

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΑΕΡΙΑ ΘΕΩΡΙΑ

Περιεχόμενα

1. Όρια καταστατικής εξίσωσης ιδανικού αερίου
2. Αποκλίσεις των Ιδιοτήτων των πραγματικών αερίων από τους Νόμους των Ιδανικών Αερίων
3. Δυνάμεις Van der Waals
4. Προσέγγιση δυναμικής ενέργειας Αλληλεπίδρασης δύο μορίων
5. Ισόθερμη Συμπίεση Αερίου
6. Ιδιότητες κορεσμένων ατμών
7. Ισόθερμες Πραγματικού αερίου
8. Συνέπειες διατήρησης Μάζας
9. Μετάβαση από την Αέρια στην Υγρή Κατάσταση
10. Ισόχωρη Πραγματικού αερίου

EMC² 1. Όρια καταστατικής εξίσωσης ιδανικού αερίου

Όρια καταστατικής εξίσωσης ιδανικού αερίου

Η καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων είναι προσεγγιστική και **ισχύει** μόνο όταν **οι μέσες αποστάσεις** των μορίων είναι πολύ μεγαλύτερες από τις διαστάσεις τους, ώστε να μην παίζουν σημαντικό ρόλο:

Οι διαστάσεις των μορίων

Οι μεταξύ τους αλληλεπίδραση

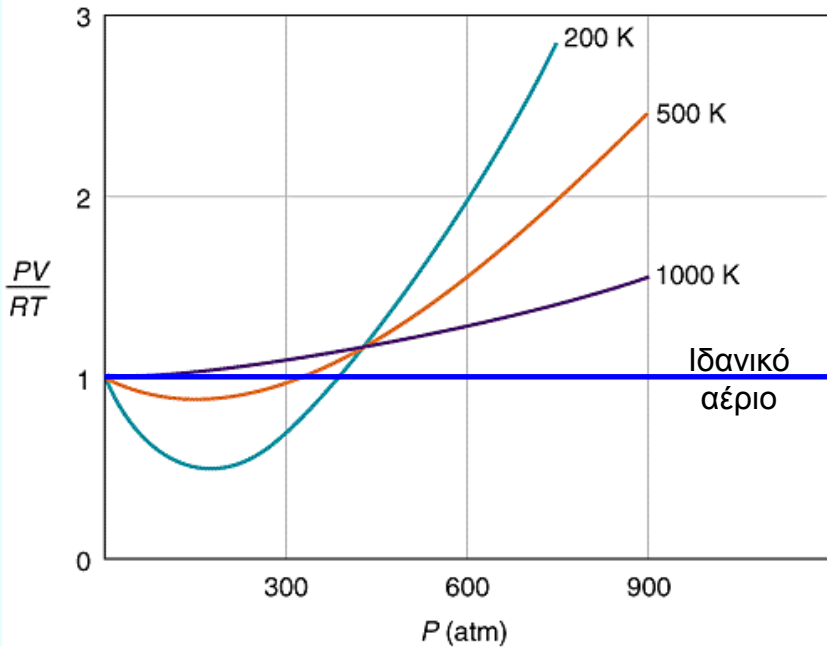


Άρα η καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων μπορεί να εφαρμοσθεί μόνο σε αραιά αέρια.

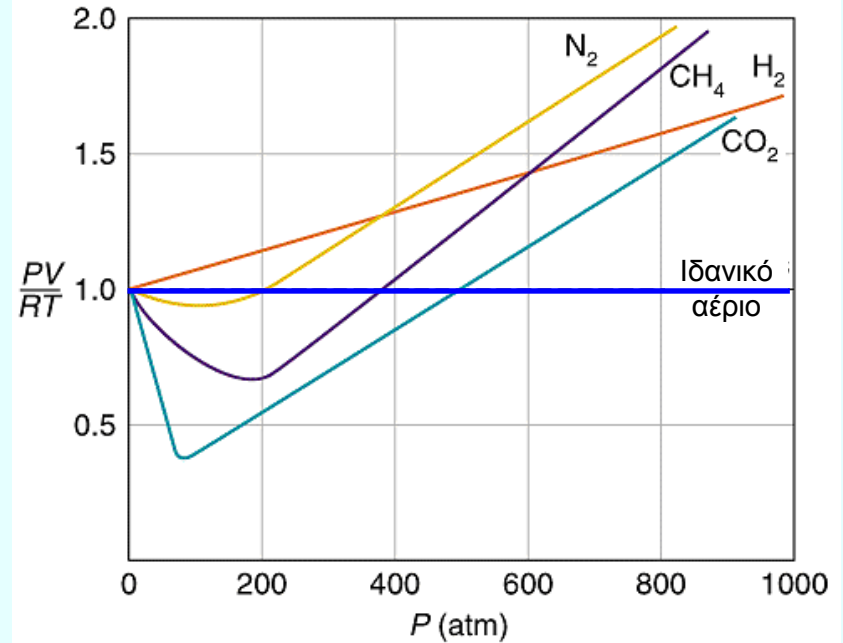
Για δεδομένη θερμοκρασία και όγκο ένα αέριο θεωρείται **αραιό** όταν η πίεση του είναι χαμηλή.

2. Αποκλίσεις των Ιδιοτήτων των πραγματικών αερίων από τους Νόμους των Ιδανικών Αερίων

Διαγράμματα PV/PT συναρτήσει της πίεσης P



Αέριο N_2 για διάφορες θερμοκρασίες



Διάφορα αέρια στην ίδια θερμοκρασία

Σύμφωνα με την καταστατική εξίσωση του ιδανικού αερίου θα έπρεπε το γινόμενο PV να είναι σταθερό

Πειραματικά βλέπουμε ότι οι ιδιότητες των πραγματικών αέρια διαφέρουν σημαντικά από αυτές των ιδανικών αερίων.

