πρέπει να είναι το ίδιο και στις δυο πλευρές της μεμβράνης.
- Το χημικό δυναμικό του διαλύτη ελαττώνεται από τη διαλυμένη ουσία, αλλά επανέρχεται στην «καθαρή» τιμή του με την εφαρμογή κατάλληλης **ωσμωτικής πίεσης**, Π , στην πλευρά του διαλύματος.
- Για αραιά διαλύματα η ωσμωτική πίεση δίνεται από την εξίσωση **van't Hoff**:

$$\Pi = [B] RT$$

Για ιδανικά διαλύματα

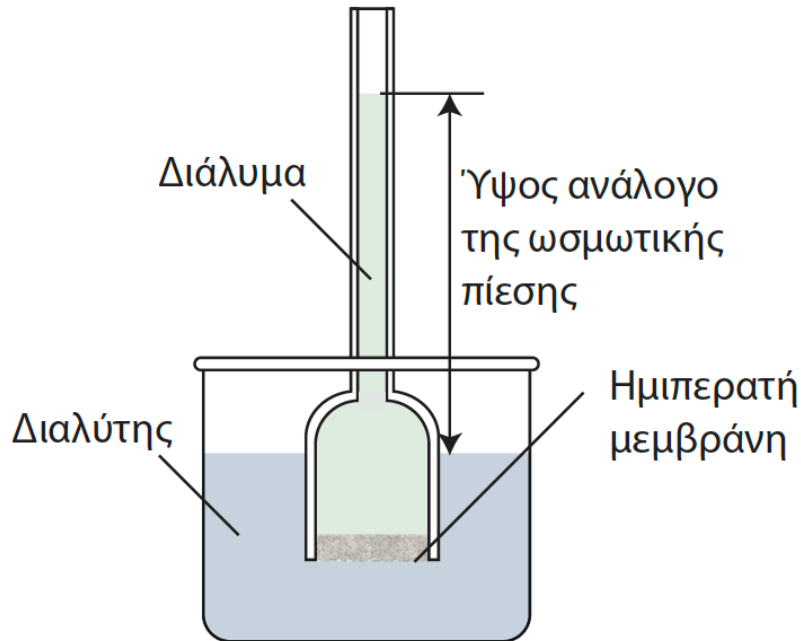
- Όπου $[B] = n_B/V \rightarrow$ η γραμμομοριακή συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας
- Εφαρμόζεται πολύ συχνά η ωσμωμετρία για τον προσδιορισμό της γραμμομοριακής συγκέντρωσης μακρομορίων. Καθώς αυτά τα διαλύματα απέχουν πολύ από τα ιδανικά, θεωρείται ότι η εξίσωση **van't Hoff** είναι ο 1ος όρος ενός αναπτύγματος τύπου virial:

$$\Pi = [J]RT \{1 + B[J]\} + \dots$$

- όπου J η διαλυμένη ουσία και η εμπειρική σταθερά B ονομάζεται **ωσμωτικός συντελεστής virial**. Οι επιπλέον όροι λαμβάνουν υπόψη τη μη ιδανικότητα αυτών των διαλυμάτων.

Ώσμωση (3/3)

Διάταξη μέτρησης ωσμωτικής πίεσης



- Η αντιτιθέμενη πίεση προέρχεται από τη στήλη διαλύματος που δημιουργεί η ίδια η **ώσμωση**.
- Η ισορροπία επιτυγχάνεται όταν η υδροστατική πίεση της στήλης γίνει ίση με την ωσμωτική πίεση.
- Το μειονέκτημα αυτής της διάταξης είναι ότι η είσοδος διαλύτη στο διάλυμα το αραιώνει και έτσι είναι πιο δύσκολο να γίνει ανάλυση των αποτελεσμάτων.

ΧΗΜ 201-ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι

2^ο Εξάμηνο - 4^ο Εξάμηνο

Διαγράμματα φάσεων δυαδικών συστημάτων: υγρά

Δρ. Πέτρος Γκίκας, Καθηγητής
Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος,
Πολυτεχνείο Κρήτης

Διαγράμματα τάσης ατμών (1/3)

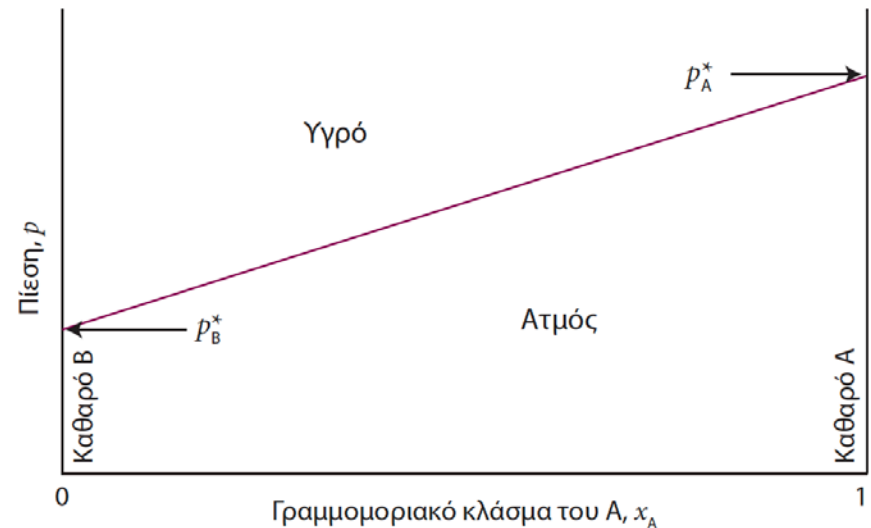
- Οι μερικές πιέσεις των συστατικών ενός **ιδανικού διαλύματος** δύο πτητικών υγρών σχετίζονται με τη σύσταση του υγρού μείγματος με το νόμο του **Raoult**:

$$p_A = x_A p_A^*$$

$$p_B = x_B p_B^*$$

- όπου p_A^* η τάση ατμών του καθαρού A και p_B^* εκείνη του καθαρού B. Η ολική τάση ατμών p του μείγματος είναι επομένως:

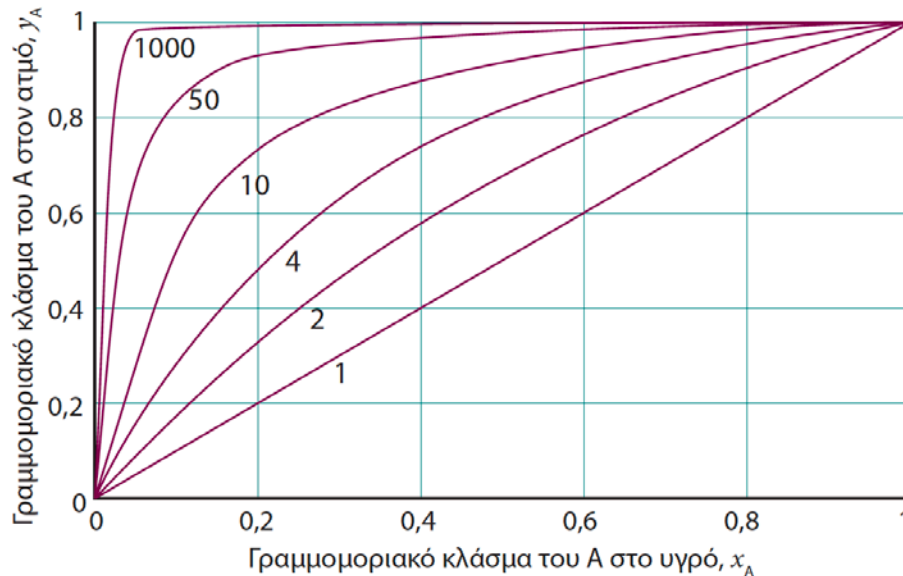
$$p = p_A + p_B \rightarrow p = x_A p_A^* + x_B p_B^* \rightarrow$$
$$p = p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_A$$



- Η παραπάνω εξίσωση δείχνει ότι η ολική τάση ατμών (σε κάποια ορισμένη θερμοκρασία) μεταβάλλεται γραμμικά με τη σύσταση από p_B^* σε p_A^* καθώς το x_A παίρνει τιμές από 0 έως 1.

Διαγράμματα τάσης ατμών (2/3)

Όταν υγρό και ατμός βρίσκονται σε ισορροπία, οι συστάσεις δεν είναι απαραίτητα ίδιες.



- Γραμμομοριακό κλάσμα του Α στον ατμό ενός δυαδικού ιδανικού διαλύματος, συναρτήσει του γραμμομοριακού του κλάσματος στο υγρό, για διάφορες τιμές του p_A^*/p_B^*
- Με το Α πιο πτητικό από το Β, ο ατμός είναι πλουσιότερος σε Α, σε σχέση με το υγρό.

- Ο ατμός είναι πλουσιότερος στο πιο πτητικό συστατικό.
- Από τον νόμο του **Dalton** προκύπτει ότι τα γραμμομοριακά κλάσματα στο αέριο, y_A και y_B , είναι:

$$y_A = \frac{p_A}{p}$$

$$y_B = \frac{p_B}{p}$$

- Οι μερικές πιέσεις και η ολική πίεση μπορούν να εκφραστούν συναρτήσει των γραμμομοριακών κλασμάτων στο υγρό, υπό την προϋπόθεση ότι το μείγμα είναι ιδανικό. Έτσι προκύπτει το εξής:

$$y_A = \frac{x_A p_A^*}{p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_A}$$

$$y_B = 1 - y_A$$

Διαγράμματα τάσης ατμών (3/3)

Για δυαδικό ιδανικό διάλυμα:

Ολική τάση ατμών

Σύσταση ατμού

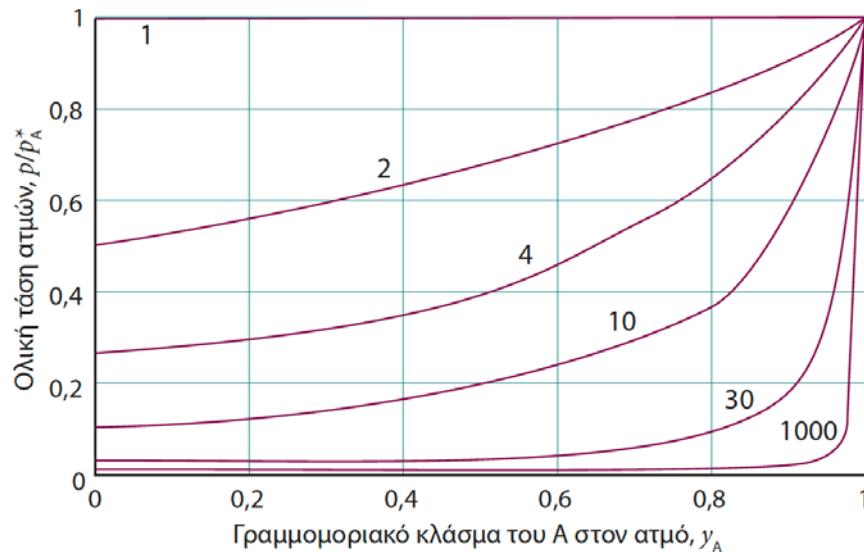
Ολική τάση ατμών

$$p = p_A + p_B \rightarrow p = x_A p_A^* + x_B p_B^* \rightarrow$$
$$p = p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_A$$

$$y_A = \frac{x_A p_A^*}{p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_A}$$



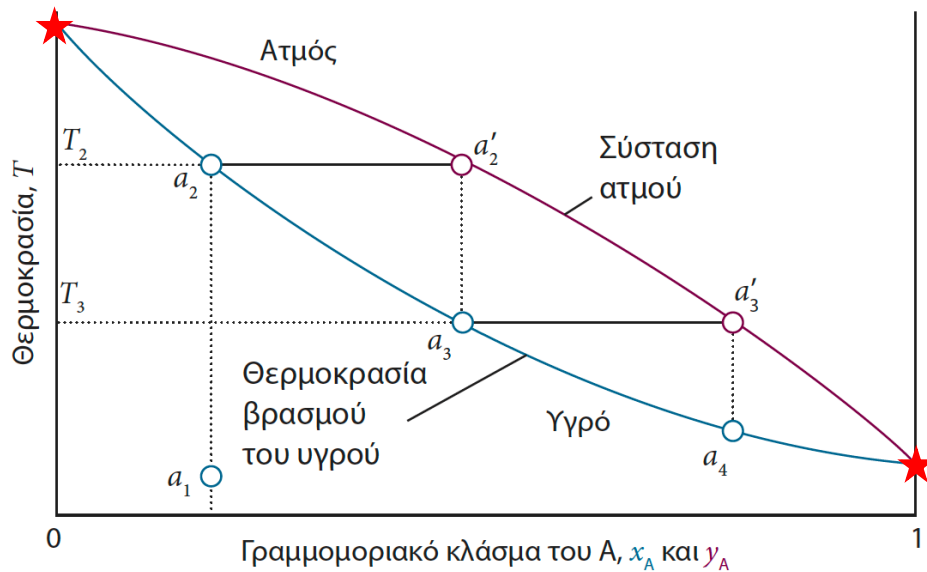
$$p = \frac{p_A^* p_B^*}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*) y_A}$$



Το γραμμομοριακό κλάσμα του Α στον ατμό ενός δυαδικού ιδανικού διαλύματος, συναρτήσει του γραμμομοριακού κλάσματος του Α στον ατμό. Οι καμπύλες αναφέρονται σε τιμές του p_A^*/p_B^*

Διαγράμματα θερμοκρασίας-σύστασης (1/3)

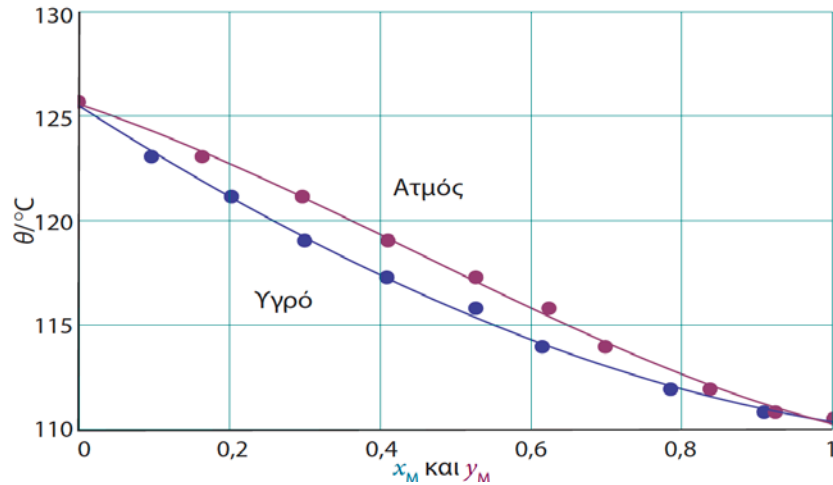
- **Διάγραμμα θερμοκρασίας-σύστασης:** Διάγραμμα φάσεων στο οποίο οι οριακές γραμμές δείχνουν τη σύσταση των φάσεων που βρίσκονται σε ισορροπία σε διάφορες θερμοκρασίες (σε δεδομένη πίεση).



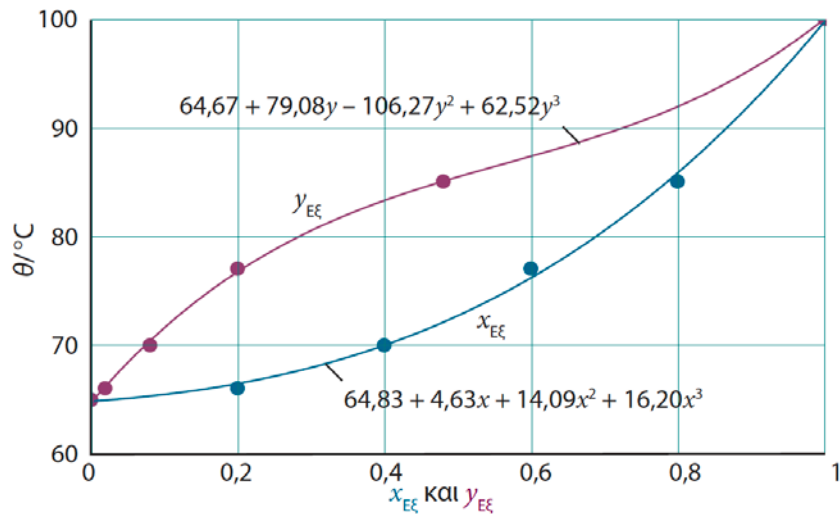
- Τα σημεία (★) που αναπαριστούν την ισορροπία υγρού/ ατμού για καθένα από τα καθαρά συστατικά να είναι τα **κανονικά σημεία βρασμού** τους, με την προϋπόθεση ότι η πίεση περιβάλλοντος είναι 1 atm.
- Ο οριζόντιος άξονας δηλώνει την τιμή του x_A όταν ερμηνεύουμε τη γραμμή του υγρού, ενώ το y_A όταν ερμηνεύουμε τη γραμμή ατμού.

- Η **γραμμή υγρού** δείχνει τη θερμοκρασία βρασμού του μείγματος, σε μία περιοχή συστάσεων.
- Η **γραμμή ατμού** δείχνει τη σύσταση του ατμού στην ισορροπία με το υγρό, σε κάθε θερμοκρασία.

Διαγράμματα θερμοκρασίας-σύστασης (2/3)



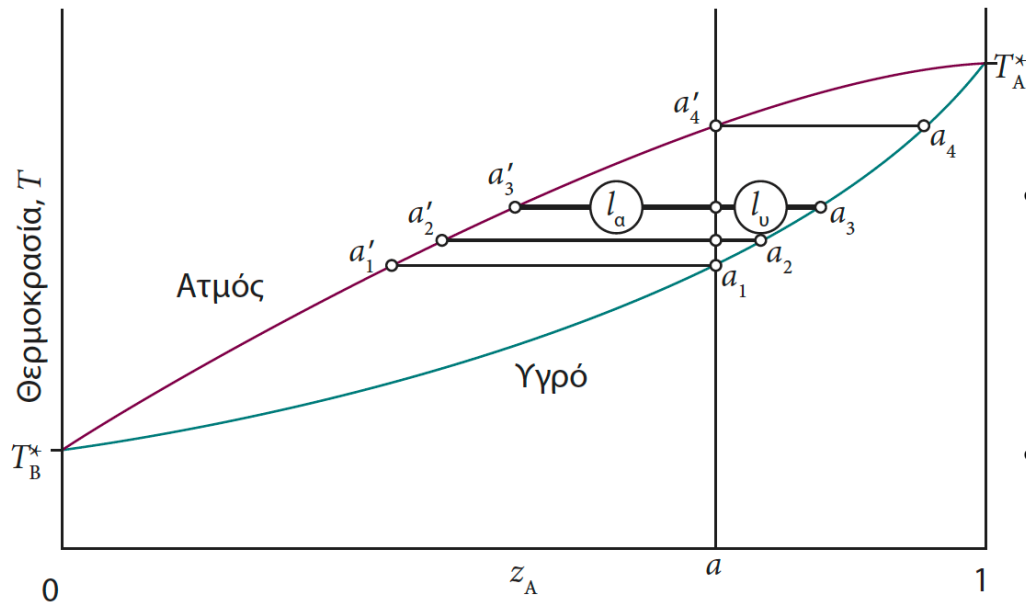
Μείγμα οκτανίου και μεθυλοβενζολίου



Μείγμα εξανίου και επτανίου

Διαγράμματα θερμοκρασίας-σύστασης (3/3)

Θέρμανση ενός μείγματος στο οποίο το γραμμομοριακό κλάσμα του A είναι το z_A



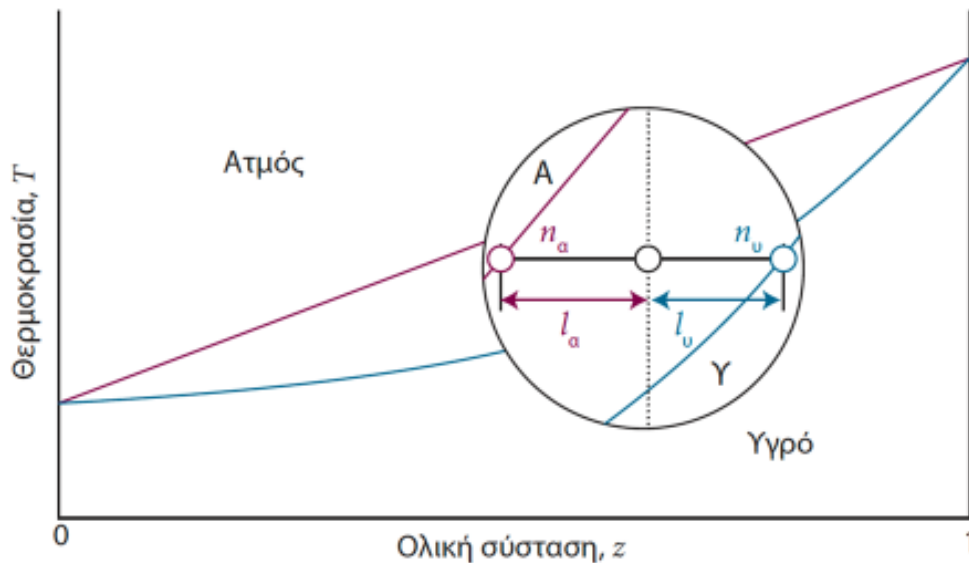
- Η γραμμή που συνδέει τα α_1 και α_1' (δύο φάσεις σε ισορροπία) ονομάζεται **συνδετική γραμμή**.
- Η κατακόρυφη ευθεία που διέρχεται από το a είναι μια **ισοπληθής**, (μια ευθεία σταθερής σύστασης ολόκληρου του συστήματος).
- Ο λόγος l_α/l_β είναι αντιστρόφως ανάλογος του λόγου των μορίων στις φάσεις ατμού – υγρού.
 $n_\beta l_\beta = n_\alpha l_\alpha \rightarrow$ **κανόνας του μοχλού**

- Στο α_1 το υγρό βράζει και είναι αρχικά σε ισορροπία με τον ατμό που έχει σύσταση α_1' .
- Ο ατμός είναι πλουσιότερος στο πιο πτητικό συστατικό B.
- Το σημείο βρασμού του εναπομείνοντος υγρού κινείται προς το α_2 και η σύσταση του ατμού μεταβάλλεται σε α_2' .
- Το σημείο βρασμού ανέρχεται στο α_3 και η σύσταση του ατμού αλλάζει σε α_3' .
- Στο α_4 όλο το υγρό έχει εξατμιστεί, και η σύσταση του ατμού είναι ίδια με την ολική σύσταση του μείγματος.

