ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Οι ιδιότητες των αερίων

Αέριο είναι μια μορφή ύλης που πληρώνει οποιοδήποτε δοχείο καταλαμβάνει. Στο Κεφάλαιο αυτό παρουσιάζουμε τις ιδιότητες των αερίων που θα χρησιμοποιήσουμε σε όλο το βιβλίο.

1Α Το τέλειο αέριο

Στην Ενότητα αυτή αναφερόμαστε σε μια εξιδανικευμένη μορφή αερίου, το «τέλειο αέριο», και δείχνουμε πώς μπορούμε να καταστρώσουμε την καταστατική του εξίσωση με βάση τις εμπειρικές παρατηρήσεις που συνοψίζονται από τον νόμο του Boyle, τον νόμο του Charles, και την αρχή του Avogadro.

1Α.1 **Καταστατικά μεγέθη,** 1Α.2 **Καταστατικές εξισώσεις**

1Β Η κινητική θεωρία

Κεντρικό χαρακτηριστικό της φυσικοχημείας είναι ο ρόλος της στην κατασκευή μοντέλων μοριακής συμπεριφοράς που αποσκοπούν στην εξήγηση των παρατηρούμενων φαινομένων. Βασικό παράδειγμα αυτής της διαδικασίας αποτελεί η ανάπτυξη ενός μοριακού μοντέλου του τέλειου αερίου στη βάση μιας συλλογής μορίων (ή ατόμων) σε αδιάκοπη, πρακτικά τυχαία κίνηση. Το μοντέλο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εξήγηση των νόμων των αερίων, για την πρόβλεψη της μέσης ταχύτητας με την οποία κινούνται τα μόρια σε ένα αέριο και της εξάρτησής της από τη θερμοκρασία και, σε συνδυασμό με την κατανομή του Boltzmann (δείτε την *Εισαγωγή* του βιβλίου), για την πρόβλεψη της διασποράς των μοριακών ταχυτήτων και της εξάρτησής της από τη μοριακή μάζα και από τη θερμοκρασία.

1Β.1 **Η κινητική θεωρία των αερίων,** 1Β.2 **Κρούσεις**

1Γ Πραγματικά αέρια

Το τέλειο αέριο αποτελεί σημείο εκκίνησης της μελέτης των ιδιοτήτων όλων των αερίων. Ωστόσο, τα «πραγματικά αέρια» έχουν ιδιότητες που διαφέρουν από εκείνες των τέλειων αερίων, οπότε είναι απαραίτητο να μπορούμε να ερμηνεύουμε αυτές τις αποκλίσεις και να εισάγουμε την επίδραση των μοριακών έλξεων και απώσεων στο μοντέλο. Η μελέτη των πραγματικών αερίων είναι ακόμα ένα παράδειγμα του πώς, ξεκινώντας από κάποια πρωταρχικά απλά μοντέλα, τα τροποποιούμε στη συνέχεια για να συμπεριλάβουμε πιο λεπτομερείς παρατηρήσεις.

1Γ.1 **Αποκλίσεις από την τέλεια συμπεριφορά,** 1Γ.2 **Η εξίσωση van der Waals**

Ηλεκτρονικό συμπλήρωμα Εφαρμογές

Ο νόμος των τέλειων αερίων και η κινητική θεωρία μπορούν να εφαρμοστούν στη μελέτη φαινομένων που συμβαίνουν στο εσωτερικό ενός δοχείου αντίδρασης ή ακόμα και σε έναν ολόκληρο πλανήτη ή άστρο. Στην *Επίδραση* 1 οι νόμοι των αερίων χρησιμοποιούνται στη μελέτη των μετεωρολογικών φαινομένων — του καιρού. Στην *Επίδραση* 2 εξετάζουμε την εφαρμογή της κινητικής θεωρίας των αερίων στη μελέτη του πυκνού αστρικού μέσου (όπως π.χ. στο εσωτερικό του Ήλιου).

ΕΝΟΤΗΤΑ 1Α Το τέλειο αέριο

➤ **Γιατί χρειάζεται να γνωρίζετε αυτή την ύλη;**

Οι εξισώσεις που σχετίζονται με τα τέλεια αέρια παρέχουν τη βάση για την ανάπτυξη πολλών εξισώσεων στη θερμοδυναμική. Ο νόμος των τέλειων αερίων αποτελεί επίσης μια καλή πρώτη προσέγγιση για την εξήγηση των ιδιοτήτων των πραγματικών αερίων.

➤ **Ποια η κεντρική ιδέα;**

Ο νόμος των τέλειων αερίων, που βασίζεται σε μια σειρά εμπειρικών παρατηρήσεων, είναι ένας οριακός νόμος που ισχύει ολοένα και πιο ικανοποιητικά καθώς η πίεση του αερίου τείνει στο μηδέν.

➤ **Ποιες οι προαπαιτούμενες γνώσεις;**

Θα πρέπει να μπορείτε να χειρίζεστε μεγέθη και μονάδες μέτρησης στους υπολογισμούς (*Εργαλειοθήκη του χημικού* 1). Επίσης, θα πρέπει να γνωρίζετε τις έννοιες της πίεσης, της ποσότητας ουσίας, του όγκου και της θερμοκρασίας (*Εργαλειοθήκη του χημικού* 2).

Οι ιδιότητες των αερίων ήταν από τις πρώτες που μελετήθηκαν ποσοτικά (κυρίως κατά τον 17ο και 18ο αιώνα) όταν οι τεχνολογικές απαιτήσεις των ταξιδιών με αερόστατα ώθησαν στη μελέτη τους. Οι ιδιότητες αυτές οδηγούν στην ανάπτυξη της κινητικής θεωρίας των αερίων, που παρουσιάζεται στην Ενότητα 1Β.

1Α.1 Καταστατικά μεγέθη

Η **φυσική κατάσταση** ενός δείγματος κάποιας ουσίας ορίζεται από τις φυσικές του ιδιότητες. Δύο δείγματα μιας ουσίας που έχουν τις ίδιες φυσικές ιδιότητες βρίσκονται στην ίδια φυσική κατάσταση. Οι μεταβλητές που απαιτούνται για τον καθορισμό της κατάστασης ενός συστήματος είναι η ποσότητα της ουσίας που αυτό περιέχει, n, ο όγκος που καταλαμβάνει, V, η πίεση, p, και η θερμοκρασία, T.

Πίνακας 1Α.1 Μονάδες μέτρησης πίεσης*

Όνομα	Σύμβολο	Τιμή
pascal	Pa	**1 Pa = 1 N m^{-2}, 1 kg m^{-1} s^{-2}**
bar	bar	**1 bar = 10^5 Pa**
ατμόσφαιρα	atm	**1 atm = 101,325 kPa**
torr	Torr	**1 Torr = (101.325/760) Pa** = 133,32… Pa
χιλιοστά υδραργύρου	mmHg	1 mmHg = 133,322… Pa
λίβρες ανά τετρ. ίντσα	psi	1 psi = 6,894757… kPa

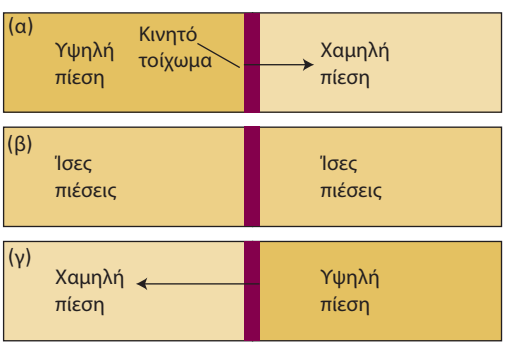
* Οι τιμές με έντονη γραφή είναι ακριβείς.

(α) Πίεση

Η προέλευση της δύναμης που ασκείται από ένα αέριο είναι οι συνεχείς συγκρούσεις των μορίων με τα τοιχώματα του δοχείου που το περιέχει. Οι συγκρούσεις είναι τόσο πολλές ώστε η ασκούμενη δύναμη, και συνεπώς και η ασκούμενη πίεση, να είναι πρακτικά σταθερή. Η μονάδα μέτρησης της πίεσης στο SI, το *pascal* (Pa, 1 Pa = 1 N m^{-2}), εισάγεται στην *Εργαλειοθήκη του χημικού* 1. Αρκετές άλλες μονάδες χρησιμοποιούνται ακόμα ευρέως (Πίνακας 1Α.1). Η πίεση 1 bar είναι η **πρότυπη πίεση** για την παρουσίαση δεδομένων και συμβολίζεται με $p^{\ominus}$.

Αν δύο αέρια βρίσκονται σε ξεχωριστά δοχεία που έχουν ένα κοινό κινητό τοίχωμα (Σχ. 1Α.1), το αέριο με τη μεγαλύτερη πίεση θα τείνει να συμπιέσει το αέριο με τη μικρότερη πίεση (να του μειώσει τον όγκο). Η πίεση του πρώτου αερίου θα μειώνεται καθώς αυτό εκτονώνεται και εκείνη του δευτέρου θα αυξάνει καθώς εκείνο συμπιέζεται. Κάποια στιγμή οι δύο πιέσεις θα εξισωθούν και πλέον το τοίχωμα δεν θα τείνει να κινηθεί. Η συνθήκη ίσων πιέσεων σε κάθε πλευρά ενός τοιχώματος καθορίζει μια κατάσταση **μηχανικής ισορροπίας** μεταξύ των δύο αερίων. Η πίεση του αερίου είναι επομένως μια ένδειξη του αν το αέριο βρίσκεται σε μηχανική ισορροπία με ένα άλλο αέριο όταν τα δοχεία που τα περιέχουν έχουν κοινό κινητό τοίχωμα.

Η πίεση που ασκείται από την ατμόσφαιρα μετριέται με ένα *βαρόμετρο*. Η αρχική εκδοχή του βαρομέτρου (το οποίο εφηύ-



Σχήμα 1Α.1 Όταν μια περιοχή υψηλής πίεσης διαχωρίζεται από μια περιοχή χαμηλής πίεσης με ένα κινητό τοίχωμα, το τοίχωμα θα δεχτεί ώθηση προς τη μια ή την άλλη περιοχή, όπως στα (α) και (γ). Όμως, αν οι δύο πιέσεις είναι ίσες, το τοίχωμα δεν θα κινηθεί (β). Η τελευταία συνθήκη είναι μια συνθήκη μηχανικής ισορροπίας μεταξύ των δύο περιοχών.

Εργαλειοθήκη του χημικού 1 Φυσικά μεγέθη και μονάδες μέτρησης

Το αποτέλεσμα μιας μέτρησης είναι ένα **φυσικό μέγεθος** που δηλώνεται ως το γινόμενο μιας αριθμητικής τιμής και μιας μονάδας μέτρησης:

φυσικό μέγεθος = αριθμητική τιμή × μονάδα μέτρησης

Χειριζόμαστε τις μονάδες μέτρησης ως αλγεβρικές ποσότητες, οι οποίες πολλαπλασιάζονται, διαιρούνται, και απλοποιούνται. Έτσι, η έκφραση (φυσικό μέγεθος)/(μονάδα μέτρησης) είναι η αριθμητική τιμή (μια αδιάστατη ποσότητα) της μέτρησης στις συγκεκριμένες μονάδες. Παραδείγματος χάριν, η μάζα m ενός σώματος μπορεί να δηλωθεί ως $m = 2{,}5\,\mathrm{kg}$ ή ως $m/\mathrm{kg} = 2{,}5$. Σε αυτή την περίπτωση, η μονάδα μέτρησης της μάζας είναι το 1 kg, αλλά συνήθως αναφερόμαστε σε αυτήν γράφοντας απλά kg (και παρόμοια για άλλες μονάδες). Στον Πίνακα Α.1 στο *Τμήμα πηγών* παρατίθενται αρκετές μονάδες μέτρησης.

Παρόλο που αποτελεί καλή πρακτική να χρησιμοποιούμε μονάδες SI, υπάρχουν περιπτώσεις όπου επικρατεί η συνήθης πρακτική και τα φυσικά μεγέθη εκφράζονται σε άλλες, εκτός SI μονάδες. Στη διεθνή βιβλιογραφία, όλα τα φυσικά μεγέθη αναπαριστώνται με πλάγια γράμματα (π.χ. m για τη μάζα), ενώ οι μονάδες μέτρησης γράφονται με όρθια γράμματα (π.χ. m για το μέτρο).

Οι μονάδες μπορεί να τροποποιούνται μέσω ενός προθέματος που δηλώνει έναν παράγοντα δύναμης του 10. Μεταξύ των πιο κοινών προθεμάτων στο SI είναι εκείνα που παρατίθενται στον Πίνακα Α.2 στο *Τμήμα πηγών*. Παραδείγματα χρήσης εκείνων των προθεμάτων είναι τα εξής:

$$1\,\mathrm{nm} = 10^{-9}\,\mathrm{m} \qquad 1\,\mathrm{ps} = 10^{-12}\,\mathrm{s} \qquad 1\,\mu\mathrm{mol} = 10^{-6}\,\mathrm{mol}$$

Οι δυνάμεις των μονάδων ισχύουν και για το πρόθεμα και για τη μονάδα που τροποποιούν. Παραδείγματος χάριν, $1\,\mathrm{cm}^3 = 1\,(\mathrm{cm})^3$, και $(10^{-2}\,\mathrm{m})^3 = 10^{-6}\,\mathrm{m}^3$. Σημειώστε ότι η γραφή $1\,\mathrm{cm}^3$ δεν σημαίνει $1\,\mathrm{c(m^3)}$. Όταν εκτελούμε αριθμητικούς υπολογισμούς, είναι συνήθως ασφαλέστερο να γράφουμε την αριθμητική τιμή ενός φυσικού μεγέθους σε δύναμη του 10 (στη μορφή $n{,}nnn \times 10^n$). Υπάρχουν επτά θεμελιώδεις μονάδες στο SI, οι οποίες αναφέρονται στον Πίνακα Α.3 στο *Τμήμα πηγών*. Όλα τα υπόλοιπα φυσικά μεγέθη εκφράζονται σε παράγωγες μονάδες που αποτελούν συνδυασμούς των θεμελιωδών μονάδων. Η *γραμμομοριακή συγκέντρωση* (πιο αυστηρά, αλλά σπάνια, αναφέρεται ως *συγκέντρωση ποσότητας ουσίας*) π.χ., που είναι το πηλίκο της ποσότητας μιας ουσίας διά του όγκου που αυτή καταλαμβάνει, μπορεί να εκφραστεί με χρήση της παράγωγης μονάδας $\mathrm{mol\,dm^{-3}}$ η οποία αποτελεί συνδυασμό των μονάδων για την ποσότητα ουσίας και για το μήκος. Πολλές από τις παράγωγες μονάδες έχουν ειδικές ονομασίες και σύμβολα. Παραδείγματος χάριν, η δύναμη εκφράζεται στην παράγωγη μονάδα newton, $1\,\mathrm{N} = 1\,\mathrm{kg\,m\,s^{-2}}$ (δείτε τον Πίνακα Α.4 στο *Τμήμα πηγών*).

ρε ο Torricelli, μαθητής του Γαλιλαίου) ήταν ένας ανεστραμμένος σωλήνας που περιείχε υδράργυρο, σφραγισμένος στο πάνω άκρο. Όταν η στήλη υδραργύρου βρίσκεται σε μηχανική ισορροπία με την ατμόσφαιρα, η πίεση στη βάση της είναι ίση με εκείνη που ασκείται από την ατμόσφαιρα. Έπεται ότι το ύψος της στήλης του υδραργύρου είναι ανάλογο της εξωτερικής πίεσης.

Η πίεση ενός δείγματος αερίου μέσα σε ένα δοχείο μετριέται με έναν μετρητή πίεσης, μια συσκευή με ιδιότητες που εξαρτώνται από την πίεση. Παραδείγματος χάριν, ο *μετρητής πίεσης Bayard–Alpert* βασίζεται στον ιονισμό των μορίων που υπάρχουν στο αέριο και το παραγόμενο ρεύμα ιόντων ερμηνεύεται συναρτήσει της πίεσης. Σε ένα *χωρητικό μανόμετρο*, καταγράφεται η απόκλιση ενός διαφράγματος σε σχέση με ένα ακίνητο ηλεκτρόδιο μέσω της επίδρασής της στη χωρητικότητα της διάταξης. Ορισμένοι ημιαγωγοί αποκρίνονται επίσης στην πίεση και χρησιμοποιούνται ως μεταλλάκτες σε μετρητές πίεσης στερεάς κατάστασης.

(β) Θερμοκρασία

Η έννοια της θερμοκρασίας εισάγεται στην *Εργαλειοθήκη του χημικού* 2. Στις απαρχές της θερμομετρίας (αλλά και σήμερα σε εργαστηριακή χρήση), οι θερμοκρασίες σχετίζονταν με το μήκος μιας στήλης υγρού, και η διαφορά μεταξύ των μηκών όταν αρχικά το θερμόμετρο ερχόταν σε επαφή με πάγο που έλιωνε και έπειτα με νερό που έβραζε διαιρούνταν σε 100 μέρη που ονομάζονταν «βαθμοί», με το χαμηλότερο να έχει την τιμή 0. Η διαδικασία αυτή οδήγησε στην **κλίμακα Κελσίου** των θερμοκρασιών. Σε αυτό το βιβλίο, οι θερμοκρασίες στην κλίμακα Κελσίου συμβολίζονται με θ και εκφράζονται σε *βαθμούς Κελσίου* (°C). Όμως, επειδή διαφορετικά υγρά διαστέλλονται σε διαφορετικό βαθμό, και όχι πάντοτε ομοιόμορφα σε μια δεδομένη περιοχή θερμοκρασιών, θερμόμετρα που κατασκευάζονταν από διαφορετικά υλικά έδειχναν διαφορετικές αριθμητικές τιμές της θερμοκρασίας μεταξύ των δύο καθορισμένων σημείων τους. Η πίεση ενός αερίου, ωστόσο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να κατασκευαστεί η **κλίμακα θερμοκρασίας τέλειου αερίου** που είναι ανεξάρτητη του είδους του αερίου. Η κλίμακα τέλειου αερίου αποδεικνύεται ταυτόσημη με τη **θερμοδυναμική κλίμακα θερμοκρασίας** (Ενότητα 3Α), έτσι θα χρησιμοποιήσουμε από τώρα τον τελευταίο όρο προς αποφυγήν των πολλών ονομασιών.

Στη θερμοδυναμική κλίμακα θερμοκρασίας, οι θερμοκρασίες συμβολίζονται με T και αναφέρονται σε *kelvin* (K, όχι °K). Η θερμοδυναμική κλίμακα και η κλίμακα Κελσίου συνδέονται με την ακριβή έκφραση

$$T/\mathrm{K} = \theta/{}^\circ\mathrm{C} + 273{,}15 \qquad \text{(1A.1)}$$

Κλίμακα Κελσίου [ορισμός]

Η σχέση αυτή είναι ο τρέχων ορισμός της κλίμακας Κελσίου συναρτήσει της πιο θεμελιώδους κλίμακας Kelvin. Από τη σχέση συνεπάγεται ότι διαφορά θερμοκρασίας κατά 1 °C είναι ισοδύναμη με διαφορά κατά 1 K.

Εργαλειοθήκη του χημικού 2 Ιδιότητες μακροσκοπικής ύλης

Η κατάσταση ενός μακροσκοπικού δείγματος ύλης ορίζεται με τον καθορισμό των τιμών διάφορων ιδιοτήτων. Μεταξύ αυτών είναι οι εξής:

Η **μάζα**, m, ένα μέτρο της ποσότητας της ύλης (μονάδα μέτρησης: χιλιόγραμμο, kg).

Ο **όγκος**, V, ένα μέτρο της ποσότητας του χώρου που καταλαμβάνει το δείγμα (μονάδα μέτρησης: κυβικό μέτρο, m^3).

Η **ποσότητα ουσίας**, n, ένα μέτρο του αριθμού των καθορισμένων οντοτήτων (ατόμων, μορίων ή μονάδων τύπου) που υπάρχουν στο δείγμα (μονάδα μέτρησης: mole, mol).

Η ποσότητα ουσίας, n (κοινώς «ο αριθμός των mole»), είναι ένα μέτρο του πλήθους των καθορισμένων οντοτήτων που περιέχονται στο δείγμα. «Ποσότητα ουσίας» είναι η επίσημη ονομασία της ποσότητας· συχνά απλουστεύεται στο «χημική ποσότητα» ή πιο απλά «ποσότητα». Ως ποσότητα ενός mole ορίζουμε τον αριθμό των ατόμων άνθρακα που περιέχονται σε ακριβώς 12 g άνθρακα-12. (Το 2011 πάρθηκε απόφαση να αντικατασταθεί ο ορισμός αυτός, αλλά η αλλαγή δεν είχε ακόμα, έως το 2018, εφαρμοστεί.) Ο αριθμός οντοτήτων ανά mole ονομάζεται **σταθερά Avogadro**, N_A. Η τρέχουσα αποδεκτή τιμή είναι $6{,}022 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$ (σημειώστε ότι το N_A είναι μια σταθερά με μονάδες, και όχι καθαρός αριθμός).

Η **γραμμομοριακή μάζα μιας ουσίας**, M (μονάδες μέτρησης: αυστηρά $\mathrm{kg\,mol^{-1}}$, αλλά συνήθως εκφράζεται σε $\mathrm{g\,mol^{-1}}$) είναι η μάζα ανά mole ατόμων, μορίων, ή μονάδων τύπου. Η ποσότητα ουσίας καθορισμένων οντοτήτων σε ένα δείγμα μπορεί εύκολα να υπολογιστεί από τη μάζα του δείγματος, σημειώνοντας ότι

$$n = \frac{m}{M}$$ Ποσότητα ουσίας

Πρακτική συμβουλή Δώστε προσοχή στη διάκριση μεταξύ της ατομικής ή της μοριακής μάζας (της μάζας ενός ατόμου ή μορίου μετρημένης σε kg) και της γραμμομοριακής μάζας (της μάζας ενός mole ατόμων ή μορίων μετρημένης σε $\mathrm{kg\,mol^{-1}}$). Οι *σχετικές* μάζες ατόμων ή μορίων, $M_r = m/m_u$, όπου m η μάζα του ατόμου ή του μορίου και m_u η σταθερά ατομικής μάζας (δείτε την πρώτη σελίδα του βιβλίου), ακόμα ονομάζονται ευρέως ατομικό βάρος και μοριακό βάρος παρά το ότι πρόκειται για αδιάστατες ποσότητες και όχι βάρη («βάρος» είναι η βαρυτική δύναμη που δέχεται ένα σώμα).

Ένα δείγμα ύλης μπορεί να υφίσταται **πίεση**, p (μονάδα μέτρησης: pascal, Pa· $1\ \mathrm{Pa} = 1\ \mathrm{kg\,m^{-1}\,s^{-2}}$), η οποία ορίζεται ως η δύναμη, F, που του ασκείται, διά της επιφάνειας, A, στην οποία εφαρμόζεται η δύναμη. Παρόλο που το pascal είναι η μονάδα μέτρησης της πίεσης στο SI, η πίεση εκφράζεται συχνά και σε bar ($1\ \mathrm{bar} = 10^5\ \mathrm{Pa}$) ή σε ατμόσφαιρες ($1\ \mathrm{atm} = 101.325\ \mathrm{Pa}$ ακριβώς), τα οποία αντιστοιχούν και τα δύο σε τυπική ατμοσφαιρική πίεση. Επειδή πολλά φυσικά μεγέθη εξαρτώνται από την πίεση που δέχεται ένα δείγμα, είναι πρέπον να επιλέξουμε μια ορισμένη τιμή της πίεσης για να αναφέρουμε τις τιμές τους. Η **πρότυπη πίεση** αναφοράς φυσικών μεγεθών ορίζεται ως $p^{\ominus} = 1\ \mathrm{bar}$ ακριβώς.

Για να καθορίσουμε πλήρως την κατάσταση ενός δείγματος, είναι επίσης απαραίτητο να δώσουμε τη **θερμοκρασία** του, T. Η θερμοκρασία είναι τυπικά μια ιδιότητα που καθορίζει την κατεύθυνση προς την οποία ρέει η ενέργεια υπό μορφή θερμότητας όταν δύο δείγματα έρθουν σε επαφή μέσω θερμικά αγώγιμων τοιχωμάτων: ενέργεια ρέει από το δείγμα με την υψηλότερη θερμοκρασία προς το δείγμα με τη χαμηλότερη θερμοκρασία. Το σύμβολο T χρησιμοποιείται για να δηλώσει τη **θερμοδυναμική θερμοκρασία**, που είναι μια απόλυτη κλίμακα με χαμηλότερο σημείο το $T = 0$. Θερμοκρασίες πάνω από το $T = 0$ συνήθως εκφράζονται χρησιμοποιώντας την **κλίμακα Kelvin**, στην οποία οι διαβαθμίσεις της θερμοκρασίας εκφράζονται σε kelvin (K). Η κλίμακα Kelvin ορίζεται θέτοντας το τριπλό σημείο του νερού (τη θερμοκρασία στην οποία πάγος, υγρό νερό, και υδρατμοί βρίσκονται σε αμοιβαία ισορροπία) ακριβώς στους 273,16 K (όπως και για κάποιες άλλες μονάδες, έχει αποφασιστεί η αναθεώρηση αυτού του ορισμού, αλλά έως το 2018 δεν είχε ακόμα εφαρμοστεί). Το σημείο πήξης του νερού (το σημείο τήξης του πάγου) σε πίεση 1 atm βρίσκεται τότε πειραματικά ότι είναι 0,01 K κάτω από το τριπλό σημείο, οπότε το σημείο πήξης του νερού είναι 273,15 K.

Έστω ότι ένα δείγμα υποδιαιρείται σε μικρότερα δείγματα. Αν μια ιδιότητα του αρχικού δείγματος έχει τιμή ίση με το άθροισμα των τιμών της σε όλα τα μικρότερα δείγματα (όπως π.χ. η μάζα), τότε λέμε ότι η ιδιότητα αυτή είναι **εκτατική**. Η μάζα και ο όγκος είναι εκτατικές ιδιότητες. Αν μια ιδιότητα διατηρεί την ίδια τιμή (εκείνη του αρχικού δείγματος) σε όλα τα μικρότερα δείγματα (όπως π.χ. η θερμοκρασία), τότε λέμε ότι η ιδιότητα αυτή είναι **εντατική**. Η θερμοκρασία και η πίεση είναι εντατικές ιδιότητες. Η πυκνότητα μάζας, $\rho = m/V$, είναι επίσης εντατική διότι θα είχε την ίδια τιμή στο αρχικό δείγμα και σε όλα τα μικρότερα. Όλες οι γραμμομοριακές ιδιότητες, $X_m = X/n$, είναι εντατικές, ενώ τα X και n είναι και τα δύο εκτατικές ιδιότητες.

Σύντομη εφαρμογή 1A.1

Για να εκφράσουμε τους 25,00 °C σε kelvin, χρησιμοποιούμε την εξ. 1A.1 και γράφουμε

$$T/\mathrm{K} = (25{,}00\ ^\circ\mathrm{C})/^\circ\mathrm{C} + 273{,}15 = 25{,}00 + 273{,}15 = 298{,}15$$

Σημειώστε ότι οι μονάδες (σε αυτή την περίπτωση, °C) απλοποιούνται όπως οι αριθμοί. Στη διαδικασία αυτή, που ονομάζεται «λογισμός ποσοτήτων», ένα φυσικό μέγεθος (όπως η θερμοκρασία) εκφράζεται ως γινόμενο μιας αριθμητικής τιμής (25,00) και μιας μονάδας μέτρησης (1 °C) (βλ. *Εργαλειοθήκη του Χημικού* 1). Πολλαπλασιάζοντας και τα δύο μέλη με τη μονάδα K, παίρνουμε ότι $T = 298{,}15$ K.

Πρακτική συμβουλή Γράφουμε $T = 0$, και όχι $T = 0$ K για τη μηδενική θερμοκρασία στη θερμοδυναμική κλίμακα θερμοκρασιών. Η κλίμακα αυτή είναι απόλυτη, και η χαμηλότερη θερμοκρασία είναι 0 ανεξάρτητα από το μέγεθος των διαβαθμίσεων στην κλί-

μακα (ακριβώς όπως γράφουμε $p = 0$ για τη μηδενική πίεση, ανεξάρτητα από τις μονάδες μέτρησης που χρησιμοποιούμε, π.χ. bar ή pascal). Γράφουμε όμως 0 °C διότι η κλίμακα Κελσίου δεν είναι απόλυτη.

1A.2 Καταστατικές εξισώσεις

Παρόλο που καταρχήν η κατάσταση μιας καθαρής ουσίας καθορίζεται από τις τιμές των n, V, p, και T, έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι αρκεί να καθοριστούν μόνο τρεις από αυτές τις μεταβλητές, καθώς τότε είναι καθορισμένη και η τέταρτη. Δηλαδή, αποτελεί πειραματικό γεγονός ότι κάθε ουσία περιγράφεται από μια **καταστατική εξίσωση**, μια εξίσωση που διασυνδέει τις τέσσερις αυτές μεταβλητές.

