

# ΧΗΜ 201-ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι

2<sup>ο</sup> Εξάμηνο - 4<sup>ο</sup> Εξάμηνο

**Θερμοχημεία - καταστατικές εξισώσεις- αδιαβατικές μεταβολές**

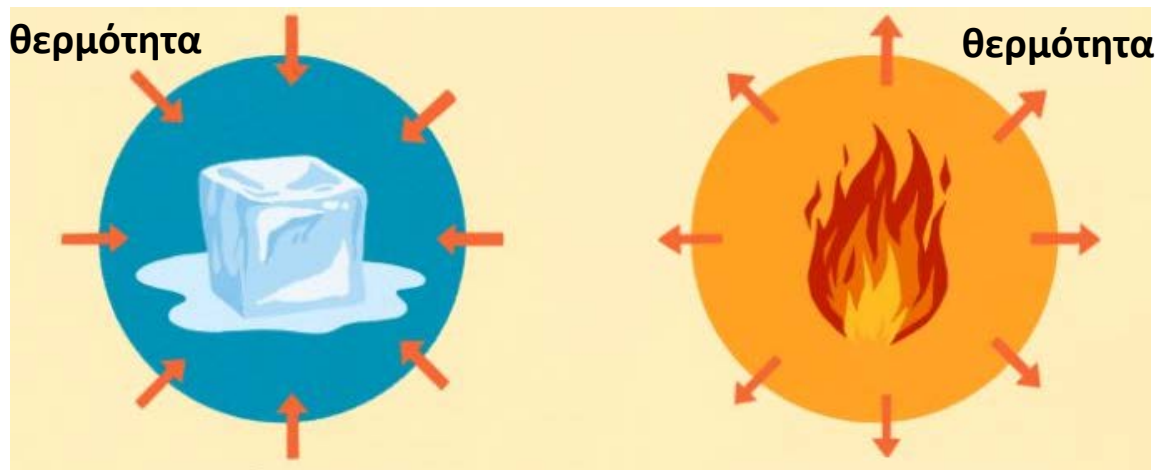
**Δρ. Πέτρος Γκίκας, Καθηγητής**

**Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος,**

**Πολυτεχνείο Κρήτης**

# Θερμοχημεία - Γενικά (1/2)

- **Θερμοχημεία** ονομάζεται η μελέτη της ενέργειας που μεταφέρεται κατά την πρόοδο των χημικών αντιδράσεων.
- Μια διεργασία που απελευθερώνει ενέργεια ως θερμότητα στο περιβάλλον λέγεται **εξώθερμη (ή εξενθαλπική)**, ενώ μία που απορροφά ενέργεια ως θερμότητα ονομάζεται **ενδόθερμη (ή ενδενθαλπική)**.
- Στην **εξώθερμη διεργασία**, η ενθαλπία του συστήματος μειώνεται  $\rightarrow \Delta H < 0$ , ενώ στην **ενδόθερμη**, η ενθαλπία αυξάνεται  $\rightarrow \Delta H > 0$ .



$\Delta H > 0$ , ενδόθερμη  
(ενδενθαλπική)

$\Delta H < 0$ , εξώθερμη  
(εξενθαλπική)

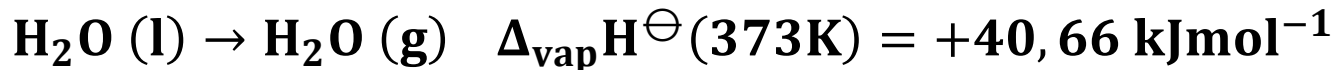
# Θερμοχημεία - Γενικά (2/2)

- **Πρότυπη μεταβολή ενθαλπίας  $\Delta H^\ominus$**  ονομάζουμε τη μεταβολή της ενθαλπίας μιας διεργασίας της οποίας οι αρχικές και οι τελικές ουσίες βρίσκονται στις πρότυπες καταστάσεις τους.
- **Πρότυπη κατάσταση** μιας ουσίας σε συγκεκριμένη θερμοκρασία είναι η καθαρή μορφή της, σε πίεση 1 bar.

Μετάβαση	Διεργασία	Σύμβολο*
Μετάπτωση	Φάση $\alpha \rightarrow$ φάση $\beta$	$\Delta_{\text{trs}}H$
Τήξη	$s \rightarrow l$	$\Delta_{\text{fus}}H$
Εξάτμιση	$l \rightarrow g$	$\Delta_{\text{vap}}H$
Εξάχνωση	$s \rightarrow g$	$\Delta_{\text{sub}}H$
Ανάμειξη	Καθαρό $\rightarrow$ μείγμα	$\Delta_{\text{mix}}H$
Διάλυση	Διαλύτης $\rightarrow$ διάλυμα	$\Delta_{\text{sol}}H$
Ενυδάτωση	$X^\pm(g) \rightarrow X^\pm(aq)$	$\Delta_{\text{hyd}}H$
Διάσπαση σε άτομα	Είδη, (s, l, g) $\rightarrow$ άτομα(g)	$\Delta_{\text{at}}H$
Ιονισμός	$X(g) \rightarrow X^+(g) + e^-(g)$	$\Delta_{\text{ion}}H$
Κέρδος ηλεκτρονίου	$X(g) + e^-(g) \rightarrow X^-(g)$	$\Delta_{\text{eg}}H$
Αντίδραση	Αντιδρώντα $\rightarrow$ προϊόντα	$\Delta_r H$
Καύση	Ένωση(s, l, g) + $O_2(g) \rightarrow CO_2(g), H_2O(l, g)$	$\Delta_c H$
Σχηματισμός	Στοιχεία $\rightarrow$ ένωση	$\Delta_f H$
Ενεργοποίηση	Αντιδρώντα $\rightarrow$ ενεργοποιημένο σύμπλοκο	$\Delta^\ddagger H$

# Ενθαλπίες φυσικών μεταβολών (1/3)

- Ένα παράδειγμα πρότυπης μεταβολής της ενθαλπίας είναι η πρότυπη ενθαλπία εξάτμισης  $\Delta_{\text{vap}}\mathbf{H}^{\ominus}$  που είναι η μεταβολή της ενθαλπίας ανά mole μορίων όταν το καθαρό υγρό σε πίεση 1 bar εξατμίζεται προς αέριο σε πίεση 1 bar, όπως στην περίπτωση:



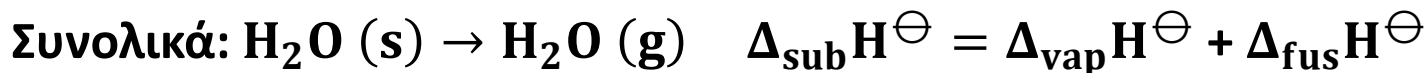
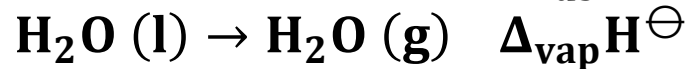
- Παρατηρείται ότι για το νερό στους 373 K,  $\Delta_{\text{vap}}\mathbf{H}^{\ominus} > \mathbf{0}$  που σημαίνει ότι για να εξατμιστεί το νερό απορροφά θερμότητα από το περιβάλλον. Αυτό είναι ένα παράδειγμα **ενδόθερμης διεργασίας**.
- Για τη συμπύκνωση ατμών προς υγρό,  $\Delta_{\text{vap}}\mathbf{H}^{\ominus} < \mathbf{0}$ , δηλαδή η διεργασία εξώθερμη, διότι αποδίδεται θερμότητα στο περιβάλλον.

# Ενθαλπίες φυσικών μεταβολών (2/3)

- Η πρότυπη μεταβολή ενθαλπίας που συνοδεύει μία αλλαγή φυσικής κατάστασης ονομάζεται **πρότυπη ενθαλπία μετάπτωσης** και συμβολίζεται με  $\Delta_{\text{trs}}\mathbf{H}^{\ominus}$ . Ως παραδείγματα αναφέρονται η πρότυπη ενθαλπία εξάτμισης  $\Delta_{\text{vap}}\mathbf{H}^{\ominus}$  και η πρότυπη ενθαλπία τήξης  $\Delta_{\text{fus}}\mathbf{H}^{\ominus}$ .
- **Παράδειγμα:** Έστω ότι θέλουμε να υπολογίσουμε την πρότυπη ενθαλπία εξάχνωσης του πάγου:

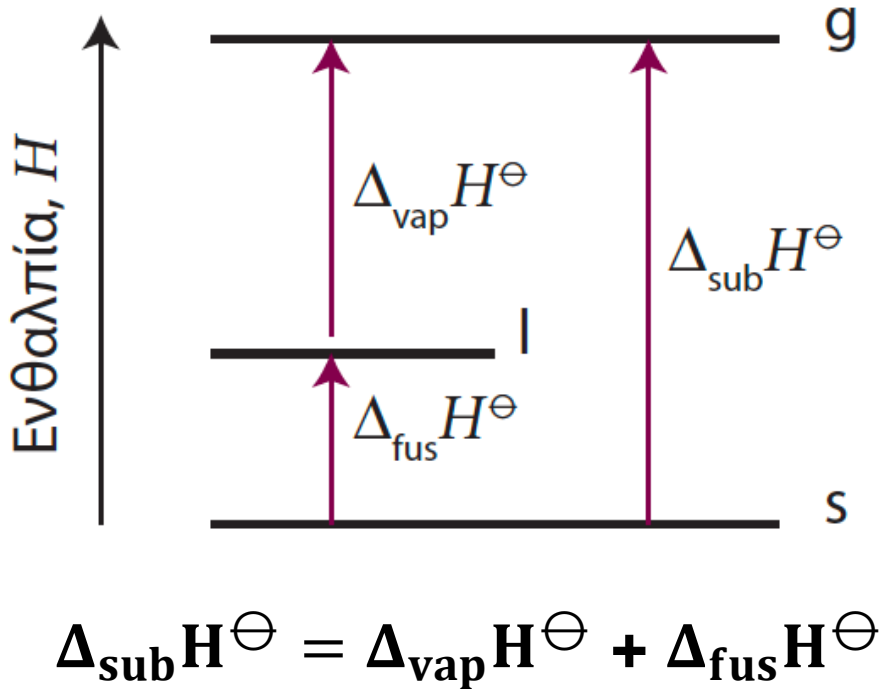


- Η μεταβολή μπορεί να λάβει χώρα σε στάδια:

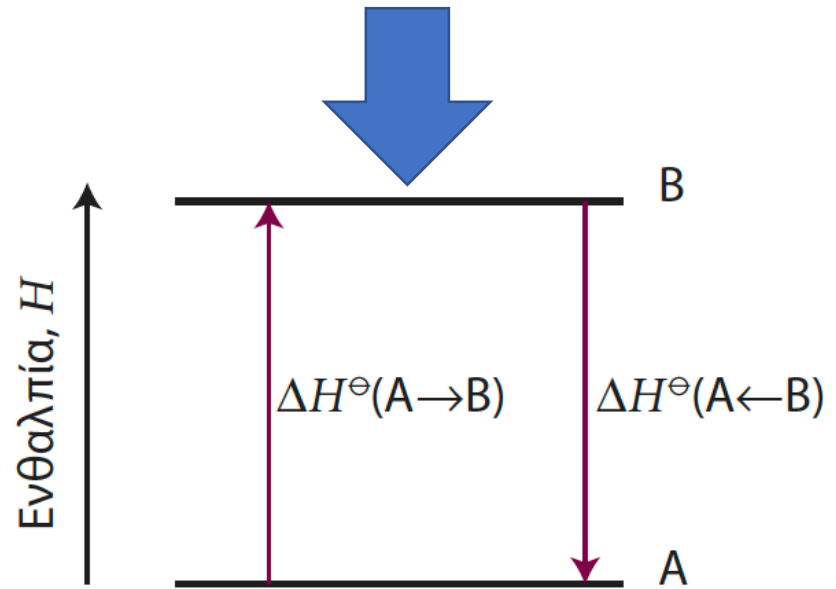


- Εάν είναι γνωστές οι ενθαλπίες  $\Delta_{\text{fus}}\mathbf{H}^{\ominus}$ ,  $\Delta_{\text{vap}}\mathbf{H}^{\ominus}$  μπορεί να υπολογιστεί η ενθαλπία εξάχνωσης,  $\Delta_{\text{sub}}\mathbf{H}^{\ominus}$ , στην ίδια θερμοκρασία.

# Ενθαλπίες φυσικών μεταβολών (3/3)



Επειδή η ενθαλπία είναι καταστατική συνάρτηση, οι πρότυπες μεταβολές ενθαλπίας μιας ευθείας διεργασίας και της αντίστροφής της διαφέρουν μόνο στο πρόσημο (π.χ. εξάτμιση – συμπύκνωση).



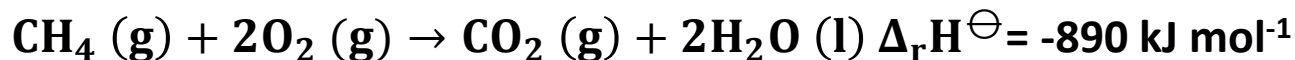
$$\Delta H^\ominus(A \rightarrow B) = -\Delta H^\ominus(A \leftarrow B)$$

# Ενθαλπίες χημικών μεταβολών

- Για ενθαλπίες χημικών μεταβολών, κάνουμε χρήση της πρότυπης ενθαλπίας αντίδρασης  $\Delta_r H^\ominus$  η οποία αφορά 1 mol της ουσίας που αντιδρά (μονάδες  $\text{kJ mol}^{-1}$ ), όταν αντιδρώντα και προϊόντα βρίσκονται σε πρότυπες καταστάσεις.

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_{\text{προϊόντα}} \nu H_m^\ominus - \sum_{\text{αντιδρώντα}} \nu H_m^\ominus$$

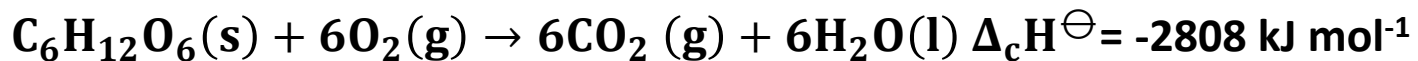
- Έτσι για την καύση του μεθανίου στους 298 K:



- Για αντίδραση της μορφής:  $2\text{A} + \text{B} \rightarrow 3\text{C} + \text{D}$  η πρότυπη ενθαλπία της αντίδρασης θα ήταν:

$$\Delta_r H^\ominus = \left\{ \left( 3 H_m^\ominus (\text{C}) + H_m^\ominus (\text{D}) \right) - \left( 2 H_m^\ominus (\text{A}) + H_m^\ominus (\text{B}) \right) \right\}$$

- Μερικές πρότυπες ενθαλπίες αντίδρασης έχουν ειδική ονομασία και σημασία. Η πρότυπη ενθαλπία καύσης,  $\Delta_c H^\ominus$ , είναι η πρότυπη ενθαλπία αντίδρασης για την πλήρη οξείδωση μιας οργανικής ένωσης προς αέριο  $\text{CO}_2$  και υγρό  $\text{H}_2\text{O}$ .



(καύση γλυκόζης στους 298 K)

# Νόμος του Hess (1/2)

- Οι πρότυπες ενθαλπίες επιμέρους αντιδράσεων μπορούν να συνδυαστούν για να προκύψει η ενθαλπία μιας άλλης αντίδρασης.
- **Νόμος του Hess:** Η πρότυπη ενθαλπία μιας αντίδρασης είναι ίση με το άθροισμα των πρότυπων ενθαλπιών των επιμέρους αντιδράσεων στις οποίες μπορεί να διαχωριστεί η εξίσωση.
- Με εφαρμογή **του νόμου του Hess** μπορούν εμμέσως να αντληθούν πληροφορίες για πολύπλοκες αντιδράσεις (οι οποίες είναι δύσκολο να εκληφθούν άμεσα), κάνοντας χρήση πιο απλών αντιδράσεων.



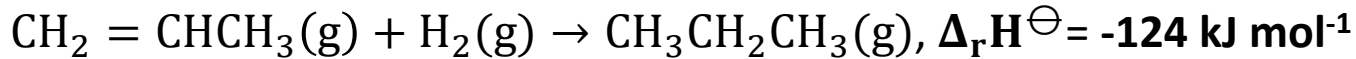
Germain Henri Hess  
(1802-1850)



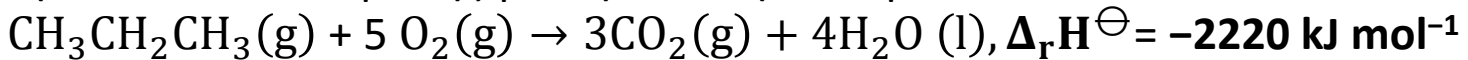
# Νόμος του Hess (2/2)

## Παράδειγμα:

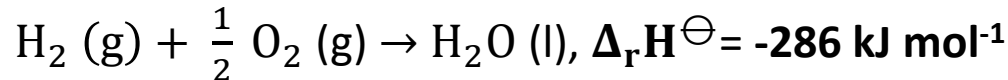
Η πρότυπη ενθαλπία αντίδρασης για την υδρογόνωση προπενίου:



Η πρότυπη ενθαλπία αντίδρασης για την καύση του προπενίου:



Η πρότυπη ενθαλπία αντίδρασης για τον σχηματισμό του νερού:



Να υπολογιστεί η πρότυπη ενθαλπία καύσης του προπενίου.

## Λύση

Η πρότυπη αντίδραση καύσης του προπενίου:  $\text{C}_3\text{H}_6(\text{g}) + \frac{9}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 3\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Χημική αντίδραση	$\Delta_r\text{H}^\ominus$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
$\text{C}_3\text{H}_6(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$	-124
$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 3\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-2220
$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$	+286
$\text{C}_3\text{H}_6(\text{g}) + \frac{9}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 3\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-2058

# Θερμογόνος δύναμη (Heating value, HV)

Ως **Θερμογόνος Δύναμη** (Heating Value, HV) κάποιας χημικής ουσίας ορίζεται η ενέργεια που εκλύεται κατά την πλήρη και τέλεια καύση με οξυγόνο, με τα προϊόντα και τα αντιδρώντα να βρίσκονται στους **298,15 K** (25 °C).