Ο κανόνας του μοχλού

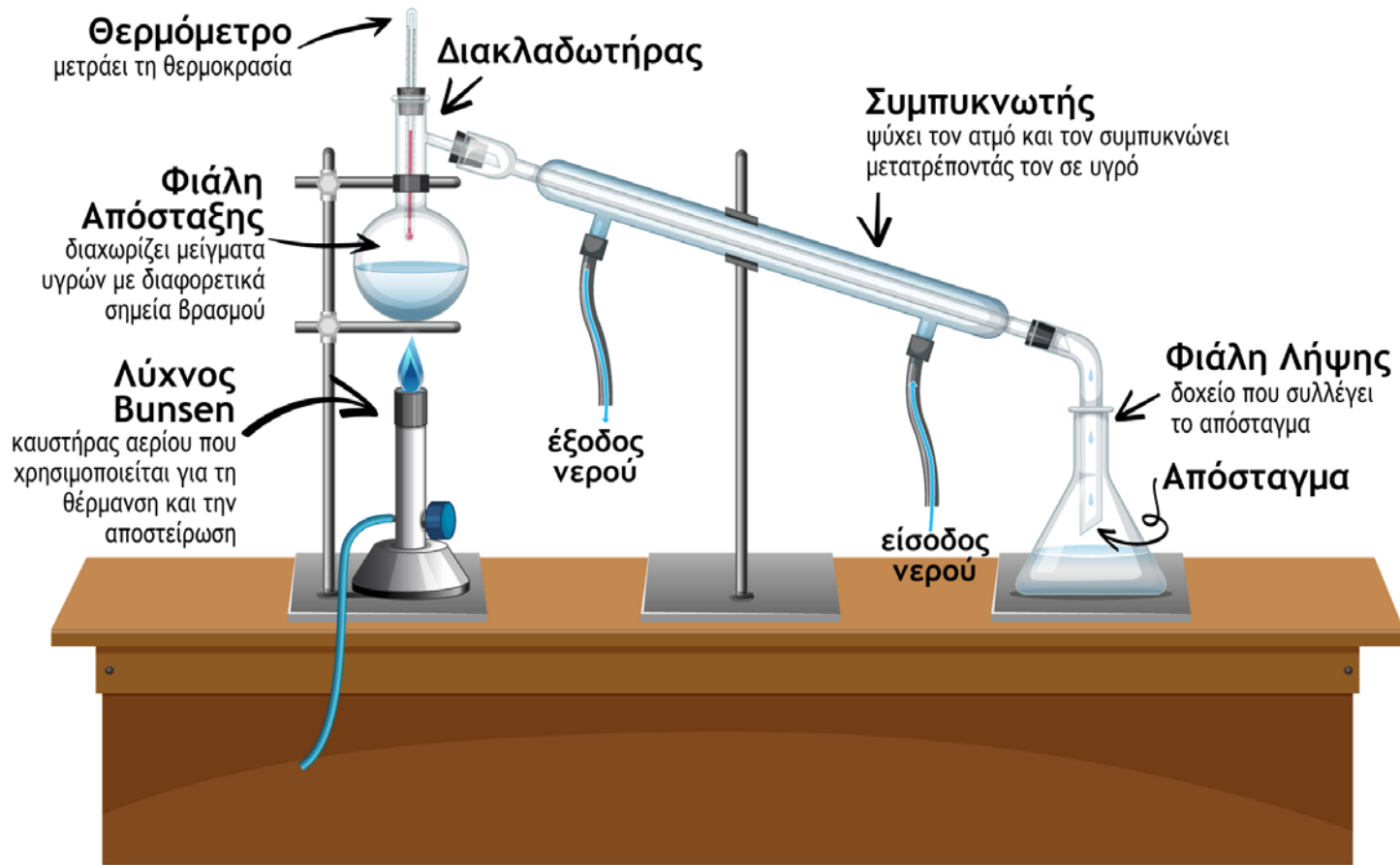
- Ένα σημείο στην περιοχή δύο φάσεων ενός διαγράμματος φάσεων δεν υποδεικνύει μόνο ποιοτικά τη συνύπαρξη των δύο φάσεων, αλλά αναπαριστά και τις σχετικές τους ποσότητες.
- Για την εύρεση των σχετικών ποσοτήτων δύο φάσεων ατμού (α) και υγρού (υ) που βρίσκονται σε ισορροπία, αρχικά μετρούνται οι αποστάσεις l_α και l_u κατά μήκος της οριζόντιας συνδετικής γραμμής και έπειτα χρησιμοποιείται ο κανόνας του μοχλού, βάσει του οποίου ισχύει ότι:

$$n_\alpha l_\alpha = n_u l_u$$



- Όπου n_α είναι η γραμμομοριακή ποσότητα της φάσης ατμού και n_u της υγρής φάσης.
- Επειδή στο διπλανό σχήμα $l_\alpha \approx l_u$, η γραμμομοριακή ποσότητα της φάσης α είναι περίπου ίση με αυτή της φάσης υ.
- Ο κανόνας του μοχλού εφαρμόζεται σε οποιοδήποτε διάγραμμα φάσεων.

Η απόσταξη μειγμάτων (1/4)



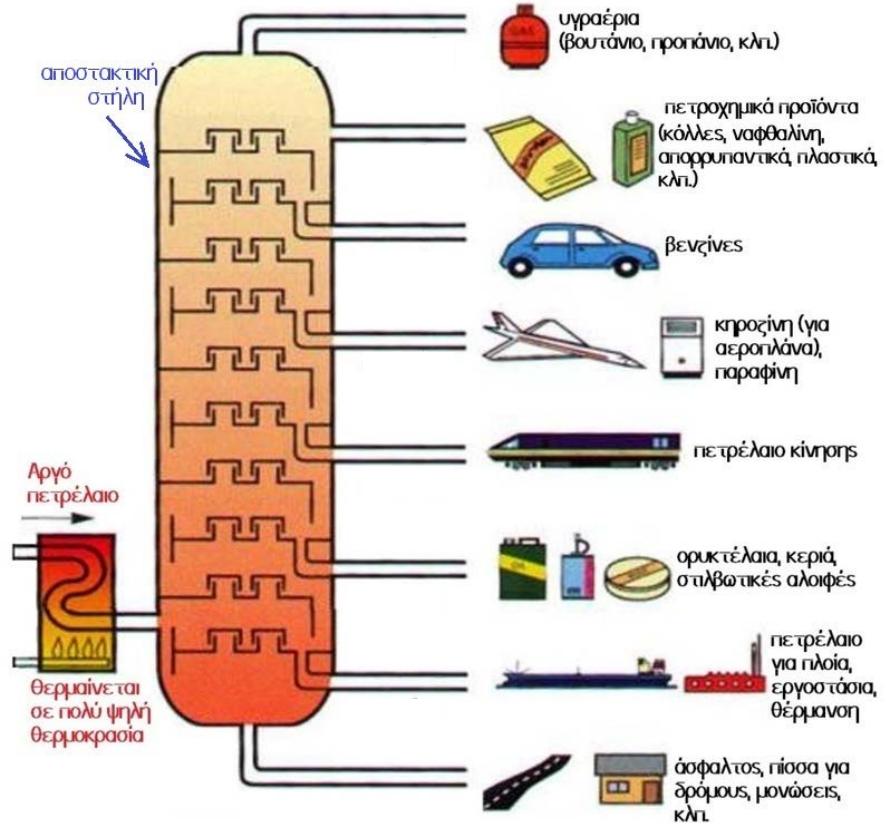
Η θέρμανση του αρχικά υγρού μείγματος παράγει ατμούς πλουσιότερους στο πιο πτητικό συστατικό, οι οποίοι αφού συμπυκνωθούν δίνουν υγρό πλουσιότερο στο πτητικό συστατικό. Το υγρό που απομένει στην φιάλη είναι πλουσιότερο στο μη πτητικό συστατικό.

Η απόσταξη μειγμάτων (2/4)



Αποστακτήριο για παραγωγή ρακής

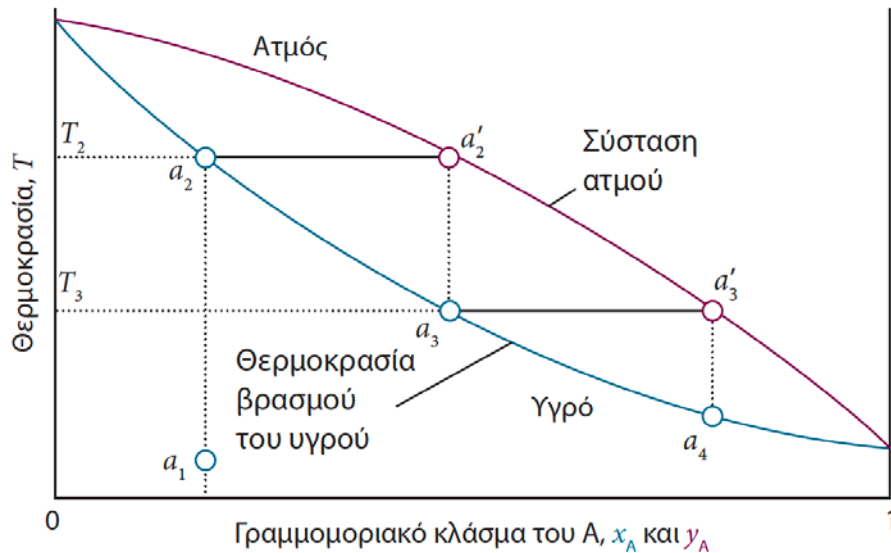
ΚΛΑΣΜΑΤΙΚΗ ΑΠΟΣΤΑΞΗ ΤΟΥ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ



Κλασματική απόσταξη αργού πετρελαίου

Η απόσταξη μειγμάτων (3/4)

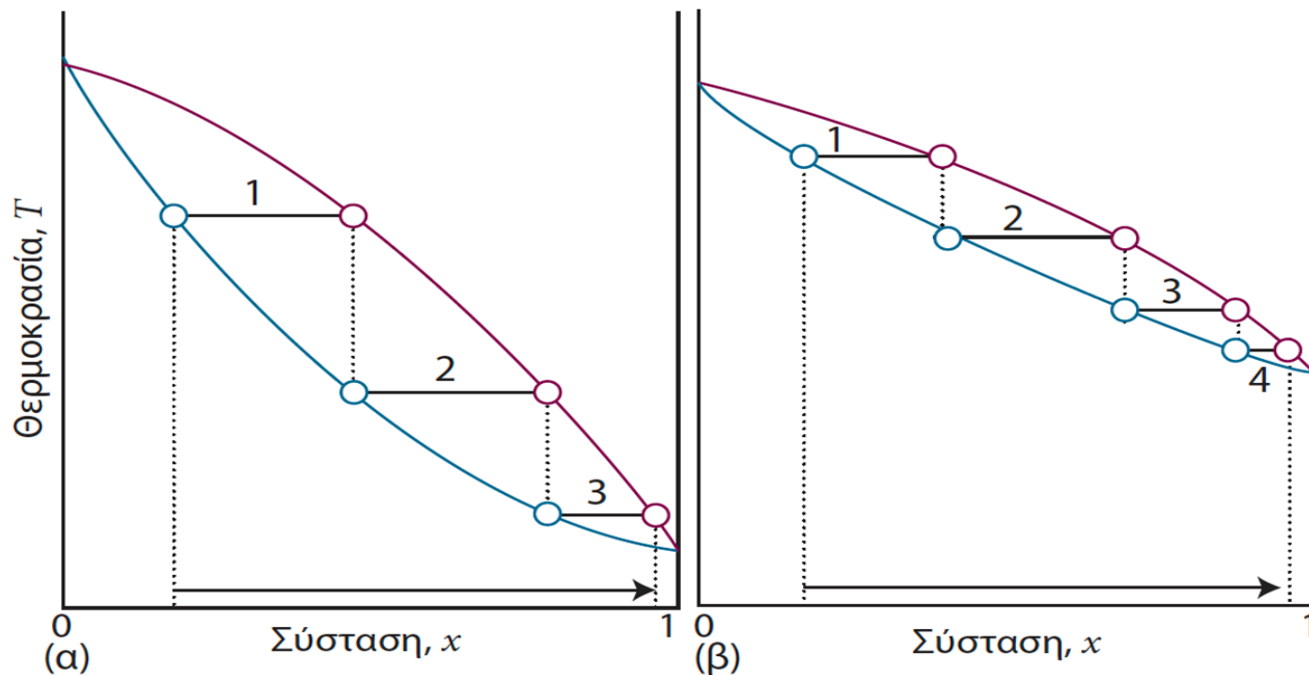
- Σε μια **απλή απόσταξη** ο ατμός απομακρύνεται και συμπυκνώνεται. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό ενός πτητικού υγρού από μια μη πτητική διαλυμένη ουσία ή από ένα στερεό.
- Στην **κλασματική απόσταξη**, ο κύκλος βρασμού και συμπύκνωσης επαναλαμβάνεται διαδοχικά. Η τεχνική χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό πτητικών υγρών.



- Αρχικά θερμαίνεται το υγρό σύστασης α_1
 - Στο σημείο βρασμού (T_2) έχει σύσταση $\alpha_2 = \alpha_1$, και αρχίζει να εξατμίζεται δίνοντας ατμούς σύστασης α'_2
 - Όταν επαναθερμαίνεται το πρώτο συμπύκνωμα που έχει σύσταση α_3 , βράζει σε θερμοκρασία T_3 και δίνει ατμό ακόμη πιο πλούσιο στο πιο πτητικό συστατικό (α'_3).
- Ο κύκλος μπορεί να επαναληφθεί έως ότου προκύψει σχεδόν καθαρό A στον ατμό και απομείνει σχεδόν καθαρό B στο υγρό.

Η απόσταση μειγμάτων (4/4)

- Η **απόδοση** μιας στήλης κλασματικής απόσταξης εκφράζεται μέσω του πλήθους των θεωρητικών πλακών (του αριθμού των βημάτων εξάτμισης και συμπύκνωσης που απαιτούνται για να προκύψει συμπύκνωμα δεδομένης σύστασης από ένα δεδομένο αρχικό διάλυμα).

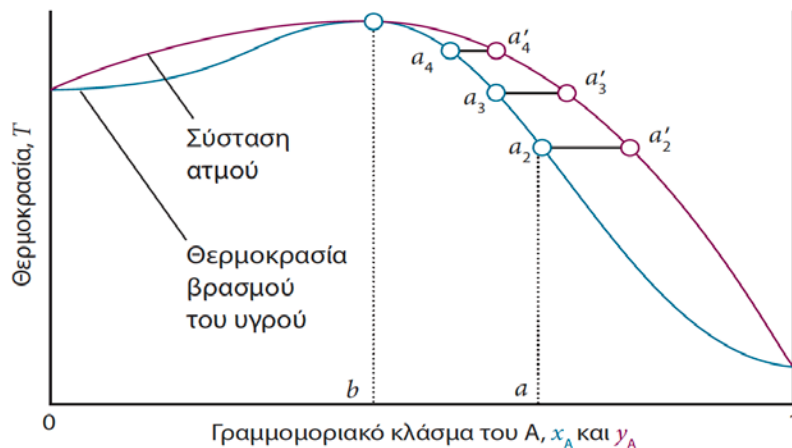


- Ο αριθμός των θεωρητικών πλακών είναι ο αριθμός των βημάτων που απαιτούνται για συγκεκριμένο βαθμό διαχωρισμού δύο συστατικών σε ένα μείγμα.

Αζεοτροπικά μείγματα

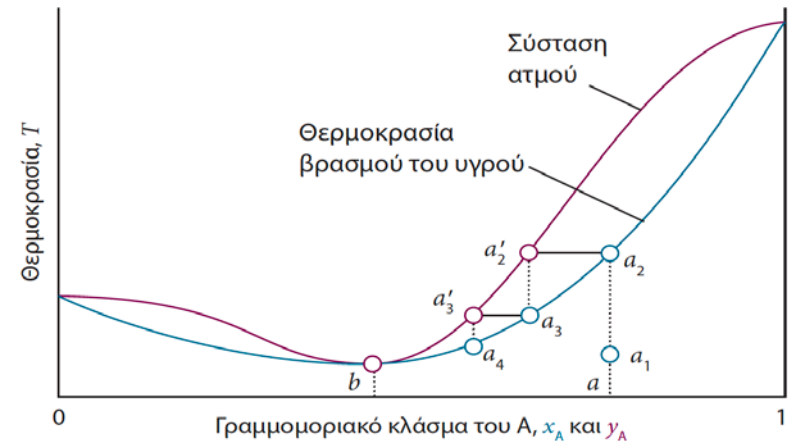
- Όταν ο παραγόμενος κατά την εξάτμιση ατμός έχει την ίδια σύσταση με το υγρό μείγμα, το μείγμα ονομάζεται **αζεοτροπικό**.
- Τα δυο υγρά δεν μπορούν να διαχωριστούν με απόσταξη καθώς το συμπύκνωμα του ατμού έχει την ίδια σύσταση με το αζεοτροπικό υγρό.

Αζεοτροπικό μείγμα υψηλού βρασμού



- Όταν το υγρό σύστασης a υπόκειται σε απόσταξη, η σύσταση του εναπομένοντος υγρού αλλάζει προς το b αλλά όχι πέρα από αυτό.

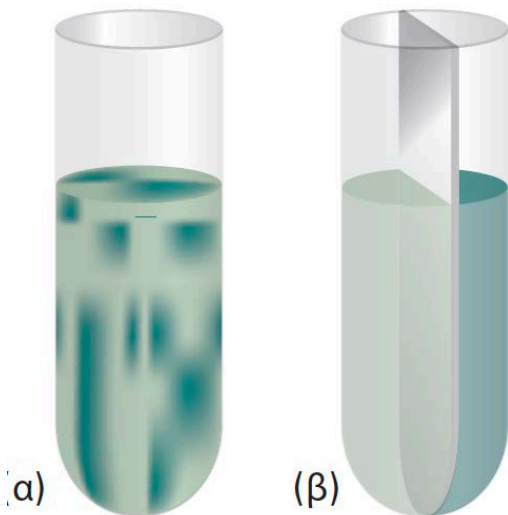
Αζεοτροπικό μείγμα χαμηλού βρασμού



- Όταν το υγρό σύστασης a υπόκειται σε κλασματική απόσταξη, ο ατμός σε ισορροπία μετατοπίζεται προς το b και τότε παραμένει αμετάβλητος.

Μη αναμείξιμα υγρά

- Έστω δυο μη αναμείξιμα υγρά (π.χ. Α: οκτάνιο και Β: νερό). Στην ισορροπία υπάρχει ελάχιστη ποσότητα του Α διαλυμένη στο Β και ελάχιστη ποσότητα του Β διαλυμένη στο Α → Και τα δυο υγρά είναι κορεσμένα στο άλλο συστατικό.

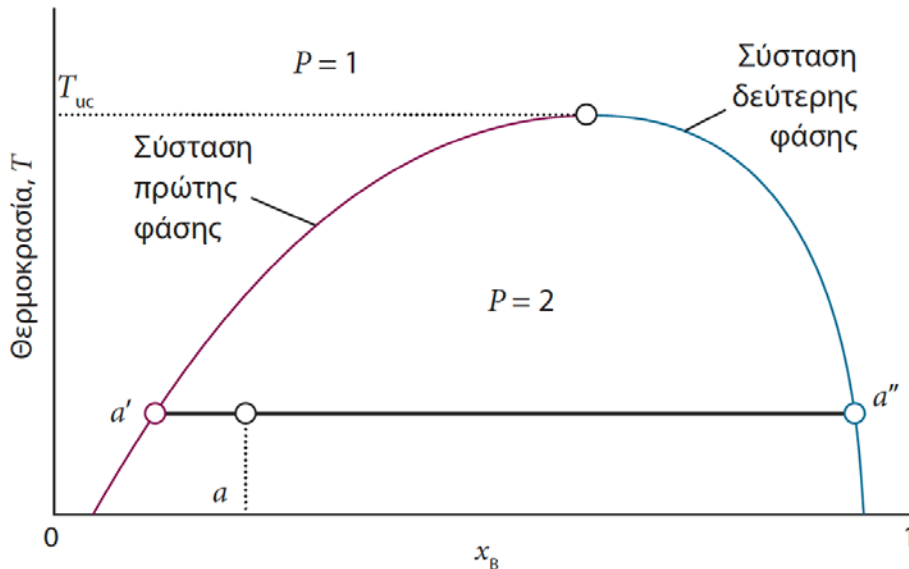


- Η ολική τάση ατμών του «μείγματος» είναι σχεδόν $p = p_A^* + p_B^*$
- Αυξάνοντας τη θερμοκρασία ώστε $p = 1 \text{ atm}$, αρχίζει ο βρασμός και το διάλυμα εκκαθαρίζεται από τις διαλυμένες ουσίες.
- Ωστόσο, το «μείγμα» βράζει σε θερμοκρασία μικρότερη από ότι κάθε συστημικό μόνο του, γιατί ο βρασμός αρχίζει όταν η ολική τάση ατμών φτάσει 1 atm (και όχι όταν η τάση ατμών του κάθε συστατικού φτάσει 1 atm).
- Ο βρασμός προκαλεί έντονη ανακίνηση του «μείγματος» ώστε κάθε συστατικό να παραμένει κορεσμένο στο άλλο.

- Η παρουσία κορεσμένων διαλυμάτων επιτρέπει στο «μείγμα» να βράζει σε χαμηλότερη θερμοκρασία απ' ότι το κάθε συστατικό μόνο του. Το φαινόμενο αξιοποιείται στην τεχνική της απόσταξης με υδρατμούς.

