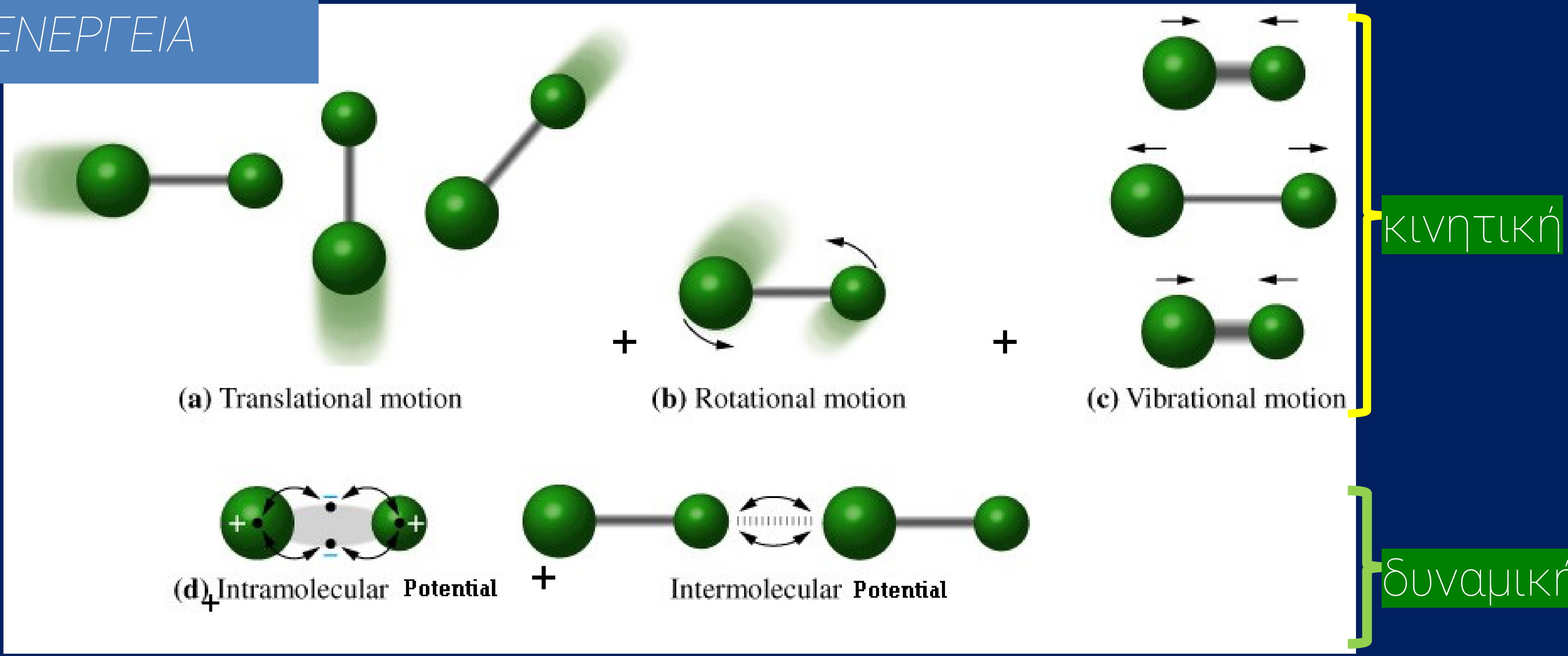
ΕΣΩΤΕΡΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ

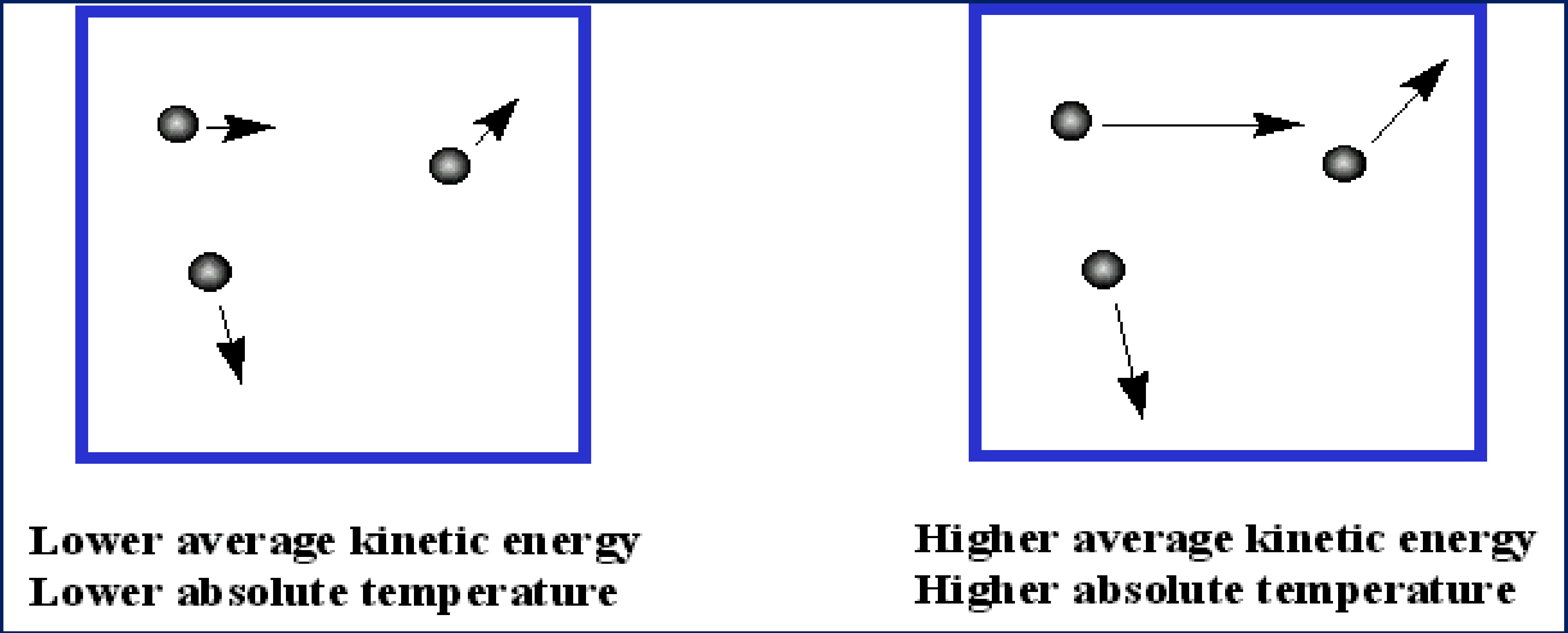


Εσωτερική ενέργεια: Το άθροισμα της κινητικής (εσωτερική κινητική ενέργεια ή θερμική ενέργεια) και δυναμικής ενέργειας (δεσμών κλπ) όλων των σωματιδίων (ατόμων ή μορίων) του συστήματος.

** Δεν περιλαμβάνεται η συλλογική κίνηση, πχ η ελεύθερη πτώση στερεού σώματος δίνει κινητική και δυναμική ενέργεια που ΔΕΝ είναι εσωτερική ενέργεια*

Η εσωτερική **κινητική** ενέργεια εκφράζει την μέση κινητική ενέργεια των μορίων και σχετίζεται με την αίσθηση της θερμοκρασίας.

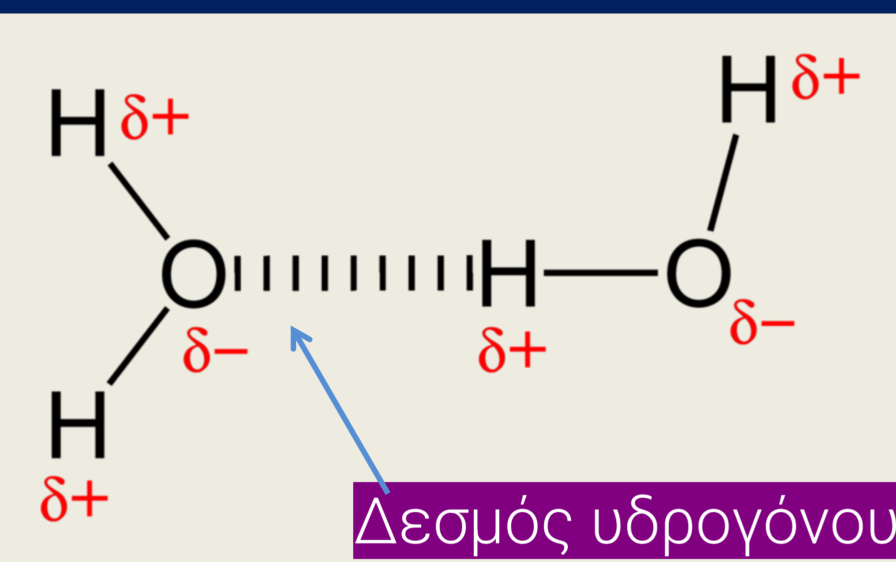
Εάν αγγίζοντας με το χέρι σας ένα ξένο σώμα (δηλαδή, τα άτομα της επιφάνειας του χεριού σας έρχονται κοντά στα άτομα της επιφάνειας του σώματος) μεταφέρεται περισσότερη εσωτερική κινητική ενέργεια από το ξένο σώμα προς το χέρι σας, τότε αισθάνεστε το σώμα «θερμό». Αντίθετα, αν περισσότερη εσωτερική κινητική ενέργεια μεταφέρεται από το χέρι σας προς το ξένο σώμα, αισθάνεστε το σώμα «ψυχρό».

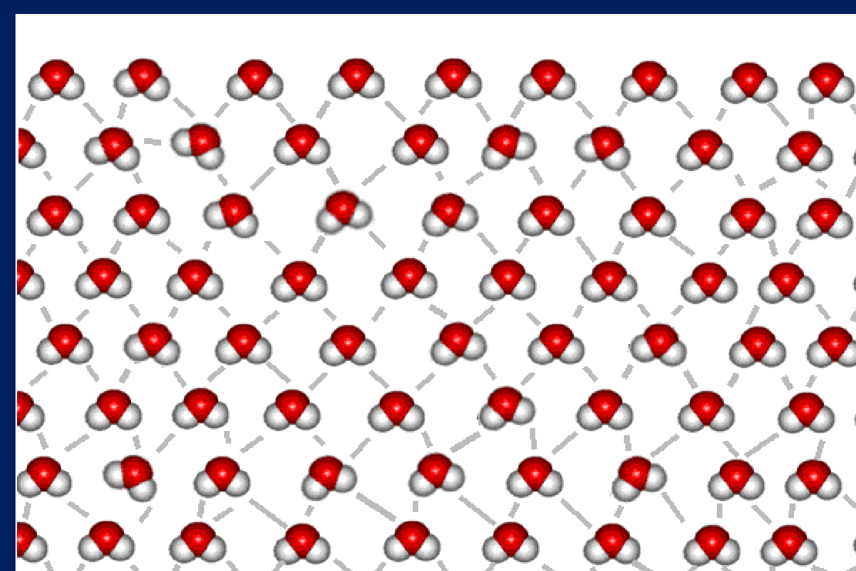


Η εσωτερική **δυναμική** ενέργεια σχετίζεται με την ενεργεια των δεσμων και αλληλεπιδρασεων αναμεσα στα μορια.

Όταν **π.χ το νερό βράζει**, σπαζουν οι δεσμοι υδρογονου αναμεσα στα μορια και ετσι μεταβάλλεται το **μέρος** της εσωτερικης ενεργειας που αποτελει την **δυναμική ενέργεια** αναμεσα στα μορια νερου.

