ΧΗΜΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

2
Ιδανικά Αέρια Μείγματα

3η Διάλεξη: Παρασκευή 20.02.2026, 11.15-13.00

Το ιδανικό αέριο μείγμα (μείγμα ιδανικών αερίων). Μερικές Πιέσεις (Partial Pressures)

$n = \sum n_i$

- το μείγμα ως σύνολο ακολουθεί την *pV=nRT*, όπου *n* είναι ο συνολικός αριθμός moles όλων των συστατικών

Το ιδανικό αέριο μείγμα (μείγμα ιδανικών αερίων).
Μερικές Πιέσεις (Partial Pressures)

- το μείγμα ως σύνολο ακολουθεί την $pV=nRT$, όπου n είναι ο συνολικός αριθμός moles όλων των συστατικών
- δύο τέτοια μείγματα είναι σε ισορροπία μεταξύ τους διαμέσου ημιπερατής μεμβράνης, όταν οι μερικές πιέσεις των συστατικών που μπορούν να διέλθουν μέσα από τη μεμβράνη είναι ίσες μεταξύ τους
- Η ενθαλπία ανάμειξης είναι μηδέν

Το ιδανικό αέριο μείγμα (μείγμα ιδανικών αερίων).
Μερικές Πιέσεις (Partial Pressures)

- το μείγμα ως σύνολο ακολουθεί την *pV=nRT*, όπου *n* είναι ο συνολικός αριθμός moles όλων των συστατικών
- δύο τέτοια μείγματα είναι σε ισορροπία μεταξύ τους διαμέσου ημιπερατής μεμβράνης, όταν οι μερικές πιέσεις των συστατικών που μπορούν να διέλθουν μέσα από τη μεμβράνη είναι ίσες μεταξύ τους
- Η ενθαλπία ανάμειξης είναι μηδέν

Σε μοριακό επίπεδο:

σωματίδια αμελητέου όγκου που κινούνται ελεύθερα χωρίς μεταξύ τους διαμοριακές αλληλεπιδράσεις

ΙΔΑΝΙΚΑ ΑΕΡΙΑ ΜΕΙΓΜΑΤΑ. ΟΡΙΣΜΟΣ.
ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΙΔΑΝΙΚΑ ΑΕΡΙΑ ΜΕΙΓΜΑΤΑ.

Ένα μείγμα αερίων θα λέγεται **ιδανικό** όταν για κάθε συστατικό:

$$\mu_i = \mu_i^{0}(T) + RT\ln p + RT\ln y_i \qquad (1)$$

$$y_i = \frac{n_i(g)}{\sum n_i(g)}$$

ΙΔΑΝΙΚΑ ΑΕΡΙΑ ΜΕΙΓΜΑΤΑ. ΟΡΙΣΜΟΣ.
ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΙΔΑΝΙΚΑ ΑΕΡΙΑ ΜΕΙΓΜΑΤΑ.

$$y_i = \frac{n_{i(g)}}{\sum n_{i(g)}}$$

$$\sum y_i = 1$$

Ένα μείγμα αερίων θα λέγεται **ιδανικό** όταν για κάθε συστατικό:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT\ln p + RT\ln y_i \qquad (1)$$

Ίδιο με το μ^0 του καθαρού i(g)

Ιδανικό Αέριο Μείγμα:

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

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

Πχ. στον αέρα $y_{O_2} = 0.21$
$y_{N_2} = 0.79$

$\Rightarrow P_{O_2} = 0.21$ atm & $P_{N_2} = 0.79$ atm (Εφόσον $P_{ολ} = 1$ atm)

Το μοντέλο/ορισμός του χημικού δυναμικού (1) εξασφαλίζει τις 3 συμπεριφορές που περιεγράφηκαν:

$$\mu_i = \mu_i^{\,0}(T) + RT \ln p + RT \ln y_i \qquad (1)$$

- **η καταστατική εξίσωση**

Παραγωγίζοντας την (1) ως προς p:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,n_i,n_j} = \left(\frac{\partial \mu^0{}_i(T)}{\partial p}\right)_{T,n_i,n_j} + RT\left(\frac{\partial \ln p}{\partial p}\right)_{T,n_i,n_j} + RT\left(\frac{\partial \ln y_i}{\partial p}\right)_{T,n_i,n_j}$$

ΙΔΑΝΙΚΑ ΑΕΡΙΑ ΜΕΙΓΜΑΤΑ. ΟΡΙΣΜΟΣ.
ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΙΔΑΝΙΚΑ ΑΕΡΙΑ ΜΕΙΓΜΑΤΑ.

