ΧΗΜΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

3
Πραγματικά Αέρια Μείγματα

3η Διάλεξη: Πέμπτη 14.03.2024, 10.15-10.00

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΑΕΡΙΑ ΜΕΙΓΜΑΤΑ. ΟΡΙΣΜΟΣ.
ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ. Η ΠΤΗΤΙΚΟΤΗΤΑ

Μοντέλλο χημικού δυναμικού **1/2**

Είδαμε ότι:

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

Ένα αέριο μείγμα θα είναι **ιδανικό** όταν για κάθε συστατικό:

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

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

$$p_i \equiv y_i p$$

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΑΕΡΙΑ ΜΕΙΓΜΑΤΑ. ΟΡΙΣΜΟΣ. ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ. Η ΠΤΗΤΙΚΟΤΗΤΑ

Είδαμε ότι:

Ένα αέριο μείγμα θα είναι **ιδανικό** όταν για κάθε συστατικό:

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

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

Τώρα, για ένα ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΟ (μη ιδανικό) αέριο μείγμα εισάγουμε την πτητικότητα,

fugacity

Μοντέλο χημικού δυναμικού για πραγματικό αέριο μείγμα:

$$\mu_i = {\mu_i}^0(T) + RT\ln f_i$$

$$f_i = F(T, p, y_i) \quad \text{και} \quad \frac{f_i}{p_i} \to 1 \quad \text{για} \quad p \to 0$$

Η εξάρτηση της f_i από το y_i σημαίνει εξάρτηση από τα y_i **<u>ό λ ω ν</u>** των συστατικών

ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΤΗΣ ΠΤΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΑΠΟ ΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΚΑΙ ΤΗΝ ΠΙΕΣΗ

- Η εξάρτηση της f_i από τη Θερμοκρασία

$$\mu_i = \mu_i^o(T) + RT\ln f_i$$

$$\hookrightarrow \frac{\mu_i}{T} = \frac{\mu_i^o(T)}{T} + R\ln f_i \Longrightarrow \frac{\mu_i^o(T)}{T} = \frac{\mu_i}{T} - R\ln f_i \qquad (1)$$

- Έστω, τώρα, το μείγμα σε συνθήκες χαμηλής πίεσης (..ΙΔΑΝΙΚΟ)

$$\mu_i' = \mu_i^o(T) + RT\ln p_i' \Longrightarrow \frac{\mu_i^o(T)}{T} = \frac{\mu_i'}{T} - R\ln p_i' \qquad (2)$$

Παραγωγίζω τις (1), (2) ως προς T (υπό P, n_i, n_j : σταθ.)

$$(1) \rightarrow \frac{d\,\mu_i^o/T}{dT} = \left(\frac{\partial \mu_i/T}{\partial T}\right)_{P,n_i,n_j} - R\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T}\right)_{P,n_i,n_j}$$

$$(2) \rightarrow \frac{d\,\mu_i^o/T}{dT} = \left(\frac{\partial \mu_i'/T}{\partial T}\right)_{P,n_i,n_j} - R\cancel{\left(\frac{\partial \ln p_i'}{\partial T}\right)}_{P,n_i,n_j}$$

Παραγωγίζω τις (1), (2) ως προς T

$$(1) \rightarrow \quad \frac{d\,\mu_i^o/T}{dT} = \left(\frac{\partial\,\mu_i/T}{\partial T}\right)_{P,n_i,n_j} - R\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T}\right)_{P,n_i,n_j}$$

$$(2) \rightarrow \quad \frac{d\,\mu_i^o/T}{dT} = \left(\frac{\partial\,\mu_i'/T}{\partial T}\right)_{P,n_i,n_j} - \underbrace{\cancel{R\left(\frac{\partial \ln p_i'}{\partial T}\right)_{P,n_i,n_j}}}_{=0}$$

$$\begin{cases} \dfrac{d\,\mu_i^o/T}{dT} = -\dfrac{\bar{h}_i}{T^2} - R\left(\dfrac{\partial \ln f_i}{\partial T}\right)_{P,n_i,n_j} \\[2ex] \dfrac{d\,\mu_i^o/T}{dT} = -\dfrac{h_i^o}{T^2} \end{cases}$$

h_i^o : γραμ. ενθαλπία του i(g) σε συνθήκες χαμηλής πίεσης

Εξισώσουμε τα δεξιά μέλη:

$$\boxed{\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T}\right)_{p,n_i,n_j} = \frac{h_i^o - \bar{h}_i}{RT^2}}$$

