

Τεχνική Θερμοδυναμική

Σχέσεις Θερμοδυναμικών Ιδιοτήτων

Αλέξανδρος Δ. Γκότσης

γραφείο: 143B83, κτήριο Γενικού
τηλ. 7259· email: gotsis@isc.tuc.gr

24 Μαΐου, 2022

Σχέσεις θερμοδυναμικών ιδιοτήτων

- Οι σχέσεις των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων για κλειστό ομογενές σύστημα
- Οι σχέσεις (εξισώσεις) του Maxwell
- Οι σχέσεις των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων για κλειστό ετερογενές σύστημα
- Η εξίσωση του Clapeyron
- Ο συντελεστής Joule Thompson

Οι σχέσεις των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων για κλειστό ομογενές σύστημα

1ος νόμος για κλειστό, ομογενές σύστημα n γραμμομορίων μιας ουσίας :

$$dU = d(n\bar{u}) = \delta Q - \delta W$$

Ειδική περίπτωση **αντιστρεπτής** διεργασίας:

$$\left. \begin{aligned} du &= \delta q_{rev} - \delta w_{rev} \\ \delta q_{rev} &= Tds \\ \delta w_{rev} &= Pdv \end{aligned} \right\} \Rightarrow du = Tds - Pdv$$

Οι σχέσεις των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων για κλειστό ομογενές σύστημα

$$du = Tds - Pdv$$

Συνδυασμός 1ου και 2ου Θερμοδυναμικού Νόμου $\Rightarrow u = u(s, v)$

Ισχύει για :
Κλειστό σύστημα
Ομογενές σύστημα
Οποιαδήποτε διεργασία μεταξύ καταστάσεων
ισορροπίας

Οι υπόλοιπες θερμοδυναμικές ιδιότητες:

Ενθαλπία $h = u + Pv$

$$dh = du + d(Pv) = du + v dP + P dv \Rightarrow$$

$$dh = T ds - P dv + v dP + P dv \Rightarrow$$

$$dh = T ds + v dP \Rightarrow h = h(s, P)$$

Ελεύθερη ενέργεια του Helmholtz: $A = U - TS$

Είναι μια ιδιότητα του συστήματος που μετράει το **ωφέλιμο έργο** που μπορεί να παραχθεί από ένα κλειστό σύστημα.

(Βγαίνει από το $dU = \delta Q - \delta W$, $\delta Q = Tds$ για αντιστρεπτή διεργασία κ.λπ.)

Helmholtz: $a = u - Ts$

$$da = du - d(Ts) = du - sdT - Tds \Rightarrow$$

$$da = Tds - Pdv - sdT - Tds \Rightarrow$$

$$da = -sdT - Pdv \Rightarrow a = a(T, v)$$

Ενέργεια Gibbs (Gibbs free energy, free enthalpy) : $G = H - TS$

Μια θερμοδυναμική ιδιότητα που μετρά το **ωφέλιμο έργο** που μπορεί παραχθεί με μια ισόθερμη, ισοβαρή διεργασία. Δίνει την ικανότητα ενός συστήματος να παράγει μη-μηχανικό έργο.

Gibbs: $g = h - Ts$
 $dg = dh - d(Ts) = dh - sdT - Tds \Rightarrow$
 $dg = Tds + vdP - sdT - Tds \Rightarrow$
 $dg = -sdT + vdP \Rightarrow g = g(T, P)$

Καθώς οι αλλαγές φάσεων γίνονται ισόθερμα και ισοβαρώς, η G χρησιμοποιείται στη μελέτη των αλλαγών φάσεων

Συνολικά:

$$du = Tds - Pdv$$

$$dh = Tds + vdP$$

$$da = -sdT - Pdv$$

$$dg = -sdT + vdP$$

Μερικές παράγωγοι και ολικά διαφορικά

$$\text{Αν } y(x, z) \Rightarrow dy(x, z) = Mdx + Ndz$$

$$\text{τότε } M = \left. \frac{\partial y}{\partial x} \right|_z \quad \text{και} \quad N = \left. \frac{\partial y}{\partial z} \right|_x$$

$$\text{Έτσι, } \frac{\partial M}{\partial z} = \frac{\partial^2 y}{\partial x \partial z} = \frac{\partial N}{\partial x}$$

$$\text{π.χ., αν } du(s, v) = Tds - Pdv \Rightarrow \left. \frac{\partial T}{\partial v} \right|_s = - \left. \frac{\partial P}{\partial s} \right|_v$$