Το μοντέλο/ορισμός του χημικού δυναμικού (1) εξασφαλίζει τις 3 συμπεριφορές που περιεγράφηκαν:

$$\mu_i = \mu_i^{\,0}(T) + RT\ln p + RT\ln y_i \qquad (1)$$

- **η καταστατική εξίσωση**

Παραγωγίζοντας την (1) ως προς p υπό σταθερά T, n_i, n_j:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,n_i,n_j} = \cancel{\left(\frac{\partial \mu^0{}_i(T)}{\partial p}\right)_{T,n_i,n_j}} + RT\left(\frac{\partial \ln p}{\partial p}\right)_{T,n_i,n_j} + RT\cancel{\left(\frac{\partial \ln y_i}{\partial p}\right)_{T,n_i,n_j}} = \frac{RT}{p}$$

$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,n_i,n_j} \Downarrow$?

$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial p}\right)_{T,n_i,n_j} \Downarrow \frac{1}{p}$

ΙΔΑΝΙΚΑ ΑΕΡΙΑ ΜΕΙΓΜΑΤΑ. ΟΡΙΣΜΟΣ.
ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΙΔΑΝΙΚΑ ΑΕΡΙΑ ΜΕΙΓΜΑΤΑ.

Το μοντέλο/ορισμός του χημικού δυναμικού (1) εξασφαλίζει τις 3 συμπεριφορές που περιγράφηκαν:

$$\mu_i = \mu_i^{\ 0}(T) + RT\ln p + RT\ln y_i \qquad (1)$$

- **η καταστατική εξίσωση**

Παραγωγίζοντας την (1) ως προς p:

$$\underbrace{\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,n_i,n_j}}_{\bar{\upsilon}_i} = \cancel{\left(\frac{\partial \mu^0{}_i(T)}{\partial p}\right)_{T,n_i,n_j}} + RT\underbrace{\left(\frac{\partial \ln p}{\partial p}\right)_{T,n_i,n_j}}_{\frac{1}{p}} + RT\cancel{\left(\frac{\partial \ln y_i}{\partial p}\right)_{T,n_i,n_j}} = \frac{RT}{p}$$

ΙΔΑΝΙΚΑ ΑΕΡΙΑ ΜΕΙΓΜΑΤΑ. ΟΡΙΣΜΟΣ.
ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΙΔΑΝΙΚΑ ΑΕΡΙΑ ΜΕΙΓΜΑΤΑ.

Άρα:

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

Ο συνολικός όγκος:

ΙΔΑΝΙΚΑ ΑΕΡΙΑ ΜΕΙΓΜΑΤΑ. ΟΡΙΣΜΟΣ.
ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΙΔΑΝΙΚΑ ΑΕΡΙΑ ΜΕΙΓΜΑΤΑ.

Άρα:

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

Ο συνολικός όγκος: $\Rightarrow$ $V = \sum_i n_i \bar{\upsilon}_i$

Άρα:

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

Ο συνολικός όγκος: $\Rightarrow$ $V = \sum_i n_i \bar{\upsilon}_i$

$$\Longrightarrow V = \sum_i n_i \frac{RT}{p}$$

$$\Rightarrow V = \frac{RT}{p} \sum n_i$$

Όπου: $n = \sum n_i$

$$\Rightarrow V = \frac{nRT}{p}$$

Άρα:

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

Ο συνολικός όγκος: $\Rightarrow$ $V = \sum_i n_i \bar{\upsilon}_i$

$$\Rightarrow V = \sum_i n_i \frac{RT}{p}$$

$$\Rightarrow V = \frac{RT}{p} \sum n_i$$

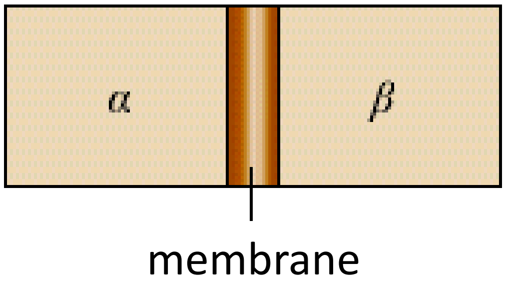
$$\Rightarrow V = \frac{nRT}{p}$$

<u>Παρατήρηση</u>: το καθαρό αέριο *i(g)*, στις ίδιες *T,p*: $\upsilon_i = \frac{RT}{p}$