Αντίθετα η θερμοκρασια του νερου παραμενει ιση με 100 ^{0}C, αρα **δεν** μεταβάλλεται η μεση κινητικη ενεργεια των μοριων του συστηματος κατά τη διαρκεια του βρασμου.





ΙΔΑΝΙΚΟ ΑΕΡΙΟ

Ως Ιδανικό ορίζουμε το αέριο όπου δεν υπάρχουν δυνάμεις μεταξύ των μορίων του, παρά μόνο ελαστικές κρούσεις (δηλ διατηρούν την κινητική ενέργεια).

Πολλά αέρια σε κανονικές συνθήκες συμπεριφέρονται ως ιδανικά.

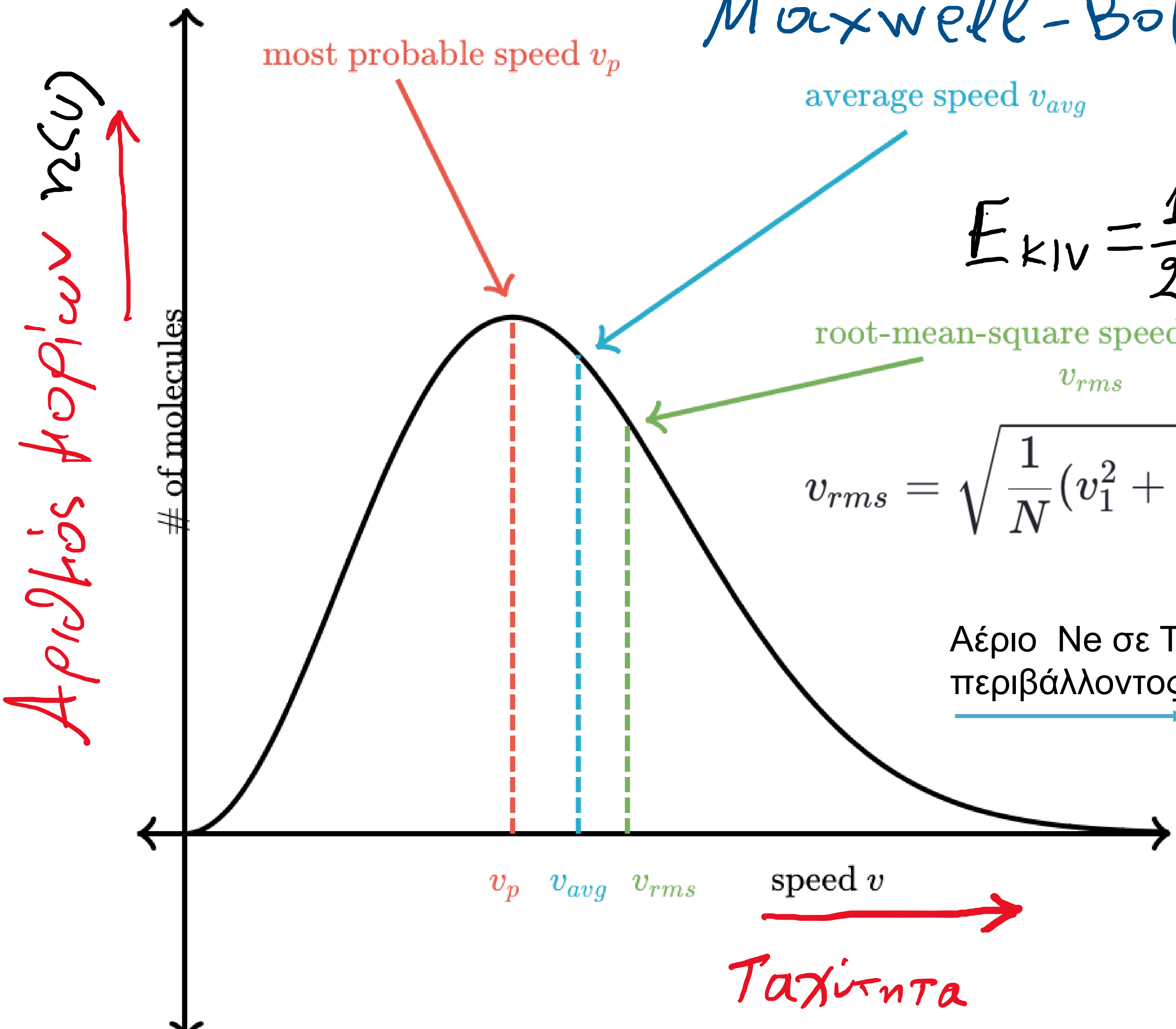
Το ιδανικό αέριο έχει μόνο κινητική ενέργεια.

Η κινητική ενέργεια των μορίων εξαρτάται από την απόλυτη θερμοκρασία.

Άρα η εσωτερική ενέργεια του ιδανικού αερίου εξαρτάται ΜΟΝΟ από την θερμοκρασία.

Κατανομή ταχυτήτων μορίων στο Ιδανικό Αέριο (συνολικά N μόρια)

Maxwell-Boltzmann



$$E_{κιν} = \frac{1}{2} m v_{rms}^2$$

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{1}{N}(v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 + \dots)}$$

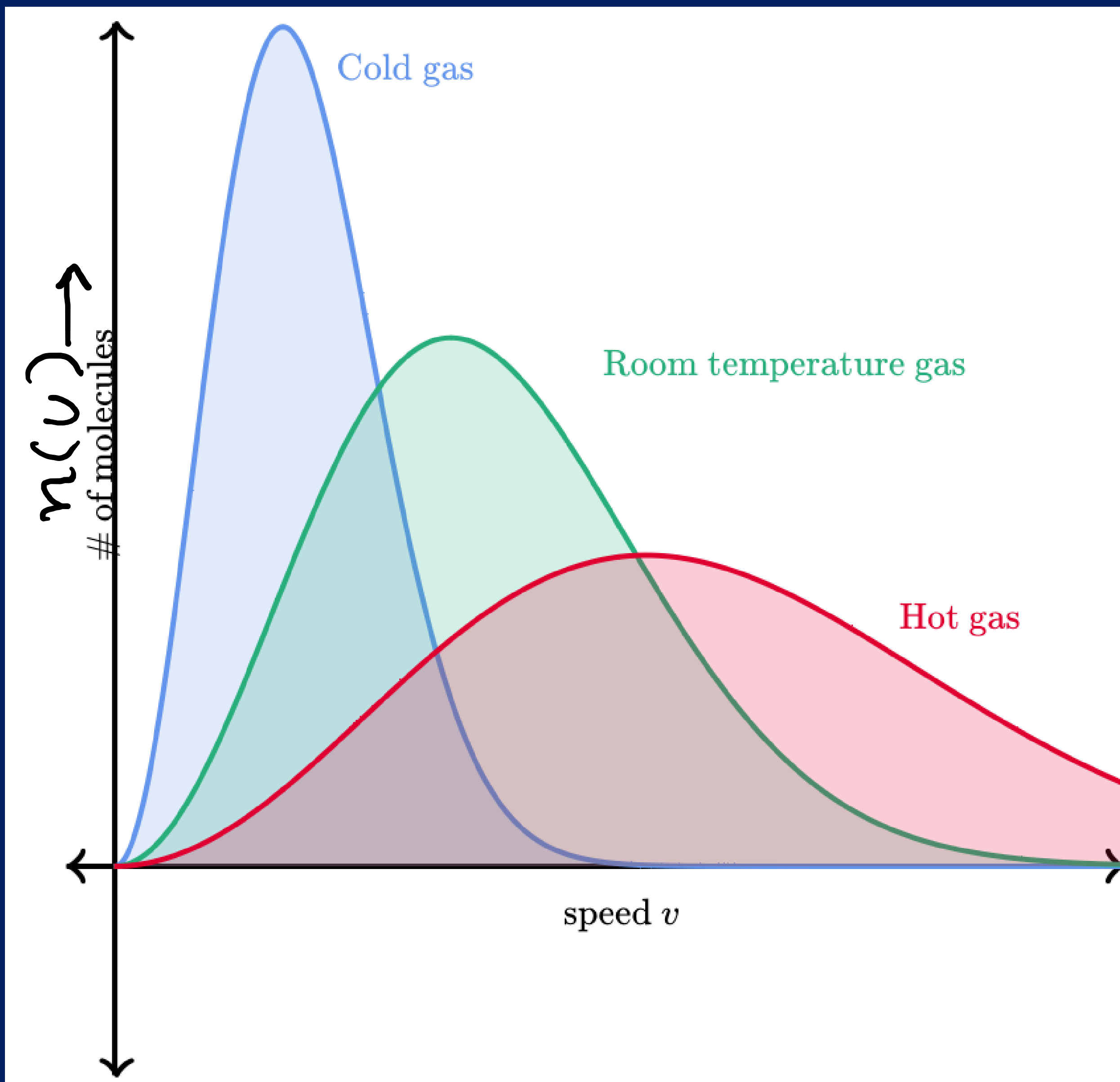
Αέριο Ne σε T περιβάλλοντος

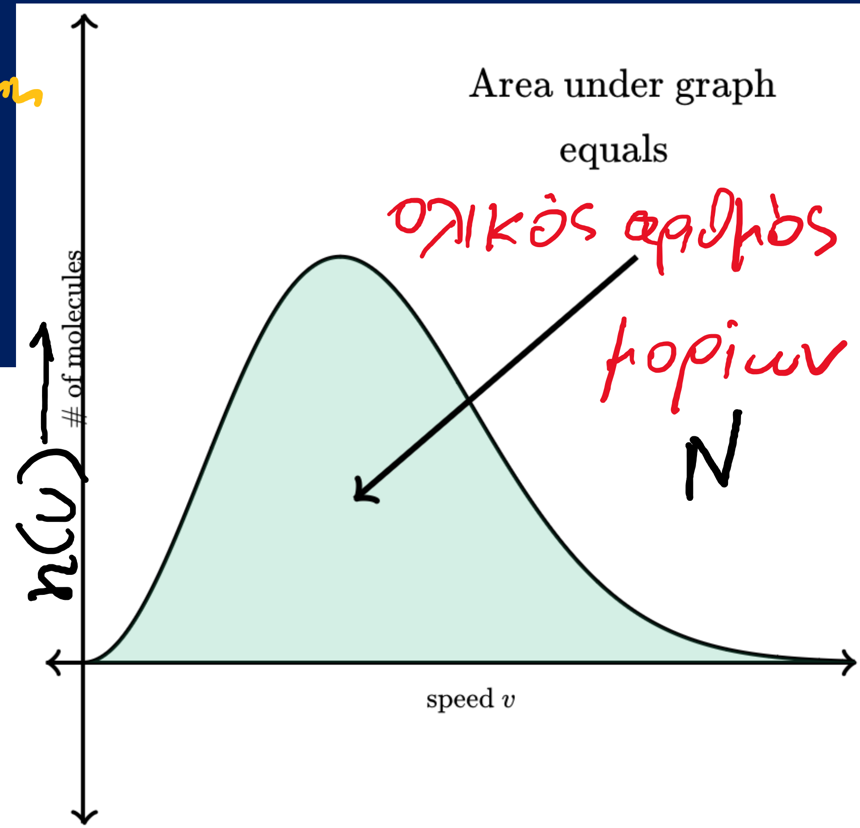
$$v_p = 491\,\frac{\text{m}}{\text{s}}$$

$$v_{avg} = 554\,\frac{\text{m}}{\text{s}}$$

$$v_{rms} = 602\,\frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Η κατανομή Maxwell-Boltzmann εξαρτάται από την θερμοκρασία





Επιφάνεια κάτω από την καμπύλη = σταθ.

