

2^ο ΜΑΘΗΜΑ ΦΥΕ 22

ΣΥΝΟΠΤΙΚΑ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΔΙΑΛΕΞΗΣ

ΔΙΑΦΑΝΕΙΕΣ

- | | |
|---|-------|
| ➤ <u>ΒΑΣΙΚΟΙ ΟΡΙΣΜΟΙ</u> | 3 |
| ➤ <u>ΕΝΘΑΛΠΙΑ</u> | 4-5 |
| ➤ <u>ΒΑΣΙΚΕΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ</u> | 6 |
| <u>ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΙΣ Η, Α ΚΑΙ G</u> | |
| ➤ <u>ΧΗΜΙΚΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ</u> | 7 |
| ➤ <u>ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙΣ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗΣ ΒΑΣΙΚΩΝ</u> | |
| <u>ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΩΝ ΜΕΤΑΒΛΗΤΩΝ</u> | 8-9 |
| ➤ <u>ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ</u> | 10-11 |
| ➤ <u>ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ MAXWELL</u> | 12 |
| ➤ <u>ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΕΣ</u> | 13 |

ΔΙΑΛΕΞΗ 2

ΣΥΝΟΠΤΙΚΑ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΔΙΑΛΕΞΗΣ ΔΙΑΦΑΝΕΙΕΣ

➤ <u>ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΔΙΑΣΤΟΛΗΣ</u>	
<u>ΚΑΙ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ ΣΥΜΠΕΣΤΟΤΗΤΑΣ</u>	14
➤ <u>ΒΑΣΙΚΕΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ</u>	15
➤ <u>ΕΙΔΗ ΣΥΝΗΘΕΣΤΕΡΩΝ ΜΕΤΑΒΟΛΩΝ</u>	
<u>ΣΤΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ</u>	16
➤ <u>ΤΟ ΙΔΑΝΙΚΟ ΑΕΡΙΟ/ΑΕΡΙΟ ΜΙΓΜΑ</u>	17-20
➤ <u>ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΑΕΡΙΑ/ΠΙΘΗΤΙΚΟΤΗΤΑ</u>	21-23
➤ <u>ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ JOULE THOMSON</u>	24

Ενθαλπία:

$$H=U + PV$$

Σημειακή ή καταστατική ιδιότητα

Ελεύθερη ενέργεια κατά Helmholtz:

$$A=U - TS$$

Ελεύθερη ενέργεια κατά Gibbs:

$$G=H-TS = U + Pv - TS = A + pV$$

- **Απόλυτες τιμές ενθαλπίας δεν υπάρχουν.**
- **Οι διαφορές ενθαλπίας έχουν σημασία**

ΕΝΘΑΛΠΙΑ

$$\Delta H = H_2 - H_1 = q_p$$

ΙΣΧΥΕΙ ΓΙΑ ΚΛΕΙΣΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΟΤΑΝ:

- Η πίεση είναι σταθερή και ίση με την εξωτερική πίεση
- Η μόνη μορφή έργου οφείλεται σε μεταβολή όγκου του συστήματος

ΒΑΣΙΚΕΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΙΣ Η, Α ΚΑΙ G

$$dH = TdS + VdP$$

$$dA = -SdT - PdV$$

$$dG = -SdT + VdP$$

Όλες οι σχέσεις που έχουν εξεταστεί ως τώρα ισχύουν για κλειστά συστήματα τα οποία δεν ανταλλάσσουν ύλη με το περιβάλλον τους

Έστω μια ομογενής φάση με k συστατικά. Έστω ότι οι αριθμοί των γραμμομορίων των συστατικών αυτών είναι n_1, n_2, \dots και $n_k \dots$

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_k)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} dV + \sum_{i=1}^{i=k} \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_i} dn_i$$

Ορίζουμε ως $\mu_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_i}$, όπου $X = U, H, A$

Χημικό Δυναμικό

Για συστήματα σταθερής σύστασης θα ισχύουν

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

ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙΣ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗΣ ΤΩΝ ΒΑΣΙΚΩΝ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΩΝ ΜΕΓΕΘΩΝ