Διακρίνεται σε:

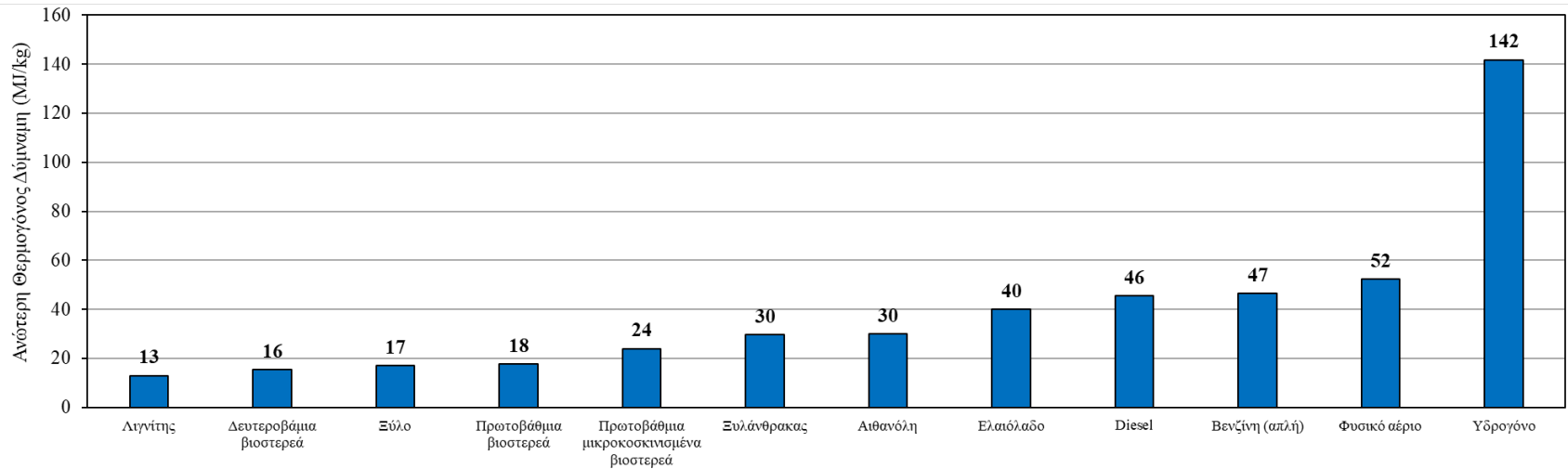
- **Ανώτερη Θερμογόνο Δύναμη (Higher Heating Value, HHV)** είναι η HV όπου στα προϊόντα καύσης το νερό βρίσκεται σε υγρή κατάσταση, δηλαδή δεν έχει απορροφήσει ενέργεια.
- **Κατώτερη Θερμογόνο Δύναμη (Lower Heating Value, LHV)** είναι η HV όπου στα προϊόντα καύσης το νερό βρίσκεται σε αέρια κατάσταση (υδρατμός)
- Κατά συνέπεια η τιμή της LHV είναι μικρότερη από την HHV, γιατί απαιτείται ενέργεια για την εξάτμιση του νερού.
- Εκφράζεται σε μονάδες ενέργειας ανά μονάδα μάζας (kJ/kg, kcal/kg, BTU/ft<sup>3</sup>).

Από το νόμο του Hess προκύπτει ότι: **HHV = LHV + n ΔH<sub>o</sub> (H<sub>2</sub>O, 298,15 K )**

- Όπου n είναι τα mole του νερού που παράγονται ανά μονάδα μάζας καταναλισκόμενου καυσίμου και ΔH<sub>o</sub> η ενθαλπία (θερμότητα) εξάτμισης του νερού στους 298,15 K:

$$\Delta H_o (\text{H}_2\text{O}, 298,15 \text{ K}) = 43,990 \text{ kJ/mol}$$

# Θερμογόνος δύναμη επιλεγμένων υλικών



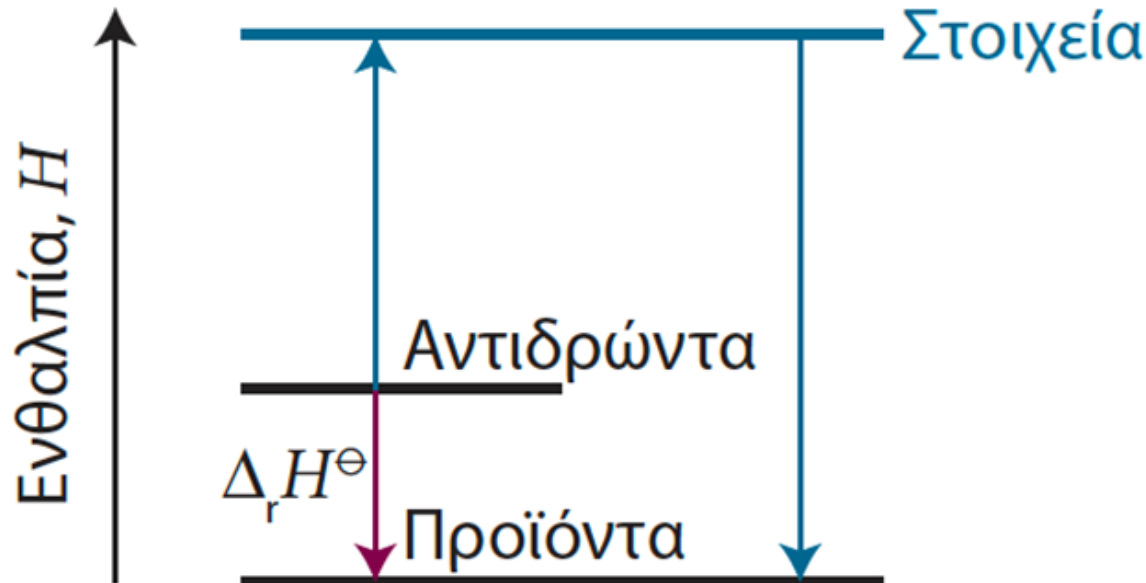
# Πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού, $\Delta_f H^\ominus$

- Η **πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού**,  $\Delta_f H^\ominus$ , μίας ουσίας είναι η πρότυπη ενθαλπία αντίδρασης για το σχηματισμό της ουσίας από τα στοιχεία της, τα οποία βρίσκονται στις καταστάσεις αναφοράς τους.
- Η κατάσταση αναφοράς ενός στοιχείου είναι η πιο σταθερή μορφή του, στην δεδομένη θερμοκρασία και σε πίεση 1 bar. Οι πρότυπες ενθαλπίες σχηματισμού των στοιχείων στις πρότυπες καταστάσεις είναι όλες μηδέν.
- Για παράδειγμα, στους 298 K:
  - Η κατάσταση αναφοράς του είναι αέριο αποτελούμενο από μόρια  $N_2$  σε πίεση 1 bar.
  - Η κατάσταση αναφοράς του υδραργύρου είναι ο υγρός υδράργυρος
  - Η κατάσταση αναφοράς του άνθρακα είναι ο γραφίτης
- Η ενθαλπία σχηματισμού του βενζολίου  $C_6H_6$  στους 298K είναι:  
$$6 C(s, \text{γραφίτης}) + 3 H_2 (g) \rightarrow C_6H_6 (l) \quad \Delta_f H^\ominus = +49,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$
- Η ενθαλπία σχηματισμού του διαμαντιού στους 298K είναι:  
$$C(s, \text{γραφίτης}) \rightarrow C(s, \text{διαμάντι}) \quad \Delta_f H^\ominus = +1,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

# Πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού, $\Delta_r H^\ominus$

- Η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού,  $\Delta_r H^\ominus$  μίας ουσίας είναι η μεταβολή της ενθαλπίας της αντίδρασης σχηματισμού της ουσίας από τα στοιχεία που την αποτελούν, τα οποία βρίσκονται στις καταστάσεις αναφοράς τους.