Έτσι, από τις σχέσεις:

$$du = Tds - Pdv$$

$$dh = Tds + vdP$$

$$da = -sdT - Pdv$$

$$dg = -sdT + vdP$$

...

...βγάζουμε τις εξισώσεις Maxwell:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = - \left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)_v$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$$

Μην ξεχνάτε:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P = C_p \quad \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = \frac{C_p}{T}$$

Επίσης:

$$u = u(T, v) \Rightarrow du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv$$

$$\text{Με } C_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \Rightarrow du = C_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv$$

$$s = s(T, v) \Rightarrow ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv$$

$$\text{Με } du = Tds - Pdv \Rightarrow du = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT + \left[T \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T - P \right] dv$$

Καθώς:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{C_v}{T} \quad \text{και} \quad \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \Rightarrow$$

Τελικά

$$du = C_v dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P \right] dv$$

και

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P \right]$$

Και:

$$h = h(T, P) \Rightarrow dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T dP$$

$$\text{Με } C_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P \Rightarrow dh = C_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T dP$$

$$s = s(T, P) \Rightarrow ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T dP$$

$$\text{Με } dh = Tds + vdP \Rightarrow dh = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P dT + \left[v + T \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T \right] dP$$

Καθώς

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = \frac{C_p}{T} \quad \text{και} \quad \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \Rightarrow$$

Τελικά:

$$dh = C_p dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad \text{και} \quad \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T = \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right]$$

Ομοίως:

$$ds = \frac{C_v}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv$$

$$ds = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dP$$

Συνολικά:

$$du = C_v dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv$$

$$dh = C_p dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

$$ds = \frac{C_v}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv$$

$$ds = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dP$$

αυτές όταν ολοκληρωθούν δίνουν:

$$u_2 - u_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT + \int_{v_1}^{v_2} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv$$

$$h_2 - h_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT + \int_{P_1}^{P_2} \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

$$s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v}{T} dT + \int_{v_1}^{v_2} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv$$

$$s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT - \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dP$$

Απόκλιση ενθαλπίας

Γενικά:

$$h_2 - h_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT + \int_{P_1}^{P_2} \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

Ιδανικό αέριο:

$$h_2^{id} - h_1^{id} = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

Απόκλιση της ενθαλπίας ενός αερίου από αυτήν ενός ιδανικού αερίου:

$$(h - h^{id})_T = \int_0^P \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

$$(h^{id} - h)_T = -RT^2 \int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P}$$