Διαχωρισμός φάσεων

- Ένα σύστημα που αποτελείται από δυο μερικώς αναμείξιμα υγρά περιλαμβάνει υγρά που δεν αναμειγνύονται σε όλες τις αναλογίες και όλες τις θερμοκρασίες (π.χ. εξάνιο-νιτροβενζόλιο).

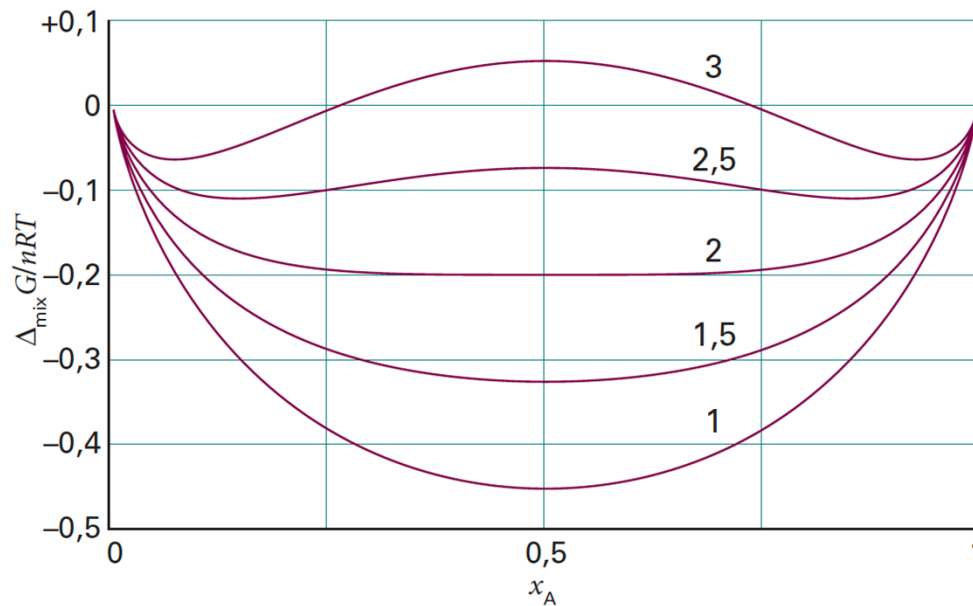


- Έστω ότι μικρή ποσότητα υγρού B προστίθεται σε ένα δείγμα άλλου υγρού A σε θερμοκρασία T' . Το υγρό B διαλύεται πλήρως και το δυαδικό σύστημα παραμένει μιας φάσης.
- Καθώς προστίθεται όλο και περισσότερο B, σε κάποιο στάδιο δεν μπορεί πλέον να διαλυθεί άλλο.

- Το δείγμα αποτελείται τώρα από δυο φάσεις σε ισορροπία, αυτή με τη μεγαλύτερη αφθονία που αποτελείται από A κορεσμένο σε B και εκείνη που περιέχει B κορεσμένο σε A.
- Οι σχετικές αφθονίες των δύο φάσεων υπολογίζονται από τον κανόνα του μοχλού.

Κρίσιμες θερμοκρασίες διαλύματος (1/4)

- Η άνω κρίσιμη θερμοκρασία διαλύματος, T_{uc} (ή άνω όριο θερμοκρασίας συνδιάλυσης) είναι η μεγαλύτερη θερμοκρασία στην οποία συμβαίνει διαχωρισμός φάσεων. Πάνω από αυτή τη θερμοκρασία τα δυο υγρά αναμειγνύονται πλήρως (σύστημα μιας φάσης).



- Η θερμοδυναμική ερμηνεία της T_{uc} εστιάζει στη $\Delta_{mix} G$ και στη μεταβολή της με τη θερμοκρασία.

$$H^E = n\xi RTx_Ax_B$$

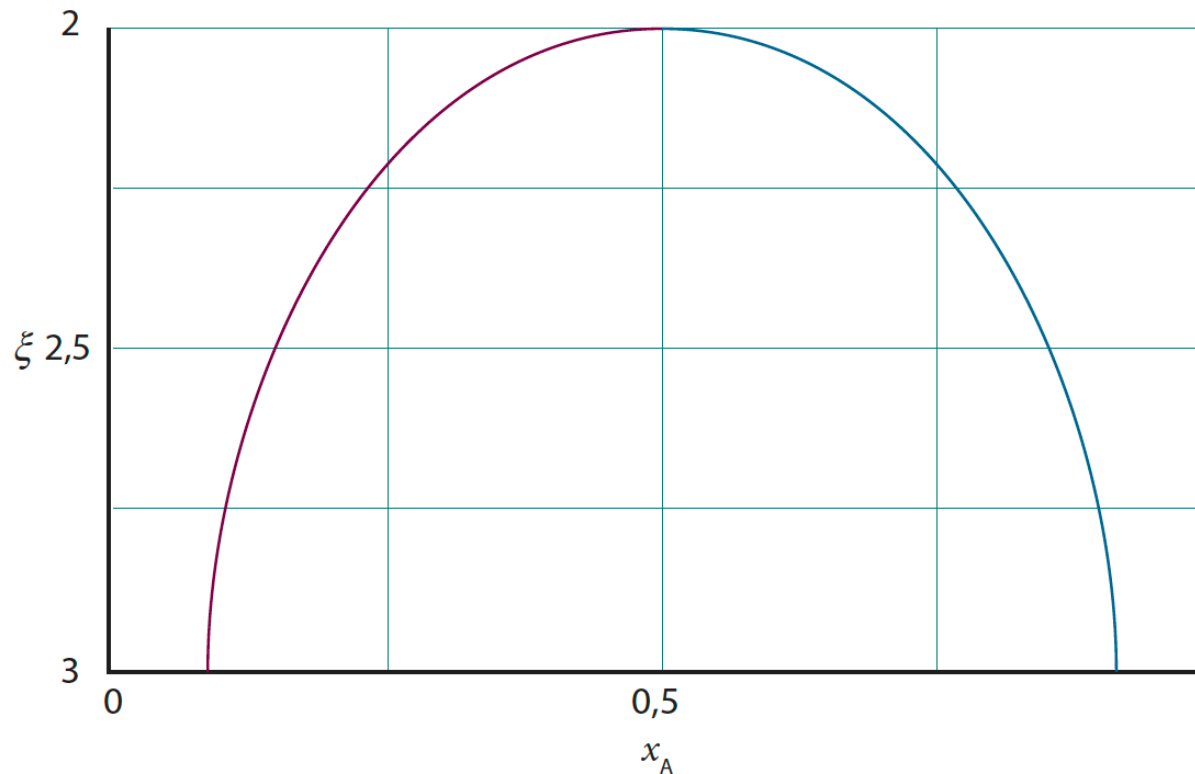
- Για τιμές του $\xi > 2$ η $\Delta_{mix} G$ εμφανίζει δύο ελάχιστα. Επομένως, για $\xi > 2$ αναμένεται να συμβαίνει διαχωρισμός φάσεων.

Θέτοντας $\frac{\partial \Delta_{mix} G}{\partial x_A} = 0$ μπορούμε να προσδιορίσουμε τις συστάσεις που αντιστοιχούν στα ελάχιστα. Έτσι, ισχύει ότι :

$$\ln \frac{x_A}{1-x_A} = -\xi (1-2x_A)$$

Κρίσιμες θερμοκρασίες διαλύματος (2/4)

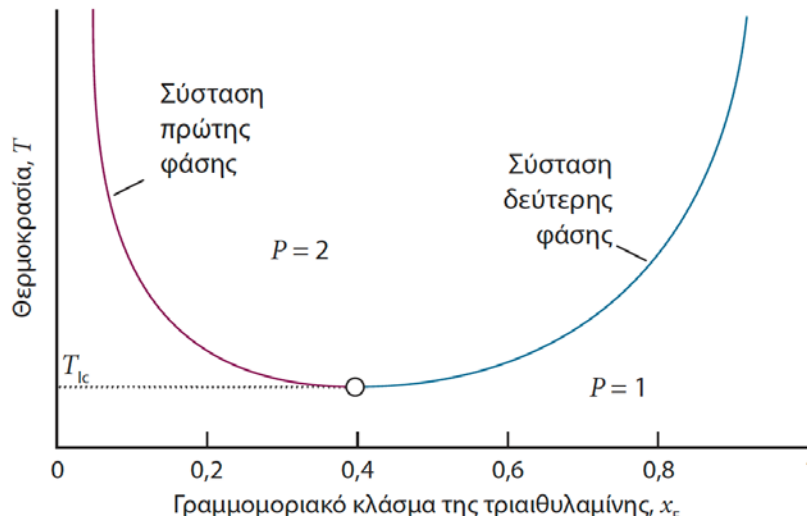
$$\ln \frac{x_A}{1-x_A} = -\xi (1-2x_A)$$



- Καθώς το ξ ελαττώνεται, τα δυο ελάχιστα πλησιάζουν και γίνονται ένα για $\xi=2$.

Κρίσιμες θερμοκρασίες διαλύματος (3/4)

- Μερικά συστήματα εμφανίζουν μια **κάτω κρίσιμη θερμοκρασία διαλύματος, T_{lc}** , (ή **κάτω όριο θερμοκρασίας συνδιάλυσης**), κάτω από την οποία αναμειγνύονται σε οποιαδήποτε αναλογία και πάνω από την οποία σχηματίζουν δύο φάσεις.



- Το σύστημα νερού – τριαιθυλαμίνης εμφανίζεται κάτω κρίσιμη θερμοκρασία στους 292 K.

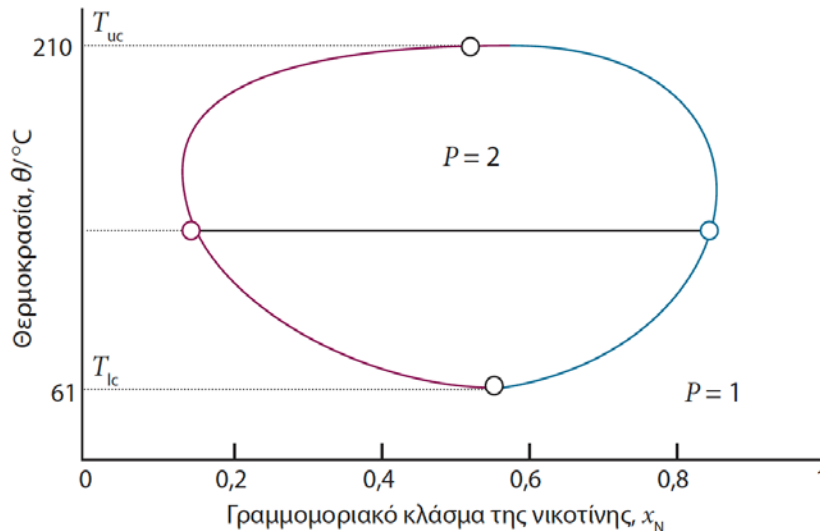
Σε αυτή την περίπτωση:

- Σε **χαμηλές θερμοκρασίες** τα δυο συστατικά είναι περισσότερο αναμείξιμα επειδή σχηματίζουν ένα ασθενές σύμπλοκο.
- Σε **υψηλότερες θερμοκρασίες** το σύμπλοκο διασπάται και τα δυο συστατικά είναι λιγότερο αναμείξιμα.

Κρίσιμες θερμοκρασίες διαλύματος (4/4)

- Μερικά συστήματα εμφανίζουν και άνω και κάτω κρίσιμη θερμοκρασία διαλύματος.

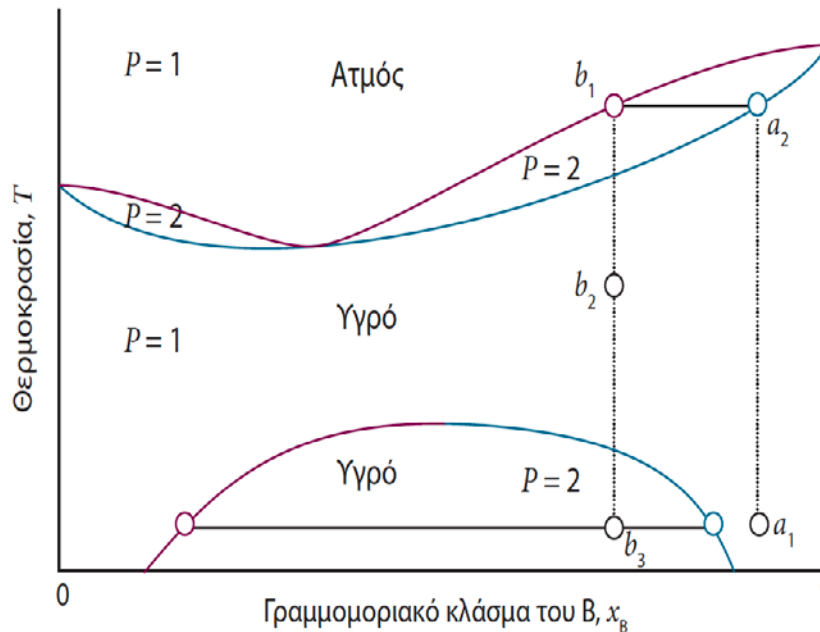
Διάγραμμα θερμοκρασίας – σύστασης
συστήματος νικοτίνης – νερού



- Σε χαμηλές θερμοκρασίες τα δυο συστατικά είναι περισσότερο αναμείξιμα επειδή σχηματίζουν ένα ασθενές σύμπλοκο.
 - Σε υψηλότερες θερμοκρασίες τα σύμπλοκα διασπώνται οπότε παρατηρείται μερική αναμειξιμότητα.
-
- Σε ακόμη υψηλότερες θερμοκρασίες η θερμική κίνηση των μορίων ομογενοποιεί ξανά το μείγμα, όπως και στα συνήθη μερικώς αναμείξιμα υγρά.

Απόσταση μερικώς αναμείξιμων υγρών (1/2)

Διάγραμμα φάσεων στο οποίο υπάρχει $T_{uc} \rightarrow$ Ο βρασμός συμβαίνει αφού ολοκληρωθεί η ανάμειξη

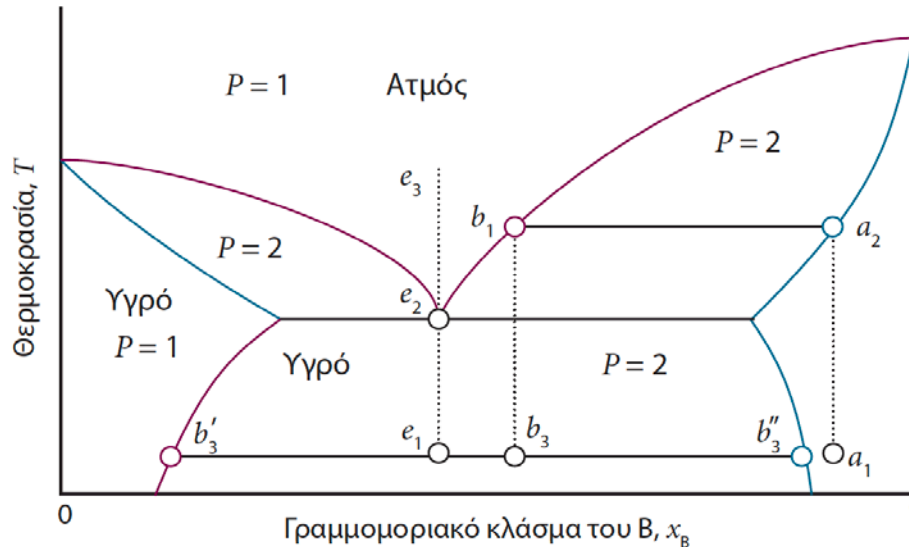


- Η απόσταση ενός μείγματος σύστασης a_1 οδηγεί σε ατμό σύστασης b_1 . Αυτός συμπυκνώνεται στο πλήρως αναμείξιμο διάλυμα b_2 .
- Διαχωρισμός φάσεων συμβαίνει με ψύξη σε ένα σημείο κάτω από την κατώτερη καμπύλη (το b_3).

- Καθώς η απόσταση συνεχίζεται, η σύσταση του απομένοντος υγρού αλλάζει.
- Όταν όλο το δείγμα έχει εξατμιστεί και συμπυκνωθεί, η σύσταση είναι πάλι a_1 .

Απόσταξη μερικώς αναμείξιμων υγρών (2/2)

Διάγραμμα φάσεων στην οποία δεν υπάρχει $T_{uc} \rightarrow$ Ο βρασμός συμβαίνει πριν ολοκληρωθεί η ανάμειξη



- Το απόσταγμα που προκύπτει από ένα διάλυμα σύστασης a_1 έχει σύσταση b_3 και είναι μείγμα δύο φάσεων.
- Η μια φάση έχει σύσταση b_3' , και η άλλη έχει σύσταση b_3'' .

- Το σύστημα στο e_1 σχηματίζει δυο φάσεις, οι οποίες παραμένουν (αλλά με μεταβαλλόμενες αναλογίες) έως το σημείο ζέσεως στο e_2 . Ο ατμός αυτού του μείγματος έχει την ίδια σύσταση με το υγρό (το υγρό είναι αζεοτροπικό).
- Ομοίως, συμπύκνωση ατμού σύστασης e_3 δίνει υγρό δύο φάσεων με την ίδια σύσταση.
- Επομένως, σε καθορισμένη θερμοκρασία, το μείγμα εξατμίζεται και συμπυκνώνεται σαν μια μόνο ουσία.

ΧΗΜ 201-ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι

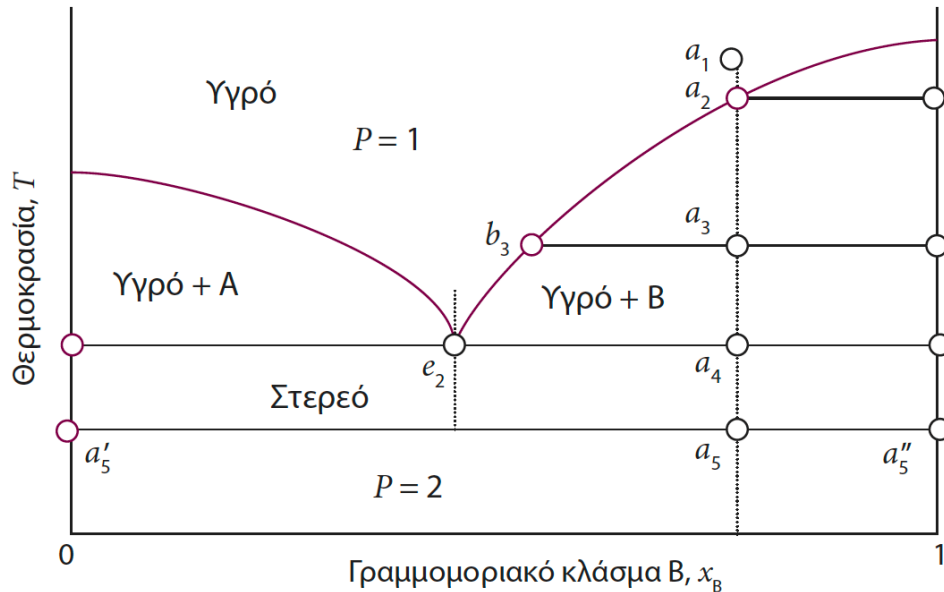
2^ο Εξάμηνο - 4^ο Εξάμηνο

**Διαγράμματα φάσεων δυαδικών συστημάτων: στερεά
Διαγράμματα τριαδικών συστημάτων
Ενεργότητες**

**Δρ. Πέτρος Γκίκας, Καθηγητής
Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος,
Πολυτεχνείο Κρήτης**

Ευτηκτικά μείγματα (1/3)

Διάγραμμα φάσεων για δύο σχεδόν μη αναμείξιμα στερεά και τα πλήρως αναμείξιμα υγρά τους.