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_{\text{προϊόντα}} \nu \Delta_f H^\ominus - \sum_{\text{αντιδρώντα}} \nu \Delta_f H^\ominus$$



# Νόμος Kirchhoff (1/3)

Όταν μια ουσία θερμαίνεται από  $T_1$  σε  $T_2$ , η απειροστή μεταβολή ενθαλπίας δίνεται από τη σχέση:  $dH = C_p dT$

Ολοκληρώνοντας προκύπτει:

$$H(T_2) = H(T_1) \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$



Gustav Kirchhoff 1824-1871

Οπότε η πρότυπη ενθαλπία της αντίδρασης μεταβάλλεται από  $\Delta_r H^\ominus(T_1)$  σε:

$$\Delta_r H^\ominus(T_2) = \Delta_r H^\ominus(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\ominus dT \text{ (νόμος του Kirchhoff)}$$

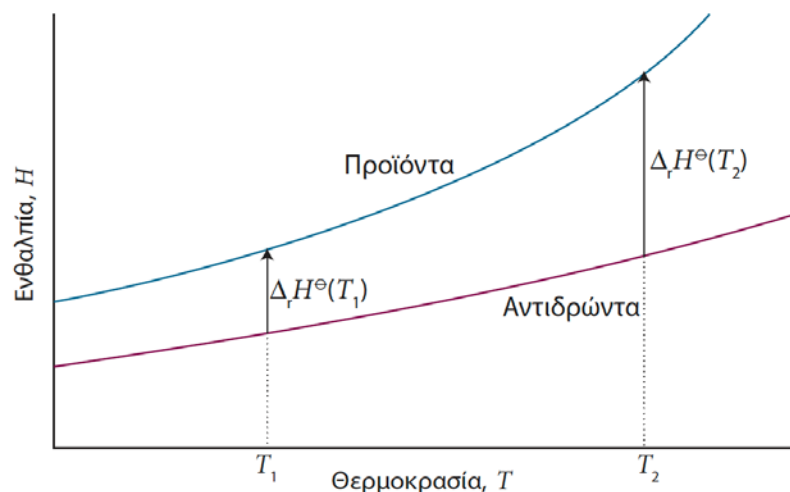
Όπου,  $\Delta_r C_p^\ominus$ , η διαφορά των γραμμομοριακών θερμοχωρητικοτήτων προϊόντων και αντιδρώντων υπό πρότυπες συνθήκες, με στοιχειομετρικούς συντελεστές που εμφανίζονται στην χημική εξίσωση:

$$\Delta_r C_p^\ominus = \sum_{\text{προϊόντα}} \nu C_{p,m}^\ominus - \sum_{\text{αντιδρώντα}} \nu C_{p,m}^\ominus$$

# Νόμος Kirchhoff (2/3)

Εάν το  $\Delta_r C_p^\ominus$  είναι σε μεγάλο βαθμό ανεξάρτητο από τη θερμοκρασία (στην περιοχή μεταξύ  $T_1$  και  $T_2$ , τότε ο νόμος του Kirchhoff απλοποιείται ως εξής:

$$\Delta_r H^\ominus(T_2) = \Delta_r H^\ominus(T_1) + \Delta_r C_p^\ominus (T_2 - T_1)$$



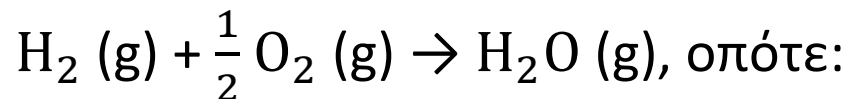
- Όταν η θερμοκρασία ανεβαίνει, αυξάνει η ενθαλπία και των προϊόντων και των αντιδρώντων, αλλά ενδεχομένως σε διαφορετικό βαθμό.
- Σε κάθε περίπτωση, η μεταβολή της ενθαλπίας εξαρτάται από τις θερμοχωρητικότητες των ουσιών.
- Η μεταβολή της ενθαλπίας αντικατοπτρίζει τη διαφορά στις μεταβολές της ενθαλπίας προϊόντων και αντιδρώντων.

# Νόμος Kirchhoff (3/3)

**Παράδειγμα:** Πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού του  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  στους 298 K είναι  $-241.82 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Ποια είναι η τιμή της στους 100 K; Γραμμομοριακές θερμοχωρητικότητες υπό σταθερή πίεση:  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ :  $33,58 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $\text{H}_2(\text{g})$ :  $28,82 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $\text{O}_2(\text{g})$ :  $29,36 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  (υποθέστε πως είναι ανεξάρτητες της θερμοκρασίας).

## Λύση

Η αντίδραση είναι:



$$\Delta_r c_p^\ominus = C_{p,m}^\ominus (\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \left\{ C_{p,m}^\ominus (\text{H}_2, \text{g}) + \frac{1}{2} C_{p,m}^\ominus (\text{O}_2, \text{g}) \right\} = -9,94 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Έπεται λοιπόν ότι,

$$\Delta_r H^\ominus (373\text{K}) = -241,82 \text{ kJ mol}^{-1} + (75 \text{ K}) \times (-9,94 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \rightarrow$$

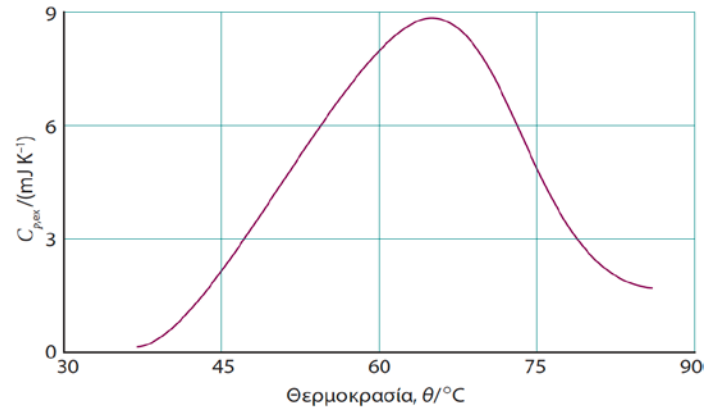
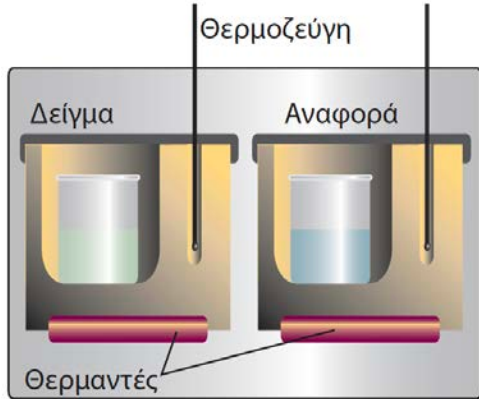
$$\Delta_r H^\ominus (373\text{K}) = -242,6 \text{ JK mol}^{-1}$$



# Πειραματικές τεχνικές

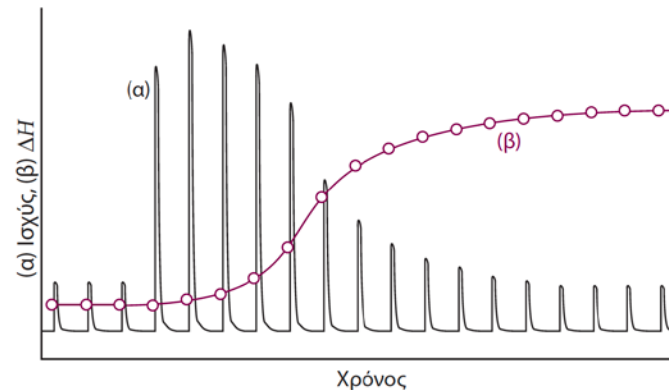
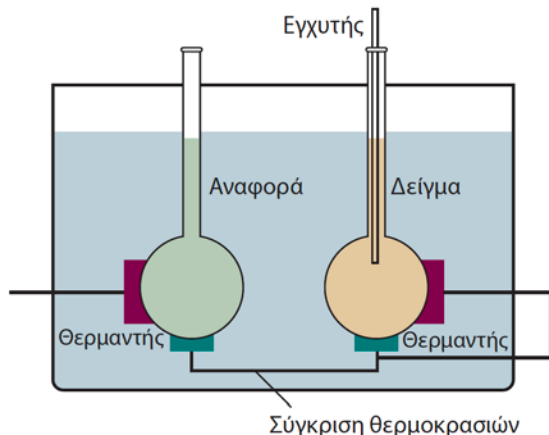
## Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης - Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Μετράται η ενέργεια που μεταφέρεται ως θερμότητα προς ένα δείγμα, υπό σταθερή πίεση κατά τη διάρκεια μίας φυσικής ή χημικής μεταβολής και συγκρίνεται με εκείνη του υλικού αναφοράς.



