

ΚΛΑΣΙΚΗ (ΧΗΜΙΚΗ) ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σταύρος Κ. Φαράντος

Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, και
Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ, Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας, Ηράκλειο, Κρήτη
<http://tccc.iesl.forth.gr/education/local.html>

ΗΡΑΚΛΕΙΟ - ΚΡΗΤΗ 2018

ΕΙΣΑΓΩΓΗ**Η ΦΥΣΙΚΗ ΤΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ**

Η ΧΗΜΕΙΑ ΕΙΝΑΙ Η ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΤΩΝ ΜΟΡΙΩΝ ΚΑΙ ΠΕΡΙΛΑΜΒΑΝΕΙ :

- 1 **ΤΗ ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΜΟΡΙΩΝ** και
- 2 **ΤΗ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΗ ΤΟΥΣ ΜΕΛΕΤΗ**

Οι μέθοδοί της βασίζονται στο

- 1 **Εργαστηριακό πείραμα**
- 2 **Προσομοιώσεις (υπολογιστικά πειράματα)**
- 3 **Θεωρία (οι βασικές θεωρίες της Φυσικής)**

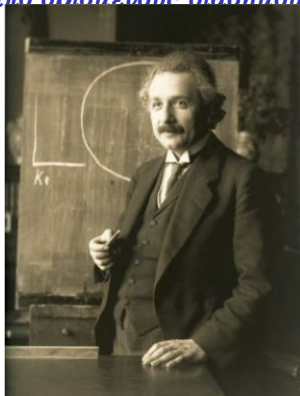
ΟΙ ΒΑΣΙΚΕΣ ΘΕΩΡΙΕΣ ΤΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ**Μικρόκοσμος (άτομα-μόρια)**

- Κβαντική Μηχανική
- Κλασική Μηχανική

Μακρόκοσμος (αέρια-υγρά-στερεά)

- ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΛΟΓΙΚΕΣ ΘΕΩΡΙΕΣ : Θερμοδυναμική - Κινητική
- ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ : Από τα μόρια στη μακροσκοπική ύλη

Γιά τη Θερμοδυναμική από ορισμένους διάσημους

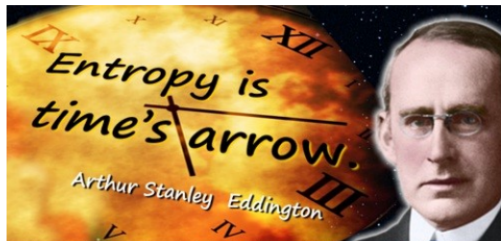


1) Η Κλασική Θερμοδυναμική είναι η μόνη φυσική θεωρία γενικής φύσεως για την οποία είμαι πεπεισμένος ότι ποτέ δεν θα ανατραπεί.

(Classical Thermodynamics is the only physical theory of a general nature of which I am convinced that it will never be overthrown.) **Albert Einstein**

2) Education is what remains after one has forgotten everything he learned in school. **Albert Einstein**

Γιά τη Θερμοδυναμική από ορισμένους διάσημους



If someone points out to you that your pet theory of the universe is in disagreement with Maxwell's equations -- then so much the worse for Maxwell's equations. If it is found to be contradicted by observation -- well these experimentalists do bungle things sometimes. But if your theory is found to be against the second law of thermodynamics I can give you no hope; there is nothing for it but to collapse in deepest humiliation.

Sir Arthur Stanley Eddington

Gifford Lectures (1927), The Nature of the Physical World (1928), 74.

