

Χημική θερμοδυναμική

Κεφάλαιο 1

Βασικές έννοιες

Μακροσκοπικό σύστημα

Είναι ένα σύστημα που αποτελείται από ένα πολύ μεγάλο αριθμό «σωματιδίων» που το συγκροτούν. Τα σωματίδια αυτά μπορεί να είναι μόρια, μίγματα μορίων, άτομα, ηλεκτρόνια, νετρόνια κλπ.

Τα μακροσκοπικά συστήματα διακρίνονται σε:

- α) Ανοικτά, όταν ανταλλάσσουν ύλη (σωματίδια) και ενέργεια με το περιβάλλον
- β) Κλειστά, όταν ανταλλάσσουν με το περιβάλλον μόνο ενέργεια, και
- γ) Απομονωμένα, όταν δεν ανταλλάσσουν με το περιβάλλον ούτε ύλη ούτε ενέργεια.

Σημειώστε ότι τα απομονωμένα συστήματα αποτελούν μια εξιδανίκευση και δεν υπάρχουν στη φύση.

Περιγραφή μακροσκοπικού συστήματος στην ισορροπία

Ένα μακροσκοπικό σύστημα αποτελείται από ένα πολύ μεγάλο αριθμό καταστάσεων. Η κατάσταση ενός μακροσκοπικού συστήματος προσδιορίζεται αν γνωρίζουμε τις τιμές των μακροσκοπικών μεταβλητών που το χαρακτηρίζουν σαν σύνολο.

Στην κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας ισχύει:

Όταν το μακροσκοπικό σύστημα βρίσκεται σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας τότε μπορεί δηλαδή να περιγραφεί, από τρεις μόνο μεταβλητές.

Η επιλογή των μεταβλητών είναι δική μας, ανάλογα με το πρόβλημα που έχουμε να επιλύσουμε. Συνήθως, οι μεταβλητές αυτές είναι η πίεση, η θερμοκρασία και ο αριθμός των σωματιδίων.

Τα είδη των μακροσκοπικών μεταβλητών

Οι μακροσκοπικές μεταβλητές διακρίνονται στα παρακάτω είδη:

Στις εκτατικές, όπου η τιμή τους εξαρτάται από το μέγεθος του συστήματος.

Οι εκτατικές μεταβλητές έχουν προσθετικό χαρακτήρα.

Τέτοιες είναι ο όγκος, η μάζα, ο αριθμός των γραμμομορίων, το εμβαδόν, κλπ

Στις εντατικές, όπου η τιμή τους είναι ανεξάρτητη από το μέγεθος του συστήματος.

Τέτοιες είναι η πίεση, η θερμοκρασία, η πυκνότητα κλπ.

Οι εντατικές μεταβλητές δεν έχουν προσθετικό χαρακτήρα.

Ο μηδενικός νόμος της θερμοδυναμικής

Διατύπωση:

Δύο συστήματα Α και Β που βρίσκονται σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας

Με ένα τρίτο Γ, είναι και μεταξύ τους σε θερμοδυναμική ισορροπία.

Η κατάσταση ισορροπίας είναι μεταβατική.

Ο πρώτος νόμος της θερμοδυναμικής

Εκφράζει την διατήρηση της ενέργειας.

Μαθηματικά διατυπώνεται από τη σχέση

$$dU = \delta Q + \delta W + \sum_{i=1}^N \mu_i dN_i$$

όπου dU είναι η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος,

δQ είναι η θερμότητα που αποδίδει το περιβάλλον στο σύστημα

δW το έργο που κάνει το σύστημα στο περιβάλλον

dN_i η μεταβολή του αριθμού των σωματιδίων τύπου i που υπάρχουν στο σύστημα

μ_i το χημικό δυναμικό του στοιχείου i

Σημείωση: Η θερμότητα που αποδίδεται στο σύστημα λαμβάνεται ως θετική
Το έργο που αποδίδεται στο σύστημα λαμβάνεται ως θετικό

Οι ποσότητες δQ και δW που εμφανίζονται στη μαθηματική διατύπωση του 1^{ου} θερμοδυναμικού νόμου δεν είναι τέλεια διαφορικά. Αποτελούν διαφορετικές μορφές του ίδιου πράγματος, της ενέργειας U .