## Θερμιδομετρία Ισόθερμης Τιτλοδότησης – Isothermal Titration Calorimetry (ITC)

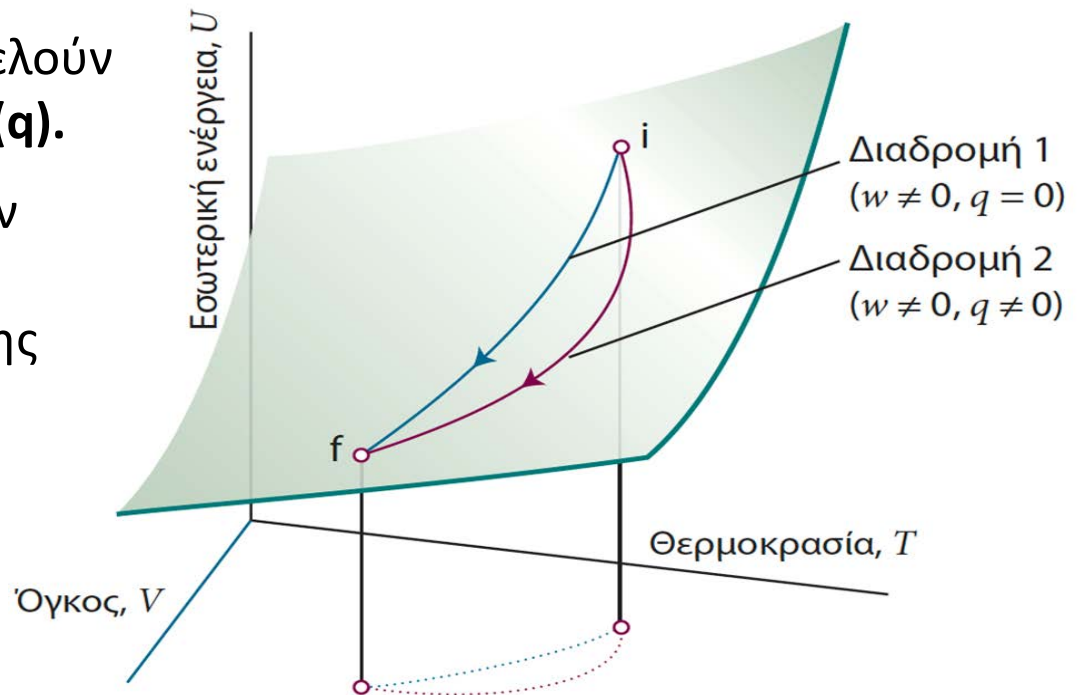
Μετράται η θερμική συμπεριφορά του δείγματος κατά τη διάρκεια χημικής αντίδρασης και συγκρίνεται με εκείνη του υλικού αναφοράς.



# Καταστατικές συναρτήσεις

- **Καταστατική συνάρτηση** είναι μια ιδιότητα που εξαρτάται από την τρέχουσα κατάσταση του συστήματος και είναι ανεξάρτητη με τον τρόπο με τον οποίο το σύστημα έφτασε σε αυτή την κατάσταση
- Οι φυσικές ιδιότητες που εξαρτώνται από τη διαδρομή μεταξύ δύο καταστάσεων ονομάζονται **συναρτήσεις διαδρομής**.

- **Συναρτήσεις διαδρομής** αποτελούν το Έργο ( $w$ ), και η Θερμότητα ( $q$ ).
- Η **Εσωτερική Ενέργεια ( $U$ )** στην αρχική ( $U_i$ ) και στην τελική ( $U_f$ ) κατάσταση είναι ανεξάρτητη της διαδρομής.



# Τέλεια διαφορικά-μερικοί παράγωγοι

- Αν ένα σύστημα ακολουθήσει μία διαδρομή, η  $U$  μεταβάλλεται από  $U_i$  σε  $U_f$ , και η ολική μεταβολή είναι το άθροισμα όλων των απειροστών μεταβολών κατά μήκος της διαδρομής:

$$\Delta U = \int_i^f dU$$

- Η τιμή της  $dU$  εξαρτάται από την αρχική και τελική κατάσταση του συστήματος αλλά είναι ανεξάρτητη της διαδρομής ανάμεσά τους. Έτσι εκφράζουμε την ανεξαρτησία του ολοκληρώματος λέγοντας ότι το  $dU$  είναι **τέλειο διαφορικό**.
- Όταν μια συνάρτηση  $f(x,y)$  είναι τέλειο διαφορικό τότε ισχύει:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$$

- Επίσης για μία διαφορίσιμη συνάρτηση  $f(x,y)$  ισχύει η αλυσιδωτή σχέση του Euler:

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = -1$$

- Επίσης ισχύει, η σχέση:  $\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z}$

# Μεταβολές στην εσωτερική ενέργεια (1/2)

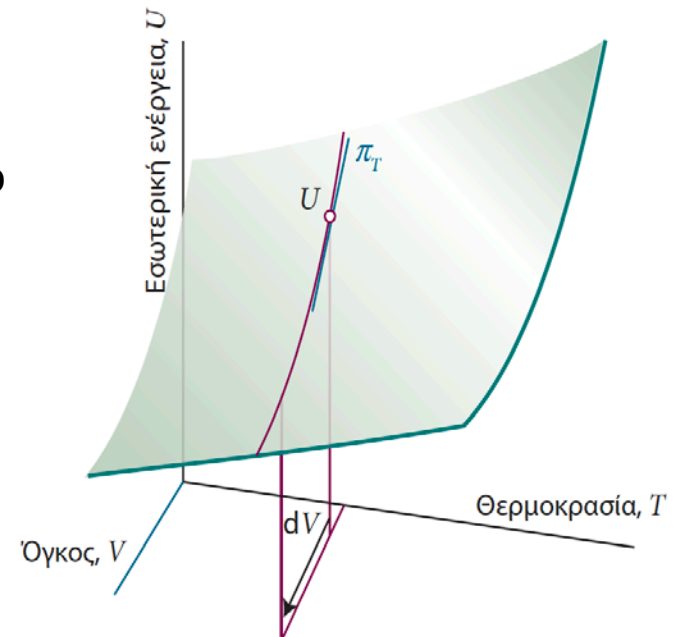
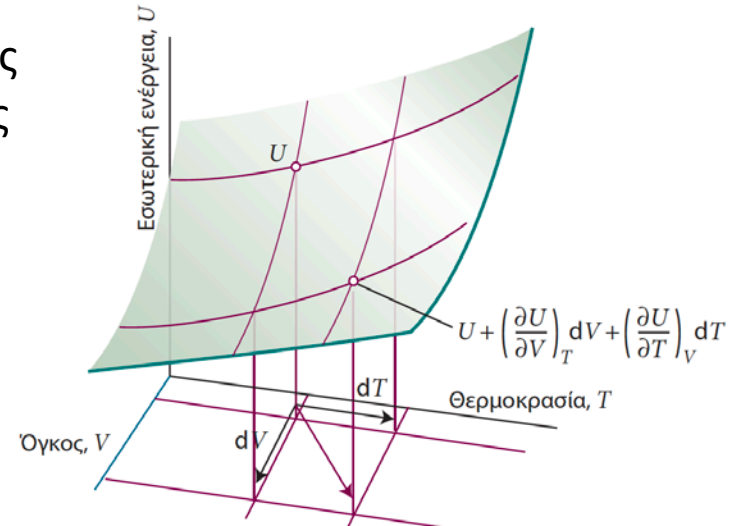
- Η εσωτερική ενέργεια μιας συγκεκριμένης ποσότητας καθαρής ουσίας είναι συνάρτηση του  $V$ ,  $p$ ,  $T$ . Εξαιτίας της ύπαρξης της καταστατικής εξίσωσης μπορεί να γνωρίζουμε τις 2 από τις 3 μεταβλητές  $V$ ,  $p$ ,  $T$ . Η εσωτερική ενέργεια,  $dU$ , ως καταστατική συνάρτηση είναι τέλειο διαφορικό:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