Σε τι απαντά η Θερμοδυναμική

Μπορείς να απαντήσεις στις παρακάτω ερωτήσεις ;

- 1 Τι είναι η θερμότητα ;
- 2 Τι ονομάζουμε θερμοκρασία ;
- 3 Τι είναι η εντροπία ;
- 4 Εάν οι όροι θερμότητα, ενθαλπία, ελεύθερη ενέργεια Gibbs εκφράζουν ενέργεια γιατί χρειαζόμαστε όλες αυτές τις έννοιες ;
- 5 Τι σημαίνει ισορροπία χημικών αντιδράσεων και γενικότερα θερμοδυναμική ισορροπία ;
- 6 Γνωρίζω να διατυπώνω σωστά τους δύο θεμελιώδεις νόμους της θερμοδυναμικής (για την ενέργεια και την εντροπία αντίστοιχα) ;

Θερμοδυναμική

Τρία Μαθήματα για βιολόγους

- Μονάδες μετρήσεων, οι νόμοι των ιδανικών αερίων, τα πραγματικά αέρια, η συμπύκνωση των αερίων.
- Οι νόμοι της θερμοδυναμικής, ενθαλπία, εντροπία, ενέργεια κατά Gibbs και Helmholtz, θερμοχημεία.
- Γραμμομοριακό κλάσμα, γραμμομοριακότητα, γραμμομοριακότητα κατά βάρος, μερικός γραμμομοριακός όγκος, βαθμός διάστασης ηλεκτρολύτη, ιοντική ενεργότητα, θεωρεία των Debye-Hückel, εναλάτωση, εξαλάτωση, διάχυση, νόμοι Fick, ώσμωση.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ-I

ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ

(<http://tccc.iesl.forth.gr/education/local.html>)

και τα ΒΙΒΛΙΑ

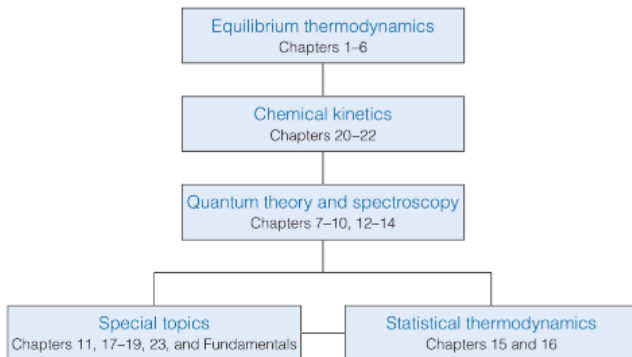
(1) *Physical Chemistry*, Peter W. Atkins - Julio de Paula

(2) *Physical Chemistry for the Chemical and Biological Sciences* - Raymond Chang, Williams College

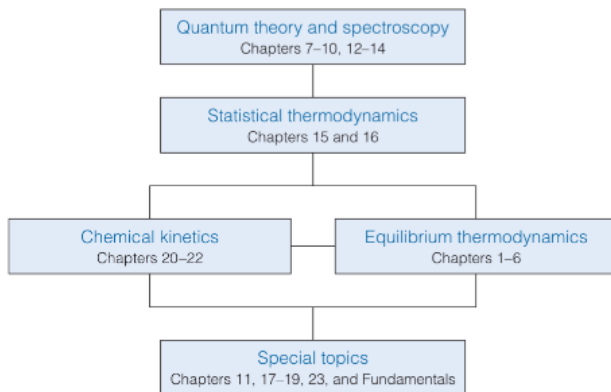
(3) ΒΙΟΦΥΣΙΚΗ, ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ ΣΤΙΣ ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ, G.G. HAMMES

(4) ΑΡΧΕΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΒΙΟΧΗΜΕΙΑΣ, KENSAL VAN HOLDE, W. CURTIS JOHNSON, P. SHING HO

Traditional approach



Molecular approach



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ-ΙΙ

Κεφάλαια από το βιβλίο του P. W. Atkins & Julio De Paula

- **ΑΕΡΙΑ:** Κεφάλαιο 1
- **ΕΝΕΡΓΕΙΑ-1ος Νόμος:** Κεφάλαιο 2
- **ΕΝΤΡΟΠΙΑ-2ος Νόμος:** Κεφάλαιο 3
- **ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΔΥΝΑΜΙΚΑ:** Κεφάλαιο 4
- **ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ - ΕΥΣΤΑΘΕΙΑ:** Κεφάλαιο 5
- **ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ:** Κεφάλαιο 6