Άλλες μορφές ενέργειας είναι η πυρηνική ενέργεια, η αιολική ενέργεια κλπ.

Η ενέργεια μπορεί να αλλάζει μορφές, αλλά πάντοτε διατηρείται.

Ισχύουν τα παρακάτω

$$\delta W = -p dV$$

$$Q = \int \delta Q \quad W = \int \delta W$$

Σύμφωνα με τους Kelvin και Planck,

δεν υπάρχει διεργασία της οποίας μοναδικό αποτέλεσμα είναι η πλήρης μετατροπή της θερμότητας σε έργο.

Σύμφωνα με τον Clausius,

Η θερμότητα ρέει αυθόρμητα από το θερμότερο προς το ψυχρότερο σώμα.

Για να υπάρξει ροή θερμότητας από το ψυχρό προς το θερμό σώμα απαιτείται η Ταυτόχρονη προσφορά έργου στο σύστημα.

Μαθηματική διατύπωση του 2^{ου} θερμοδυναμικού νόμου

$$\delta Q \leq T dS$$

όπου T η θερμοκρασία του συστήματος και S μια μεταβλητή που χαρακτηρίζει την «ακαταστασία» των δομικών μονάδων του συστήματος και λέγεται εντροπία.

Σημείωση: Στην παραπάνω σχέση η ανισότητα ισχύει για μη αντιστρεπτές μεταβολές
Και η ισότητα για αντιστρεπτές.

Σχόλια πάνω στην εντροπία S

Η εντροπία μεταβάλλεται κάθε φορά που γίνεται μια μη αντιστρεπτή μεταβολή.

Η εντροπία δεν διατηρείται σταθερή, όπως η ενέργεια.

Η εντροπία χαρακτηρίζει το σύστημα σε μια κατάσταση ισορροπίας.

Η εντροπία ενός σώματος μπορεί να μεταβληθεί με δύο τρόπους:

α) με παραγωγή εντροπίας μέσα στο σώμα, και

β) με ανταλλαγή ποσών θερμότητας με το περιβάλλον

Ο α) τρόπος αυξάνει πάντα την εντροπία του σώματος ή συστήματος, ενώ ο δεύτερος μπορεί είτε να τη αυξήσει ή να την ελαττώσει

Κριτήριο ισορροπίας

Από το 2^ο θερμοδυναμικό νόμο προκύπτει

$$\delta Q \leq T dS \Rightarrow dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

και με ολοκλήρωση για σταθερή θερμοκρασία

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T} \quad (1)$$

Επομένως, για ένα απομονωμένο σύστημα (αδιαβατικό και κλειστό) έχουμε

$$Q = 0 \quad \text{και} \quad W = -\int p dV = 0$$

οπότε από τον 1^ο θερμοδυναμικό νόμο προκύπτει ότι $U = \text{σταθ.}$

Από την (1) προκύπτει ότι η εντροπία ουδέποτε μειώνεται αλλά πάντοτε αυξάνει, μέχρι την αποκατάσταση μιας μέγιστης τιμής που θα προκύψει μαθηματικά από το μηδενισμό της 1^{ης} παραγώγου της και της αρνητικής δεύτερης παραγώγου.

Το μέγιστο έργο

Για το σύστημα μας και το περιβάλλον η εντροπία πάντοτε αυξάνει.

$$dS_{ολ} = dS_{\sigma} + dS_{\pi} \geq 0 \quad (2)$$

Το σύστημα απορροφά από το περιβάλλον που έχει θερμοκρασία T_{π} ένα στοιχειώδες ποσό θερμότητας δq . Αρα, για το περιβάλλον ισχύει $dS_{\pi} = -\delta q/T_{\pi}$.

$$dS_{\sigma} - \frac{\delta q}{T_{\pi}} \geq 0 \Rightarrow dS_{\sigma} \geq \frac{\delta q}{T_{\pi}} \quad (3)$$

η ισότητα ισχύει για την αντιστρεπτή διεργασία.

