

# Εμβάθυνση στη Θερμοδυναμική

Διδάσκων: Γιάννης Γκαραγκούνης

Εαρινό εξάμηνο 2021-22

# Ιδανικά Αέρια

---

Η καταστατική εξίσωση είναι πολύ καλή για την κατανόηση της συσχέτισης των ιδιοτήτων αλλά σε πολλές βιομηχανικές διεργασίες τα συστατικά αποκλίνουν σημαντικά

$$Pv = RT$$

v: molar volume (also written  $V_m$ )

Ισχύει αρκετά καλά μακριά από συνθήκες κορεσμού

## Συντελεστής Συμπιεστότητας

---

Η απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά αποτυπώνεται μέσω του συντελεστή συμπιεστότητας (compressibility factor)

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

- Εξαρτάται από τη θερμοκρασία και την πίεση
- Η απλούστερη (μη-ιδανική) καταστατική εξίσωση

$$Z = \frac{p}{\rho R_{\text{specific}} T}$$

- $\rho$ : πυκνότητα (= (M.B.)/ $v$ )
- $R_{\text{specific}} = R/(M.B.)$

# Συντελεστής Συμπιεστότητας

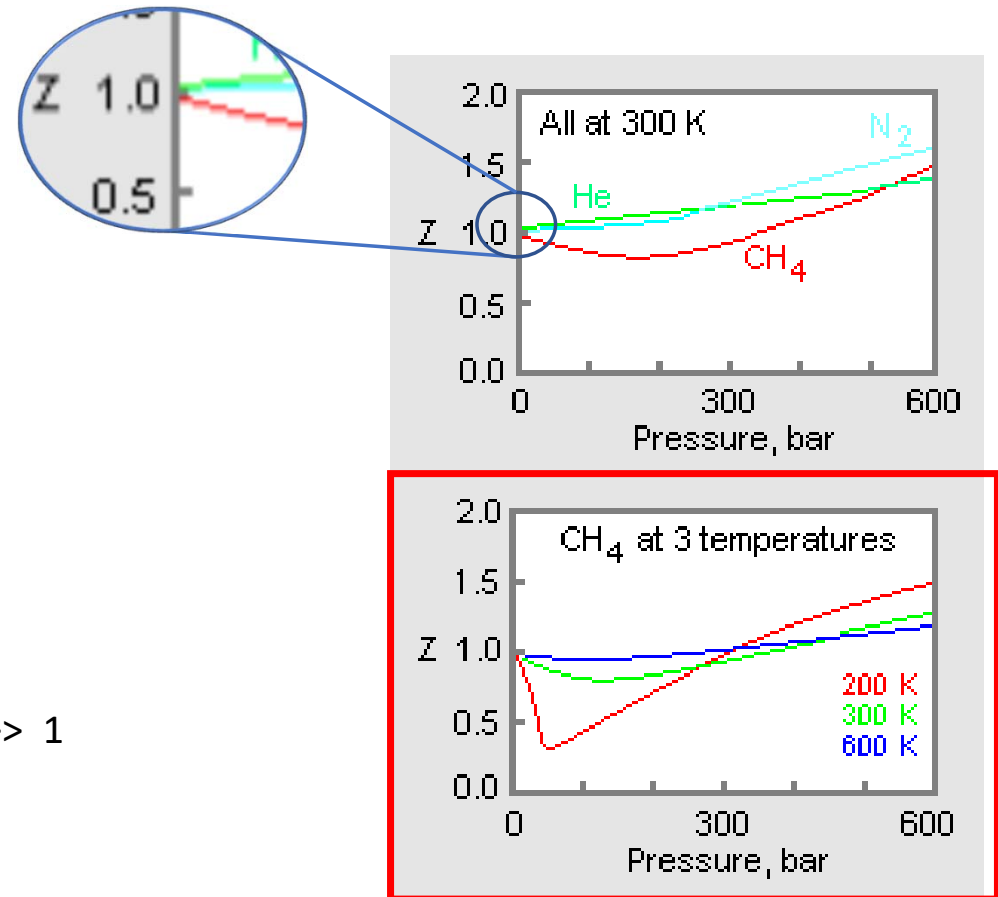
Φυσική σημασία

$$Z = \frac{V_{\text{actual}}}{V_{\text{ideal}}}$$

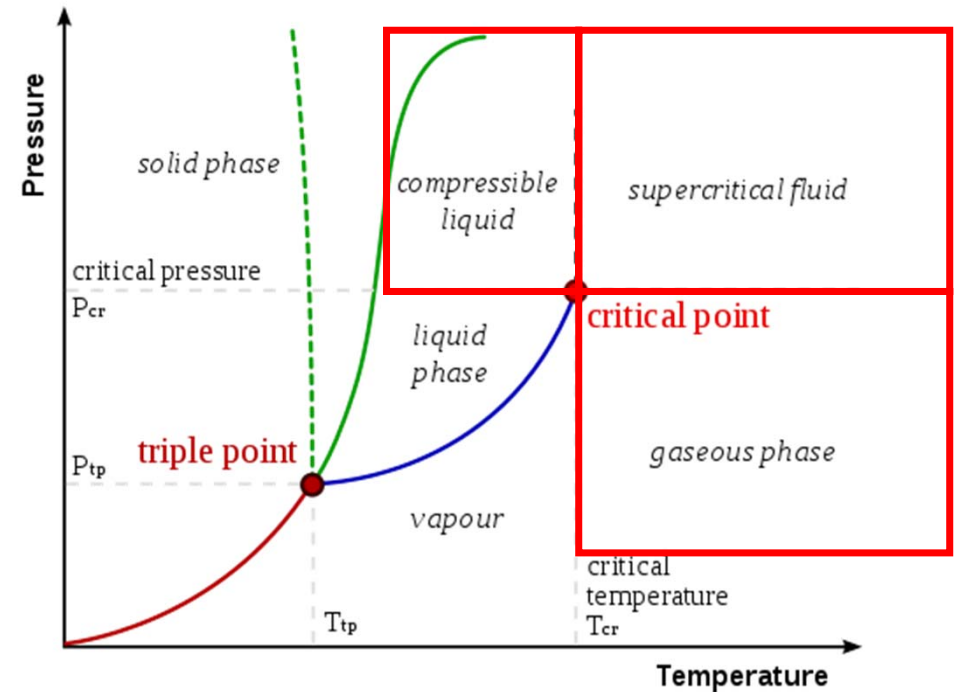
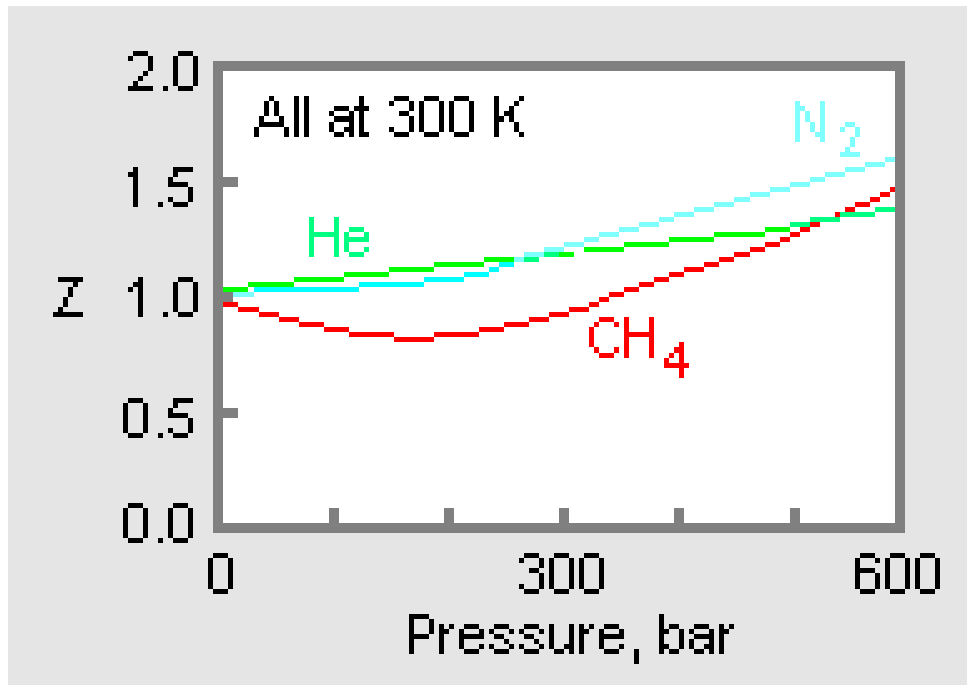
- $P \rightarrow 0$  (ιδανική συμπεριφορά):  $Z \rightarrow 1$
- Ενδιάμεσες  $P$  (ελκτικές διαμ. δυν.):  $Z < 1$
- Υψηλές  $P$  (απωστικές διαμ. δυν.):  $Z > 1$

- Υψηλές  $T$  ( $\rightarrow$  ιδανική συμπεριφορά):  $Z \rightarrow 1$
- Χαμηλές  $T$  (αποκλίνει από ιδανικό):  $Z \ll 1$  ή  $Z \gg 1$

Επίδραση της φύσης του αερίου



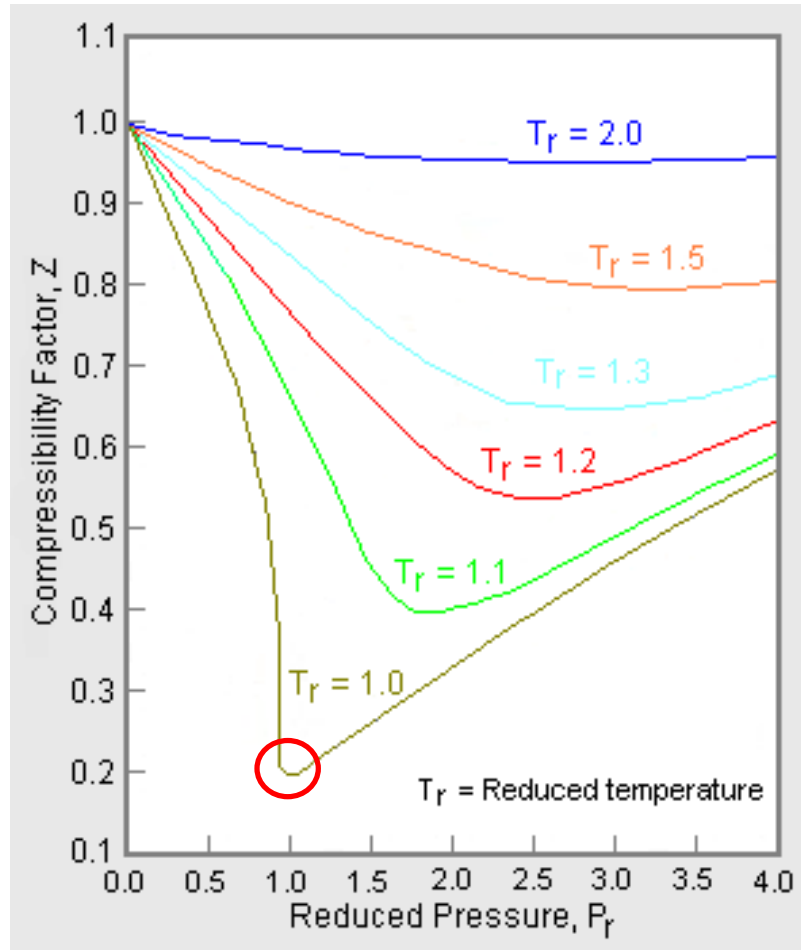
## Συντελεστής Συμπιεστότητας



Ανηγμένες ιδιότητες:

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad \text{και} \quad P_r = \frac{P}{P_c}$$

## Συντελεστής Συμπιεστότητας – Γενικευμένα Διαγράμματα

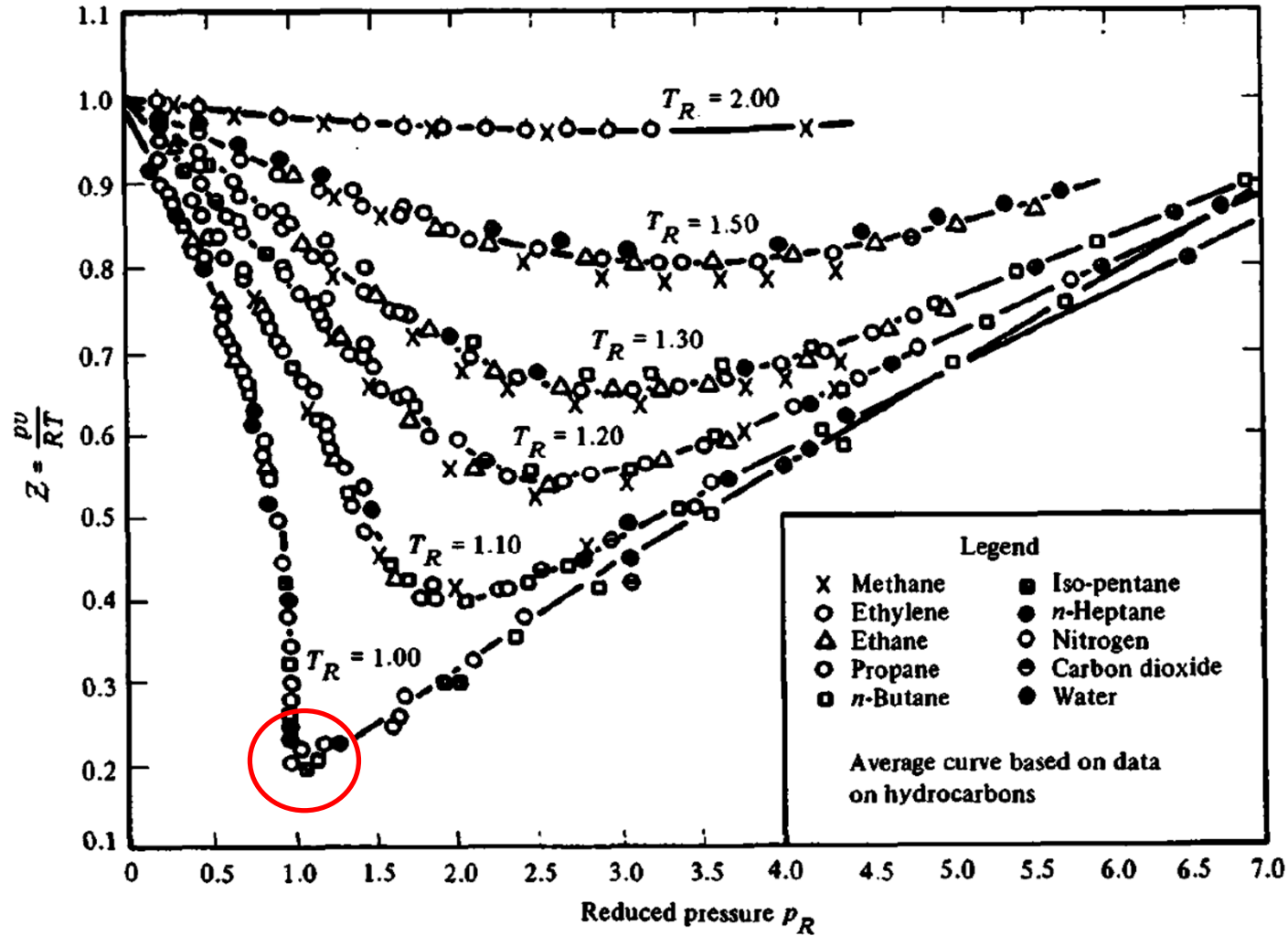


Ανηγμένες ιδιότητες:

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad \text{και} \quad P_r = \frac{P}{P_c}$$