Άρα, δεν συμβαίνει αλλαγή όγκου κατά την ανάμιξη $\upsilon_i = \bar{\upsilon}_i$

- **ισορροπία διαμέσου ημιπερατής μεμβράνης**

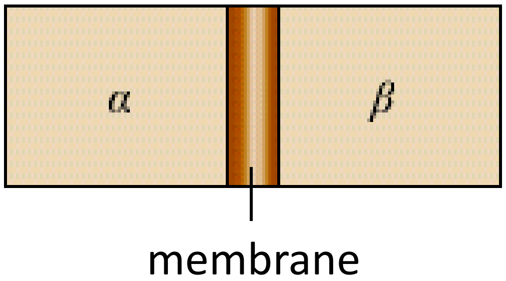
1/3



Δύο ιδανικά αέρια μείγματα, *α* και *β* σε κοινή *T* διαχωρίζονται από ημιπερατή μεμβράνη (περατή μόνο στο *i*).

- **ισορροπία διαμέσου ημιπερατής μεμβράνης**

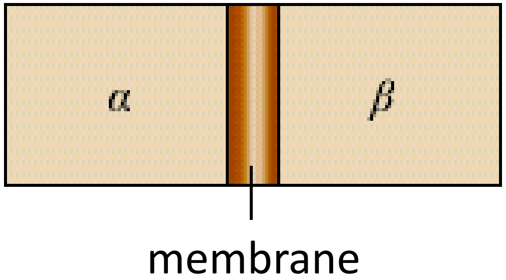
2/3



Δύο ιδανικά αέρια μείγματα, *α* και *β* σε κοινή *T* διαχωρίζονται από ημιπερατή μεμβράνη (περατή μόνο στο *i*).

Η σχέση ισορροπίας είναι: $\mu_{i\alpha} = \mu_{i\beta}$

- **ισορροπία διαμέσου ημιπερατής μεμβράνης**



Δύο ιδανικά αέρια μείγματα, *α* και *β* σε κοινή *T* διαχωρίζονται από ημιπερατή μεμβράνη (περατή μόνο στο *i*).

Η σχέση ισορροπίας είναι: $\mu_{i\alpha} = \mu_{i\beta}$

Αντικαθιστώντας με βάση το μοντέλο (1):

$$\cancel{\mu^0_{i\alpha}(T)} + RT\ln p_{i\alpha} = \cancel{\mu^0_{i\beta}(T)} + RT\ln p_{i\beta} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow p_{i\alpha} = p_{i\beta}$$

Στην **<u>ισορροπία</u>**: το αέριο *i* έχει την ίδια πίεση στα δύο μείγματα

- **ενθαλπία ανάμειξης**

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

1/4

(1) $$\mu_i = {\mu_i}^0(T) + RT\ln p + RT\ln y_i \Rightarrow$$

$$\frac{\mu_i}{T} = \frac{{\mu_i}^0(T)}{T} + R\ln p + R\ln y_i \quad \Rightarrow$$

- **ενθαλπία ανάμειξης**

2/4

(1) $$\mu_i = {\mu_i}^0(T) + RT\ln p + RT\ln y_i \Rightarrow$$

παραγωγίζω ως προς T υπό $(p, n_i, n_j) = ct$

$$\frac{\mu_i}{T} = \frac{{\mu_i}^0(T)}{T} + R\ln p + R\ln y_i \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial\, \mu_i/T}{\partial T}\right)_{p,n_i,n_j} = \frac{\mathrm{d}\, {\mu_i}^0/T}{\mathrm{d}T}$$

και με χρήση της: $$\left(\frac{\partial\, \mu_i/T}{\partial T}\right)_{p,n_i,n_j} = -\frac{\bar{h}_i}{T^2} \quad \Rightarrow \boxed{-\frac{\bar{h}_i}{T^2} = \frac{\mathrm{d}\, {\mu_i}^0/T}{\mathrm{d}T}}$$

- **ενθαλπία ανάμειξης**

Όμως το $\mu_i^0(T)$ δεν εξαρτάται από τη σύσταση, παρά μόνο από την T.

Άρα

$$\bar{h}_i = h_i$$

η μερική γραμμομοριακή ενθαλπία του i μέσα σε ιδανικό αέριο μείγμα είναι ίση με τη γραμμομοριακή ενθαλπία του καθαρού i.

• **ενθαλπία ανάμειξης**

4/4

Όμως το $\mu_i^0(T)$ δεν εξαρτάται από τη σύσταση, παρά μόνο από την *T*.

Άρα

$$\bar{h}_i = h_i$$

η μερική γραμμομοριακή ενθαλπία του *i* μέσα σε ιδανικό αέριο μείγμα είναι ίση με τη γραμμομοριακή ενθαλπία του καθαρού *i*.