Η γενική μορφή μιας καταστατικής εξίσωσης είναι η

$$p = f(T,V,n) \qquad \text{Γενική μορφή καταστατικής εξίσωσης} \qquad (1A.2)$$

Η εξίσωση αυτή μας λέει ότι, αν γνωρίζουμε τις τιμές των n, T, και V για μια συγκεκριμένη ουσία, τότε η πίεση έχει καθορισμένη τιμή. Κάθε ουσία περιγράφεται από τη δική της καταστατική εξίσωση, αλλά η αναλυτική μορφή της εξίσωσης μας είναι γνωστή μόνο σε λίγες ειδικές περιπτώσεις. Ένα πολύ σημαντικό παράδειγμα είναι η καταστατική εξίσωση των «τέλειων αερίων», η οποία έχει τη μορφή $p = nRT/V$, όπου R μια σταθερά που δεν εξαρτάται από το είδος του αερίου.

Η καταστατική εξίσωση των τέλειων αερίων καταστρώθηκε με τον συνδυασμό μια σειράς εμπειρικών νόμων.

(α) Τα εμπειρικά δεδομένα

Υποθέτουμε ότι οι ακόλουθοι νόμοι των αερίων είναι γνωστοί:

Νόμος του Boyle: $pV =$ σταθερά, για σταθερά n, T (1A.3α)

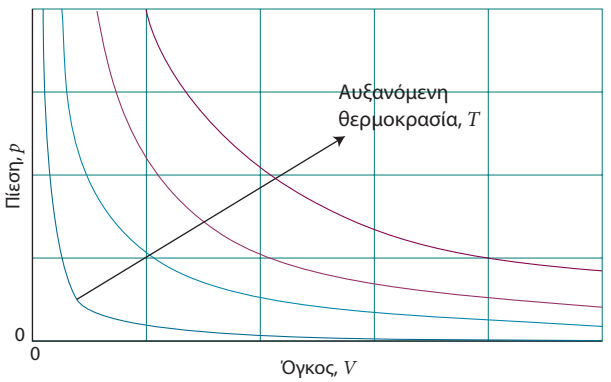
Νόμος του Charles: $V =$ σταθερά $\times T$, για σταθερά n, p (1A.3β)

$p =$ σταθερά $\times T$, για σταθερά n, V (1A.3γ)

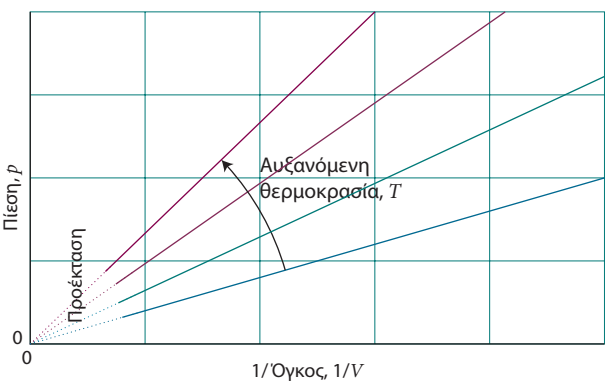
Αρχή του Avogadro: $V =$ σταθερά $\times n$ για σταθερά p, T (1A.3δ)

Τόσο ο νόμος του Boyle όσο και ο νόμος του Charles αποτελούν παραδείγματα **οριακού νόμου**, ενός νόμου που είναι αυστηρά αληθής μόνο σε ένα ορισμένο όριο, στην περίπτωση αυτή για $p \to 0$. Παραδείγματος χάριν, αν έχει βρεθεί πειραματικά ότι ο όγκος μιας ουσίας περιγράφεται από την έκφραση $V = aT + bp + cp^2$, τότε στο όριο $p \to 0$, θα είναι $V = aT$. Πολλές ωστόσο από τις σχέσεις που είναι αυστηρά αληθείς μόνο για $p = 0$ είναι ικανοποιητικά αξιόπιστες για κανονικές πιέσεις ($p \approx 1$ bar) και χρησιμοποιούνται παντού στη χημεία.

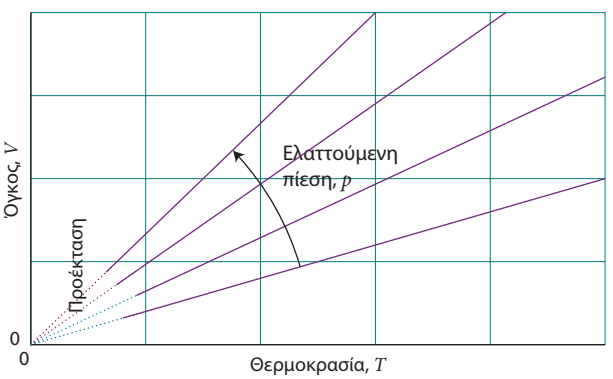
Στο Σχ. 1A.2 απεικονίζεται η μεταβολή της πίεσης ενός δείγματος αερίου καθώς μεταβάλλεται ο όγκος. Κάθε καμπύλη στο γράφημα αντιστοιχεί σε μία θερμοκρασία και έτσι ονομάζεται **ισόθερμη**. Σύμφωνα με τον νόμο του Boyle, οι ισόθερμες των αερίων είναι υπερβολές (υπερβολή ονομάζεται η καμπύλη που προκύπτει ως γραφική παράσταση του y ως προς x με $xy =$ σταθερά, ή $y =$ σταθερά$/x$). Μια εναλλακτική απεικόνιση, μια γραφική παράσταση της πίεσης συναρτήσει του αντίστροφου όγκου, φαίνεται στο Σχ. 1A.3. Η γραμμική μεταβολή του όγκου με τη θερμοκρασία που συνοψίζεται από τον νόμο του Charles παρουσιάζεται στο Σχ. 1A.4. Οι ευθείες σε αυτό το σχήμα αποτελούν παραδείγματα **ισοβαρών**, γραμμών δηλαδή που δείχνουν τη μεταβολή ιδιοτήτων υπό σταθερή πίεση. Στο Σχ. 1A.5 (επόμενη σελίδα) φαίνεται η γραμμική μεταβολή της πίεσης με τη θερμοκρασία. Οι ευθείες σε αυτό το διάγραμμα είναι **ισόχωρες**, γραμμές που δείχνουν τη μεταβολή ιδιοτήτων υπό σταθερό όγκο.



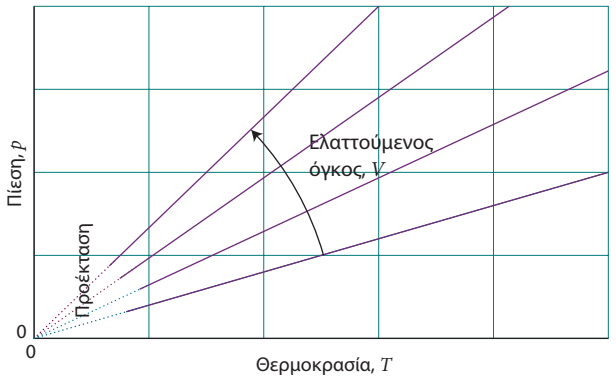
Σχήμα 1A.2 Η σχέση πίεσης-όγκου ορισμένης ποσότητας τέλειου αερίου σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Κάθε καμπύλη είναι μια υπερβολή ($pV =$ σταθερά) και ονομάζεται ισόθερμη.



Σχήμα 1A.3 Όταν παραστήσουμε γραφικά την πίεση ως προς $1/V$, υπό σταθερή θερμοκρασία, προκύπτουν ευθείες. Οι ευθείες αυτές προεκτείνονται σε μηδενική πίεση στο $1/V = 0$.



Σχήμα 1A.4 Η μεταβολή του όγκου ορισμένης ποσότητας αερίου με τη θερμοκρασία υπό σταθερή πίεση. Σημειώστε ότι σε κάθε περίπτωση οι ισοβαρείς προεκτείνονται σε μηδενικό όγκο για $T = 0$, που αντιστοιχεί σε $\theta = -273{,}15$ °C.



Σχήμα 1Α.5 Η πίεση ενός τέλειου αερίου μεταβάλλεται επίσης γραμμικά με τη θερμοκρασία υπό σταθερό όγκο, και προεκτείνεται στο μηδέν για $T = 0$ (–273,15 °C).

Πρακτική συμβουλή Για να ελέγξετε την ισχύ μιας σχέσης μεταξύ δύο ποσοτήτων, είναι καλύτερα να τις παραστήσετε γραφικά με τέτοιον τρόπο ώστε να δίνουν ευθεία γραμμή, διότι οι αποκλίσεις από μια ευθεία ανιχνεύονται πιο εύκολα από τις αποκλίσεις από μια καμπύλη. Η εύρεση εκφράσεων που να δίνουν ευθεία γραφική παράσταση είναι μια πολύ σημαντική και συνήθης διαδικασία στη φυσικοχημεία.

Οι εμπειρικές παρατηρήσεις που συνοψίζονται από τις εξισώσεις 1Α.3 μπορούν να συνδυαστούν σε μία μόνο έκφραση:

$$pV = \text{σταθερά} \times nT$$

Η έκφραση αυτή είναι συνεπής με τον νόμο του Boyle (pV = σταθερά) όταν τα n και T είναι σταθερά, με τις δύο μορφές του νόμου του Charles ($p \propto T$, $V \propto T$) όταν το n και είτε το V ή το p διατηρούνται σταθερά, καθώς και με την αρχή του Avogadro ($V \propto n$) όταν τα p και T είναι σταθερά. Η σταθερά αναλογίας, η οποία έχει βρεθεί πειραματικά ότι έχει την ίδια τιμή για όλα τα αέρια, συμβολίζεται με R και ονομάζεται **σταθερά των αερίων**. Η έκφραση

$$pV = nRT \qquad \text{Νόμος τέλειων αερίων} \qquad (1\text{Α}.4)$$

είναι ο **νόμος των τέλειων αερίων** (ή *καταστατική εξίσωση των τέλειων αερίων*). Αποτελεί την προσεγγιστική καταστατική εξίσωση οποιουδήποτε αερίου, και γίνεται ολοένα και ακριβέστερη καθώς η πίεση του αερίου τείνει στο μηδέν. Ένα αέριο που υπακούει στην εξ. 1Α.4 ακριβώς, κάτω από όλες τις συνθήκες, ονομάζεται **τέλειο αέριο** (ή *ιδανικό αέριο*). Ένα **πραγματικό αέριο** συμπεριφέρεται τόσο περισσότερο ως τέλειο όσο χαμηλότερη είναι η πίεση, και περιγράφεται ακριβώς από την εξ. 1Α.4 στο όριο $p \to 0$. Η σταθερά R των αερίων μπορεί να προσδιοριστεί υπολογίζοντας την τιμή του πηλίκου $R = pV/nT$ για ένα αέριο, στο όριο της μηδενικής πίεσης (για να διασφαλίσουμε ότι συμπεριφέρεται ως τέλειο).

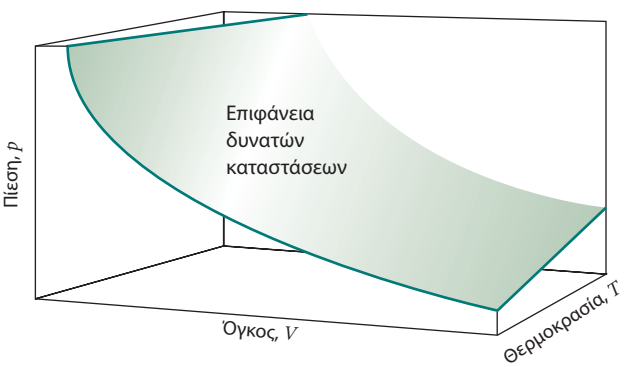
Πρακτική συμβουλή Παρόλο που ο όρος «ιδανικό αέριο» είναι πιο συνηθισμένος, προτιμούμε τον όρο «τέλειο αέριο». Όπως εξηγούμε στην Ενότητα 5Β, σε ένα ιδανικό μείγμα των Α και Β, οι αλληλεπιδράσεις ΑΑ, ΒΒ και ΑΒ είναι όλες ίδιες αλλά όχι απαραίτητα μηδέν. Σε ένα τέλειο αέριο, οι αλληλεπιδράσεις εκτός από ίσες είναι και μηδενικές.

Η επιφάνεια στο Σχ. 1Α.6 είναι μια γραφική παράσταση της πίεσης ορισμένης ποσότητας τέλειου αερίου ως προς τον όγκο και τη θερμοδυναμική θερμοκρασία του σύμφωνα με την εξ. 1Α.4. Η επιφάνεια απεικονίζει τις μόνες δυνατές καταστάσεις ενός τέλειου αερίου: το αέριο δεν μπορεί να υπάρξει σε καταστάσεις που δεν αντιστοιχούν σε σημεία πάνω στην επιφάνεια. Οι γραφικές παραστάσεις στα Σχ. 1Α.2 και 1Α.4 αντιστοιχούν σε τομές αυτής της επιφάνειας (Σχ. 1Α.7).

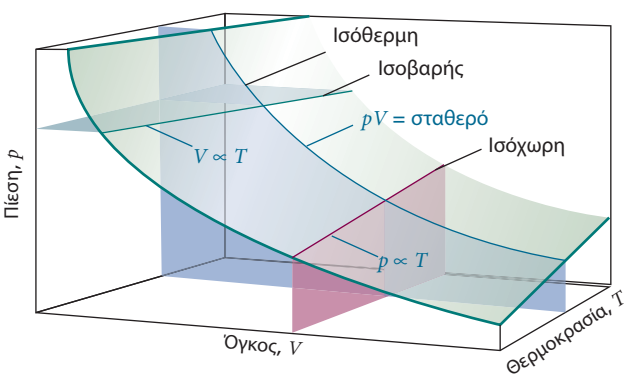
Παράδειγμα 1Α.1 Χρήση του νόμου των τέλειων αερίων

Σε μια βιομηχανική διεργασία, αέριο άζωτο εισέρχεται σε ένα δοχείο σταθερού όγκου σε πίεση 100 atm και θερμοκρασία 300 K. Στη συνέχεια, το αέριο θερμαίνεται στους 500 K. Ποια θα είναι τότε η πίεσή του, αν υποτεθεί ότι συμπεριφέρεται ως τέλειο;

Σκέψη Αναμένουμε η πίεση να είναι μεγαλύτερη λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας. Ο νόμος των τέλειων αερίων στη μορφή $pV/nT = R$ συνεπάγεται ότι, αν οι συνθήκες μεταβληθούν από ένα σύνολο τιμών σε ένα άλλο, τότε, επειδή το πηλίκο pV/nT ισούται με μια σταθερά, τα δύο σύνολα τιμών συνδέονται μέσω του «συνδυαστικού νόμου των αερίων»



Σχήμα 1Α.6 Μια περιοχή της επιφάνειας p,V,T ορισμένης ποσότητας τέλειου αερίου. Τα σημεία που απαρτίζουν την επιφάνεια αναπαριστούν τις μόνες καταστάσεις στις οποίες μπορεί να υπάρξει το αέριο.



Σχήμα 1Α.7 Τομές της επιφάνειας που φαίνεται στο Σχ. 1Α.6 υπό σταθερή θερμοκρασία δίνουν τις ισόθερμες του Σχ. 1Α.2, ενώ υπό σταθερή πίεση δίνουν τις ισοβαρείς του Σχ. 1Α.4. Τομές υπό σταθερό όγκο δίνουν τις ισόχωρες του Σχ. 1Α.5.

$$\frac{p_1V_1}{n_1T_1} = \frac{p_2V_2}{n_2T_2} \qquad \text{Συνδυαστικός νόμος αερίων} \qquad (1A.5)$$

Η έκφραση αυτή αναδιατάσσεται εύκολα για να δώσει τη ζητούμενη ποσότητα (σε αυτή την περίπτωση το p_2) συναρτήσει των γνωστών. Τα γνωστά και άγνωστα στοιχεία συνοψίζονται στον ακόλουθο πίνακα:

	n	p	V	T
Αρχικό	Ίδιο	100 atm	Ίδιο	300 K
Τελικό	Ίδιο	;	Ίδιο	500 K

Λύση Απαλείφοντας τους όγκους (αφού $V_1 = V_2$) και τις ποσότητες (επειδή $n_1 = n_2$), έχουμε ότι

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

η οποία αναδιατάσσεται στην

$$p_2 = \frac{T_2}{T_1} \times p_1$$

Αντικαθιστώντας τα δεδομένα, βρίσκουμε

$$p_2 = \frac{500\,\text{K}}{300\,\text{K}} \times (100\,\text{atm}) = 167\,\text{atm}$$

Αυτοεξέταση 1A.1 Ποια θα ήταν η θερμοκρασία του ίδιου δείγματος αν η πίεση που ασκούσε ήταν 300 atm;

Απάντηση: 900 K

Ο νόμος των τέλειων αερίων παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στη φυσικοχημεία διότι τον χρησιμοποιούμε για να εξαγάγουμε πληθώρα σχέσεων που χρησιμοποιούνται σε όλη τη θερμοδυναμική. Έχει όμως και σημαντική πρακτική χρησιμότητα στον υπολογισμό των ιδιοτήτων ενός αερίου υπό διάφορες συνθήκες. Παραδείγματος χάριν, ο γραμμομοριακός όγκος, $V_m = V/n$, ενός τέλειου αερίου υπό τις συνθήκες που ονομάζονται **πρότυπη θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος** (standard ambient temperature and pressure, SATP), και αντιστοιχούν σε 298,15 K και 1 bar (δηλαδή, ακριβώς 10^5 Pa), υπολογίζεται εύκολα μέσω της σχέσης $V_m = RT/p$ και ισούται με 24,789 $\text{dm}^3\,\text{mol}^{-1}$. Με βάση έναν προηγούμενο ορισμό, η **πρότυπη θερμοκρασία και πίεση** (STP) ήταν 0 °C και 1 atm· υπό STP, ο γραμμομοριακός όγκος ενός τέλειου αερίου είναι 22,414 $\text{dm}^3\,\text{mol}^{-1}$.

Η μοριακή εξήγηση του νόμου του Boyle είναι ότι, αν ένα δείγμα αερίου συμπιεστεί στο μισό του όγκου του, τότε ο αριθμός των μορίων που συγκρούονται με τα τοιχώματα σε δεδομένη χρονική περίοδο θα είναι διπλάσιος του αντίστοιχου, πριν τη συμπίεση, αριθμού. Ως αποτέλεσμα, η μέση δύναμη που ασκείται στα τοιχώματα διπλασιάζεται. Έτσι, όταν ο όγκος υποδιπλασιάζεται η πίεση διπλασιάζεται, οπότε το γινόμενο pV είναι σταθερό. Ο νόμος του Boyle εφαρμόζεται σε όλα τα αέρια, ανεξάρτητα από τη χημική τους ταυτότητα (εφόσον η πίεση είναι χαμηλή) διότι, σε χαμηλές πιέσεις, η μέση απόσταση των μορίων είναι τόσο μεγάλη που το ένα δεν ασκεί καμία επίδραση στο άλλο και έτσι κινούνται ανεξάρτητα. Η μοριακή εξήγηση του νόμου του Charles έγκειται στο γεγονός ότι η αύξηση της θερμοκρασίας ενός αερίου αυξάνει τη μέση ταχύτητα των μορίων του. Τα μόρια συγκρούονται με τα τοιχώματα πιο συχνά και με μεγαλύτερη σφοδρότητα. Επομένως, ασκούν μεγαλύτερη πίεση στα τοιχώματα του δοχείου. Στην Ενότητα 1B παρουσιάζουμε μια ποσοτική εξήγηση αυτών των σχέσεων.

(β) Μείγματα αερίων

Όταν μελετάμε αέρια μείγματα, χρειάζεται συχνά να γνωρίζουμε τη συνεισφορά κάθε συστατικού στην ολική πίεση του δείγματος. Η **μερική πίεση**, p_J, ενός αερίου J σε ένα μείγμα (οποιουδήποτε αερίου, όχι μόνο τέλειου αερίου), ορίζεται ως

$$p_J = x_J p \qquad \text{Μερική πίεση [ορισμός]} \qquad (1A.6)$$

όπου x_J είναι το **γραμμομοριακό κλάσμα** του συστατικού J, η ποσότητα δηλαδή του J εκφρασμένη ως κλάσμα της συνολικής ποσότητας μορίων, n, στο δείγμα:

$$x_J = \frac{n_J}{n} \qquad n = n_A + n_B + \cdots \qquad \text{Γραμμομοριακό κλάσμα [ορισμός]} \qquad (1A.7)$$

Όταν δεν υπάρχουν μόρια J, είναι $x_J = 0$, ενώ όταν υπάρχουν μόνο μόρια J, $x_J = 1$. Από τον ορισμό του x_J έπεται ότι, ανεξάρτητα από τη σύσταση του μείγματος, θα ισχύει $x_A + x_B + \cdots = 1$ και συνεπώς ότι το άθροισμα των μερικών πιέσεων είναι ίσο με την ολική πίεση:

$$p_A + p_B + \cdots = (x_A + x_B + \cdots)p = p \qquad (1A.8)$$

Η σχέση αυτή ισχύει τόσο για πραγματικά όσο και για τέλεια αέρια.

Όταν όλα τα αέρια είναι τέλεια, η μερική πίεση όπως ορίζεται στην εξ. 1.A.6 είναι επίσης η πίεση που θα ασκούσε κάθε αέριο αν καταλάμβανε μόνο του το ίδιο δοχείο στην ίδια θερμοκρασία. Αυτό είναι και το αρχικό νόημα της έκφρασης «μερική πίεση». Η παρατήρηση αυτή ήταν η βάση της αρχικής διατύπωσης του **νόμου του Dalton**:

> Η πίεση που ασκείται από ένα μείγμα αερίων είναι το άθροισμα των πιέσεων που θα ασκούσε το καθένα από τα αέρια, αν καταλάμβανε μόνο του το ίδιο δοχείο.
>
> Νόμος του Dalton

Ο νόμος αυτός ισχύει μόνο για μείγματα τέλειων αερίων, οπότε δεν τον χρησιμοποιούμε για να ορίσουμε τη μερική πίεση. Η μερική πίεση ορίζεται από την εξ. 1A.6, η οποία ισχύει για όλα τα αέρια.

Παράδειγμα 1A.2 Υπολογισμός μερικών πιέσεων

Η επί τοις εκατό κατά μάζα σύσταση του ξηρού αέρα στην επιφάνεια της θάλασσας είναι περίπου N_2: 75,5, O_2: 23,2, Ar: 1,3. Ποια είναι η μερική πίεση κάθε συστατικού όταν η ολική πίεση είναι 1,20 atm;

Σκέψη Οι μερικές πιέσεις ορίζονται από την εξ. 1A.6. Για να χρησιμοποιήσουμε την εξίσωση, υπολογίζουμε πρώτα τα γραμμομοριακά κλάσματα των συστατικών, μέσω της εξ. 1A.7

με βάση το ότι η ποσότητα ατόμων ή μορίων J γραμμομοριακής μάζας M_J σε ένα δείγμα μάζας m_J είναι $n_J = m_J/M_J$. Τα γραμμομοριακά κλάσματα είναι ανεξάρτητα από την ολική μάζα ενός δείγματος, έτσι μπορούμε να επιλέξουμε την τελευταία να είναι ακριβώς 100 g (κάτι που κάνει τη μετατροπή από τα ποσοστά μάζας πολύ εύκολη). Έτσι, η μάζα του υπάρχοντος N_2 είναι 75,5 τοις εκατό των 100 g, που είναι 75,5 g.

Λύση Οι ποσότητες κάθε τύπου μορίων που υπάρχουν σε 100 g αέρα, στα οποία οι μάζες των N_2, O_2, και Ar είναι 75,5 g, 23,2 g, και 1,3 g, αντίστοιχα, είναι

$$n(N_2) = \frac{75{,}5\,\text{g}}{28{,}02\,\text{g mol}^{-1}} = \frac{75{,}5}{28{,}02}\,\text{mol} = 2{,}69\,\text{mol}$$

$$n(O_2) = \frac{23{,}2\,\text{g}}{32{,}00\,\text{g mol}^{-1}} = \frac{23{,}2}{32{,}00}\,\text{mol} = 0{,}725\,\text{mol}$$

$$n(\text{Ar}) = \frac{1{,}3\,\text{g}}{39{,}95\,\text{g mol}^{-1}} = \frac{1{,}3}{39{,}95}\,\text{mol} = 0{,}033\,\text{mol}$$

Η ολική ποσότητα είναι 3,45 mol. Τα γραμμομοριακά κλάσματα προκύπτουν διαιρώντας καθεμιά από τις παραπάνω τρεις ποσότητες με 3,45 mol και οι μερικές πιέσεις λαμβάνονται τότε πολλαπλασιάζοντας κάθε γραμμομοριακό κλάσμα με την ολική πίεση (1,20 atm):

	N_2	O_2	Ar
Γραμμομοριακό κλάσμα:	0,780	0,210	0,0096
Μερική πίεση/atm:	0,936	0,252	0,012

Αυτοεξέταση 1A.2 Όταν ληφθεί υπόψη το διοξείδιο του άνθρακα, τα ποσοστά κατά μάζα είναι 75,52 (N_2), 23,15 (O_2), 1,28 (Ar), και 0,046 (CO_2). Ποιες είναι οι μερικές πιέσεις όταν η ολική πίεση είναι 0,900 atm;

Απάντηση: 0,703, 0,189, 0,0084, και 0,00027 atm

Σύνοψη εννοιών

☐ 1. Η **φυσική κατάσταση** ενός δείγματος μιας ουσίας ορίζεται από τις φυσικές του ιδιότητες.

☐ 2. **Μηχανική ισορροπία** είναι η κατάσταση ίσων πιέσεων σε κάθε πλευρά ενός κοινού κινητού τοιχώματος.

☐ 3. **Καταστατική εξίσωση** είναι μια εξίσωση που διασυνδέει τις μεταβλητές που ορίζουν την κατάσταση μιας ουσίας.

☐ 4. Οι νόμοι του Boyle και του Charles αποτελούν παραδείγματα **οριακού νόμου**, ενός νόμου που ισχύει αυστηρά μόνο σε ένα συγκεκριμένο όριο, σε αυτή την περίπτωση για $p \to 0$.

☐ 5. **Ισόθερμη** είναι μια γραμμή σε ένα γράφημα που αντιστοιχεί σε μία μόνο τιμή θερμοκρασίας.

☐ 6. **Ισοβαρής** είναι μια γραμμή σε ένα γράφημα που αντιστοιχεί σε μία μόνο τιμή πίεσης.

☐ 7. **Ισόχωρη** είναι μια γραμμή σε ένα γράφημα που αντιστοιχεί σε μία μόνο τιμή όγκου.

☐ 8. **Τέλειο αέριο** είναι ένα αέριο που υπακούει στον νόμο των τέλειων αερίων υπό οποιεσδήποτε συνθήκες.

☐ 9. Ο **νόμος του Dalton** λέει ότι η πίεση που ασκείται από ένα μείγμα (τέλειων) αερίων ισούται με το άθροισμα των πιέσεων που θα ασκούσε το καθένα από τα αέρια αν καταλάμβανε μόνο του το ίδιο δοχείο.

Σύνοψη κύριων εξισώσεων

Ιδιότητα	Εξίσωση	Σχόλιο	Αριθμός εξίσωσης
Σχέση μεταξύ κλιμάκων θερμοκρασίας	$T/\text{K} = \theta/°\text{C} + 273{,}15$	Η τιμή 273,15 είναι ακριβής	1A.1
Νόμος τέλειων αερίων	$pV = nRT$	Ισχύει για πραγματικά αέρια στο όριο $p \to 0$	1A.4
Μερική πίεση	$p_J = x_J p$	Ισχύει για κάθε αέριο	1A.6
Γραμμομοριακό κλάσμα	$x_J = n_J/n$ $n = n_A + n_B + \cdots$	Ορισμός	1A.7

ΕΝΟΤΗΤΑ 1Β Η κινητική θεωρία

➤ **Γιατί χρειάζεται να γνωρίζετε αυτή την ύλη;**

Με την ύλη αυτή τονίζεται μια σημαντική δεξιότητα στην επιστήμη: η ικανότητα εξαγωγής ποσοτικών πληροφοριών από ένα ποιοτικό μοντέλο. Επιπλέον, το μοντέλο χρησιμοποιείται στη μελέτη των ιδιοτήτων μεταφοράς των αερίων (Ενότητα 16Α), των ταχυτήτων αντίδρασης στα αέρια (Ενότητα 18Α) και της κατάλυσης (Ενότητα 19Γ).

➤ **Ποια η κεντρική ιδέα;**

Ένα αέριο αποτελείται από μόρια αμελητέου μεγέθους σε αδιάκοπη τυχαία κίνηση που υπακούουν στους νόμους της κλασικής μηχανικής κατά τις κρούσεις τους.