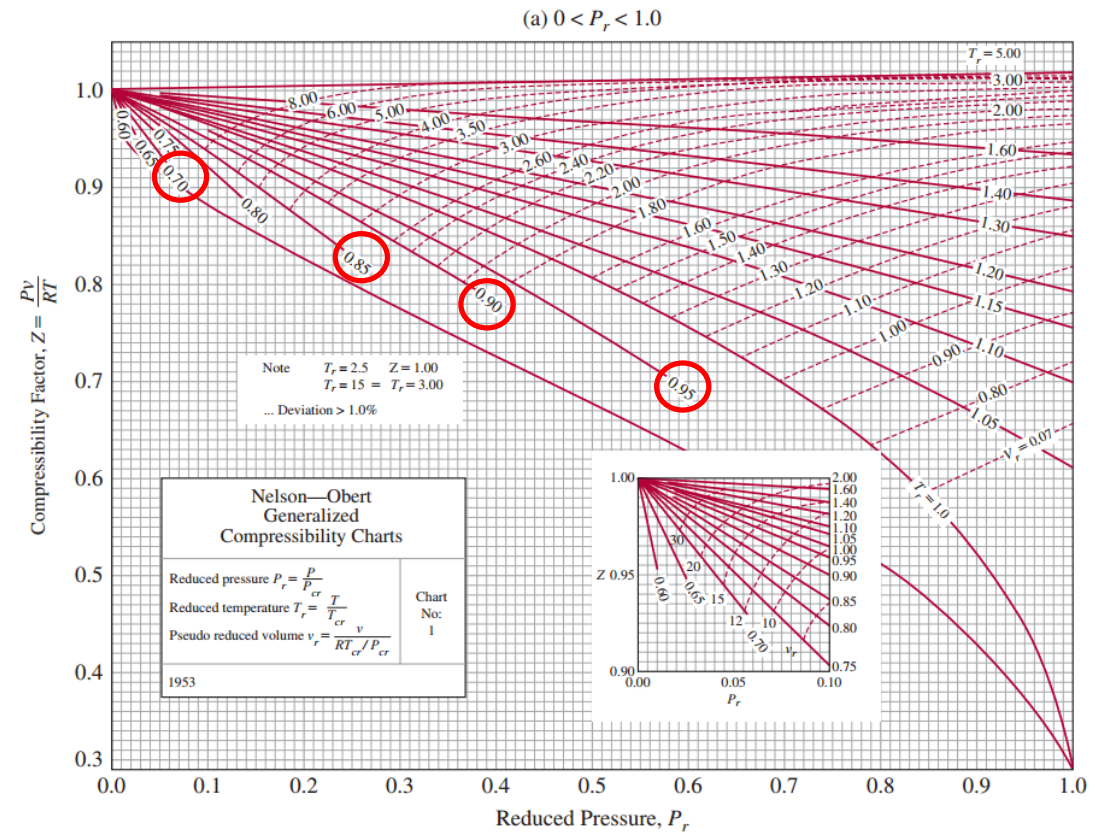
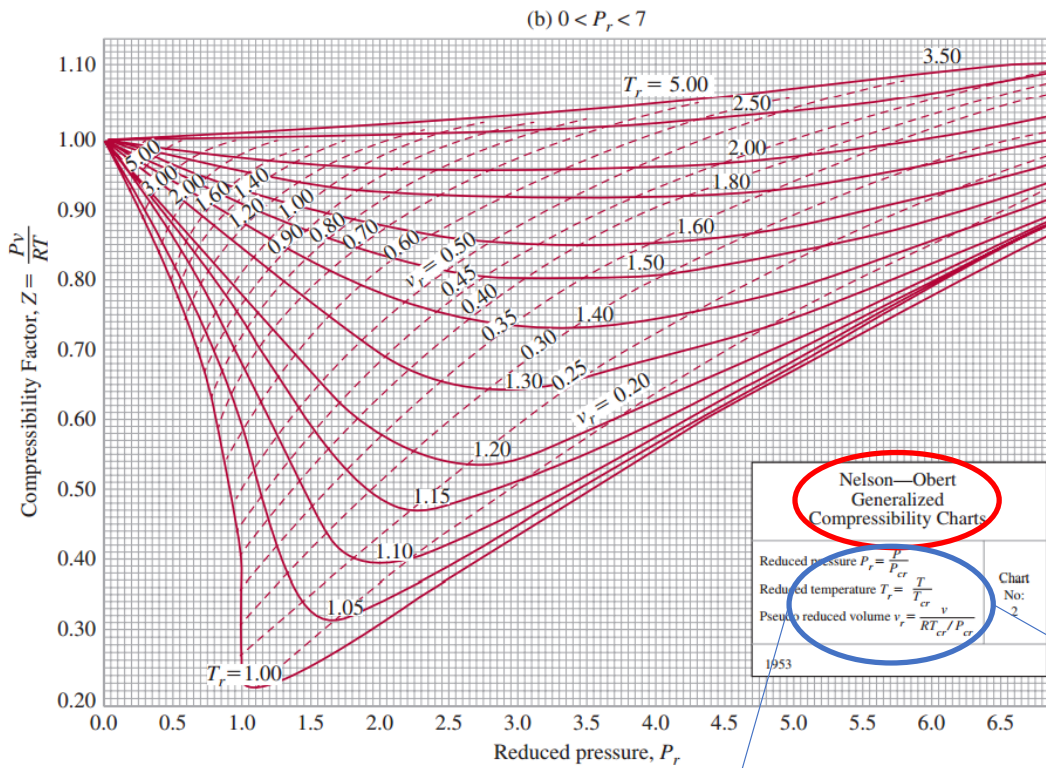
Μεθάνιο, αιθάνιο, αιθυλένιο,  
προπάνιο, κ-βουτάνιο, ι-πεντάνιο,  
κ-επτάνιο, άζωτο, διοξείδιο του  
άνθρακα και υδρατμό

