



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΠΑΤΡΩΝ  
UNIVERSITY OF PATRAS

ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά  
μαθήματα ΠΠ

# ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ II

Ενότητα 1: Μερικές Γραμμομοριακές Ιδιότητες

Σογομών Μπογοσιάν  
Πολυτεχνική Σχολή  
Τμήμα Χημικών Μηχανικών

# Σκοποί ενότητας

- Σκοπός της ενότητας αυτής είναι η ανάπτυξη μαθηματικών σχέσεων μεταξύ των θερμοδυναμικών συναρτήσεων και η εισαγωγή του χημικού δυναμικού και των μερικών γραμμομοριακών θερμοδυναμικών ποσοτήτων.



# Περιεχόμενα ενότητας

- Μερικές γραμμομοριακές ιδιότητες
- Μερικές παράγωγοι του χημικού δυναμικού
- Εξισώσεις Gibbs-Duhem
- Ιδανικό αέριο μίγμα (Πρότυπα και μοντέλο χημικού δυναμικού)



# Ενδεικτική βιβλιογραφία

## ***Χημική Θερμοδυναμική***

Σ. Μπογοσιάν

Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα, 2008.



1

# Μερικές Γραμμομοριακές Ιδιότητες

# Γραμμομοριακές και Μερικές Γραμμομοριακές Ιδιότητες

$U, S, V, H, A, G$

Αναφέρονται στο σύνολο του Συστήματος

Αναζητούμε τώρα τη **συνεισφορά** του κάθε συστατικού στην ολική ιδιότητα

και μάλιστα 1 mole  
του συστατικού

Για ένα συστατικό:

$$dU = TdS - pdV + \mu dn \quad (1)$$

Γραμμομοριακή ιδιότητα:	$u = \frac{U}{n}, s = \frac{S}{n}, v = \frac{V}{n}$	κλπ
-------------------------	---	-----

Αρα, η (1) δίνει:  $n du + u dn = T n ds + T s dn - p n dv - p v dn + \mu dn$

$$\Rightarrow n du = T n ds - p n dv + \underbrace{(\mu - u + T s - p v)}_{=0} dn \Rightarrow \boxed{du = T ds - p dv}$$

Με ανάλογο τρόπο:

$$du = Tds - pdv$$

$$dh = Tds + vdp$$

$$da = -sdT - pdv$$

$$dg = -sdT + vdp$$

Οι γραμμομοριακές ποσότητες δεν εξαρτώνται από το μέγεθος του συστήματος. Είναι εντατικές ιδιότητες

## Μερικές γραμμομοριακές ιδιότητες

σε πολυσυστατικά συστήματα



Αναζητούμε ανάλογες ποσότητες, π.χ.  $\bar{u}_i$  για να εκφράσουμε τις ολικές ιδιότητες, π.χ.  $U$  ως άθροισμα συνεισφορών του κάθε συστατικού  $i$ .

Δηλ. έτσι ώστε  $U = \sum n_i \bar{u}_i$  και γενικά:  $Y = \sum n_i \bar{y}_i$

Ορίζουμε τη μερική γραμμομοριακή τιμή της  $Y$  για το συστατικό  $i$ , ως:

$$\bar{y}_i = \left( \frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} \quad Y = \sum n_i \bar{y}_i$$

Γενικά μπορούμε να γράψουμε:

$$Y = Y(p, T, n_1, n_2, \dots) \Rightarrow dY = \left( \frac{\partial Y}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \left( \frac{\partial Y}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \sum \left( \frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} dn_i$$

Θα ολοκληρώσουμε υπό  $p, T$  σταθερά

$$dY = \sum \bar{y}_i dn_i \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Τέχνασμα ολοκλήρωσης:} \\ \text{Η } Y \text{ είναι εκτατική ιδιότητα. Έτσι, αν το αρχικό} \\ \text{Σύστημα μεγαλώσει } k \text{ φορές, η } Y \text{ θα γίνει } kY \\ \text{και τα } n_i \text{ θα γίνουν } kn_i \end{array} \right.$$

έτσι, 
$$\Delta Y = \sum \bar{y}_i \Delta n_i \Rightarrow (k-1)Y = \sum \bar{y}_i (k-1)n_i \Rightarrow Y = \sum n_i \bar{y}_i$$