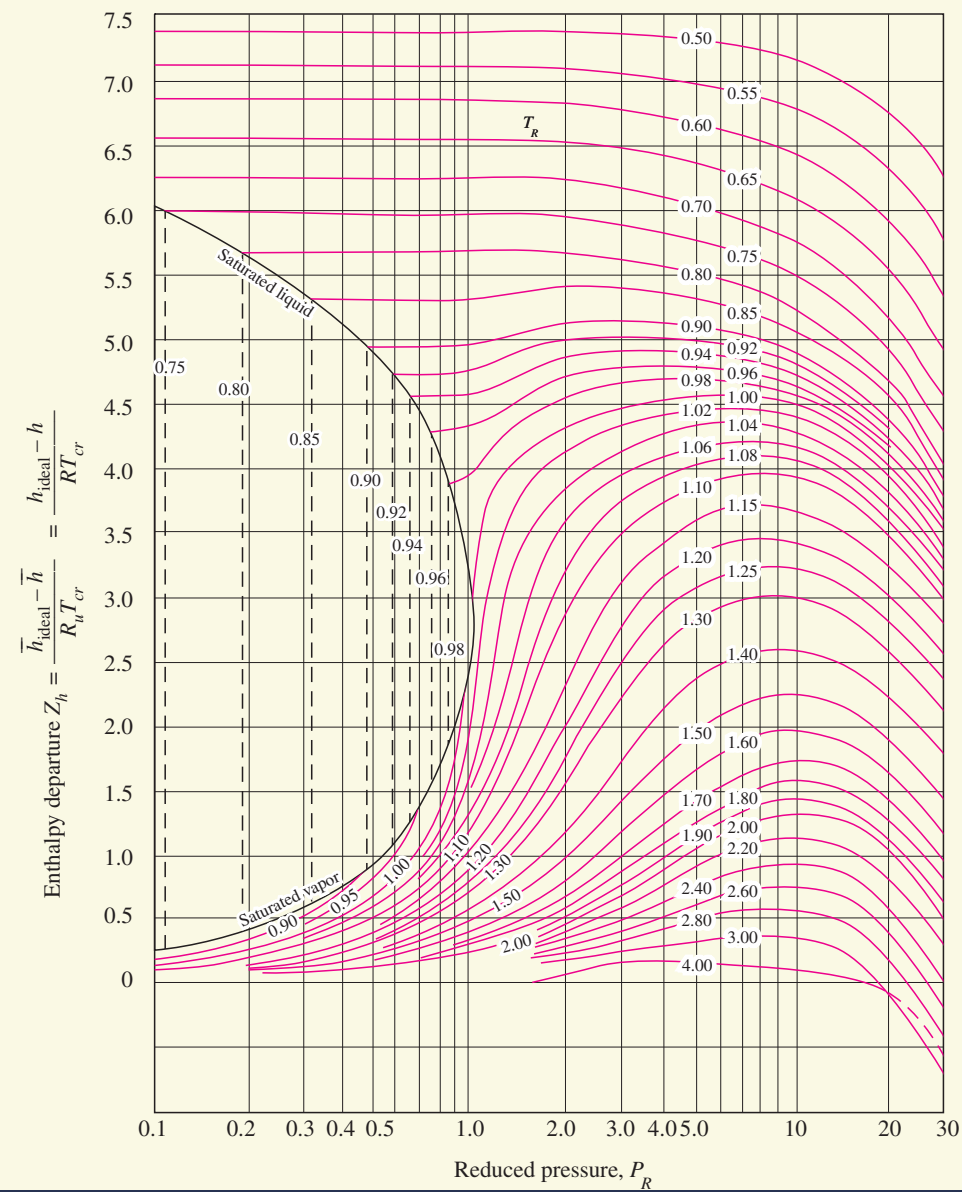
$$(\bar{h}^{id} - \bar{h})_T = -R_u T_R^2 T_{cr}^2 \int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P}$$

Συντελεστής απόκλισης ενθαλπίας:

$$Z_h = \frac{(\bar{h}^{id} - \bar{h})_T}{R_u T_{cr}} = T_R^2 \int_0^{P_R} \left(\frac{\partial Z}{\partial T_R} \right)_{P_R} d(\ln P_R)$$

Γενικευμένο διάγραμμα απόκλισης ενθαλπίας, $Z_h = Z_h(P_R, T_R)$ (Α-31, σελ. 1284).

$$\bar{h}(T) = \bar{h}^{id}(T) - Z_h(T_R, P_R) R_u T_{cr}$$



Απόκλιση εντροπίας

$$s_2 - s_1 = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT - \int_0^P \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dP$$

Πρόβλημα:

Για $P = 0 \Rightarrow s = \infty !$

Απόκλιση εντροπίας

Απόκλιση της εντροπίας ενός αερίου από αυτήν ενός ιδανικού αερίου (βλ. κεφ. 12.6 (p. 674), Cengel & Boles)