Αύξηση $T \Rightarrow$ διεύρυνση καμπύλης $\Rightarrow$ χαμηλότερο μέγιστο

Μαθηματική έκφραση της κατανομής Maxwell-Boltzmann: $\frac{n(v)}{N} = P(v)$

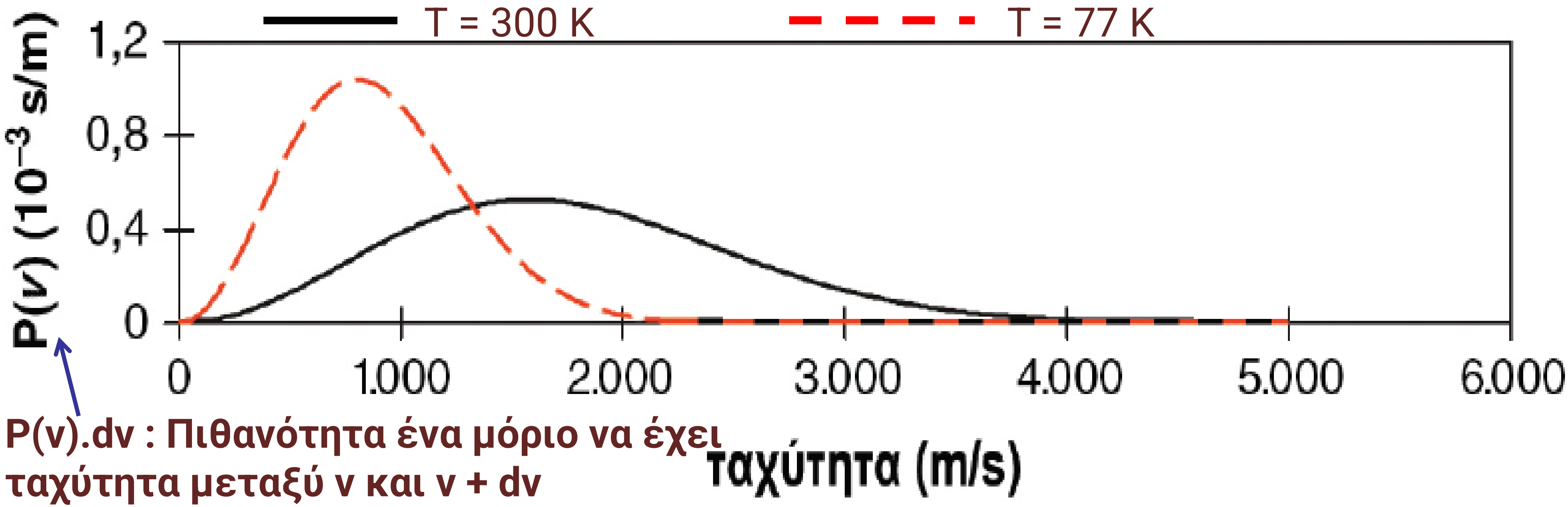
P(υ). du = πιθανότητα ένα μόριο να έχει ταχύτητα μεταξύ υ και υ + du
P(υ) : «πυκνότητα πιθανότητας»

Κατανομή του μέτρου της ταχύτητας
(3 διαστάσεις, $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$) :

$$\boxed{P(v) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{m}{kT}\right)^{3/2} \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{m \cdot v^2}{2kT}}}$$

ΚΙΝΗΤΙΚΟ-ΜΟΡΙΑΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΓΙΑ ΤΟ ΙΔΑΝΙΚΟ ΑΕΡΙΟ

Κατανομή Maxwell για τις ταχύτητες μορίων υδρογόνου:



P(v).dv : Πιθανότητα ένα μόριο να έχει ταχύτητα μεταξύ v και v + dv

* Καθώς η θερμοκρασία του αερίου αυξάνεται , η κατανομή ταχυτήτων μετατοπίζεται προς τις μεγαλύτερες τιμές και επομένως περισσότερα μόρια αερίου κινούνται ταχύτερα. Οι καμπύλες αυτές κανονικοποιούνται ώστε το εμβαδόν της επιφάνειας που ορίζεται κάτω από αυτές να παραμένει σταθερό (= 1 = βεβαιότητα).

Μεγαλύτερη θερμοκρασία → ευρύτερη κατανομή ταχυτήτων.

Αυτό εξηγεί και την ελάττωση του ύψους της κορυφής μεγίστου της καμπύλης κατά την αύξηση της θερμοκρασίας

Συνέπειες : **Μονοατομικό** Ιδανικό Αέριο

Σχέση $E_{κιν} - T$

m : μάζα ενός μορίου
M : μάζα 1 mole $M = m.N_A$
$k = R/N_A$, k : σταθ. Boltzmann, R : σταθ. αερίων, N_A : αριθ. Avogadro

$R = 8.314$ J/mol.K | $k = 1.38064852(79)\times10^{-23}$ J/K | $N_A = 6{,}022 \cdot 10^{23}/mol$

Μέση ταχύτητα **μονοατομικού** μορίου: είναι 0, επειδή τα μόρια κινούνται τυχαία. Άρα $\bar{\upsilon} = 0$

Για να υπολογίσουμε την μέση κινητική ενέργεια των μορίων, χρειαζόμαστε την μέση τιμή του τετραγώνου της ταχύτητας $\boxed{\overline{v^2}}$
Ορισμός:

$$\upsilon_{rms} = \sqrt{\overline{\upsilon^2}}$$

Το υ_{rms} υπολογίζεται από την κατανομή Maxwell:

$$\upsilon_{rms} = \sqrt{\int_0^\infty \upsilon^2 . P(\upsilon)\, d\upsilon} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

Η μέση κινητική ενέργεια των μορίων θα είναι:

$\frac{1}{2}\,m.v_{rms}^2$

$V_{rms} = \sqrt{\frac{3KT}{m}}$

$V_{rms}^2 = \overline{V^2}$

$K = \frac{R}{N_A}, \quad M = m.N_A$

$$\boxed{\frac{1}{2}\,m.\overline{v^2} = \frac{3}{2}k.T}$$

Σωματιδιακός τύπος (1 άτομο)

$$\boxed{\frac{1}{2}\,M.\overline{v^2} = \frac{3}{2}R.T}$$

Γραμμομοριακός τύπος (1 mole)

αυτή είναι η σχέση μεταξύ εσωτερικής ενέργειας και θερμοκρασίας για το μονοατομικό ιδανικό αέριο (για 1 άτομο ή 1 mole αντίστοιχα). (εσωτερική ενέργεια = κινητική ενέργεια για το ιδανικό αέριο)

Άρα για ένα ΜΟΝΟΑΤΟΜΙΚΟ ιδανικό αέριο αποτελούμενο από N άτομα:

$$\boxed{\text{Ολική Εσωτερική Ενέργεια } \mathrm{U} = \frac{3}{2}\mathrm{N.k.T}}$$

****

Αντίστοιχα, για ένα ΜΟΝΟΑΤΟΜΙΚΟ ιδανικό αέριο αποτελούμενο από n moles:

$$\boxed{\text{Ολική Εσωτερική Ενέργεια } \mathrm{U} = \frac{3}{2}\mathrm{n.R.T}}$$

Βαθμοί ελευθερίας

...είναι οι ανεξάρτητες μεταβλητές που απαιτούνται για τον καθορισμό της κατάστασής του

Απλούστερη περίπτωση: το υλικό σημείο έχει 3 βαθμούς ελευθερίας (μεταβλητές x, y, z στον χώρο). Το μονοατομικό μόριο μπορεί να θεωρηθεί ως υλικό σημείο.

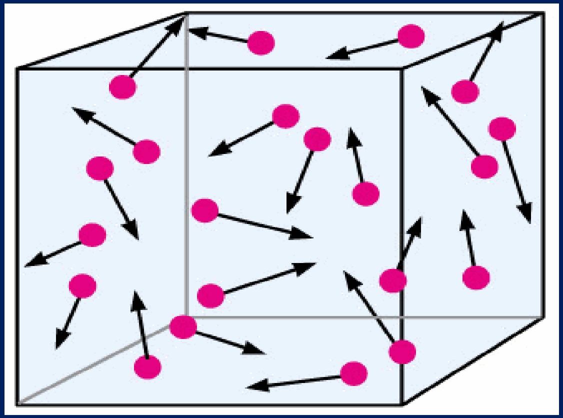
Σε πολυπλοκότερα συστήματα (πολυατομικά μόρια) οι βαθμοί ελευθερίας είναι περισσότεροι, καθώς προστίθενται οι περιστροφές, οι ταλαντώσεις, κλπ

ΚΙΝΗΤΙΚΟ-ΜΟΡΙΑΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΓΙΑ ΙΔΑΝΙΚΟ ΑΕΡΙΟ

Μονοατομικό Ιδανικό Αέριο εσωτερική ενέργεια = κινητική ενέργεια

$$\frac{1}{2}\,\mathrm{m}.\overline{\mathrm{v}^2} = \frac{3}{2}\mathrm{k}.\mathrm{T}$$

$$\frac{1}{2}\,\mathrm{M}.\overline{\mathrm{v}^2} = \frac{3}{2}\mathrm{R}.\mathrm{T}$$



Μονοατομικό αέριο → 3 βαθμοί ελευθερίας (μόνο μετατόπιση)

Άρα: εσωτερική ενέργεια **1** μορίου = 1/2 kT ανά βαθμό ελευθερίας

εσωτερική ενέργεια 1 γραμμομορίου = 1/2 RT ανά βαθμό ελευθερίας

Γενική περίπτωση (N_f βαθμοί ελευθερίας)

$$\frac{1}{2}.\mathbf{m}\overline{\boldsymbol{v}^2} = \boldsymbol{N_f}.\frac{1}{2}\mathbf{kT}$$

$$\frac{1}{2}.\mathbf{M}\overline{\boldsymbol{v}^2} = \boldsymbol{N_f}.\frac{1}{2}\mathbf{RT}$$

Θεώρημα ισοκατανομής της ενέργειας: η εσωτερική ενέργεια ισοκατανέμεται στους βαθμούς ελευθερίας ενός συστήματος

Άρα για ένα ιδανικό αέριο με N_f βαθμούς ελευθερίας, αποτελούμενο από N άτομα:

$$\boxed{\text{Ολική Εσωτερική Ενέργεια } U = \frac{N_f}{2} N.k.T}$$

****

Αντίστοιχα, για ένα ιδανικό αέριο με N_f βαθμούς ελευθερίας, αποτελούμενο από n moles:

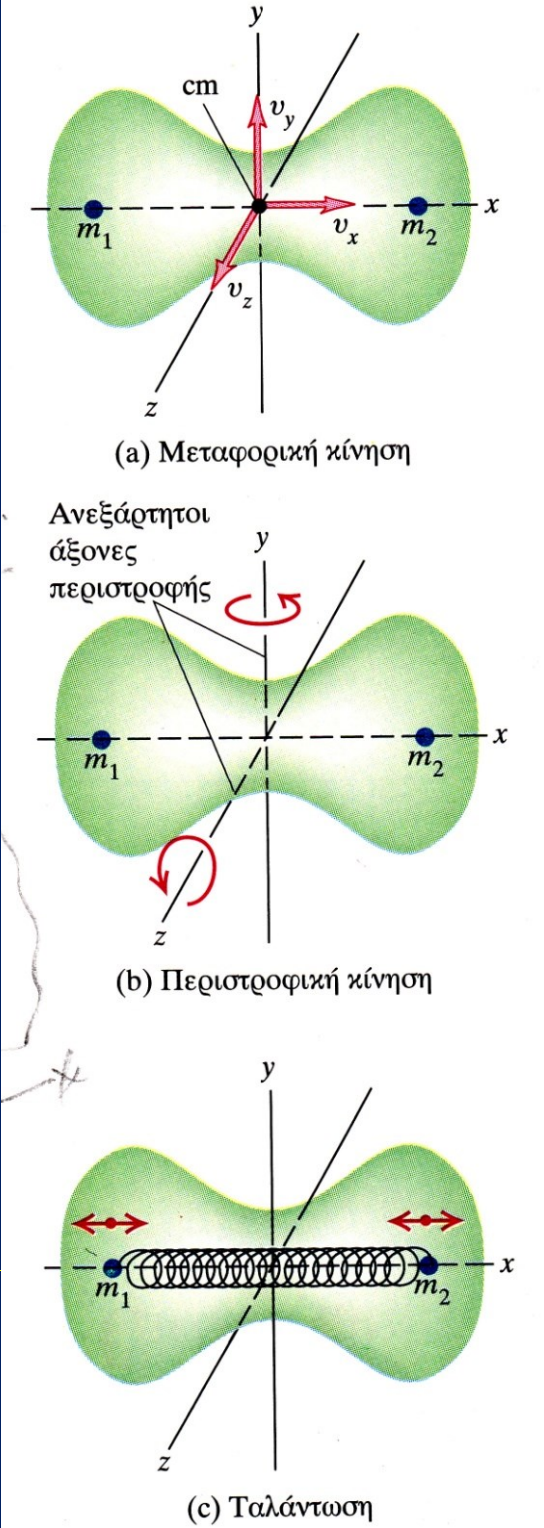
$$\boxed{\text{Ολική Εσωτερική Ενέργεια } U = \frac{N_f}{2} n.R.T}$$

Γραμμικό διατομικό μόριο – βαθμοί ελευθερίας
3 μετάθεσης, 2 περιστροφής, 1 ταλάντωσης
→ *σύνολο 6.*

Διατομικά μόρια: Πρόσθετη κινητική ενέργεια λόγω:

- ***περιστροφής*** γύρω από άξονες που περνούν από το κέντρο μάζας τους
- (σημειακές μάζες → 2 άξονες περιστροφής)

- ***ταλάντωσης*** κατά μήκος του δεσμού τους (πρόσθετη κινητική και δυναμική ενέργεια)



(a) Μεταφορική κίνηση
(b) Περιστροφική κίνηση
(c) Ταλάντωση

Καταστατική εξίσωση ιδανικού αερίου

(συνέπεια του κινητικού – μοριακού μοντέλου)

p.V = n.R.T (n = αριθμός γραμμομορίων)

p.V = N.k.T (N = αριθμός σωματιδίων)

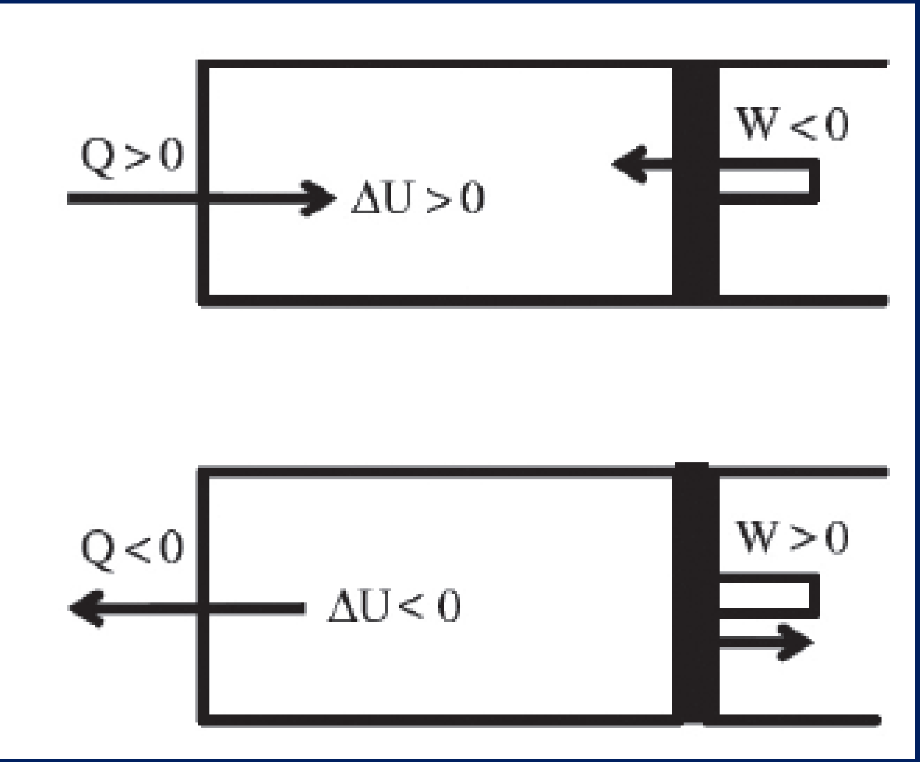
άμεσες συνέπειες

- *Ο όγκος V είναι ανάλογος του αριθμού των γραμμομορίων n. Εάν διπλασιάσουμε τον αριθμό των γραμμομορίων, διατηρώντας πίεση και θερμοκρασία σταθερές, ο όγκος διπλασιάζεται.*
- *Ο όγκος μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα με την πίεση. Εάν διπλασιάσουμε την πίεση, διατηρώντας θερμοκρασία και αριθμό γραμμομορίων n σταθερά, το αέριο συμπιέζεται στο μισό του αρχικού του όγκου. (Νόμος Boyle: pV = σταθερό όταν n και T σταθερές).*
- *Η πίεση είναι ανάλογη της απόλυτης θερμοκρασίας. Εάν διπλασιάσουμε την απόλυτη θερμοκρασία, διατηρώντας όγκο και ποσότητα υλικού σταθερά, η πίεση διπλασιάζεται*

(Νόμος Charles: pV = (σταθερά)T, όπου n και V σταθερές).

ΤΟ ΠΡΩΤΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΞΙΩΜΑ

Το πρώτο θερμοδυναμικό αξίωμα είναι μια έκφραση της διατήρησης της ενέργειας για θερμοδυναμικά συστήματα.



Εάν ένα κλειστό σύστημα αλληλεπιδρά με το περιβάλλον μπορεί να αυξήσει (ή να μειώσει) την εσωτερική του ενέργεια U και αντίστοιχα τη θερμοκρασία του με δύο τρόπους:

- με εισροή (ή εκροή) θερμότητας προς (ή από) το σύστημα,
- με έργο που προσφέρεται προς (ή από) το σύστημα

Πρόσημο του W

Το σύστημα προσφέρει έργο στο περιβάλλον : $W > 0$

Το περιβάλλον προσφέρει έργο στο σύστημα : $W < 0$

<u>1ο ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΞΙΩΜΑ</u>
(Διατήρηση της ενέργειας σε θερμοδυναμικές μεταβολές)

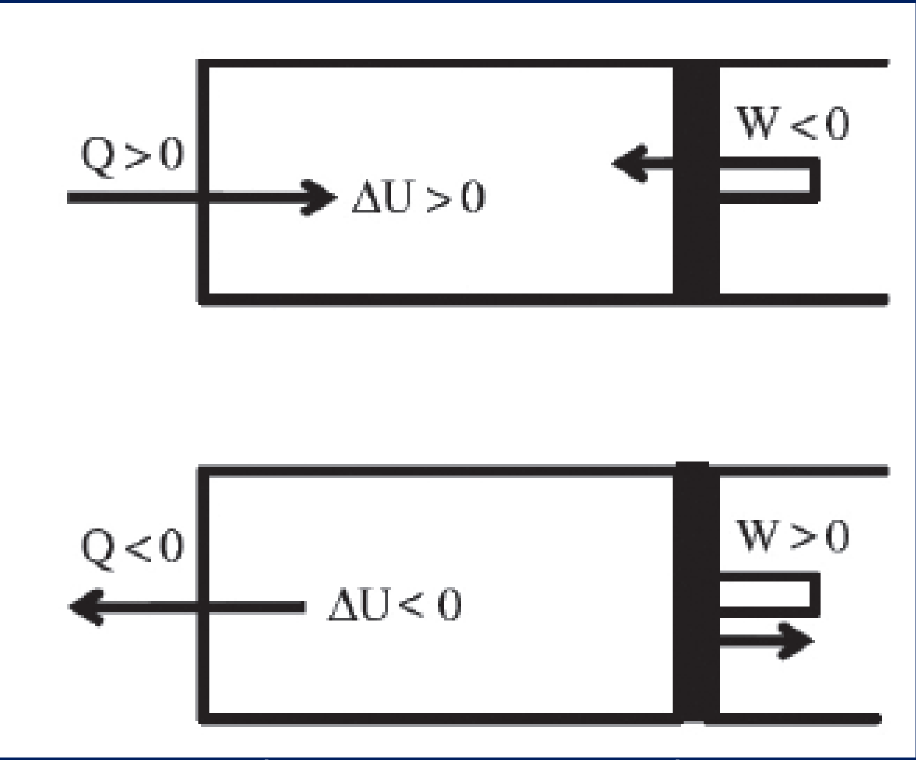
Όταν προσφέρεται σε ένα σύστημα θερμότητα Q, μέρος της προστιθέμενης ενέργειας παραμένει στο σύστημα αυξάνοντας την εσωτερική ενέργεια κατά ένα ποσό ΔU ενώ το υπόλοιπο εγκαταλείπει το σύστημα ξανά καθώς το σύστημα παράγει έργο προς το περιβάλλον του.
W, Q μπορούν να είναι θετικά ή αρνητικά και επομένως η ΔU θα είναι θετική για μερικές μεταβολές και αρνητική για άλλες.

Η ΔU είναι ανεξάρτητη από τη διαδρομή. (Εξαρτάται μόνο από την αρχική και τελική κατάσταση του συστήματος) →
→ Καταστατική συνάρτηση.

Η εσωτερική ενέργεια ενός <u>*απομονωμένου*</u> σύστηματος ($Q = W = 0$) είναι σταθερή: $U_2 - U_1 = \Delta U = 0$

1ο ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΞΙΩΜΑ

$$U_2 - U_1 = \Delta U = Q - W$$



Όταν προσφέρουμε θερμότητα Q σε ένα σύστημα και δεν παράγεται έργο η εσωτερική ενέργεια αυξάνεται κατά Q, δηλ. $\Delta U = Q$.

Όταν ένα σύστημα παράγει έργο W προς το περιβάλλον του κατά την εκτόνωση και δεν προσφέρεται θερμότητα κατά τη διάρκεια της μεταβολής, ενέργεια εγκαταλείπει το σύστημα και η εσωτερική ενέργεια μειώνεται. Δηλ. όταν W θετικό, η ΔU αρνητική και αντίστροφα, επομένως ΔU = - W (αδιαβατική εκτόνωση).

U: καταστατικό μέγεθος, ενώ Q, W όχι. Με την σχέση του 1ου νόμου, μπορούμε να περιγράψουμε θερμοδυναμικές μεταβολές μόνο με την γνώση της αρχικής και της τελικής κατάστασης.