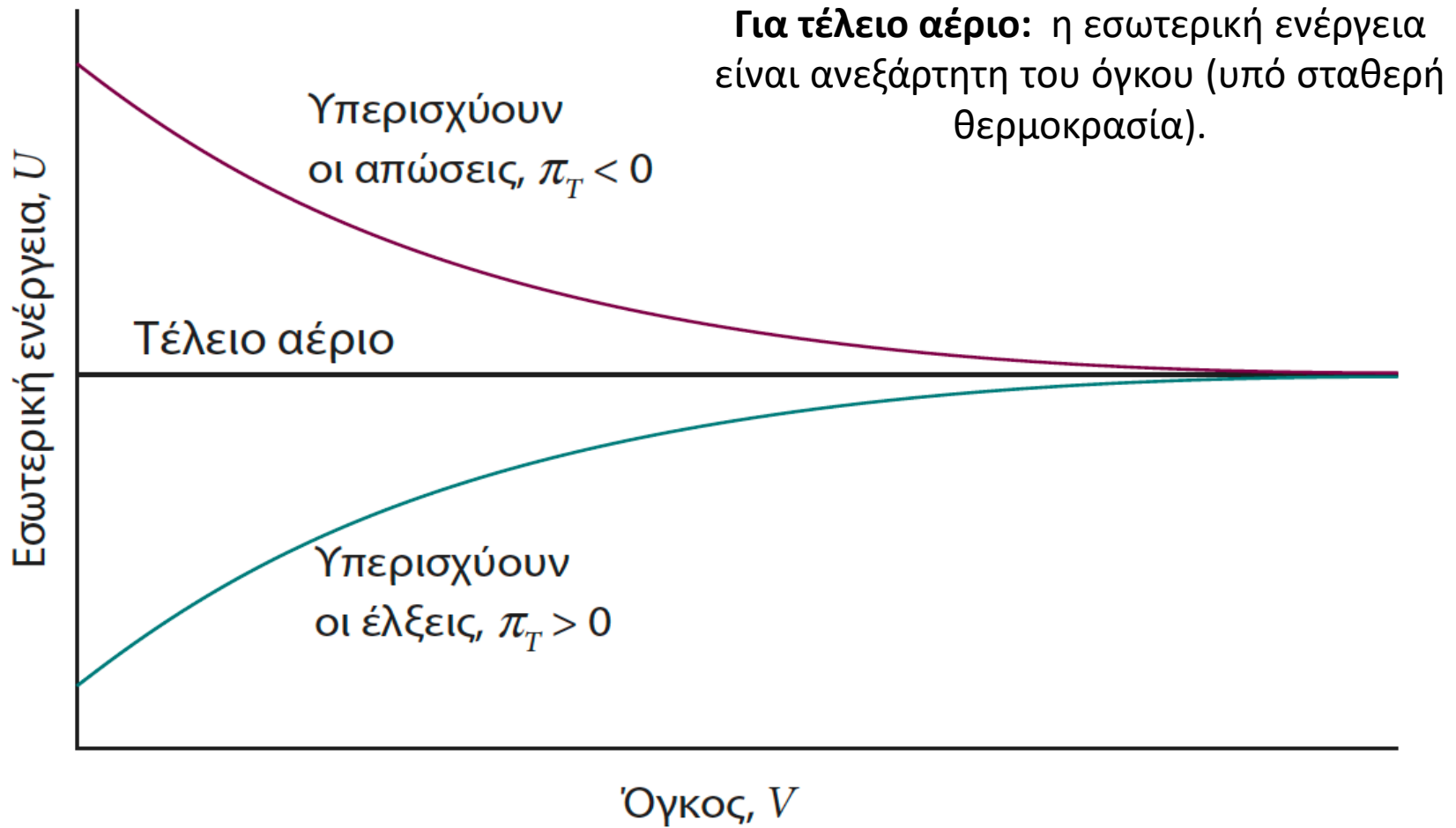
- Η πρώτη μερική παράγωγος ονομάζεται **εσωτερική πίεση,  $\pi_T$** .
- Η δεύτερη αναφέρεται στην **θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο  $C_V$** .
- Έτσι, η σχέση γράφεται ως εξής:

$$dU = \pi_T dV + C_V dT$$

- Η **εσωτερική πίεση ( $\pi_T$ )** αντιστοιχεί στην κλίση του  $U$  ως προς το  $V$ , υπό σταθερή  $T$ .

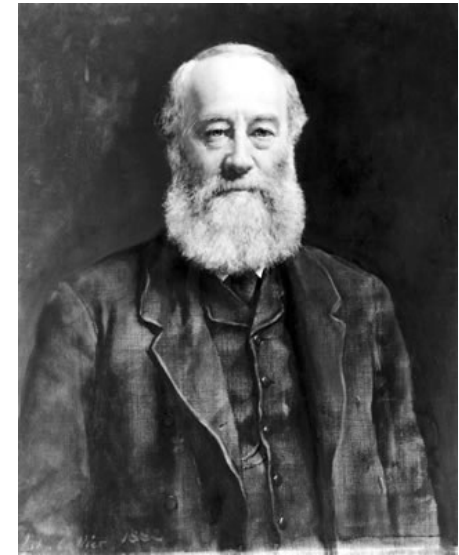
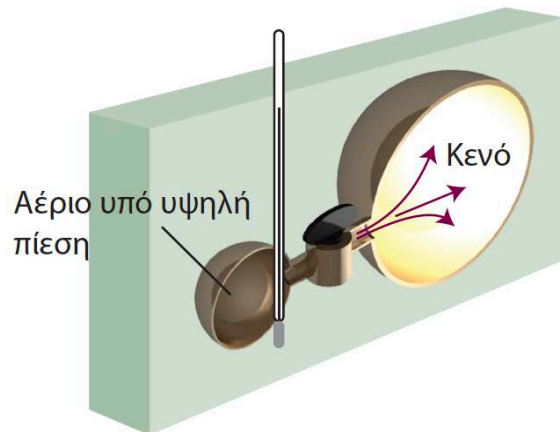


# Μεταβολές στην εσωτερική ενέργεια (2/2)



# Πείραμα Joule

- Ο **James Joule** προσπάθησε να μετρήσει το  $\pi_\tau$  αφήνοντας ένα αέριο να εκτονωθεί υπό κενό, ενώ παρατηρούσε τις μεταβολές στη θερμοκρασία του.



**James Joule 1818-1889**

- Ο Joule μετά το πέρας του πειράματος δεν παρατήρησε καμία μεταβολή στη θερμοκρασία. Έτσι,  $w = 0$ ,  $q = 0$  και άρα  $\Delta U = 0$ . Συμπέρανε ότι το  $U$  δεν μεταβάλλεται όταν ένα αέριο εκτονώνεται ισόθερμα και επομένως  $\pi_\tau = 0$ .
- Στην πραγματικότητα η θερμοχωρητικότητά της συσκευής που χρησιμοποίησε ήταν τόσο μεγάλη που η όποια μεταβολή της θερμοκρασίας λόγω της συμπεριφοράς των πραγματικών αερίων ήταν πολύ μικρή για να μετρηθεί-ωστόσο ο Joule εξήγαγε τη συμπεριφορά των τέλειων αερίων.

# Μεταβολή της U υπό σταθερή πίεση

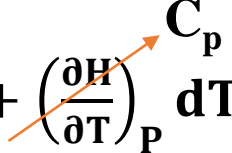
- Οι μερικές παράγωγοι έχουν πολλές χρήσιμες ιδιότητες και μας επιτρέπουν τη μεταξύ τους συσχέτιση. Γνωρίζουμε ότι ισχύει:  $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$
- Αν διαιρέσουμε και τα δύο μέλη με  $dT$  και επιβάλλουμε τη συνθήκη της σταθερής πίεση στα διαφορικά που προκύπτουν, τότε:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \pi_\tau \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + C_v$$

- Η ποσότητα  $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$  ονομάζεται **συντελεστής διαστολής** μιας ουσίας. Η φυσική σημασία του  $\alpha$  είναι η κλασματική μεταβολή του όγκου που συνοδεύει μια άνοδο της θερμοκρασίας.
- Η ποσότητα  $\kappa_\tau = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$  ονομάζεται **ισόθερμη συμπιεστότητα** και είναι ένα μέτρο κλασματικής μεταβολής του όγκου όταν αυξάνεται η πίεση.
- $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \pi_\tau \alpha V + C_v \rightarrow$  εκφράζει την εξάρτηση της U από την T υπό σταθερή p.
- Για **τέλειο αέριο**,  $\pi_\tau = 0$ , οπότε ισχύει:  $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p \dots \dots \rightarrow C_p - C_v = nR$

# Ο συντελεστής Joule-Thomson

- Η **ενθαλπία, H**, είναι μια καταστατική συνάρτηση. Οπότε όταν η πίεση (p) και η θερμοκρασία (T) μεταβάλλονται απειροστά, η ενθαλπία (H) μεταβάλλεται ως εξής:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT$$


- Εάν η ενθαλπία είναι σταθερή (dH=0), τότε η πιο πάνω γράφεται:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_T dp = -C_p dT \text{ (υπό σταθερό H)}$$

$$\text{Άρα, } \left(\frac{\partial p}{\partial H}\right)_T = -C_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = C_p \mu$$

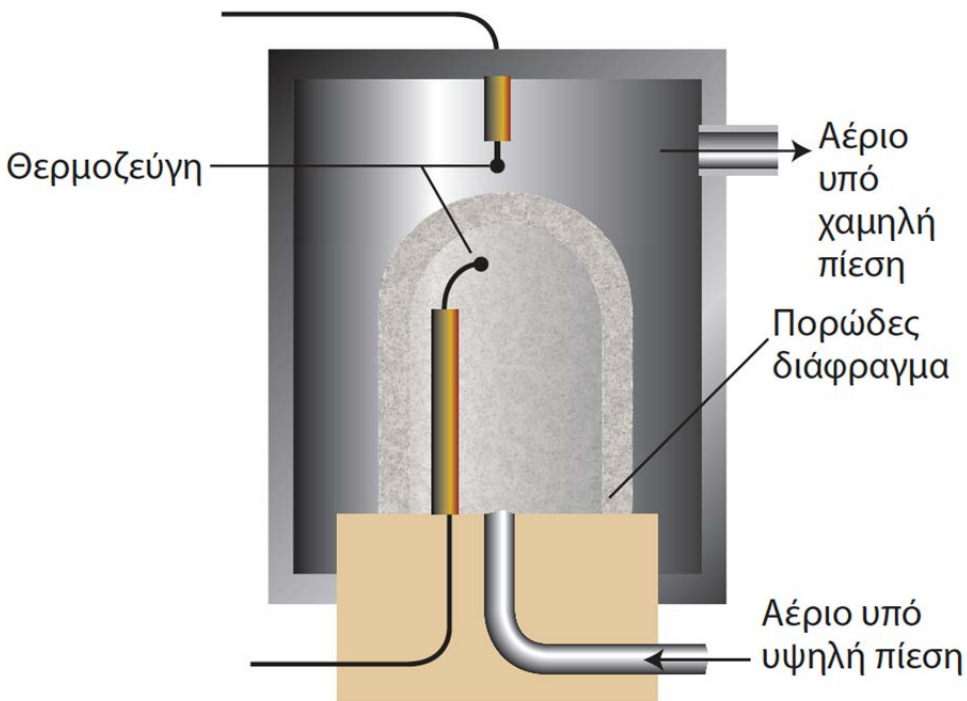
- Η παράγωγος  $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$  ονομάζεται συντελεστής **Joule-Thomson** και συμβολίζεται με  $\mu$ . Έτσι ισχύει ότι:

$$dH = -\mu C_p dp + C_p dT$$



# Πείραμα Joule-Thomson (1/3)

- Η ανάλυση του συντελεστή Joule-Thomson είναι κομβικής σημασίας σε προβλήματα τεχνολογίας που έχουν να κάνουν με την υγροποίηση των αερίων.