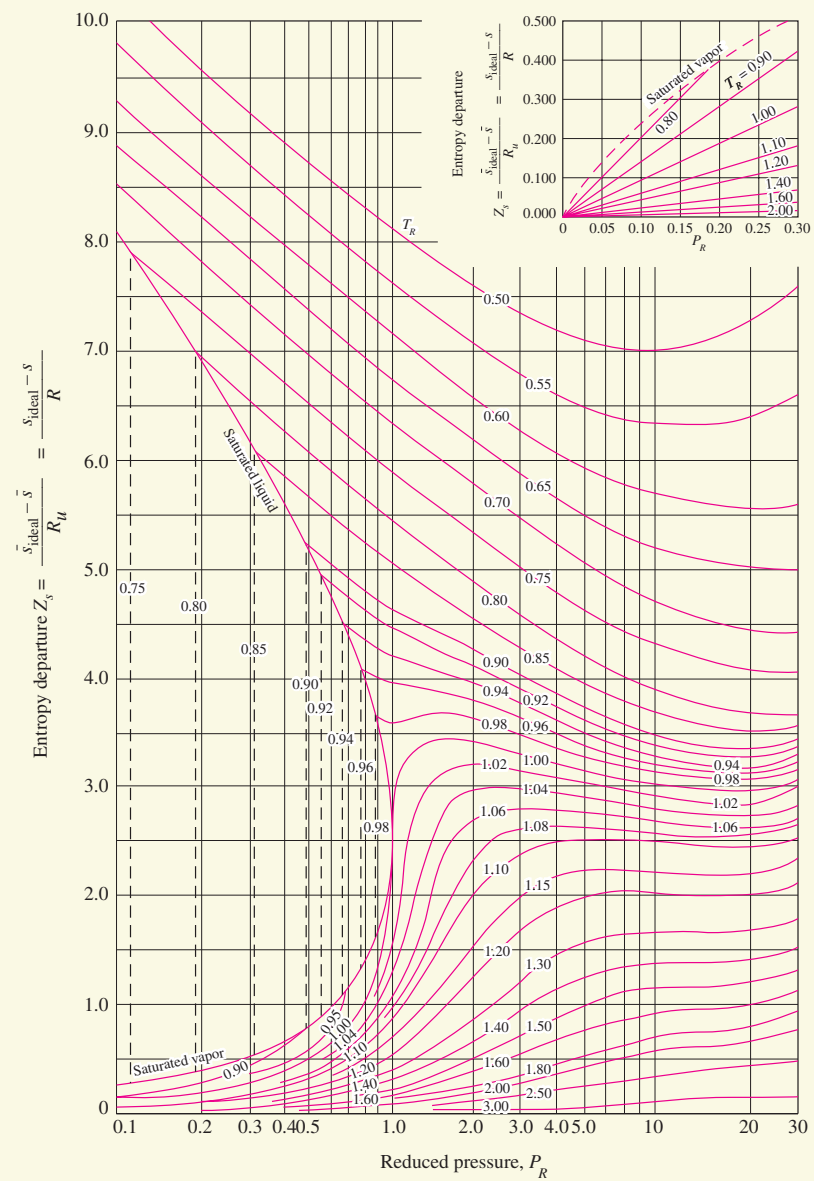
$$(s - s^{id})_{T,P} = \int_0^P \left[\frac{(1 - Z)R}{P} - \frac{RT}{P} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

Σε αδιάστατη μορφή, **συντελεστής απόκλισης εντροπίας**

$$Z_s = \frac{(\bar{s}^{id} - \bar{s})_{T,P}}{R_u} = \int_0^{P_R} \left[Z - 1 + T_R \left(\frac{\partial Z}{\partial T_R} \right)_{P_R} \right] d(\ln P_R)$$

$$\text{όπου } T_R = \frac{T}{T_c R} \text{ και } P_R = \frac{P}{P_c}$$

Γενικευμένο διάγραμμα απόκλισης εντροπίας, $Z_s = Z_s(P_R, T_R)$ (Α-32, σελ. 1285).