# Συντελεστής Συμπιεστότητας – Γενικευμένα Διαγράμματα



Αρχή των αντιστοιχουσών καταστάσεων

# Συντελεστής Συμπιεστότητας – Γενικευμένα Διαγράμματα



25 αέρια

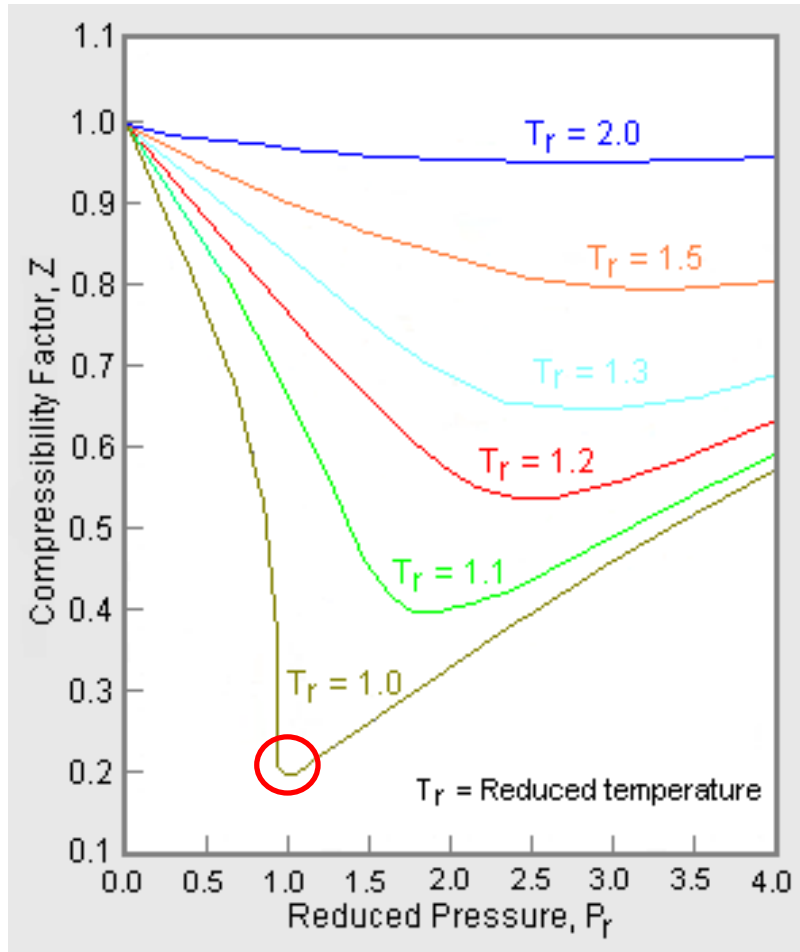
$$\text{Reduced pressure } P_r = \frac{P}{P_{cr}}$$

$$\text{Reduced temperature } T_r = \frac{T}{T_{cr}}$$

$$\text{Pseudo reduced volume } v_r = \frac{v}{RT_{cr}/P_{cr}}$$



## Συντελεστής Συμπιεστότητας – Γενικευμένα Διαγράμματα



Σημαντικές εξαιρέσεις:

υδρογόνο, ήλιο, νέο

Ανηγμένες ιδιότητες:

$$T_r = \frac{T}{T_c + 8} \quad \text{and} \quad P_r = \frac{P}{P_c + 8}$$

Για μείγματα:

Ψευδοκρίσιμες και ψευδοανηγμένες ιδιότητες

$$T_{pc} = y_1 T_{c1} + y_2 T_{c2} + y_3 T_{c3} \dots$$

$$P_{pc} = y_1 P_{c1} + y_2 P_{c2} + y_3 P_{c3} \dots$$

$$T_{pr} = \frac{T}{T_{pc}} \quad \text{and} \quad P_{pr} = \frac{P}{P_{pc}}$$

## Καταστατική Εξίσωση van der Waals

---

1873 J. D. van der Waals



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

$$a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 P_c} \quad b = \frac{R T_c}{8 P_c}$$

Που συνεπάγεται για το συντελεστή συμπιεστότητας:

$$Z = \frac{3 v_R}{3 v_R - 1} - \frac{9}{8 T_R v_R}$$

## Καταστατική Εξίσωση van der Waals - Τροποποιήσεις

1899 Dieterici

$$p = \frac{RT}{v-b} e^{-a/vRT}$$

$$Z = \frac{2v_R}{2v_R - 1} \exp\left(-\frac{2}{v_R T_R}\right)$$

Καλή κοντά στο κρίσιμο σημείο.

1949 Redlich-Kwong (RK)

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

$$Z = \frac{V_m}{V_m - b} - \frac{a}{RT (V_m + b) T^{1/2}}$$

Πολύ καλύτερη από πριν, αλλά όχι στο σημείο βρασμού.

1972 Soave-Redlich-Kwong (SRK)

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{\alpha a}{V_m (V_m + b)}$$

$$Z = \frac{V_m}{V_m - b} - \frac{\alpha a}{RT (V_m + b)}$$

$$\alpha = (1 + (0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2) (1 - T_r^{0.5}))^2$$

$$\omega = \log_{10} \left( \frac{P_c}{P_{vp}} \right) - 1 \quad \text{για } T = 0.7 \cdot T_c$$

$$\alpha = (1 + (0.48508 + 1.55171\omega - 0.15613\omega^2) (1 - T_r^{0.5}))^2$$

## Καταστατική Εξίσωση van der Waals - Τροποποιήσεις

1982 Peng–Robinson (PR)

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

$$\alpha = \left(1 + \kappa \left(1 - T_r^{\frac{1}{2}}\right)\right)^2$$

$$\kappa \approx 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$$

$$Z = \frac{V_m}{V_m - b} - \frac{a\alpha}{RTV_m + 2RTb - (RTb^2/V_m)}$$

(Παρόμοια ακρίβεια με την SRK στην ισορροπία υγρού-αερίου, αλλά καλύτερη πρόβλεψη πυκνότητας του υγρού.)