ΜΑΘΗΣΗ ΜΕΣΑ ΑΠΟ ΕΝΝΟΙΕΣ - I (CONCEPT ORIENTED KNOWLEGE)

- **ΕΙΣΑΓΩΓΗ-I:** ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ η θεωρία για τη μελέτη μακροσκοπικών και πολύπλοκων συστημάτων
- **ΕΙΣΑΓΩΓΗ-II:** Σύστημα - Περιβάλλον - Μεταβολές
- **ΕΙΣΑΓΩΓΗ-III:** Τα Μαθηματικά της Θερμοδυναμικής
- **Η ΘΕΜΕΛΙΩΔΗΣ ΕΙΣΩΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ:** Εσωτερική Ενέργεια - Εντροπία - Θερμοκρασία - Πίεση - Χημικό Δυναμικό
- **ΟΙ ΤΡΕΙΣ ΝΟΜΟΙ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ:** Ενέργεια - Μηχανική, Θερμότητα

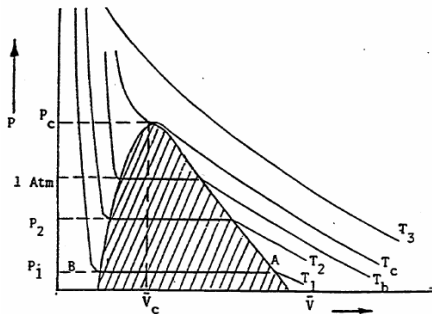
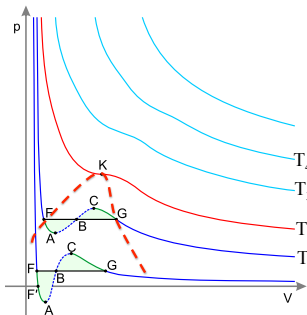
ΜΑΘΗΣΗ ΜΕΣΑ ΑΠΟ ΕΝΝΟΙΕΣ - ΙΙ (CONCEPT ORIENTED KNOWLEGE)

- **ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΚΑΙ ΕΥΣΤΑΘΕΙΑΣ:** Θερμοδυναμικές Εξισώσεις και Ανισότητες
- **ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΔΥΝΑΜΙΚΑ:** Ισορροπία Φάσεων
- **ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ:** Χημικές Αντιδράσεις
- **ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ:** Ιδανικά Αέρια και Διαλύματα
- **ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ:** Πραγματικά Αέρια και Διαλύματα

ΕΘΡΟΡΠΙΑ ΦΛΕΩΝ ΥΓΡΟΥ - ΑΕΡΙΟΥ

Ισόμερμες καμπύλες ($P, V; T_i$) και ισορροπία φάσεων υγρού - αερίου

Σχήμα: Ισόμερμες καμπύλες ($P, V; T_i$) για ένα πραγματικό αέριο. Αριστερά του σημείου (F) έχουμε καθαρό υγρό, το σημείο (F) είναι το σημείο βρασμού και η ευθεία (FG) περιγράφει τη συνύπαρξη υγρού-αερίου σε ισορροπία. Το τμήμα της καμπύλης (FA) περιγράφει **υπέρθερμο υγρό**, το τμήμα (AC) παριστά τη θεωρητική καμπύλη, η οποία δεν αντιπροσωπεύει φυσικές καταστάσεις και επομένως δεν μπορούν να μετρηθούν, το τμήμα (CG) περιγράφει **υπέρψυχρο αέριο** και τέλος το σημείο (G) είναι το σημείο υγροποίησης. (K) συμβολίζει το **κρίσιμο σημείο** και οι ισόμερμες καμπύλες πάνω από αυτό είναι οι υπερκρίσιμες ισόμερμες. Τα εμβαδά των επιφανειών (FAB) και (BCG) είναι ίσα μεταξύ τους σύμφωνα με την κατασκευή Maxwell. Η ισόθερμη με το τμήμα (F'A), όπου $P < 0$, ονομάζεται εκτεταμένο υγρό (stretched liquid). (http://en.wikipedia.org/wiki/Real_gas).