➤ **Ποιες οι προαπαιτούμενες γνώσεις;**

Θα πρέπει να γνωρίζετε τον δεύτερο νόμο του Νεύτωνα, ότι δηλαδή η επιτάχυνση ενός σώματος είναι ανάλογη της δύναμης που του ασκείται, καθώς και την αρχή διατήρησης της γραμμικής ορμής *(Εργαλειοθήκη του χημικού* 3).

Στην **κινητική θεωρία των αερίων** (ΚΘΑ), υποθέτουμε ότι η μόνη συνεισφορά στην ενέργεια του αερίου προέρχεται από τις κινητικές ενέργειες των μορίων. Η κινητική θεωρία είναι μια από τις πιο αξιοσημείωτες —και ίσως η πιο όμορφη— θεωρίες στη φυσικοχημεία διότι, από ένα σύνολο πολύ λιτών παραδοχών, μπορούν να συναχθούν σημαντικά ποσοτικά συμπεράσματα.

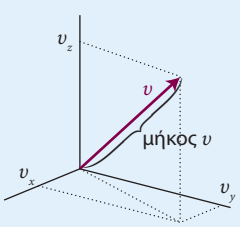
1Β.1 Η κινητική θεωρία των αερίων

Η κινητική θεωρία βασίζεται σε τρεις παραδοχές:

1. Το αέριο αποτελείται από μόρια μάζας m σε αδιάκοπη τυχαία κίνηση που υπακούουν στους νόμους της κλασικής μηχανικής.
2. Το μέγεθος των μορίων είναι αμελητέο, υπό την έννοια ότι οι διάμετροί τους είναι πολύ μικρότερες από τη μέση απόσταση που διανύουν τα μόρια μεταξύ των κρούσεων· τα μόρια είναι «σημειακές μάζες».

Εργαλειοθήκη του χημικού 3 Ορμή και δύναμη

Το **μέτρο της ταχύτητας**, v, ενός σώματος ορίζεται ως ο ρυθμός μεταβολής της θέσης του. Η **ταχύτητα**, $\boldsymbol{v}$, ορίζει την κατεύθυνση της κίνησης καθώς και τον ρυθμό κίνησης. Σώματα που κινούνται με ίδιο μέτρο ταχύτητας προς διαφορετικές κατευθύνσεις έχουν διαφορετικές ταχύτητες. Όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα, η ταχύτητα μπορεί να αναπαρασταθεί με ένα διάνυσμα στην κατεύθυνση της κίνησης, με μήκος που εκφράζει το μέτρο v της ταχύτητας και συνιστώσες v_x, v_y, και v_z κατά μήκος τριών ορθογώνιων αξόνων. Οι συνιστώσες αυτές είναι προσημασμένες: π.χ. το $v_x = +5\,\mathrm{m\,s^{-1}}$, δηλώνει ότι ένα σώμα κινείται προς τη θετική κατεύθυνση του άξονα x, ενώ το $v_x = -5\,\mathrm{m\,s^{-1}}$ δηλώνει ότι το σώμα κινείται προς την αντίθετη κατεύθυνση. Το μήκος του διανύσματος (το μέτρο της ταχύτητας) σχετίζεται με τις συνιστώσες μέσω του πυθαγόρειου θεωρήματος: $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$.



Οι αρχές της κλασικής μηχανικής εκφράζονται συνήθως μέσω της **γραμμικής ορμής**, $\boldsymbol{p}$, η οποία ορίζεται ως

$$\boldsymbol{p} = m\boldsymbol{v}$$ Γραμμική ορμή [ορισμός]

Η ορμή έχει και αυτή κατεύθυνση όπως και η ταχύτητα· σώματα ίσης μάζας που κινούνται με ίδιο μέτρο ταχύτητας αλλά προς διαφορετικές κατευθύνσεις έχουν διαφορετικές γραμμικές ορμές.

Επιτάχυνση, $\boldsymbol{a}$, είναι ο ρυθμός μεταβολής της ταχύτητας. Ένα σώμα επιταχύνει αν αλλάζει το μέτρο της ταχύτητάς του ή και η κατεύθυνση της κίνησής του. Σύμφωνα με τον **δεύτερο νόμο του Νεύτωνα**, η επιτάχυνση ενός σώματος μάζας m είναι ανάλογη της δύναμης, $\boldsymbol{F}$, που του ασκείται:

$$\boldsymbol{F} = m\boldsymbol{a}$$ Δύναμη

Επειδή το γινόμενο $m\boldsymbol{v}$ είναι η γραμμική ορμή και το $\boldsymbol{a}$ είναι ο ρυθμός μεταβολής της ταχύτητας, το γινόμενο $m\boldsymbol{a}$ ισούται με τον ρυθμό μεταβολής της ορμής. Επομένως, μια εναλλακτική διατύπωση του δεύτερου νόμου του Νεύτωνα είναι ότι η δύναμη ισούται με τον ρυθμό μεταβολής της ορμής. Ο νόμος του Νεύτωνα υποδεικνύει ότι η επιτάχυνση συμβαίνει στην κατεύθυνση προς την οποία δρα η δύναμη. Αν, για ένα απομονωμένο σύστημα, δεν δρα καμία εξωτερική δύναμη, τότε η επιτάχυνση είναι μηδέν. Η διατύπωση αυτή είναι η **αρχή διατήρησης της ορμής**: η ορμή ενός σώματος διατηρείται σταθερή αν η συνισταμένη των δυνάμεων που ασκούνται στο σώμα είναι μηδέν.

3. Τα μόρια αλληλεπιδρούν μόνο μέσω σύντομων ελαστικών κρούσεων.

Ελαστική κρούση είναι η κρούση κατά την οποία διατηρείται η ολική μεταφορική κινητική ενέργεια των μορίων.

(α) Πίεση και μοριακές ταχύτητες

Από τις πολύ λιτές παραδοχές της κινητικής θεωρίας είναι δυνατόν να εξαγάγουμε μια έκφραση που συνδέει την πίεση με τον όγκο ενός αερίου.

Πώς προκύπτει; 1Β.1 Χρήση της κινητικής θεωρίας για την εξαγωγή μιας έκφρασης για την πίεση ενός αερίου

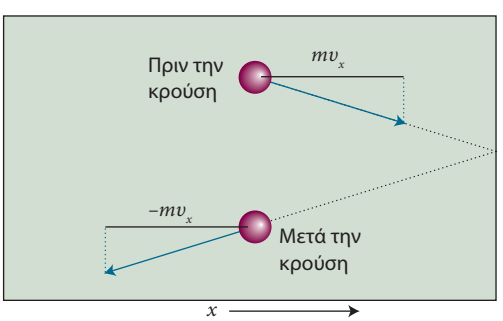
Θεωρούμε τη διάταξη του Σχ. 1Β.1, και έπειτα ακολουθούμε τα παρακάτω βήματα.

Βήμα 1 *Προετοιμασία για τον υπολογισμό της μεταβολής της ορμής*

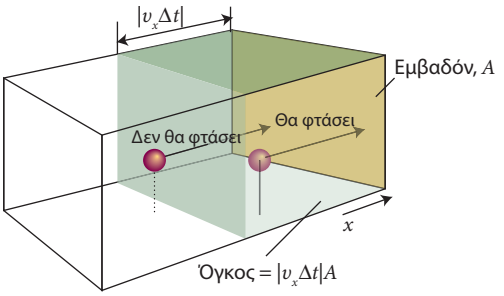
Όταν ένα σωματίδιο μάζας m που κινείται με συνιστώσα ταχύτητας v_x παράλληλα στον άξονα x συγκρούεται με το τοίχωμα στα δεξιά και ανακλάται, η γραμμική του ορμή μεταβάλλεται από mv_x πριν την κρούση σε $-mv_x$ μετά την κρούση (όταν πλέον κινείται προς την αντίθετη κατεύθυνση). Η x συνιστώσα της ορμής μεταβάλλεται επομένως κατά $2mv_x$ σε κάθε κρούση (οι y και z συνιστώσες δεν μεταβάλλονται). Πολλά μόρια συγκρούονται με το τοίχωμα σε ένα χρονικό διάστημα Δt, οπότε η ολική μεταβολή της ορμής είναι το γινόμενο της μεταβολής της ορμής κάθε μορίου επί τον αριθμό των μορίων που φτάνουν στο τοίχωμα κατά τη διάρκεια εκείνου του χρονικού διαστήματος.

Βήμα 2 *Υπολογίζουμε τη μεταβολή της ορμής*

Επειδή ένα μόριο με συνιστώσα ταχύτητας v_x διανύει απόσταση $v_x\Delta t$ κατά μήκος του άξονα x σε διάστημα Δt, όλα τα μόρια εντός απόστασης $v_x\Delta t$ από το τοίχωμα θα συγκρουστούν με αυτό αν κινούνται προς αυτό (Σχ. 1Β.2). Έπεται ότι αν το τοίχωμα έχει εμβαδόν A, τότε όλα τα σωματίδια που βρίσκονται μέσα σε όγκο $A \times v_x\Delta t$ φτάνουν στο τοίχωμα (αν κινούνται προς αυτό). Η αριθμητική πυκνότητα των σωματιδίων είναι nN_A/V, όπου n η ολική ποσότητα μορίων στο δοχείο όγκου



Σχήμα 1Β.1 Η πίεση ενός αερίου οφείλεται στις συγκρούσεις των μορίων του με τα τοιχώματα. Σε μια ελαστική κρούση ενός μορίου με ένα τοίχωμα κάθετο στον άξονα x, η x συνιστώσα της ταχύτητας αλλάζει φορά αλλά οι y και z συνιστώσες δεν μεταβάλλονται.



Σχήμα 1Β.2 Ένα μόριο θα φτάσει στο τοίχωμα στα δεξιά σε χρονικό διάστημα Δt αν βρίσκεται εντός απόστασης $v_x\Delta t$ από το τοίχωμα και κινείται προς τα δεξιά.

V και N_A η σταθερά του Avogadro. Έπεται ότι ο αριθμός των μορίων στον όγκο $Av_x\Delta t$ είναι $(nN_A/V) \times Av_x\Delta t$.

Σε κάθε στιγμή, τα μισά σωματίδια κινούνται προς τα αριστερά και τα άλλα μισά προς τα δεξιά. Επομένως, ο μέσος αριθμός κρούσεων με το τοίχωμα κατά τη διάρκεια του διαστήματος Δt είναι $\frac{1}{2}nN_AAv_x\Delta t/V$. Η ολική μεταβολή της ορμής σε αυτό το χρονικό διάστημα είναι το γινόμενο αυτού του αριθμού και της μεταβολής $2mv_x$:

$$\text{Μεταβολή ορμής} = \frac{nN_AAv_x\Delta t}{2V} \times 2mv_x$$

$$= \frac{n\overbrace{mN_A}^{M}Av_x^2\Delta t}{V} = \frac{nMAv_x^2\Delta t}{V}$$

Βήμα 3 *Υπολογίζουμε τη δύναμη*

Ο ρυθμός μεταβολής της ορμής, δηλαδή η μεταβολή της ορμής διά του διαστήματος Δt κατά τη διάρκεια του οποίου συμβαίνει αυτή η μεταβολή, είναι

$$\text{Ρυθμός μεταβολής ορμής} = \frac{nMAv_x^2}{V}$$

Σύμφωνα με τον δεύτερο νόμο του Νεύτωνα, ο ρυθμός μεταβολής της ορμής ισούται με τη δύναμη.

Βήμα 4 *Υπολογίζουμε την πίεση*

Η πίεση ισούται με το πηλίκο της δύναμης $(nMAv_x^2/V)$ διά του εμβαδού της επιφάνειας (A) επί της οποίας συμβαίνουν οι κρούσεις. Το εμβαδόν απλοποιείται, οπότε προκύπτει ότι

$$\text{Πίεση} = \frac{nMv_x^2}{V}$$

Όμως δεν κινούνται όλα τα σωματίδια με την ίδια ταχύτητα, έτσι η ανιχνευόμενη πίεση, p, είναι η μέση τιμή (συμβολίζεται με $\langle\ldots\rangle$) της ποσότητας που μόλις υπολογίσαμε:

$$p = \frac{nM\langle v_x^2\rangle}{V}$$

Οι μέσες τιμές των v_x^2, v_y^2, και v_z^2 είναι όλες ίσες, και εφόσον $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$, έπεται ότι $\langle v_x^2\rangle = \frac{1}{3}\langle v^2\rangle$.

Σε αυτό το στάδιο είναι χρήσιμο να ορίσουμε την **rms ταχύτητα**, v_{rms}, την τετραγωνική ρίζα της μέσης τιμής των τετραγώνων των μέτρων των ταχυτήτων, v, των μορίων (Σ.τ.Μ.: αναφέρεται και ως ενεργός ταχύτητα). Επομένως

$$v_{rms} = \langle v^2\rangle^{1/2} \qquad \text{rms ταχύτητα [ορισμός]} \qquad (1B.1)$$

Η rms ταχύτητα στην έκφραση για την πίεση μπορεί επομένως να γραφτεί ως $\langle v_x^2\rangle = \frac{1}{3}\langle v^2\rangle = \frac{1}{3}v_{\text{rms}}^2$ δίνοντας

$$pV = \tfrac{1}{3}nMv_{\text{rms}}^2 \qquad (1B.2)$$

Σχέση μεταξύ πίεσης και όγκου [ΚΘΑ]

Η εξίσωση αυτή αποτελεί ένα από τα κομβικά αποτελέσματα της κινητικής θεωρίας. Αν η rms ταχύτητα εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία, τότε υπό σταθερή θερμοκρασία

$$pV = \text{σταθερά}$$

που είναι το περιεχόμενο του νόμου του Boyle. Σκοπός μας τώρα είναι να δείξουμε ότι το δεξιό μέλος της εξ. 1B.2 ισούται με nRT.

(β) Η κατανομή Maxwell–Boltzmann των ταχυτήτων

Σε ένα αέριο, τα μόρια κινούνται με διαφορετικές ταχύτητες σε ευρύ διάστημα τιμών, και οι συγκρούσεις ανακατανέμουν συνεχώς τις ταχύτητες μεταξύ των μορίων. Πριν από μια κρούση, ένα μόριο μπορεί να κινείται γρήγορα, αλλά μετά την κρούση μπορεί να έχει επιταχυνθεί αποκτώντας μεγάλη ταχύτητα, έως ότου επιβραδυνθεί στην επόμενη κρούση. Για να υπολογίσουμε την rms ταχύτητα είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε το κλάσμα των μορίων που έχουν μια δεδομένη ταχύτητα σε κάθε χρονική στιγμή. Το κλάσμα των μορίων με ταχύτητες στο διάστημα από v έως $v + \mathrm{d}v$ είναι ανάλογο του εύρους αυτού του διαστήματος, και γράφεται $f(v)\mathrm{d}v$, όπου η $f(v)$ ονομάζεται **κατανομή των ταχυτήτων**. Μπορούμε να βρούμε μια έκφραση για αυτή την κατανομή αναγνωρίζοντας ότι η ενέργεια των μορίων είναι εξ ολοκλήρου κινητική, και χρησιμοποιώντας έπειτα την κατανομή Boltzmann για να περιγράψουμε πώς αυτή η ενέργεια κατανέμεται στα διάφορα μόρια.

Πώς προκύπτει; 1B.2 Εξαγωγή της κατανομής των ταχυτήτων

Σημείο εκκίνησης αποτελεί η κατανομή Boltzmann (δείτε την *Εισαγωγή*).

Βήμα 1 *Γράφουμε μια έκφραση για την κατανομή της κινητικής ενέργειας*

Σύμφωνα με την κατανομή Boltzmann, το κλάσμα των μορίων με συνιστώσες ταχύτητας v_x, v_y, και v_z είναι ανάλογο μιας εκθετικής συνάρτησης της κινητικής τους ενέργειας: $f(v) = K\mathrm{e}^{-\varepsilon/kT}$, όπου K μια σταθερά αναλογίας. Η κινητική ενέργεια είναι

$$\varepsilon = \tfrac{1}{2}mv_x^2 + \tfrac{1}{2}mv_y^2 + \tfrac{1}{2}mv_z^2$$

Επομένως, χρησιμοποιούμε τη σχέση $a^{x+y+z} = a^x a^y a^z$ για να γράψουμε

$$f(v) = K\mathrm{e}^{-(mv_x^2+mv_y^2+mv_z^2)/2kT} = K\mathrm{e}^{-mv_x^2/2kT}\mathrm{e}^{-mv_y^2/2kT}\mathrm{e}^{-mv_z^2/2kT}$$

Η κατανομή γράφεται ως γινόμενο τριών παραγόντων στη μορφή $f(v) = f(v_x)\,f(v_y)\,f(v_z)$ και $K = K_xK_yK_z$, με

$$f(v_x) = K_x\mathrm{e}^{-mv_x^2/2kT}$$

και ομοίως για τις άλλες δύο διευθύνσεις.

Βήμα 2 *Προσδιορίζουμε τις σταθερές K_x, K_y, και K_z*

Για να προσδιορίσουμε τη σταθερά K_x, σημειώνουμε ότι ένα μόριο οφείλει να έχει κάποια ταχύτητα κάπου στο διάστημα $-\infty < v_x < \infty$, οπότε η ολοκλήρωση σε όλο το διάστημα των πιθανών τιμών της v_x οφείλει να δίνει ολική πιθανότητα ίση με τη μονάδα,

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(v_x)\mathrm{d}v_x = 1$$

(Δείτε *Εργαλειοθήκη του χημικού* 4 για τις βασικές αρχές της ολοκλήρωσης.) Αντικαθιστώντας την έκφραση για το $f(v_x)$, παίρνουμε

$$1 = K_x\overbrace{\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-mv_x^2/2kT}\mathrm{d}v_x}^{\text{Ολοκλήρωμα Γ.1}} = K_x\left(\frac{2\pi kT}{m}\right)^{1/2}$$

Επομένως, $K_x = (m/2\pi kT)^{1/2}$ και

$$f(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\mathrm{e}^{-mv_x^2/2kT} \qquad (1B.3)$$

Οι εκφράσεις για τα $f(v_y)$ και τα $f(v_z)$ είναι ανάλογες.

Βήμα 3 *Γράφουμε μια αρχική έκφραση για το $f(v_x)f(v_y)f(v_z)\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z$*

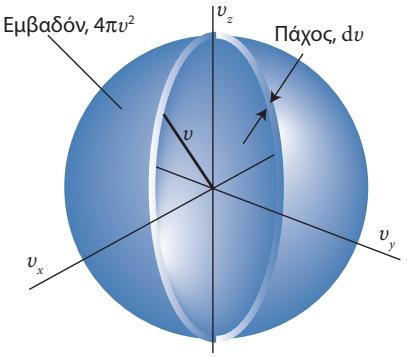
Η πιθανότητα ένα μόριο να έχει ταχύτητα στην περιοχή v_x έως $v_x + \mathrm{d}v_x$, v_y έως $v_y + \mathrm{d}v_y$, v_z έως $v_z + \mathrm{d}v_z$, είναι

$$\begin{aligned} f(v_x)f(v_y)f(v_z)\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z &= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\overbrace{\mathrm{e}^{-mv_x^2/2kT}\mathrm{e}^{-mv_y^2/2kT}\mathrm{e}^{-mv_z^2/2kT}}^{\mathrm{e}^{-m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)/2kT}} \\ &\quad\times \mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\mathrm{e}^{-mv^2/2kT}\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z \end{aligned}$$

όπου $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$.

Βήμα 4 *Υπολογίζουμε την πιθανότητα ένα μόριο να έχει ταχύτητα στο διάστημα v έως $v + \mathrm{d}v$*

Για να υπολογίσουμε την πιθανότητα ένα μόριο να έχει ταχύτητα στο διάστημα v έως $v + \mathrm{d}v$ ανεξάρτητα από τη διεύθυνση, θεωρούμε ότι οι τρεις συνιστώσες της ταχύτητας ορίζουν τρεις συντεταγμένες στον «χώρο των ταχυτήτων», με ιδιότητες ίδιες με του κοινού χώρου, με τη διαφορά ότι οι άξονες ονομάζονται (v_x, v_y, v_z) αντί για (x, y, z). Ακριβώς όπως ο στοιχειώδης όγκος στον κοινό χώρο ισούται με $\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$, έτσι και ο στοιχειώδης όγκος στον χώρο των ταχυτήτων ισούται με $\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z$. Το άθροισμα όλων των στοιχειωδών όγκων του κοινού χώρου που βρίσκονται σε απόσταση r από την αρχή των αξόνων είναι ο όγκος ενός σφαιρικού φλοιού ακτίνας r και πάχους $\mathrm{d}r$. Ο όγκος αυτός ισούται με το γινόμενο του εμβαδού της επιφάνειας του φλοιού, $4\pi r^2$, και του πάχους του, $\mathrm{d}r$, επομένως ισούται με $4\pi r^2\mathrm{d}r$. Παρόμοια, ο ανάλογος όγκος στον χώρο των ταχυτήτων είναι ο όγκος ενός φλοιού ακτίνας v και πάχους $\mathrm{d}v$, δηλαδή $4\pi v^2\mathrm{d}v$ (Σχ. 1B.3). Τώρα, επει-



Σχήμα 1Β.3 Για να υπολογίσουμε την πιθανότητα ένα μόριο να έχει ταχύτητα στο διάστημα από v έως $v + dv$, υπολογίζουμε την ολική πιθανότητα το μόριο να έχει ταχύτητα οπουδήποτε σε έναν λεπτό σφαιρικό φλοιό ακτίνας $v = (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)^{1/2}$ και πάχους dv.

δή το γινόμενο $f(v_x)f(v_y)f(v_z)$, δηλαδή ο όρος με το γαλάζιο χρώμα στην τελευταία εξίσωση, εξαρτάται μόνο από το v^2 και έχει την ίδια τιμή παντού σε έναν φλοιό ακτίνας v, η ολική πιθανότητα τα μόρια να έχουν ταχύτητα στο διάστημα v έως $v + dv$ είναι το γινόμενο του όρου με το γαλάζιο χρώμα και του όγκου του φλοιού ακτίνας v και πάχους dv. Αν αυτή η πιθανότητα γραφτεί $f(v)dv$, έπεται ότι

$$f(v)dv = 4\pi v^2 dv\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT}$$

ενώ το $f(v)$, έπειτα από κάποια αναδιάταξη, είναι

$$f(v) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT}$$

Επειδή $R = N_A k$ (Πίνακας 1Β.1), $m/k = mN_A/R = M/R$, έπεται ότι

$$f(v) = 4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2} v^2 e^{-Mv^2/2RT} \qquad (1B.4)$$

Κατανομή Maxwell–Boltzmann [ΚΘΑ]

Η συνάρτηση $f(v)$ ονομάζεται **κατανομή Maxwell–Boltzmann των ταχυτήτων**. Προσέξτε ότι, όπως και άλλες συναρτήσεις κατανομής, η $f(v)$ αποκτά φυσική σημασία μόνο αφού πολλαπλασιαστεί με το εν λόγω διάστημα ταχυτήτων.

Πίνακας 1Β.1 Η (γραμμομοριακή) σταθερά των αερίων*

R	
8,31447	$J\ K^{-1}\ mol^{-1}$
$8{,}20574 \times 10^{-2}$	$dm^3\ atm\ K^{-1}\ mol^{-1}$
$8{,}31447 \times 10^{-2}$	$dm^3\ bar\ K^{-1}\ mol^{-1}$
8,31447	$Pa\ m^3\ K^{-1}\ mol^{-1}$
62,364	$dm^3\ Torr\ K^{-1}\ mol^{-1}$
1,98721	$cal\ K^{-1}\ mol^{-1}$

* Η σταθερά των αερίων ορίζεται πλέον ως $R = N_A k$, όπου N_A η σταθερά του Avogadro και k η σταθερά του Boltzmann.

Εργαλειοθήκη του χημικού 4 Ολοκλήρωση

Η ολοκλήρωση έχει να κάνει με τα εμβαδά κάτω από καμπύλες. Το **ολοκλήρωμα** μιας συνάρτησης $f(x)$, που συμβολίζεται με $\int f(x)dx$ (το σύμβολο $\int$ είναι ένα επιμηκυμένο S που δηλώνει το άθροισμα), μεταξύ των δύο τιμών $x = a$ και $x = b$ ορίζεται αν φανταστούμε ότι ο άξονας x χωρίζεται σε λωρίδες μήκους δx και αν υπολογίσουμε το ακόλουθο άθροισμα:

$$\int_a^b f(x)dx = \lim_{\delta x \to 0} \sum_i f(x_i)\delta x$$

Ολοκλήρωμα [ορισμός]

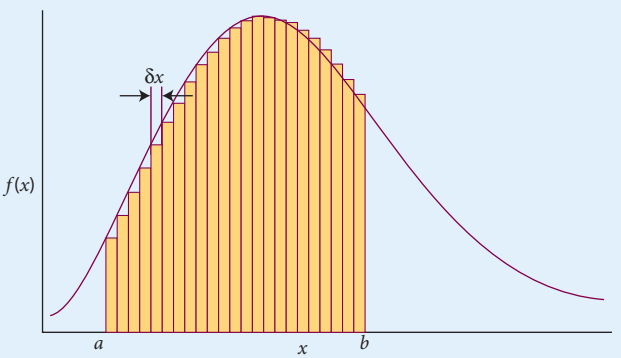
Όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα, το ολοκλήρωμα είναι το εμβαδόν κάτω από την καμπύλη μεταξύ των ορίων a και b. Η συνάρτηση που πρέπει να ολοκληρώσουμε ονομάζεται **ολοκληρωτέα συνάρτηση**. Αποτελεί εντυπωσιακό μαθηματικό γεγονός ότι η ολοκλήρωση και η παραγώγιση είναι αντίστροφες διαδικασίες. Με άλλα λόγια, αν παραγωγίσουμε μια συνάρτηση f, και έπειτα ολοκληρώσουμε τη συνάρτηση που προκύπτει, το αποτέλεσμα θα είναι η αρχική συνάρτηση f (με την απροσδιοριστία μιας σταθεράς).

Το ολοκλήρωμα στην προηγούμενη εξίσωση ονομάζεται **ορισμένο ολοκλήρωμα**, διότι έχει καθορισμένα όρια. Αν τα όρια δεν είναι καθορισμένα, ονομάζεται **αόριστο ολοκλήρωμα**. Αν το αποτέλεσμα μιας αόριστης ολοκλήρωσης είναι $g(x) + C$, όπου C μια σταθερά, για να υπολογίσουμε το αντίστοιχο ορισμένο ολοκλήρωμα ακολουθούμε την παρακάτω διαδικασία:

$$I = \int_a^b f(x)dx = \{g(x) + C\}\Big|_a^b = \{g(b) + C\} - \{g(a) + C\}$$
$$= g(b) - g(a)$$

Ορισμένο ολοκλήρωμα

Προσέξτε ότι η σταθερά ολοκλήρωσης απλοποιείται. Τα ορισμένα και τα αόριστα ολοκληρώματα που συναντούμε σε αυτό το βιβλίο αναφέρονται στο *Τμήμα πηγών*. Μπορούν επίσης να υπολογιστούν με τη βοήθεια μαθηματικού λογισμικού.



Τα σημαντικά χαρακτηριστικά της κατανομής Maxwell–Boltzmann αναφέρονται παρακάτω (και απεικονίζονται στο Σχ. 1B.4):

- Η εξίσωση 1B.4 περιλαμβάνει μια φθίνουσα εκθετική συνάρτηση (ειδικότερα, μια γκαουσιανή συνάρτηση). Η παρουσία της συνεπάγεται ότι το κλάσμα των μορίων με πολύ μεγάλες ταχύτητες θα είναι πολύ μικρό διότι το e^{-x^2} γίνεται πολύ μικρό όταν το x είναι μεγάλο.
- Ο παράγοντας $M/2RT$ που πολλαπλασιάζεται με το v^2 στο εκθετικό είναι μεγάλος όταν η γραμμομοριακή μάζα, M, είναι μεγάλη, έτσι ο εκθετικός παράγοντας τείνει πιο γρήγορα στο μηδέν όταν το M είναι μεγάλο. Δηλαδή, είναι απίθανο να βρεθούν βαριά μόρια με μεγάλες ταχύτητες.
- Το αντίθετο ισχύει όταν η θερμοκρασία, T, είναι υψηλή: τότε, ο παράγοντας $M/2RT$ στο εκθετικό είναι μικρός, έτσι ο εκθετικός παράγοντας τείνει προς το μηδέν σχετικά αργά καθώς το v αυξάνει. Με άλλα λόγια, μεγαλύτερο κλάσμα των μορίων αναμένεται να έχει μεγάλες ταχύτητες σε υψηλές παρά σε χαμηλές θερμοκρασίες.
- Ένας παράγοντας v^2 (ο όρος πριν το e) πολλαπλασιάζεται με το εκθετικό. Ο παράγοντας αυτός τείνει στο μηδέν καθώς το v τείνει στο μηδέν, έτσι το κλάσμα των μορίων με πολύ χαμηλές ταχύτητες θα είναι επίσης πολύ μικρό ανεξάρτητα από τη μάζα τους.
- Οι υπόλοιποι παράγοντες (ο όρος στις παρενθέσεις στην εξ 1B.4 και το 4π) απλά διασφαλίζουν ότι, όταν προσθέσουμε τα κλάσματα σε όλο το εύρος των ταχυτήτων από μηδέν έως άπειρο, τότε προκύπτει η μονάδα.