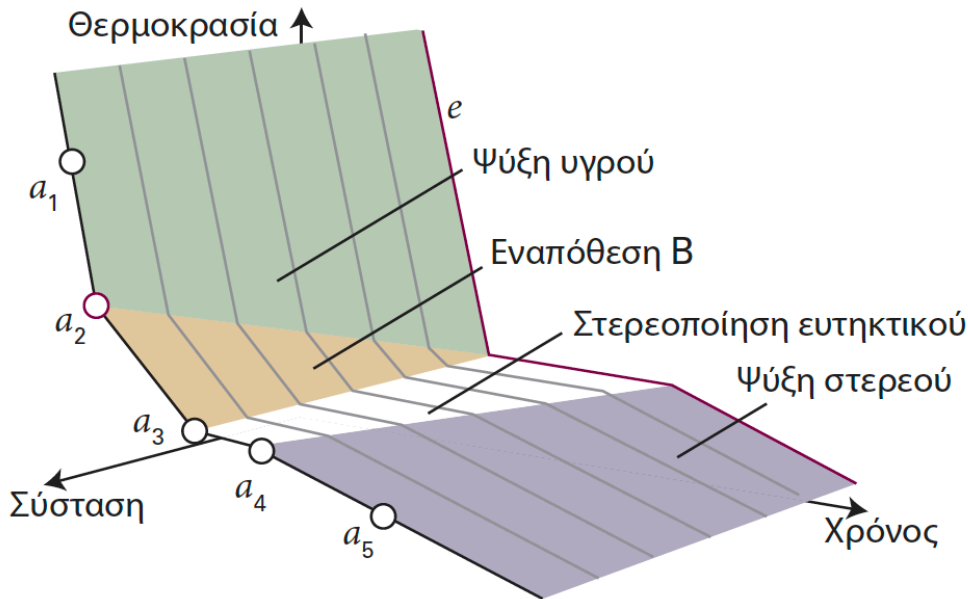


Καθώς το υγρό ψήχεται μπορούν να συμβαίνουν οι ακόλουθες αλλαγές:

- $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ Το σύστημα εισέρχεται στην περιοχή 2 φάσεων που ονομάζεται «Υγρό + B». Διαχωρίζεται από το διάλυμα καθαρό στερεό B και το υγρό γίνεται πλουσιότερο σε A.
- $\alpha_2 \rightarrow \alpha_3$ Σχηματίζεται περισσότερο B και οι σχετικές ποσότητες του στερεού και του υγρού (που βρίσκονται σε ισορροπία) δίνονται από τον κανόνα του μοχλού. Η υγρή φάση είναι πλουσιότερη σε A (η σύστασή της δίνεται από το b_3).
- $\alpha_3 \rightarrow \alpha_4$ Υπάρχει λιγότερο υγρό απ' όσο στο α_3 και η σύστασή του (στο α_4) δίνεται από το e_2 . Το υγρό αυτό στερεοποιείται δίνοντας ένα σύστημα 2 φάσεων, καθαρού B και καθαρού A.
- $\alpha_4 \rightarrow \alpha_5$ Υπάρχει καθαρό A και καθαρό B, όλα σε στερεή μορφή

Ευτηκτικά μείγματα (2/3)

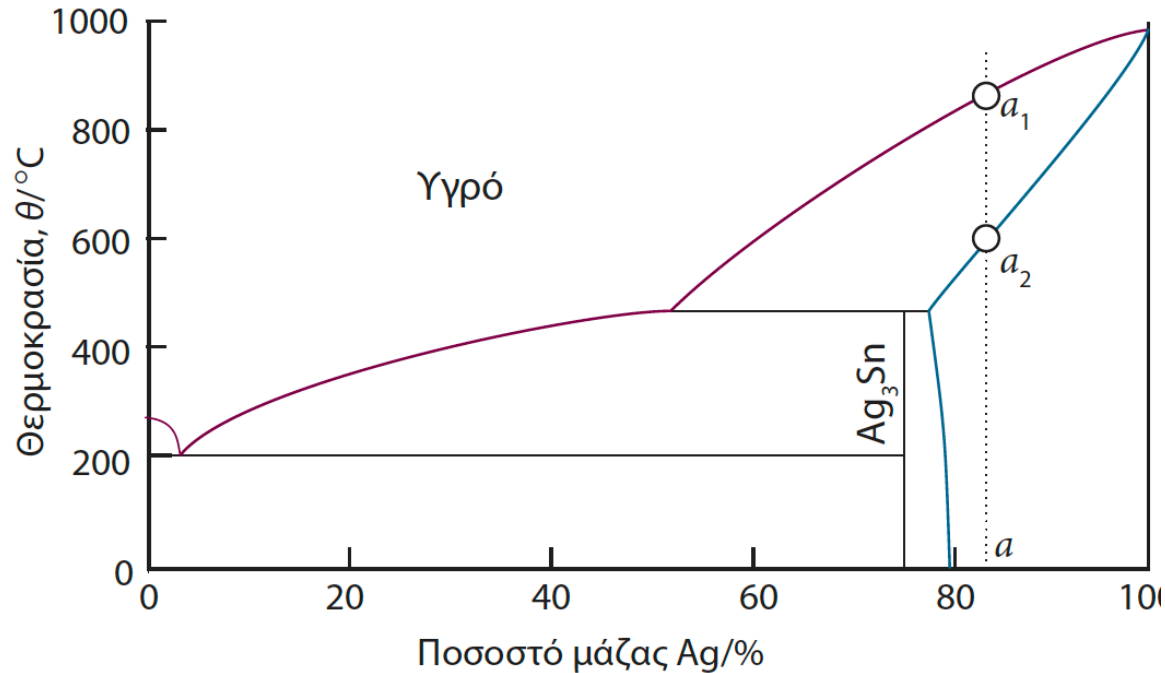
- Η θερμική ανάλυση είναι ένας πολύ χρήσιμος τρόπος ανίχνευσης των ευτηκτικών μειγμάτων.



- Το υγρό ψύχεται σταθερά από το a_1 έως το a_2 , όπου αρχίζει η εναπόθεση του Β. Η ψύξη στη συνέχεια είναι πιο αργή επειδή η στερεοποίηση του Β είναι εξώθερμη και καθυστερεί την ψύξη.
- Όταν το εναπομένον υγρό φθάσει στην ευτηκτική σύσταση, η θερμοκρασία παραμένει σταθερή έως ότου στερεοποιηθεί όλο το δείγμα. Η περιοχή αυτή σταθερής θερμοκρασίας καλείται **ευτηκτική παύση**.
- Αν το υγρό είχε αρχικά την **ευτηκτική σύσταση e**, το υγρό ψύχεται σταθερά έως τη θερμοκρασία πήξης του ευτηκτικού, όπου λαμβάνει χώρα μιας μεγάλης διάρκειας ευτηκτική παύση έως ότου στερεοποιηθεί όλο το δείγμα.

Ευτηκτικά μείγματα (3/3)

Διάγραμμα φάσεων για το δυαδικό σύστημα άργυρος/κασσίτερος

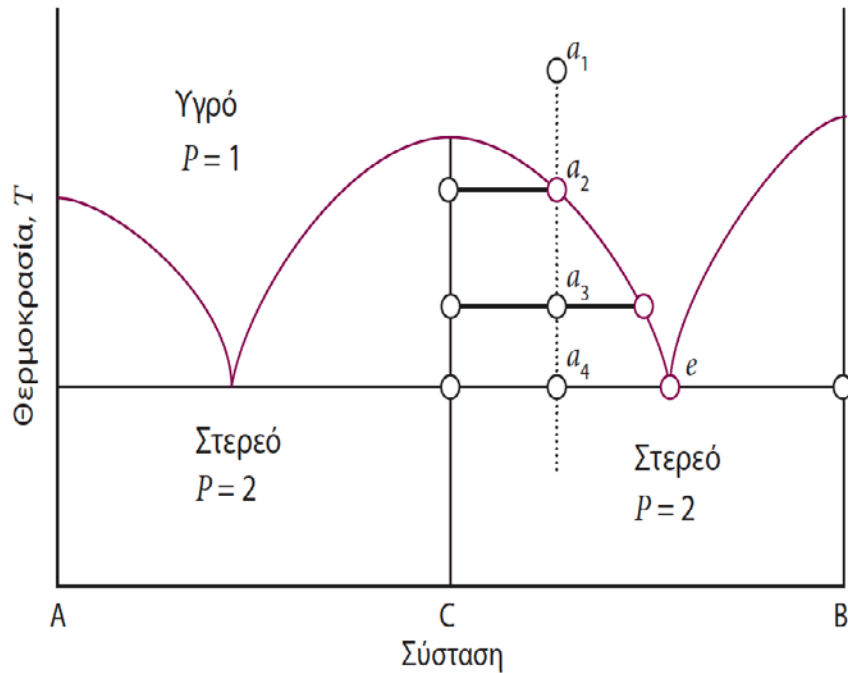


- Όταν το υγρό σύστασης a ψύχεται, στερεός άργυρος διαλυμένος σε κασσίτερο αρχίζει να εναποτίθεται στο a_1 και το μείγμα στερεοποιείται πλήρως στο a_2 .

Αντιδρώντα συστήματα

Πολλά δυαδικά μείγματα των A και B αντιδρούν παράγοντας νέες ενώσεις.

Διάγραμμα φάσεων για ένα σύστημα στο οποίο τα A και B σχηματίζουν την ένωση $C = AB$ (όπου το C είναι πραγματική ένωση και όχι απλά ένα ισογραμμιακό μείγμα)



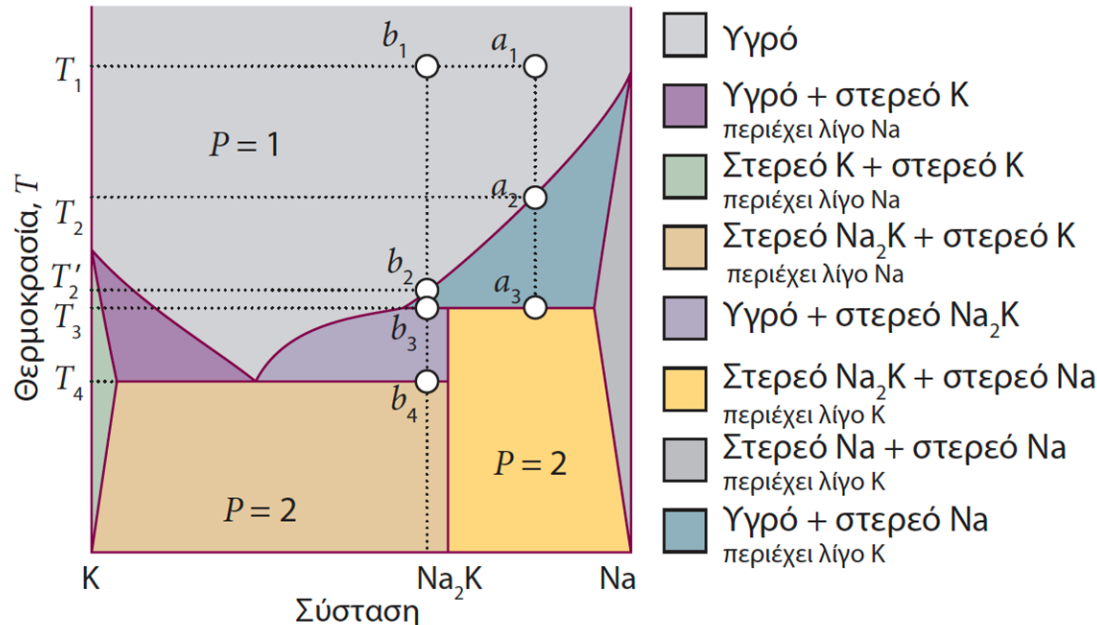
- Ένα σύστημα που περιέχει B σε περίσσεια και A, αποτελείται από C και B που δεν έχει αντιδράσει. Είναι ένα δυαδικό σύστημα B και C που σχηματίζει ευτηκτικό.
- Το στερεό που εναποτίθεται κατά την ψύξη κατά μήκος της ισοπληθούς α είναι η ένωση C.
- Σε θερμοκρασίες κάτω από το a_4 υπάρχουν δύο στερεές φάσεις η C και η B.

- Η καθαρή ένωση C ακολουθεί **συγκλίνουσα τήξη**, δηλαδή η σύσταση του υγρού που σχηματίζει είναι ίδια με εκείνη της στερεής ένωσης.

Αποκλίνουσα τήξη (1/3)

Σε μερικές περιπτώσεις η ένωση C δεν είναι σταθερή στην υγρή φάση.
Παράδειγμα: το κράμα Na_2K , το οποίο υπάρχει μόνο σε στερεή μορφή.

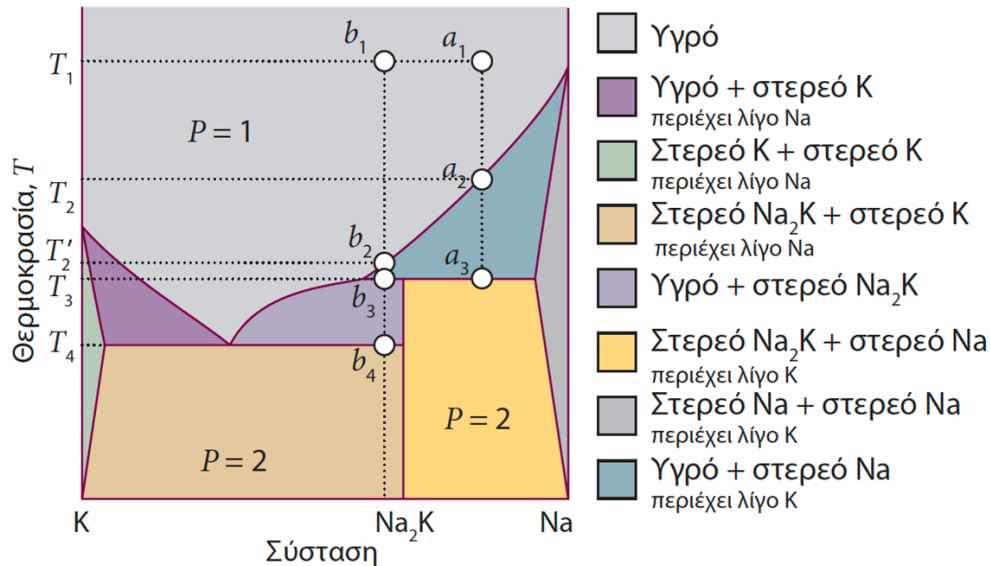
Ερμηνεία της ισοπληθούς που διέρχεται από το α_1 .



- $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$. Εναποτίθεται στερεό διάλυμα πλούσιο σε Na (στο α_2) και το απομένον υγρό είναι πλουσιότερο σε K.
- **Κάτω από το α_3 .** Το δείγμα είναι τώρα εξ ολοκλήρου στερεό και αποτελείται από ένα στερεό διάλυμα πλούσιο σε Na και από στερεό Na_2K .

Αποκλίνουσα τήξη (2/3)

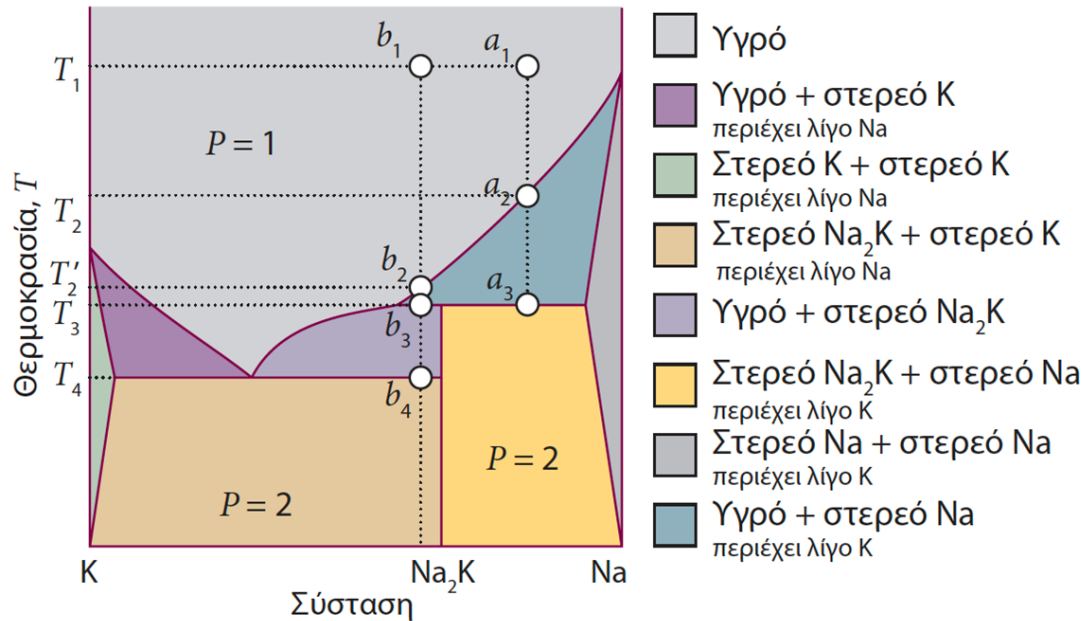
Ερμηνεία της ισοπληθούς που διέρχεται από το b_1 .



- $b_1 \rightarrow b_2$. Στην οριακή γραμμή (στο b_2) αρχίζει να εναποτίθεται στερεό διάλυμα πλούσιο σε Na.
- $b_2 \rightarrow b_3$ Εναποτίθεται στερεό διάλυμα πλούσιο σε Na, αλλά στο b_3 αρχίζει η αντίδραση σχηματισμού Na_2K .

- Στο b_3 υπάρχουν 3 φάσεις σε αμοιβαία ισορροπία: υγρό, η ένωση Na_2K και ένα στερεό διάλυμα πλούσιο σε Na. Η οριζόντια γραμμή που αναπαριστά αυτή την ισορροπία ονομάζεται **περιτηκτική γραμμή**. Το υγρό μείγμα Na/K είναι σε ισορροπία με λίγο στερεό Na_2K , αλλά δεν υπάρχει ακόμα σε υγρή ένωση.

Αποκλίνουσα τήξη (3/3)



- $b_3 \rightarrow b_4$ αυξάνει η ποσότητα της στερεής ένωσης, έως ότου στο b_4 το υγρό αποκτά την ευτηκτική του σύσταση. Τότε στερεοποιείται και προκύπτει ένα στερεό δυο φάσεων (στερεό πλούσιο σε K και στερεό Na_2K).

- Αν το στερεό επαναθερμανθεί, η ακολουθία των γεγονότων αντιστρέφεται. Δεν σχηματίστηκε υγρό Na_2K σε κανένα στάδιο (διότι είναι πολύ ασταθές για να υπάρξει ως υγρό).
- Η συμπεριφορά αυτή αποτελεί παράδειγμα **αποκλίνουσας τήξης**: όταν μια ένωση λιώνει διαχωρίζεται στα συστατικά της και δεν σχηματίζει η ίδια υγρή φάση.

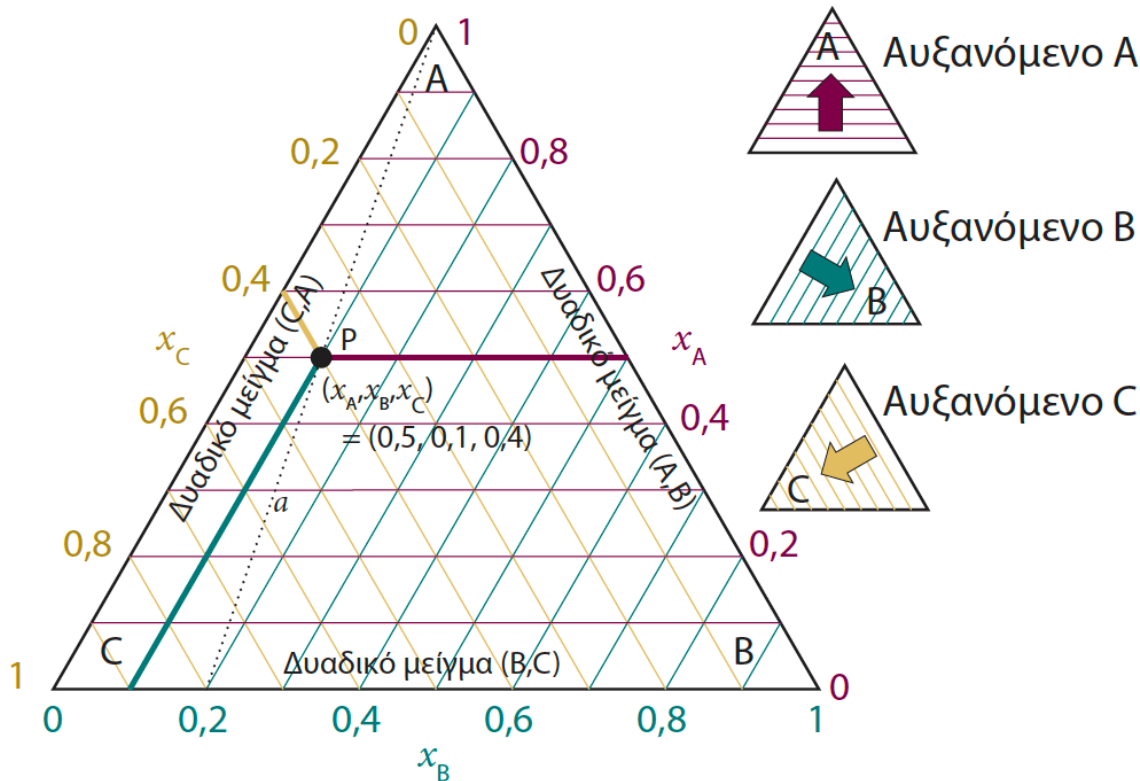
Τριγωνικά διαγράμματα φάσεων

Κανόνας των φάσεων: $F = C - P + 2$

Οπότε για τριαδικά συστήματα $F = 3$ (σε σταθερές $p, T \rightarrow F = 1$)

Τα γραμμομοριακά κλάσματα των τριών συστατικών ενός τριαδικού συστήματος ικανοποιούν τη σχέση:

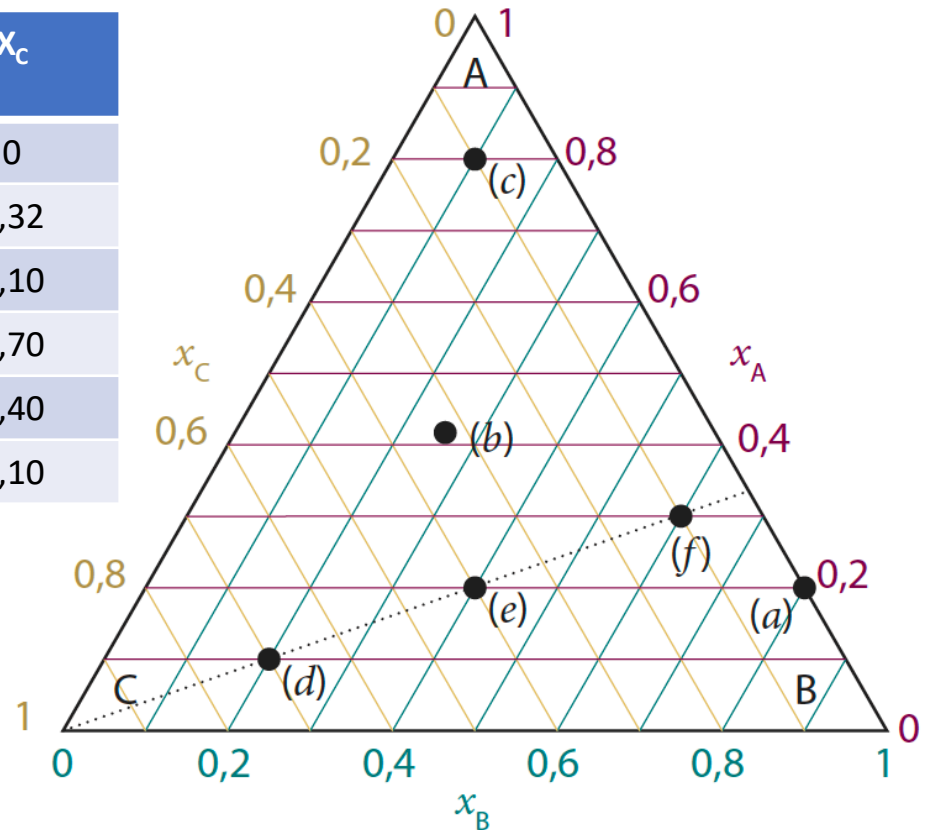
$$x_A + x_B + x_C = 1$$



- Κάθε κορυφή αντιστοιχεί σε καθαρή ουσία (A, B ή C)
- Κάθε πλευρά αντιστοιχεί σε ένα δυαδικό σύστημα.
- Όλα τα σημεία κατά μήκος της **εστιγμένης ευθείας α** αντιστοιχούν σε γραμμομοριακά κλάσματα των C και B με την ίδια αναλογία.