Καταστατική Εξίσωση Ιδανικού Αερίου

(Benoît Paul Émile Clapeyron, 1834,

https://en.wikipedia.org/wiki/Beno%C3%AEt_Paul_%C3%89mile_Clapeyron.)

$$PV = nRT, \quad V_m = V/n = \frac{1}{\rho} \quad (1)$$

P : Πίεση

V : Όγκος

n : Γραμμομόρια

ρ : πυκνότητα

$R = N_A k_B = 8.3144598 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$: Σταθερά των αερίων

$N_A = 6.022140857 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$: Αριθμός Avogadro

$k_B = 1.3806488 \times 10^{-23} \text{ J/K}$: Σταθερά Boltzmann

Για ιδανικά αέρια θεωρούμε ότι ο όγκος των ατόμων είναι μηδέν όπως και οι δυνάμεις αλληλεπίδρασής τους.

- 1 Νόμος Boyle: $P \propto 1/V$
- 2 Νόμος των Charles και Gay-Lussac: $V \propto T$
- 3 Νόμος του Avogadro: $V \propto n$ ή $V/n \propto$ σταθερό
- 4 Νόμος του Dalton: $P = P_1 + \dots + P_r = \sum_{i=1}^r P_i$, όπου
Μερική Πίεση αερίου i : $P_i = \chi_i P$, $P_i V = n_i RT$, $i = 1, \dots, r$
και $\chi_i = \frac{n_i}{n}$ (μοριακό κλάσμα) ή $\chi_i = \frac{P_i}{P}$ (μερική πίεση ως ποσοστό της συνολικής πίεσης)

Καταστατική Εξίσωση Van der Waals για πραγματικά αέρια

(https://en.wikipedia.org/wiki/Van_der_Waals_equation)

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad (2)$$

$$PV_m = RT - \frac{a}{V_m} + bP + \frac{ab}{V_m^2} \quad (3)$$

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (4)$$

Διαισθητική Απόδειξη της Καταστατικής Εξίσωσης Van der Waals

/science/chemistry/gases-and-kinetic-molecular-theory/non-ideal-gas-behavior

Για πραγματικά αέρια στα οποία έχουμε i) ελκτικές δυνάμεις αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων (ατόμων) που έχουν και ii) όγκο θέλουμε μια καταστατική εξίσωση που να μοιάζει με αυτή των Ιδανικών αερίων, δηλ.,

$$p^{ideal} V^{ideal} = nRT \quad (5)$$

Η πυκνότητα του αερίου είναι

$$\rho = \frac{n}{V^{real}} \quad (6)$$

Λόγω των ελκτικών δυνάμεων περιμένουμε για την πίεση να ισχύει

$$p^{real} < p^{ideal}$$

$$p^{real} = p^{ideal} - a\rho^2 = p^{ideal} - \frac{an^2}{V^{real} * V^{real}} \quad (7)$$

ή

$$p^{ideal} = p^{real} + \frac{an^2}{V^{real} * V^{real}} \quad (8)$$

Διασθητική Απόδειξη της Καταστατικής Εξίσωσης Van der Waals

[/science/chemistry/gases-and-kinetic-molecular-theory/non-ideal-gas-behavior](#)

Επίσης, επειδή τα μόρια (άτομα) έχουν όγκο ισχύει

$$V^{real} > V^{ideal}$$

$$V^{real} = V^{ideal} + nb \quad (9)$$

$$V^{ideal} = V^{real} - nb \quad (10)$$

Αντικαθιστούμε τις εξισώσεις 8 και 10 στην εξίσωση 5 και παίρνουμε

$$\left(P^{real} + a \frac{n^2}{(V^{real})^2} \right) (V^{real} - nb) = nRT \quad (11)$$

$$\left(P^{real} + \frac{a}{(V_m^{real})^2} (V_m^{real} - b) \right) = RT \quad (12)$$

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Από το βιβλίο του Atkins-De Paula

Ιδανικά αέρια : Παραδείγματα 1.1 - 1.3

Πραγματικά αέρια : Παράδειγμα 1.4