- Οι Joule και Thomson επέτρεψαν σε ένα αέριο να εκτονωθεί μέσω ενός πορώδους διαφράγματος από μία σταθερή πίεση σε μία άλλη και κατέγραψαν τη διαφορά θερμοκρασίας που προκλήθηκε από την εκτόνωση του αερίου.
- Η μεταβολή της θερμοκρασίας που παρατήρησαν ως αποτέλεσμα της ισενθαλπικής εκτόνωσης ονομάζεται **φαινόμενο Joule-Thomson**.

# Πείραμα Joule-Thomson (2/3)

**Απόδειξη του ότι η εκτόνωση είναι ενθαλπική.**

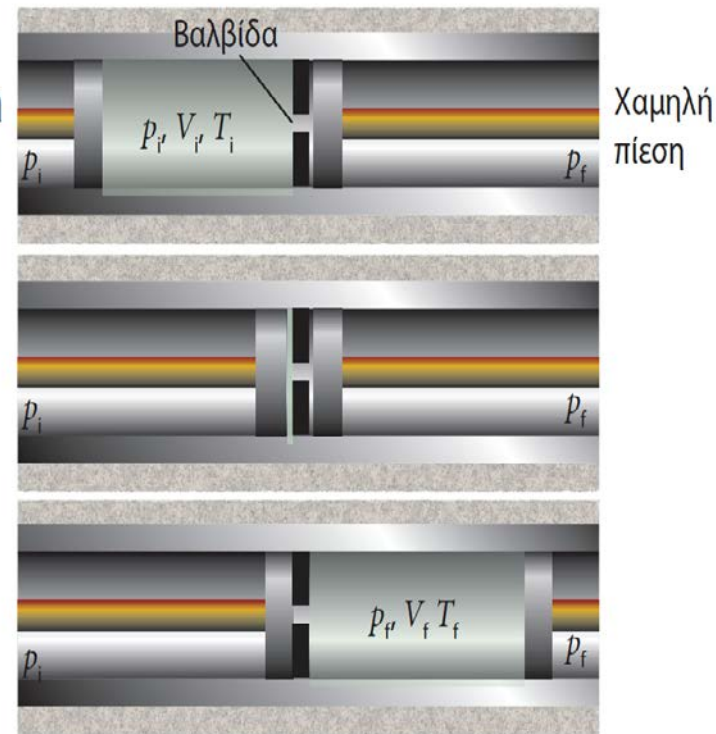
- Επειδή όλες οι μεταβολές του αερίου συμβαίνουν αδιαβατικά,  $q = 0$ , και συνεπώς,  $\Delta U = w$ .

## Βήμα 1: Υπολογισμός του ολικού έργου

- Στην περιοχή υψηλής πίεσης,  $p_i$ , (αριστερά) το αέριο καταλαμβάνει όγκο  $V_i$  σε  $T_i$ . Όταν το αέριο συμπιέζεται ισόθερμα, διαπερνά το διάφραγμα υπό πίεση  $p_i$  ενώ ο όγκος του μεταβάλλεται από  $V_i$  σε 0. Έτσι το έργο ισούται με  $w_i = -p_i(0 - V_i) = p_i V_i$ .
- Στην περιοχή χαμηλής πίεσης (δεξιά), η ίδια ποσότητα αερίου εκτονώνεται ισόθερμα σε θερμοκρασία,  $T_f$ , και πίεση,  $p_f$ , από μηδενικό όγκο σε  $V_f$ , με  $w_f = -p_f(V_f - 0) = -p_f V_f$ .

- Το έργο όλης της διεργασίας ισούται με:

$$\mathbf{w = w_i + w_f = p_i V_i + p_f V_f}$$



# Πείραμα Joule-Thomson (3/3)

## Βήμα 2: Υπολογισμός της μεταβολής της εσωτερικής ενέργειας

- Η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας του αερίου καθώς μετατοπίζεται αδιαβατικά από τη μία πλευρά του διαφράγματος στην άλλη είναι:

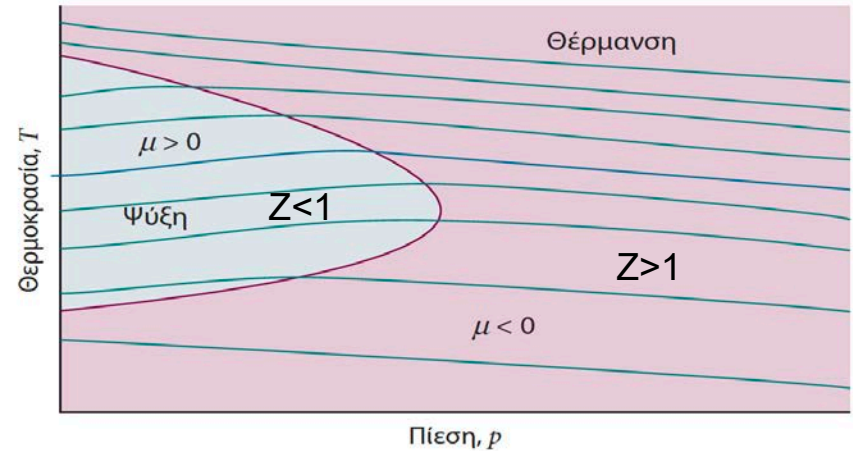
$$U_f - U_i = w = p_i V_i - p_f V_f$$

## Βήμα 3: Υπολογισμός αρχικής και τελικής ενθαλπίας

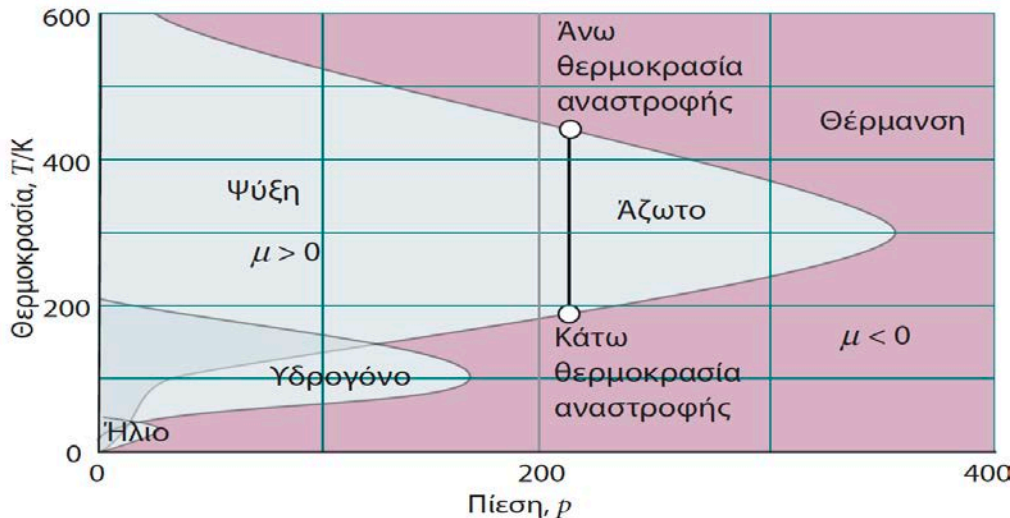
- Γνωρίζοντας ότι  $H = U + pV$ , έχουμε ότι:  $U_f + p_f V_f = U_i + p_i V_i \rightarrow H_f = H_i$
- Επομένως, η εκτόνωση συμβαίνει χωρίς μεταβολή της ενθαλπίας.
- Στο πείραμα Joule - Thomson μετράται ο λόγος της μεταβολής της θερμοκρασίας προς τη μεταβολή της πίεσης,  $\Delta T/\Delta p$ , όμως επειδή η ενθαλπία,  $H$ , είναι σταθερή, η μετρούμενη ποσότητα ουσιαστικά που μετράται είναι ο συντελεστής Joule-Thomson,  $\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$

# Το πρόσημο του του συντελεστή Joule-Thomson, $\mu$

- Το **πρόσημο** του συντελεστή Joule-Thomson,  $\mu$ , εξαρτάται από τις **συνθήκες**.
- Για κάθε πίεση που αντιστοιχεί στη σκιασμένη περιοχή υπάρχουν δύο θερμοκρασίες όπου το πρόσημο του  $\mu$  αλλάζει. Αυτές οι θερμοκρασίες ονομάζονται **ανώτερη και κατώτερη θερμοκρασία αναστροφής**.