Φυσική ερμηνεία

(γ) Μέσες τιμές

Έχοντας στη διάθεσή μας την κατανομή Maxwell–Boltzmann, μπορούμε να βρούμε τη μέση τιμή οποιασδήποτε δύναμης της ταχύτητας, υπολογίζοντας το κατάλληλο ολοκλήρωμα. Παραδείγματος χάριν, για να υπολογίσουμε το κλάσμα, F, των μορίων με ταχύτητες από v_1 έως v_2 υπολογίζουμε το ολοκλήρωμα

$$F(v_1, v_2) = \int_{v_1}^{v_2} f(v)\,\mathrm{d}v \qquad (1B.5)$$

Το ολοκλήρωμα αυτό ισούται με το εμβαδόν κάτω από τη γραφική παράσταση της f ως συνάρτησης του v και, εκτός από ειδικές περιπτώσεις, πρέπει να υπολογιστεί αριθμητικά με χρήση μαθηματικού λογισμικού (Σχ. 1B.5). Η μέση τιμή του v^n υπολογίζεται ως

$$\langle v^n \rangle = \int_0^{\infty} v^n f(v)\,\mathrm{d}v \qquad (1B.6)$$

Ειδικότερα, η ολοκλήρωση με $n = 2$ οδηγεί στη μέση τετραγωνισμένη ταχύτητα, $\langle v^2 \rangle$, των μορίων σε θερμοκρασία T:

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3RT}{M} \qquad (1B.7)$$

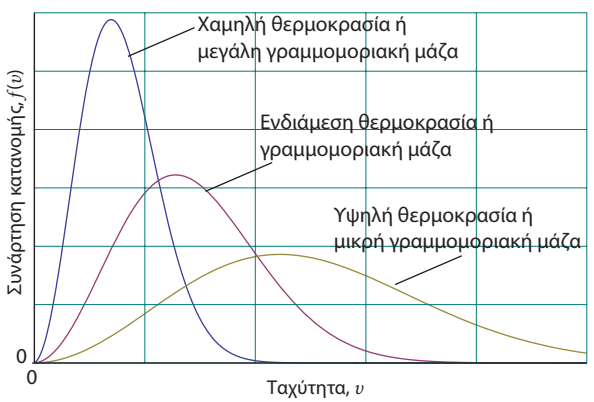
Μέση τετραγωνισμένη ταχύτητα [ΚΘΑ]

Έπεται ότι η rms ταχύτητα των μορίων του αερίου είναι

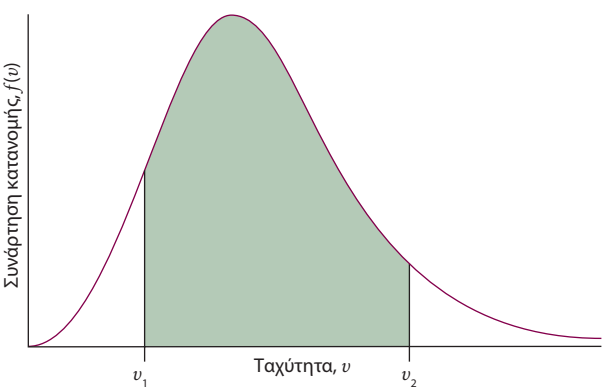
$$v_{\mathrm{rms}} = \langle v^2 \rangle^{1/2} = \left(\frac{3RT}{M}\right)^{1/2} \qquad (1B.8)$$

rms ταχύτητα [ΚΘΑ]

που είναι ανάλογη με την τετραγωνική ρίζα της θερμοκρασίας και αντιστρόφως ανάλογη με την τετραγωνική ρίζα της γραμμομοριακής μάζας. Δηλαδή, όσο μεγαλύτερη η θερμοκρασία, τόσο μεγαλύτερη και η rms ταχύτητα των μορίων, και, σε δεδομένη θερμοκρασία, τα βαριά μόρια κινούνται πιο αργά από τα ελαφριά.



Σχήμα 1B.4 Η κατανομή των μοριακών ταχυτήτων με τη θερμοκρασία και τη γραμμομοριακή μάζα. Προσέξτε ότι η πιο πιθανή ταχύτητα (που αντιστοιχεί στο μέγιστο της κατανομής) αυξάνει με τη θερμοκρασία και με την ελάττωση της γραμμομοριακής μάζας, ενώ ταυτόχρονα η κατανομή διευρύνεται.



Σχήμα 1B.5 Για να υπολογίσουμε την πιθανότητα ένα μόριο να έχει ταχύτητα στο διάστημα v_1 έως v_2, ολοκληρώνουμε την κατανομή μεταξύ αυτών των δύο ορίων. Το ολοκλήρωμα ισούται με το σκιασμένο εμβαδόν κάτω από την καμπύλη μεταξύ των ορίων.

Το σημαντικό συμπέρασμα, ωστόσο, είναι ότι όταν η εξ. 1B.8 αντικατασταθεί στην εξ. 1B.2, προκύπτει η εξίσωση $pV = nRT$, δηλαδή η καταστατική εξίσωση για τα τέλεια αέρια. Το συμπέρασμα αυτό επιβεβαιώνει το ότι η κινητική θεωρία μπορεί να θεωρηθεί ως μοντέλο του τέλειου αερίου.

Παράδειγμα 1B.1 Υπολογισμός της μέσης ταχύτητας των μορίων σε ένα αέριο

Υπολογίστε την v_{rms} και τη μέση ταχύτητα, $v_{\text{μέση}}$, των μορίων του N_2 στους 25 °C.

Σκέψη Η rms ταχύτητα υπολογίζεται από την εξ. 1B.8, με $M = 28{,}02\,\text{g mol}^{-1}$ (δηλαδή, $0{,}02802\,\text{kg mol}^{-1}$) και $T = 298\,\text{K}$. Η μέση ταχύτητα προκύπτει από τον υπολογισμό του ολοκληρώματος

$$v_{\text{μέση}} = \int_0^\infty v f(v)\,\mathrm{d}v$$

με το $f(v)$ που δίνεται στην εξ. 1B.4. Χρησιμοποιούμε είτε μαθηματικό λογισμικό είτε τα ολοκληρώματα από το *Τμήμα πηγών* και σημειώνουμε ότι $1\,\text{J} = 1\,\text{kg m}^2\,\text{s}^{-2}$.

Λύση Η rms ταχύτητα είναι

$$v_{rms} = \left\{\frac{3\times(8{,}3145\,\text{J K}^{-1}\,\text{mol}^{-1})\times(298\,\text{K})}{0{,}02802\,\text{kg mol}^{-1}}\right\}^{1/2} = 515\,\text{m s}^{-1}$$

Το ολοκλήρωμα που απαιτείται για τον υπολογισμό της $v_{\text{μέση}}$ είναι

$$v_{\text{μέση}} = 4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2}\overbrace{\int_0^\infty v^3 \mathrm{e}^{-Mv^2/2RT}\,\mathrm{d}v}^{\text{Ολοκλήρωμα Γ.4}}$$

$$= 4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2}\times\tfrac{1}{2}\left(\frac{2RT}{M}\right)^2 = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2}$$

Αντικαθιστώντας τα δεδομένα, παίρνουμε

$$v_{\text{μέση}} = \left(\frac{8\times(8{,}3145\,\text{J K}^{-1}\,\text{mol}^{-1})\times(298\,\text{K})}{\pi\times(0{,}02802\,\text{kg mol}^{-1})}\right)^{1/2} = 475\,\text{m s}^{-1}$$

Αυτοεξέταση 1B.1 Επιβεβαιώστε ότι η εξ. 1B.7 έπεται από την εξ. 1B.6.

Όπως φαίνεται στο *Παράδειγμα* 1B.1, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την κατανομή Maxwell–Boltzmann για να υπολογίσουμε τη **μέση ταχύτητα**, $v_{\text{μέση}}$, των μορίων σε ένα αέριο:

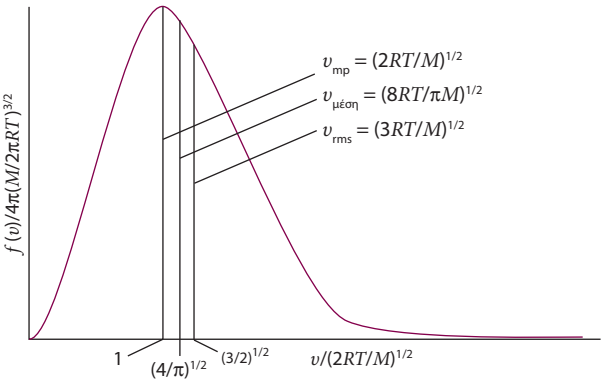
$$v_{\text{μέση}} = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2} = \left(\frac{8}{3\pi}\right)^{1/2} v_{rms} \qquad \text{(1B.9)}$$

Μέση ταχύτητα [ΚΘΑ]

Μπορούμε επίσης να βρούμε την **πιο πιθανή ταχύτητα**, v_{mp}, από τη θέση του μεγίστου της κατανομής, παραγωγίζοντας την $f(v)$ ως προς v και αναζητώντας την τιμή τής v στην οποία η παράγωγος είναι μηδέν (εκτός από τις $v = 0$ και $v = \infty$, δείτε το Πρόβλημα 1B.11):

$$v_{mp} = \left(\frac{2RT}{M}\right)^{1/2} = \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2} v_{rms} \qquad \text{(1B.10)}$$

Πιο πιθανή ταχύτητα [ΚΘΑ]



Σχήμα 1B.6 Μια σύνοψη των συμπερασμάτων που μπορούν να εξαχθούν από την κατανομή Maxwell–Boltzmann για μόρια γραμμομοριακής μάζας M σε θερμοκρασία T: η v_{mp} είναι η πιο πιθανή ταχύτητα, η $v_{\text{μέση}}$ είναι η μέση ταχύτητα, και η v_{rms} είναι η rms ταχύτητα.

Τα αποτελέσματα αυτά συνοψίζονται στο Σχ. 1B.6.

Η **σχετική μέση ταχύτητα**, v_{rel}, η μέση ταχύτητα με την οποία ένα μόριο πλησιάζει ένα άλλο όμοιό του, μπορεί επίσης να υπολογιστεί από την κατανομή:

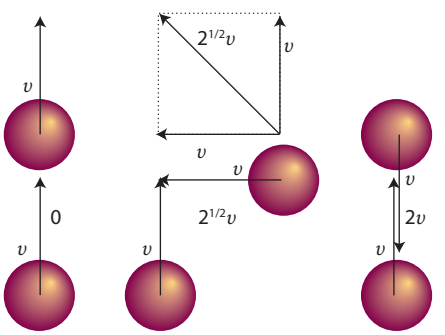
$$v_{rel} = 2^{1/2} v_{\text{μέση}} \qquad \text{(1B.11α)}$$

Σχετική μέση ταχύτητα [ΚΘΑ, ταυτόσημα μόρια]

Η εξαγωγή αυτού του αποτελέσματος είναι πολύ πιο δύσκολη, αλλά το διάγραμμα στο Σχ. 1B.7 βοηθά στο να δείξουμε ότι είναι εύλογο. Για τη σχετική μέση ταχύτητα δύο ανόμοιων μορίων με μάζες m_A και m_B, έχουμε:

$$v_{rel} = \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} \qquad \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \qquad \text{(1B.11β)}$$

Σχετική μέση ταχύτητα [τέλειο αέριο]



Σχήμα 1B.7 Μια απλουστευμένη εκδοχή του επιχειρήματος που δείχνει ότι η σχετική ταχύτητα των μορίων σε ένα αέριο συνδέεται με τη μέση ταχύτητα. Όταν τα μόρια κινούνται στην ίδια κατεύθυνση, η μέση σχετική ταχύτητα είναι μηδέν· όταν τα μόρια πλησιάζουν το ένα το άλλο, είναι $2v$. Μια τυπική μέση κατεύθυνση προσέγγισης είναι από το πλάι, και η μέση ταχύτητα είναι τότε $2^{1/2}v$. Η τελευταία κατεύθυνση είναι η πιο χαρακτηριστική, έτσι η μέση ταχύτητα προσέγγισης αναμένεται να είναι περίπου $2^{1/2}v$. Η τιμή αυτή επιβεβαιώνεται με πιο λεπτομερή υπολογισμό.

Σύντομη εφαρμογή 1B.1

Όπως έχουμε ήδη δει (στο *Παράδειγμα* 1B.1), η μέση ταχύτητα των μορίων του N_2 στους 25 °C είναι 475 m s^{-1}. Έπεται από την εξ. 1B.11α ότι η σχετική μέση ταχύτητά τους είναι

$$v_{rel} = 2^{1/2} \times (475\,\text{m s}^{-1}) = 671\,\text{m s}^{-1}$$

1B.2 Κρούσεις

Μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την κινητική θεωρία έτσι ώστε από την ποιοτική εικόνα του τέλειου αερίου, ως μιας συλλογής αδιάκοπα κινούμενων, συγκρουόμενων μορίων, να περάσουμε σε μια ποσοτική, επαληθεύσιμη έκφραση. Ειδικότερα, θα βρούμε έναν τρόπο υπολογισμού της μέσης συχνότητας με την οποία πραγματοποιούνται μοριακές κρούσεις και της μέσης απόστασης που διανύει ένα μόριο μεταξύ κρούσεων.

(α) Η συχνότητα των κρούσεων

Παρόλο που η κινητική θεωρία υποθέτει ότι τα μόρια είναι σημειακά, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι μια κρούση συμβαίνει οποτεδήποτε τα κέντρα των δύο μορίων έρχονται σε απόσταση μικρότερη ή ίση του d, όπου το d, η **διάμετρος κρούσης**, είναι της τάξης των πραγματικών διαμέτρων των μορίων (για αδιάτρητες σκληρές σφαίρες, το d είναι η διάμετρος). Μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την κινητική θεωρία για να συναγάγουμε τη **συχνότητα κρούσεων**, z, τον αριθμό δηλαδή των κρούσεων ενός μορίου διά του χρονικού διαστήματος κατά το οποίο μετρώνται οι κρούσεις.

Πώς προκύπτει; 1B.3 Χρήση της κινητικής θεωρίας για την εύρεση μιας έκφρασης για τη συχνότητα κρούσεων

Θεωρούμε σταθερές τις θέσεις όλων των μορίων εκτός ενός. Έπειτα σημειώνουμε τι συμβαίνει καθώς αυτό το ένα κινούμενο μόριο κινείται μέσα στο αέριο με σχετική μέση ταχύτητα v_{rel} για χρόνο Δt. Το μόριο σαρώνει έναν «κύλινδρο κρούσης» ενεργού διατομής $\sigma = \pi d^2$, μήκους $v_{rel}\,\Delta t$ και επομένως όγκου $\sigma v_{rel}\,\Delta t$ (Σχ. 1B.8). Το πλήθος των ακίνητων μορίων με κέντρα εντός του κυλίνδρου κρούσης δίνεται από το γινόμενο του όγκου V του κυλίνδρου και της αριθμητικής πυκνότητας $\mathcal{N} = N/V$, όπου N ο ολικός αριθμός μορίων στο δείγμα, και είναι $\mathcal{N}\sigma v_{rel}\Delta t$. Η συχνότητα κρούσεων, z, είναι αυτός ο αριθμός διά του Δt. Έπεται ότι

$$z = \sigma v_{rel} \mathcal{N} \qquad \text{(1B.12α)}$$

Συχνότητα κρούσεων [ΚΘΑ]

Η παράμετρος σ ονομάζεται **ενεργός διατομή κρούσης** των μορίων. Μερικές τυπικές τιμές δίνονται στον Πίνακα 1B.2.

Μπορούμε να βρούμε μια έκφραση για το z συναρτήσει της πίεσης, χρησιμοποιώντας την εξίσωση του τέλειου αερίου και τη σχέση $R = N_A k$ για να γράψουμε την αριθμητική πυκνότητα συναρτήσει της πίεσης:

$$\mathcal{N} = \frac{N}{V} = \frac{nN_A}{V} = \frac{nN_A}{nRT/p} = \frac{pN_A}{RT} = \frac{p}{kT}$$

Τότε

$$z = \frac{\sigma v_{rel} p}{kT} \qquad \text{(1B.12β)}$$

Συχνότητα κρούσεων [ΚΘΑ]

Η εξ. 1B.12α δείχνει ότι, υπό σταθερό όγκο, η συχνότητα κρούσεων αυξάνει με την άνοδο της θερμοκρασίας, επειδή τα περισσότερα μόρια κινούνται πιο γρήγορα. Η εξ. 1B.12β δείχνει ότι, υπό σταθερή θερμοκρασία, η συχνότητα κρούσεων είναι ανάλογη της πίεσης. Όσο μεγαλύτερη είναι η πίεση, τόσο μεγαλύτερη είναι η αριθμητική πυκνότητα των μορίων στο δείγμα, και ο ρυθμός με τον οποίον το ένα συγκρούεται με το άλλο είναι μεγαλύτερος παρόλο που η μέση τους ταχύτητα παραμένει η ίδια.

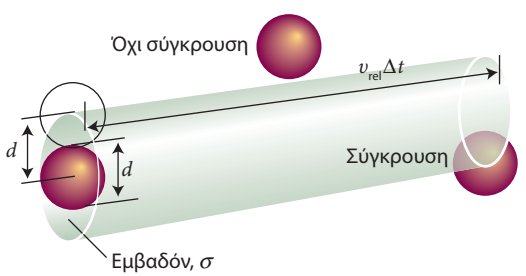
Σύντομη εφαρμογή 1B.2

Στη *Σύντομη εφαρμογή* 1B.1, βρήκαμε ότι για ένα μόριο N_2 σε ένα δείγμα υπό πίεση 1,00 atm (101 kPa) και στους 25 °C, είναι v_{rel} = 671 m s^{-1}. Από τον Πίνακα 1B.2, σ = 0,45 nm^2 (που αντιστοιχεί σε 0,45 × 10^{-18} m^2), οπότε από την εξ. 1B.12α, έχουμε

$$z = \frac{(0{,}45\times10^{-18}\,\text{m}^2)\times(671\,\text{m s}^{-1})\times(1{,}01\times10^5\,\text{Pa})}{(1{,}381\times10^{-23}\,\text{J K}^{-1})\times(298\,\text{K})}$$

$$= 7{,}4\times10^9\,\text{s}^{-1}$$

έτσι ένα δεδομένο μόριο συγκρούεται περίπου 7 × 10^9 φορές ανά δευτερόλεπτο. Γίνεται λοιπόν ξεκάθαρη η κλίμακα χρόνου των γεγονότων στα αέρια.



Σχήμα 1B.8 Η βάση για τον υπολογισμό της συχνότητας κρούσεων στην κινητική θεωρία των αερίων.

Πίνακας 1B.2 Ενεργές διατομές κρούσης*

	σ/nm^2
C_6H_6	0,88
CO_2	0,52
He	0,21
N_2	0,43

* Περισσότερες τιμές δίνονται στο *Τμήμα πηγών*.

(β) Η μέση ελεύθερη διαδρομή

Η **μέση ελεύθερη διαδρομή**, λ, είναι η μέση απόσταση που διανύει ένα μόριο μεταξύ κρούσεων. Αν ένα μόριο συγκρούεται με συχνότητα z, περνάει χρόνο $1/z$ κινούμενο ελεύθερα μεταξύ κρούσεων, και επομένως διανύει απόσταση $(1/z)v_{rel}$. Έπεται ότι η μέση ελεύθερη διαδρομή είναι

$$\lambda = \frac{v_{rel}}{z} \qquad \text{(1B.13)}$$

Μέση ελεύθερη διαδρομή [ΚΘΑ]

Αντικαθιστώντας την έκφραση για το z από την εξ. 1B.12β, παίρνουμε

$$\lambda = \frac{kT}{\sigma p} \qquad \text{(1B.14)}$$

Μέση ελεύθερη διαδρομή [τέλειο αέριο]

Ο διπλασιασμός της πίεσης έχει ως αποτέλεσμα τον υποδιπλασιασμό της μέσης ελεύθερης διαδρομής.

Σύντομη εφαρμογή 1B.3

Στη *Σύντομη εφαρμογή* 1B.1, βρήκαμε ότι $v_{rel} = 671\,\text{m s}^{-1}$ για μόρια N_2 στους 25 °C, ενώ στη *Σύντομη εφαρμογή* 1B.2 βρήκαμε ότι $z = 7{,}4\times10^9\,\text{s}^{-1}$ όταν η πίεση είναι 1,00 atm. Υπό αυτές τις συνθήκες, η μέση ελεύθερη διαδρομή των μορίων του N_2 είναι

$$\lambda = \frac{671\,\text{m s}^{-1}}{7{,}4\times10^9\,\text{s}^{-1}} = 9{,}1\times10^{-8}\,\text{m}$$

ή 91 nm, δηλαδή περίπου 10^3 μοριακές διάμετροι.

Παρόλο που η θερμοκρασία εμφανίζεται στην εξ. 1B.14, όταν ο όγκος του δείγματος είναι σταθερός, η πίεση είναι ανάλογη της T, έτσι τελικά το T/p παραμένει σταθερό όταν αυξάνεται η θερμοκρασία. Επομένως, η μέση ελεύθερη διαδρομή είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας σε ένα δείγμα αερίου, εφόσον ο όγκος είναι σταθερός. Σε ένα δοχείο σταθερού όγκου, η διανυόμενη απόσταση μεταξύ κρούσεων καθορίζεται από τον αριθμό των μορίων που υπάρχουν στον δεδομένο όγκο, και όχι από την ταχύτητα με την οποία αυτά κινούνται.

Συνοπτικά, ένα τυπικό αέριο (N_2 ή O_2) σε 1 atm και 25 °C μπορεί να θεωρηθεί ως συλλογή μορίων τα οποία κινούνται με μέση ταχύτητα περίπου $500\,\text{m s}^{-1}$. Κάθε μόριο συμμετέχει σε μία σύγκρουση ανά περίπου 1 ns, και μεταξύ των κρούσεων διανύει περίπου 10^3 μοριακές διαμέτρους.

Σύνοψη εννοιών

- ☐ 1. Στην **κινητική θεωρία** των αερίων λαμβάνεται υπόψη μόνο η συνεισφορά των κινητικών ενεργειών των μορίων στην ενέργεια.
- ☐ 2. Στα σημαντικά αποτελέσματα της θεωρίας περιλαμβάνονται εκφράσεις για την πίεση και την **rms ταχύτητα**.
- ☐ 3. Η **κατανομή Maxwell–Boltzmann των ταχυτήτων** δίνει το κλάσμα των μορίων με ταχύτητες σε ένα καθορισμένο εύρος.
- ☐ 4. Η **συχνότητα κρούσεων** είναι ο μέσος αριθμός κρούσεων στις οποίες μετέχει ένα μόριο σε ένα χρονικό διάστημα διά του χρονικού αυτού διαστήματος.
- ☐ 5. Η **μέση ελεύθερη διαδρομή** είναι η μέση απόσταση που διανύει ένα μόριο μεταξύ κρούσεων.

Σύνοψη κύριων εξισώσεων

Ιδιότητα	Εξίσωση	Σχόλιο	Αριθμός εξίσωσης
Πίεση τέλειου αερίου μέσω της κινητικής θεωρίας	$pV = \frac{1}{3}nMv_{rms}^2$	Κινητική θεωρία τέλειου αερίου	1B.2
Κατανομή Maxwell–Boltzmann των ταχυτήτων	$f(v) = 4\pi(M/2\pi RT)^{3/2}v^2e^{-Mv^2/2RT}$		1B.4
rms ταχύτητα	$v_{rms} = (3RT/M)^{1/2}$		1B.8
Μέση ταχύτητα	$v_{\text{μέση}} = (8RT/\pi M)^{1/2}$		1B.9
Πιο πιθανή ταχύτητα	$v_{mp} = (2RT/M)^{1/2}$		1B.10
Σχετική μέση ταχύτητα	$v_{rel} = (8kT/\pi\mu)^{1/2}$ $\mu = m_Am_B/(m_A+m_B)$		1B.11β
Συχνότητα κρούσεων	$z = \sigma v_{rel}p/kT, \sigma = \pi d^2$		1B.12β
Μέση ελεύθερη διαδρομή	$\lambda = v_{rel}/z$		1B.13

ΕΝΟΤΗΤΑ 1Γ Πραγματικά αέρια

➤ **Γιατί χρειάζεται να γνωρίζετε αυτή την ύλη;**

Οι ιδιότητες των πραγματικών αερίων διαφέρουν από εκείνες των τέλειων αερίων. Επιπλέον, οι αποκλίσεις από την τέλεια συμπεριφορά μάς δίνουν κάποια εικόνα για τη φύση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ μορίων.

➤ **Ποια η κεντρική ιδέα;**

Οι έλξεις και οι απώσεις μεταξύ των μορίων ενός αερίου είναι υπεύθυνες για τις τροποποιήσεις στις ισόθερμες ενός αερίου και εξηγούν την κρίσιμη συμπεριφορά.

➤ **Ποιες οι προαπαιτούμενες γνώσεις;**

Η Ενότητα αυτή βασίζεται στη μελέτη των τέλειων αερίων που έγινε στην Ενότητα 1Α. Η κύρια μαθηματική τεχνική που εφαρμόζεται είναι η χρήση της παραγώγισης για την εύρεση ενός σημείου καμπής μιας καμπύλης (*Εργαλειοθήκη του χημικού* 5).

Τα πραγματικά αέρια δεν υπακούουν ακριβώς στον νόμο των τέλειων αερίων, εκτός από το όριο $p \to 0$. Οι αποκλίσεις από τον νόμο είναι ιδιαίτερα σημαντικές σε υψηλές πιέσεις και χαμηλές θερμοκρασίες, ειδικά όταν ένα αέριο βρίσκεται κοντά στις συνθήκες συμπύκνωσης σε υγρό.

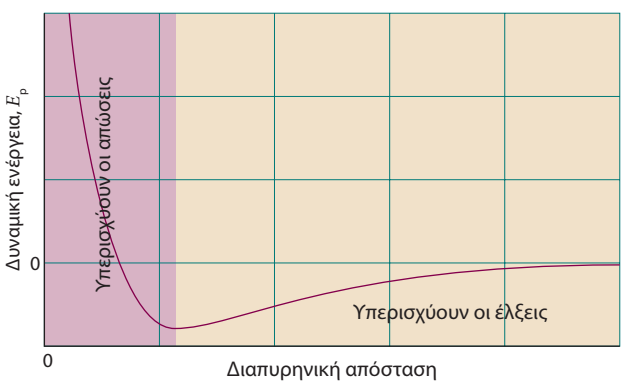
1Γ.1 Αποκλίσεις από την τέλεια συμπεριφορά

Τα πραγματικά αέρια παρουσιάζουν αποκλίσεις από τον νόμο των τέλειων αερίων διότι τα μόρια αλληλεπιδρούν το ένα με το άλλο. Πρέπει να έχουμε κατά νου ότι οι απωστικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων βοηθούν την εκτόνωση ενώ οι ελκτικές δυνάμεις βοηθούν τη συμπίεση.

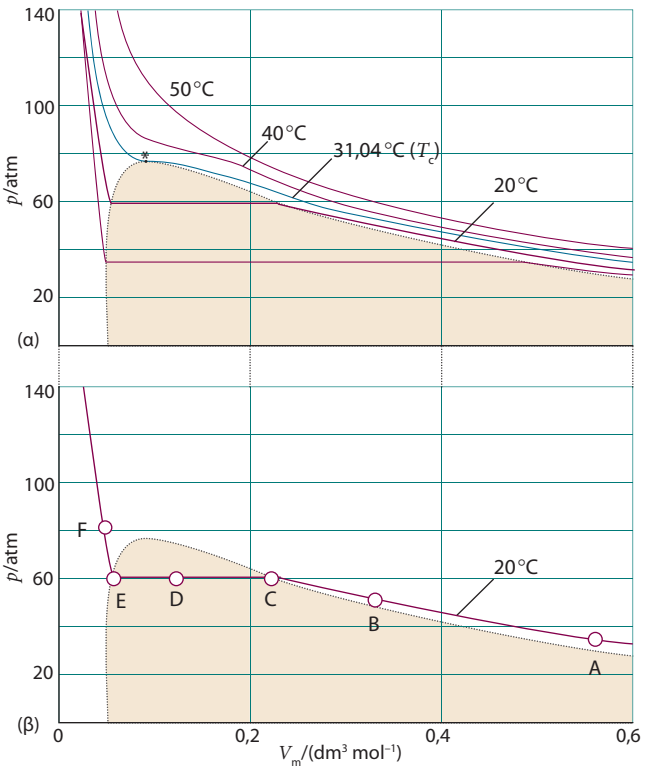
Οι απωστικές δυνάμεις είναι σημαντικές μόνο όταν τα μόρια βρίσκονται σχεδόν σε επαφή: είναι αλληλεπιδράσεις μικρής εμβέλειας, ακόμα και σε κλίμακα μοριακών διαμέτρων (Σχ. 1Γ.1). Λόγω του ότι είναι αλληλεπιδράσεις μικρής εμβέλειας, οι απώσεις αναμένονται να είναι σημαντικές μόνο όταν η μέση απόσταση μεταξύ των μορίων είναι μικρή. Αυτό συμβαίνει όταν η πίεση είναι υψηλή, όταν δηλαδή πολλά μόρια καταλαμβάνουν μικρό όγκο. Από την άλλη μεριά, οι ελκτικές διαμοριακές δυνάμεις έχουν σχετικά μεγάλη εμβέλεια, αρκετών μοριακών διαμέτρων. Είναι σημαντικές όταν τα μόρια είναι σχετικά κοντά αλλά όχι απαραίτητα σε επαφή (στις ενδιάμεσες αποστάσεις στο Σχ. 1Γ.1). Οι ελκτικές δυνάμεις είναι πολύ ασθενείς όταν τα μόρια είναι πολύ μακριά (αρκετά προς τα δεξιά στο Σχ. 1Γ.1). Οι διαμοριακές δυνάμεις είναι επίσης σημαντικές όταν η θερμοκρασία είναι επαρκώς χαμηλή ώστε οι αντίστοιχες μέσες μοριακές ταχύτητες να είναι τόσο μικρές που να επιτρέπουν την αλληλοπαγίδευση των μορίων.