Μεταβολές ενθαλπίας και εντροπίας πραγματικού αερίου

$$\bar{h}_2 - \bar{h}_1 = (\bar{h}_2 - \bar{h}_1)_{ideal} - R_u T_{cr} (Z_{h_2} - Z_{h_1})$$

$$\bar{s}_2 - \bar{s}_1 = (\bar{s}_2 - \bar{s}_1)_{ideal} - R_u (Z_{s_2} - Z_{s_1})$$

Καθώς $\bar{h} = \bar{u} + P\bar{v} = \bar{u} + ZR_u T \Rightarrow$

$$\bar{u}_2 - \bar{u}_1 = (\bar{h}_2 - \bar{h}_1)_{ideal} - R_u (Z_2 T_2 - Z_1 T_1)$$

Επίσης:

$$ds = \frac{C_v}{T}dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dv \Rightarrow \left(\frac{\partial C_v/T}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)\right)_v$$
$$\Rightarrow \left(\frac{\partial C_v}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_v$$

Ομοίως:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P$$

$$(C_p - C_{p0})_T = -T \int_0^P \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P dP$$

και:

$$ds = \frac{C_v}{T}dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dv = \frac{C_p}{T}dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dv$$

$$dT = \frac{T}{C_p - C_v} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dv + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dP \right]$$

Ομοίως:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P dv + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v dP$$

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P^2 \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T$$

Συντελεστής θερμικής διαστολής (εκτατικότητα) όγκου

$$\beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$$

Συντελεστής ισόθερμης συμπιεστότητας

$$\alpha = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T$$

Σχέση του Mayer:

$$C_p - C_v = \frac{vT\beta^2}{\alpha}$$

$$\text{Καθώς } \alpha > 0 \quad \Rightarrow \quad C_p \geq C_v$$

(το ίσον μόνο όταν $T = 0$)

Η εξίσωση Clapeyron

Υπολογισμός της μεταβολής της ενθαλπίας που συνδέεται με την αλλαγή φάσεων από τις P , v και T .

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v$$

Αλλαγή φάσης: $P = P_{sat} = f(T_{sat})$

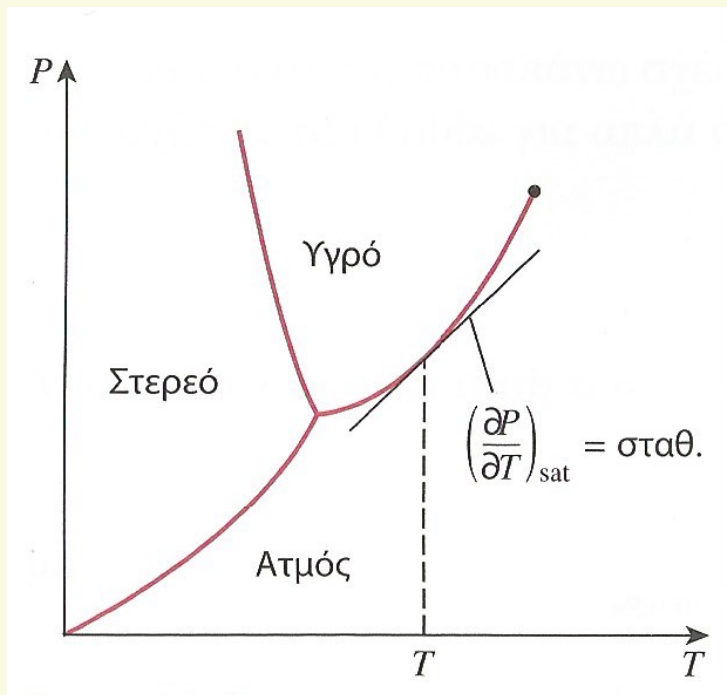
$$T = T_{sat} = \text{const} \quad s_g - s_f = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{sat} (v_g - v_f) \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{sat} = \frac{s_{fg}}{v_{fg}}$$

$$P = P_{sat} = \text{const} \quad dh = Tds + vdP = Tds \Rightarrow h_{fg} = T s_{fg}$$

$$\text{Εξίσωση Clapeyron} \quad \left(\frac{dP}{dT}\right)_{sat} = \frac{h_{fg}}{T v_{fg}}$$

Εφαρμόζεται σε κάθε αλλαγή φάσης υπό σταθερή T και P .