$Z > 1 \rightarrow$  υπερισχύουν ελκτικές δυνάμεις  
 $Z < 1 \rightarrow$  υπερισχύουν απωστικές δυνάμεις

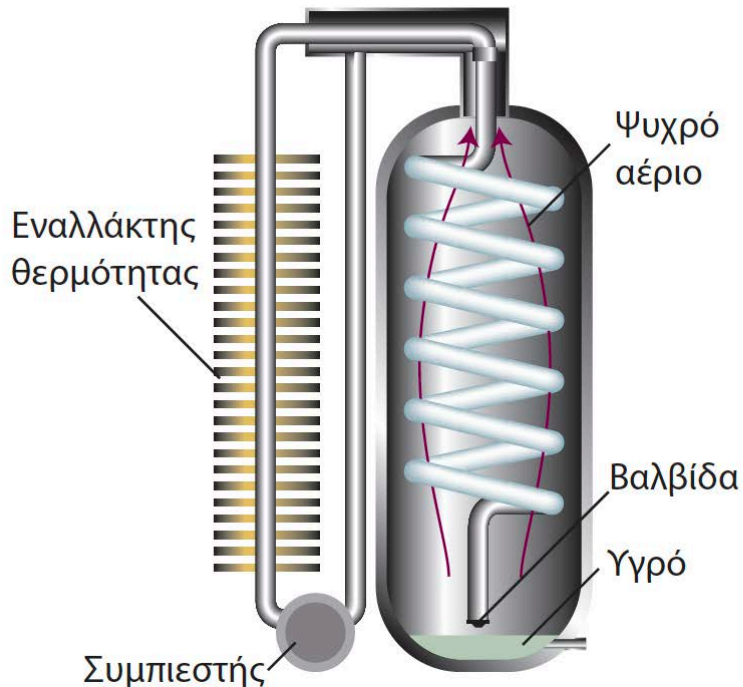


## Συντελεστές Joule-Thomson ( $\mu$ ) σε 1 atm και 298 K

Αέριο	$\mu$ (K atm <sup>-1</sup> )
Αέρας	0,189 (σε 50°C)
N <sub>2</sub>	0,27
CO <sub>2</sub>	1,11 (σε 300K)
He	-0,062
O <sub>2</sub>	0,31
H <sub>2</sub>	-0,03

# Ψυγείο Linde

Στο ψυγείο Linde γίνεται υγροποίηση αερίων βάσει του φαινομένου Joule-Thomson



- Το αέριο ανακυκλώνεται και όσο βρίσκεται κάτω από τη θερμοκρασία αναστροφής του, ψύχεται κατά την εκτόνωση του μέσω της βαλβίδας.
- Το ψυχθέν αέριο ψύχει το αέριο υψηλής πίεσης, το οποίο ψύχεται ακόμα περισσότερο καθώς εκτονώνεται.
- Τελικά, το υγροποιημένο αέριο στάζει από τη βαλβίδα.

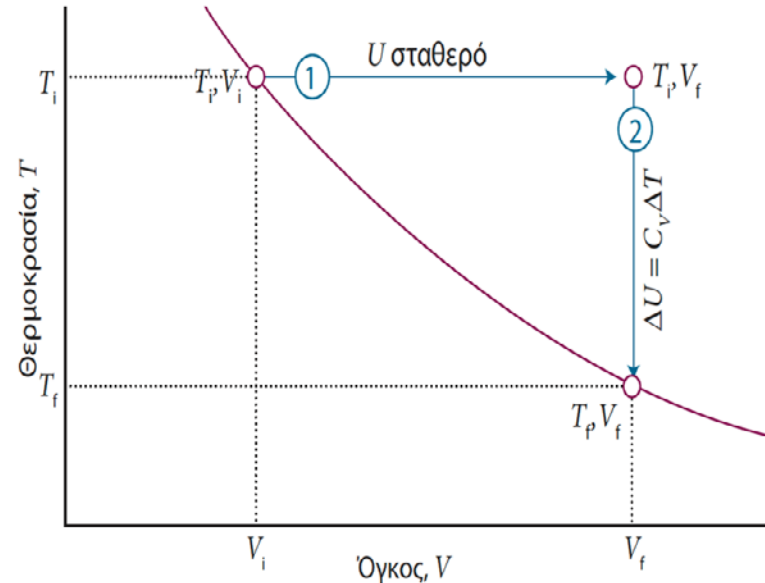
# Αδιαβατικές μεταβολές (1/2)

- Η θερμοκρασία ενός αερίου μειώνεται όταν αυτό υφίσταται αδιαβατική εκτόνωση κατά την οποία παράγεται έργο.
- Καθώς παράγεται έργο ( $W > 0$ ) αλλά δεν μεταφέρεται θερμότητα ( $dQ = 0$ ), η εσωτερική ενέργεια του συστήματος μειώνεται ( $\Delta U = -W \rightarrow \Delta U < 0$ ) και συνεπώς η θερμοκρασία του αερίου μειώνεται.
- Η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας ενός τέλει αερίου μεταβάλλεται από  $T_i$  σε  $T_f$  και ο όγκος μεταβάλλεται από  $V_i$  σε  $V_f$  μπορεί να εκφραστεί ως άθροισμα 2 βημάτων.
- Επειδή, η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας είναι ανεξάρτητη από τον όγκο, η μεταβολή της εξαρτάται μόνο από το βήμα 2. Έτσι ισχύει:

$$\Delta U = (T_f - T_i) C_v = C_v \Delta T$$

- Επειδή η εκτόνωση είναι αδιαβατική, τότε:
- $Q = 0$ , και  $\Delta U = Q - W \rightarrow \Delta U = W_{\alpha\delta}$ . και συνεπώς:

$$W_{\alpha\delta} = C_v \Delta T$$



Το έργο που παράγεται κατά μια αδιαβατική εκτόνωση τέλει αερίου είναι ανάλογο της διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ της τελικής και αρχικής κατάστασης

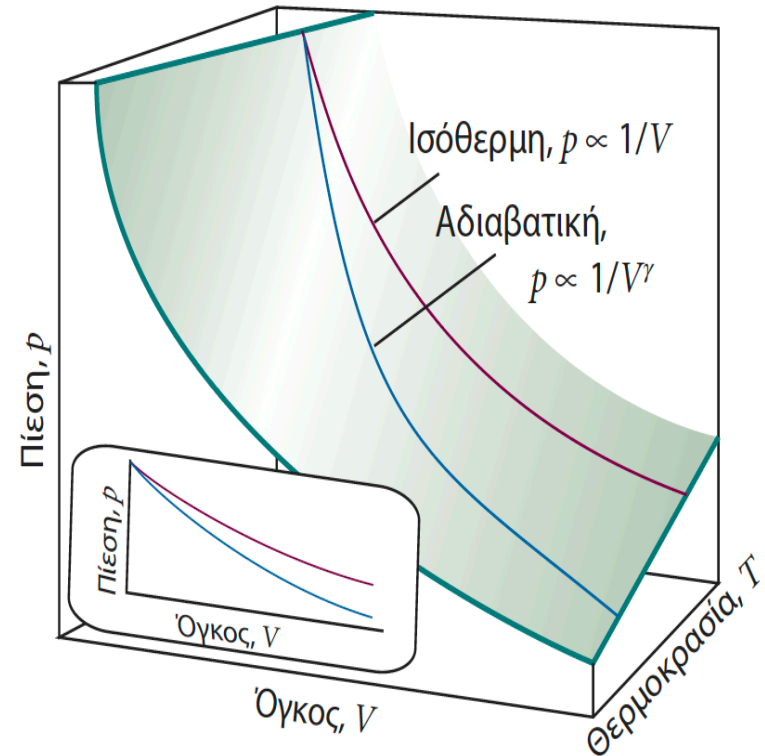
# Αδιαβατικές μεταβολές (2/2)

Σε αντιστρεπτές αδιαβατικές μεταβολές ισχύει:

$$T_f = T_i \left( \frac{V_i}{V_f} \right)^{1/c} \leftrightarrow V_i T_i^c = V_f T_f^c \leftrightarrow VT^c = \text{σταθ.}$$

$$p_i V_i^\gamma = p_f V_f^\gamma \leftrightarrow pV^\gamma = \text{σταθ.}$$

$$\text{Όπου } c = \frac{C_{v,m}}{R} \text{ και } \gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}}$$



- Επειδή  $\gamma > 1$ , η κλίση της αδιαβατική καμπύλης ( $p \propto 1/V^\gamma$ ) είναι μεγαλύτερη από της ισόθερμης ( $p \propto 1/V$ ).
- Η πτώση πίεσης (για την ίδια μεταβολή όγκου) είναι συνεπώς μεγαλύτερη κατά την αδιαβατική μεταβολή.