Οι συνέπειες αυτών των αλληλεπιδράσεων αποτυπώνονται μέσω των πειραματικών ισοθέρμων (Σχ. 1Γ.2, επόμενη σελίδα). Σε χαμηλές πιέσεις, όταν το δείγμα καταλαμβάνει μεγάλο όγκο, τα μόρια είναι τόσο μακριά για τον περισσότερο χρόνο, ώστε οι διαμοριακές δυνάμεις δεν παίζουν σημαντικό ρόλο, και το αέριο συμπεριφέρεται πρακτικά ως τέλειο. Σε ενδιάμεσες πιέσεις, όταν η μέση απόσταση μεταξύ των μορίων είναι μόλις μερικές μοριακές διάμετροι, οι ελκτικές δυνάμεις υπερισχύουν των απωστικών. Σε αυτή την περίπτωση, το αέριο αναμένεται να είναι πιο συμπιεστό από ό,τι ένα τέλειο αέριο διότι οι δυνάμεις βοηθούν στο πλησίασμα των μορίων. Σε υψηλές πιέσεις, όταν η μέση απόσταση των μορίων είναι μικρή, υπερισχύουν οι απωστικές δυνάμεις και το αέριο αναμένεται να είναι λιγότερο συμπιεστό διότι τώρα οι δυνάμεις βοηθούν στην απομάκρυνση των μορίων.

Ας εξετάσουμε τώρα τι συμβαίνει όταν, μετακινώντας ένα έμβολο, συμπιέζουμε υπό σταθερή θερμοκρασία ένα δείγμα αερίου που βρισκόταν αρχικά στην κατάσταση που σημειώνεται με Α στο Σχ. 1Γ.2β. Κοντά στο Α, η πίεση του αερίου αυξάνει ακολουθώντας κατά προσέγγιση τον νόμο του Boyle. Σημαντικές αποκλίσεις από τον νόμο αυτόν αρχίζουν να εμφανίζονται όταν ο όγκος έχει μειωθεί στην τιμή που αντιστοιχεί στην κατάσταση Β.



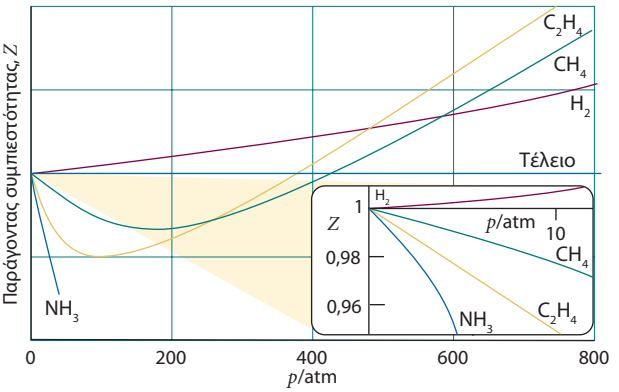
Σχήμα 1Γ.1 Η μεταβολή της δυναμικής ενέργειας δύο μορίων με την απόστασή τους. Υψηλή θετική δυναμική ενέργεια (σε πολύ μικρές αποστάσεις) συνεπάγεται ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων είναι ισχυρά απωστικές σε αυτές τις αποστάσεις. Σε ενδιάμεσες αποστάσεις, όπου η δυναμική ενέργεια είναι αρνητική, υπερισχύουν οι ελκτικές αλληλεπιδράσεις. Σε μεγάλες αποστάσεις (στα δεξιά) η δυναμική ενέργεια είναι μηδέν και δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων.



Σχήμα 1Γ.2 (α) Πειραματικές ισόθερμες του διοξειδίου του άνθρακα σε διάφορες θερμοκρασίες. Η «κρίσιμη ισόθερμη», η ισόθερμη στην κρίσιμη θερμοκρασία, είναι στους 31,04 °C (γαλάζιο χρώμα). Το κρίσιμο σημείο σημειώνεται με έναν αστερίσκο. (β) Όπως εξηγείται στο κείμενο, το αέριο μπορεί να συμπυκνωθεί μόνο στην κρίσιμη θερμοκρασία και κάτω από αυτήν, καθώς συμπιέζεται κατά μήκος μιας οριζόντιας ευθείας (όπως η CDE). Η εστιγμένη μαύρη καμπύλη αποτελείται από σημεία όπως τα C και E για όλες τις ισόθερμες κάτω από την κρίσιμη θερμοκρασία.

Στο C (το οποίο αντιστοιχεί σε περίπου 60 atm για το διοξείδιο του άνθρακα), χάνεται κάθε ομοιότητα με την τέλεια συμπεριφορά, διότι ξαφνικά το έμβολο μετατοπίζεται χωρίς περαιτέρω αύξηση της πίεσης: το στάδιο αυτό αναπαριστάται από την οριζόντια γραμμή CDE. Εξέταση του περιεχομένου του δοχείου δείχνει ότι, καθώς το σύστημα μετατοπίζεται προς καταστάσεις ακριβώς στα αριστερά του C, εμφανίζεται υγρό, και έτσι συνυπάρχουν δύο φάσεις που διαχωρίζονται από μια σαφώς καθορισμένη επιφάνεια. Καθώς ο όγκος μειώνεται από το C μέσω του D προς το E, η ποσότητα του υγρού αυξάνει. Δεν υπάρχει πρόσθετη αντίσταση στο έμβολο διότι το αέριο μπορεί να αποκριθεί συμπυκνούμενο. Η πίεση που αντιστοιχεί στη γραμμή CDE, όταν το υγρό και οι ατμοί υπάρχουν σε ισορροπία, ονομάζεται **τάση ατμών** του υγρού στη θερμοκρασία του πειράματος.

Στο E, το δείγμα είναι πλήρως υγρό και το έμβολο ισορροπεί στην επιφάνειά του. Οποιαδήποτε περαιτέρω μείωση του όγκου απαιτεί να ασκηθεί μεγάλη πίεση, όπως υποδεικνύεται από την απότομα ανερχόμενη γραμμή αριστερά του E. Ακόμα και μικρή μείωση του όγκου από το E στο F απαιτεί μεγάλη αύξηση της πίεσης.



Σχήμα 1Γ.3 Η μεταβολή του παράγοντα συμπιεστότητας, Z, με την πίεση για διάφορα αέρια σε 0 °C. Ένα τέλειο αέριο έχει $Z = 1$ σε όλες τις πιέσεις. Προσέξτε ότι, παρόλο που οι καμπύλες τείνουν στο 1 καθώς $p \to 0$, οι κλίσεις τους εκεί είναι διαφορετικές.

(α) Ο παράγοντας συμπιεστότητας

Ως πρώτο βήμα για την κατανόηση αυτών των παρατηρήσεων είναι χρήσιμο να εισαγάγουμε τον **παράγοντα συμπιεστότητας**, Z, τον λόγο του μετρούμενου γραμμομοριακού όγκου ενός αερίου, $V_m = V/n$, προς τον γραμμομοριακό όγκο ενός τέλειου αερίου, V_m°, στις ίδιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας:

$$Z = \frac{V_m}{V_m^\circ} \qquad \text{Παράγοντας συμπιεστότητας [ορισμός]} \qquad (1Γ.1)$$

Επειδή ο γραμμομοριακός όγκος ενός τέλειου αερίου ισούται με RT/p, μια ισοδύναμη έκφραση είναι η $Z = pV_m/RT$, την οποία μπορούμε να γράψουμε ως

$$pV_m = RTZ \qquad (1Γ.2)$$

Λόγω του ότι για ένα τέλειο αέριο είναι $Z = 1$ υπό όλες τις συνθήκες, η απόκλιση του Z από τη μονάδα είναι ένα μέτρο της απόκλισης από την τέλεια συμπεριφορά.

Μερικές πειραματικές τιμές του Z παρουσιάζονται στο Σχ. 1Γ.3. Σε πολύ χαμηλές πιέσεις, όλα τα αέρια που φαίνονται στο σχήμα έχουν $Z \approx 1$ και συμπεριφέρονται σχεδόν ως τέλεια. Σε υψηλές πιέσεις, όλα τα αέρια έχουν $Z > 1$, που σημαίνει ότι έχουν μεγαλύτερο γραμμομοριακό όγκο από ένα τέλειο αέριο. Εδώ υπερισχύουν οι απωστικές δυνάμεις. Σε ενδιάμεσες πιέσεις, τα περισσότερα αέρια έχουν $Z < 1$, που σημαίνει ότι οι ελκτικές δυνάμεις μειώνουν τον γραμμομοριακό όγκο σε σχέση με εκείνον ενός τέλειου αερίου.

Σύντομη εφαρμογή 1Γ.1

Ο γραμμομοριακός όγκος ενός τέλειου αερίου σε 500 K και 100 bar είναι $V_m^\circ = 0{,}416\ \text{dm}^3\ \text{mol}^{-1}$. Ο γραμμομοριακός όγκος του διοξειδίου του άνθρακα υπό τις ίδιες συνθήκες ισούται με $V_m = 0{,}366\ \text{dm}^3\ \text{mol}^{-1}$. Έπεται ότι στους 500 K είναι

$$Z = \frac{0{,}366\ \text{dm}^3\ \text{mol}^{-1}}{0{,}416\ \text{dm}^3\ \text{mol}^{-1}} = 0{,}880$$

Το γεγονός ότι $Z < 1$ υποδεικνύει ότι οι ελκτικές δυνάμεις υπερισχύουν των απωστικών υπό αυτές τις συνθήκες.

(β) Συντελεστές virial

Σε μεγάλους γραμμομοριακούς όγκους και υψηλές θερμοκρασίες οι ισόθερμες των πραγματικών αερίων δεν διαφέρουν πολύ από τις ισόθερμες των τέλειων αερίων. Οι μικρές αποκλίσεις υποδηλώνουν ότι ο νόμος των τέλειων αερίων $pV_m = RT$ είναι στην πραγματικότητα ο πρώτος όρος σε μια έκφραση της μορφής

$$pV_m = RT(1 + B'p + C'p^2 + \cdots) \qquad (1Γ.3α)$$

Η έκφραση αυτή αποτελεί παράδειγμα μιας συνήθους μεθόδου στη φυσικοχημεία, στην οποία ένας απλός νόμος που είναι γνωστός ως μια καλή πρώτη προσέγγιση (σε αυτή την περίπτωση, ο νόμος $pV_m = RT$) θεωρείται ως ο πρώτος όρος σε μια δυναμοσειρά μιας μεταβλητής (σε αυτή την περίπτωση, της p). Για αρκετές εφαρμογές είναι πιο χρήσιμο το ανάπτυγμα

$$pV_m = RT\left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \cdots\right) \qquad (1Γ.3β)$$

Καταστατική εξίσωση virial

Οι δύο αυτές εκφράσεις είναι δύο εκδοχές της **καταστατικής εξίσωσης virial**.[1] Συγκρίνοντας την έκφραση αυτή με την εξ. 1Γ.2 βλέπουμε ότι ο όρος στις παρενθέσεις στην εξ. 1Γ.3β δεν είναι άλλος από τον παράγοντα συμπιεστότητας, Z.

Οι συντελεστές B, C, …, οι οποίοι εξαρτώνται από τη θερμοκρασία, είναι ο δεύτερος, τρίτος,… **συντελεστής virial** (Πίνακας 1Γ.1)· ο πρώτος συντελεστής virial είναι ίσος με 1. Ο τρίτος συντελεστής virial, C, είναι συνήθως λιγότερο σημαντικός από τον δεύτερο συντελεστή, B, υπό την έννοια ότι σε τυπικούς γραμμομοριακούς όγκους είναι $C/V_m^2 \ll B/V_m$. Οι τιμές των συντελεστών virial ενός αερίου προσδιορίζονται από μετρήσεις του παράγοντα συμπιεστότητάς του.

Σύντομη εφαρμογή 1Γ.2

Για να χρησιμοποιήσουμε την εξ. 1Γ.3β (έως τον όρο B) ώστε να υπολογίσουμε την πίεση που ασκείται σε θερμοκρασία 100 K από 0,104 mol O_2(g) σε ένα δοχείο όγκου 0,225 dm^3, ξεκινάμε υπολογίζοντας τον γραμμομοριακό όγκο:

$$V_m = \frac{V}{n_{O_2}} = \frac{0{,}225\,\text{dm}^3}{0{,}104\,\text{mol}} = 2{,}16\,\text{dm}^3\,\text{mol}^{-1} = 2{,}16\times10^{-3}\,\text{m}^3\,\text{mol}^{-1}$$

Έπειτα, χρησιμοποιώντας την τιμή του B που βρίσκουμε στον Πίνακα 1Γ.1 του *Τμήματος πηγών*, παίρνουμε

$$p = \frac{RT}{V_m}\left(1 + \frac{B}{V_m}\right)$$

$$= \frac{(8{,}3145\,\text{J mol}^{-1}\,\text{K}^{-1})\times(100\,\text{K})}{2{,}16\times10^{-3}\,\text{m}^3\,\text{mol}^{-1}}\left(1 - \frac{1{,}975\times10^{-4}\,\text{m}^3\,\text{mol}^{-1}}{2{,}16\times10^{-3}\,\text{m}^3\,\text{mol}^{-1}}\right)$$

$$= 3{,}50\times10^5\ \text{Pa, ή } 350\,\text{kPa}$$

όπου 1 Pa = 1 J m^{-3}. Μέσω της καταστατικής εξίσωσης των τέλειων αερίων θα βρίσκαμε πίεση 385 kPa, ή 10 τοις εκατό μεγαλύτερη από την τιμή που υπολογίσαμε με χρήση της καταστατικής εξίσωσης virial. Η διαφορά είναι σημαντική, διότι υπό αυτές τις συνθήκες είναι $B/V_m \approx 0{,}1$, που δεν είναι αμελητέο σε σχέση με τη μονάδα.

Πίνακας 1Γ.1 Δεύτεροι συντελεστές virial, B/(cm^3 mol^{-1})*

	Θερμοκρασία	
	273 K	600 K
Ar	−21,7	11,9
CO_2	−149,7	−12,4
N_2	−10,5	21,7
Xe	−153,7	−19,6

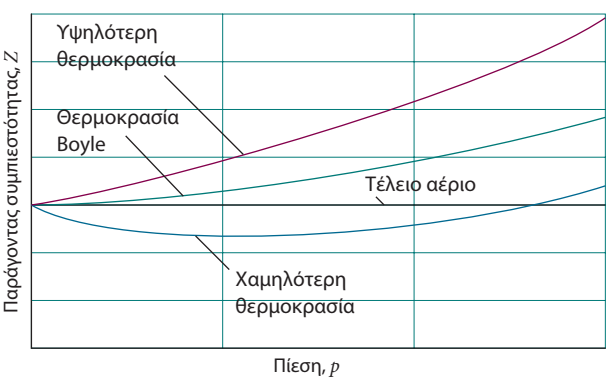
* Περισσότερες τιμές δίνονται στο *Τμήμα πηγών*.

[1] Το όνομα προέρχεται από τη λατινική λέξη *vis* που σημαίνει *δύναμη*. Οι συντελεστές συμβολίζονται μερικές φορές και B_2, B_3, ….

Είναι σημαντικό να τονίσουμε ότι, παρόλο που η καταστατική εξίσωση ενός πραγματικού αερίου μπορεί να συμπίπτει με τον νόμο των τέλειων αερίων καθώς $p \to 0$, δεν συμπίπτουν απαραίτητα και όλες του οι ιδιότητες με εκείνες του τέλειου αερίου σε αυτό το όριο. Ας θεωρήσουμε, παραδείγματος χάριν, την τιμή του dZ/dp, της κλίσης της γραφικής παράστασης του παράγοντα συμπιεστότητας συναρτήσει της πίεσης (δείτε την *Εργαλειοθήκη του χημικού* 5 για μια σύνοψη των παραγώγων και της παραγώγισης). Για ένα τέλειο αέριο είναι dZ/dp = 0 (επειδή $Z = 1$ σε όλες τις πιέσεις), αλλά για ένα πραγματικό αέριο, από την εξ. 1Γ.3α, παίρνουμε

$$\frac{dZ}{dp} = B' + 2pC' + \cdots \to B' \ \text{καθώς}\ \ p \to 0 \qquad (1Γ.4α)$$

Ωστόσο, το B' δεν είναι απαραίτητα μηδέν, έτσι η κλίση του Z ως προς το p δεν τείνει απαραίτητα στο 0 (την τιμή τέλειου αερίου), όπως μπορούμε να δούμε στο Σχ. 1Γ.4. Με παρόμοιο



Σχήμα 1Γ.4 Ο παράγοντας συμπιεστότητας, Z, τείνει στη μονάδα σε χαμηλές πιέσεις, αλλά με διαφορετικές κλίσεις. Για τέλειο αέριο, η κλίση είναι μηδέν, αλλά τα πραγματικά αέρια μπορεί να έχουν είτε θετική είτε αρνητική κλίση, και η κλίση μπορεί να μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία. Στη θερμοκρασία Boyle, η κλίση είναι μηδέν για $p = 0$ και το αέριο συμπεριφέρεται ως τέλειο σε μεγαλύτερο εύρος συνθηκών από ό,τι στις άλλες θερμοκρασίες.

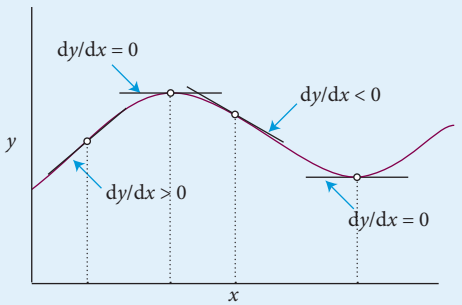
Εργαλειοθήκη του χημικού 5 Παραγώγιση

Η παράγωγος μιας συνάρτησης συνδέεται με την κλίση της, όπως ο ρυθμός μεταβολής μιας μεταβλητής ως προς τον χρόνο. Ο αυστηρός ορισμός της **παραγώγου**, $\mathrm{d}f/\mathrm{d}x$, μιας συνάρτησης $f(x)$ είναι

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x} = \lim_{\delta x \to 0} \frac{f(x+\delta x) - f(x)}{\delta x}$$

Πρώτη παράγωγος [ορισμός]

Όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα, η παράγωγος μπορεί να ερμηνευθεί ως η κλίση της εφαπτομένης στη γραφική παράσταση της $f(x)$ σε μια δεδομένη τιμή του x.

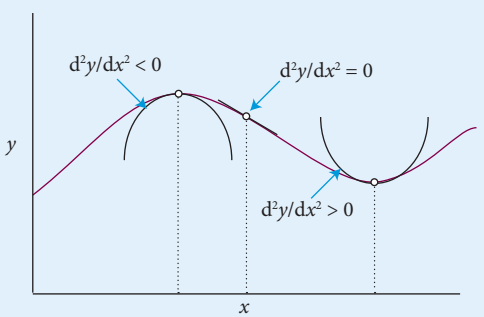


Θετική πρώτη παράγωγος δηλώνει ότι η συνάρτηση έχει κλίση «προς τα πάνω» (καθώς αυξάνεται το x), ενώ αρνητική πρώτη παράγωγος δηλώνει το αντίθετο. Μερικές φορές είναι βολικό να συμβολίζουμε την πρώτη παράγωγο ως $f'(x)$. Η **δεύτερη παράγωγος**, $\mathrm{d}^2f/\mathrm{d}x^2$, μιας συνάρτησης είναι η παράγωγος της πρώτης παραγώγου (που εδώ συμβολίζεται με f'):

$$\frac{\mathrm{d}^2f}{\mathrm{d}x^2} = \lim_{\delta x \to 0} \frac{f'(x+\delta x) - f'(x)}{\delta x}$$

Δεύτερη παράγωγος [ορισμός]

Μερικές φορές είναι βολικό να συμβολίζουμε τη δεύτερη παράγωγο ως f''. Όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα, η δεύτερη παράγωγος μιας συνάρτησης μπορεί να ερμηνευθεί ως μια ένδειξη του πόσο απότομη είναι η καμπυλότητα της συνάρτησης.



Θετική δεύτερη παράγωγος σημαίνει ότι η γραφική παράσταση της συνάρτησης είναι σχήματος ∪, ενώ αρνητική δεύτερη παράγωγος δηλώνει σχήμα ∩. Η δεύτερη παράγωγος μηδενίζεται σε ένα **σημείο καμπής**, όπου η πρώτη παράγωγος αλλάζει πρόσημο.

Οι παράγωγοι ορισμένων συνήθων συναρτήσεων είναι οι εξής:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} x^n = nx^{n-1}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} \mathrm{e}^{ax} = a\mathrm{e}^{ax}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} \sin ax = a\cos ax \qquad \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} \cos ax = -a\sin ax$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} \ln ax = \frac{1}{x}$$

Από τον ορισμό της παραγώγου έπονται οι παρακάτω κανόνες παραγώγισης για συνδυασμούς συναρτήσεων:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(u+v) = \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}x} + \frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} uv = u\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x} + v\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}x}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\frac{u}{v} = \frac{1}{v}\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}x} - \frac{u}{v^2}\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x}$$

Μερικές φορές βολεύει να παραγωγίζουμε ως προς μια συνάρτηση του x, αντί ως προς το ίδιο το x. Παραδείγματος χάριν, ας υποθέσουμε ότι

$$f(x) = a + \frac{b}{x} + \frac{c}{x^2}$$

όπου τα a, b, και c είναι σταθερές και ότι χρειάζεται να υπολογίσουμε την $\mathrm{d}f/\mathrm{d}(1/x)$, αντί της $\mathrm{d}f/\mathrm{d}x$. Ξεκινάμε θέτοντας $y = 1/x$. Τότε, $f(y) = a + by + cy^2$, και

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}y} = b + 2cy$$

Επειδή $y = 1/x$, έπεται ότι

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}(1/x)} = b + \frac{2c}{x}$$

σκεπτικό (δείτε την *Εργαλειοθήκη του χημικού* 5 για τον υπολογισμό παραγώγων αυτού του τύπου),

$$\frac{\mathrm{d}Z}{\mathrm{d}(1/V_\mathrm{m})} \to B \text{ καθώς } V_\mathrm{m} \to \infty \qquad (1\Gamma.4\beta)$$

Επειδή οι συντελεστές virial εξαρτώνται από τη θερμοκρασία, είναι δυνατόν να υπάρχει κάποια θερμοκρασία στην οποία $Z \to 1$ με μηδενική κλίση σε χαμηλή πίεση ή μεγάλο γραμμομοριακό όγκο (Σχ. 1Γ.4). Σε αυτή τη θερμοκρασία, η οποία ονομάζεται **θερμοκρασία Boyle**, T_B, οι ιδιότητες του πραγματικού αερίου συμπίπτουν πράγματι με εκείνες ενός τέλειου αερίου καθώς $p \to 0$. Σύμφωνα με την εξ. 1Γ.4α, το Z έχει μηδενική κλίση καθώς $p \to 0$ αν $B' = 0$, οπότε στη θερμοκρασία Boyle είναι $B' = 0$. Από την εξ. 1Γ.3α έπεται τότε ότι $pV_\mathrm{m} \approx RT_\mathrm{B}$ για μια πιο ευρεία περιοχή πιέσεων από ό,τι σε άλλες θερμοκρασίες επειδή ο πρώτος όρος μετά το 1 στην εξίσωση virial (δηλαδή, το $B'p$) είναι μηδέν και το $C'p^2$ καθώς και οι υψηλότερης τάξης όροι είναι αμελητέοι. Για το ήλιο, $T_\mathrm{B} = 22{,}64$ K· για τον αέρα, $T_\mathrm{B} = 346{,}8$ K· περισσότερες τιμές δίνονται στον Πίνακα 1Γ.2.

(γ) Κρίσιμες σταθερές

Υπάρχει μια θερμοκρασία, που ονομάζεται **κρίσιμη θερμοκρασία**, T_c, η οποία διαχωρίζει δύο περιοχές συμπεριφοράς και παίζει ιδιαίτερο ρόλο στη θεωρία των καταστάσεων της ύλης. Μια ισόθερμη ελαφρώς χαμηλότερα της T_c συμπεριφέρεται όπως έχουμε ήδη περιγράψει: σε μια ορισμένη πίεση, παρατηρούμε συμπύκνωση του αερίου σε υγρό το οποίο διακρίνεται από το αέριο μέσω της παρουσίας μιας ορατής διεπιφάνειας. Αν, ωστόσο, η συμπίεση πραγματοποιείται στην ίδια την T_c, τότε δεν εμφανίζεται διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ των δύο φάσεων και το οριζόντιο τμήμα της ισόθερμης εκφυλίζεται σε ένα σημείο, το **κρίσιμο σημείο** του αερίου. Η πίεση και ο γραμμομοριακός όγκος στο κρίσιμο σημείο ονομάζονται αντίστοιχα **κρίσιμη πίεση**, p_c, και **κρίσιμος γραμμομοριακός όγκος**, V_c, της ουσίας. Συνολικά, τα p_c, V_c, και T_c είναι οι **κρίσιμες σταθερές** μιας ουσίας. Στον Πίνακα 1Γ.2 φαίνονται οι τιμές των κρίσιμων σταθερών για κάποια αέρια.

Στη θερμοκρασία T_c και πάνω από αυτήν, το δείγμα έχει μία μόνο φάση που καταλαμβάνει όλο τον όγκο του δοχείου. Μια τέτοια φάση είναι, εξ ορισμού, το αέριο. Έτσι, η υγρή φάση μιας ουσίας δεν σχηματίζεται πάνω από την κρίσιμη θερμοκρασία. Η μία φάση, που πληρώνει ολόκληρο τον όγκο όταν $T > T_c$ μπορεί να έχει πυκνότητα πολύ μεγαλύτερη από την τυπική πυκνότητα των αερίων, και έτσι προτιμάμε την ονομασία **υπερκρίσιμο ρευστό**.

Σύντομη εφαρμογή 1Γ.3

Η κρίσιμη θερμοκρασία του οξυγόνου, 155 K, σημαίνει ότι είναι αδύνατον να παραχθεί υγρό οξυγόνο μόνο μέσω συμπίεσης αν η θερμοκρασία του είναι υψηλότερη από 155 K. Για να υγροποιήσουμε οξυγόνο θα πρέπει πρώτα να μειώσουμε τη θερμοκρασία κάτω από τους 155 K, και έπειτα να συμπιέσουμε το αέριο ισόθερμα.

1Γ.2 Η εξίσωση van der Waals

Από τις καταστατικές εξισώσεις virial μπορούμε να βγάλουμε συμπεράσματα μόνο εισάγοντας συγκεκριμένες τιμές των συντελεστών. Είναι συχνά χρήσιμο να έχουμε μια ευρύτερη, ενδεχομένως λιγότερο ακριβή, θεώρηση όλων των αερίων, όπως αυτή που μας παρέχει μια προσεγγιστική καταστατική εξίσωση.

(α) Κατάστρωση της εξίσωσης

Η εξίσωση που προτάθηκε από τον J.D. van der Waals το 1873 αποτελεί εξαιρετικό παράδειγμα έκφρασης που μπορεί να προκύψει έπειτα από επιστημονική σκέψη πάνω σε ένα μαθηματικά περίπλοκο αλλά από φυσικής απόψεως απλό πρόβλημα· δηλαδή, είναι ένα καλό παράδειγμα «κατασκευής μοντέλου».