Εξίσωση Clapeyron



$$h_{fg} = T v_{fg} \left(\frac{dP}{dT} \right)_{sat}$$

Υπολογισμός της ενθαλπίας εξάτμισης σε κάθε T_{sat} από την κλίση της καμπύλης κορεσμού στο διάγραμμα T-P !

Γενικά, για κάθε μεταβολή φάσης από κατάσταση 1 σε 2:

$$h_{12} = T v_{12} \left(\frac{dP}{dT} \right)_{sat}$$

Εξίσωση Clapeyron-Clausius

Σε χαμηλές πιέσεις, για $v_g \gg v_f$ ($v_g - v_f \approx v_g$) και όταν ο ατμός $\approx$ ιδανικό αέριο:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{sat} = \frac{h_{fg}}{Tv_{fg}} \cong \frac{h_{fg}}{Tv_g} = \frac{Ph_{fg}}{RT^2}$$

$$\left(\frac{dP}{P}\right)_{sat} \cong \frac{h_{fg}}{R} \left(\frac{dT}{T^2}\right)_{sat}$$

$$\ln \left(\frac{P_2}{P_1}\right)_{sat} \cong \frac{h_{fg}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)_{sat}$$

Η μεταβολή της πίεσης κορεσμού με τη θερμοκρασία για εξάτμιση (fg) ή εξάχνωση (ig).

Συντελεστής Joule Thomson

Διεργασία στραγγαλισμού (μείωση πίεσης):
Ισενθαλπική ($h = \text{σταθ.}$)

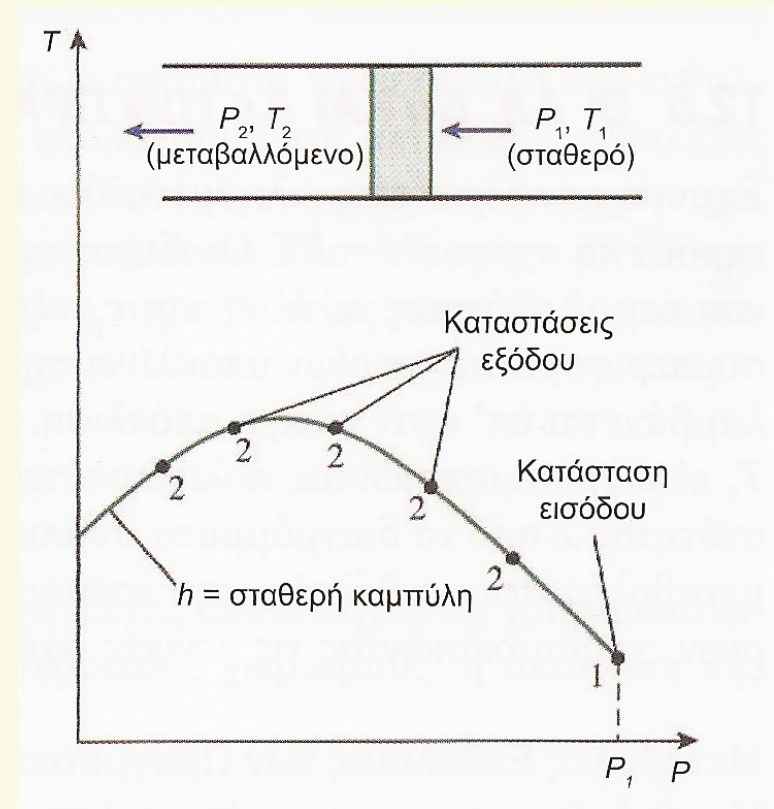
Συντελεστής *Joule Thomson*: $\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h$

Όταν πέφτει η πίεση:

$$\text{Για } \mu_{JT} = \begin{cases} < 0 & \text{τότε } T \nearrow \\ = 0 & \text{τότε } T \text{ const} \\ > 0 & \text{τότε } T \searrow \end{cases}$$

$$\text{Καθώς } dh = C_p dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h = -\frac{1}{C_p} \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right]$$



