

ΚΛΑΣΙΚΗ (ΧΗΜΙΚΗ) ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σταύρος Κ. Φαράντος

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

ΗΡΑΚΛΕΙΟ - ΚΡΗΤΗ 2023

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

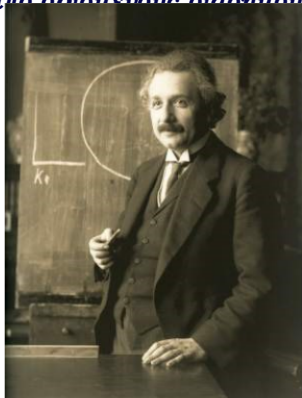
Μικρόκοσμος (άτομα-μόρια)

- Κβαντική Μηχανική
- Κλασική Μηχανική

Μακρόκοσμος (αέρια-υγρά-στερεά)

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

Γιά τη Θερμοδυναμική από ροιζιμένους διάσημους

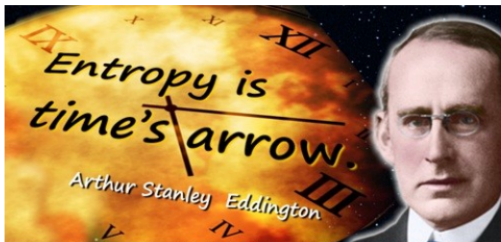


1) Η Κλασική Θερμοδυναμική είναι η μόνη φυσική θεωρία γενικής φύσεως για την οποία είμαι πεπεισμένος ότι ποτέ δεν θα ανατραπεί.

(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



More science quotes at Today in Science History todayinsci.com

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.

Σημαντικές Εργασίες στην Εξέλιξη της Θερμοδυναμικής - 1

- **Sadi Carnot, 1824**, στην οποία μελετάται η απόδοση των θερμικών μηχανών και δίνεται μια έκφραση του Δεύτερου νόμου της Θερμοδυναμικής.
https://en.wikipedia.org/wiki/Nicolas_L%C3%A9onard_Sadi_Carnot.
- **Julius Robert von Mayer, 1842**, διατύπωσε την άποψη ότι, *θερμότης και έργο είναι ίδια οντότητα που σήμερα ονομάζουμε ενέργεια*, αλλά που ο ίδιος ονόμασε *δύναμη*. https://en.wikipedia.org/wiki/Julius_von_Mayer.
- **James Prescott Joule, 1843**, μέτρησε με ακρίβεια το ισοδύναμο μηχανικού έργου σε θερμότητα. https://en.wikipedia.org/wiki/James_Prescott_Joule.
- **William Thomson, Lord Kelvin, 1848**, εισήγαγε την κλίμακα της απόλυτης θερμοκρασίας και δίνει μια νέα διατύπωση του Δεύτερου νόμου της θερμοδυναμικής (1851). Θεωρεί αντιστρεπτές διαδικασίες όχι αναγκαία κυκλικές.
https://en.wikipedia.org/wiki/William_Thomson%2C_1st_Baron_Kelvin.
- **William John Macquom Rankine, 1853**, εισάγει την έννοια της **ενεργούς θερμότητας**, H , και του **δυναμικού θερμότητας**, F , (διαχωρισμός της ενέργειας σε κινητική και δυναμική). Επίσης, ο όρος **αδιαβατικός** αποδίδεται σε αυτόν.
https://en.wikipedia.org/wiki/William_John_Macquorn_Rankine.
- **Rudolph Clausius, 1850**, διατυπώνει τον Δεύτερο νόμο της θερμοδυναμικής και εισάγει τη συνάρτηση της εντροπίας - **ΕΝΤΡΟΠΙΑ** (εν-τροπία, τρέπω).
https://en.wikipedia.org/wiki/Rudolf_Clausius.

Σημαντικές Εργασίες στην Εξέλιξη της Θερμοδυναμικής - 2

- **Ludwig Boltzmann, 1866**, δίνει τη στατιστική ερμηνεία της εντροπίας και του Δεύτερου νόμου της θερμοδυναμικής.

$$S = k_B \ln(\Omega)$$

https://en.wikipedia.org/wiki/Ludwig_Boltzmann.

- **Josiah Willard Gibbs, 1876**, Θεωρεί τις θερμοδυναμικές καταστάσεις ως καταστάσεις ισορροπίας και τη θερμοδυναμική ως τη θεωρία μελέτης των καταστάσεων ισορροπίας. Ιδρυτής της **Γεωμετρικής Θερμοδυναμικής (Γεωμετροθερμοδυναμική)** και **Χημικής Θερμοδυναμικής**.
https://en.wikipedia.org/wiki/Josiah_Willard_Gibbs.
- **Max Planck, 1897**, Δίνει το δικό του ορισμό του Δεύτερου νόμου της θερμοδυναμικής, *Διαλέξεις επί της θερμοδυναμικής, 1897*, και διατυπώνει τον *Τρίτο Νόμο της θερμοδυναμικής*.
https://en.wikipedia.org/wiki/Max_Planck.
- **Constantine Carathéodory, 1909**, Δημοσιεύει την πρώτη *Αξιωματική θεωρία της θερμοδυναμικής*.
https://en.wikipedia.org/wiki/Constantin_Carath%C3%A9odory.
- **Roger Ballian και P. Valentin, 2001**, αναπτύσσουν την *Χαμιλτονιανή δομή της θερμοδυναμικής*. *Hamiltonian structure of thermodynamics with gauge*, Eur. Phys. J. B 21, 269-282, 2001.