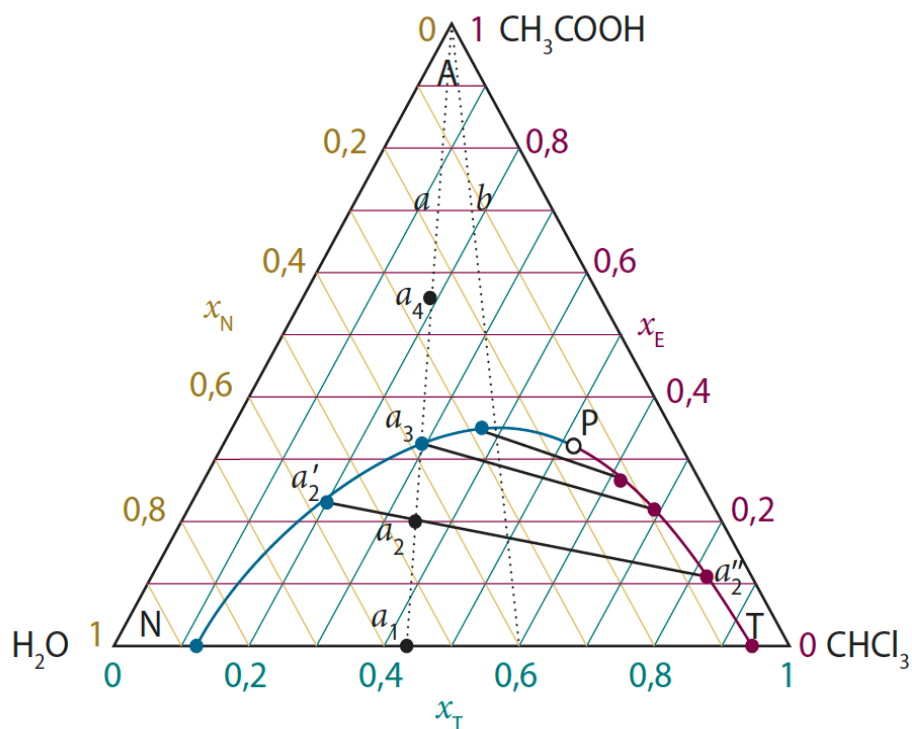
Τριγωνικά διαγράμματα φάσεων

Σημείο	x_A	x_B	x_C
a	0,20	0,80	0
b	0,42	0,26	0,32
c	0,80	0,10	0,10
d	0,10	0,20	0,70
e	0,20	0,40	0,40
f	0,30	0,60	0,10



- Ένα τρίγωνο αναπαριστά την ισορροπία όταν ένας από τους χαμένους βαθμούς ελευθερίας έχει ορισμένη τιμή, π.χ. η θερμοκρασία.
- Διαφορετικές θερμοκρασίες προκαλούν διαφορετική συμπεριφορά ισορροπίας και επομένως δημιουργούν διαφορετικά τριγωνικά διαγράμματα φάσεων.

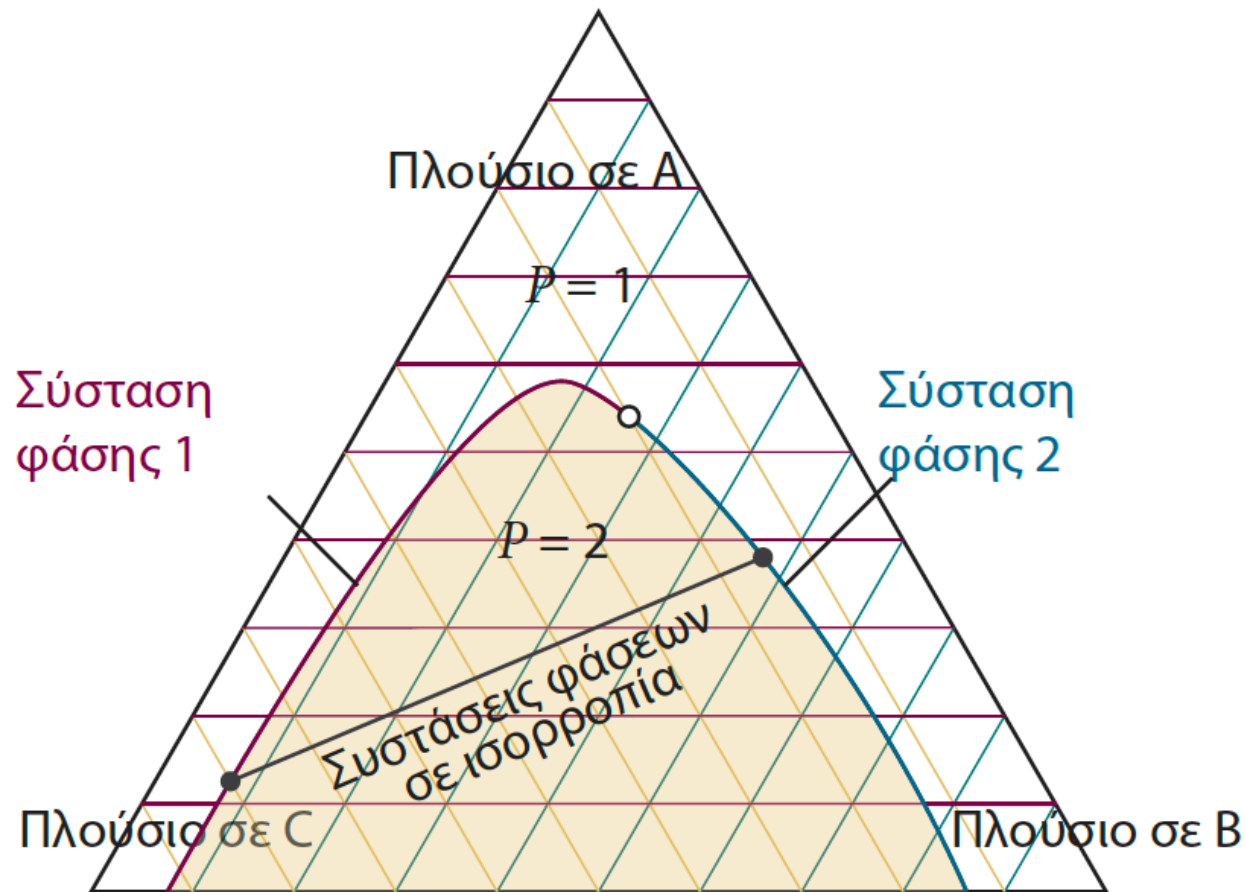
Μερικώς αναμείξιμα υγρά (1/2)


$$N \rightarrow H_2O, \quad A \rightarrow CH_3COOH, \quad T \rightarrow CHCl_3$$

Το **σημείο Ρ** ονομάζεται **πλεκτό σημείο**, όπου οι συστάσεις των δύο φάσεων σε ισορροπία είναι ίδιες.

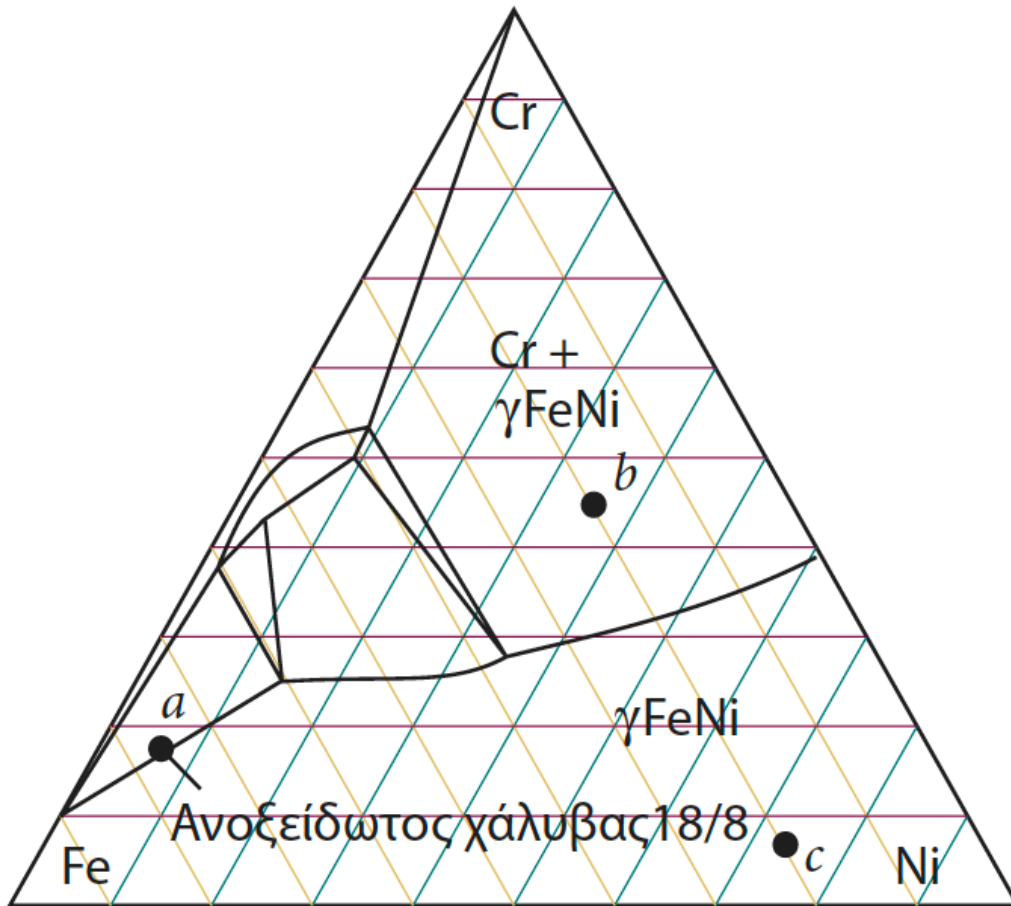
- Τα δυαδικά μείγματα N-A και A-T είναι πλήρως αναμείξιμα
- Το δυαδικό μείγμα N-T είναι μερικώς αναμείξιμο
- α_1 Δύο φάσεις μειγμάτων N και T
- $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ Η πρόσθεση A οδηγεί το σύστημα κατά μήκος της ευθείας που ενώνει το α_1 με την κορυφή A. Το σύστημα παραμένει διφασικό, με τις συστάσεις των δύο φάσεων (στο α_2) να δίνονται από τα α'_2 και α''_2
- $\alpha_2 \rightarrow \alpha_3$ Στο α_3 υπάρχουν δύο φάσεις, αλλά η πλούσια σε T φάση υπάρχει μόνο σε ίχνη (κανόνας του μοχλού)
- $\alpha_3 \rightarrow \alpha_4$ Περαιτέρω πρόσθεση A (πέραν του α_3) δημιουργεί μονοφασικό σύστημα

Μερικώς αναμείξιμα υγρά (2/2)



Η περιοχή κάτω από την καμπύλη αποτελείται από δύο φάσεις και οι συστάσεις τους (στην ισορροπία) δίνονται από τα άκρα των συνδετικών γραμμών (οι οποίες προσδιορίζονται πειραματικά)

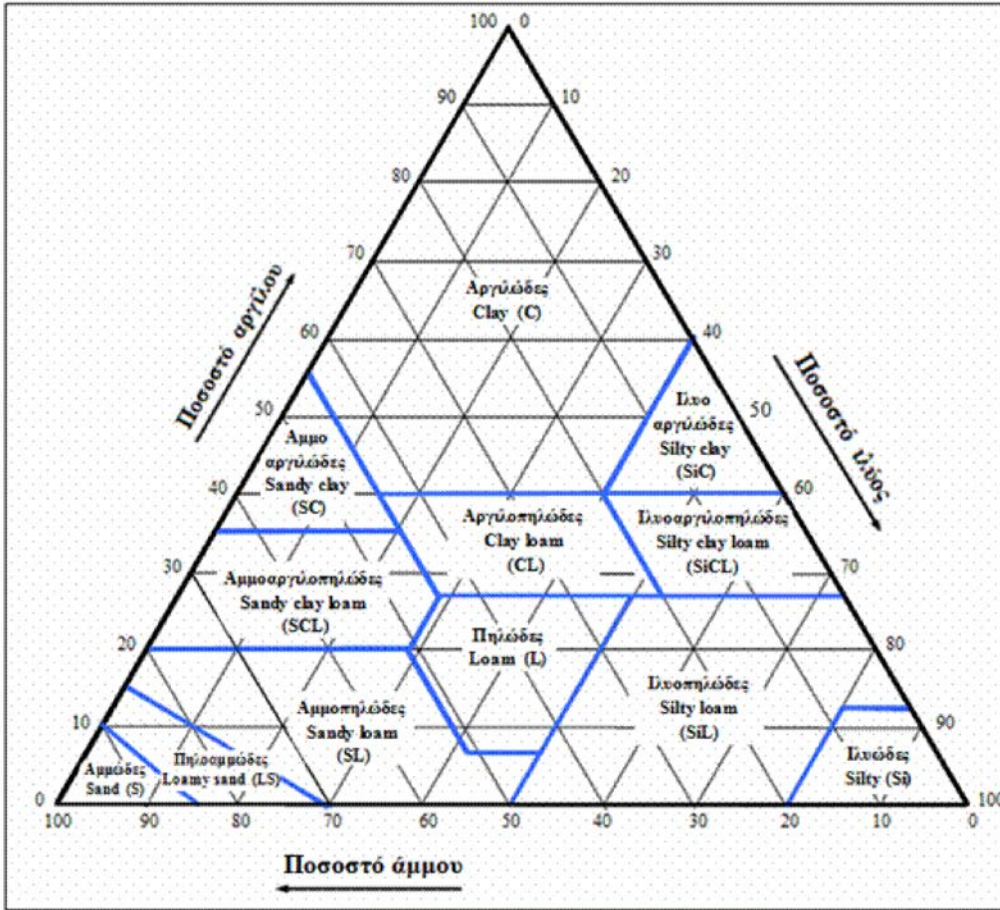
Τριαδικά στερεά (1/2)



- Οι άξονες δηλώνουν συστάσεις ποσοστιαίας μάζας.
- Το σημείο α αντιστοιχεί σε σύσταση 74% Fe, 18% Cr και 8% Ni. Πρόκειται για η σύσταση της πιο συνηθισμένης μορφής ανοξείδωτου χάλυβα (γνωστό ως «ανοξείδωτος χάλυβας 18-8»)

Τριγωνικό διάγραμμα φάσεων για το τριαδικό σύστημα του ανοξείδωτου χάλυβα που αποτελείται από σίδηρο, νικέλιο και χρώμιο

Τριαδικά στερεά (2/2)



Αμμόδης	1	Αμμόδης	Χονδρόκοκκα
	2	Πηλοαμμόδης	
Πηλώδης	3	Αμμοπηλώδης	Μετρίως χονδρόκοκκα
	4	Λιαν λεπτή αμμοπηλώδης	Μέσα
	5	Πηλώδης	
	6	Πυροπηλώδης	
	7	Πυρώδης	Μετρίως λεπτόκοκκα
	8	Αμμοαργιλοπηλώδης	
	9	Αργιλοπηλώδης	
	10	Πυροαργιλοπηλώδης	
Αργιλώδης	11	Αμμοαργιλώδης	Λεπτόκοκκα
	12	Πυροαργιλώδης	
	13	Αργιλώδης	

Τριγωνικό διάγραμμα για την κατάταξη εδαφών ανάλογα με την
κοκκομετρική τους σύσταση

Η ενεργότητα του διαλύτη (1/2)

- Η ενεργότητα είναι μια ενεργός συγκέντρωση που διατηρεί τη μορφή της έκφρασης για το χημικό δυναμικό.

- Το χημικό δυναμικό ενός πραγματικού ή ιδανικού διαλύτη δίνεται από τη σχέση:

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln \frac{p_A}{p_A^*}$$

- όπου p_A είναι η τάση ατμών του καθαρού A και p_A^* η τάση ατμών του A όταν αποτελεί συστατικό ενός διαλύματος.

- Για ιδανικό διάλυμα, ο διαλύτης υπακούει στο νόμο του Raoult σε όλες τις συγκεντρώσεις οπότε προκύπτει ότι:

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A$$

- Όταν το διάλυμα δεν υπακούει στο νόμο του Raoult, τότε μπορούμε να διατηρήσουμε τη μορφή της σχέσης, γράφοντας:

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln \alpha_A$$

- Η ποσότητα α_A είναι η ενεργότητα του A, ένα είδος «ενεργού» γραμμομοριακού κλάσματος. Ισχύει ότι:

$$\alpha_A = \frac{p_A}{p_A^*}$$

Η ενεργότητα του διαλύτη (2/2)

- Επειδή όλοι οι διαλύτες υπακούουν στο νόμο του **Raoult** καθώς και η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας $\rightarrow 0$:

$$\alpha_A \rightarrow x_A, \text{ καθώς } x_A \rightarrow 1$$

- Για να εκφράσουμε αυτή τη σύγκλιση εισάγουμε τον **συντελεστή ενεργότητας**, γ , μέσω του ορισμού:

$$\alpha_A = \gamma_A x_A, \quad \gamma_A \rightarrow 1 \text{ καθώς } x_A \rightarrow 1$$

- Τότε το χημικό δυναμικό του διαλύτη είναι:

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A + RT \ln \gamma_A$$

- Η πρότυπη κατάσταση του διαλύτη επιτυγχάνεται όταν $x_A = 1$ **πίεση** είναι **1 bar**.

Η ενεργότητα της διαλυμένης ουσίας (1/2)

- Σε **αραιά ιδανικά διαλύματα**, η τάση ατμών μιας διαλυμένης ουσίας B που υπακούει στο νόμο του Henry δίνεται από τη σχέση $p_B = K_B x_B$, όπου K_B είναι μια εμπειρική σταθερά. Σε αυτή την περίπτωση το μ_B είναι:

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln \frac{p_B}{p_B^*} = \mu_B^* + RT \ln \frac{K_B x_B}{p_B^*} = \mu_B^* + RT \ln \frac{K_B}{p_B^*} + RT \ln x_B$$

- Οι παράμετροι K_B και p_B^* είναι χαρακτηριστικές της διαλυμένης ουσίας οπότε προκύπτει ένα νέο χημικό δυναμικό:

$$\mu_B^\ominus = \mu_B^* + RT \ln \frac{K_B}{p_B^*}$$

- Συνδυάζοντας τις παραπάνω εξισώσεις προκύπτει ότι:

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln x_B$$

- Αν το διάλυμα είναι ιδανικό $K_B = p_B^*$, τότε ισχύει ότι: $\mu_B^\ominus = \mu_B^*$

Η ενεργότητα της διαλυμένης ουσίας (2/2)

- Σε **πραγματικά διαλύματα**, όπου υπάρχουν αποκλίσεις από τον νόμο του Henry εισάγουμε την ενεργότητα α_B στη θέση του x_B , οπότε γράφουμε:

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln \alpha_B$$

- Η τιμή της α_B σε κάθε συγκέντρωση ισούται με:

$$\alpha_B = \frac{p_B}{K_B}$$

- Ο **συντελεστής ενεργότητας** της διαλυμένης ουσίας ορίζεται ως:

$$\alpha_B = \gamma_B x_B$$

- Όλες οι αποκλίσεις από την **ιδανικότητα** εμπεριέχονται στο συντελεστή ενεργότητας γ_B . Επειδή η διαλυμένη ουσία υπακούει στον νόμο του Henry ($p_B = K_B x_B$), καθώς η συγκέντρωση τείνει στο μηδέν, ισχύει ότι:

$$\alpha_B \rightarrow x_B \text{ και } \gamma_B \rightarrow 1 \text{ καθώς } x_B \rightarrow 0$$

Ενεργότητες συναρτήσε γραμμομοριακότητων κατά βάρος

- Στη χημεία, οι συστάσεις εκφράζονται συχνά ως γραμμομοριακότητες κατά βάρος, b , αντί ως γραμμομοριακά κλάσματα. Είναι επομένως βολικό να γράψουμε ότι:

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln b_B$$

- Σύμφωνα με αυτόν τον ορισμό, το χημικό δυναμικό έχει την πρότυπη τιμή του όταν η γραμμομοριακότητα κατά βάρος του B είναι ίση με $b^\ominus$ (1 mol kg^{-1}).
- Καθώς $b_B \rightarrow 0$, $\mu_B \rightarrow \infty$. Δηλαδή όσο πιο αραιωμένη είναι η διαλυμένη ουσία, τόσο πιο θερμοδυναμικά σταθερή καθίσταται. Η πρακτική συνέπεια αυτού του αποτελέσματος είναι ότι είναι πολύ δύσκολο να απομακρύνουμε τα τελευταία ίχνη της διαλυμένης ουσίας από ένα διάλυμα.
- Οι αποκλίσεις ενσωματώνονται από την ιδανικότητα με την εισαγωγή μιας αδιάστατης ενεργότητας a_B , έναν αδιάστατο συντελεστή ενεργότητας γ_B και έτσι ισχύει ότι:

$$a_B = \gamma_B \frac{b_B}{b^\ominus} \text{ όπου } \gamma_B \rightarrow 1 \text{ καθώς } b_B \rightarrow 1$$

- Το χημικό δυναμικό μιας πραγματικής διαλυμένης ουσίας σε κάθε γραμμομοριακότητα κατά βάρος είναι:

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln a_B$$

Οι ενεργότητες των κανονικών διαλυμάτων

- Οι συντελεστές ενεργότητας ενός κανονικού διαλύματος δίνονται από εξισώσεις που είναι γνωστές ως εξισώσεις Margules:

$$\ln \gamma_A = \xi x_B^2$$

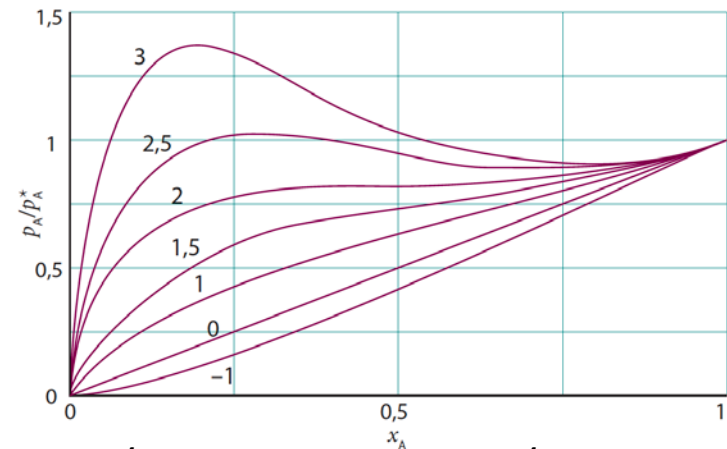
$$\ln \gamma_B = \xi x_A^2$$

- Με βάση τις εξισώσεις Margules, η ενεργότητα του A γράφεται ως εξής:

$$a_A = \gamma_A x_A = x_A e^{\xi x_B^2} = x_A e^{\xi(1-x_A)^2}$$

- Η ενεργότητα του A ισούται με τον λόγο της τάσης ατμών του A στο διάλυμα προς την τάση ατμών του καθαρού A. Έτσι, ισχύει ότι:

$$p_A = p_A^* x_A e^{\xi(1-x_A)^2}$$



- Όλες οι καμπύλες τείνουν προς ευθείες που συμπίπτουν με τη γραμμή του νόμου του Raoult καθώς $x_A \rightarrow 1$ και $\xi(1-x_A)^2 \rightarrow 0$. Όταν $x_A \ll 1$ (πολύ αραιά διαλύματα), τότε ισχύει:

$$p_A = p_A^* x_A e^{\xi}$$

Οι ενεργότητες των ιόντων σε διάλυμα

- Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ ιόντων σε ένα διάλυμα είναι τόσο ισχυρές που η προσέγγιση της αντικατάστασης των ενεργοτήτων με γραμμομοριακότητες κατά βάρος ισχύει μόνο **σε πολύ αραιά διαλύματα** (ολική συγκέντρωση ιόντων $< 1\text{mmol kg}^{-1}$).
- Αν το χημικό δυναμικό του κατιόντος M^+ συμβολίζεται με μ_+ και εκείνο του ανιόντος X^- με μ_- , η ολική γραμμομοριακή ενέργεια Gibbs των ιόντων στο ηλεκτρικά ουδέτερο διάλυμα είναι το άθροισμα αυτών των μερικών γραμμομοριακών ποσοτήτων. Η γραμμομοριακή ενέργεια Gibbs ενός ιδανικού διαλύματος τέτοιων ιόντων είναι:

$$G_m^{\text{ιδανικό}} = \mu_+^{\text{ιδανικό}} + \mu_-^{\text{ιδανικό}}$$

- Για ένα πραγματικό διάλυμα των M^+ και X^- της ίδιας γραμμομοριακότητας κατά βάρος προκύπτει ότι:

$$G_m = \mu_+ + \mu_- = \mu_+^{\text{ιδανικό}} + \mu_-^{\text{ιδανικό}} + RT \ln \gamma_+ + RT \ln \gamma_- \rightarrow$$
$$G_m = G_m^{\text{ιδανικό}} + RT \ln \gamma_+ \gamma_-$$

- Όπου όλες οι αποκλίσεις από την ιδανικότητα εμπεριέχονται στον τελευταίο όρο.

Μέσος συντελεστής ενεργότητας

- Δεν υπάρχει πειραματικός τρόπος να διαχωριστεί το γινόμενο $\gamma_+ \gamma_-$ και να αποδοθεί το ένα μέρος στα κατιόντα και το άλλο στα ανιόντα. Έτσι, οι αποκλίσεις αποδίδονται από την ιδανική κατάσταση εξίσου και στα δύο είδη ιόντων, εισάγοντας τον «μέσο συντελεστή ενεργότητας», ως τον γεωμετρικό μέσο όρο των επιμέρους συντελεστών.

- Για ιόντα x^p και y^q , ο γεωμετρικός μέσος όρος υπολογίζεται ως $(x^p y^q)^{1/(p+q)}$

- Για έναν ηλεκτρολύτη 1,1 ($p=1, q=1$), εισάγεται ο **μέσος συντελεστής ενεργότητας** ως ο γεωμετρικός μέσος όρος των δύο συντελεστών:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \gamma_-)^{(1/2)}$$

- Τα επιμέρους χημικά δυναμικά γράφονται ως:

$$\mu_+ = \mu_+^{\text{ιδανικό}} + RT \ln \gamma_+$$

$$\mu_- = \mu_-^{\text{ιδανικό}} + RT \ln \gamma_-$$

- Για την περίπτωση μιας ένωσης $M_p X_q$, που διαλύεται δίνοντας p κατιόντα και q ανιόντα από κάθε μονάδα τύπου, η γραμμομοριακή ενέργεια Gibbs υπολογίζεται ως:

$$G_m = p \mu_+ + q \mu_- = G_m^{\text{ιδανικό}} + pRT \ln \gamma_+ + qRT \ln \gamma_-$$

- Ο **μέσος συντελεστής ενεργότητας** ισούται με:

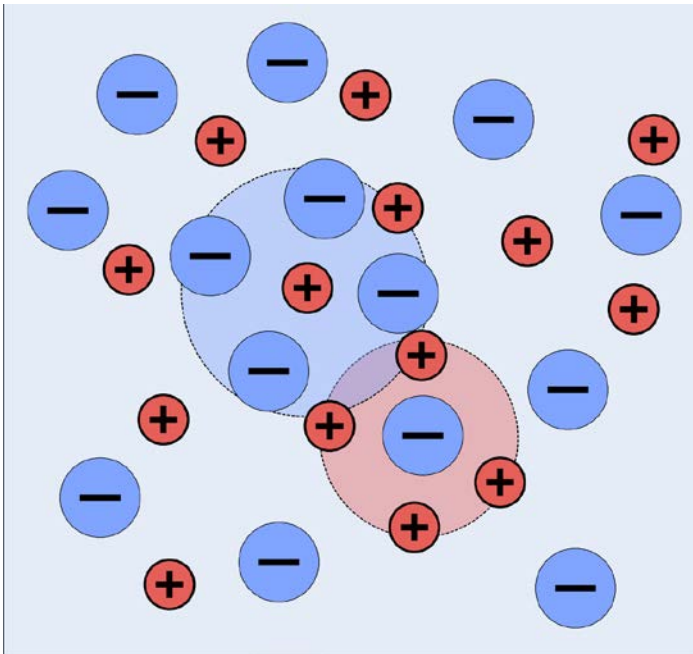
$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^p \gamma_-^q)^{(1/(p+q))}$$

- Το **χημικό δυναμικό** κάθε ιόντος ισούται με:

$$\mu_i = \mu_i^{\text{ιδανικό}} + RT \ln \gamma_{\pm}$$

Ο οριακός νόμος Debye – Hückel (1/5)

- **Θεωρία Debye-Hückel:** Η αλληλεπίδραση Coulomb μεταξύ ιόντων, εξαιτίας της μεγάλης εμβέλειας και ισχύος της, είναι πιθανώς η κύρια υπεύθυνη για τις αποκλίσεις από την ιδανικότητα στα ιοντικά διαλύματα και υπερσχύει όλων των άλλων συνεισφορών στις παρακλήσεις από την ιδανική συμπεριφορά.

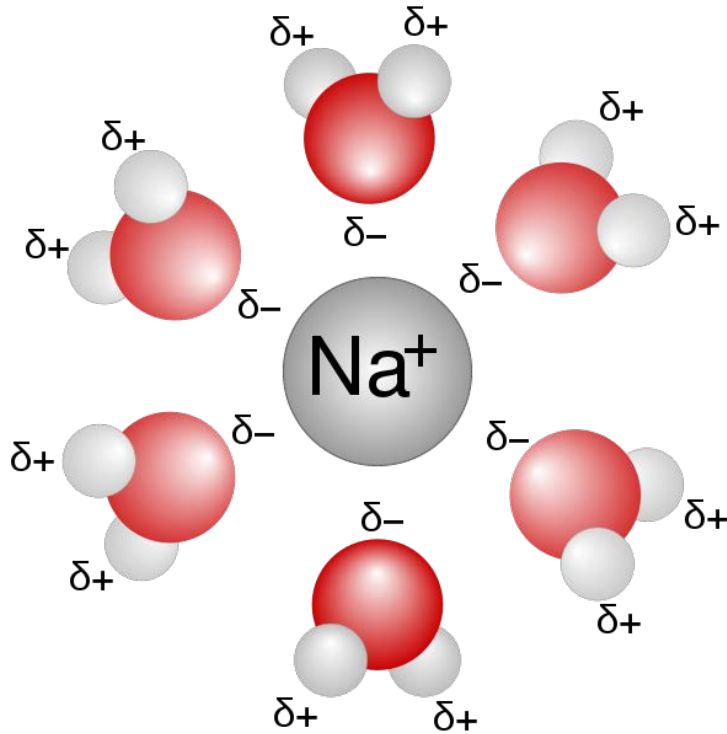


- Τα αντίθετα φορτισμένα ιόντα έλκονται.
- Το διάλυμα παραμένει ηλεκτρικά ουδέτερο, αλλά κοντά σε οποιοδήποτε δεδομένο ιόν υπάρχει περίσσεια ιόντων αντιθέτου φορτίου, σχηματίζοντας μια ιοντική ατμόσφαιρα.
- Η ενέργεια, άρα και το χημικό δυναμικό, κάθε δεδομένου κεντρικού ιόντος ελαττώνεται, λόγω της αλληλεπίδρασης του με την ιοντική ατμόσφαιρα.

- Η ελάττωση αυτή της ενέργειας εμφανίζεται ως η διαφορά:

$$G_m - G_m^{\text{ιδανικό}} = RT \ln \gamma_{\pm}$$

Ο οριακός νόμος Debye – Hückel (2/5)



- Τα ιόντα σε υδατικό διάλυμα δημιουργούν ιοντική ατμόσφαιρα, διατάσσοντας γύρω τους κατάλληλα τα μόρια του νερού.
- Πιο πάνω φαίνεται η πρώτη βαθμίδα ιοντικής ατμόσφαιρας για υδατικό διάλυμα που περιέχει ιόντα νατρίου. Τα άτομα οξυγόνου είναι διατεταγμένα στις κορυφές ενός οκταέδρου με το ιόν νατρίου στο κέντρο του.
- Γύρω από την πρώτη βαθμίδα ιοντικής ατμόσφαιρας δημιουργείται δευτερογενής ιοντική ατμόσφαιρα, η οποία είναι πιο ασθενής.

Ο οριακός νόμος Debye – Hückel (3/5)

- Σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις ο μέσος συντελεστής ενεργότητας μπορεί να υπολογιστεί από τον οριακό νόμο Debye-Huckel:

$$\log \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| I^{\frac{1}{2}}$$

- όπου $A=0,509$ για υδατικό διάλυμα στους 25°C και I είναι η αδιάστατη **ιοντική ισχύς** του διαλύματος:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \left(\frac{b_i}{b^{\ominus}} \right)$$

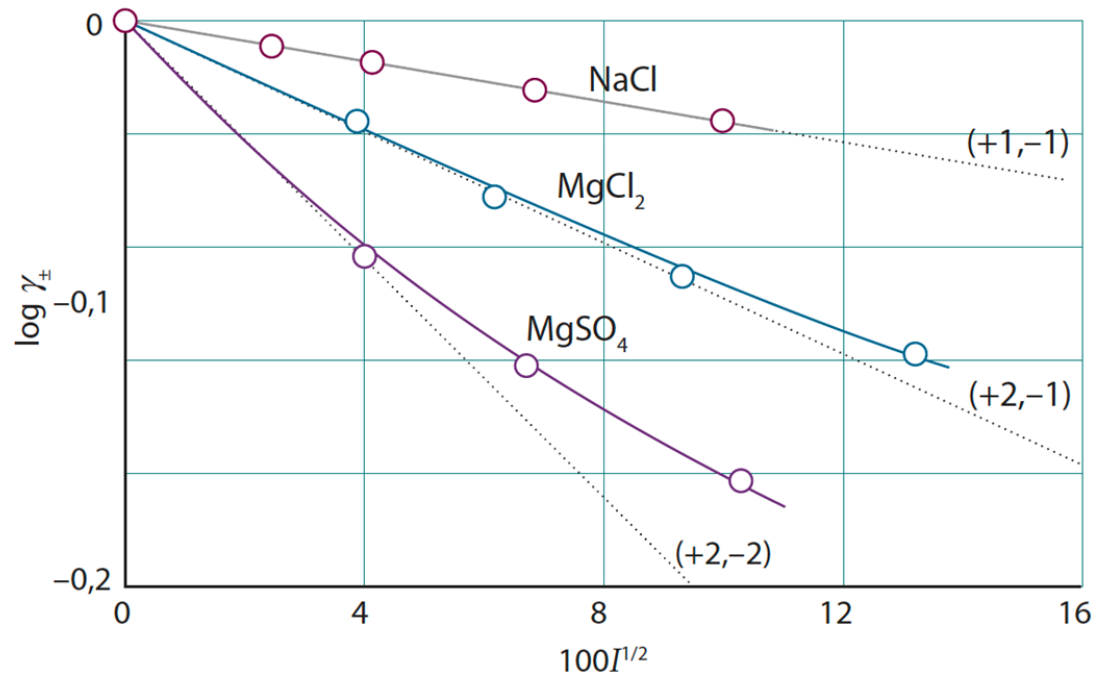
- όπου z_i είναι ο αριθμός φορτίου του ιόντος i (θετικός για κατιόντα και αρνητικός για ανιόντα) και b_i είναι η γραμμομοριακότητά του. Το άθροισμα περιλαμβάνει όλα τα ιόντα που υπάρχουν στο διάλυμα.
- Για διαλύματα που αποτελούνται από δύο τύπους ιόντων με γραμμομοριακότητες b_+ και b_- ισχύει ότι:

$$I = \frac{1}{2} \left(\frac{b_+ z_+^2 + b_- z_-^2}{b^{\ominus}} \right)$$

- Η ιοντική ισχύς δίνει έμφαση στα φορτία των ιόντων καθώς οι αριθμοί τους είναι υψωμένοι στο τετράγωνο.

Ο οριακός νόμος Debye – Hückel (4/5)

Πειραματικός έλεγχος του οριακού νόμου Debye-Hückel.



- Παρόλο που παρατηρούνται αποκλίσεις για ενδιάμεσες τιμές της ιοντικής ισχύος, οι οριακές κλίσεις καθώς η ιοντική ισχύς (I) τείνει στο 0 είναι σε καλή συμφωνία με τη θεωρία.
- Έτσι ο νόμος, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την επέκταση των δεδομένων σε πολύ χαμηλές γραμμομοριακότητες.

Ο οριακός νόμος Debye – Hückel (5/5)

- Όταν η ιοντική ισχύς του διαλύματος είναι πολύ μεγάλη για να ισχύει ο οριακός νόμος, ο συντελεστής ενεργότητας μπορεί να εκτιμηθεί από το βελτιωμένο νόμο **Debye – Huckel**:

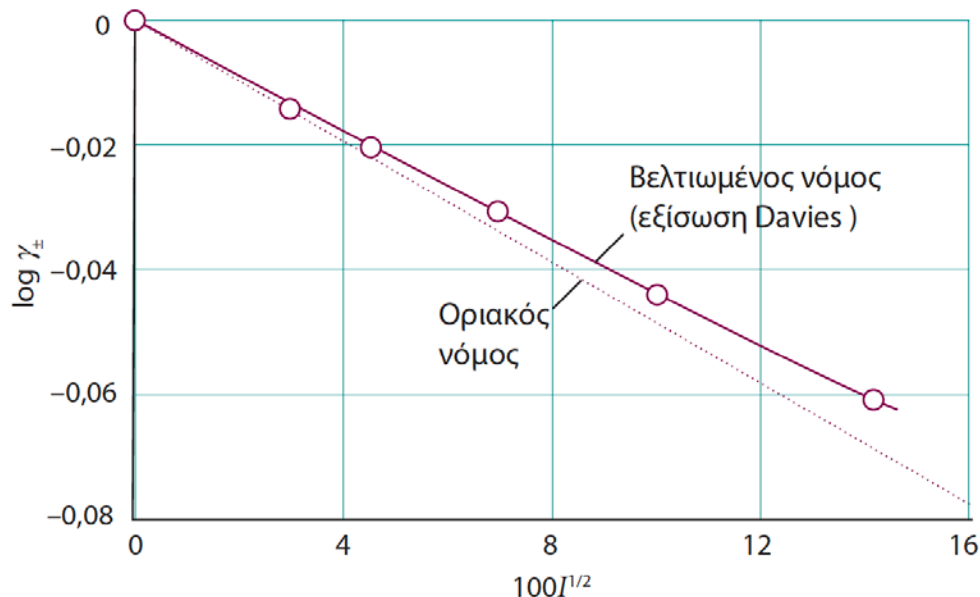
$$\log \gamma_{\pm} = - \frac{A|z_+z_-|I^{\frac{1}{2}}}{1+BI^{\frac{1}{2}}}$$

Όπου B αδιάστατη σταθερά

- Μια πιο ευέλικτη βελτίωση για τον υπολογισμό του συντελεστή ενεργότητας έχει προταθεί από τον **Davies**, ο οποίος εισήγαγε στην πιο πάνω σχέση ένα επιπλέον παράγοντα C:

$$\log \gamma_{\pm} = - \frac{A|z_+z_-|I^{\frac{1}{2}}}{1+BI^{\frac{1}{2}}} + CI$$

Όπου B,C αδιάστατες σταθερές



Η εξίσωση Davies συμφωνεί με το πείραμα σε μεγαλύτερο εύρος γραμμομοριοτήτων από ότι ο οριακός νόμος Debye-Huckel (διακεκομμένη γραμμή (αλλά αποτυγχάνει σε μεγαλύτερες γραμμομοριακότητες. (δεδομένα για ηλεκτρολύτη 1,1)

ΧΗΜ 201-ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι

2^ο Εξάμηνο - 4^ο Εξάμηνο

**Η σταθερά χημικής ισορροπίας
και η επίδραση των συνθηκών στην ισορροπία**

**Δρ. Πέτρος Γκίκας, Καθηγητής
Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος,
Πολυτεχνείο Κρήτης**

Το ελάχιστο της ενέργειας Gibbs (1/2)

- Η **ενέργεια Gibbs αντίδρασης**, $\Delta_r G$ ορίζεται ως η κλίση της γραφικής παράστασης της ενέργειας Gibbs ως προς την πρόοδο, ξ , της αντίδρασης:

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T}$$

- Αν η αντίδραση $A \rightarrow B$ προχωρά κατά $d\xi$, τότε η μεταβολή της ενέργειας Gibbs ισούται με:

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B = -\mu_A d\xi + \mu_B d\xi = (\mu_B - \mu_A) d\xi$$

- Με βάση τα παραπάνω, προκύπτει ότι:

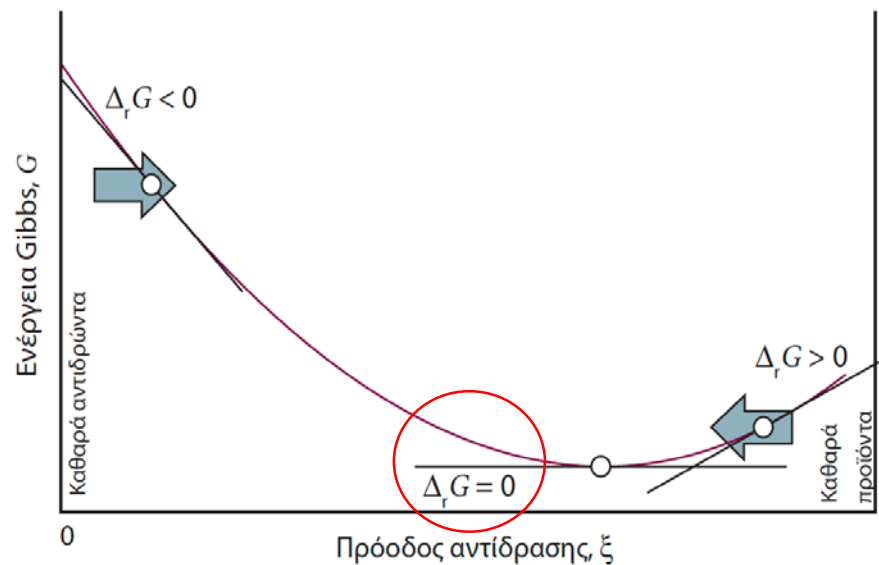
$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \mu_B - \mu_A$$

Οπότε: Το $\Delta_r G$ μπορεί να ερμηνευθεί και ως η διαφορά μεταξύ των χημικών δυναμικών των προϊόντων και των αντιδρώντων στην τρέχουσα σύσταση του αντιδρώντος μείγματος.

Το ελάχιστο της ενέργειας Gibbs (2/2)

- Η κλίση της γραφικής παράστασης της ενέργειας Gibbs ως προς την πρόοδο της αντίδρασης μεταβάλλεται καθώς αντίδραση προχωρά, επειδή τα χημικά δυναμικά εξαρτώνται από τη σύσταση.

- Όταν $\mu_A > \mu_B$ ($\Delta_r G < 0$): $A \rightarrow B$ είναι αυθόρμητη
- Όταν $\mu_A < \mu_B$ ($\Delta_r G > 0$): $B \rightarrow A$ είναι αυθόρμητη
- Όταν $\mu_A = \mu_B$ ($\Delta_r G = 0$): Η αντίδραση είναι στην ισορροπία και δεν οδεύει αυθόρμητα προς κάποια κατεύθυνση (συνθήκη ισορροπίας).