Ενθαλπία της ανάμειξης για το σχηματισμό ιδανικού αερίου μείγματος:

$$\Delta H^{mix} = \underbrace{\sum n_i \bar{h}_i}_{\text{ενθαλπία μείγματος}} - \underbrace{\sum n_i h_i}_{\text{ενθαλπία συστατικών πριν την ανάμειξη}} = 0$$

ΕΛΕΥΘΕΡΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΚΑΙ ΕΝΤΡΟΠΙΑ ΑΝΑΜΕΙΞΗΣ ΓΙΑ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΑΕΡΙΩΝ ΜΕΙΓΜΑΤΩΝ.

ΔG^{mix}

ΔS^{mix}

1/4

Η συνολική ελεύθερη ενέργεια Gibbs ενός μείγματος ιδανικών αερίων, G_m, που βρίσκονται σε πίεση p είναι:

$$G_m = \sum n_i \mu_i = \sum n_i \mu_i^0 + RT \sum n_i \ln p_i$$

ΕΛΕΥΘΕΡΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΚΑΙ ΕΝΤΡΟΠΙΑ ΑΝΑΜΕΙΞΗΣ ΓΙΑ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΑΕΡΙΩΝ ΜΕΙΓΜΑΤΩΝ.

ΔG^{mix}

ΔS^{mix}

2/4

Η συνολική ελεύθερη ενέργεια Gibbs ενός μείγματος ιδανικών αερίων, G_m, που βρίσκονται σε πίεση *p* είναι:

$$G_m = \sum n_i \mu_i = \sum n_i \mu_i^0 + RT \sum n_i \ln p_i$$

<u>Πριν την ανάμειξη,</u> τα αέρια (έστω στην ίδια *T* και το καθένα σε πίεση *p*) είχαν συνολική *G*:

$$G = \sum n_i \mu_i = \sum n_i \mu_i^0 + RT \sum n_i \ln p$$

ΕΛΕΥΘΕΡΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΚΑΙ ΕΝΤΡΟΠΙΑ ΑΝΑΜΕΙΞΗΣ ΓΙΑ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΑΕΡΙΩΝ ΜΕΙΓΜΑΤΩΝ.

ΔG^{mix}

ΔS^{mix}

3/4

Η συνολική ελεύθερη ενέργεια Gibbs ενός μείγματος ιδανικών αερίων, G_m, που βρίσκονται σε πίεση *p* είναι:

$$G_m = \sum n_i \mu_i = \sum n_i \mu_i^0 + RT \sum n_i \ln p_i$$

<u>Πριν την ανάμειξη,</u> τα αέρια (έστω στην ίδια *T* και το καθένα σε πίεση *p*) είχαν συνολική *G*:

$$G = \sum n_i \mu_i = \sum n_i \mu_i^0 + RT \sum n_i \ln p$$

$$\Delta G^{mix} = G_m - G = RT \sum n_i \ln \frac{p_i}{p} = RT \sum n_i \ln y_i$$

ΕΛΕΥΘΕΡΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΚΑΙ ΕΝΤΡΟΠΙΑ ΑΝΑΜΕΙΞΗΣ ΓΙΑ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΑΕΡΙΩΝ ΜΕΙΓΜΑΤΩΝ.

ΔG^{mix}

ΔS^{mix}

4/4

Η συνολική ελεύθερη ενέργεια Gibbs ενός μείγματος ιδανικών αερίων, G_m, που βρίσκονται σε πίεση p είναι:

$$G_m = \sum n_i \mu_i = \sum n_i \mu_i^0 \quad + RT \sum n_i \ln p_i$$

<u>Πριν την ανάμειξη,</u> τα αέρια (έστω στην ίδια T και το καθένα σε πίεση p) είχαν συνολική G:

$$G = \sum n_i \mu_i = \sum n_i \mu_i^0 \quad + RT \sum n_i \ln p$$

$$\Delta G^{mix} = G_m - G = RT \sum n_i \ln \frac{p_i}{p} = RT \sum n_i \ln y_i$$

$G = H - TS$

$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS)$

Συνδυάζοντας με τις σχέσεις: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, $\Delta H^{mix} = 0$

Θερμοδυναμικές ιδιότητες ανάμειξης για ιδανικό αέριο μείγμα

$$\Delta G^{mix} = RT \sum n_i \ln y_i \quad , \quad \Delta S^{mix} = -R \sum n_i \ln y_i \quad , \quad \Delta H^{mix} = 0$$