



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΠΑΤΡΩΝ  
UNIVERSITY OF PATRAS

ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά  
μαθήματα ΠΠ

# ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΙΙ

Ενότητα 2: Ιδανικά αέρια μίγματα

Σογομών Μπογοσιάν  
Πολυτεχνική Σχολή  
Τμήμα Χημικών Μηχανικών

# Σκοποί ενότητας

- Σκοπός της ενότητας αυτής είναι η περιγραφή του ιδανικού αερίου μείγματος, η επεξεργασία του μοντέλου χημικού δυναμικού ιδανικού αερίου μίγματος και οι θερμοδυναμικές ιδιότητες ανάμειξης σε ιδανικά αέρια μίγματα.



# Περιεχόμενα ενότητας

- Επεξεργασία μοντέλου χημικού δυναμικού ιδανικού αερίου μίγματος
- Θερμοδυναμικές ιδιότητες ανάμιξης σε ιδανικά αέρια μίγματα



# Ενδεικτική βιβλιογραφία

## ***Χημική Θερμοδυναμική***

Σ. Μπογοσιάν

Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα, 2008.



2

Ιδανικά αέρια μίγματα

# Επεξεργασία μοντέλου χημικού δυναμικού ιδανικού αερίου μίγματος - 1

Το ιδανικό αέριο μείγμα (μείγμα ιδανικών αερίων).  
Μερικές πιέσεις

- 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 δυνάμεις

# Επεξεργασία μοντέλου χημικού δυναμικού ιδανικού αερίου μίγματος - 2

εναλλακτικά

Ενα μείγμα αερίων θα λέγεται

**ιδανικό** όταν για κάθε συστατικό:

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

↓  
Ίδιο με το  $\mu^0$  του καθαρού  $i$

**Ιδανικό μείγμα αερίων:**

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i \quad \text{με} \quad p_i \equiv y_i p$$

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

# Επεξεργασία μοντέλου χημικού δυναμικού ιδανικού αερίου μίγματος - 3

Ο ορισμός με βάση το χημικό δυναμικό εξασφαλίζει τις 3 προϋποθέσεις που τέθηκαν στην αρχή

- Η καταστατική εξίσωση

με παραγωγή της σχέσης ορισμού ως προς  $p$ :

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



# Επεξεργασία μοντέλου χημικού δυναμικού ιδανικού αερίου μίγματος - 4

Επιπλέον:

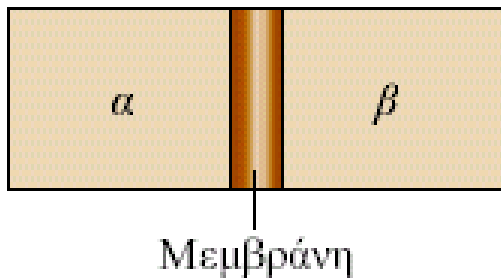
$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, n_i, n_j} = \bar{v}_i \Rightarrow \bar{v}_i = \frac{RT}{p}$$

για το συνολικό όγκο έχουμε:  $V = \sum_i n_i \bar{v}_i$  }  $\Rightarrow V = \sum_i n_i \frac{RT}{p}$   
 $\Rightarrow V = \frac{nRT}{p}$

Παρατήρηση: και το καθαρό συστατικό  $i$ , έχει στις ίδιες  $T, P$ :  $v_i = \frac{RT}{p}$

δηλ. δεν συμβαίνει μεταβολή όγκου κατά την ανάμειξη

# Ισορροπία διαμέσου μεμβράνης



Δύο ιδανικά αέρια μείγματα,  $\alpha$  και  $\beta$  σε κοινή  $T$  διαχωρίζονται από ημιπερατή μεμβράνη (περατή μόνο στο  $i$ ).

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

και βάσει του ορισμού:  $\cancel{\mu_{i\alpha}^0(T)} + RT \ln p_{i\alpha} = \cancel{\mu_{i\beta}^0(T)} + RT \ln p_{i\beta} \Rightarrow$   
 $\Rightarrow p_{i\alpha} = p_{i\beta}$

Στην ισορροπία: το αέριο  $i$  έχει την ίδια πίεση στα δύο μείγματα

# Ενθαλπία ανάμειξης - 1

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

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

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

# Ενθαλπία ανάμειξης - 2

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:

$$\Delta H^{mix} = \sum n_i \bar{h}_i - \sum n_i h_i = 0$$

{ ενθαλπία  
μείγματος }

{ ενθαλπία συστατικών  
πριν την ανάμειξη }

# Ελεύθερη ενέργεια και εντροπία ανάμειξης

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

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

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

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

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

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

**Θερμοδυναμικές ιδιότητες ανάμειξης για ιδανικό αέριο μείγμα**

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

# Αναφορές

Η εικόνα στη διαφάνεια 10 είναι από το βιβλίο  
Μπογοσιάν, Σ. (2008) Χημική Θερμοδυναμική, Πάτρα: ΕΑΠ, σ. 121.



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.