Που πιστοποιεί ακριβώς ότι ο ορισμός που δώσαμε εξασφαλίζει ότι η  $Y$  μπορεί να εκφραστεί σε όρους που υποδηλώνουν τη συνεισφορά του κάθε συστατικού στην ολική ιδιότητα



$$\bar{v}_i \equiv \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j}$$

$$V = \sum n_i \bar{v}_i$$

$$\bar{u}_i \equiv \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j}$$

$$U = \sum n_i \bar{u}_i$$

$$\bar{h}_i \equiv \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j}$$

$$H = \sum n_i \bar{h}_i$$

$$\bar{s}_i \equiv \left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j}$$

$$S = \sum n_i \bar{s}_i$$

$$\bar{a}_i \equiv \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j}$$

$$A = \sum n_i \bar{a}_i$$

$$\bar{g}_i \equiv \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} = \mu_i$$

$$G = \sum n_i \bar{g}_i = \sum n_i \mu_i$$

# Σχέσεις μερικών παραγώγων του $\mu$

Μεταξύ των μερικών γραμμομοριακών ιδιοτήτων ισχύουν οι ίδιες σχέσεις που έχουμε μεταξύ των αντιστοίχων εκτατικών ολικών ιδιοτήτων:

Π.χ.  $H = U + pV$  και παραγωγίζοντας ως προς  $n_i$  υπό σταθερά  $p, T$ :

$$\bar{h}_i = \bar{u}_i + p\bar{v}_i \quad \text{Ανάλογα, παίρνουμε:}$$

$$\bar{a}_i = \bar{u}_i - T\bar{s}_i \quad \text{και} \quad \mu_i = \bar{g}_i = \bar{h}_i - T\bar{s}_i \quad (1)$$

Ξεκινώντας τώρα από την:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

γράφουμε δύο σχέσεις του Maxwell:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p, n_i, n_j} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j} = -\bar{s}_i$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T, n_i, n_j} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j} = \bar{v}_i$$

και συνδυάζοντας με την (1):

$$\mu_i = \bar{h}_i + T \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p, n_i, n_j}$$

και με αναδιάταξη των όρων:

$$\left(\frac{\partial \mu_i / T}{\partial T}\right)_{p, n_i, n_j} = -\frac{\bar{h}_i}{T^2}$$

για συστατικά μείγματος

οι τρεις τελευταίες σχέσεις μπορούν να γραφούν και για καθαρό συστατικό

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_p = -s_i$$

για καθαρό συστατικό

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_T = v_i$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i / T}{\partial T}\right)_p = -\frac{h_i}{T^2}$$

# Εξίσωση Gibbs-Duhem

Διαφορίζουμε την (1):  $dG = \sum \mu_i dn_i + \sum n_i d\mu_i$

Σε συνδυασμό με  $dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1} \mu_i dn_i$

παίρνουμε

$$-SdT + Vdp - \sum n_i d\mu_i = 0$$

# Εξίσωση Gibbs-Duhem για ομογενείς φάσεις ενός και δύο συστατικών

Η εξίσωση Gibbs-Duhem για ένα ομογενές μείγμα δύο συστατικών γράφεται:

$$SdT - Vdp + n_a d\mu_a + n_b d\mu_b = 0$$

όπου  $\mu_a$  και  $\mu_b$  είναι τα χημικά δυναμικά των  $a, b$  μέσα στο μείγμα, αντίστοιχα. Εάν  $x$  είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού  $a$  ( $x_b=1-x$ ) μπορούμε να αναπτύξουμε τα  $d\mu_a$  και  $d\mu_b$  σε τρεις όρους το καθένα. Π.χ.

$$d\mu_a = \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial T}\right)_{p,x} dT + \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial p}\right)_{T,x} dp + \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial x}\right)_{p,T} dx = -\bar{s}_a dT + \bar{v}_a dp + \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial x}\right)_{T,p} dx$$

Η αρχική εξίσωση γίνεται:

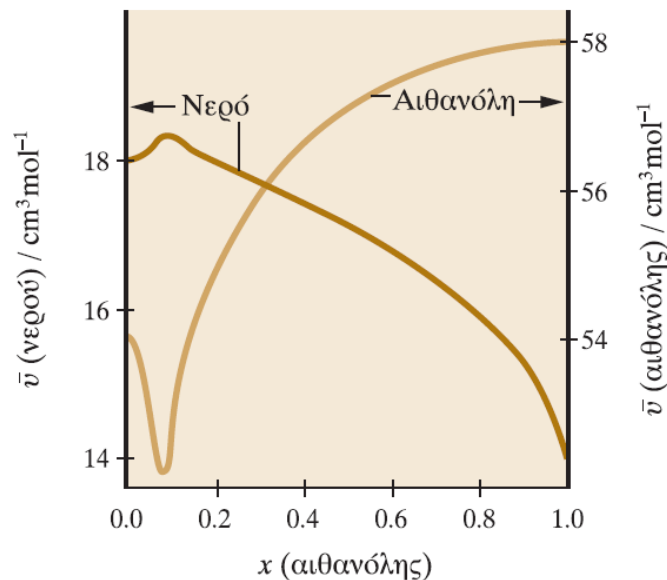
$$n_a \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial x}\right)_{T,p} + n_b \left(\frac{\partial \mu_b}{\partial x}\right)_{T,p} = 0 \Rightarrow x \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial x}\right)_{T,p} + (1-x) \left(\frac{\partial \mu_b}{\partial x}\right)_{T,p} = 0$$

**Εξίσωση Gibbs-Duhem:** υπό σταθερά  $p, T$ :  $\sum x_i d\mu_i = 0$

Οι μεταβολές των χημικών δυναμικών των συστατικών ενός μείγματος είναι αλληλοεξαρτώμενες. Έτσι, για δυαδικό μείγμα, αύξηση του ενός χημικού δυναμικού οδηγεί στη μείωση του άλλου.

# Το παράδειγμα του μπάρμαν - 1

Ο ιδιοκτήτης ενός μπάρ προσπαθεί να παρασκευάσει 100 cm<sup>3</sup> ποτού τύπου “μπόμπας” ανακατεύοντας 30 cm<sup>3</sup> αιθανόλης και 70 cm<sup>3</sup> νερού στους 25°C. Θα τα καταφέρει; Αν όχι, τι όγκους θα πρέπει να αναμείξει για να παρασκευάσει ένα μίγμα με την ίδια σύσταση αλλά και τον απαιτούμενο όγκο; Οι μερικοί γραμμομοριακοί όγκοι νερού και αιθανόλης δίνονται στο Σχήμα. Επίσης δίνονται οι πυκνότητες στους 25°C: για την αιθανόλη: 0.789 g cm<sup>-3</sup> και για το νερό: 0.997 g cm<sup>-3</sup>



# Το παράδειγμα του μπάρμαν - 2

**Απάντηση:** Υπολογίζουμε τα moles των υγρών που ανακατεύει ο παρασκευαστής

$$- n(\text{H}_2\text{O}) = (70 \text{ cm}^3) \times (0.997 \text{ g cm}^{-3}) / (18.02 \text{ g mol}^{-1}) = 3.873 \text{ mol}$$

$$- n(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = (30 \text{ cm}^3) \times (0.789 \text{ g cm}^{-3}) / (46 \text{ g mol}^{-1}) = 0.514 \text{ mol}$$

$$\text{και } \sum n_i = 4.387 \text{ moles} \quad \text{Άρα, } x_{\text{H}_2\text{O}} = 0.883 \quad \text{και} \quad x_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} = 0.117$$

Από το Σχήμα βρίσκουμε ότι οι μερικοί γραμμομοριακοί όγκοι για τη σύσταση αυτή είναι:

$$\bar{v}_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \quad \text{και} \quad \bar{v}_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} = 53.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

# Το παράδειγμα του μπάρμαν - 3

Άρα, βάσει της Εξ. (132) ο συνολικός όγκος θα είναι:  $V = (3.873 \text{ mol}) \times (18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}) + (0.514 \text{ mol}) \times (53.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}) = 97.3 \text{ cm}^3$

Επομένως, η απάντηση είναι ότι το εγχείρημα του μπάρμαν δεν μπορεί να πετύχει.