Στραγγαλισμός:
Ισενθαλπική διεργασία

Συντελεστής Joule Thomson

Διεργασία στραγγαλισμού (μείωση πίεσης):
Ισενθαλπική ($h=\text{σταθ.}$)

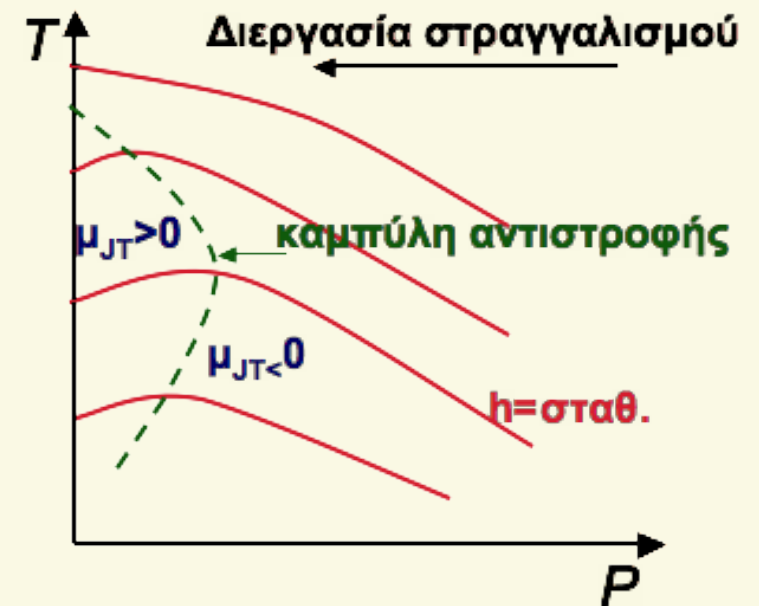
Συντελεστής *Joule Thomson*: $\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h$

Όταν πέφτει η πίεση:

$$\text{Για } \mu_{JT} = \begin{cases} < 0 & \text{τότε } T \nearrow \\ = 0 & \text{τότε } T \text{ const} \\ > 0 & \text{τότε } T \searrow \end{cases}$$

$$\text{Καθώς } dh = C_p dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h = -\frac{1}{C_p} \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right]$$



Συντελεστής Joule Thomson ιδανικού αερίου

$$v = \frac{RT}{P} \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P}$$

Καθώς

$$\mu_{JT} = -\frac{1}{C_p} \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right]$$

$$\Rightarrow \mu_{JT} = -\frac{1}{C_p} \left[v - T \frac{R}{P} \right] = -\frac{1}{C_p} (v - v) = 0$$

Καθώς η ενθαλπία ενός ιδανικού αερίου είναι συνάρτηση μόνο της θερμοκρασίας στον ισηνθαλπικό στραγγαλισμό του η θερμοκρασία του μένει σταθερή!

Οι σχέσεις των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων για ανοικτό ομογενές σύστημα m συστατικών

Ανοικτό σύστημα: $U = U(S, V, n_1, n_2, n_3, \dots, n_m)$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} dn_i$$

Θέτοντας : $\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j}$ καταλήγουμε : $dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$

Το μ_i λέγεται χημικό δυναμικό (chemical potential) του συστατικού i στο μίγμα:

εντατική ιδιότητα $\mu_i = f(T, P, n_j)$

Όλες οι “ενέργειες”:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

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

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$$

Οι σχέσεις των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων για ανοικτό ετερογενές σύστημα m συστατικών σε π φάσεις

Όταν το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία:

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(\pi)}$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(\pi)}$$

$$\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(\pi)}$$

$$\mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_2^{(\pi)}$$

.

.