Από τον 1^ο θερμοδυναμικό νόμο έχουμε $\delta q = dU - \delta W$

και αντικαθιστώντας στην (3) έχουμε

$$dS_{\sigma} \geq \frac{dU - \delta W}{T_{\pi}} \Rightarrow T_{\pi} dS_{\sigma} - dU \geq -\delta W$$

Λόγω της σύμβασης του προσήμου, το $-\delta W$ είναι το έργο που γίνεται από το σύστημα

Και αυτό μεγιστοποιείται όταν

$$T_{\pi} dS_{\sigma} - dU = -\delta W \Rightarrow W_{\max} = T_{\pi} \Delta S_{\sigma} - \Delta U$$

Λύμένη άσκηση

Ένα κομμάτι πάγου θερμοκρασίας 0°C που αποτελείται από 18 gr απεσταγμένου νερού ρίχνεται στη θάλασσα όπου η θερμοκρασία του θαλάσσιου νερού είναι 25°C . Ο πάγος λειώνει και το νερό που σχηματίζεται παίρνει τελικά τη θερμοκρασία της θάλασσας. Στην περιοχή θερμοκρασιών $0-25^{\circ}\text{C}$ το του απεσταγμένου νερού είναι $75.3\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ και η ενθαλπία τήξης του πάγου είναι 6008 J mol^{-1} .

α) Ποιά είναι η μεταβολή της εντροπίας των $18\text{ gr H}_2\text{O}$ που βρίσκονταν αρχικά σε μορφή πάγου;

β) Ποιά είναι η μεταβολή της εντροπίας του σύμπαντος για την παραπάνω διεργασία;

(Υπόδειξη: Θεωρείστε ως Σύστημα το κομμάτι του πάγου και ως Περιβάλλον τη θάλασσα)

Η λύση παρατίθεται στο pdf αρχείο

ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΠΡΟΣ ΛΥΣΗ

Ασκηση 1. Υπολογίστε το έργο που παράγεται σε 1 mol ιδανικού αερίου σε μια αδιαβατική συμπίεση από τον όγκο V_1 στον όγκο V_2 .

Ασκηση 2. 1 mol ιδανικού αερίου εκτελεί κυκλική αντιστρεπτή διεργασία που αποτελείται από Τα παρακάτω στάδια: α) ισοβαρής εκτόνωση από την κατάσταση (P_1, V_1) στην (P_1, V_2) , β) ισόχωρη εκτόνωση στην κατάσταση (P_2, V_2) , γ) ισοβαρής συμπίεση στην κατάσταση (P_2, V_1) , δ) ισόχωρη συμπίεση στην αρχική κατάσταση (P_1, V_1) .

Να υπολογιστούν:

- το έργο που παράγεται στο αέριο κατά τη διάρκεια του κύκλου.
- Η θερμότητα που απορροφά το αέριο στη διάρκεια του κύκλου.

Ασκηση 3. Η εσωτερική ενέργεια U ενός mol μονοατομικού πραγματικού αερίου που υπακούει στην εξίσωση van der Waals δίνεται από τη σχέση

$$U = \frac{3}{2}RT - \frac{a}{V}$$

όπου V είναι ο όγκος που καταλαμβάνει το αέριο σε θερμοκρασία T και a σταθερά. Αρχικά, 1 mol του αερίου βρίσκεται σε θερμοκρασία T_1 και καταλαμβάνει όγκο V_1 . Το αέριο εκτονώνεται αδιαβατικά σε κενό χώρο, οπότε καταλαμβάνει όγκο V_2 . Να υπολογιστεί η τελική θερμοκρασία του αερίου.