Για μίγμα ίδιας σύστασης αλλά ολικού όγκου  $100 \text{ cm}^3$ , τα γραμμομοριακά κλάσματα και οι μερικοί γραμμομοριακοί όγκοι δεν θα αλλάξουν. Θα αλλάξει μόνο η ολική ποσότητα,  $\sum n_i$

Έτσι,  $\sum n_i = 4.51 \text{ mol}$

Άρα, το μείγμα θα περιέχει:  $n(\text{H}_2\text{O}) = 0.883 \times 4.51 \text{ mol} = 3.98 \text{ mol}$  ή  $71.9 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$  και  $n(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 0.117 \times 4.51 \text{ mol} = 0.528 \text{ mol}$  ή  $30.8 \text{ cm}^3 \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ .



# Η μέθοδος των εφαπτομένων - 1

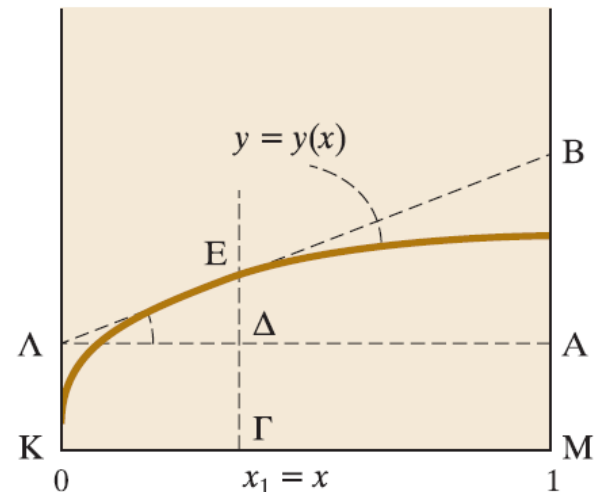
Για να εφαρμοστεί η μέθοδος αυτή απαιτούνται μετρήσεις των μέσων γραμμομοριακών ιδιοτήτων,  $y$ .

$$y = \frac{Y}{\sum n_i}$$

Για ένα σύστημα με δύο συστατικά έχουμε:

$$Y = n_1 \bar{y}_1 + n_2 \bar{y}_2 \quad y = x_1 \bar{y}_1 + x_2 \bar{y}_2 = x_1 \bar{y}_1 + (1 - x_1) \bar{y}_2$$

Θέτουμε  $x_1 = x$  για λόγους ευκολίας. Το παρακάτω σχήμα αναπαριστά την εξάρτηση της μέσης γραμμομοριακής ιδιότητας,  $y$ , από τη σύσταση,  $x$ .



# Η μέθοδος των εφαπτομένων - 2

Παραγωγίζουμε υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία:

$$\frac{\partial y}{\partial x} = \bar{y}_1 + x \frac{\partial \bar{y}_1}{\partial x} + (1-x) \frac{\partial \bar{y}_2}{\partial x} - \bar{y}_2$$

Η εξίσωση Gibbs-Duhem δίνει:  $x \frac{\partial \bar{y}_1}{\partial x} + (1-x) \frac{\partial \bar{y}_2}{\partial x} = 0$

Άρα,  $\frac{\partial y}{\partial x} = \bar{y}_1 - \bar{y}_2$

Από το Σχήμα παρατηρούμε η κλίση ( $\partial y / \partial x$ ) της  $y=y(x)$  στη σύσταση που μας ενδιαφέρει είναι :

$$\varepsilon\phi\phi = AB = \bar{y}_1 - \bar{y}_2$$

$$y = x_1 \bar{y}_1 + (1-x_1) \bar{y}_2 = x_1 (\bar{y}_1 - \bar{y}_2) + \bar{y}_2 = x_1 \varepsilon\phi\phi + \bar{y}_2$$

Αλλά από το διάγραμμα έχουμε:  $y = \Gamma\Delta + \Delta E$  και  $\chi\phi\phi = \Delta E$ .