.

$$\mu_m^{(1)} = \mu_m^{(2)} = \dots = \mu_m^{(\pi)}$$

$(\pi - 1)(m + 2)$ εξισώσεις

Κάθε φάση χαρακτηρίζεται από $(m+2)$ μεταβλητές

Θεωρούμε μια φάση εντός ενός ετερογενούς συστήματος ως ένα ανοικτό ομογενές σύστημα:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

Ολοκληρώνοντας από κατάσταση μηδενικής μάζας σε κατάσταση της επιθυμητής μάζας σε T, P και σύσταση σταθερά:

$$U = TS - PV + \sum_i \mu_i n_i$$

$$dU = TdS + SdT - PdV - VdP + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i$$

Δίδει την εξίσωση Gibbs - Duhem:

$$\sum_i n_i d\mu_i = VdP - SdT$$

Κάθε φάση έχει $(m+1)$ βαθμούς ελευθερίας!

Οι π φάσεις έχουν $\pi(m+1)$ βαθμούς ελευθερίας

Το σύστημα σε ισορροπία χαρακτηρίζεται από $(\pi-1)(m+2)$ εξισώσεις

Οι βαθμοί ελευθερίας του συστήματος είναι:

$$F = \pi(m + 1) - (\pi - 1)(m + 2) = m + 2 - \pi$$

Χημικό Δυναμικό

Για μια καθαρή ουσία από την εξίσωση Gibbs-Duhem:

$$s_i dT - v_i dP + d\mu_i = 0 \quad \Rightarrow \quad d\mu_i = -s_i dT + v_i dP$$

$$\mu_i(T, P) = \mu_i(T^0, P^0) - \int s_i dT + \int v_i dP$$

Πτητικότητα και Ενεργότητα

Για μια καθαρή ουσία σε σταθερή θερμοκρασία :

$$d\mu_i = -s_i dT + v_i dP \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_T = v_i$$

Για ιδανικό αέριο :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_T = \frac{RT}{P}$$

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{P}{P_0}$$

Για ισόθερμη μεταβολή οιαδήποτε συστατικού συστήματος (αέριο, υγρό στερεό) (καθαρό ή μίγμα) (ιδανικό ή μη) ορίστηκε (Lewis) η πτητικότητα (f , fugacity):

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{f_i}{f_i^0}$$

Η ενεργότητα (a , activity) ορίζεται ως $a_i = \frac{f_i}{f_i^0}$

Σε ισορροπία προκύπτει ότι :

$$\mu_i^a = \mu_i^b = \dots = \mu_i^\pi$$

Αυτό είναι ισοδύναμο με

$$f_i^a = f_i^b = \dots$$

π φάσεις βρίσκονται σε ισορροπία όταν το χημικό δυναμικό κάθε συστατικού έχει την ίδια τιμή σε όλες τις φάσεις.

Εφαρμογή: Σύστημα δύο φάσεων - αερίου, υγρού, με την αέρια και την υγρή φάση ως ιδανικά μίγματα

$$f_i^V = f_i^L$$

$$f_i^V = y_i f_{i,pure}^V \quad f_i^L = x_i f_{i,pure}^L$$

$$y_i f_{i,pure}^V = x_i f_{i,pure}^L$$

Αν ο ατμός είναι ιδανικό αέριο: $y_i P = x_i P_i^{sat}$

Στη γενική περίπτωση:

$$\mu_i^a = \mu_i^b \quad \text{είναι ισοδύναμο με} \quad \phi_i y_i P = \gamma_i x_i f_i^0$$

$$\text{Συντελεστής πτητικότητας } \phi_i = \frac{f_i}{y_i P} = F_\phi(T, P, y_j)$$

$$\text{Καθαρή ουσία: } \phi = \frac{f}{P} \quad \text{ιδανικό αέριο: } \phi = 1$$

$$\text{Μίγμα ιδανικών αερίων: } \phi = 1 \quad f_i = y_i P$$

Μίγμα πραγματικών αερίων :

$$RT \ln \phi_i = RT \ln \frac{f_i}{y_i P} = \int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} - \frac{RT}{V} \right] - dV - RT \ln \Omega$$

Συντελεστής ενεργότητας:

$$g_i^E = RT \ln \gamma_i \quad \gamma_i = F_{\text{gamma}}(T, P, x_j) \quad \text{ιδανικό μίγμα } \gamma_i = 1$$

αυτά προς το παρόν για τα μίγματα.

Θα επανέλθουμε