Αυτό ήταν αναμενόμενο, διότι είχαμε κάνει προσεγγίσεις όταν ορίζαμε το ιδανικό αέριο.

Είχαμε θεωρήσει στο ιδανικό αέριο ότι τα μόρια είναι «σημειακά» και αλληλεπιδρούν μόνο όταν έρχονται σε «επαφή».

Στην πραγματικότητα τα μόρια έχουν διαστάσεις της τάξεως 10^{-10}m

- (1) Σε κανονικές συνθήκες ($P = 1 \text{ atm}$) ο όγκος τους $V_{\text{ΜΟΡΙΟΥ}}$ είναι 2000 φορές μικρότερος από τον όγκο που αντιστοιχεί σε ένα μόριο V ($V/V_{\text{ΜΟΡΙΟΥ}} \approx 2000$) και η μέση απόσταση ανάμεσα στα μόρια είναι 20 φορές μεγαλύτερη από τις διαστάσεις τους.
- (2) Όταν όμως η πίεση γίνει 100 φορές μεγαλύτερη $V/V_{\text{ΜΟΡΙΟΥ}} \approx 20$ και η μέση απόσταση είναι 2 φορές μεγαλύτερη από τις διαστάσεις.

Στην 1^η περίπτωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί η καταστατική εξίσωση στην 2^η όμως όχι.

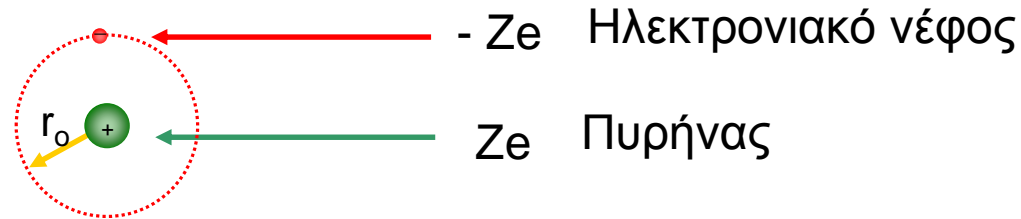
Επίσης αν τα μόρια δεν αλληλεπιδρούσαν μεταξύ τους δεν θα μπορούσε να δημιουργηθεί υγρή ή στερεά κατάσταση.

3. Δυνάμεις Van der Walls

Στο μικροσκοπικό επίπεδο οι δυνάμεις της βαρύτητας είναι πολλές τάξεις μεγέθους μικρότερες από τις ηλεκτροστατικές.

Έτσι κυρίαρχο ρόλο παίζουν η ηλεκτροστατική φύση των δυνάμεων.

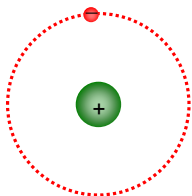
Θεωρούμε ως απλοϊκή εικόνα του ατόμου:



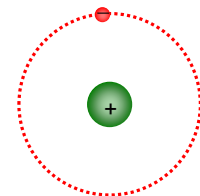
Το άτομο είναι ουδέτερο

Ποια είναι η αιτία δημιουργίας των μορίων;

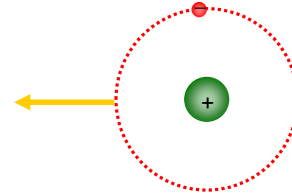
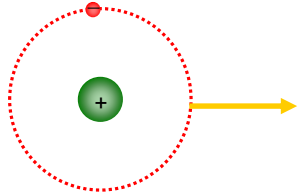
Ας υποθέσουμε δύο μόρια σε άπειρη απόσταση μεταξύ τους ($r \gg r_0$), η δύναμη που ασκεί το ένα στο άλλο είναι μηδενική, με άλλα λόγια η ενέργεια αλληλεπίδρασης τους, τότε θα είναι αμελητέα $U \approx 0$.



$r \gg r_0$

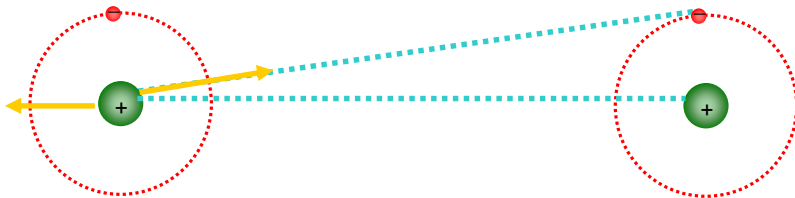


Όταν $r > r_0$ έχουμε έλξη



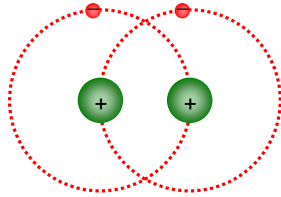
Μακριά το ένα βλέπει το άλλο ως σημείο μηδενικού φορτίου, όμως απλά και μόνο λόγω της βαρύτητας, αυτά θα αρχίζουν να πλησιάζουν μέχρι να βρεθούν σε κάποια απόσταση ισορροπίας.

έλξη

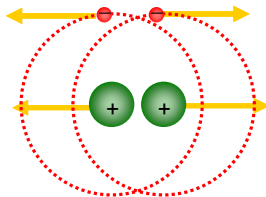


Σε ακόμα μικρότερες αποστάσει το θετικό φορτίο (πυρήνας) δεν βλέπει πλέον ένα ουδέτερο άτομο, αλλά ένα αρνητικό φορτίο να κινείται γύρω από το θετικό φορτίο και επομένως δέχεται μια συνισταμένη δύναμη Coulomb αυτό είναι και η γενεσιουργός αιτία των δυνάμεων Van der Walls.

Όταν $r = r_0$ δεν υπάρχει αλληλεπίδραση $F \rightarrow 0$.



Όταν $r < r_0$ έχουμε άπωση (όταν είναι σχετικά κοντά τα σωματίδια).



Στην πραγματικότητα έχουμε μετατόπιση του ηλεκτρονιακού νέφους και δημιουργία διπόλων

Σε αυτή την περίπτωση η ενέργεια αλληλεπίδρασης γίνεται ελάχιστη.