1ος Θερμοδυναμικός Νόμος

$\Delta U = Q - W$ *Ουσιαστικά είναι η αρχή διατήρησης της ενέργειας: Η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας οφείλεται σε απορρόφηση (ή απόδοση) θερμότητας και σε παραγωγή έργου (από ή προς το σύστημα). Το σημείο "-" οφείλεται στους διαφορετικούς ορισμούς των προσήμων για την θερμότητα και το έργο.*

$Q > 0 \longrightarrow$ *προσφορά θερμότητας στο σύστημα*
$Q < 0 \longrightarrow$ *απόδοση θερμότητας προς το περιβάλλον*
$W > 0 \longrightarrow$ *παραγωγή έργου από το σύστημα προς το περιβάλλον*
$W < 0 \longrightarrow$ *παραγωγή έργου από το περιβάλλον προς το σύστημα*

Χάρη στον 1ο νόμο, μπορούμε να εκφράσουμε το άθροισμα μεταφοράς θερμότητας και έργου με την μεταβολή ενός καταστατικού μεγέθους, του ΔU, δηλ μόνο συναρτήσει της αρχικής και τελικής κατάστασης.

Ιδανικό αέριο και Ειδική Θερμότητα

Αφού W = P.ΔV (σε κλειστό σύστημα), ο 1^{ος} νόμος : $\Delta U = Q - P.\Delta V$

Όταν ο όγκος είναι σταθερός (δεν έχουμε έργο) $\Delta U = Q$

Στο μονοατομικό ιδανικό αέριο : $\Delta U = \Delta E_{κιν} = \frac{3}{2}\mathbf{R.\Delta T}$ για 1 mole.

Άρα $Q = \frac{3}{2}\mathbf{R.\Delta T}$

$$\left[Q = N.C_v.\Delta T \right]$$

↳ αρ. mole

Συνεπώς, υπό σταθερό όγκο, η θερμότητα που χρειάζεται να δοθεί σε 1 mole ώστε να αυξηθεί η θερμοκρασία του κατά 1 K είναι $\frac{3}{2}$.R.

→ $Q = C_v.\Delta T$

*Η γραμμομοριακή ειδική θερμότητα υπό σταθερό όγκο, για το μονοατομικό ιδανικό αέριο είναι

$$C_V = \frac{3}{2}.R$$

Γραμμομοριακή Ειδική Θερμότητα Ιδανικού αερίου υπό σταθερό όγκο (γενική σχέση)

$C_V = N_f . R/2$ Όπου N_f οι βαθμοί ελευθερίας

$R = 8{,}314\ J/mol.K$

Για να επιτευχθεί όμως η ίδια αύξηση της θερμοκρασίας σε ένα ***διατομικό ή πολυατομικό αέριο***, απαιτείται επιπρόσθετη ενέργεια για την ***αυξημένη κίνηση περιστροφής και ταλάντωσης***.

Άρα τα πολυατομικά αέρια έχουν μεγαλύτερες ειδικές θερμότητες από τα μονοατομικά αέρια.

γραμμομοριακές

Τύπος αερίου	Αέριο	C_V (J/mol · K)
Μονατομικό	He	12,47
	A	12,47
Διατομικό	H_2	20,42
	N_2	20,76
	O_2	21,10
	CO	20,85
Πολυατομικό	CO_2	28,46
	SO_2	31,39
	H_2S	25,95

Γραμμομοριακή Ειδική Θερμότητα υπό σταθερή πίεση μονοατομικό ιδανικό αέριο $N_f = 3$.

Αν παράγεται και έργο W = p. ΔV από (ή στο) ιδανικό αέριο,

$\Delta U = Q - p.\Delta V \rightarrow Q = \Delta U + p.\Delta V = \frac{3}{2}\mathbf{R}.\,\mathbf{\Delta T} + p.\Delta V$

Από την καταστατική εξίσωση του ιδανικού αερίου:

$P.V = R.T$ (για n = 1 mole) $\rightarrow P.\Delta V = R.\Delta T$

Άρα $Q = \frac{3}{2}\mathbf{R}.\,\mathbf{\Delta T} + R.\Delta T \rightarrow Q = (\frac{3}{2}\mathbf{R} + R).\Delta T$

Άρα $C_P = \frac{3}{2}\mathbf{R} + R = \frac{5}{2}\mathbf{R}$

$C_P = C_V + R$ $\qquad C_P > C_V$ $\qquad C_P/C_V = \gamma = 5/3$

Σημασία της ειδικής θερμότητας

- Στους ζωντανούς οργανισμούς, για την διατήρηση σταθερής θερμοκρασίας (ρόλος του νερού).
- Στα τρόφιμα, για την σωστή τους θερμική επεξεργασία.

α: αρχ. κατάστ.

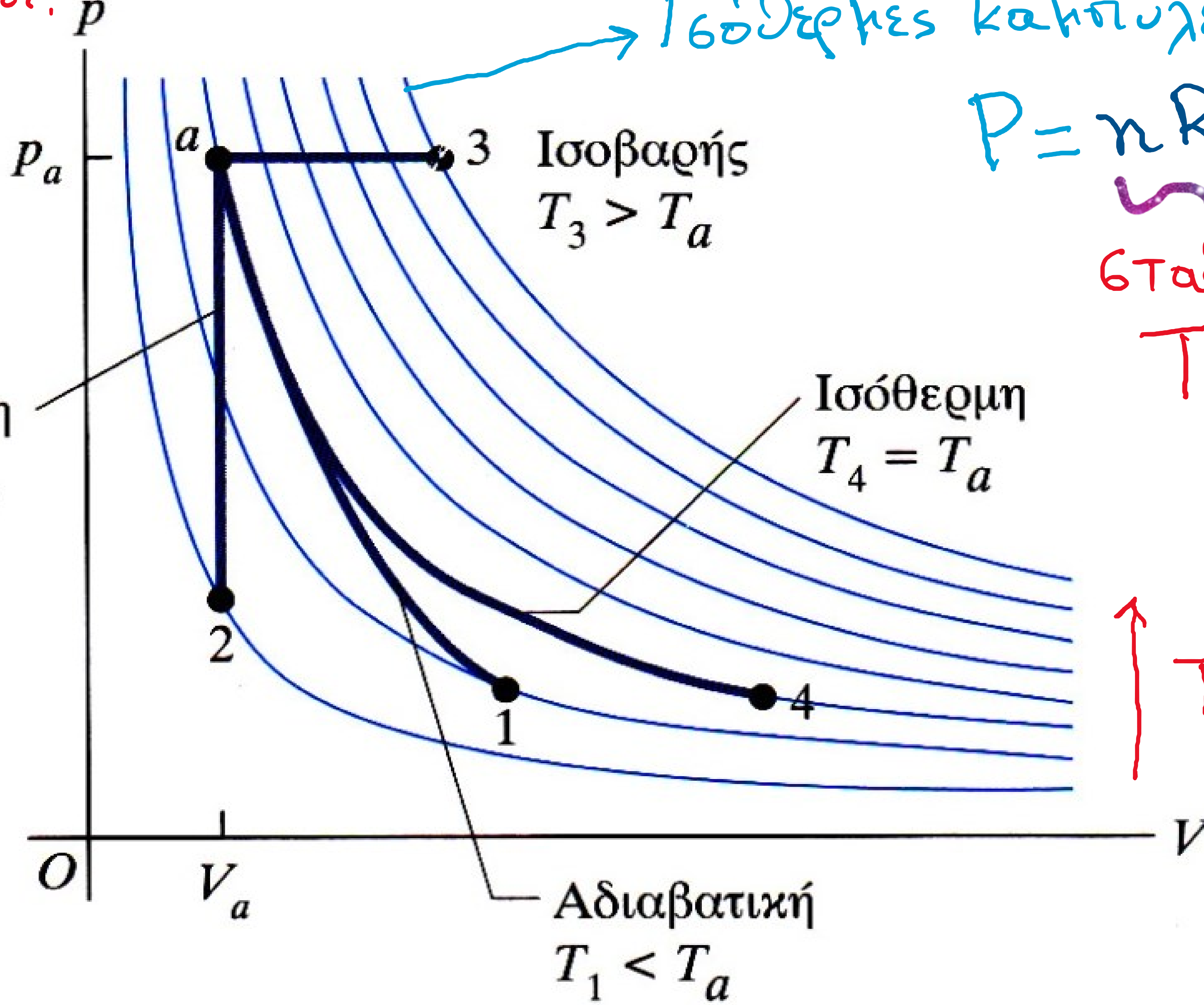
1,2,3,4: τελ. καταστ.

Θερμοδυναμικές Μεταβολές

Διάγραμμα Πίεσης - Όγκου

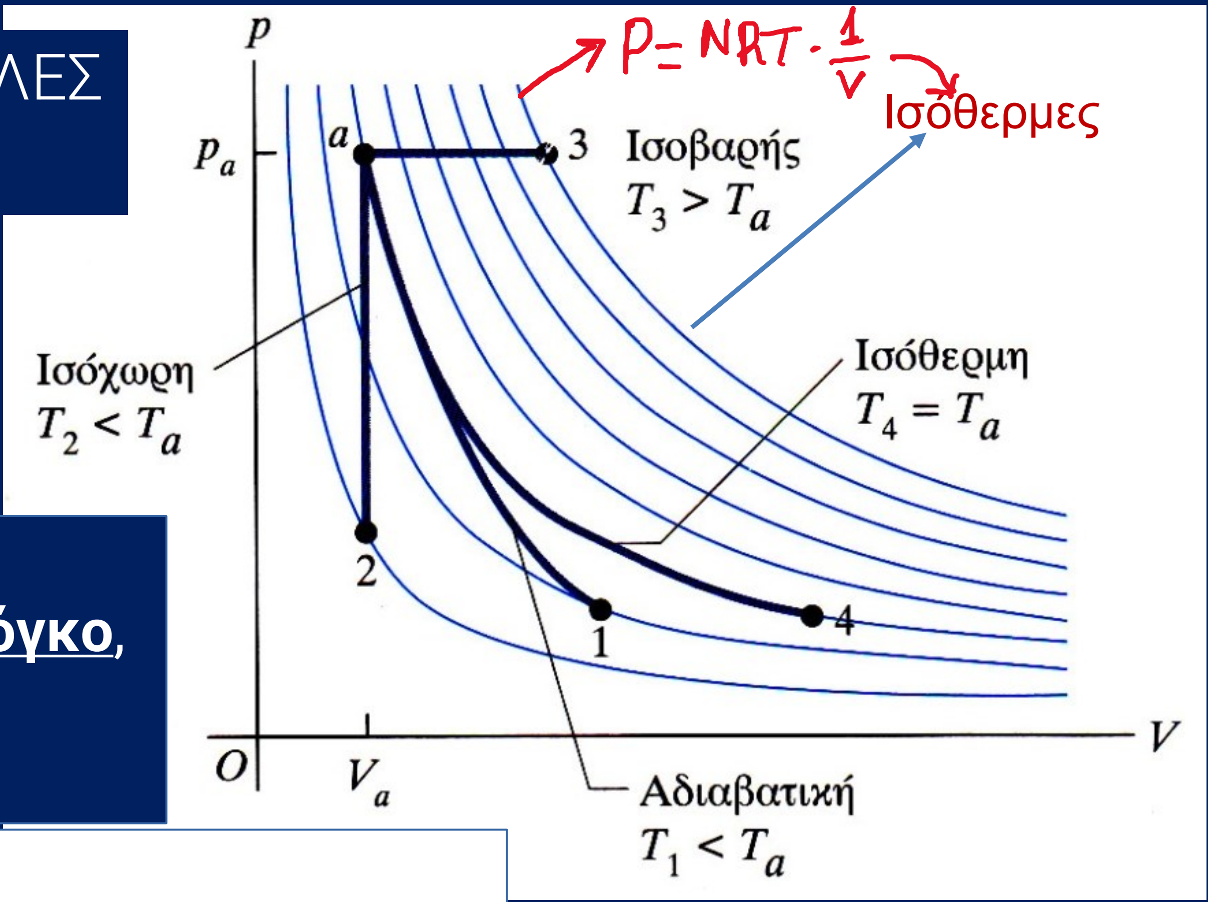
Ισόθερμες καμπύλες

$P = \underbrace{nRT}_{\text{σταθ. για } T=\text{σταθ}} \cdot \frac{1}{V}$



T αύξουσα

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ (κλειστό σύστημα)



Αδιαβατική μεταβολή :
Χωρίς διάδοση θερμότητας
προς ή από το σύστημα: $Q = 0$

$$U_2 - U_1 = \Delta U = -W$$

Ισόχωρη μεταβολή
Πραγματοποιείται **υπό σταθερό όγκο**, $dV = 0$, επομένως $W = 0$ και
$U_2 - U_1 = \Delta U = Q$

Ισοβαρής μεταβολή
Πραγματοποιείται **υπό σταθερή πίεση**,
p = σταθ. $\Delta U, Q, W \neq 0$. έργο: $W = p\,(V_2 - V_1)$

Ισόθερμη μεταβολή
Πραγματοποιείται υπό σταθερή θερμοκρασία, T = σταθ. $\Delta U, Q, W \neq 0$.