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

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

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

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

ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙΣ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗΣ ΤΩΝ ΒΑΣΙΚΩΝ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΩΝ ΜΕΓΕΘΩΝ

$$U = U (S, V, n_1, n_2, \dots, n_K)$$

$$H = H (S, P, n_1, n_2 \dots n_K)$$

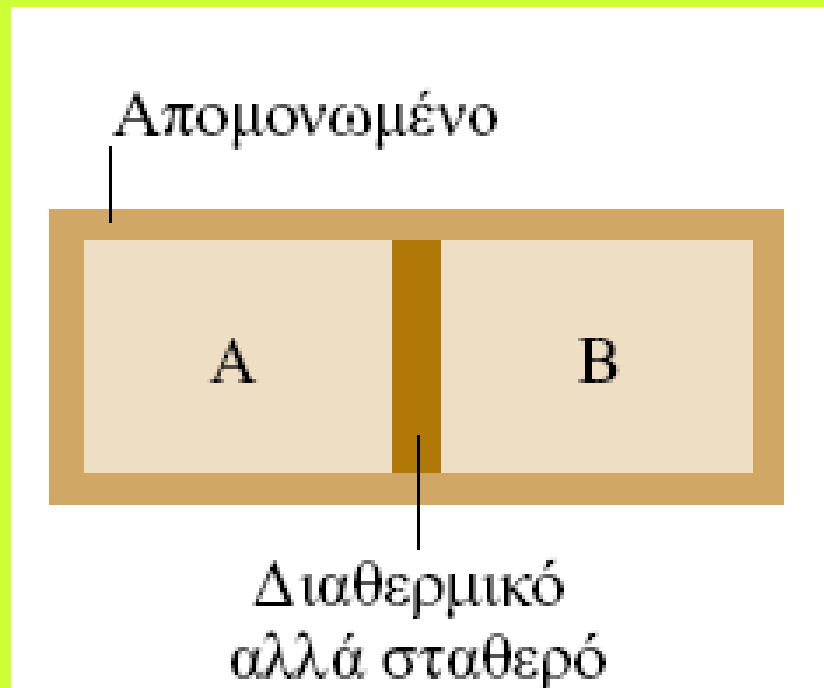
$$A = A (T, V, n_1, n_2 \dots n_K)$$

$$G = G (T, P, n_1, n_2 \dots n_K)$$

ΘΕΡΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Όταν δύο συστήματα/σώματα Α και Β βρίσκονται σε θερμική ισορροπία, τότε θα ισχύει $T_A = T_B$.

Εάν $T_A > T_B$, τότε θα έχουμε ροή θερμότητας από το σώμα Α προς το σώμα Β.



ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Όταν για δύο συστήματα/σώματα A και B ισχύει $T_A = T_B$, υπό συνθήκες σταθερού όγκου και θερμοκρασίας, η ελεύθερη ενέργεια Helmholtz A, ελαχιστοποιείται στην ισορροπία ($dA=0$).

ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΣΤΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΥΛΗΣ ΜΕΤΑΞΥ ΦΑΣΕΩΝ

Το χημικό δυναμικό κάθε συστατικού έχει την ίδια τιμή σε όλες τις φάσεις στις οποίες μπορεί να παρευρεθεί.

Κάθε συστατικό τείνει να περάσει από περιοχές υψηλού προς περιοχές χαμηλού χημικού δυναμικού.

Σε πολλά από τα προβλήματα της Θερμοδυναμικής είναι απαραίτητο να μετασχηματιστεί μία σχέση αλλάζοντας κάποια μεταβλητή.

ΕΙΣΩΣΕΙΣ MAXWELL

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

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

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

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

Η μέση θερμοχωρητικότητα C_m ισούται με τη θερμότητα που πρέπει να απορροφήσει το σώμα, για να αυξηθεί η θερμοκρασία του κατά $\Delta T = 1 \text{ K}$. Η θερμοχωρητικότητα μετριέται σε J K^{-1} .

ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΥΠΟ ΣΤΑΘΕΡΟ ΟΓΚΟ

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

ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΥΠΟ ΣΤΑΘΕΡΗ ΠΙΕΣΗ

$$C_P = (dq/dT)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

Για συστήματα ενός συστατικού
Θερμοχωρητικότητες ανά mole

$$c_P = C_P/n \quad c_V = C_V/n$$

ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΔΙΑΣΤΟΛΗΣ ΚΑΙ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ ΣΥΜΠΙΕΣΤΟΤΗΤΑΣ

Συντελεστής θερμικής διαστολής

$$\alpha = (1/V) \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Συντελεστής ισόθερμης συμπίεστικότητας

$$\kappa = (-1/V) \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

ΒΑΣΙΚΗ ΣΧΕΣΗ

$$C_p - C_v = - TV \alpha^2 / \kappa$$

$$H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT + \int_{P_1}^{P_2} V(1 - \alpha T) dP$$

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} (C_p / T) dT - \int_{P_1}^{P_2} V \alpha dP$$

ΕΙΔΗ ΣΥΝΗΘΕΣΤΕΡΩΝ ΜΕΤΑΒΟΛΩΝ ΣΤΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

ΙΣΟΧΩΡΗ ΜΕΤΑΒΟΛΗ

$$V = \text{Σταθερός}, dU = \delta Q, \Delta U = nC_v\Delta T \text{ (Ισχύει πάντοτε)}$$

ΙΣΟΒΑΡΗΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗ

$$P = \text{Σταθερή}, \delta W = PdV, \Delta H = n C_p \Delta T$$

ΙΣΟΘΕΡΜΗ ΜΕΤΑΒΟΛΗ

$$T = \text{Σταθερή}, \Delta U = 0, \delta Q = \delta W$$

ΑΔΙΑΒΑΤΙΚΗ ΜΕΤΑΒΟΛΗ

$$Q = 0, \Delta S = 0$$

ΤΟ ΙΔΑΝΙΚΟ ΑΕΡΙΟ

ΙΣΟΔΥΝΑΜΙΑ ΓΙΑ ΤΟ ΙΔΑΝΙΚΟ ΑΕΡΙΟ

$$\mu = \mu^0 + R T \ln P$$



$$P V = n R T$$

➤ C_p και C_v , συναρτήσεις μόνο της T

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = dU/dT \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = dH/dT$$

➤ $C_p - C_v = R$

➤ Θερμότητα που απορροφάται και έργο που εκτελείται από ιδανικό αέριο σε ισόθερμη και αντιστρεπτή μεταβολή:

$$q = -w = nRT \ln(P_1/P_2) = nRT \ln(V_2/V_1)$$

**Για αντιστρεπτή και αδιαβατική (ισοεντροπική)
μεταβολή ιδανικού αερίου:**

$$PV^\gamma = \text{Σταθερό},$$

$$\text{Όπου } \gamma = C_p/C_v$$

- Το μείγμα, ως σύνολο, ακολουθεί την καταστατική εξίσωση $pV=nRT$, όπου n είναι ο συνολικός αριθμός των γραμμομορίων όλων των συστατικών.
- Δύο τέτοια μείγματα βρίσκονται σε ισορροπία μεταξύ τους διαμέσου μιας ημιπερατής μεμβράνης, όταν οι μερικές πιέσεις των συστατικών που μπορούν να διέλθουν μέσα από τη μεμβράνη είναι ίσες μεταξύ τους.
- Η ενθαλπία ανάμειξης είναι μηδέν.

$$\mu_i = \mu_i^0 + R T \ln P + R T \ln y_i$$

όπου y_i , το γραμμομοριακό κλάσμα του κάθε συστατικού

$$y_i = n_i / n_{ολ}$$

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΑΕΡΙΑ

ΔΕΝ ΙΣΧΥΕΙ Η ΕΞΙΣΩΣΗ

$$\mu = \mu^0 + RT \ln P \quad \longrightarrow \quad PV = nRT$$

Ορίζουμε τον παράγοντα συμπιεστότητας

$$Z = PV/RT$$

- Αν $Z=1$, ιδανικό αέριο
- Σε υψηλές πιέσεις, $Z > 1$, που σημαίνει ότι τα αέρια συμπιέζονται δυσκολότερα από το ιδανικό αέριο
- Σε ενδιάμεσες πιέσεις μερικά αέρια εμφανίζουν $Z < 1$, που σημαίνει ότι οι ελκτικές δυνάμεις κυριαρχούν και διευκολύνουν τη συμπίεση.