Πώς προκύπτει; 1Γ.1 Εξαγωγή της καταστατικής εξίσωσης van der Waals

Οι απωστικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ μορίων λαμβάνονται υπόψη αν υποτεθεί ότι αναγκάζουν τα μόρια να συμπεριφέρονται ως μικρές αλλά αδιάτρητες σφαίρες, οπότε, αντί αυτά να κινούνται σε έναν όγκο V, περιορίζονται σε έναν μικρότερο όγκο $V - nb$, όπου nb είναι κατά προσέγγιση ο ολικός όγκος που καταλαμβάνουν τα ίδια τα μόρια. Το επιχείρημα αυτό υποδεικνύει ότι ο νόμος των τέλειων αερίων, $p = nRT/V$, θα πρέπει να αντικατασταθεί από τη σχέση

$$p = \frac{nRT}{V - nb}$$

όταν οι απώσεις είναι σημαντικές. Για να υπολογίσουμε τον αποκλειόμενο όγκο, σημειώνουμε ότι η ελάχιστη απόσταση μεταξύ δύο μορίων (σκληρών σφαιρών) ακτίνας r (και όγκου $V_{\text{μορίου}} = \frac{4}{3}\pi r^3$) είναι $2r$, οπότε ο αποκλειόμενος όγκος είναι $\frac{4}{3}\pi(2r)^3$, ή $8V_{\text{μορίου}}$. Ο όγκος που αποκλείεται ανά μόριο είναι το μισό αυτού του όγκου, ή $4V_{\text{μορίου}}$, οπότε $b \approx 4V_{\text{μορίου}}N_A$.

Η πίεση εξαρτάται τόσο από τη συχνότητα των κρούσεων με τα τοιχώματα όσο και από τη σφοδρότητα κάθε κρούσης. Και οι δύο μειώνονται λόγω των ελκτικών αλληλεπιδράσεων, οι οποίες δρουν με ένταση ανάλογη του αριθμού των μορίων που αλληλεπιδρούν και επομένως ανάλογη της γραμμομοριακής συγκέντρωσης, n/V, των μορίων στο δείγμα. Επειδή και η συχνότητα και η σφοδρότητα των κρούσεων μειώνονται από τις ελκτικές αλληλεπιδράσεις, η πίεση μειώνεται κατ' αναλογία με το τετράγωνο αυτής της συγκέντρωσης. Αν η μείωση της πίεσης γραφτεί ως $a(n/V)^2$, όπου a μια θετική σταθερά χαρακτηριστική κάθε αερίου, τότε η συνδυασμένη επίδραση των ελκτικών και των απωστικών δυνάμεων είναι η **εξίσωση van der Waals**:

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a\frac{n^2}{V^2} \qquad (1Γ.5α)$$

Καταστατική εξίσωση van der Waals

Οι σταθερές a και b ονομάζονται **συντελεστές van der Waals**. Το a αναπαριστά την ισχύ των ελκτικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων και το b εκείνη των απωστικών. Οι συντελεστές αυτοί είναι χαρακτηριστικοί για κάθε αέριο αλλά ανεξάρτητοι της θερμοκρασίας (Πίνακας 1Γ.3). Παρόλο που τα a

Πίνακας 1Γ.2 Κρίσιμες σταθερές αερίων*

	p_c/atm	V_c/(cm^3 mol^{-1})	T_c/K	Z_c	T_B/K
Ar	48,0	75,3	150,7	0,292	411,5
CO_2	72,9	94,0	304,2	0,274	714,8
He	2,26	57,8	5,2	0,305	22,64
O_2	50,14	78,0	154,8	0,308	405,9

* Περισσότερες τιμές δίνονται στο *Τμήμα πηγών*.

Πίνακας 1Γ.3 Συντελεστές van der Waals*

	a/(atm dm^6 mol^{-2})	b/(10^{-2} dm^3 mol^{-1})
Ar	1,337	3,20
CO_2	3,610	4,29
He	0,0341	2,38
Xe	4,137	5,16

* Περισσότερες τιμές δίνονται στο *Τμήμα πηγών*.

και b δεν είναι ακριβώς ορισμένες μοριακές ιδιότητες, συσχετίζονται με φυσικές ιδιότητες που αντικατοπτρίζουν την ισχύ των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων όπως η κρίσιμη θερμοκρασία, η τάση ατμών και η ενθαλπία εξάτμισης.

Σύντομη εφαρμογή 1Γ.4

Για το βενζόλιο $a = 18{,}57\,\text{atm dm}^6\,\text{mol}^{-2}$ ($1{,}882\,\text{Pa m}^6\,\text{mol}^{-2}$) και $b = 0{,}1193\,\text{dm}^3\,\text{mol}^{-1}$ ($1{,}193 \times 10^{-4}\,\text{m}^3\,\text{mol}^{-1}$)· το κανονικό σημείο βρασμού του είναι 353 K. Αν θεωρηθεί ως τέλειο αέριο σε $T = 400\,\text{K}$ και $p = 1{,}0\,\text{atm}$, το βενζόλιο σε αέρια μορφή έχει γραμμομοριακό όγκο $V_m = RT/p = 33\,\text{dm}^3\,\text{mol}^{-1}$, οπότε ικανοποιείται το κριτήριο $V_m >> b$ για συμπεριφορά τέλειου αερίου. Έπεται ότι $a/V_m^2 \approx 0{,}017\,\text{atm}$, δηλαδή 1,7 τοις εκατό της 1,0 atm. Συνεπώς, το αέριο βενζόλιο αναμένεται να αποκλίνει ελάχιστα από την τέλεια συμπεριφορά σε αυτές τις συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης.

Η εξίσωση 1Γ.5α γράφεται συχνά συναρτήσει του γραμμομοριακού όγκου $V_m = V/n$ στη μορφή

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \qquad (1\Gamma.5\beta)$$

Παράδειγμα 1Γ.1 Χρήση της εξίσωσης van der Waals για εκτίμηση γραμμομοριακού όγκου

Εκτιμήστε τον γραμμομοριακό όγκο του CO_2 στους 500 K και σε 100 atm θεωρώντας το ως αέριο van der Waals.

Σκέψη Χρειάζεται να βρούμε μια έκφραση για τον γραμμομοριακό όγκο επιλύοντας την εξίσωση van der Waals, εξ. 1Γ.5β. Για τον σκοπό αυτό, πολλαπλασιάζουμε και τα δύο μέλη της εξίσωσης με $(V_m - b)V_m^2$, οπότε παίρνουμε

$$(V_m - b)V_m^2 p = RTV_m^2 - (V_m - b)a$$

Έπειτα, αφού διαιρέσουμε με p, αναδιατάσσουμε ως εξής:

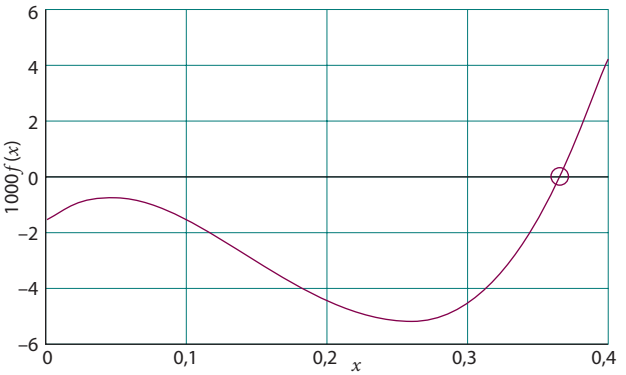
$$V_m^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V_m^2 + \left(\frac{a}{p}\right)V_m + \frac{ab}{p} = 0$$

Αν και μπορούν να δοθούν κλειστές εκφράσεις για τις ρίζες μιας τριτοβάθμιας εξίσωσης, είναι πολύ περίπλοκες. Εκτός εάν οι αναλυτικές λύσεις είναι απαραίτητες, συνήθως είναι καλύτερο να λύνουμε τέτοιες εξισώσεις χρησιμοποιώντας μαθηματικό λογισμικό· μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν υπολογιστές με πακέτα γραφικών για τον εντοπισμό της αποδεκτής λύσης.

Λύση Σύμφωνα με τον Πίνακα 1Γ.3, $a = 3{,}592\,\text{dm}^6\,\text{atm mol}^{-2}$ και $b = 4{,}267 \times 10^{-2}\,\text{dm}^3\,\text{mol}^{-1}$. Υπό τις συνθήκες της εκφώνησης, $RT/p = 0{,}410\,\text{dm}^3\,\text{mol}^{-1}$. Οι συντελεστές στην εξίσωση για το V_m είναι επομένως

$$b + RT/p = 0{,}453\,\text{dm}^3\,\text{mol}^{-1}$$
$$a/p = 3{,}61 \times 10^{-2}\,(\text{dm}^3\,\text{mol}^{-1})^2$$
$$ab/p = 1{,}55 \times 10^{-3}\,(\text{dm}^3\,\text{mol}^{-1})^3$$

Συνεπώς, γράφοντας $x = V_m/(\text{dm}^3\,\text{mol}^{-1})$, η προς επίλυση εξίσωση είναι η



Σχήμα 1Γ.5 Η γραφική λύση της τριτοβάθμιας εξίσωσης για το V στο *Παράδειγμα* 1Γ.1.

$$x^3 - 0{,}453x^2 + (3{,}61 \times 10^{-2})x - (1{,}55 \times 10^{-3}) = 0$$

Η αποδεκτή λύση είναι η $x = 0{,}366$ (Σχ. 1Γ.5), που συνεπάγεται ότι $V_m = 0{,}366\,\text{dm}^3\,\text{mol}^{-1}$. Ο γραμμομοριακός όγκος ενός τέλειου αέριου υπό αυτές τις συνθήκες είναι $0{,}410\,\text{dm}^3\,\text{mol}^{-1}$.

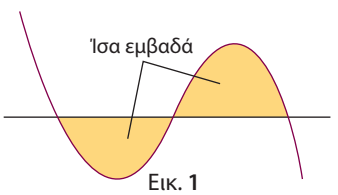
Αυτοεξέταση 1Γ.1 Υπολογίστε τον γραμμομοριακό όγκο του αργού σε 100 °C και 100 atm υποθέτοντας ότι είναι αέριο van der Waals.

Απάντηση: $0{,}298\,\text{dm}^3\,\text{mol}^{-1}$

(β) Τα χαρακτηριστικά της εξίσωσης

Εξετάζουμε τώρα σε ποιον βαθμό η εξίσωση van der Waals προβλέπει τη συμπεριφορά των πραγματικών αερίων. Είναι μάλλον πολύ αισιόδοξο να περιμένουμε μία μόνο, απλή έκφραση να είναι η πραγματική καταστατική εξίσωση όλων των ουσιών. Για μια ακριβή μελέτη των αερίων θα πρέπει να καταφύγουμε στην εξίσωση virial, να χρησιμοποιήσουμε πίνακες τιμών των συντελεστών σε διάφορες θερμοκρασίες και να αναλύσουμε το σύστημα αριθμητικά. Το πλεονέκτημα της εξίσωσης van der Waals, ωστόσο, είναι ότι είναι αναλυτική (δηλαδή, εκφράζεται με σύμβολα) και μας επιτρέπει να βγάλουμε κάποια γενικά συμπεράσματα σχετικά με τα πραγματικά αέρια. Όταν η εξίσωση αποτυγχάνει πρέπει να χρησιμοποιήσουμε κάποια από τις άλλες καταστατικές εξισώσεις που έχουν προταθεί (μερικές παρατίθενται στον Πίνακα 1.Γ.4), να βρούμε μια καινούργια, ή να επιστρέψουμε στην εξίσωση virial.

Μπορούμε να κρίνουμε την αξιοπιστία της εξίσωσης συγκρίνοντας τις ισόθερμες που προβλέπει με τις πειραματικές ισόθερμες του Σχ. 1Γ.2. Μερικές από τις προβλεπόμενες ισόθερμες παρουσιάζονται στα Σχ. 1Γ.6 και 1Γ.7. Εκτός από τις ταλαντώσεις που εμφανίζουν κάτω από την κρίσιμη θερμοκρασία, είναι πράγματι αρκετά παρόμοιες με τις πειραματικές ισόθερμες. Οι ταλαντώσεις, οι **βρόχοι van der Waals**, είναι μη ρεαλιστικές διότι υποδεικνύουν ότι υπό κάποιες συνθήκες η αύξηση της πίεσης έχει ως αποτέλεσμα αύξηση του όγκου. Επομένως



Εικ. 1

Πίνακας 1Γ.4 Κάποιες καταστατικές εξισώσεις

	Εξίσωση	Ανηγμένη μορφή*	Κρίσιμες σταθερές		
			p_c	V_c	T_c
Τέλειων αερίων	$p=\frac{nRT}{V}$				
van der Waals	$p=\frac{nRT}{V-nb}-\frac{n^2a}{V^2}$	$p_r=\frac{8T_r}{3V_r-1}-\frac{3}{V_r^2}$	$\frac{a}{27b^2}$	$3b$	$\frac{8a}{27bR}$
Berthelot	$p=\frac{nRT}{V-nb}-\frac{n^2a}{TV^2}$	$p_r=\frac{8T_r}{3V_r-1}-\frac{3}{T_rV_r^2}$	$\frac{1}{12}\left(\frac{2aR}{3b^3}\right)^{1/2}$	$3b$	$\frac{2}{3}\left(\frac{2a}{3bR}\right)^{1/2}$
Dieterici	$p=\frac{nRTe^{-na/RTV}}{V-nb}$	$p_r=\frac{T_re^{2(1-1/T_rV_r)}}{2V_r-1}$	$\frac{a}{4e^2b^2}$	$2b$	$\frac{a}{4bR}$
virial	$p=\frac{nRT}{V}\left\{1+\frac{nB(T)}{V}+\frac{n^2C(T)}{V^2}+\cdots\right\}$				

* Οι ανηγμένες μεταβλητές ορίζονται ως $X_r = X/X_c$ με $X = p$, V_m, και T. Οι καταστατικές εξισώσεις εκφράζονται μερικές φορές συναρτήσει του γραμμομοριακού όγκου, $V_m = V/n$.

αντικαθίστανται από οριζόντιες γραμμές που σχεδιάζονται με τρόπο ώστε οι βρόχοι να ορίζουν ίσα εμβαδά πάνω και κάτω από τις γραμμές: η διαδικασία αυτή ονομάζεται **κατασκευή Maxwell** (Εικ. **1**). Οι συντελεστές van der Waals, όπως εκείνοι στον Πίνακα 1Γ.3, βρίσκονται με προσαρμογή των θεωρητικών καμπυλών στις πειραματικές.

Τα βασικά χαρακτηριστικά της εξίσωσης van der Waals μπορούν να συνοψιστούν ως εξής.

1. Σε υψηλές θερμοκρασίες και μεγάλους γραμμομοριακούς όγκους προκύπτουν ισόθερμες τέλειου αερίου.

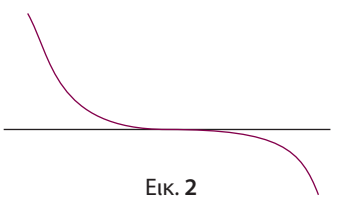
Όταν η θερμοκρασία είναι υψηλή, το RT μπορεί να είναι τόσο μεγάλο ώστε ο πρώτος όρος στην εξ. 1Γ.5β να υπερβαίνει κατά πολύ τον δεύτερο. Επιπλέον, αν ο γραμμομοριακός όγκος είναι μεγάλος, υπό την έννοια ότι $V_m >> b$, τότε για τον παρονομαστή ισχύει $V_m - b \approx V_m$. Υπό αυτές τις συνθήκες, η εξίσωση ανάγεται στην $p = RT/V_m$, την εξίσωση των τέλειων αερίων.

2. Υγρά και αέρια συνυπάρχουν όταν οι ελκτικές και οι απωστικές αλληλεπιδράσεις είναι σε ισορροπία.

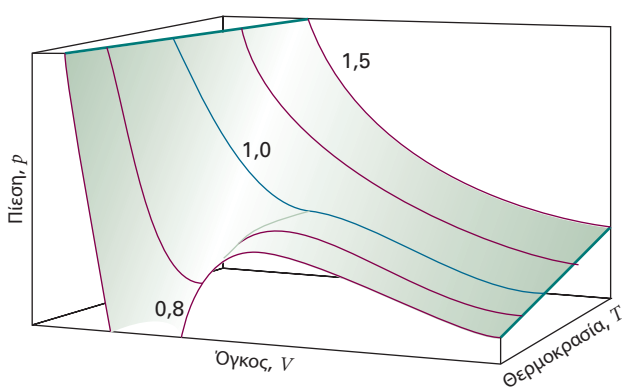
Οι βρόχοι van der Waals εμφανίζονται όταν οι δύο όροι στην εξ. 1Γ.5β έχουν παρόμοιες τιμές. Ο πρώτος όρος προέρχεται από την κινητική ενέργεια των μορίων και τις απωστικές τους αλληλεπιδράσεις· ο δεύτερος αναπαριστά την επίδραση των ελκτικών αλληλεπιδράσεων.

3. Οι κρίσιμες σταθερές συνδέονται με τους συντελεστές van der Waals.

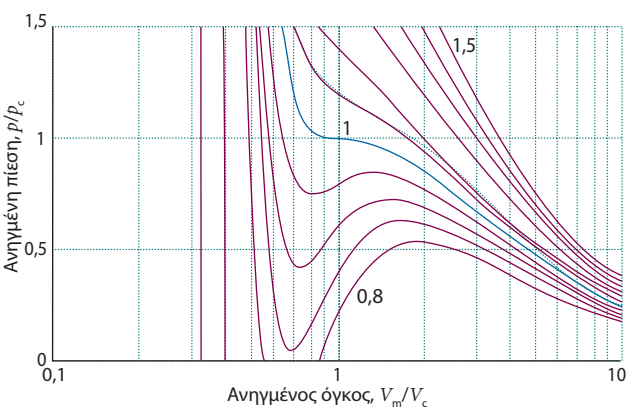
Για $T < T_c$, οι θεωρητικές ισόθερμες παρουσιάζουν ταλαντώσεις, και καθεμιά διέρχεται από ένα ελάχιστο ακολουθούμενο από ένα μέγιστο. Τα ακρότατα αυτά συγκλίνουν καθώς $T \to T_c$ και συμπίπτουν όταν $T = T_c$· στο κρίσιμο σημείο η καμπύλη παρουσιάζει σημείο καμπής (Εικ. **2**). Από τις ιδιότητες των καμπυλών, γνωρίζουμε ότι σημείο καμπής αυτού του είδους εμφανίζεται όταν τόσο η πρώτη όσο και η δεύτερη παράγωγος είναι μηδέν. Έτσι, μπορούμε να βρούμε τις κρίσιμες σταθερές υπολο-



Εικ. **2**



Σχήμα 1Γ.6 Η επιφάνεια των δυνατών καταστάσεων που επιτρέπονται από την εξίσωση van der Waals. Οι καμπύλες πάνω στην επιφάνεια είναι ισόθερμες, καθεμιά με την αντίστοιχη τιμή του T/T_c, και αντιστοιχούν στις ισόθερμες του Σχ. 1Γ.7.



Σχήμα 1Γ.7 Ισόθερμες van der Waals σε διάφορες τιμές του T/T_c. Οι βρόχοι van der Waals αντικαθίστανται κανονικά από οριζόντιες ευθείες. Η κρίσιμη ισόθερμη είναι η ισόθερμη για $T/T_c = 1$, (με γαλάζιο χρώμα).

γίζοντας αυτές τις παραγώγους και θέτοντας τις ίσες με μηδέν στο κρίσιμο σημείο:

$$\frac{dp}{dV_m} = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} = 0$$

$$\frac{d^2p}{dV_m^2} = \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4} = 0$$

Οι λύσεις των δύο αυτών εξισώσεων (χρησιμοποιώντας την εξ. 1Γ.5β για να υπολογίσουμε το p_c από τα V_c και T_c, δείτε το Πρόβλημα 1Γ.12) είναι

$$V_c = 3b \qquad p_c = \frac{a}{27b^2} \qquad T_c = \frac{8a}{27bR} \tag{1Γ.6}$$

Οι σχέσεις αυτές παρέχουν μια εναλλακτική διαδρομή για τον προσδιορισμό των a και b από τις τιμές των κρίσιμων σταθερών. Μπορούμε να τις ελέγξουμε σημειώνοντας ότι ο **κρίσιμος παράγοντας συμπιεστότητας**, Z_c, προβλέπεται ίσος με

$$Z_c = \frac{p_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8} \tag{1Γ.7}$$

για όλα τα αέρια που περιγράφονται από την εξίσωση van der Waals κοντά στο κρίσιμο σημείο. Από τον Πίνακα 1Γ.2 βλέπουμε ότι, παρόλο που $Z_c < \frac{3}{8} = 0{,}375$, ο παράγοντας συμπιεστότητας είναι κατά προσέγγιση σταθερός (στο 0,3) και η ασυμφωνία είναι μικρή.

(γ) Η αρχή των αντίστοιχων καταστάσεων

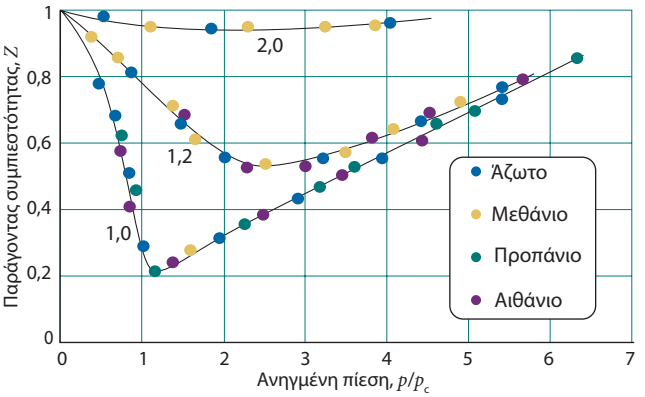
Μια σημαντική γενική τεχνική στην επιστήμη για τη σύγκριση των ιδιοτήτων σωμάτων είναι η επιλογή μιας ομοειδούς θεμελιώδους ιδιότητας και η κατάρτιση βάσει αυτής μιας σχετικής κλίμακας. Έχουμε δει ότι οι κρίσιμες σταθερές είναι χαρακτηριστικές ιδιότητες των αερίων, έτσι θα μπορούσαμε να καταρτίσουμε μια κλίμακα χρησιμοποιώντας αυτές ως μέτρο σύγκρισης. Εισάγουμε λοιπόν τις αδιάστατες **ανηγμένες μεταβλητές** ενός αερίου διαιρώντας την πραγματική μεταβλητή με την αντίστοιχη κρίσιμη σταθερά:

$$V_r = \frac{V_m}{V_c} \qquad p_r = \frac{p}{p_c} \qquad T_r = \frac{T}{T_c} \tag{1Γ.8}$$

Ανηγμένες μεταβλητές [ορισμός]

Αν δίνεται η ανηγμένη πίεση ενός αερίου, μπορούμε εύκολα να υπολογίσουμε την πραγματική του πίεση χρησιμοποιώντας τη σχέση $p = p_r p_c$, και αντίστοιχα για τον όγκο και τη θερμοκρασία. Ο van der Waals, ο οποίος πρωτοδοκίμασε αυτή τη διαδικασία, ήλπιζε ότι αέρια περιορισμένα στον ίδιο ανηγμένο όγκο, V_r, στην ίδια ανηγμένη θερμοκρασία, T_r, θα ασκούσαν την ίδια ανηγμένη πίεση, p_r. Η ελπίδα του αποδείχτηκε βάσιμη (Σχ. 1Γ.8). Στο σχήμα φαίνεται η εξάρτηση του παράγοντα συμπιεστότητας από την ανηγμένη πίεση για μια ποικιλία αερίων σε διάφορες ανηγμένες θερμοκρασίες. Η επιτυχία της διαδικασίας είναι φανερή: αρκεί να συγκρίνετε αυτή τη γραφική παράσταση με το Σχ. 1Γ.3, όπου παρόμοια δεδομένα παριστάνονται γραφικά χωρίς τη χρήση ανηγμένων μεταβλητών.

Η παρατήρηση ότι πραγματικά αέρια σε ίδιο ανηγμένο όγκο και ανηγμένη θερμοκρασία ασκούν την ίδια ανηγμένη πίεση ονομάζεται **αρχή των αντίστοιχων καταστάσεων**. Η αρχή είναι απλά μια προσέγγιση. Εφαρμόζεται καλύτερα για αέρια που αποτελούνται από σφαιρικά μόρια· αποτυγχάνει, κατά πολύ μερικές φορές, όταν τα μόρια είναι μη σφαιρικά ή πολικά.



Σχήμα 1Γ.8 Οι παράγοντες συμπιεστότητας για τέσσερα από τα αέρια που φαίνονται στο Σχ. 1Γ.3 με χρήση ανηγμένων μεταβλητών. Οι καμπύλες ονομάζονται με βάση την ανηγμένη θερμοκρασία $T_r = T/T_c$. Η χρήση ανηγμένων μεταβλητών οργανώνει τα δεδομένα σε μία μόνο καμπύλη.

Σύντομη εφαρμογή 1Γ.5

Οι κρίσιμες σταθερές του αργού και του διοξειδίου του άνθρακα δίνονται στον Πίνακα 1Γ.2. Αν υποθέσουμε ότι το αργό βρίσκεται σε 23 atm και 200 K, η ανηγμένη πίεση και θερμοκρασία του είναι τότε

$$p_r = \frac{23\,\text{atm}}{48{,}0\,\text{atm}} = 0{,}48 \qquad T_r = \frac{200\,\text{K}}{150{,}7\,\text{K}} = 1{,}33$$

Για να βρεθεί το διοξείδιο του άνθρακα σε αντίστοιχη κατάσταση, θα πρέπει η πίεση και η θερμοκρασία του να είναι

$$p = 0{,}48 \times (72{,}9\,\text{atm}) = 35\,\text{atm} \qquad T = 1{,}33 \times 304{,}2\,\text{K} = 405\,\text{K}$$

Η εξίσωση van der Waals μπορεί να διαφωτίσει κάπως την αρχή των αντίστοιχων καταστάσεων. Αρχικά, εκφράζουμε την εξ. 1Γ.5β συναρτήσει των ανηγμένων μεταβλητών

$$p_r p_c = \frac{RT_r T_c}{V_r V_c - b} - \frac{a}{V_r^2 V_c^2}$$

Έπειτα, εκφράζουμε τις κρίσιμες σταθερές συναρτήσει των a και b χρησιμοποιώντας την εξ. 1Γ.6:

$$\frac{ap_r}{27b^2} = \frac{8aT_r/27b}{3bV_r - b} - \frac{a}{9b^2V_r^2}$$

η οποία, αφού πολλαπλασιάσουμε και τα δύο της μέλη με $27b^2/a$, μπορεί να αναδιαταχθεί στην

$$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2} \tag{1Γ.9}$$

Η εξίσωση αυτή έχει την ίδια μορφή με την αρχική, αλλά οι συντελεστές a και b, που διαφέρουν από αέριο σε αέριο, έχουν

πλέον απαλειφθεί. Έπεται ότι, αν οι ισόθερμες παρασταθούν γραφικά μέσω των ανηγμένων μεταβλητών (όπως όντως κάναμε στο Σχ. 1Γ.7), τότε προκύπτουν οι ίδιες καμπύλες για όλα τα αέρια. Αυτό είναι ακριβώς το περιεχόμενο της αρχής των αντίστοιχων καταστάσεων, και συνεπώς η εξίσωση van der Waals είναι συμβατή με αυτήν.

Ωστόσο, η επιτυχία αυτή δεν είναι τόσο σημαντική, διότι και άλλες καταστατικές εξισώσεις είναι επίσης συμβατές με την αρχή των αντίστοιχων καταστάσεων (Πίνακας 1Γ.4). Στην πραγματικότητα, το μόνο που χρειαζόμαστε είναι δύο παράμετροι που να παίζουν τον ρόλο των *a* και *b*, αφού τότε η εξίσωση μπορεί πάντοτε να γραφτεί σε ανηγμένη μορφή. Η παρατήρηση ότι τα πραγματικά αέρια υπακούουν στην αρχή κατά προσέγγιση σημαίνει ότι οι επιδράσεις των ελκτικών και των απωστικών αλληλεπιδράσεων μπορούν η καθεμιά να προσεγγιστούν με τη χρήση μιας μόνο παραμέτρου. Η σημασία της αρχής έγκειται όχι τόσο στη θεωρητική της ερμηνεία αλλά στη δυνατότητα παρουσίασης των ιδιοτήτων μιας σειράς αερίων σε κοινό διάγραμμα (π.χ., σχήμα 1Γ.8 αντί για σχήμα 1Γ.3).

Σύνοψη εννοιών

☐ 1. Ο βαθμός απόκλισης από την τέλεια συμπεριφορά συνοψίζεται με την εισαγωγή του **παράγοντα συμπιεστότητας**.

☐ 2. Η **εξίσωση virial** είναι μια εμπειρική επέκταση της εξίσωσης των τέλειων αερίων που συνοψίζει τη συμπεριφορά των πραγματικών αερίων σε ένα εύρος συνθηκών.

☐ 3. Οι ισόθερμες ενός πραγματικού αερίου εισάγουν την **κρίσιμη συμπεριφορά**.