1986 Stryjek-Vera (PRSV1)

$$\kappa = \kappa_0 + \kappa_1 \left(1 + T_r^{\frac{1}{2}}\right) (0.7 - T_r)$$

$$\kappa_0 = 0.378893 + 1.4897153\omega - 0.17131848\omega^2 + 0.0196554\omega^3$$

PRSV2

$$\kappa = \kappa_0 + \left[\kappa_1 + \kappa_2 (\kappa_3 - T_r) \left(1 - T_r^{\frac{1}{2}}\right)\right] \left(1 + T_r^{\frac{1}{2}}\right) (0.7 - T_r)$$

$$\kappa_0 = 0.378893 + 1.4897153\omega - 0.17131848\omega^2 + 0.0196554\omega^3$$

Peng–Robinson-Babalola (PRB or BPR)

$$P = \left(\frac{RT}{v - b}\right) - \left[\frac{(a_1 P + a_2)\alpha}{v(v + b) + b(v - b)}\right]$$

(προσθήκη παράγοντα για καθαρά συστατικά και βελτίωση του ακεντρικού παράγοντα. 'Μεγάλη βελτίωση της ακρίβειας.)

## Παραδείγματα (Κ.Ε. van der Waals)

---

1. Αέριο διοξείδιο του άνθρακα (1,00 mol) στους 373 K καταλαμβάνει 536 mL σε πίεση 50,0 ατμόσφαιρας. Υπολογίστε την τιμή της πίεσης χρησιμοποιώντας
- (i) την εξίσωση των ιδανικών αερίου
  - (ii) εξίσωση Van der Waals;
- [Δίνονται: Σταθερές Van der Waals για το διοξείδιο του άνθρακα:  $a = 3,61 \text{ L}^2 \text{ atm mol}^{-2}$ ,  $b = 0,0428 \text{ L mol}^{-1}$ ]

Υπολογίστε την % απόκλιση κάθε τιμής από την παρατηρούμενη.

### Λύση

$$(i) P = nRT/V = 1.00 \text{ (mol)} \times 0.0821 \text{ (L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K)} \times 373 \text{ (K)} / 0.536 \text{ (L)} = 57.1 \text{ atm}$$

Πραγματική πίεση = 50.0 atm

$$\% \text{ απόκλιση} = (7.1/50) \times 100 = 14.2\%$$

$$(ii) (P + an^2/V^2)(V - nb) = nRT$$

$$(P + 3.61 \times (1.00/0.536)^2)(0.536 - 1.00 \times 0.0428) = 1.00 \times 0.0821 \times 373 \rightarrow P = 49.6 \text{ atm}$$

Πραγματική πίεση = 50.0 atm

$$\% \text{ απόκλιση} = (0.4/50) \times 100 = 0.8\%$$

## Παραδείγματα (Κ.Ε. van der Waals)

---

2. Προβλέψτε ποιες από τις ουσίες,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CCl}_4$  έχει
- (i) τη μικρότερη σταθερά van der Waals "a".
  - (ii) τη μεγαλύτερη σταθερά "b".

### Λύση

- (i) Η τιμή της σταθεράς  $a$  μιας δεδομένης αέριας ουσίας εξαρτάται από την ισχύ των έλξεων μεταξύ των μορίων που την αποτελούν. Τα μόρια που παρουσιάζουν τις ασθενέστερες ελκτικές δυνάμεις θα έχουν τη μικρότερη σταθερά  $a$ , ενώ εκείνα με τις ισχυρότερες ελκτικές δυνάμεις θα έχουν τις μεγαλύτερες τιμές  $a$ . Από τα μόρια της λίστας, μόνο τα δύο στοιχεία άζωτο και χλώριο έχουν μη πολικούς δεσμούς στο μόριό τους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ασθενέστερες έλξεις μεταξύ των μορίων, οπότε το  $\text{N}_2$  και το  $\text{Cl}_2$  θα έχουν τις μικρότερες τιμές  $a$ . Τα υπόλοιπα μόρια έχουν όλα πολικούς δεσμούς μεταξύ των συστατικών τους ατόμων και στην περίπτωση της  $\text{NH}_3$ , δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των μορίων. Αυτοί είναι παράγοντες που οδηγούν σε αυξημένες σταθερές  $a$ . Καθώς το μόριο του  $\text{N}_2$  είναι μικρότερο από το μόριο του  $\text{Cl}_2$  και επομένως έχει λιγότερα ηλεκτρόνια, η πιθανότητα σχηματισμού τυχαίου διπόλου μειώνεται και μαζί της οι διαμοριακές (ελκτικές) δυνάμεις. Έτσι το  $\text{N}_2$  θα έχει τη μικρότερη σταθερά  $a$ .
- (ii) Η τιμή της σταθεράς  $b$  είναι απλώς ο πραγματικός όγκος ενός mol των μορίων και μπορεί να εξαχθεί συγκρίνοντας τα μεγέθη των μορίων της λίστας (περισσότερα  $e^-$  = μεγαλύτερο άτομο/ión). Το μεγαλύτερο μέγεθος αντιστοιχεί στο  $\text{CCl}_4$  (το  $\text{Cl}$ , και ιδίως το  $\text{Cl}^-$ , είναι το μεγαλύτερο άτομο στην εκφώνηση) και έτσι θα έχει τη μεγαλύτερη σταθερά  $b$ .

## Παραδείγματα (Κ.Ε. van der Waals)

---

3. (i) Χρησιμοποιώντας την εξίσωση Van der Waals, υπολογίστε τη θερμοκρασία 20.0 mol ηλίου σε κύλινδρο 10.0 λίτρων σε πίεση 120 ατμοσφαιρών.  
[Δίνονται: οι σταθερές Van der Waals για το ήλιο:  $\alpha = 0.0341 \text{ L}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-2}$ ,  $\beta = 0.0237 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]
- (ii) Συγκρίνετε την τιμή αυτή με τη θερμοκρασία που υπολογίζεται από την εξίσωση ιδανικών αερίων.