Ιδανικά αέρια: η εσωτερική ενέργεια εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία, όχι από την πίεση ή τον όγκο του (μόνο ελαστικές κρούσεις, όχι άλλες αλληλεπιδράσεις, άρα μόνο κινητική ενέργεια, που εξαρτάται από την θερμοκρασία). Επομένως $\Delta U = 0$ και $Q = W$ για ισόθερμη μεταβολή.

Αδιαβατική $Q=0$

(καμπύλη 1.)

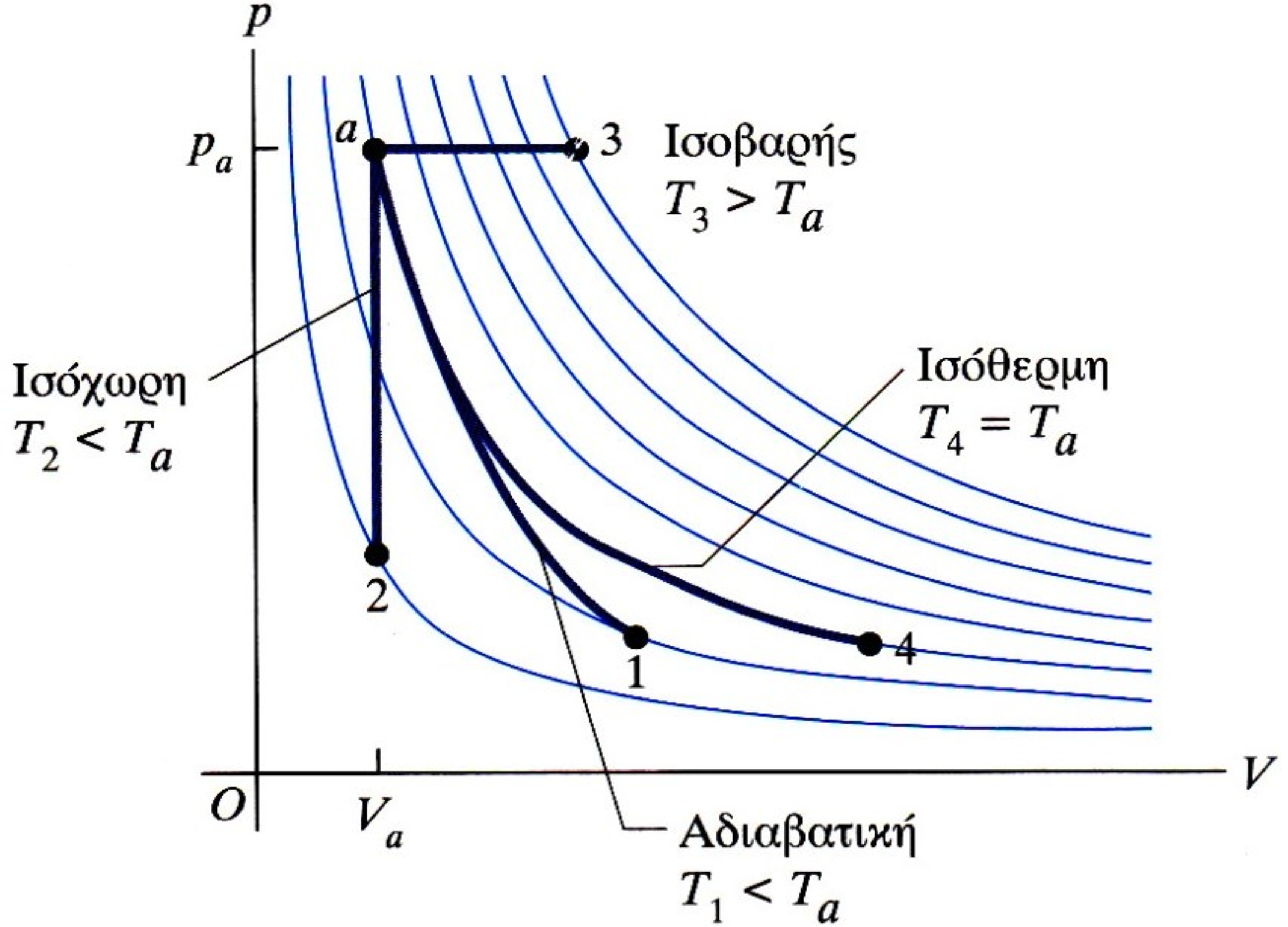
Αδιαβατική μεταβολή :

<u>Χωρίς διάδοση θερμότητας</u>

προς ή από το σύστημα: $Q = 0$

$$U_1 - U_a = \Delta U = -W$$

$$\Delta U = \cancel{Q}^{0} - W$$



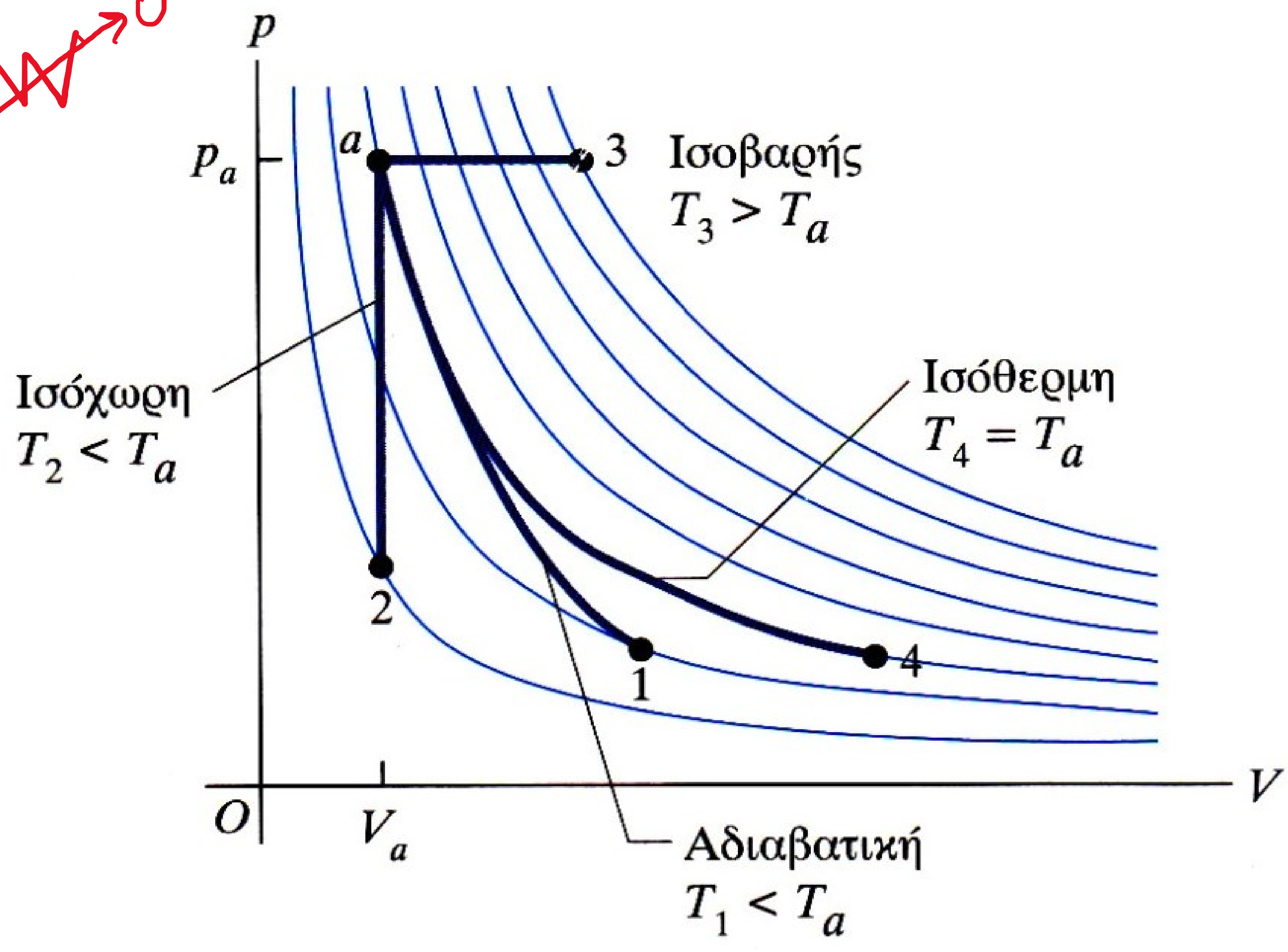
Ισόχωρη μεταβολή
Πραγματοποιείται **υπό σταθερό όγκο**, $dV = 0$, επομένως $W = 0$ και
$U_2 - U_a = \Delta U = Q$