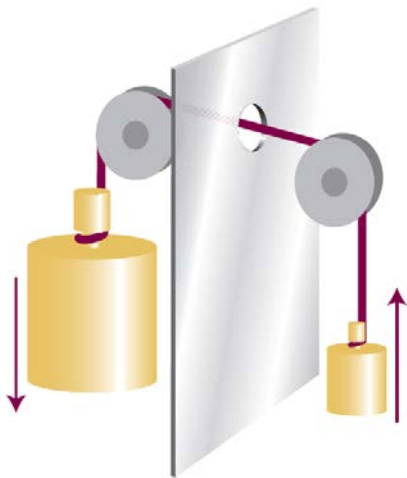


- Η ισορροπία αντιστοιχεί σε μηδενική κλίση στο ελάχιστο της ενέργειας Gibbs.
- Το χημικό δυναμικό αντιπροσωπεύει την τάση για χημική μεταβολή και η ισορροπία επιτυγχάνεται όταν αυτές οι τάσεις είναι σε ισορροπία.

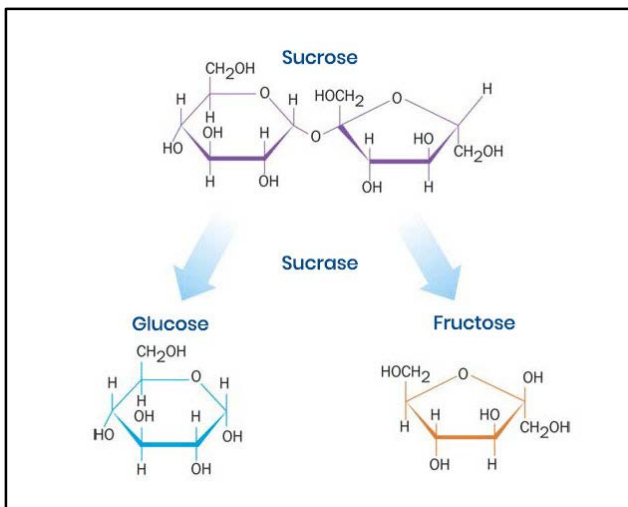
Εξώεργες αντιδράσεις

- Μια αντίδραση για την οποία η ευθεία αντίδραση είναι αυθόρμητη, $\Delta_r G < 0$, ονομάζεται εξώεργη.

Παραδείγματα:



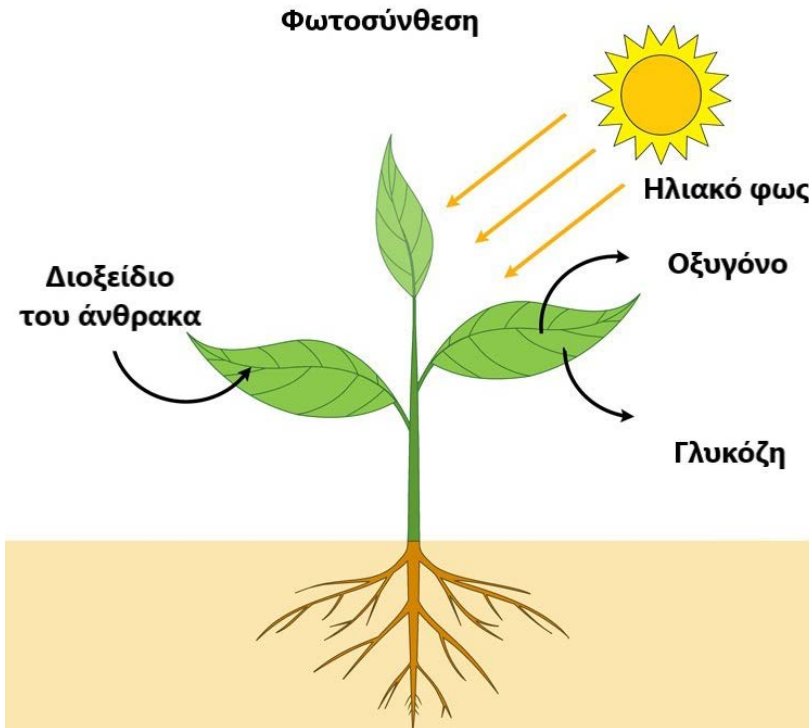
- Αν δύο βάρη έχουν συζευχθεί όπως φαίνεται στην εικόνα, τότε το βαρύτερο θα κινήσει το ελαφρύτερο προς τη μη αυθόρμητη κατεύθυνση: συνολικά η διεργασία είναι ακόμα αυθόρμητη.
- Τα δύο βάρη είναι τα ανάλογα των χημικών αντιδράσεων: μία αντίδραση με έντονα αρνητική ΔG μπορεί να αναγκάσει μια άλλη αντίδραση με λιγότερο αρνητική ΔG να προχωρήσει στη δική της μη αυθόρμητη κατεύθυνση.



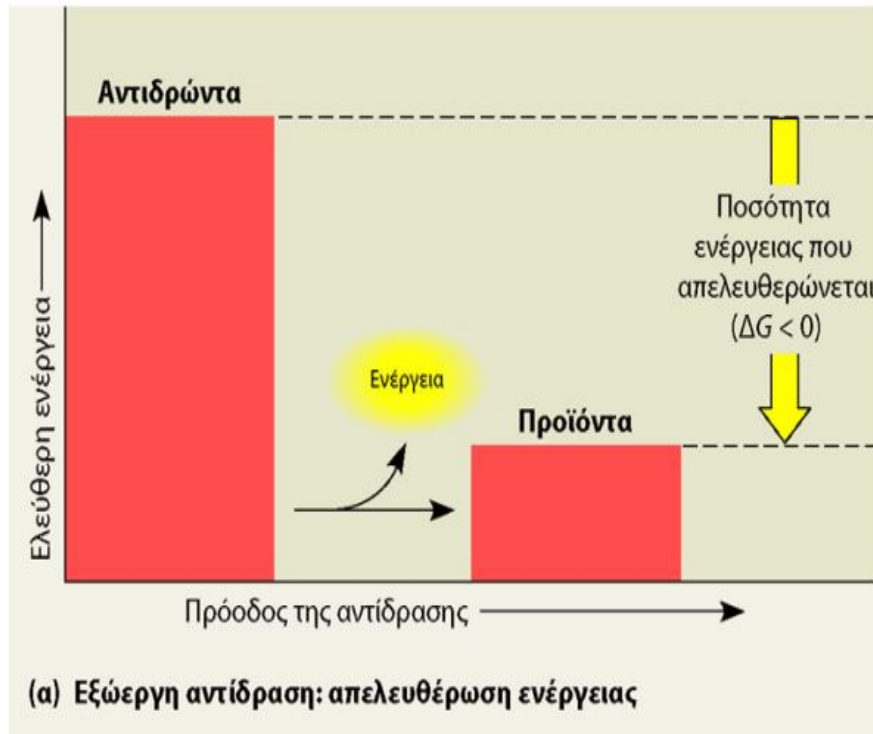
$\text{glucose} + \text{fructose} \rightleftharpoons \text{sucrose}$	$\Delta G = +27 \text{ kJ/mol}$
$\text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ADP} + \text{P}_i$	$\Delta G = -30 \text{ kJ/mol}$
$\text{glucose} + \text{fructose} + \text{ATP} \rightleftharpoons \text{sucrose} + \text{ADP} + \text{P}_i$	$\Delta G = -3 \text{ kJ/mol}$

Ενδόεργες αντιδράσεις

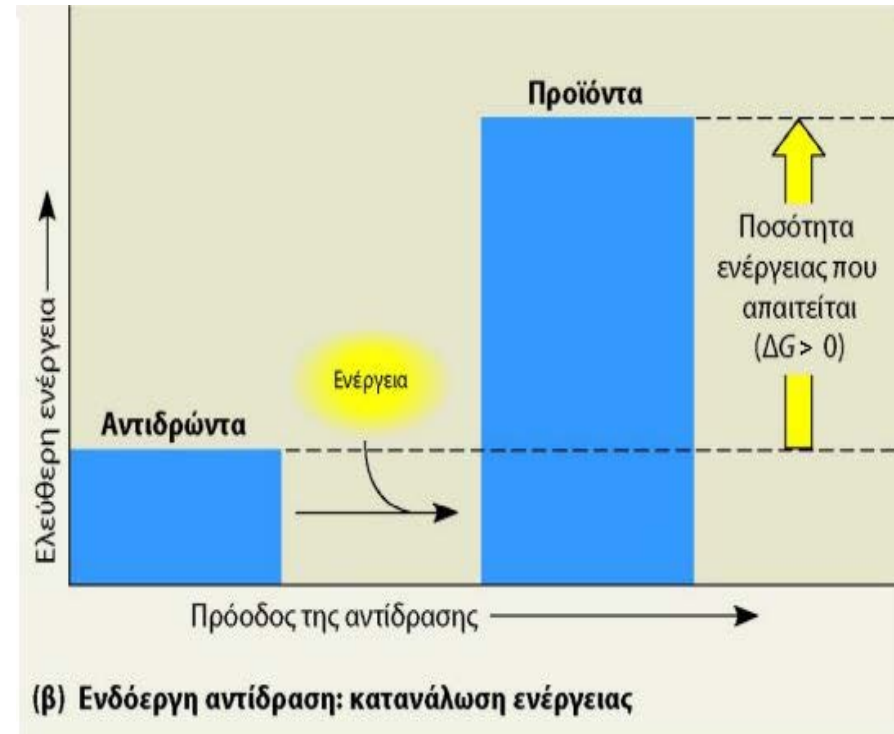
- Μια αντίδραση για την οποία η αντίστροφη αντίδραση είναι αυθόρμητη, $\Delta_r G > 0$, ονομάζεται ενδόεργη.
- Μια ενδόεργη αντίδραση (όπως η φωτοσύνθεση) είναι μια αντίδραση που για να λάβει χώρα πρέπει να της προσφερθεί έργο.



Ενδόεργες και εξώεργες αντιδράσεις



- Η αντίδραση είναι αυθόρμητη
- Απελευθερώνεται ενέργεια
- $\Delta_r G < 0$



- Η αντίδραση δεν είναι αυθόρμητη
- Απορροφάται ενέργεια
- $\Delta_r G > 0$

Η περιγραφή της ισορροπίας (1/7)

- Όταν τα A και B είναι τέλεια αέρια, τότε ισχύει ότι:

$$\Delta_r G = \mu_B - \mu_A = (\mu_B^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus}) - (\mu_A^\ominus + RT \ln \frac{p_A}{p^\ominus}) = \Delta_r G^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p_A}$$

- Αν λόγος των μερικών πιέσεων ισούται με Q τότε ισχύει ότι:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q, \text{ όπου } Q = \frac{p_B}{p_A}$$

- Στην ισορροπία, είναι $\Delta_r G = 0$. Ο λόγος των μερικών πιέσεων, δηλαδή το πηλίκο αντίδρασης Q, έχει στην ισορροπία μία ορισμένη τιμή K. Επομένως, ισχύει ότι:

$$0 = \Delta_r G^\ominus + RT \ln K \rightarrow \Delta_r G^\ominus = -RT \ln K, \text{ όπου } K = \left(\frac{p_B}{p_A} \right)_{\text{ισορροπία}}$$



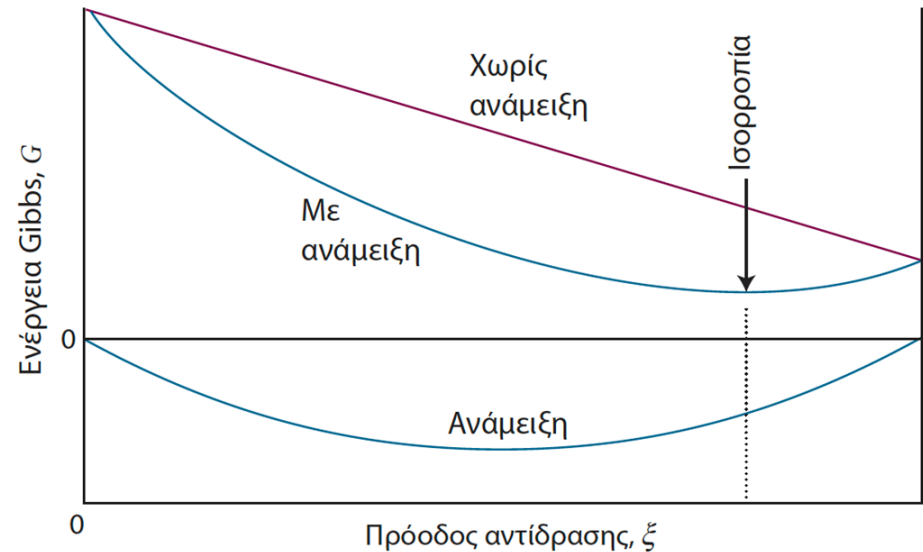
Κρίσιμη σχέση μεταξύ θερμοδυναμικών δεδομένων, όπως οι ενθαλπίες σχηματισμού, οι μοριακές εντροπίες και οι ενέργειες σχηματισμού Gibbs και η σύσταση ισορροπίας μιας χημικής αντίδρασης.

Η περιγραφή της ισορροπίας (2/7)

- Το ελάχιστο της ενέργειας Gibbs που αντιστοιχεί σε $\Delta_r G = 0$, πηγάζει από την ενέργεια Gibbs ανάμειξης δύο υγρών:

$$\Delta_{\text{mix}} G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

- Αν αγνοηθεί η ανάμειξη των αντιδρώντων και των προϊόντων, τότε η Ενέργεια Gibbs μεταβάλλεται γραμμικά από την αρχική στην τελική της τιμή και η κλίση της ευθείας είναι $\Delta_r G^\ominus$.



- Καθώς παράγονται προϊόντα, υπάρχει περαιτέρω συνεισφορά στην ενέργεια Gibbs που οφείλεται στην ανάμειξη (κάτω καμπύλη).
- Το άθροισμα των δύο συνεισφορών εμφανίζει ελάχιστο που αντιστοιχεί στη σύσταση ισορροπίας του συστήματος.

Η περιγραφή της ισορροπίας (3/7)

- Μία χημική αντίδραση μπορεί να εκφραστεί συμβολικά βάσει των στοιχειομετριών της αριθμών ως εξής:

$$0 = \sum_J \nu_J J$$

- Όπου το J δηλώνει τις ουσίες και τα ν_J είναι οι αντίστοιχοι στοιχειομετρικοί αριθμοί στη χημική εξίσωση που είναι θετικοί για προϊόντα και αρνητικοί για αντιδρώντα.
- Στην αντίδραση $2A + B \rightarrow 3C + D$, ισχύει ότι $\nu_A = -2$, $\nu_B = -1$, $\nu_C = +3$, $\nu_D = +1$.

Το πηλίκο της αντίδρασης, Q , ορίζεται ως:

$$Q = \left(\prod_J \alpha_J^{\nu_J} \right)$$

ή

$$Q = \frac{\text{ενεργότητες προϊόντων}}{\text{ενεργότητες αντιδρόντων}}$$

Οπότε, για την παραπάνω αντίδραση:

$$Q = \alpha_A^{-2} \alpha_B^{-1} \alpha_C^3 \alpha_D^1 = \frac{\alpha_C^3 \alpha_D}{\alpha_A^2 \alpha_B}$$

Ενέργεια Gibbs αντίδρασης σε τυχαίο σημείο:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q$$

Η περιγραφή της ισορροπίας (4/7)

- Η πρότυπη ενέργειας Gibbs αντίδρασης υπολογίζεται ως εξής:

$$\Delta_r G^\ominus = \sum_{\text{Προϊόντα}} \nu \Delta_f G^\ominus - \sum_{\text{Αντιδρώντα}} \nu \Delta_f G^\ominus$$

Όπου τα ν είναι οι στοιχειομετρικοί συντελεστές (θετικοί)

- Στην κατάσταση ισορροπίας η κλίση του G είναι μηδέν: $\Delta_r G = 0$. Οι ενεργότητες έχουν τότε τις τιμές ισορροπίας $Q = K$, και ισχύει ότι:

$$K = \left(\prod_j \alpha_j^{\nu_j} \right)$$

Όπου το K είναι η τιμή του Q στην ισορροπία

- Η σταθερά ισορροπίας K , που εκφράζεται συναρτήσεως ενεργοτήτων **ονομάζεται θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας (αδιάστατη)**.

Στην ισορροπία, $\Delta_r G = 0$, οπότε:

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$$

Η περιγραφή της ισορροπίας (5/7)

Παράδειγμα 1: Υπολογίστε τη σταθερά ισορροπίας για την αντίδραση σύνθεση της αμμωνίας, $\text{N}_2 (\text{g}) + 3\text{H}_2 (\text{g}) \leftrightarrow 2\text{NH}_3 (\text{g})$, στους 298 K, και δείξτε με ποιο τρόπο η K συνδέεται με τις μερικές πιέσεις των ουσιών στην ισορροπία, όταν η ολική πίεση είναι αρκετά χαμηλή ώστε τα αέρια να θεωρούνται τέλεια.

Λύση

- Η πρότυπη ενέργεια Gibbs της αντίδρασης υπολογίζεται ως:

$$\Delta_r G^\ominus = 2 \Delta_f G^\ominus (\text{NH}_3, \text{g}) - \{ \Delta_f G^\ominus (\text{N}_2, \text{g}) + 3 \Delta_f G^\ominus (\text{H}_2, \text{g}) \} \rightarrow$$

$$\Delta_r G^\ominus = 2 \Delta_f G^\ominus (\text{NH}_3, \text{g}) = 2 \cdot (-16,45 \text{ kJmol}^{-1})$$

$$\text{Τότε (από την } \Delta_r G^\ominus = -RT \ln K) \rightarrow \ln K = - \frac{2 (-16,45 \text{ Jmol}^{-1})}{8,3145 \text{ JK}^{-1} \text{mol}^{-1} 298 \text{ K}} \rightarrow K = 5,8 \cdot 10^5$$

- Η θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας K για την αντίδραση



$$K = \frac{a_{\text{NH}_3}^2}{a_{\text{N}_2} a_{\text{H}_2}^3}$$

- Σε χαμηλές πιέσεις, οι ενεργότητες α, μπορούν να αντικατασταθούν από τους λόγους $p_i/p^\ominus$, οπότε:



$$K = \frac{(p_{\text{NH}_3}/p^\ominus)^2}{(p_{\text{N}_2}/p^\ominus)(p_{\text{H}_2}/p^\ominus)^3} = \frac{p_{\text{NH}_3}^2 p^\ominus^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3}$$

Η περιγραφή της ισορροπίας (6/7)

Παράδειγμα 2: Ο βαθμός διάσπασης, α , ορίζεται ως το κλάσμα του αντιδρώντος που έχει αποσυντεθεί αν η αρχική ποσότητα αντιδρώντος είναι n και η ποσότητα στην ισορροπία είναι $n_{\text{ισ}}$, τότε $\alpha = (n - n_{\text{ισ}})/n$. Η πρότυπη ενέργεια Gibbs αντίδρασης για την αποσύνθεση $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$ είναι $+118,08 \text{ kJmol}^{-1}$ στους 2.300K . Ποιος είναι ο βαθμός διάσπασης του H_2O στους 2.300K όταν η αντίδραση έρχεται σε ισορροπία σε ολική πίεση, $1,00 \text{ bar}$;

Λύση

- Η σταθερά ισορροπία ισούται με: $\ln K = - \frac{\Delta_r G^\ominus}{RT} = \frac{1,1808 \cdot 10^5 \text{ Jmol}^{-1}}{8,3145 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \cdot 2.300 \text{ K}} \rightarrow K = 2,08 \cdot 10^{-3}$

- Η σύσταση ισορροπίας εκφράζεται συναρτήσει του α καταρτίζοντας τον ακόλουθο πίνακα:

	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow$	H_2	O_2	
Αρχική ποσότητα	n	0	0	
Μεταβολή για ισορροπία	$-\alpha n$	$+\alpha n$	$+\frac{1}{2} \alpha n$	
Ποσότητα στην ισορροπία	$(1-\alpha)n$	αn	$\frac{1}{2} \alpha n$	Ολική: $(1+\frac{1}{2} \alpha) n$
Γραμμομοριακό κλάσμα, x_i	$\frac{1-\alpha}{1+\frac{1}{2}\alpha}$	$\frac{\alpha}{1+\frac{1}{2}\alpha}$	$\frac{\frac{1}{2}\alpha}{1+\frac{1}{2}\alpha}$	
Μερική πίεση, p_i	$\frac{(1-\alpha)p}{1+\frac{1}{2}\alpha}$	$\frac{\alpha p}{1+\frac{1}{2}\alpha}$	$\frac{\frac{1}{2}\alpha p}{1+\frac{1}{2}\alpha}$	

Η περιγραφή της ισορροπίας (7/7)

Παράδειγμα 2 (συνέχεια)

- Η σταθερά ισορροπία είναι επομένως:

$$K = \frac{p_{H_2} p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{H_2O}} = \frac{\alpha^3 p^{\frac{1}{2}}}{(1-\alpha)(2+\alpha)^{\frac{1}{2}}}$$

- Υποθέτοντας ότι $\alpha \ll 1$, οπότε $1-\alpha \approx 1$ και $2+\alpha \approx 2$, προκύπτει ότι:

$$K \approx \frac{\alpha^3 p^{\frac{1}{2}}}{2^{\frac{1}{2}}}$$

- Υπό τις δοθείσες συνθήκες, $p = 1 \text{ bar}$, οπότε $\alpha \approx (2^{\frac{1}{2}} K)^{\frac{2}{3}} = 0,0205$. Δηλαδή, περίπου 2 τις εκατό του νερού έχει αποσυντεθεί.

Από το αποτέλεσμα φαίνεται ότι η υπόθεση πως $\alpha \ll 1$, ανταποκρίνεται στην πραγματικότητα.