Για να κατανοήσουμε όμως την κατάσταση αλληλοεπικάλυψης των ηλεκτρονιακών νεφών πρέπει να λάβουμε υπόψη μας όχι μόνο την ενέργεια Coulomb αλλά και την απαγορευτική αρχή του Pauli.

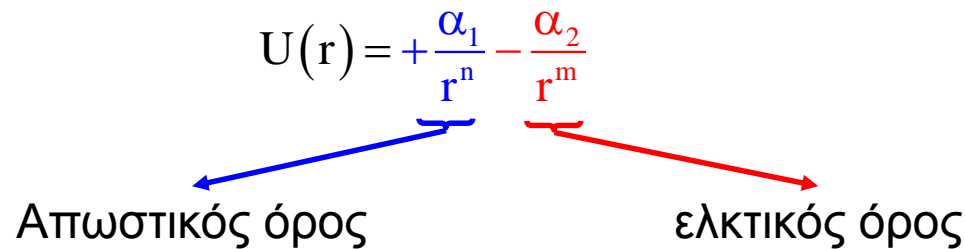
Σε ακόμα μικρότερες αποστάσεις επεμβαίνει η απαγορευτική αρχή του Pauli, όπου σε ένα ατομικό σύστημα δεν επιτρέπει την συνύπαρξη δύο ηλεκτρονίων με την ίδια τετράδα κβαντικών αριθμών. Όταν έχουμε ισχυρή αλληλεπικάλυψη μερικά e^- του ενός ατόμου τείνουν να καταλάβουν τις ήδη κατειλημμένες θέσεις των e^- του άλλου ατόμου. Αυτό όμως απαγορεύεται και επομένως κάποια e^- διεγείρονται με αποτέλεσμα να αυξάνει η ενέργεια του συστήματος και να εμφανίζονται.

Σε αυτή την περίπτωση έχουμε ισχυρή άπωση.

Συμπέρασμα σε μεγάλες αποστάσεις ($r > r_0$) υπάρχει ελκτική δύναμη μεταξύ δύο ατόμων, ενώ όταν η απόσταση γίνεται μικρή ($r < r_0$) υπάρχει ισχυρή απωστική δύναμη.

Η δυναμική ενέργεια αλληλεπίδρασης δύο ατόμων (η μορίων) δεν έχει κάποιο γενικό τύπο που να ισχύει σε όλα τα μόρια. Συνήθως, όμως γράφεται στη μορφή:

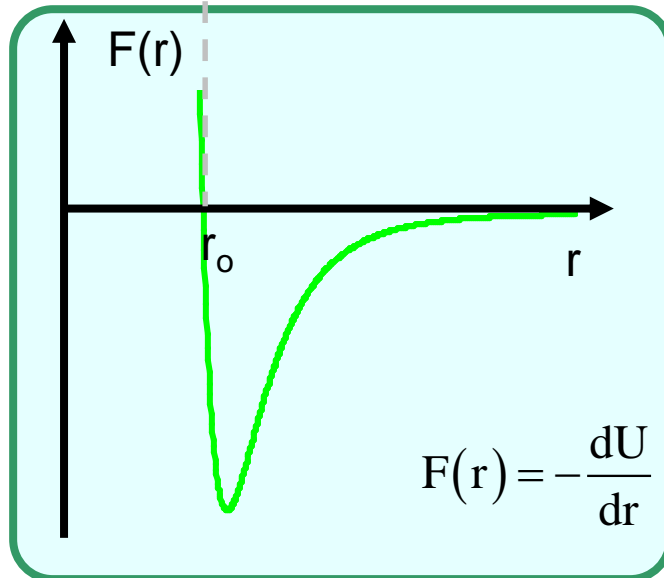
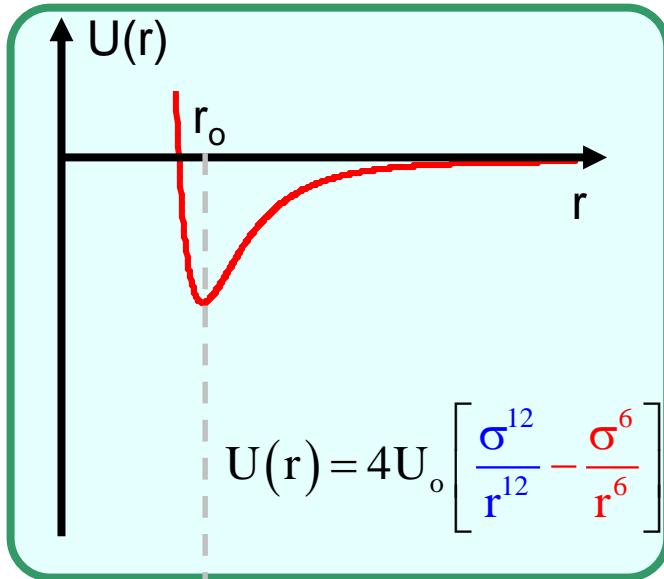
$$U(r) = +\frac{\alpha_1}{r^n} - \frac{\alpha_2}{r^m}$$



Απωστικός όρος ελκτικός όρος

Για να υπάρχει ευσταθές μόριο θα πρέπει η $U(r)$ να παρουσιάζει απόλυτο ελάχιστο, ενώ θα πρέπει οι συντελεστές α_1 και α_2 , n, m ($n > m$) να επιλέγονται κατάλληλα ώστε να ανταποκρίνονται όσο τον δυνατόν καλύτερα, στο πραγματικό δυναμικό.