Ισόχωρη

$(\Delta V = 0 \longrightarrow W = 0)$

καμπύλη 2

$\Delta U = Q - \cancel{W}^{\,0}$



Ισοβαρής μεταβολή

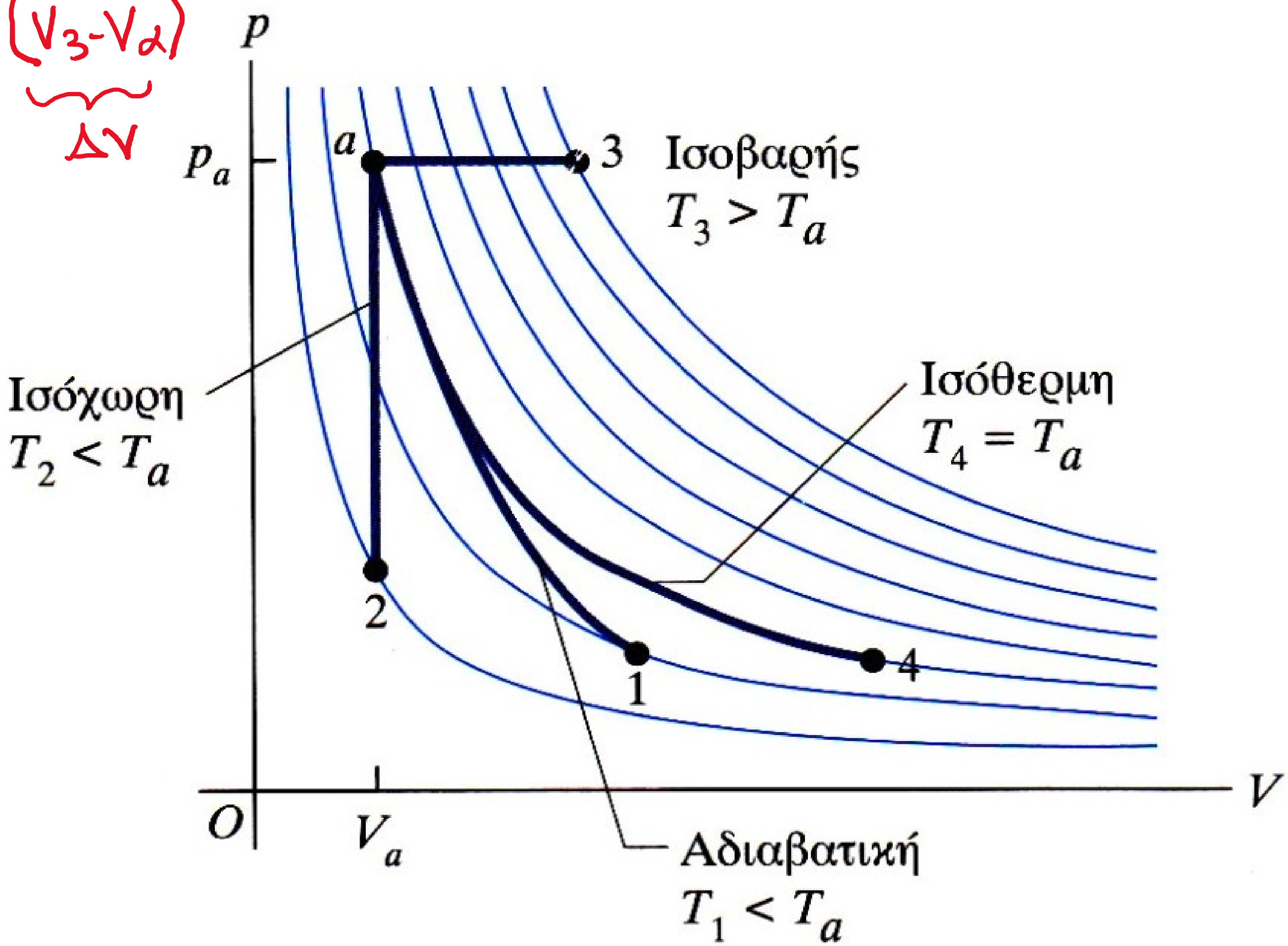
Πραγματοποιείται **υπό σταθερή πίεση**,

p = σταθ. $\Delta U, Q, W \neq 0$. έργο: $W = p\,(V_3 - V_a)$

Ισοβαρής

Καμπύλη 3

$U_3 - U_\alpha = \Delta U = Q - p\underbrace{(V_3 - V_\alpha)}_{\Delta V}$



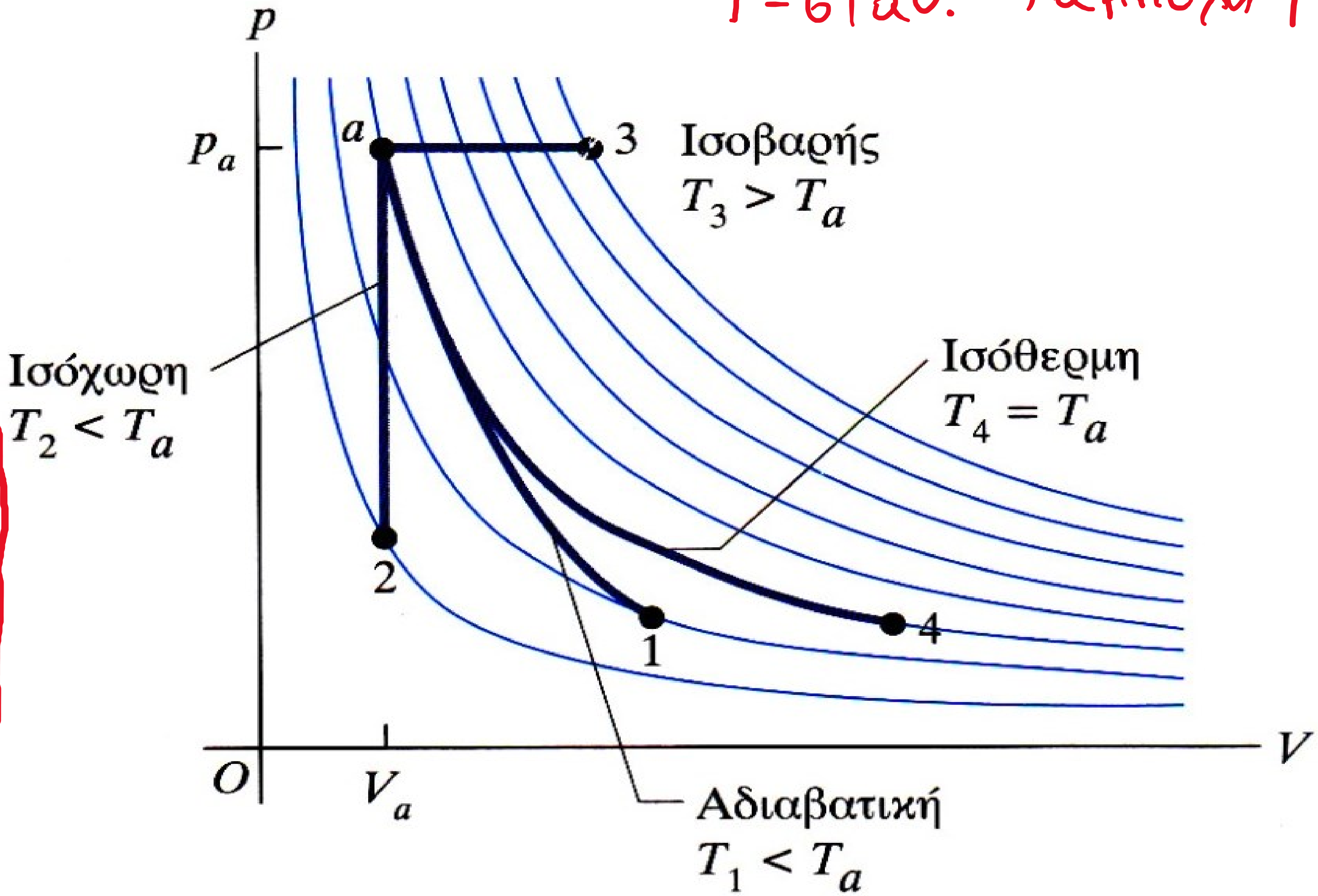
Ισόθερμη μεταβολή
Πραγματοποιείται <u>υπό σταθερή θερμοκρασία</u>,
T = σταθ. ΔU, Q, $W \neq 0$.

Ισόθερμη

T = σταθ. καμπύλη 4

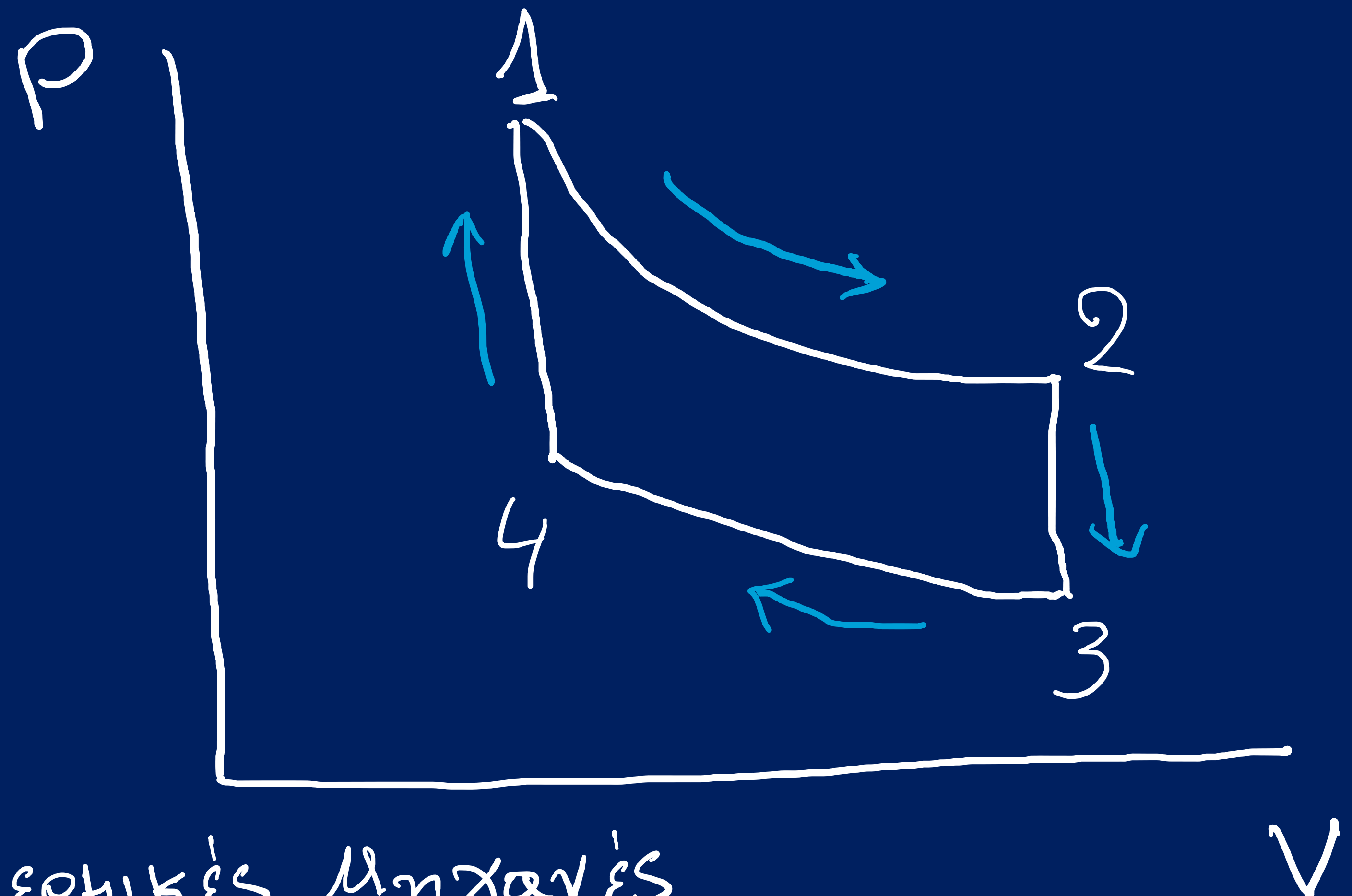
$\Delta U = U_4 - U_a$

Ιδανικό Αέριο:
T = σταθ →
→ $\Delta U = 0$ →
→ $Q = W$



Ιδανικά αέρια: η εσωτερική ενέργεια εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία, όχι από την πίεση ή τον όγκο του (μόνο ελαστικές κρούσεις, όχι άλλες αλληλεπιδράσεις, άρα μόνο κινητική ενέργεια, που εξαρτάται από την θερμοκρασία). Επομένως $\Delta U = 0$ και $Q = W$ για ισόθερμη μεταβολή.