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΑΕΡΙΑ

ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΗ ΕΞΙΣΩΣΗ

Van der Waals

$$p = nRT/(V - nb) - a(n/V)^2,$$

όπου $nb =$ ο όγκος που καταλαμβάνουν τα ίδια τα μόρια κατά προσέγγιση,

$a(n/V)^2 =$ εσωτερική πίεση

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΑΕΡΙΑ

ΠΤΗΤΙΚΟΤΗΤΑ (f) ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ

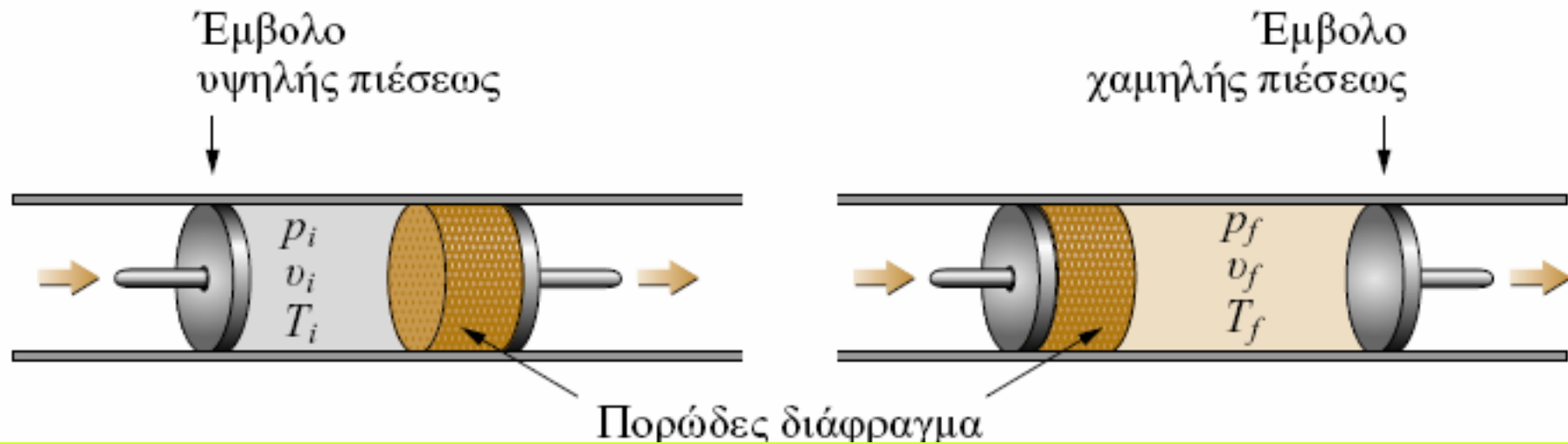
$$\mu = \mu^0 + R T \ln f$$

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

Σχέση υπολογισμού πτητικότητας

$$\ln(f / p) = \int_0^p \left(\frac{V}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP$$

ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ JOULE THOMSON



$$\mu_{JT} \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h$$



Συντελεστής Joule - Thomson

$$\mu_{JT} = -\frac{1}{c_p} \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T$$

$$\mu_{JT} = \frac{v}{c_p} (\alpha T - 1)$$

Αν $\mu_{JT} > 0 \longrightarrow$ Ψύξη

Αν $\mu_{JT} < 0 \longrightarrow$ Θέρμανση

2^ο ΜΑΘΗΜΑ ΧΗΜΙΚΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ (ΦΥΕ 22)

Τις απορίες και τις ερωτήσεις σας στείλτε τις στο e-mail:

fye22@arnos.co.gr

**Ο καθηγητής κος Ζωγραφίδης θα ορίσει δωρεάν
ζωντανή επικοινωνία
για να σας απαντήσει (on line).**

**Περιμένουμε τα σχόλια και τις παρατηρήσεις σας
τα θετικά μας ενθαρρύνουν και τα αρνητικά μας βελτιώνουν**

www.uni-learn.gr είσοδος