4. Προσέγγιση δυναμικής ενέργειας Αλληλεπίδρασης δύο μορίων



Σε πολλές περιπτώσεις η καλύτερη προσέγγιση της δυναμικής ενέργειας αλληλεπίδρασης **δύο μορίων** δίνεται από το **δυναμικό Lennard – jones 6 – 12**.

$$U(r) = 4U_0 \left[\frac{\sigma^{12}}{r^{12}} - \frac{\sigma^6}{r^6} \right]$$

Απωστικός όρος

ελκτικός όρος

Ο συντελεστής σ έχει σχέση με τις διαστάσεις του μορίου και μετατοπίζει δεξιά ή αριστερά την συνάρτηση. Ενώ το U_0 είναι η ενέργεια ισορροπίας και μετατοπίζει πάνω ή κάτω την συνάρτηση.

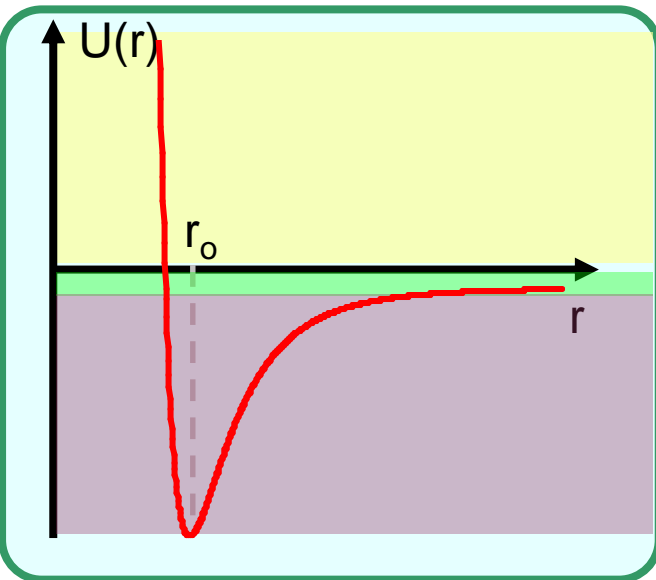
Όταν $r > r_0 \Rightarrow F < 0$ έλξη

Όταν $r < r_0 \Rightarrow F > 0$ άπωση

Τα μόρια εκτός από την δυναμική ενέργεια αλληλεπίδρασης U έχουν και κινητική ενέργεια E_K

Η ολική ενέργεια θα είναι:

$$E_{ολ} = E_K + U$$



Όταν $E_{ολ} > 0$ οι δυνάμεις μεταξύ των μορίων είναι απωστικές. Δηλαδή έχουμε αέρια κατάσταση.

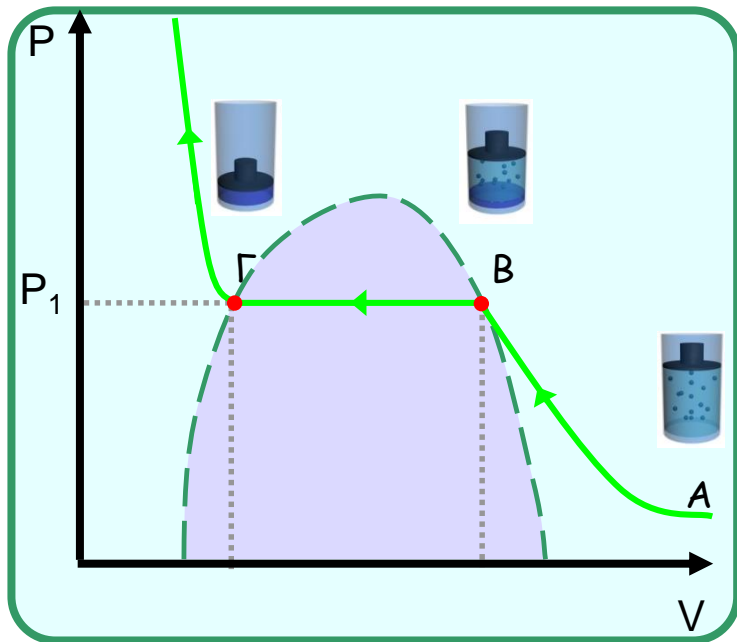
Όταν $E \leq 0$ έχουμε υγρή κατάσταση

Όταν $E < 0$ έχουμε στερεά κατάσταση

5. Ισόθερμη Συμπύεση Αερίου

Η Καταστατική εξίσωση των αερίων δεν προβλέπει την υγροποίηση των αερίων.

Κρίσιμη θερμοκρασία T_c ονομάζουμε τη μέγιστη δυνατή θερμοκρασία που έχει ένα αέριο και μέσω της συμπίεσης του να επιτευχθεί υγροποίηση. (Δηλαδή αν έχει μεγαλύτερη θερμοκρασία από την κρίσιμη το φαινόμενο της υγροποίησης δεν παρατηρείται).



$\Gamma \rightarrow$

Μετά από αυτό το σημείο η πίεση αυξάνει απότομα (τα υγρά είναι πρακτικά ασυμπίεστα)

Έστω αέριο με $T < T_c$ και σταθερή.

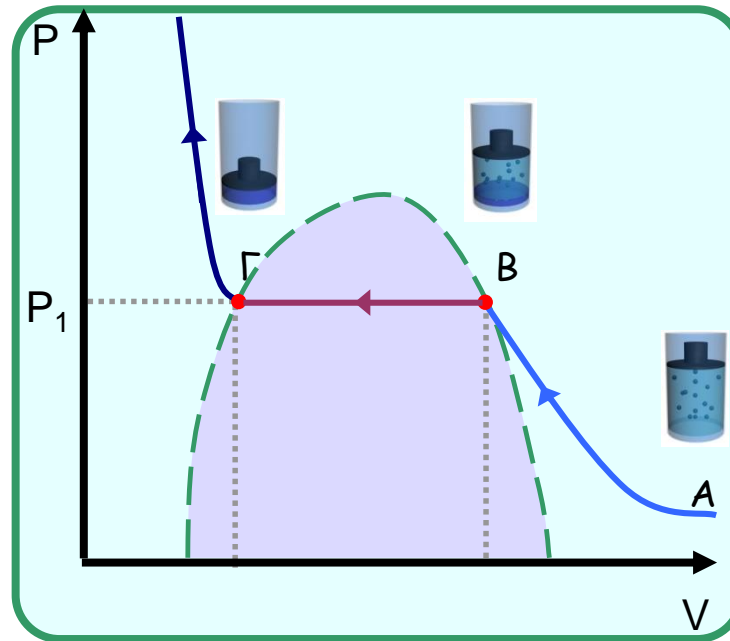
A \rightarrow B

Συμπιέζουμε το αέριο ισόθερμα με αποτέλεσμα να αυξάνει η πίεση. Κάποια στιγμή η πίεση σταθεροποιείται (B) όσο κι αν ελαττώνουμε τον όγκο. Στο σημείο αυτό εμφανίζονται οι πρώτες σταγόνες στο δοχείο.