Κυκλικές μεταβολές: Επιστροφή στην αρχική κατάσταση



* Θερμικές Μηχανές
* Αντλίες Θερμότητας – Ψυγεία

ΑΣΚΗΣΕΙΣ – ΠΑΛΙΑ ΘΕΜΑΤΑ

α) Τι είναι η εσωτερική ενέργεια και τι σχέση έχει με τους διαμοριακούς δεσμούς μιας ουσίας;

Απάντηση: Είναι το άθροισμα της κινητικής και δυναμικής ενέργειας των μορίων της συγκεκριμένης ποσότητας ουσίας.

Μέρος της δυναμικής ενέργειας οφείλεται στους διαμοριακούς δεσμούς της ουσίας π.χ. δεσμούς υδρογόνου ανάμεσα σε μόρια νερού.

β) Σε ένα πίνακα βρίσκουμε ότι η ενέργεια του δεσμού υδρογόνου είναι περίπου 5 Kcal/mole. Υπολογίστε την ενέργεια ενός δεσμού υδρογόνου (για 1 μόριο) σε Joule.

Απάντηση: Η ενέργεια αυτή αναφέρεται σε 1 mole. Άρα, ανά μόριο η ενέργεια είναι

$5\ \text{Kcal} / N_A = 5\ \text{Kcal} / 6{,}023 \cdot 10^{23} = 0{,}83 \cdot 10^{-23}\ \text{Kcal} = 3{,}47 \cdot 10^{-20}\ \text{J}$

Ποια η μάζα του οξυγόνου σε μια φιάλη δύτη, όγκου 11 lt, που έχει πίεση $2 \cdot 10^7$ Pa και θερμοκρασία 42 °C; R = 8.315 J/mol.K.

<u>Σχέδιο:</u> Θα χρησιμοποιήσουμε την καταστατική εξίσωση του ιδανικού αερίου. Ξέρουμε P, V, T, άρα μπορούμε να βρούμε τον αριθμό n των moles οξυγόνου στη φιάλη. Δεδομένου ότι το μοριακό βάρος του οξυγόνου είναι 32 (O_2, 2x16 = 32), η μάζα ενός mole O_2 είναι 32 g. Συνεπώς η συνολική μάζα θα είναι n φορές τα 32 g.

Προσοχή στην επεξεργασία των μονάδων!

T: απόλυτη θερμοκρασία !!!

Ένα ιδανικό αέριο βρίσκεται σε δοχείο μεταβλητού όγκου. Από το περιβάλλον παράγεται έργο επί του αερίου 60 J, ενώ ταυτόχρονα το αέριο αποδίδει στο περιβάλλον θερμότητα 150 J. Πόση είναι η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας του αερίου; Πώς μεταβάλλεται η θερμοκρασία του; Αυξάνεται ή μειώνεται;

Σχέδιο: εφαρμόζουμε το 1ο θερμοδυναμικό αξίωμα. Στην συνέχεια, ανάλογα με την μεταβολή dU, θα μεταβάλλεται και η θερμοκρασία. (Στο ιδανικό αέριο η εσωτερική ενέργεια εξαρτάται μόνο από την θερμοκρασία).

Σε ποια θερμοκρασία τα μόρια ενός μονοατομικού ιδανικού αερίου έχουν μέση κινητική ενέργεια 1 eV;

$k = 1{,}38 \,.\, 10^{-23}$ J/K, 1 eV = $1{,}6 \,.\, 10^{-19}$ J.

Σχέδιο: Εκιν = (3/2).k.T

Έχουμε ένα άτομο He σε θερμοκρασία 300K (1 mol He = 4 g)

A) Πόση είναι η μέση μεταφορική κινητική ενέργειά του;

3 βαθμοί ελευθερίας, Εκιν = 3/2.k.T = (αντικατάσταση)

B) Ποια είναι η μέση τετραγωνική τιμή της ταχύτητας $\sqrt{\overline{v^2}}$

Έχουμε λογαριάσει την κιν. ενέργεια. Εκιν = ½.m.v^2. Άγνωστος είναι το v. Πρέπει να υπολογίσουμε την μάζα ενός ατόμου He.

Ξέρουμε ότι 1 mol He = 4 g, δηλ $N_A = 6{,}022 \cdot 10^{23}$ *άτομα He έχουν μάζα M = 4g. Άρα ένα άτομο έχει μάζα m = M/*N_A *= (αντικατάσταση). Υπολογίζουμε το m και λύνουμε ως προς v.*

Γ) Ποιο αέριο υπό σταθερό όγκο έχει μεγαλύτερη γραμμομοριακή ειδική θερμότητα, το He ή το N_2 και γιατί; k = 1,38 . 10^{-23} J/K, R = 8,315 J/mol.K

Η γραμμομοριακή ειδική θερμότητα υπό σταθερό όγκο C_v *είναι ½.*N_f *.R όπου* N_f *είναι ο αριθμός των βαθμών ελευθερίας. Το* N_2 *, ως διατομικό μόριο, έχει περισσότερους βαθμούς ελευθερίας από το μονοατομικό He. Άρα το* N_2 *έχει την μεγαλύτερη γραμμομοριακή ειδική θερμότητα.*

A) Αν η θερμοκρασία Kelvin ενός ιδανικού αερίου τετραπλασιαστεί, η μέση μεταφορική ταχύτητα των μορίων του:

(α) διπλασιάζεται (β) υποδιπλασιάζεται

(γ) τετραπλασιάζεται (δ) υποτετραπλασιάζεται

(ε) παραμένει σταθερή

B) Πόση θερμότητα πρέπει να δώσουμε σε 1 mol αερίου N_2 που αρχικά βρίσκεται σε 27°C και παραμένει σε σταθερό όγκο ώστε η μέση μεταφορική ταχύτητα των μορίων του να διπλασιαστεί;

A) Η θερμοκρασία είναι ανάλογη της κινητικής ενέργειας. Άρα η κινητική ενέργεια τετραπλασιάζεται. Συνεπώς η ταχύτητα διπλασιάζεται.

Β) Σχέδιο: Υποθέτοντας ότι το N_2 *είναι ιδανικό αέριο:*

$\frac{1}{2}.\mathbf{M}\overline{\boldsymbol{v}^2} = \boldsymbol{N_f}.\frac{1}{2}\mathbf{RT}$ → Στην μεταφορική ταχύτητα $\boldsymbol{v}_{\mu}$ αντιστοιχούν 3 βαθμοί ελευθερίας και κάθε βαθμός ελευθερίας παίρνει ενέργεια $\frac{1}{2}\mathbf{RT}$.

Άρα $\frac{1}{2}.\mathbf{M}\overline{\boldsymbol{v}_{\mu}{}^2} = \frac{3}{2}\mathbf{RT}$. *Ταχύτητα x2 → T x4 (απόλυτο T).*

27 °C = 300 K.

→ *Νέα T = 300 x 4 = 1200 K → ΔT = 1200 – 300 = 900 K*

→ *Όμως, επειδή είναι διατομικό μόριο, θα χρειαστεί περισσότερη θερμότητα!*

→ *Αν δεχτούμε ότι έχει συνολικά 6 βαθμούς ελευθερίας (3 μεταφ, 2 περιστρ, 1 ταλ)*

→ *τότε* $C_v = 3R$

→ $\Delta Q = n.C_v.\Delta T$, $n = 1$, $C_v = 3R$ *οπότε υπολογίζουμε το ΔQ.*

Η μέση τετραγωνική ταχύτητα (v_{rms}) των μορίων μάζας m ενός μονοατομικού ιδανικού αερίου σε θερμοκρασία T είναι (κυκλώστε το σωστό).

I) 0 II) $\sqrt{\frac{2kT}{m}}$ III) $\sqrt{\frac{3kT}{m}}$ IV) $\sqrt{\frac{8kT}{m}}$ V) $\frac{kT}{m}$

$\frac{1}{2}.m.\ v_{rms}^{2} = {}^{3}/_{2}\ .\ k.T \Rightarrow v_{rms} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$

Σημειώστε Σωστό (Σ) ή Λάθος (Λ) αριστερά από κάθε μία από τις ακόλουθες προτάσεις.

Σε ένα απομονωμένο σύστημα σταθερού όγκου που αποτελείται από ιδανικό μονοατομικό αέριο σε συγκεκριμένη, σταθερή θερμοκρασία,

(..........) Η εσωτερική του ενέργεια είναι σταθερή

(..........) Η εσωτερική του ενέργεια συνεχώς αυξάνεται

(..........) Όλα τα μόρια του κινούνται με την ίδια ταχύτητα

(..........) Τα μόρια του κινούνται με ταχύτητες που ακολουθούν την κατανομή Maxwell

(..........) Αν η θερμοκρασία του συστήματος ήταν μεγαλύτερη η καμπύλη της κατανομής Maxwell θα ήταν ψηλότερη και μετατοπισμένη σε μεγαλύτερες ταχύτητες.

(..........) Αν η θερμοκρασία του συστήματος ήταν μεγαλύτερη η καμπύλη της κατανομής Maxwell θα ήταν χαμηλότερη και μετατοπισμένη σε μεγαλύτερες ταχύτητες.

(..........) Η εσωτερική ενέργεια του συστήματος είναι μόνο η ολική μεταφορική κινητική ενέργεια του μορίων του

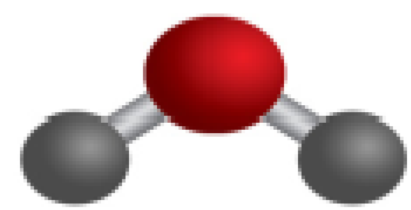
(..........) Η εσωτερική ενέργεια του συστήματος είναι ίση με την ολική ενέργεια ταλαντώσεων και την ολική μεταφορική και περιστροφική κινητική ενέργεια του μορίων του.

(..........) Η γραμμοριακή θερμοχωρητικότητα του συστήματος είναι $C_V = 5/2\ R$

(..........) Η γραμμοριακή θερμοχωρητικότητα του συστήματος είναι $C_V = 3/2\ R$

Ασκηση

Να υπολογίσετε τη γραμμομοριακή ειδική θερμότητα των υδρατμών υπό σταθερό όγκο, υποθέτοντας ότι το μη συγγραμμικό τριατομικό μόριο έχει τρεις μεταφορικούς και τρεις περιστροφικούς βαθμούς ελευθερίας και ότι δεν υπάρχει συνεισφορά λόγω ταλάντωσης. Η ειδική ειδική θερμότητα των υδρατμών έχει πειραματική τιμή σε χαμηλές πιέσεις περίπου 2000 J/kg.K. Να συγκρίνετε το αποτέλεσμά σας με αυτήν την τιμή και να εκτιμήσετε τον ρόλο που παίζουν οι ταλαντώσεις. Η γραμμομοριακή μάζα του νερού είναι 18,0 g/mol.



Λύση

Αν έχουμε Nf βαθμούς ελευθερίας, Cv = Nf.(1/2R)

Εδώ Cv = 6 (1/2R) = 3 · 8,815 J/mol K = 24,945 J/mol K

c = Cv / M = 24,945/18.10^{-3} J/kg K = 1386 J/kg K < 2000 J/Kg.K

Αρα οι ταλαντώσεις (που αγνοήσαμε στον υπολογισμό) παίζουν σημαντικό ρόλο