### Λύση

- (i) Από την εξίσωση Van der Waals:

$$(P + \alpha n^2/V^2)(V - nb) = nRT,$$

$$(120 + 0.0341 \times (20.0/10.0)^2)(10.0 - 20.0 \times 0.0237) = 20.0 \times 0.0821 \times T$$

$$(120 + \underline{0.1364})(10.0 - \underline{0.5}) = 1.64 \times T \rightarrow T = 696 \text{ K}$$

[Παρατηρήστε ότι η διόρθωση στην πίεση είναι μηδαμινή (< 0.2%), καθώς το ήλιο βράζει στους ~4 K, ενώ η διόρθωση του όγκου είναι αισθητά μεγαλύτερη (5%), λόγω της υψηλής πίεσης (ο κενός χώρος μεταξύ μορίων μειώνεται).

- (ii) Από την εξίσωση των ιδανικών αερίων:

$$PV = nRT,$$

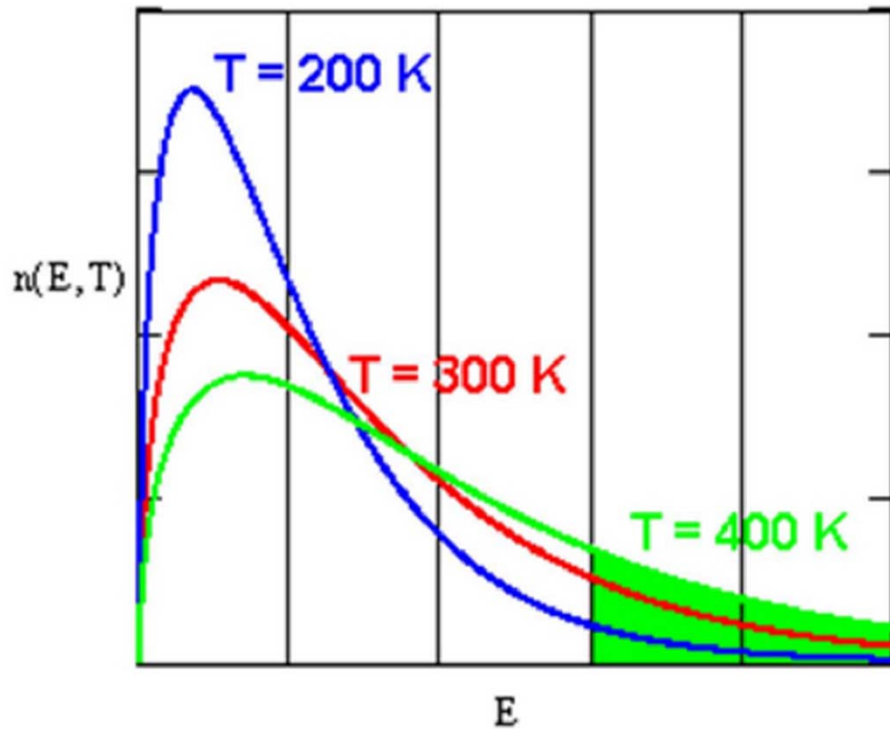
$$120 \times 10.0 = 20.0 \times 0.0821 \times T$$

$$T = 1200/1.642 = 731 \text{ K}$$

Η διαφορά είναι 35 K (~ 5%), σημαντική για σχεδιαστικούς σκοπούς, αλλά οριακά αποδεκτό από στατιστικής/αριθμητικής άποψης.

## Κατανομή ενέργειας μορίων

Κατανομή Maxwell – Boltzmann



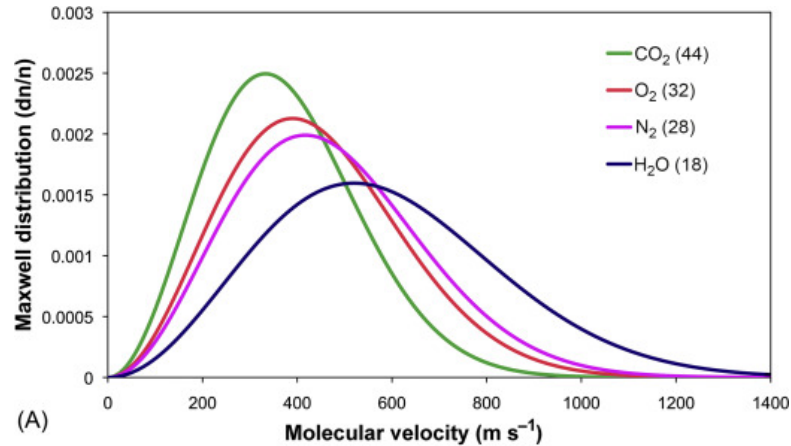
Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, όλο και περισσότερα μόρια αποκτούν μεγαλύτερη ενέργεια (κινητική).

Ο καρακόρυφος άξονας μπορεί να εκφραστεί σε όρους (στατιστικής) συχνότητας,  $f$ , αντί αριθμού μορίων/mol,  $n$ . Σε αυτή την περίπτωση η κατανομή περιγράφεται από την εξίσωση:

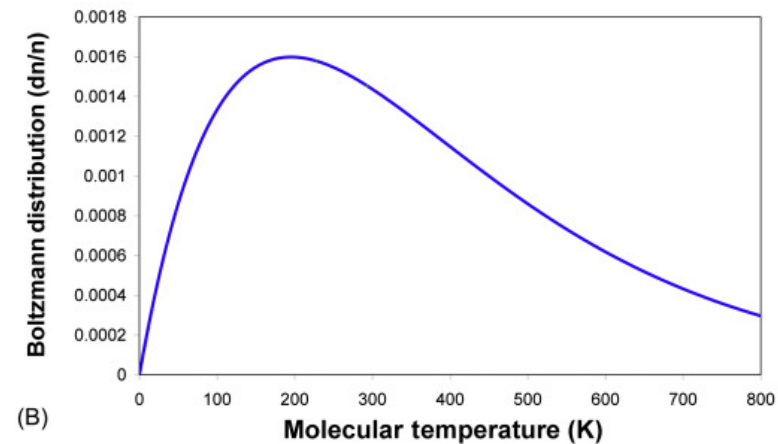
$$f_{MB}(\varepsilon) = A e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$$