B \rightarrow Γ

Όσο ελαττώνουμε τον όγκο τόσο αυξάνει η ποσότητα του υγρού, ενώ η πίεση διατηρείται σταθερή, αυτό συμβαίνει μέχρις ότου υγροποιηθεί όλο το αέριο.

Στο διάγραμμα συνεπώς παρουσιάζεται μία ισόθερμη διαδικασία ενός πραγματικού αερίου.



Υγρό

Αέριο και Υγρό
(Κορεσμένοι Ατμοί)

Αέριο (Ακόρεστοι Ατμοί)

Στην περιοχή AB οι ατμοί ονομάζονται **ακόρεστοι** και η συμπεριφορά τους περιγράφεται από τους Νόμους Boyle και Charles.

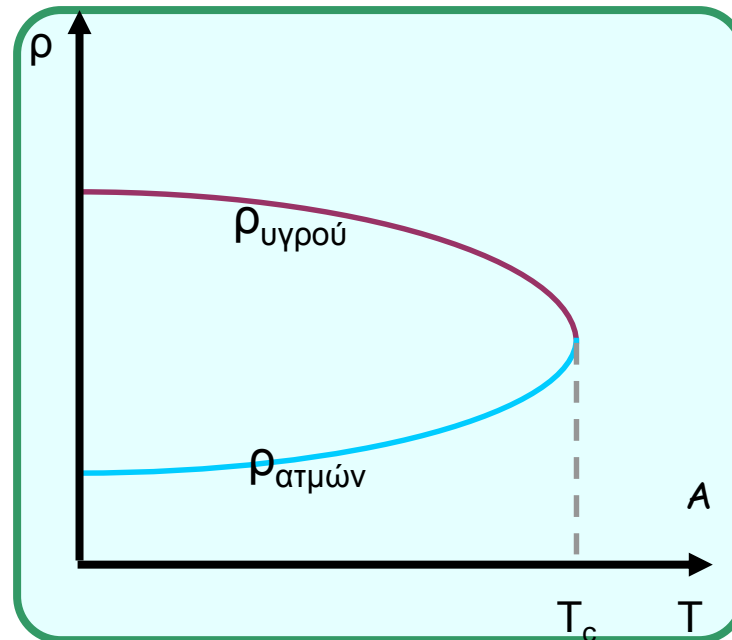
Στην περιοχή ΒΓ οι ατμοί ονομάζονται **κορεσμένοι** γιατί είναι αδύνατον να αυξήσουμε την πίεση του αερίου, διατηρώντας τη θερμοκρασία σταθερή. Κι αν συνεχίσουμε να αυξάνουμε τη πίεση αυτό τελικά υγροποιείται. Η πίεση αυτή (P_1) ονομάζεται **πίεση κορεσμένων ατμών** ή **τάση ατμών**.

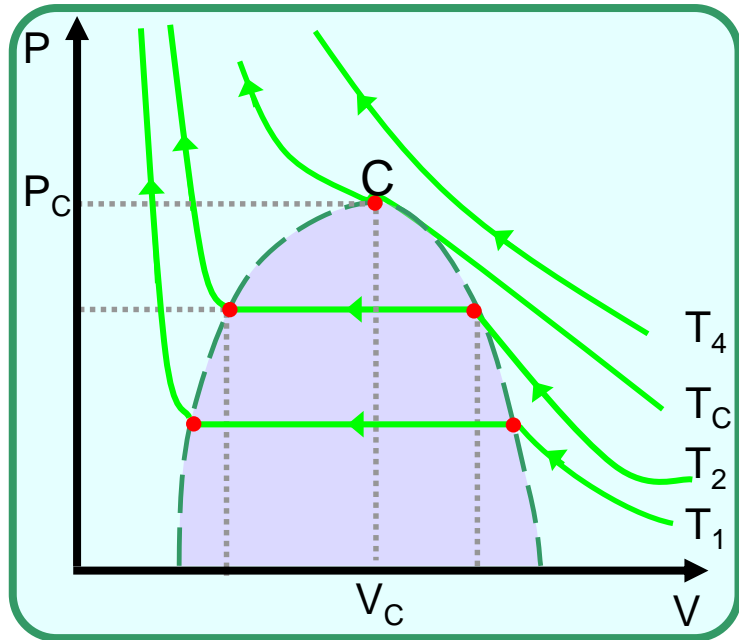
Η πειραματική καμπύλη ονομάζεται και καμπύλη **Andrews**.

6. Ιδιότητες κορεσμένων ατμών

Πειραματικά αποτελέσματα

- 1 Αν η προηγούμενη διαδικασία γίνει σε **μεγαλύτερη θερμοκρασία τότε η πίεση των κορεσμένων ατμών αυξάνει.**
- 2 Με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει η πυκνότητα των κορεσμένων ατμών, ενώ μειώνεται η πυκνότητα του υγρού.