☐ 4. Για να μπορεί ένα αέριο να υγροποιηθεί μόνο μέσω συμπίεσης, πρέπει η θερμοκρασία του να είναι ίση η μικρότερη της **κρίσιμης θερμοκρασίας**.

☐ 5. Η **εξίσωση van der Waals** είναι μια πρότυπη καταστατική εξίσωση για πραγματικά αέρια εκφρασμένη συναρτήσει δύο παραμέτρων, μιας (του *a*) που αναπαριστά τις μοριακές έλξεις και μιας άλλης (του *b*) που αναπαριστά τις μοριακές απώσεις.

☐ 6. Η εξίσωση van der Waals αποτυπώνει τα γενικά χαρακτηριστικά της συμπεριφοράς των πραγματικών αερίων, συμπεριλαμβανομένης και της κρίσιμης συμπεριφοράς τους.

☐ 7. Οι ιδιότητες των πραγματικών αερίων εκφράζονται συνολικά όταν οι καταστατικές τους εξισώσεις γράφονται συναρτήσει των **ανηγμένων μεταβλητών**.

Σύνοψη κύριων εξισώσεων

Ιδιότητα	Εξίσωση	Σχόλιο	Αριθμός εξίσωσης
Παράγοντας συμπιεστότητας	$Z = V_m/V_m^\circ$	Ορισμός	1Γ.1
Καταστατική εξίσωση virial	$pV_m = RT(1 + B/V_m + C/V_m^2 + \cdots)$	Τα *B*, *C* εξαρτώνται από τη θερμοκρασία	1Γ.3β
Καταστατική εξίσωση van der Waals	$p = nRT/(V - nb) - a(n/V)^2$	Το *a* παραμετρικοποιεί τις έλξεις, το *b* παραμετρικοποιεί τις απώσεις	1Γ.5α
Ανηγμένες μεταβλητές	$X_r = X/X_c$	$X = p$, V_m, ή T	1Γ.8

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 Οι ιδιότητες των αερίων

ΕΝΟΤΗΤΑ 1Α Το τέλειο αέριο

Ερωτήσεις ανάπτυξης

E1A.1 Εξηγήστε πώς η καταστατική εξίσωση των τέλειων αερίων προκύπτει από τον συνδυασμό του νόμου του Boyle, του Charles και της αρχής του Avogadro.

E1A.2 Εξηγήστε τον όρο «μερική πίεση» καθώς και γιατί ο νόμος του Dalton είναι οριακός νόμος.

Ασκήσεις

A1A.1(α) Εκφράστε (α) τα 108 kPa σε torr και (β) τα 0,975 bar σε atm.
A1A.1(β) Εκφράστε (α) τα 22,5 kPa σε atm και (β) τα 770 Torr σε Pa.

A1A.2(α) Θα μπορούσαν 131 g αέριου ξένου σε δοχείο όγκου 1,0 dm^3 και σε 25 °C να ασκούν πίεση 20 atm αν το ξένο συμπεριφερόταν ως τέλειο αέριο; Αν όχι, ποια πίεση θα ασκούσαν;
A1A.2(β) Θα μπορούσαν 25 g αέριου αργού σε δοχείο όγκου 1,5 dm^3 και σε 30 °C να ασκούν πίεση 2,0 atm αν το αργό συμπεριφερόταν ως τέλειο αέριο; Αν όχι, ποια πίεση θα ασκούσαν;

A1A.3(α) Ένα τέλειο αέριο υφίσταται ισόθερμη συμπίεση και ο όγκος του μειώνεται κατά 2,20 dm^3. Η τελική πίεση και ο τελικός όγκος του αερίου είναι 5,04 bar και 4,65 dm^3, αντίστοιχα. Υπολογίστε την αρχική πίεση του αερίου (α) σε bar, (β) σε atm.
A1A.3(β) Ένα τέλειο αέριο υφίσταται ισόθερμη συμπίεση και ο όγκος του μειώνεται κατά 1,80 dm^3. Η τελική πίεση και ο τελικός όγκος του αερίου είναι 1,97 bar και 2,14 dm^3, αντίστοιχα. Υπολογίστε την αρχική πίεση του αερίου (α) σε bar, (β) σε torr.

A1A.4(α) Γεμίσαμε ένα ελαστικό αυτοκινήτου με αέρα έως ότου η τιμή της πίεσης έγινε 24 lb in^{-2} (1,00 atm = 14,7 lb in^{-2}), μια χειμωνιάτικη μέρα όταν η θερμοκρασία ήταν –5 °C. Αν υποθέσουμε ότι δεν υπάρχουν διαρροές και ότι ο όγκος παραμένει σταθερός, ποια θα είναι η πίεση μια καλοκαιρινή μέρα όταν η θερμοκρασία είναι 35 °C; Ποιες περιπλοκές πρέπει να ληφθούν υπόψη στην πράξη;
A1A.4(β) Ένα δείγμα αέριου υδρογόνου βρέθηκε να έχει πίεση 125 kPa όταν η θερμοκρασία ήταν 23 °C. Ποια αναμένεται να είναι η πίεσή του όταν η θερμοκρασία είναι 11 °C;

A1A.5(α) Ένα δείγμα 255 mg νέου καταλαμβάνει όγκο 3,00 dm^3 στους 122 K. Χρησιμοποιήστε τον νόμο των τέλειων αερίων για να υπολογίσετε την πίεση του αερίου.
A1A.5(β) Ο ιδιοκτήτης ενός σπιτιού χρησιμοποιεί $4{,}00 \times 10^3$ m^3 φυσικού αερίου σε ένα έτος για θέρμανση του σπιτιού. Υποθέστε ότι το φυσικό αέριο αποτελείται εξ ολοκλήρου από μεθάνιο, CH_4, και ότι το μεθάνιο είναι τέλειο αέριο για τις συνθήκες αυτής της άσκησης, οι οποίες είναι 1,00 atm και 20 °C. Ποια είναι η μάζα του αερίου που χρησιμοποιήθηκε;

A1A.6(α) Στους 500 °C και σε 93,2 kPa, η πυκνότητα μάζας των ατμών θείου είναι 3,710 kg m^{-3}. Ποιος είναι ο μοριακός τύπος του θείου υπό αυτές τις συνθήκες;
A1A.6(β) Στους 100 °C και σε 16,0 kPa, η πυκνότητα μάζας των ατμών φωσφόρου είναι 0,6388 kg m^{-3}. Ποιος είναι ο μοριακός τύπος του φωσφόρου υπό αυτές τις συνθήκες;

A1A.7(α) Υπολογίστε τη μάζα των υδρατμών που υπάρχουν σε ένα δωμάτιο όγκου 400 m^3 που περιέχει αέρα στους 27 °C κάποια μέρα που η σχετική υγρασία είναι 60 τοις εκατό. *Υπόδειξη:* Η σχετική υγρασία είναι η επικρατούσα μερική πίεση των υδρατμών εκφρασμένη ως ποσοστό της τάσης ατμών των υδρατμών στην ίδια θερμοκρασία (σε αυτή την περίπτωση, 35,6 mbar).
A1A.7(β) Υπολογίστε τη μάζα των υδρατμών που υπάρχουν σε ένα δωμάτιο όγκου 250 m^3 που περιέχει αέρα στους 23 °C κάποια μέρα που η σχετική υγρασία είναι 53 τοις εκατό (σε αυτή την περίπτωση, 28,1 mbar).

A1A.8(α) Δεδομένου ότι η πυκνότητα του αέρα σε 0,987 bar και 27 °C είναι 1,146 kg m^{-3}, υπολογίστε το γραμμομοριακό κλάσμα και τη μερική πίεση του αζώτου και του οξυγόνου υποθέτοντας ότι (α) ο αέρας αποτελείται μόνο από αυτά τα δύο αέρια, (β) ο αέρας περιέχει επίσης 1,0 mol τοις εκατό Ar.
A1A.8(β) Ένα μείγμα αερίων αποτελείται από 320 mg μεθανίου, 175 mg αργού, και 225 mg νέου. Η μερική πίεση του νέου στους 300 K είναι 8,87 kPa. Υπολογίστε (α) τον όγκο και (β) την ολική πίεση του μείγματος.

A1A.9(α) Η πυκνότητα μιας αέριας χημικής ένωσης βρέθηκε ίση με 1,23 kg m^{-3} σε 330 K και 20 kPa. Ποια η γραμμομοριακή μάζα της ένωσης;
A1A.9(β) Σε ένα πείραμα μέτρησης της γραμμομοριακής μάζας ενός αερίου, 250 cm^3 του αερίου τοποθετήθηκαν σε ένα γυάλινο δοχείο. Η πίεση ήταν 152 Torr στους 298 K και, έπειτα από διόρθωση για φαινόμενα άνωσης, η μάζα του αερίου βρέθηκε ίση με 33,5 mg. Ποια η γραμμομοριακή μάζα του αερίου;

A1A.10(α) Η πυκνότητα του αέρα στους –85 °C, 0 °C, και 100 °C είναι αντίστοιχα 1,877 g dm^{-3}, 1,294 g dm^{-3}, και 0,946 g dm^{-3}. Από αυτά τα δεδομένα, και υποθέτοντας ότι ο αέρας υπακούει στον νόμο του Charles, προσδιορίστε μια τιμή για το απόλυτο μηδέν της θερμοκρασίας σε βαθμούς Κελσίου.
A1A.10(β) Ένα δείγμα αερίου έχει όγκο 20,00 dm^3 σε 0 °C και 1,000 atm. Μια γραφική παράσταση των πειραματικών δεδομένων για τον όγκο του συναρτήσει της θερμοκρασίας σε βαθμούς Κελσίου, θ, υπό σταθερή πίεση, p, δίνει ευθεία κλίσης 0,0741 dm^3 $°C^{-1}$. Από αυτά τα δεδομένα και μόνο (χωρίς να χρησιμοποιήσετε τον νόμο των τέλειων αερίων), προσδιορίστε το απόλυτο μηδέν της θερμοκρασίας σε βαθμούς Κελσίου.

A1A.11(α) Ένα δοχείο όγκου 22,4 dm^3 περιέχει 2,0 mol $H_2(g)$ και 1,0 mol $N_2(g)$ στους 273,15 K. Υπολογίστε (α) το γραμμομοριακό κλάσμα κάθε συστατικού, (β) τις μερικές τους πιέσεις και (γ) την ολική πίεση.
A1A.11(β) Ένα δοχείο όγκου 22,4 dm^3 περιέχει 1,5 mol $H_2(g)$ και 2,5 mol $N_2(g)$ στους 273,15 K. Υπολογίστε (α) το γραμμομοριακό κλάσμα κάθε συστατικού, (β) τις μερικές τους πιέσεις και (γ) την ολική πίεση.

Προβλήματα

Π1A.1 Ένα μανόμετρο αποτελείται από έναν σωλήνα σχήματος U που περιέχει κάποιο υγρό. Η μια πλευρά συνδέεται με τη συσκευή και η άλλη είναι ανοιχτή στην ατμόσφαιρα. Η πίεση p στο εσωτερικό της συσκευής δίνεται από τη σχέση $p = p_{εξ} + \rho gh$, όπου $p_{εξ}$ η εξωτερική πίεση, ρ η πυκνότητα του υγρού στον σωλήνα, $g = 9{,}806$ m s^{-2} η επιτάχυνση της βαρύτητας, και h η διαφορά ύψους του υγρού στις δύο πλευρές του σωλήνα. (Η ποσότητα ρgh είναι η *υδροστατική πίεση* που ασκεί μια στήλη υγρού.) (i) Υποθέστε ότι το υγρό στο μανόμετρο είναι υδράργυρος, η εξωτερική πίεση είναι 760 Torr, και η ανοιχτή πλευρά βρίσκεται 10,0 cm ψηλότερα από την πλευρά που έχει συνδεθεί με τη συσκευή. Ποια είναι η πίεση στη συσκευή; Η πυκνότητα του υδραργύρου στους 25 °C είναι 13,55 g cm^{-3}. (ii) Σε μια προσπάθεια προσδιορισμού της ακριβούς τιμής της σταθεράς των αερίων, R, ένας φοιτητής θέρμανε ένα δοχείο

όγκου 20,000 dm^3 με 0,25132 g αέριου ηλίου στους 500 °C και μέτρησε την πίεση ως 206,402 cm νερού σε ένα μανόμετρο νερού στους 25 °C. Υπολογίστε την τιμή του R από αυτά τα δεδομένα. Η πυκνότητα του νερού στους 25 °C είναι 0,99707 g cm^{-3}.

Π1Α.2 Πρόσφατη υποθετική επικοινωνία με τους υποθετικούς κατοίκους του πλανήτη Ποσειδώνα αποκάλυψε ότι έχουν μια κλίμακα θερμοκρασιών παρόμοια με εκείνη του Κελσίου, η οποία όμως βασίζεται στο σημείο τήξης (0 °Π) και στο σημείο βρασμού (100 °Π) της πιο κοινής τους ουσίας, του υδρογόνου. Περαιτέρω επικοινωνία αποκάλυψε ότι οι Ποσειδώνιοι γνωρίζουν τη συμπεριφορά των τέλειων αερίων και βρίσκουν ότι, στο όριο της μηδενικής πίεσης, η τιμή του pV είναι 28 dm^3 atm στους 0 °Π και 40 dm^3 atm στους 100 °Π. Ποια είναι η τιμή του απόλυτου μηδενός της θερμοκρασίας στη δική τους κλίμακα θερμοκρασιών;

Π1Α.3 Τα ακόλουθα δεδομένα προέκυψαν για αέριο οξυγόνο στους 273,15K. Υπολογίστε από αυτά τη βέλτιστη τιμή της σταθεράς R των αερίων.

p/atm	0,750000	0,500000	0,250000
V_m/(dm^3 mol^{-1})	29,8649	44,8090	89,6384

Π1Α.4 Ο νόμος του Charles εκφράζεται μερικές φορές στη μορφή $V = V_0(1 + \alpha\theta)$, όπου θ η θερμοκρασία στην κλίμακα Κελσίου, α μια σταθερά, και V_0 ο όγκος του δείγματος σε 0 °C. Οι ακόλουθες τιμές για το α καταγράφηκαν για το άζωτο σε 0 °C:

p/Torr	749,7	599,6	333,1	98,6
$10^3\alpha$/°C^{-1}	3,6717	3,6697	3,6665	3,6643

Για τα δεδομένα αυτά υπολογίστε την τιμή για το απόλυτο μηδέν της θερμοκρασίας στην κλίμακα Κελσίου.

Π1Α.5 Να εξαγάγετε τη σχέση μεταξύ της πίεσης και της πυκνότητας μάζας, ρ, ενός τέλειου αερίου γραμμομοριακής μάζας M. Επιβεβαιώστε γραφικά ότι σε χαμηλές πιέσεις επιτυγχάνεται τέλεια συμπεριφορά και βρείτε τη γραμμομοριακή μάζα του αερίου, χρησιμοποιώντας τα ακόλουθα δεδομένα για τον διμεθυλαιθέρα στους 25 °C.

p/kPa	12,223	25,20	36,97	60,37	85,23	101,3
ρ/(kg m^{-3})	0,225	0,456	0,664	1,062	1,468	1,734

Π1Α.6 Η γραμμομοριακή μάζα ενός πρόσφατα συντεθειμένου φθοράνθρακα μετρήθηκε με έναν ζυγό μικροϊσορροπίας για αέρια. Η συσκευή αυτή αποτελείται από ένα μικρό γυάλινο δοχείο που περιέχει κάποιο πρότυπο αέριο και το οποίο είναι στην ουσία το ένα άκρο της δοκού ισορροπίας, ενώ όλο το σύστημα βρίσκεται μέσα σε ένα κλειστό δοχείο. Η δοκός μπορεί να περιστρέφεται πάνω σε ένα υπομόχλιο, και το σημείο ισορροπίας βρίσκεται αυξάνοντας την πίεση του προς μελέτη αερίου στο δοχείο, αυξάνοντας έτσι και την άνωση στο γυάλινο δοχείο. Σε ένα πείραμα, το σημείο ισορροπίας βρέθηκε όταν η πίεση του φθοράνθρακα ήταν 327,10 Torr· για τις ίδιες ρυθμίσεις, επιτεύχθηκε ισορροπία όταν εισήχθη CHF_3 (M = 70,014 g mol^{-1}) υπό 423,22 Torr. Σε μια επανάληψη του πειράματος με διαφορετικές ρυθμίσεις περιστροφής απαιτήθηκε πίεση 293,22 Torr για τον φθοράνθρακα και 427,22 Torr για το CHF_3. Ποια είναι η γραμμομοριακή μάζα του φθοράνθρακα; Να προτείνετε έναν μοριακό τύπο.

Π1Α.7 Ένα θερμόμετρο τέλειου αερίου σταθερού όγκου δείχνει πίεση 6,69 kPa στη θερμοκρασία τριπλού σημείου του νερού (273,16 K). (α) Ποια μεταβολή πίεσης υποδεικνύει μεταβολή 1,00 K σε αυτή τη θερμοκρασία; (β) Ποια πίεση υποδεικνύει θερμοκρασία 100,00 °C; (γ) Ποια μεταβολή πίεσης υποδεικνύει μεταβολή θερμοκρασίας κατά 1,00 K στην τελευταία θερμοκρασία;

Π1Α.8 Δοχείο όγκου 22,4 dm^3 περιέχει 2,0 mol H_2(g) και 1,0 mol N_2(g) στους 273,15 K αρχικά. Όλο το H_2 αντιδρά με περίσσεια N_2 προς σχηματισμό NH_3. Υπολογίστε τις μερικές πιέσεις των αερίων στο τελικό μείγμα καθώς και την ολική πίεση.

Π1Α.9 Η ατμοσφαιρική μόλυνση είναι ένα πρόβλημα στο οποίο έχει δοθεί μεγάλη προσοχή. Δεν προέρχεται όμως όλη η μόλυνση από βιομηχανικές πηγές. Οι εκρήξεις των ηφαιστείων αποτελούν σημαντική πηγή μόλυνσης του αέρα. Το ηφαίστειο Kilauea στη Χαβάη εκλύει 200–300 t (1 t = 10^3 kg) SO_2 την ημέρα. Αν αυτό το αέριο εκλύεται σε 800 °C και 1,0 atm, ποιος είναι ο εκλυόμενος όγκος του αερίου;

Π1Α.10 Το όζον είναι ένα ατμοσφαιρικό αέριο που παίζει σημαντικό ρόλο στην προστασία της Γης από την επικίνδυνη υπεριώδη ακτινοβολία. Η αφθονία του όζοντος αναφέρεται συνήθως σε *μονάδες Dobson*. Φανταστείτε μια στήλη που διατρέχει την ατμόσφαιρα. Η ολική ποσότητα του O_3 στη στήλη διαιρούμενη με το εμβαδόν διατομής της στήλης αναφέρεται σε μονάδες Dobson με 1 Du = 0,4462 mmol m^{-2}. Ποια ποσότητα O_3 (σε mol) περιέχεται σε μια στήλη ατμόσφαιρας με εμβαδόν διατομής 1,00 dm^2 αν η αφθονία είναι 250 μονάδες Dobson (μια τυπική τιμή μέσου υψομέτρου); Στην εποχιακή τρύπα του όζοντος στην Ανταρκτική, η αφθονία στήλης πέφτει κάτω από τις 100 μονάδες Dobson· πόσα mole O_3 περιέχονται σε μια τέτοια στήλη αέρα πάνω από επιφάνεια 1,00 dm^2; Το περισσότερο από το ατμοσφαιρικό όζον βρίσκεται μεταξύ 10 και 50 km πάνω από την επιφάνεια της Γης. Αν αυτό το όζον διασκορπίζεται ομοιόμορφα σε αυτό το μέρος της ατμόσφαιρας, ποια είναι η μέση γραμμομοριακή συγκέντρωση που αντιστοιχεί σε (α) 250 μονάδες Dobson, (β) 100 μονάδες Dobson;

Π1Α.11‡ Σε ένα συνήθως χρησιμοποιούμενο μοντέλο της ατμόσφαιρας, η ατμοσφαιρική πίεση μεταβάλλεται με το υψόμετρο, σύμφωνα με τον *βαρομετρικό τύπο:*

$$p = p_0 e^{-h/H}$$

όπου p_0 η πίεση στην επιφάνεια της θάλασσας και H μια σταθερά περίπου ίση με 8 km. Πιο συγκεκριμένα, $H = RT/Mg$, όπου M η μέση γραμμομοριακή μάζα του αέρα και T η θερμοκρασία στο υψόμετρο h. Ο τύπος αυτός αναπαριστά το αποτέλεσμα του ανταγωνισμού μεταξύ της δυναμικής ενέργειας των μορίων στο βαρυτικό πεδίο της Γης και των φαινομένων ανάδευσης λόγω θερμικής κίνησης. Να εξαγάγετε αυτή τη σχέση δείχνοντας ότι η μεταβολή της πίεσης dp για απειροστή μεταβολή dh του υψομέτρου είναι $dp = -\rho g dh$, όπου ρ η πυκνότητα σε αυτό το υψόμετρο. Θυμηθείτε ότι το ρ εξαρτάται από την πίεση. Υπολογίστε (α) τη διαφορά πίεσης μεταξύ της κορυφής και της βάσης ενός εργαστηριακού δοχείου ύψους 15 cm, και (β) την εξωτερική ατμοσφαιρική πίεση σε ένα τυπικό υψόμετρο πτήσης ενός αεροσκάφους (11 km) όταν η πίεση στο επίπεδο του εδάφους είναι 1,0 atm.

Π1Α.12‡ Αερόστατα χρησιμοποιούνται ακόμα για την τοποθέτηση ανιχνευτών που παρακολουθούν τα μετεωρολογικά φαινόμενα και τη χημεία της ατμόσφαιρας. Είναι δυνατόν να διερευνήσουμε κάποια από τα τεχνικά χαρακτηριστικά των αερόστατων χρησιμοποιώντας τον νόμο των τέλειων αερίων. Υποθέστε ότι το αερόστατό σας έχει ακτίνα 3,0 m και ότι είναι σφαιρικό. (α) Ποια ποσότητα H_2 (σε mol) απαιτείται για να πληρωθεί το αερόστατο σε 1,0 atm σε θερμοκρασία περιβάλλοντος 25 °C στην επιφάνεια της θάλασσας; (β) Ποια η μάζα του φορτίου που μπορεί να ανυψώσει το αερόστατο στην επιφάνεια της θάλασσας, όπου η πυκνότητα του αέρα είναι 1,22 kg m^{-3}; (γ) Ποιο θα ήταν το φορτίο αν χρησιμοποιούσαμε He αντί για H_2;

Π1Α.13‡ Χλωροφθοράνθρακες όπως τα CCl_3F και CCl_2F_2 έχουν συνδεθεί με την καταστροφή του όζοντος στην Ανταρκτική. Το 1994, τα αέρια αυτά είχαν βρεθεί σε ποσότητες των 261 και 509 μερών ανά τρισεκατομμύριο κατ' όγκο (World Resources Institute, *World resources* 1996–97). Υπολογίστε τη γραμμομοριακή συγκέντρωση αυτών των αερίων υπό συνθήκες τυπικές (α) της τροπόσφαιρας σε μέσο υψόμετρο (10 °C και 1,0 atm) και (β) της στρατόσφαιρας στην Ανταρκτική (200 K και 0,050 atm). *Υπόδειξη:* Η σύσταση ενός μείγματος αερίων μπορεί να περιγραφεί αν φανταστούμε ότι τα αέρια διαχωρίζονται με τέτοιον τρόπο ώστε το καθένα να ασκεί την ίδια πίεση με πριν. Αν η υπάρχουσα ποσότητα κάποιου αερίου είναι πολύ μικρή, συνήθως εκφράζουμε τη συγκέντρωσή του ως, π.χ. «x μέρη ανά τρισεκατομμύριο κατ' όγκο». Τότε, ο όγκος του διαχωρισμένου αερίου σε μια συγκεκριμένη πίεση είναι $x \times 10^{-12}$ του αρχικού όγκου του μείγματος αερίων στην ίδια πίεση. Για μείγμα τέλειων αερίων, ο όγκος κάθε διαχωρισμένου αερίου είναι ανάλογος της μερικής του πίεσης και επομένως ανάλογος της ποσότητας σε mol των μορίων του αερίου που υπάρχουν στο μείγμα.

Π1Α.14 Στην επιφάνεια της θάλασσας η σύσταση της ατμόσφαιρας είναι περίπου 80 τοις εκατό άζωτο και 20 τοις εκατό οξυγόνο κατά μάζα. Σε ποιο ύψος πάνω από την επιφάνεια της Γης η ατμόσφαιρα θα αποτελούνταν από 90 τοις εκατό άζωτο και 10 τοις εκατό οξυγόνο κατά μάζα; Υποθέστε ότι η θερμοκρασία της ατμόσφαιρας είναι παντού σταθερή και ίση με 25 °C. Ποια είναι η ατμοσφαιρική πίεση σε αυτό το ύψος; *Υπόδειξη:* Χρησιμοποιήστε τον βαρομετρικό τύπο (δείτε το Πρόβλημα Π1Α.11) για κάθε μερική πίεση.

‡ Τα προβλήματα αυτά έχουν παρασχεθεί από τους Charles Trapp και Carmen Giunta.

ΕΝΟΤΗΤΑ 1Β Η κινητική θεωρία

Ερωτήσεις ανάπτυξης

Ε1Β.1 Να αναφέρετε και να αναλύσετε τις παραδοχές τις κινητικής θεωρίας των αερίων.

Ε1Β.2 Δώστε μοριακές ερμηνείες για την εξάρτηση της μέσης ελεύθερης διαδρομής από τη θερμοκρασία, από την πίεση και από το μέγεθος των μορίων του αερίου.

Ε1Β.3 Χρησιμοποιήστε την κινητική θεωρία των αερίων για να εξηγήσετε γιατί τα ελαφριά αέρια, όπως το He, σπανίζουν στην ατμόσφαιρα της Γης ενώ τα βαρύτερα αέρια, όπως το O_2, το CO_2, και το N_2, παραμένουν σε αφθονία εφόσον σχηματιστούν.

Ασκήσεις

Α1Β.1(α) Προσδιορίστε τους λόγους (i) των μέσων ταχυτήτων, (ii) των μέσων μεταφορικών κινητικών ενεργειών των μορίων H_2 και των ατόμων Hg στους 20 °C.
Α1Β.1(β) Προσδιορίστε τους λόγους (i) των μέσων ταχυτήτων, (ii) των μέσων μεταφορικών κινητικών ενεργειών των ατόμων He και των ατόμων Hg στους 25 °C.

Α1Β.2(α) Υπολογίστε την rms ταχύτητα των μορίων H_2 και των μορίων O_2 στους 20 °C.
Α1Β.2(β) Υπολογίστε την rms ταχύτητα των μορίων CO_2 και των ατόμων He στους 20 °C.

Α1Β.3(α) Χρησιμοποιήστε την κατανομή Maxwell–Boltzmann των ταχυτήτων για να εκτιμήσετε το κλάσμα των μορίων του N_2 στους 400 K που έχουν ταχύτητες από 200 m s^{-1} έως 210 m s^{-1}. *Υπόδειξη:* Το κλάσμα των μορίων με ταχύτητες στο διάστημα από v έως $v + dv$ ισούται με $f(v)dv$, όπου η $f(v)$ δίνεται από την εξ. 1Β.4.
Α1Β.3(β) Χρησιμοποιήστε την κατανομή Maxwell–Boltzmann των ταχυτήτων για να εκτιμήσετε το κλάσμα των μορίων του CO_2 στους 400 K που έχουν ταχύτητες από 400 m s^{-1} έως 405 m s^{-1}. Δείτε την υπόδειξη της Άσκησης Α1Β.3(α).

Α1Β.4(α) Ποια είναι σχετική μέση ταχύτητα των μορίων του N_2 και του H_2 σε ένα αέριο στους 25 °C;
Α1Β.4(β) Ποια είναι σχετική μέση ταχύτητα των μορίων του O_2 και του N_2 σε ένα αέριο στους 25 °C;

Α1Β.5(α) Υπολογίστε την πιο πιθανή ταχύτητα, τη μέση ταχύτητα, και τη σχετική μέση ταχύτητα των μορίων του CO_2 στους 20 °C.

Α1Β.5(β) Υπολογίστε την πιο πιθανή ταχύτητα, τη μέση ταχύτητα, και τη σχετική μέση ταχύτητα των μορίων του H_2 στους 20 °C.

Α1Β.6(α) Υπολογίστε τη συχνότητα κρούσεων των μορίων του H_2 σε ένα αέριο σε 1,00 atm και 25 °C.
Α1Β.6(β) Υπολογίστε τη συχνότητα κρούσεων των μορίων του O_2 σε ένα αέριο σε 1,00 atm και 25 °C.