# Η μέθοδος των εφαπτομένων - 3

Άρα  $\Gamma\Delta = \bar{y}_2$

Όμως  $\Gamma\Delta = \text{ΚΛ} = \text{ΜΑ}$ , και παίρνουμε τελικά:  $\text{ΚΛ} = \bar{y}_2$ ,  $\text{ΜΒ} = \bar{y}_1$

**Συμπέρασμα:** Τα στάδια της μεθόδου είναι : α) γραφική παράσταση της  $y$  (π.χ.  $u$ ,  $h$ ) ως προς  $x_1$  β) για τη σύσταση  $x_1$  που μας ενδιαφέρει φέρνουμε την εφαπτομένη στην καμπύλη (βλ. Σχ. 2.3). Η αποτέμνουσα για  $x_1=1$  μας δίνει τη  $\bar{y}_1$  και η αποτέμνουσα για  $x_1 = 0$  μας δίνει τη  $\bar{y}_2$ .

# Ιδανικό αέριο μίγμα (Πρότυπα και μοντέλο χημικού δυναμικού) - 1

Μερικά αέρια μείγματα προσεγγίζουν μια αρκετά απλή συμπεριφορά με βάση τους ακόλουθους παράγοντες:

(α) Το μείγμα, ως σύνολο, ακολουθεί την καταστατική εξίσωση  $pV=nRT$ , όπου  $n$  είναι ο συνολικός αριθμός των γραμμομορίων όλων των συστατικών.

(β) Δύο τέτοια μείγματα βρίσκονται σε ισορροπία μεταξύ τους διαμέσου μιας ημιπερατής μεμβράνης, όταν οι μερικές πιέσεις των συστατικών που μπορούν να διέλθουν μέσα από τη μεμβράνη είναι ίσες μεταξύ τους

(γ) Η ενθαλπία ανάμειξης είναι μηδέν.

Εάν συντρέχουν οι ανωτέρω τρεις παράγοντες, τότε το μείγμα των αερίων λέγεται ιδανικό.

Τα κριτήρια που πρέπει να πληρούνται σε μοριακό επίπεδο, ώστε το μείγμα να κατέχει τις ανωτέρω ιδιότητες, είναι τα ίδια με την περίπτωση του μονοσυστατικού ιδανικού αερίου: το αέριο πρέπει να αποτελείται από σωματίδια που κινούνται ελεύθερα, έχουν αμελητέο όγκο και δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με διαμοριακές δυνάμεις.

# Ιδανικό αέριο μίγμα (Πρότυπα και μοντέλο χημικού δυναμικού) - 2

Εναλλακτικά, μπορούμε να ορίσουμε το ιδανικό μείγμα των αερίων με βάση το χημικό δυναμικό. Έτσι, ένα μείγμα αερίων θα λέγεται ιδανικό όταν το χημικό δυναμικό για καθένα από τα συστατικά του ακολουθεί τη σχέση:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln p + RT \ln y_i$$

όπου  $p$  είναι η ολική πίεση,  $y_i$  είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού  $i$  και όπως πριν, το  $\mu_i^0$  είναι αποκλειστική συνάρτηση της  $T$  και εφόσον είναι ανεξάρτητο της σύστασης θα είναι το ίδιο και για  $y_i = 1$  και συνεπώς θα ισούται με αυτό του καθαρού συστατικού.

## Ιδανικό μείγμα αερίων:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i \text{ όπου εξ ορισμού } p_i \equiv y_i p$$

Το άθροισμα των μερικών πιέσεων όλων των συστατικών ισούται με την ολική πίεση, ανεξάρτητα από το εάν το μείγμα είναι ιδανικό ή όχι:

$$\sum_i p_i = \sum_i y_i p = p \sum_i y_i = p$$

# Αναφορές

Οι εικόνες στις διαφάνειες 14 και 17 είναι από το βιβλίο Μπογοσιάν, Σ. (2008) Χημική Θερμοδυναμική, Πάτρα: ΕΑΠ, σ. 101 και 105.



Τέλος Ενότητας

# Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Πατρών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.





# Σημείωμα Ιστορικού Εκδόσεων Έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.0.



# Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Πανεπιστήμιο Πατρών. Καθηγητής, Σογομών Μπογοσιάν.  
«Θερμοδυναμική II». Έκδοση: 1.0. Πάτρα 2015.

Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:

<https://eclass.upatras.gr/courses/CMNG2181/>



# Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.