## Κατανομή ενέργειας μορίων



Η κατανομή Maxwell εκφρασμένη συναρτήσει της μοριακής ταχύτητας διαφέρει από ένωση σε ένωση γιατί η ενέργεια (και η ορμή) περιλαμβάνουν και τη μάζα του μορίου.



Στην κατανομή Boltzmann, ο οριζόντιος άξονας είναι σε όρους μοριακής κινητικής ενέργειας (μοριακή θερμοκρασία) και η καμπύλη επηρεάζεται μόνο από τη μακροσκοπική θερμοκρασία του ρευστού, αφού το βάρος του μορίου εμπεριέχεται στην ενέργεια.

## Παραδείγματα κατανομής ενέργειας

---

Για οποιοδήποτε σύνολο  $N$  μορίων, ο αριθμός  $N_E$  των μορίων που έχουν ενέργεια  $E$  ή μεγαλύτερη δίνεται από τη σχέση:

$$N_E = N \cdot e^{-E/kT}$$

όπου  $k$  είναι η σταθερά Boltzmann =  $1.381 \times 10^{-23}$  J/K (· μόριο)  
και  $T$  είναι η θερμοκρασία σε Kelvin.

Εναλλακτικά, διαιρώντας τα δύο μέλη της εξίσωσης με τον αριθμό Avogadro,  $N_A$ , παίρνουμε την αντίστοιχη έκφραση για mol.

$$n_E = n \cdot e^{-E/RT}$$

όπου  $R = 8,314$  J/mol·K (=  $k \cdot N_A$ ).

## Παραδείγματα κατανομής ενέργειας

---

1. Μια αντίδραση στην αέρια φάση έχει ενέργεια ενεργοποίησης 8.000 kJ/mol. Για 1 mol αερίου, να υπολογιστεί ο αριθμός των μορίων που υπερβαίνουν αυτή την ενέργεια ενεργοποίησης:
- (α) στους 300 K
  - (β) στους 400 K

### Λύση

- (α) Στους 300 K:

$$n = 1.00 \text{ mol}$$

$$E = 8.000 \text{ kJ mol}^{-1} = 8000 \text{ J mol}^{-1}$$

$$n = 1.00 \times e^{-8000/(8.314 \times 300)} = 4.05 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Οπότε ο αριθμός μορίων θα είναι:

$$N = 4.05 \times 10^{-2} \times N_A = 4.05 \times 10^{-2} \times 6.02 \times 10^{23} = 2.4 \times 10^{22} \text{ μόρια.}$$

- (β) Στους 400 K:

$$n = 1.00 \text{ mol}$$

$$E = 8.000 \text{ kJ mol}^{-1} = 8000 \text{ J mol}^{-1}$$

$$n = 1.00 \times e^{-8000/(8.314 \times 400)} = 9.02 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Οπότε ο αριθμός μορίων θα είναι:

$$N = 9.02 \times 10^{-2} \times N_A = 5.4 \times 10^{22} \text{ μόρια.}$$

Δηλαδή, με αύξηση της θερμοκρασίας κατά 100 βαθμούς ο αριθμός των «ενεργών» μορίων υπερδιπλασιάστηκε.

## Παραδείγματα κατανομής ενέργειας

---

2. Στους 250 K, η ενέργεια ενεργοποίησης για μια αντίδραση αερίων προσδιορίστηκε στα 6.500 kJ/mol. Τί ποσοστό των μορίων του αερίου αναμένεται να έχουν ενέργεια μικρότερη από αυτή στους 250 K;

### Λύση

Η έκφραση  $n_E = n e^{-E/RT}$ ,

μπορεί να γραφτεί και στη μορφή:  $n_E/n = e^{-E/RT}$

Και αντικαθιστώντας τις τιμές της εκφώνησης (Η Ε σε J για να ταιριάζουν οι μονάδες με του R):

$$n_E/n = e^{-6500/(8.314 \times 250)} = 0.044 \text{ or } 4.4\%.$$

Συνεπώς το ποσοστό των μορίων με ενέργεια λιγότερη από 6.5 kJ mol<sup>-1</sup> θα είναι = 100.0 - 4.4 = 95.6%.

## Παραδείγματα κατανομής ενέργειας

---

3. Για 1.00 mol ενός συγκεκριμένου αερίου, η μέση μοριακή ενέργεια βρέθηκε ότι είναι 1.30 kJ/mol στους 298 K. Πόσα περίπου μόρια έχουν τουλάχιστον πενταπλάσια μέση μοριακή κινητική ενέργεια.

### Λύση

Η μελετώμενη ενέργεια θα είναι:

$$E = 5 \cdot E_{\text{ave}} = 5 \cdot 1.3 \text{ kJ/mol} = 6.5 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Άρα } n_E = n e^{-E/RT} = 1.00 \times e^{-6500/(8.314 \times 298)} = 0.0725 \text{ mol}$$

Και ο αριθμός των μορίων με ενέργεια πάνω από την μελετώμενη θα είναι:

$$N_E = 0.0725 \times N_A = 0.0725 \times 6.022 \times 10^{23} = 4.4 \times 10^{22}$$