Α1Β.7(α) Υποθέστε ότι ο αέρας αποτελείται από μόρια N_2 με διάμετρο κρούσης 395 pm. Υπολογίστε (i) τη μέση ταχύτητα των μορίων, (ii) τη μέση ελεύθερη διαδρομή, (iii) τη συχνότητα κρούσεων στον αέρα σε 1,0 atm και 25 °C.
Α1Β.7(β) Η καλύτερη εργαστηριακή αντλία κενού μπορεί να δημιουργήσει κενό περίπου 1 nTorr. Στους 25 °C και θεωρώντας ότι ο αέρας αποτελείται από μόρια N_2 με διάμετρο κρούσης 395 pm, υπολογίστε σε αυτήν την πίεση (i) τη μέση ταχύτητα των μορίων, (ii) τη μέση ελεύθερη διαδρομή, (iii) τη συχνότητα κρούσεων στο αέριο.

Α1Β.8(α) Σε ποια πίεση η μέση ελεύθερη διαδρομή του αργού στους 20 °C γίνεται συγκρίσιμη με τη διάμετρο ενός δοχείου όγκου 100 cm^3 που το περιέχει; Πάρτε $\sigma = 0{,}36$ nm^2.
Α1Β.8(β) Σε ποια πίεση η μέση ελεύθερη διαδρομή του αργού στους 20 °C γίνεται συγκρίσιμη με το δεκαπλάσιο της διαμέτρου των ίδιων των ατόμων; Πάρτε $\sigma = 0{,}36$ nm^2.

Α1Β.9(α) Σε υψόμετρο 20 km η θερμοκρασία είναι 217 K και η πίεση είναι 0,050 atm. Ποια είναι η μέση ελεύθερη διαδρομή των μορίων του N_2; ($\sigma = 0{,}43$ nm^2).
Α1Β.9(β) Σε υψόμετρο 15 km η θερμοκρασία είναι 217 K και η πίεση είναι 12,1 kPa. Ποια είναι η μέση ελεύθερη διαδρομή των μορίων του N_2; ($\sigma = 0{,}43$ nm^2).

Προβλήματα

Π1Β.1 Μια συσκευή αποτελείται από πέντε ομοαξονικούς δίσκους διαμέτρου 5,0 cm τοποθετημένους παράλληλα σε ίσες αποστάσεις 1,0 cm. Σε κάθε δίσκο υπάρχει μια ακτινική σχισμή, με τις σχισμές σε γειτονικούς δίσκους να διαφέρουν κατά 2,0°. Οι σχετικές εντάσεις, I, της ανιχνευόμενης δέσμης ατόμων Kr για δύο διαφορετικές θερμοκρασίες και για μια σειρά συχνοτήτων περιστροφής φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

ν/Hz	20	40	80	100	120
I (40 K)	0,846	0,513	0,069	0,015	0,002
I (100 K)	0,592	0,485	0,217	0,119	0,057

Βρείτε τις κατανομές των μοριακών ταχυτήτων, $f(v_x)$, σε αυτές τις θερμοκρασίες και ελέγξτε εάν συμφωνούν με τη θεωρητική πρόβλεψη για ένα μονοδιάστατο σύστημα για αυτό το, χαμηλής πίεσης, άνευ κρούσεων, σύστημα.

Π1Β.2 Θεωρήστε μόρια περιορισμένα να κινούνται σε ένα επίπεδο (ένα διδιάστατο αέριο). Υπολογίστε την κατανομή των ταχυτήτων και προσδιορίστε τη μέση ταχύτητα των μορίων σε θερμοκρασία T.

Π1Β.3 Ένας ειδικά κατασκευασμένος επιλογέας ταχυτήτων δέχεται μια δέσμη μορίων από έναν κλίβανο σε θερμοκρασία T αλλά εμποδίζει τη δίοδο μορίων με ταχύτητα μεγαλύτερη της μέσης. Ποια είναι η μέση ταχύτητα της εξερχόμενης δέσμης, σε σχέση με την αρχική τιμή, αν το σύστημα θεωρηθεί ως μονοδιάστατο;

Π1Β.4 Σύμφωνα με την κατανομή Maxwell–Boltzmann, ποιο είναι το ποσοστό των μορίων που έχουν (i) μεγαλύτερη, (ii) μικρότερη από την rms ταχύτητα; (iii) Ποια είναι τα ποσοστά των μορίων που έχουν ταχύτητα μεγαλύτερη και μικρότερη από τη μέση ταχύτητα; *Υπόδειξη:* χρησιμοποιήστε μαθηματικό λογισμικό για να υπολογίσετε τα ολοκληρώματα.

Π1Β.5 Υπολογίστε το ποσοστό των μορίων ενός αερίου που έχουν ταχύτητα σε διάστημα Δv γύρω από την τιμή nv_{mp} σε σχέση με εκείνα στο ίδιο διάστημα γύρω από την v_{mp}. Ο υπολογισμός αυτός μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση του ποσοστού των πολύ ενεργητικών μορίων (που είναι σημαντικό για αντιδράσεις). Υπολογίστε τον λόγο για $n = 3$ και $n = 4$.

Π1Β.6 Να εξαγάγετε μια σχέση για το $\langle v^n \rangle^{1/n}$ από την κατανομή Maxwell–Boltzmann των ταχυτήτων. *Υπόδειξη:* Θα χρειαστείτε τα ολοκληρώματα που δίνονται στο *Τμήμα πηγών* ή θα πρέπει να χρησιμοποιήσετε μαθηματικό λογισμικό.

Π1Β.7 Υπολογίστε την ταχύτητα διαφυγής (την ελάχιστη αρχική ταχύτητα για να μεταφερθεί ένα αντικείμενο στο άπειρο) από την επιφάνεια ενός πλανήτη ακτίνας R. Ποια είναι η τιμή της για (i) τη Γη, $R = 6{,}37 \times 10^6$ m, $g = 9{,}81$ m s^{-2},

(ii) τον Άρη, $R = 3{,}38 \times 10^6$ m, $m_{Άρη}/m_{Γης} = 0{,}108$. Σε ποιες θερμοκρασίες τα μόρια των H_2, He, και O_2 έχουν μέσες ταχύτητες ίσες με τις ταχύτητες διαφυγής τους; Ποιο ποσοστό των μορίων έχουν αρκετή ταχύτητα για να διαφύγουν όταν η θερμοκρασία είναι (i) 240 K, (ii) 1500 K; Υπολογισμοί αυτού του είδους είναι πολύ σημαντικοί στη μελέτη της σύστασης των πλανητικών ατμοσφαιρών.

Π1Β.8 Παραστήστε γραφικά διαφορετικές κατανομές Maxwell–Boltzmann διατηρώντας τη γραμμομοριακή μάζα σταθερή στα 100 g mol^{-1} και μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία του δείγματος μεταξύ των τιμών 200 K και 2000 K.

Π1Β.9 Υπολογίστε αριθμητικά το κλάσμα των μορίων του O_2 με ταχύτητες στο διάστημα από 100 m s^{-1} έως 200 m s^{-1} σε ένα αέριο στους 300 K και στους 1000 K.

Π1Β.10 Το μέγιστο της κατανομής Maxwell–Boltzmann εμφανίζεται όταν $df(v)/dv = 0$. Βρείτε, με παραγώγιση, μια έκφραση για την πιο πιθανή ταχύτητα μορίων γραμμομοριακής μάζας M σε θερμοκρασία T.

Π1Β.11 Το μόριο του μεθανίου, CH_4, μπορεί να θεωρηθεί ως σφαιρικό, με ακτίνα 0,38 nm. Σε πόσες κρούσεις μετέχει ένα μόριο μεθανίου αν ποσότητα 0,10 mol CH_4(g) διατηρείται στους 25 °C σε δοχείο όγκου 1,0 dm^3;

ΕΝΟΤΗΤΑ 1Γ Πραγματικά αέρια

Ερωτήσεις ανάπτυξης

Ε1Γ.1 Εξηγήστε πώς μεταβάλλεται ο παράγοντας συμπιεστότητας με την πίεση και τη θερμοκρασία και περιγράψτε πώς αποκαλύπτει πληροφορίες για τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις στα πραγματικά αέρια.

Ε1Γ.2 Ποια είναι η σημασία των κρίσιμων σταθερών;

Ε1Γ.3 Να περιγράψετε το πώς καταστρώνεται η εξίσωση van der Waals και να προτείνετε έναν συλλογισμό για την εξαγωγή κάποιας άλλης από τις εξισώσεις του Πίνακα 1Γ.4.

Ε1Γ.4 Εξηγήστε πώς η εξίσωση van der Waals δικαιολογεί την κρίσιμη συμπεριφορά.

Ασκήσεις

Α1Γ.1(α) Υπολογίστε την πίεση που ασκείται από 1,0 mol C_2H_6 που συμπεριφέρεται ως αέριο van der Waals όταν είναι περιορισμένο υπό τις ακόλουθες συνθήκες: (i) στους 273,15 K σε 22,414 dm^3, (ii) στους 1000 K σε 100 cm^3. Χρησιμοποιήστε τα δεδομένα του Πίνακα 1Γ.3 του *Τμήματος πηγών*.

Α1Γ.1(β) Υπολογίστε την πίεση που ασκείται από 1,0 mol H_2S που συμπεριφέρεται ως αέριο van der Waals όταν είναι περιορισμένο υπό τις ακόλουθες συνθήκες: (i) στους 273,15 K σε 22,414 dm^3, (ii) στους 500 K σε 150 cm^3. Χρησιμοποιήστε τα δεδομένα του Πίνακα 1Γ.3 του *Τμήματος πηγών*.

Α1Γ.2(α) Εκφράστε τις παραμέτρους van der Waals $a = 0{,}751$ atm dm^6 mol^{-2} και $b = 0{,}0226$ dm^3 mol^{-1} σε θεμελιώδεις μονάδες SI (kg, m, s, και mol).

Α1Γ.2(β) Εκφράστε τις παραμέτρους van der Waals $a = 1{,}32$ atm dm^6 mol^{-2} και $b = 0{,}0436$ dm^3 mol^{-1} σε θεμελιώδεις μονάδες SI (kg, m, s, και mol).

Α1Γ.3(α) Ένα αέριο σε 250 K και 15 atm έχει γραμμομοριακό όγκο 12 τοις εκατό μικρότερο από εκείνον που υπολογίζεται από τον νόμο των τέλειων αερίων. Υπολογίστε (α) τον παράγοντα συμπιεστότητας υπό αυτές τις συνθήκες και (β) τον γραμμομοριακό όγκο του αερίου. Ποιες υπερισχύουν στο δείγμα, οι ελκτικές ή οι απωστικές δυνάμεις;

Α1Γ.3(β) Ένα αέριο σε 350 K και 12 atm έχει γραμμομοριακό όγκο 12 τοις εκατό μεγαλύτερο από εκείνον που υπολογίζεται από τον νόμο των τέλειων αερίων. Υπολογίστε (α) τον παράγοντα συμπιεστότητας υπό αυτές τις συνθήκες και (β) τον γραμμομοριακό όγκο του αερίου. Ποιες υπερισχύουν στο δείγμα, οι ελκτικές ή οι απωστικές δυνάμεις;

Α1Γ.4(α) Σε μια βιομηχανική διεργασία, άζωτο θερμαίνεται στους 500 K υπό σταθερό όγκο 1,000 m^3. Η μάζα του αερίου είναι 92,4 kg. Χρησιμοποιήστε την εξίσωση van der Waals για να προσδιορίσετε κατά προσέγγιση την πίεση του αερίου στη θερμοκρασία λειτουργίας των 500 K. Για το άζωτο, $a = 1{,}352$ dm^6 atm mol^{-2}, $b = 0{,}0387$ dm^3 mol^{-1}.

Α1Γ.4(β) Οι φιάλες συμπιεσμένου αερίου γεμίζονται τυπικά υπό πίεση 200 bar. Για το οξυγόνο, ποιος θα ήταν ο γραμμομοριακός όγκος σε αυτή την πίεση και στους 25 °C με βάση (α) την εξίσωση των τέλειων αερίων, (β) την εξίσωση van der Waals; Δίνεται ότι για το οξυγόνο, $a = 1{,}364$ dm^6 atm mol^{-2}, $b = 3{,}19 \times 10^{-2}$ dm^3 mol^{-1}.

Α1Γ.5(α) Έστω ότι 10,0 mol C_2H_6(g) περιορίζονται σε 4,860 dm^3 στους 27 °C. Προβλέψτε την πίεση που ασκείται από το αιθάνιο μέσω της καταστατικής εξίσωσης (α) των τέλειων αερίων και (β) van der Waals. Υπολογίστε τον παράγοντα συμπιεστότητας με βάση αυτούς τους υπολογισμούς. Δίνεται ότι για το αιθάνιο, $a = 5{,}507$ dm^6 atm mol^{-2}, $b = 0{,}0651$ dm^3 mol^{-1}.

Α1Γ.5(β) Σε 300 K και 20 atm, ο παράγοντας συμπιεστότητας ενός αερίου είναι 0,86. Υπολογίστε (i) τον όγκο που καταλαμβάνουν 8,2 mmol μορίων του αερίου σε αυτές τις συνθήκες και (ii) μια προσεγγιστική τιμή του δεύτερου συντελεστή virial, B, στους 300 K.

Α1Γ.6(α) Οι κρίσιμες σταθερές του μεθανίου είναι $p_c = 45{,}6$ atm, $V_c = 98{,}7$ cm^3 mol^{-1}, και $T_c = 190{,}6$ K. Υπολογίστε τις παραμέτρους van der Waals του αερίου και εκτιμήστε την ακτίνα των μορίων.

Α1Γ.6(β) Οι κρίσιμες σταθερές του αιθανίου είναι $p_c = 48{,}20$ atm, $V_c = 148$ cm^3 mol^{-1}, και $T_c = 305{,}4$ K. Υπολογίστε τις παραμέτρους van der Waals του αερίου και εκτιμήστε την ακτίνα των μορίων.

Α1Γ.7(α) Χρησιμοποιήστε τις παραμέτρους van der Waals για το χλώριο από τον Πίνακα 1Γ.3 του *Τμήματος πηγών* για να υπολογίσετε προσεγγιστικές τιμές (i) της θερμοκρασίας Boyle του χλωρίου μέσω της σχέσης $T_B = a/Rb$ και (ii) της ακτίνας ενός μορίου Cl_2 αν αυτό θεωρηθεί σφαιρικό.

Α1Γ.7(β) Χρησιμοποιήστε τις παραμέτρους van der Waals για το υδρόθειο από τον Πίνακα 1Γ.3 του *Τμήματος πηγών* για να υπολογίσετε προσεγγιστικές τιμές (i) της θερμοκρασίας Boyle του αερίου μέσω της σχέσης $T_B = a/Rb$ και (ii) της ακτίνας ενός μορίου H_2S αν αυτό θεωρηθεί σφαιρικό.

Α1Γ.8(α) Βρείτε τις τιμές πίεσης και θερμοκρασίας για τις οποίες 1,0 mol (i) NH_3, (ii) Xe, (iii) He θα βρίσκεται σε καταστάσεις που αντιστοιχούν σε 1,0 mol H_2 σε 1,0 atm και 25 °C.

Α1Γ.8(β) Βρείτε τις τιμές πίεσης και θερμοκρασίας για τις οποίες 1,0 mol (i) H_2O (ii) CO_2, (iii) Ar θα βρίσκεται σε καταστάσεις που αντιστοιχούν σε 1,0 mol N_2 σε 1,0 atm και 25 °C.

Α1Γ.9(α) Ένα αέριο υπακούει στην εξίσωση van der Waals με συντελεστή $a = 0{,}50$ m^6 Pa mol^{-2}. Ο γραμμομοριακός του όγκος βρέθηκε ίσος με $5{,}00 \times 10^{-4}$ m^3 mol^{-1} σε 273 K και 3,0 MPa. Από αυτές τις πληροφορίες υπολογίστε τη σταθερά van der Waals b. Ποιος είναι ο παράγοντας συμπιεστότητας αυτού του αερίου στην επικρατούσα θερμοκρασία και πίεση;

Α1Γ.9(β) Ένα αέριο υπακούει στην εξίσωση van der Waals με συντελεστή $a = 0{,}76$ m^6 Pa mol^{-2}. Ο γραμμομοριακός του όγκος βρέθηκε ίσος με $4{,}00 \times 10^{-4}$ m^3 mol^{-1} σε 288 K και 4,0 MPa. Από αυτές τις πληροφορίες υπολογίστε τη σταθερά van der Waals b. Ποιος είναι ο παράγοντας συμπιεστότητας αυτού του αερίου στην επικρατούσα θερμοκρασία και πίεση;

Προβλήματα

Π1Γ.1 Ποια πίεση θα ασκούσαν 4,56 g αέριου αζώτου μέσα σε δοχείο όγκου 2,25 dm^3 και σε 273 K αν το άζωτο υπάκουε στην καταστατική εξίσωση virial έως και τους δύο πρώτους όρους;

Π1Γ.2 Υπολογίστε τον γραμμομοριακό όγκο του αέριου χλωρίου σε 350 K και 2,30 atm χρησιμοποιώντας (α) τον νόμο των τέλειων αερίων και (β) την εξίσωση van der Waals. Χρησιμοποιήστε την απάντηση στο (α) για να υπολογίσετε μια πρώτη προσέγγιση του όρου διόρθωσης για έλξη και στη συνέχεια χρησιμοποιήστε διαδοχικές προσεγγίσεις για να πάρετε μια αριθμητική απάντηση για το (β).

Π1Γ.3 Μετρήσεις για το αργό στους 273 K έδωσαν $B = -21{,}7\ cm^3\ mol^{-1}$ και $C = 1200\ cm^6\ mol^{-2}$, όπου B και C ο δεύτερος και ο τρίτος συντελεστής virial στο ανάπτυγμα του Z σε δυνάμεις του $1/V_m$. Υποθέτοντας ότι ο νόμος των τέλειων αερίων ισχύει ικανοποιητικά για την εκτίμηση του γραμμομοριακού όγκου, υπολογίστε τον παράγοντα συμπιεστότητας του αργού σε 100 atm και 273 K. Από το αποτέλεσμά σας, εκτιμήστε τον γραμμομοριακό όγκο του αργού υπό αυτές τις συνθήκες.

Π1Γ.4 Υπολογίστε τον όγκο που καταλαμβάνει 1,00 mol N_2 χρησιμοποιώντας την εξίσωση van der Waals στη μορφή του αναπτύγματος virial (α) στην κρίσιμη θερμοκρασία, (β) στη θερμοκρασία Boyle. Υποθέστε ότι η πίεση είναι παντού 10 atm. Σε ποια από τις θερμοκρασίες το αέριο συμπεριφέρεται περισσότερο ως τέλειο; Χρησιμοποιήστε τα ακόλουθα δεδομένα: $T_c = 126{,}3$ K, $T_B = 327{,}2$ K, $a = 1{,}390\ dm^6\ atm\ mol^{-2}$, $b = 0{,}0391\ dm^3\ mol^{-1}$.

Π1Γ.5‡ Ο δεύτερος συντελεστής virial του μεθανίου μπορεί να προσεγγιστεί από την εμπειρική εξίσωση $B(T) = a + e^{-c/T^2}$, όπου $a = -0{,}1993\ bar^{-1}$, $b = 0{,}2002\ bar^{-1}$, και $c = 1131\ K^2$ με $300\ K < T < 600\ K$. Ποια είναι η θερμοκρασία Boyle του μεθανίου;

Π1Γ.6 Πόσο ικανοποιητικά το αέριο αργό σε 400 K και 3 atm προσεγγίζει ένα τέλειο αέριο; Αξιολογήστε την προσέγγιση καταγράφοντας τη διαφορά μεταξύ των γραμμομοριακών όγκων ως ποσοστό του γραμμομοριακού όγκου του τέλειου αερίου.

Π1Γ.7 Η πυκνότητα των υδρατμών σε 327,6 atm και 776,4 K είναι 133,2 kg m^{-3}. Δεδομένων ότι για το νερό είναι $a = 5{,}464\ dm^6\ atm\ mol^{-2}$, $b = 0{,}03049\ dm^3\ mol^{-1}$, και $M = 18{,}02\ g\ mol^{-1}$, υπολογίστε (α) τον γραμμομοριακό όγκο. Έπειτα υπολογίστε τον συντελεστή συμπιεστότητας (β) από τα δεδομένα, και (γ) από το ανάπτυγμα virial της εξίσωσης van der Waals.

Π1Γ.8 Ο κρίσιμος όγκος και η κρίσιμη πίεση κάποιου αερίου είναι $160\ cm^3\ mol^{-1}$ και 40 atm, αντίστοιχα. Εκτιμήστε την κρίσιμη θερμοκρασία υποθέτοντας ότι το αέριο υπακούει στην καταστατική εξίσωση Berthelot. Εκτιμήστε την ακτίνα των μορίων του αερίου υποθέτοντας ότι είναι σφαιρικά.

Π1Γ.9 Εκτιμήστε τους συντελεστές a και b στην καταστατική εξίσωση Dieterici από τις κρίσιμες σταθερές του ξένου. Υπολογίστε την πίεση που ασκεί 1,0 mol Xe όταν είναι περιορισμένο σε 1,0 dm^3 στους 25 °C.

Π1Γ.10 Για αέριο van der Waals με δεδομένες τιμές των a και b, βρείτε τις συνθήκες για τις οποίες είναι $Z < 1$ και $Z > 1$.

Π1Γ.11 Εκφράστε την καταστατική εξίσωση van der Waals ως ανάπτυγμα virial σε δυνάμεις του $1/V_m$ και λάβετε εκφράσεις για τα B και C συναρτήσει των παραμέτρων a και b. Το ανάπτυγμα που θα χρειαστείτε είναι το $(1-x)^{-1} = 1 + x + x^2 + \cdots$. Από μετρήσεις για το αργό προέκυψαν οι τιμές $B = -21{,}7\ cm^3\ mol^{-1}$ και $C = 1200\ cm^6\ mol^{-2}$ για τους συντελεστές virial στους 273 K. Ποιες είναι οι τιμές των a και b στην αντίστοιχη καταστατική εξίσωση van der Waals;

Π1Γ.12 Οι κρίσιμες σταθερές ενός αερίου van der Waals μπορούν να βρεθούν θέτοντας τις ακόλουθες παραγώγους ίσες με μηδέν στο κρίσιμο σημείο:

$$\frac{dp}{dV_m} = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} = 0$$

$$\frac{d^2p}{dV_m^2} = \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4} = 0$$

Λύστε αυτό το σύστημα εξισώσεων και έπειτα χρησιμοποιήστε την εξ. 1Γ.5β για να δείξετε ότι τα p_c, V_c, και T_c δίνονται από την εξ. 1Γ.6.

Π1Γ.13 Ένας επιστήμονας πρότεινε την ακόλουθη καταστατική εξίσωση:

$$p = \frac{RT}{V_m} = \frac{B}{V_m^2} - \frac{C}{V_m^3}$$

Δείξτε ότι η εξίσωση οδηγεί σε κρίσιμη συμπεριφορά. Βρείτε τις κρίσιμες σταθερές του αερίου συναρτήσει των B και C καθώς και μια έκφραση για τον κρίσιμο παράγοντα συμπιεστότητας.

Π1Γ.14 Οι εξισώσεις 1Γ.3α και 1Γ.3β είναι αναπτύγματα ως προς p και $1/V_m$, αντίστοιχα. Βρείτε τη σχέση μεταξύ των B, C και B', C'.

Π1Γ.15 Ο δεύτερος συντελεστής virial B' μπορεί να προκύψει από μετρήσεις της πυκνότητας ρ ενός αερίου σε μια σειρά πιέσεων. Δείξτε ότι η γραφική παράσταση του p/ρ ως προς p πρέπει να είναι ευθεία με κλίση ανάλογη του B'. Χρησιμοποιήστε τα δεδομένα για τον διμεθυλαιθέρα από το Πρόβλημα Π1Α.5 για να βρείτε τις τιμές των B' και B στους 25 °C.

Π1Γ.16 Η καταστατική εξίσωση ενός ορισμένου αερίου δίνεται από τη σχέση $p = RT/V_m + (a + bT)/V_m^2$, όπου a και b σταθερές. Βρείτε το $(\partial V_m/\partial T)_p$.

Π1Γ.17 Υπό ποιες συνθήκες μπορεί να σχηματιστεί υγρό άζωτο με εφαρμογή πίεσης και μόνο;

Π1Γ.18 Οι ακόλουθες καταστατικές εξισώσεις χρησιμοποιούνται ενίοτε για προσεγγιστικούς υπολογισμούς για τα αέρια:
(αέριο Α) $pV_m = RT(1 + b/V_m)$, (αέριο Β) $p(V_m - b) = RT$.
Υποθέτοντας ότι υπάρχουν αέρια που όντως υπακούουν σε αυτές τις καταστατικές εξισώσεις, θα ήταν δυνατόν να υγροποιηθεί είτε το αέριο Α είτε το Β; Θα είχαν κρίσιμη θερμοκρασία; Εξηγήστε την απάντησή σας.

Π1Γ.19 Βρείτε μια έκφραση για τον παράγοντα συμπιεστότητας ενός αερίου που υπακούει στην καταστατική εξίσωση $p(V - nb) = nRT$, όπου b και R σταθερές. Αν η πίεση και η θερμοκρασία είναι τέτοιες ώστε $V_m = 10b$, ποια είναι η αριθμητική τιμή του παράγοντα συμπιεστότητας;

Π1Γ.20 Ποια θα ήταν η αντίστοιχη κατάσταση της αμμωνίας, για τις συνθήκες που περιγράφονται για το αργό στη σύντομη εφαρμογή 1Γ.5;

Π1Γ.21‡ Οι Stewart και Jacobsen έχουν δημοσιεύσει μια σύνοψη των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων του αργού (R.B. Stewart and R.T. Jacobsen, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **18**, 639 (1989)) η οποία περιελάμβανε την ακόλουθη ισόθερμη στους 300 K.

p/MPa	0,4000	0,5000	0,6000	0,8000	1,000
$V_m/(dm^3\ mol^{-1})$	6,2208	4,9736	4,1423	3,1031	2,4795
p/MPa	1,500	2,000	2,500	3,000	4,000
$V_m/(dm^3\ mol^{-1})$	1,6483	1,2328	0,98357	0,81746	0,60998

(α) Υπολογίστε τον δεύτερο συντελεστή virial, B, σε αυτή τη θερμοκρασία.
(β) Χρησιμοποιήστε λογισμικό μη γραμμικής προσαρμογής καμπύλης για να υπολογίσετε τον τρίτο συντελεστή virial, C, σε αυτή τη θερμοκρασία.

Π1Γ.22 Χρησιμοποιήστε την καταστατική εξίσωση van der Waals και μαθηματικό λογισμικό ή λογιστικό φύλλο για να παραστήσετε γραφικά την πίεση 1,5 mol CO_2(g) ως προς τον όγκο καθώς το αέριο συμπιέζεται από τα 30 dm^3 στα 15 dm^3 στους (α) 273 K, (β) 373 K. (γ) Ξανασχεδιάστε τις γραφικές παραστάσεις σε άξονες p ως προς $1/V$.

Π1Γ.23 Υπολογίστε τον γραμμομοριακό όγκο του χλωρίου με βάση την καταστατική εξίσωση van der Waals σε 250 K και 150 kPa και υπολογίστε την ποσοστιαία διαφορά από την τιμή που προβλέπει η εξίσωση των τέλειων αερίων.

Π1Γ.24 Υπάρχει συνδυασμός συνθηκών για τις οποίες ο παράγοντας συμπιεστότητας ενός αερίου van der Waals εμφανίζει ελάχιστο; Αν ναι, πώς εξαρτώνται η θέση και η τιμή του ελαχίστου του Z από τους συντελεστές a και b;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 Οι ιδιότητες των αερίων

Γενικές δραστηριότητες

Δ1.1 Ξεκινήστε από την κατανομή Maxwell–Boltzmann και καταλήξτε σε μια έκφραση για την πιο πιθανή ταχύτητα των μορίων ενός αερίου σε θερμοκρασία T. Στη συνέχεια, δείξτε ότι ισχύει το συμπέρασμα της ισοκατανομής, ότι δηλαδή η μέση μεταφορική κινητική μορίων που είναι ελεύθερα να κινούνται στις τρεις διαστάσεις είναι $\frac{3}{2}kT$.

Δ1.2 Τα κύρια συστατικά της ατμόσφαιρας της Γης είναι διατομικά μόρια, τα οποία μπορούν και να περιστρέφονται εκτός από το να μεταφέρονται. Δεδομένου ότι η πυκνότητα της μεταφορικής κινητικής ενέργειας της ατμόσφαιρας είναι $0{,}15\,\mathrm{J\,cm^{-3}}$, ποια είναι η πυκνότητα ολικής κινητικής ενέργειας, συμπεριλαμβανομένης και της περιστροφής;

Δ1.3 Τα μόρια του μεθανίου, CH_4, μπορούν να θεωρηθούν σφαιρικά, με ενεργό διατομή κρούσης $\sigma = 0{,}46\,\mathrm{nm^2}$. Εκτιμήστε την τιμή της παραμέτρου van der Waals, b, υπολογίζοντας τον γραμμομοριακό όγκο που αποκλείεται από τα μόρια του μεθανίου.