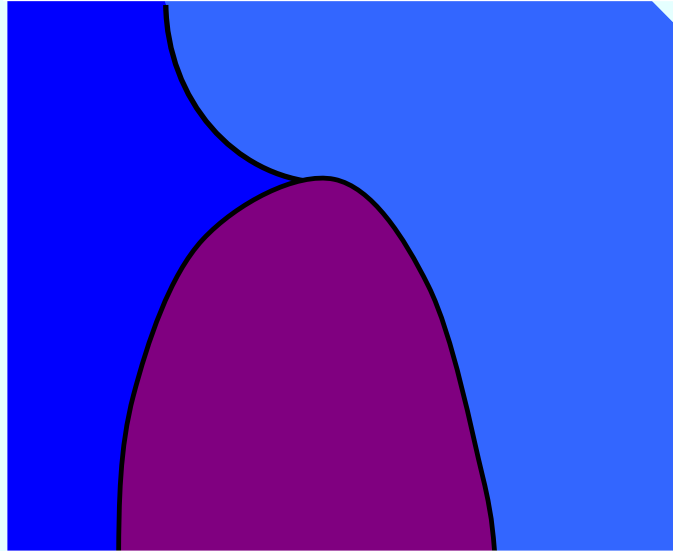
Στο διάγραμμα βλέπουμε ένα σύνολο από συμπιέσεις που πραγματοποιούνται υπό διαφορετικές σταθερές θερμοκρασίες.

Στις ισόθερμες καμπύλες T_1 και T_2 επειδή έχουν μικρότερη θερμοκρασία από την κρίσιμη παρατηρείται υγροποίηση.

Στην ισόθερμη καμπύλη T_4 επειδή $T_4 > T_c$ το αέριο δεν υγροποιείται

Στην καμπύλη T_c και συγκεκριμένα στο σημείο C **συνυπάρχουν** και η αέρια φάση και η υγρή φάση («Δεν ξεχωρίζουμε αν είναι υγρό ή αέριο»). Στο σημείο C οι πυκνότητες του κορεσμένου αερίου γίνεται ίση με του υγρού και συγκεκριμένα $\rho_c = m/V_c$.

περιοχή:



Υγρό

Υγρής Φάση

Αέριο και Υγρό
(Κορεσμένοι Ατμοί)Συνύπαρξη Αέριας
και Υγρής φάσης

Αέριο (Ακόρεστοι Ατμοί)

Αέρια Φάση

Παρατηρούμε επομένως στη διαδικασία συμπύκνωσης των αερίων ότι μπορούν να υπάρχουν δύο διαφορετικές καταστάσεις του ίδιου υλικού (που διαφέρουν όμως ως προς την πυκνότητα τους) σε συνθήκες με την ίδια θερμοκρασία και πίεση.

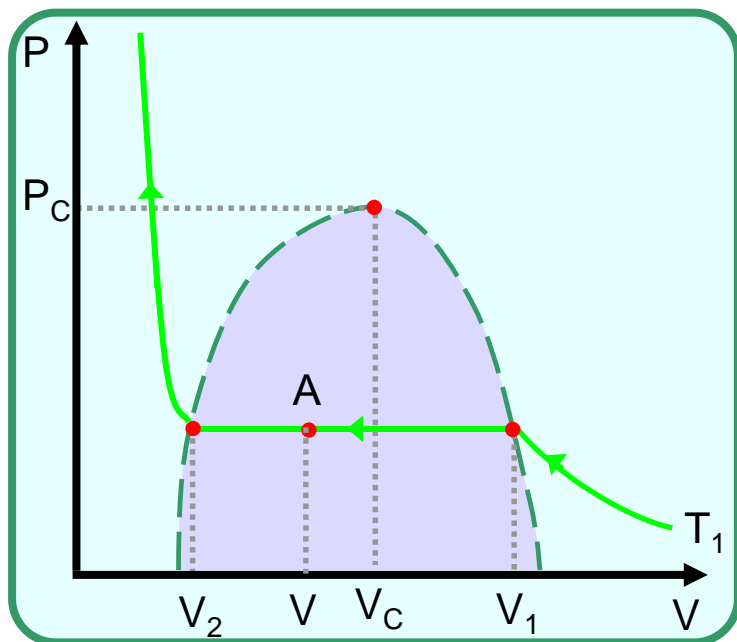
Έτσι αν ένα σύστημα χωρίζεται σε δύο ομογενή μέρη που έχουν διαφορετική φυσική κατάσταση και έχουν επίσης κοινή επιφάνεια διαχωρισμού, τα μέρη αυτά ονομάζονται **φάσεις**.

Μετατροπή ονομάζουμε την διαδικασία στην οποία ένα υλικό περνάει από μία κατάσταση (φάση) σε μία άλλη.

Παράδειγμα μετατροπής φάσης είναι η συμπύκνωση του αερίου ή και αντίστροφα (εξάτμιση).

Προσοχή, υπάρχουν περιπτώσεις όπου η φάση δεν συμπίπτει με την κατάσταση του υλικού, μπορεί στην ίδια κατάσταση να έχουμε δύο οι περισσότερες φάσεις, όπως για παράδειγμα συμβαίνει στο Υγρό Ήλιο.

8. Συνέπειες διατήρησης Μάζας



Έστω η κατάσταση A η οποία αποτελείται από δύο φάσεις την Υγρή και την Αέρια.

