

# ΧΗΜΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

2

## Ιδανικά Αέρια Μείγματα

2<sup>η</sup> Διάλεξη: Δευτέρα 11.03.2024, 10.15-11.00



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.

Μοντέλλο  
χημικού  
δυναμικού

1/9

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

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



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

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

Μοντέλλο  
χημικού  
δυναμικού

2/9

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

$$y_i = \frac{n_{i(g)}}{\sum n_{i(g)}}$$
$$\sum y_i = 1$$

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

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

**Ιδανικό Αέριο Μείγμα:**

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

$$p_i \equiv y_i p$$

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

Πχ. στον αέρα

$$y_{O_2} = 0.21$$

$$y_{N_2} = 0.79$$

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

## ΙΔΑΝΙΚΑ ΑΕΡΙΑ ΜΕΙΓΜΑΤΑ. ΟΡΙΣΜΟΣ.

## ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΙΔΑΝΙΚΑ ΑΕΡΙΑ ΜΕΙΓΜΑΤΑ.

Μοντέλλο  
χημικού  
δυναμικού

3/9

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

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

- η καταστατική εξίσωση

Παραγωγίζοντας την (1) ως προς  $p$ :

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

## ΙΔΑΝΙΚΑ ΑΕΡΙΑ ΜΕΙΓΜΑΤΑ. ΟΡΙΣΜΟΣ.

## ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΙΔΑΝΙΚΑ ΑΕΡΙΑ ΜΕΙΓΜΑΤΑ.

Μοντέλλο  
χημικού  
δυναμικού

4/9

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

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

### • η καταστατική εξίσωση

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

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

Diagram illustrating the derivation of the partial derivative of the chemical potential with respect to pressure. The terms  $\left( \frac{\partial \mu_i^0(T)}{\partial p} \right)_{T, n_i, n_j}$  and  $RT \left( \frac{\partial \ln y_i}{\partial p} \right)_{T, n_i, n_j}$  are crossed out with red lines. Blue arrows point from the first and third terms to a question mark and  $\frac{1}{p}$  respectively.



# ΙΔΑΝΙΚΑ ΑΕΡΙΑ ΜΕΙΓΜΑΤΑ. ΟΡΙΣΜΟΣ.

## ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΙΔΑΝΙΚΑ ΑΕΡΙΑ ΜΕΙΓΜΑΤΑ.

Μοντέλλο  
χημικού  
δυναμικού

5/9

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

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

### • η καταστατική εξίσωση

Παραγωγίζοντας την (1) ως προς  $p$ :

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

$\bar{v}_i$

$\frac{1}{p}$

## ΙΔΑΝΙΚΑ ΑΕΡΙΑ ΜΕΙΓΜΑΤΑ. ΟΡΙΣΜΟΣ.

## ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΙΔΑΝΙΚΑ ΑΕΡΙΑ ΜΕΙΓΜΑΤΑ.

Μοντέλλο  
χημικού  
δυναμικού

6/9

Άρα:

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

Ο συνολικός όγκος:

## ΙΔΑΝΙΚΑ ΑΕΡΙΑ ΜΕΙΓΜΑΤΑ. ΟΡΙΣΜΟΣ.

## ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΙΔΑΝΙΚΑ ΑΕΡΙΑ ΜΕΙΓΜΑΤΑ.

Μοντέλλο  
χημικού  
δυναμικού

7/9

Άρα:

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

Ο συνολικός όγκος:  $\longrightarrow V = \sum_i n_i \bar{v}_i$

# ΙΔΑΝΙΚΑ ΑΕΡΙΑ ΜΕΙΓΜΑΤΑ. ΟΡΙΣΜΟΣ.

## ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΙΔΑΝΙΚΑ ΑΕΡΙΑ ΜΕΙΓΜΑΤΑ.

Μοντέλλο  
χημικού  
δυναμικού

8/9

Άρα:

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

Ο συνολικός όγκος:



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

Οπου!  
 $n = \sum n_i$

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

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

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

# ΙΔΑΝΙΚΑ ΑΕΡΙΑ ΜΕΙΓΜΑΤΑ. ΟΡΙΣΜΟΣ.

## ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΙΔΑΝΙΚΑ ΑΕΡΙΑ ΜΕΙΓΜΑΤΑ.

Μοντέλλο  
χημικού  
δυναμικού

9/9

Άρα:

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

Ο συνολικός όγκος:



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



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

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

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

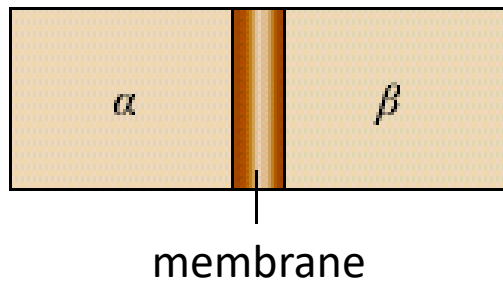
Παρατήρηση: το καθαρό αέριο  $i(g)$ , στις ίδιες  $T, p$ :  $v_i = \frac{RT}{p}$

Άρα, δεν συμβαίνει αλλαγή όγκου κατά την ανάμιξη

$$v_i = \bar{v}_i$$

- ισορροπία διαμέσου ημιπερατής μεμβράνης

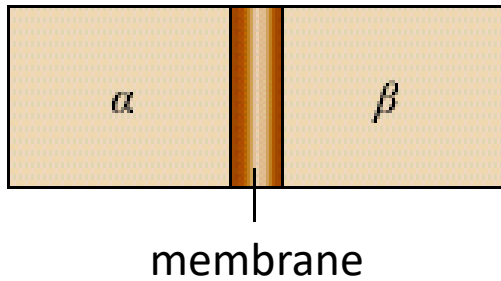
1/3



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

- ισορροπία διαμέσου ημιπερατής μεμβράνης

2/3

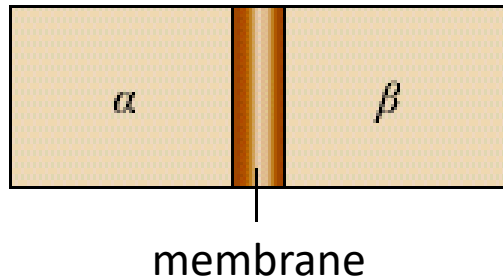


Δύο ιδανικά αέρια μείγματα,  $\alpha$  και  $\beta$  σε κοινή  $T$  διαχωρίζονται από ημιπερατή μεμβράνη (περατή μόνο στο  $i$ ).

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

- ισορροπία διαμέσου ημιπερατής μεμβράνης

3/3



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

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

Αντικαθιστώντας με βάση το μοντέλο (1):

$$\begin{aligned} \cancel{\mu_{i\alpha}^0(T)} + RT \ln p_{i\alpha} &= \cancel{\mu_{i\beta}^0(T)} + RT \ln p_{i\beta} \Rightarrow \\ \Rightarrow p_{i\alpha} &= p_{i\beta} \end{aligned}$$

Στην ισορροπία: 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

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

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

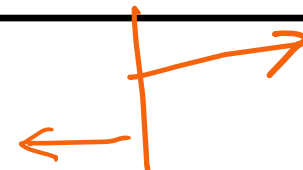
• ενθαλπία ανάμειξης

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

παρ αγωγιμω ως  
προς T υπο (p, n\_i, n\_j) =  
ct

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

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




- ενθαλπία ανάμειξης

3/4

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 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 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 }