Η σχέση μεταξύ των σταθερών θερμοκρασίας (1/2)

- Παρόλο που οι σταθερές ισορροπίας συναρτήσει των ενεργοτήτων είναι ακριβείς, συχνά πρέπει να συσχετιστούν με τις συγκεντρώσεις (κάνοντας χρήση των σχέσεων: $\alpha_1 = \gamma_1 x_1$, $\alpha_1 = \gamma_1 b_1 / b^\ominus$, $\alpha_1 = \gamma_1 [J] / c^\ominus$):
- Για παράδειγμα, η έκφραση της σύστασης συναρτήσει της γραμμομοριακότητας κατά βάρος για μία ισορροπία της μορφής $A + B \leftrightarrow C + D$ (όπου όλες οι ουσίες είναι διαλυμένες σε κάποιο διαλύτη) είναι η εξής:

$$K = \frac{\alpha_C \alpha_D}{\alpha_A \alpha_B} = \frac{\gamma_C \gamma_D}{\gamma_A \gamma_B} \cdot \frac{b_C b_D}{b_A b_B} = K_\gamma K_b$$

- Για πολύ αραιά διαλύματα, μπορεί συχνά να υποτεθεί ότι $K_\gamma \approx 1$, έτσι ώστε $K \approx K_b$.
- Εάν η σταθερά ισορροπίας για μια αντίδραση αέριας φάσης πρέπει να εκφραστεί συναρτήσει γραμμομοριακών συγκεντρώσεων αντί των μερικών πιέσεων, και εάν τα αέρια μπορούν να θεωρηθούν τέλεια, τότε οι όροι p_j που εμφανίζονται στο K μπορούν να αντικατασταθούν από $[J]RT$, έτσι ώστε:

$$K = \prod_j \alpha_j^{v_j} = \prod_j \left(\frac{p_j}{p^\ominus} \right)^{v_j} = \prod_j [J]^{v_j} \left(\frac{RT}{p^\ominus} \right)^{v_j} = \prod_j [J]^{v_j} \prod_j \left(\frac{RT}{p^\ominus} \right)^{v_j}$$

Όπου $[J]$ η γραμμομοριακή συγκέντρωση, η οποία ισούται με $[J] = n/V$

Η σχέση μεταξύ των σταθερών θερμοκρασίας (2/2)

- Η **αδιάστατη σταθερά ισορροπίας** K_c (για αντιδράσεις αέριας φάσης) ορίζεται ως:

$$K_c = \prod_J \left(\frac{[J]}{c^\ominus} \right)^{\nu_J}$$

- Επομένως, για **αντίδραση αέριας φάσης** ισχύει ότι:

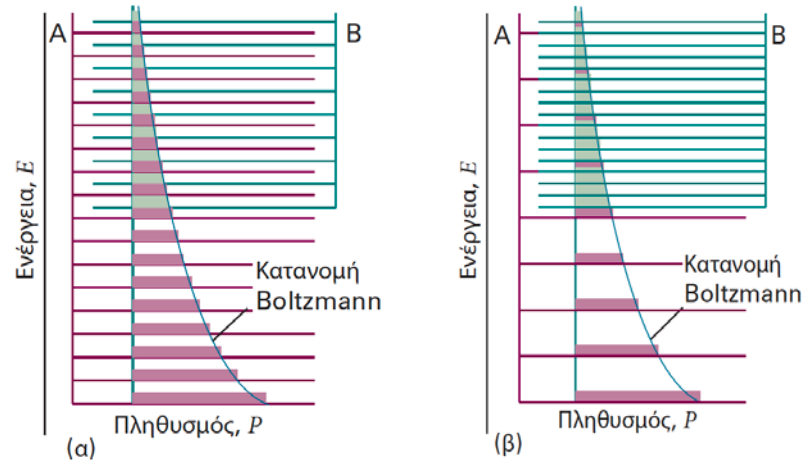
$$K = K_c \prod_J \left(\frac{c^\ominus RT}{p^\ominus} \right)^{\nu_J} = K_c \left(\frac{c^\ominus RT}{p^\ominus} \right)^{\Delta \nu}$$

όπου $\Delta \nu = \sum_J \nu_J$, η οποία είναι η διαφορά $\nu(\text{προϊόντων}) - \nu(\text{αντιδρώντων})$

Η μοριακή ερμηνεία του K (1/2)

- Αν τα αντιδρώντα και τα προϊόντα έχουν παρόμοιες διατάξεις μοριακών ενεργειακών επιπέδων, τότε το επικρατών είδος σε ένα αντιδρών μείγμα στην ισορροπία είναι εκείνο με το χαμηλότερο ενεργειακά σύνολο επιπέδων.

Η κατανομή Boltzmann των πληθυσμών στα ενεργειακά επίπεδα δύο ουσιών A και B.
Η αντίδραση $A \rightarrow B$ είναι ενδόθερμη.



- α) Ενδόθερμη αντίδραση: Οι δύο ουσίες έχουν παρόμοιες πυκνότητες ενεργειακών επιπέδων: ο κύριος όγκος του πληθυσμού σχετίζεται με την ουσία A, έτσι αυτή η ουσία επικρατεί στην ισορροπία.
- β) Ενδόθερμη αντίδραση: Η πυκνότητα των ενεργειακών επιπέδων του B είναι πολύ μεγαλύτερη από εκείνη του A και ως αποτέλεσμα, ο πληθυσμός που σχετίζεται με το B είναι μεγαλύτερος από εκείνον που σχετίζεται με το A, έτσι το B επικρατεί στην ισορροπία, παρόλο που αντίδραση είναι ενδόθερμη.

Η μοριακή ερμηνεία του K (2/2)

- Ενεργειακά επίπεδα με κοντινές αποστάσεις σχετίζονται με υψηλή εντροπία, έτσι η επίδραση της εντροπίας υπερσχύει της επίδρασης της ενέργειας.
- Για την ενδόθερμη αντίδραση $A \rightarrow B$, ισχύει ότι: $\Delta_r H^\ominus > 0$. Οπότε:

$$K = e^{-\Delta_r H^\ominus / RT} e^{-\Delta_r S^\ominus / R}$$

- Η θετική ενθαλπία αντίδρασης οδηγεί σε ελάττωση της σταθεράς ισορροπίας (δηλαδή, μία ενδόθερμη αντίδραση αναμένεται να έχει σύσταση ισορροπίας που ευνοεί τα αντιδρώντα).
- Αν υπάρχει θετική εντροπία αντίδρασης, τότε είναι δυνατόν η σύσταση ισορροπίας να ευνοεί τα προϊόντα, παρά τον ενδόθερμο χαρακτήρα της αντίδρασης.

Η επίδραση της πίεσης στην ισορροπία (1/4)

- Η σταθερά ισορροπίας εξαρτάται από την τιμή του $\Delta_r G^\ominus$, το οποίο ορίζεται σε μία δεδομένη, πρότυπη πίεση ($\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$).
- Η τιμή του του $\Delta_r G^\ominus$, άρα και του K , είναι επομένως ανεξάρτητη της πίεσης στην οποία επιτυγχάνεται ισορροπία.
- Παρόλο που η σταθερά ισορροπίας είναι ανεξάρτητη της πίεσης, αυτό δεν σημαίνει απαραίτητα ότι η σύσταση στην ισορροπία είναι ανεξάρτητη της πίεσης.
- Παράδειγμα: Έστω η αντίδραση $A(g) \leftrightarrow 2B(g)$ για την οποία η σταθερά ισορροπίας είναι ίση με:

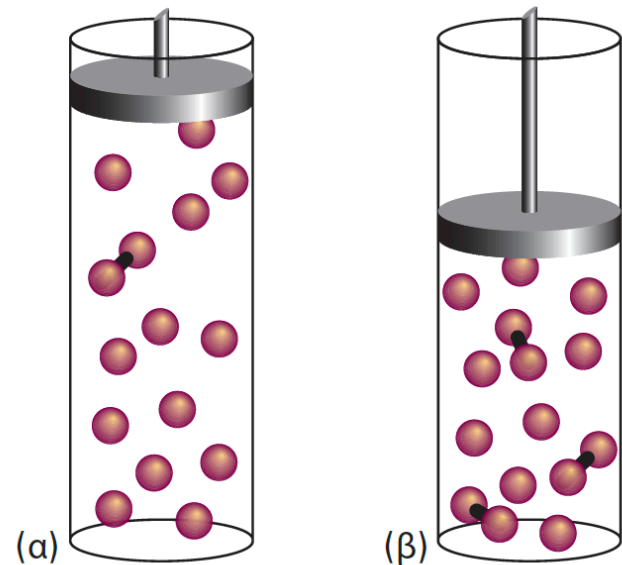
$$K = \frac{p_B^2}{p_A p^\ominus}$$

- Το δεξιό μέλος της παραπάνω εξίσωσης παραμένει σταθερό όταν τα μείγματα συμπιέζεται μόνο αν η αύξηση του p_A αναιρεί την αύξηση του τετραγώνου του p_B .

Η επίδραση της πίεσης στην ισορροπία (2/4)

- **Αρχή La Chatelier:** Όταν ένα σύστημα σε ισορροπία υπόκειται σε μία διαταραχή, αποκρίνεται με τρόπο που τείνει να ελαχιστοποιήσει το αποτέλεσμα της διαταραχής.
- Αν ένα σύστημα σε ισορροπία συμπιεστεί, τότε η αντίδραση θα προσαρμοστεί κατάλληλα έτσι ώστε να ελαχιστοποιήσει την αύξηση της πίεσης.

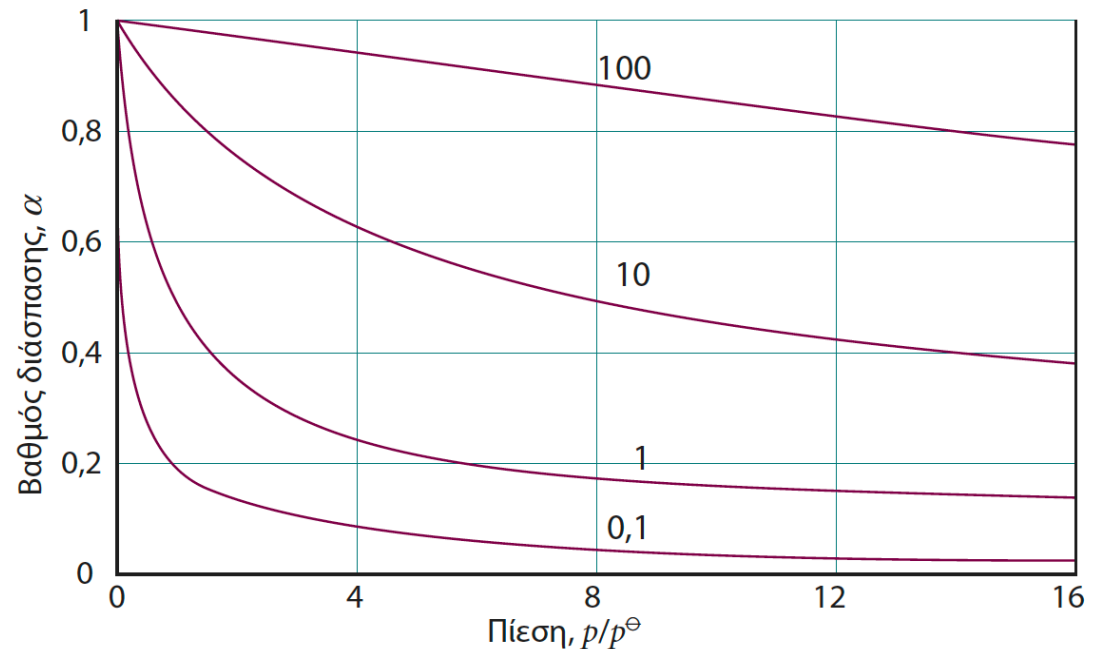
- Όταν σε μία αντίδραση σε ισορροπία αυξάνεται η πίεση (από το α στο β), η αντίδραση αποκρίνεται ελαττώνοντας τον αριθμό των μορίων στην αέρια φάση (σε αυτή την περίπτωση παράγοντας διμερή που αναπαριστώνται με τις ενωμένες σφαίρες).



Η επίδραση της πίεσης στην ισορροπία (3/4)

- Η εξάρτηση από την πίεση του βαθμού διάσπασης α , στην ισορροπία, για μία αντίδραση $A(g) \leftrightarrow 2B(g)$, για διαφορετικές τιμές της σταθεράς ισορροπίας K .
- Θεωρώντας ότι αρχικά υπάρχει μόνο A , τότε στην ισορροπία η ποσότητα του A θα είναι: $(1-\alpha)\eta$, ενώ του B θα είναι: $2\alpha\eta$, όπου α είναι ο **βαθμός διάσπασης** του A σε $2B$.

$$\alpha = \left(\frac{1}{1 + 4p/Kp^\ominus} \right)^2 \quad (\text{Βαθμός διάσπασης της αντίδρασης: } A(g) \leftrightarrow 2B(g))$$



Η τιμή $\alpha = 0$ αντιστοιχεί σε καθαρό A ενώ για $\alpha = 1$ σε καθαρό B .

Η επίδραση της πίεσης στην ισορροπία (4/4)

- **Παράδειγμα:** Προβλέψτε την επίδραση της αύξησης της πίεσης στη σύσταση της σύνθεσης αμμωνίας στην ισορροπία, $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$.

Λύση

- Ο αριθμός των μορίων αερίου ελαττώνεται από 4 σε 2.
- Η αρχή του Le Chatelier προβλέπει ότι η αύξηση της πίεσης θα ευνοήσει το προϊόν. Η σταθερά ισορροπίας είναι:

$$K = \frac{p_{\text{NH}_3}^2 p^\ominus^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3} = \frac{x_{\text{NH}_3}^2 p^2 p^\ominus^2}{x_{\text{N}_2} x_{\text{H}_2}^3 p^4} = \frac{x_{\text{NH}_3}^2 p^\ominus^2}{x_{\text{N}_2} x_{\text{H}_2}^3 p^2} = K_x \frac{p^\ominus^2}{p^2}$$

Όπου K_x είναι το τμήμα της σταθεράς ισορροπίας που περιέχει τα γραμμομοριακά κλάσματα ισορροπίας των αντιδρώντων και των προϊόντων (Προσοχή: Το K_x δεν είναι σταθερά ισορροπίας).

- Ο διπλασιασμός της πίεσης πρέπει να αυξήσει το K_x κατά έναν παράγοντα 4 για να διατηρηθεί η τιμή του K .

Η επίδραση της θερμοκρασίας στην ισορροπία (1/4)

- Η εξάρτηση της σταθεράς ισορροπίας, K , από τη θερμοκρασία εκφράζεται από την **εξίσωση van't Hoff**. Η μαθηματική μορφή της εξίσωσης είναι:

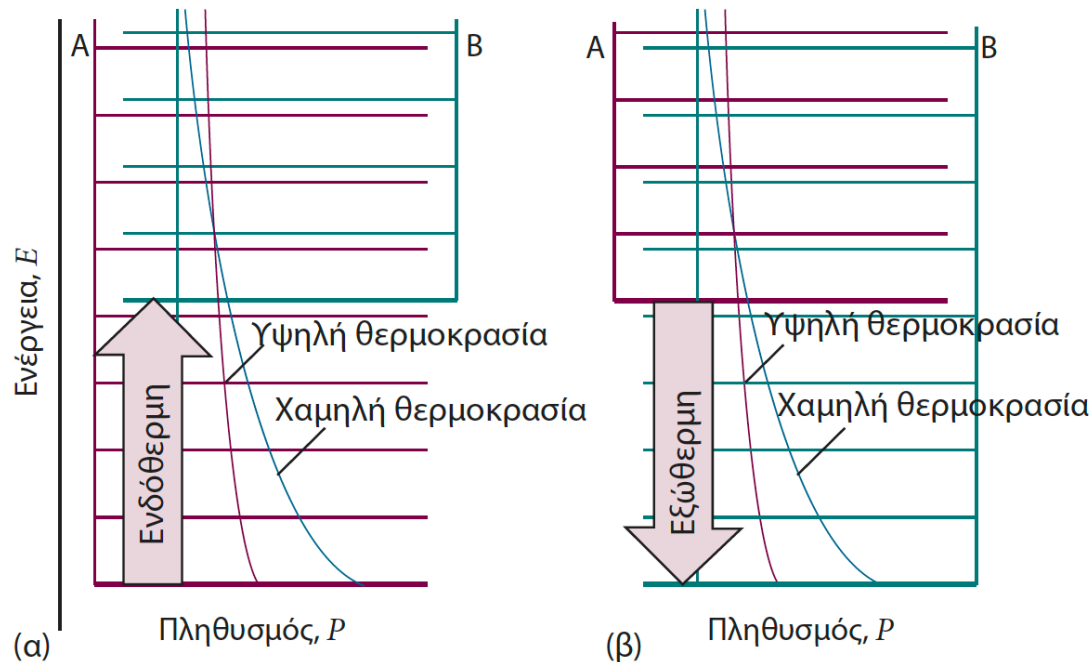
$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\ominus}{RT^2}$$

- Για μια αντίδραση που είναι εξώθερμη υπό πρότυπες συνθήκες ($\Delta_r H^\ominus < 0$), η εξίσωση συνεπάγεται ότι $d \ln K / dT < 0$.
- Αρνητική κλίση σημαίνει ότι το $\ln K$ ελαττώνεται με την άνοδο της θερμοκρασίας. Έτσι, στην περίπτωση της εξώθερμης αντίδρασης η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αντιδρώντα.
- Το αντίθετο συμβαίνει για ενδόθερμες αντιδράσεις.
- Η τιμή της K σε διαφορετικές θερμοκρασίες δίνεται από την εξίσωση:

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{1}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^\ominus}{RT^2} dT \rightarrow \ln K_2 - \ln K_1 = - \frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Η επίδραση της θερμοκρασίας στην ισορροπία (2/4)

- Η επίδραση της θερμοκρασίας σε μία χημική ισορροπία μπορεί να ερμηνευθεί με βάση τη μεταβολή της κατανομής Boltzmann με τη θερμοκρασία και την επίδραση αυτής της μεταβολής στον πληθυσμό των ουσιών.



- α) Σε μία ενδόθερμη αντίδραση, πληθυσμός του B αυξάνει εις βάρος του πληθυσμού A, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία.
- β) Σε μία εξώθερμη αντίδραση συμβαίνει το αντίθετο.

Η επίδραση της θερμοκρασίας στην ισορροπία (3/4)

Παράδειγμα: Τα δεδομένα στον παρακάτω πίνακα δείχνουν τη μεταβολή της σταθεράς ισορροπίας της αντίδρασης: $\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s}) \leftrightarrow \text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$, με τη θερμοκρασία. Υπολογίστε την πρότυπη ενθαλπία αντίδρασης της διάσπασης.

T/K	350	400	450	500
K	$3,98 \times 10^{-4}$	$1,41 \times 10^{-2}$	$1,86 \times 10^{-1}$	1,48

Λύση

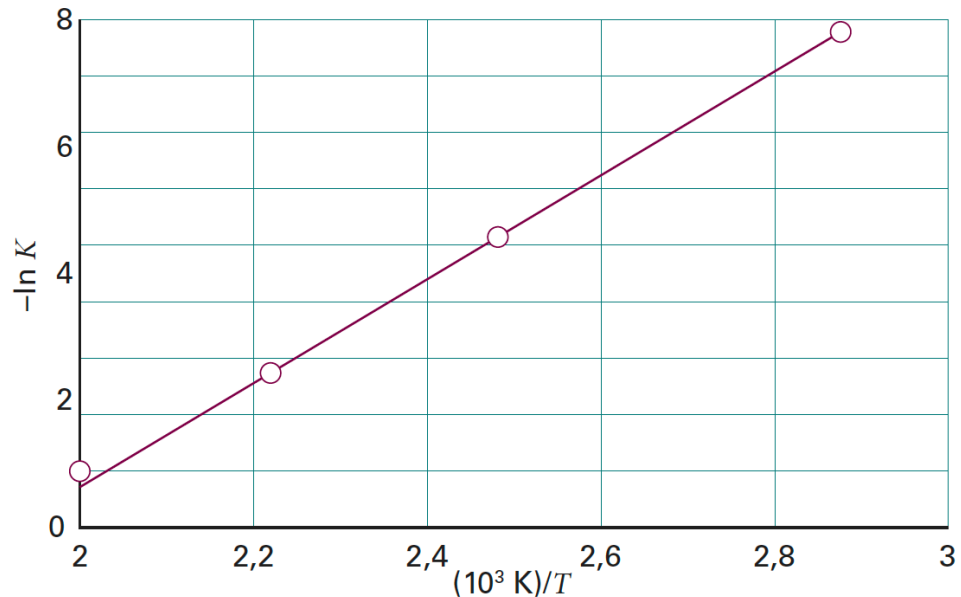
- Εφαρμόζουμε την εξίσωση van 't Hoff:
$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\ominus}{RT^2}$$
- Κάνοντας χρήση της σχέσης: $d(1/T)/dT = -1/T^2 \rightarrow dT = -T^2 d(1/T)$
- Προκύπτει:
$$-\frac{d \ln K}{d(1/T)} = \frac{\Delta_r H^\ominus}{R}$$
- Θεωρώντας την ενθαλπία αντίδρασης ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία, η γραφική παράσταση του $\ln K$ ως προς το $1/T$ θα πρέπει να είναι ευθεία με κλίση $\Delta_r H^\ominus/R$.

Η επίδραση της θερμοκρασίας στην ισορροπία (4/4)

- Οπότε καταρτίζεται ο πίνακας:

T/K	350	400	450	500
$(10^3 \text{ K})/T$	2,86	2,50	2,22	2,00
$-\ln K$	7,83	4,26	1,68	-0,392

- Η κλίση της γραφικής παράστασης ισούται με $+9,6 \times 10^3$, οπότε από τη σχέση: κλίση $\times K = \Delta_r H^\ominus$, έπεται ότι:
 $\Delta_r H^\ominus = (9,6 \cdot 10^3 \text{ K}) R = +80 \text{ kJmol}^{-1}$
- Στην πράξη η ενθαλπία της αντίδρασης εξαρτάται από την θερμοκρασία, οπότε η γραφική παράσταση δεν αναμένεται εντελώς γραμμική.



- Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της K παρέχει μία μη θερμιδομετρική μέθοδο προσδιορισμού του $\Delta_r H^\ominus$