Έστω

	μάζα	πυκνότητα	Όγκος
Αερίου	m_α	ρ_α	V_α
Υγρού	m_ν	ρ_ν	V_ν
Συστήματος M			V

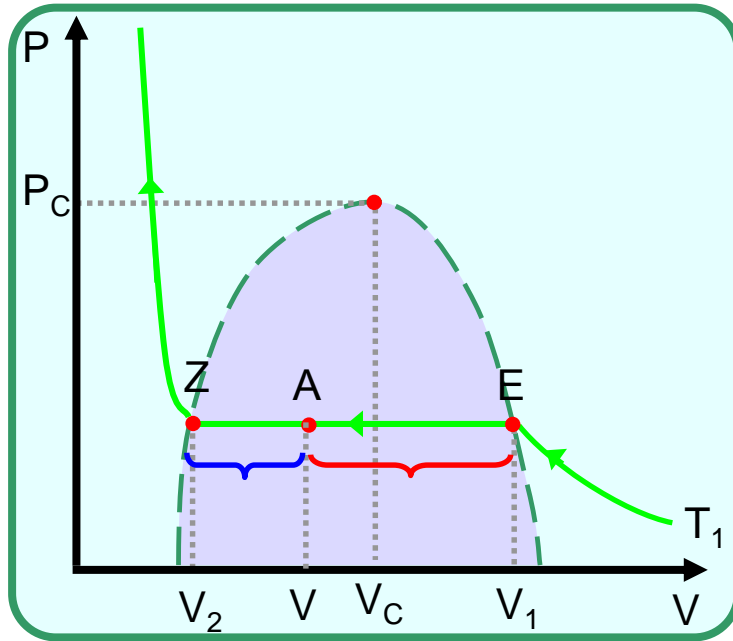
Επειδή η μάζα διατηρείται η συνολική M θα είναι ίση με τη μάζα των κορεσμένων ατμών και του υγρού:

$$M = m_\alpha + m_\nu \Rightarrow M = \rho_\alpha V_\alpha + \rho_\nu V_\nu \quad (1)$$

$$V = V_\alpha + V_\nu \quad (2)$$

$$\rho_\alpha = \frac{M}{V_1} \quad (3)$$

$$\rho_\nu = \frac{M}{V_2} \quad (4)$$



Συνδυάζοντας τις προηγούμενες σχέσεις βρίσκουμε ότι στην κατάσταση A:

Το υγρό έχει όγκο:

$$V_v = \frac{V_2}{V_1 - V_2} (V_1 - V)$$

Οι κορεσμένοι ατμοί έχουν όγκο:

$$V_\alpha = \frac{V_1}{V_1 - V_2} (V - V_2)$$

Σταθερά για δεδομένη ισόθερμη

Δηλαδή, για δεδομένη ισόθερμη ο όγκος του υγρού είναι ανάλογος του πλάτους **AE** ($V_1 - V$) ενώ όγκος των κορεσμένων ατμών ανάλογος του πλάτους **ZA** ($V - V_2$)

Όμοια βρίσκουμε (από σχέσεις (3) και (4)):

$$m_v = M \frac{V_1 - V}{V_1 - V_2} \quad m_\alpha = M \frac{V - V_2}{V_1 - V_2}$$

Ο λόγος των μαζών θα είναι:

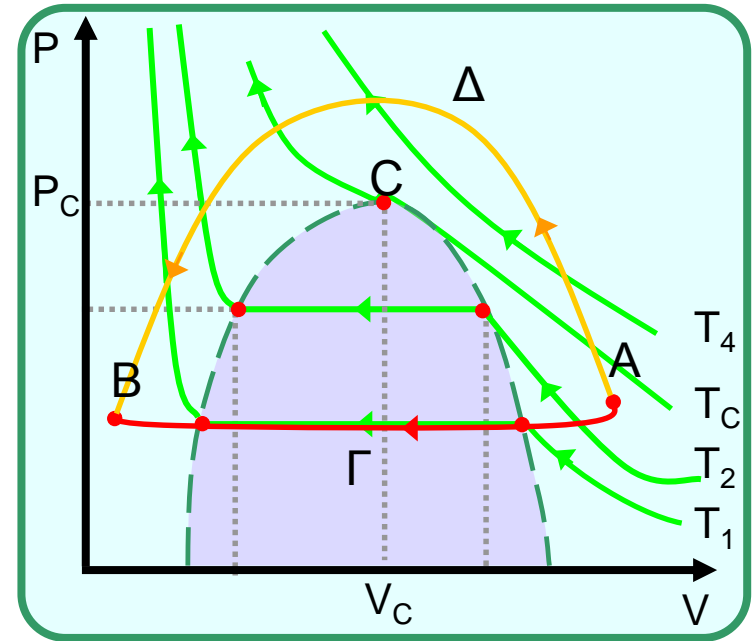
$$\frac{m_v}{m_\alpha} = \frac{V_1 - V}{V - V_2} = \frac{AE}{ZA}$$

9. Μετάβαση από την Αέρια στην Υγρή Κατάσταση

Θέλουμε να μεταβούμε από την **Αέρια** κατάσταση A (P_A, V_A, T_A) στην **Υγρή** κατάσταση B (P_B, V_B, T_B). Αυτό μπορεί να γίνει με δύο τρόπους.

Είτε ακολουθώντας την διαδρομή **ΑΓΒ** όπου περνάμε από την περιοχή όπου υπάρχουν ταυτόχρονα δύο φάσεις.

Είτε ακολουθώντας την διαδρομή **ΑΔΑ** χωρίς να περάσουμε από την περιοχή των δύο φάσεων.



Η δυνατότητα μετάβασης από την **Αέρια** στην **Υγρή** κατάσταση δίχως να περάσουμε από την περιοχή των δύο φάσεων, δείχνει ότι **δεν υπάρχει θεμελιακή διαφορά μεταξύ της Αέριας και Υγρής Κατάστασης**.

Το συμπέρασμα αυτό μπορεί να εξαχθεί και από την ύπαρξη κρίσιμης κατάστασης C , όπου δεν μπορούμε να ξεχωρίσουμε την υγρή από την αέρια Κατάσταση!