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) ;

ΜΑΘΗΣΗ ΜΕΣΑ ΑΠΟ ΕΝΝΟΙΕΣ (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 ΕΞΙΣΩΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ:** Εσωτερική Ενέργεια - Εντροπία - Θερμοκρασία - Πίεση - Χημικό Δυναμικό
- **ΟΙ ΤΡΕΙΣ ΝΟΜΟΙ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ:** Ενέργεια - Μηχανική, Θερμότητα

ΜΑΘΗΣΗ ΜΕΣΑ ΑΠΟ ΕΝΝΟΙΕΣ (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

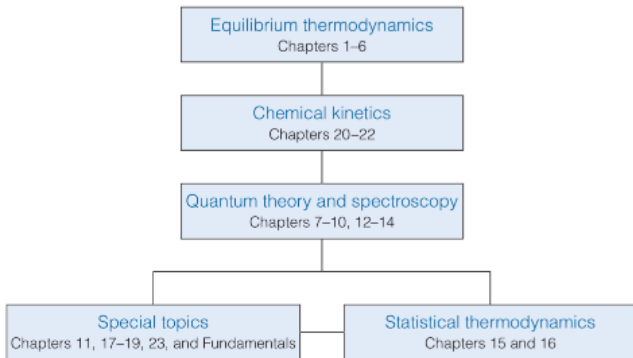
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ-Ι

ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ

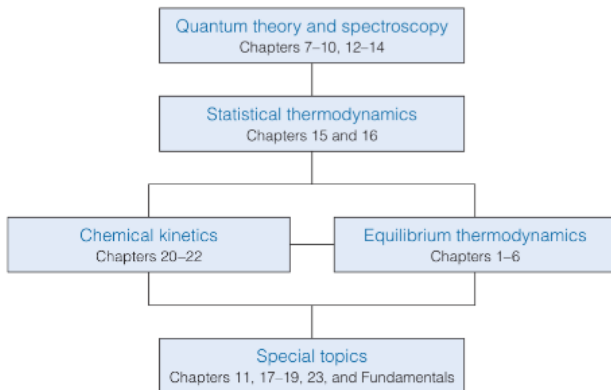
(<http://tccc.iesl.forth.gr/education/local.html>)

και το ΒΙΒΛΙΟ του P. W. Atkins & Julio De Paula

Traditional approach



Molecular approach



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ-II

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

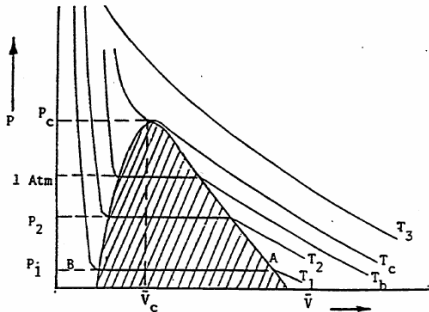
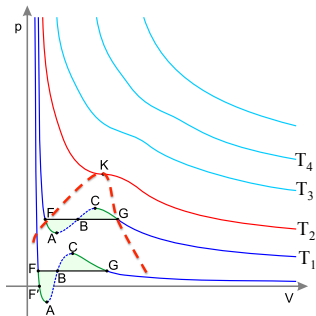
- **ΑΕΡΙΑ:** Κεφάλαιο 1
- **ΕΝΕΡΓΕΙΑ-1ος Νόμος:** Κεφάλαιο 2
- **ΕΝΤΡΟΠΙΑ-2ος Νόμος:** Κεφάλαιο 3
- **ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΔΥΝΑΜΙΚΑ:** Κεφάλαιο 4
- **ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ - ΕΥΣΤΑΘΕΙΑ:** Κεφάλαιο 5
- **ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ:** Κεφάλαιο 6

ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ

- Η παρακολούθηση των μαθημάτων παραπάνω από αναγκαία!
- Τα Φροντιστηριακά μαθήματα και η επίλυση ασκήσεων σκοπό έχουν την κατανόηση των βασικών εννοιών.

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

Σχήμα: Ισόθερμες 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 **υπερέψυχρο αέριο** και τέλος το σημείο (G) είναι το σημείο υγροποίησης. (K) συμβολίζει το **κρίσιμο σημείο** και οι ισόθερμες καμπύλες πάνω από αυτό είναι οι υπερκρίσιμες ισόθερμες. 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 : Γραμμομóρια

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 : $P_i = \chi_i P$, $P_i V = n_i R T$, $i = 1, \dots, r$

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

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

Διασημική 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

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

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

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Από το βιβλίο του Atkins-De Paula

Ιδανικά αέρια : Παραδείγματα 1.1 - 1.3

Πραγματικά αέρια : Παράδειγμα 1.4