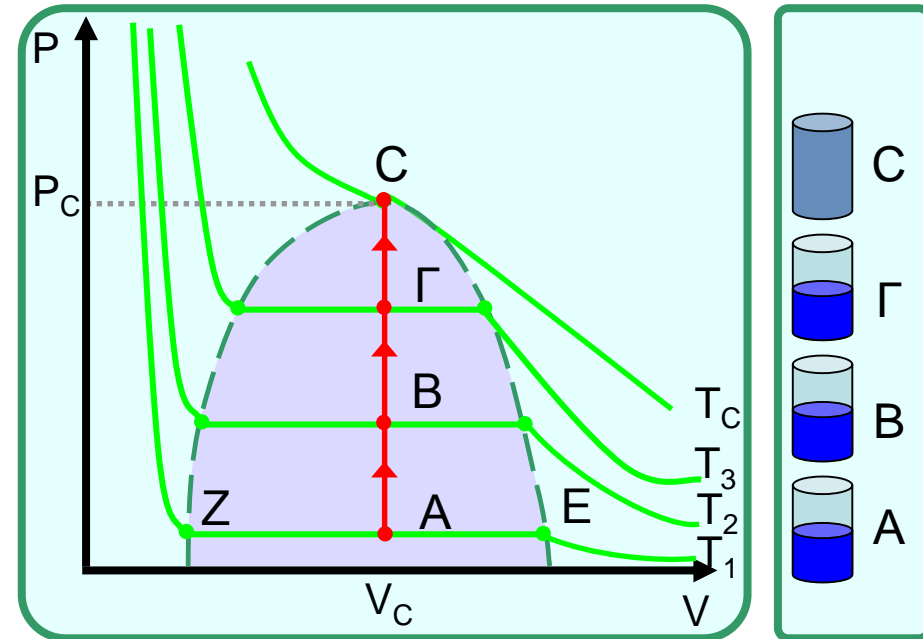
Αυτό δεν ισχύει για την μετάβαση από την Στερεά στην υγρή ή στην αέρια κατάσταση.

Υποθέτουμε ότι σε ένα δοχείο όγκου V υπάρχει σύστημα που αποτελείται από δύο φάσης υγρή και αέρια.

Η πορεία της ισόχωρης μεταβολής εξαρτάται από την μάζα του υλικού και τον όγκο που καταλαμβάνει.

Περίπτωση 1

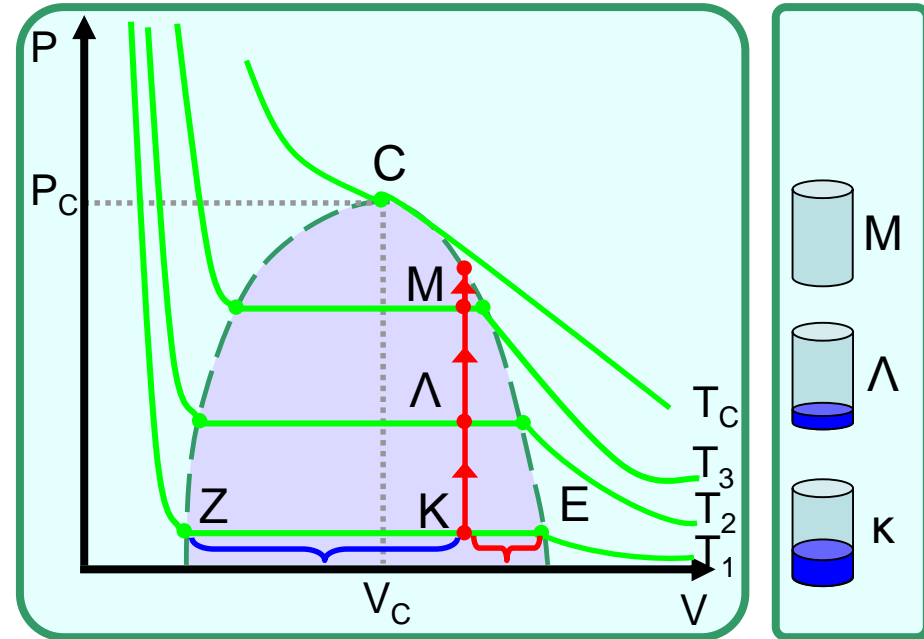
Αν η μάζα του υλικού είναι $M = \rho_c V_c$ και έχει θερμοκρασία T_1 , τότε θα βρίσκεται στην κατάσταση A. Με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται η πίεση και μεταβαίνουμε σταδιακά στο σημείο B, Γ μέχρι να φτάσουμε στο κρίσιμο σημείο C. Στο δοχείο διαρκώς περιέχονται οι δύο φάσεις και οι όγκοι της αέριας και υγρής φάσης είναι περίπου σταθεροί. Στο κρίσιμο σημείο C ΔΕΝ διακρίνεται η διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ υγρού και αερίου.



Περίπτωση 2

Αν η μάζα του υλικού είναι $M < \rho_c V_c$ και έχει θερμοκρασία T_1 τότε θα βρίσκεται στην κατάσταση Κ. Όπου πάλι κινούμαστε από το σημείο Κ έως το σημείο Μ. Ο όγκος του υγρού είναι ανάλογος κάθε φορά με το πλάτος ΚΕ ενώ του αερίου με το ΖΚ.

Με την αύξηση της θερμοκρασίας π.χ. μετάβαση από το σημείο Κ στο σημείο Λ ελαττώνεται ο όγκος του υγρού και αυξάνει ο όγκος του αερίου. Στο σημείο Μ όλο τον όγκο του δοχείου τον καταλαμβάνει η αέρια φάση



Περίπτωση 3

Αν η μάζα του υλικού είναι $M > \rho_c V_c$ και έχει θερμοκρασία T_1 τότε θα βρίσκεται στην κατάσταση N. Όπου πάλι κινούμαστε από το σημείο N έως το σημείο O. Ο όγκος του υγρού είναι ανάλογος κάθε φορά με το πλάτος NE ενώ του αερίου με το ZN.

Με την αύξηση της θερμοκρασίας π.χ. μετάβαση από το σημείο N στο σημείο Ξ , σε αυτή την περίπτωση ελαττώνεται ο όγκος του αερίου και αυξάνει ο όγκος του υγρού. Στο σημείο O όλο τον όγκο του δοχείου τον καταλαμβάνει η υγρή φάση.