- <u>Η εξάρτηση της f_i από την Πίεση</u>

√ Το πραγματικό μείγμα: $\mu_i = \mu_i^o(T) + RT\ln f_i$ (1)

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

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,n_i,n_j} = \cancel{\left(\frac{\partial \mu_i^o(T)}{\partial p}\right)_{T,n_i,n_j}} + RT\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial p}\right)_{T,n_i,n_j}$$

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

ΜΙΑ ΕΙΔΙΚΗ ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΩΝ ΑΕΡΙΩΝ ΜΕΙΓΜΑΤΩΝ. ΤΟ ΙΔΑΝΙΚΟ ΑΕΡΙΟ «ΔΙΑΛΥΜΑ». ΚΑΝΟΝΑΣ LEWIS & RANDALL

Για το ιδανικό αέριο μείγμα , δώσαμε τον ορισμό:

Ιδανικό αέριο μείγμα: $\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln p + RT \ln y_i$

όπου μ_i^0 είναι συνάρτηση της *T* μόνο

$p_i = p \cdot y_i$

Έτσι, το μείγμα –ως σύνολο– υπόκειται στην : ***pV = nRT,*** where: $n = \sum n_i$

ΜΙΑ ΕΙΔΙΚΗ ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΩΝ ΑΕΡΙΩΝ ΜΕΙΓΜΑΤΩΝ. ΤΟ ΙΔΑΝΙΚΟ ΑΕΡΙΟ «ΔΙΑΛΥΜΑ». ΚΑΝΟΝΑΣ LEWIS & RANDALL

Για το ιδανικό αέριο μείγμα , δώσαμε τον ορισμό:

Ιδανικό αέριο μείγμα: $\mu_i = \mu_i^0(T) + RT\ln p + RT\ln y_i$

όπου μ_i^0 είναι συνάρτηση της *T* μόνο

Έτσι, το μείγμα –ως σύνολο– υπόκειται στην : ***pV = nRT,*** where: $n = \sum n_i$

Ένα πιο γενικό μοντέλο αερίου μείγματος, το οποίο περιγράφει σε κάποια έκταση τις αποκλίσεις από την ιδανικότητα, ονομάζεται μοντέλο "ιδανικού αερίου διαλύματος" :

Ιδανικό αέριο «διάλυμα» $\mu_i = \mu_i^*(p,T) + RT\ln y_i$

(Lewis & Randall)

όπου μ_i^* είναι συνάρτηση των *T* και *p*

ΜΙΑ ΕΙΔΙΚΗ ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΩΝ ΑΕΡΙΩΝ ΜΕΙΓΜΑΤΩΝ. ΤΟ ΙΔΑΝΙΚΟ ΑΕΡΙΟ «ΔΙΑΛΥΜΑ». ΚΑΝΟΝΑΣ LEWIS & RANDALL

Γίνεται δηλ. κατηγορηματική αναφορά ότι το χημικό δυναμικό κάθε συστατικού i εξαρτάται (σε συγκεκριμένες p, T) **αποκλειστικά από το δικό του γραμμομοριακό κλάσμα**, y_i, και όχι από την φύση και την έκταση της παρουσίας των άλλων συστατικών.

ΜΙΑ ΕΙΔΙΚΗ ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΩΝ ΑΕΡΙΩΝ ΜΕΙΓΜΑΤΩΝ. ΤΟ ΙΔΑΝΙΚΟ ΑΕΡΙΟ «ΔΙΑΛΥΜΑ». ΚΑΝΟΝΑΣ LEWIS & RANDALL

Γίνεται δηλ. κατηγορηματική αναφορά ότι το χημικό δυναμικό κάθε συστατικού *i* εξαρτάται (σε συγκεκριμένες *p, T*) **αποκλειστικά από το δικό του γραμμομοριακό κλάσμα**, y_i, και όχι από την φύση και την έκταση της παρουσίας των άλλων συστατικών.

Ένα τέτοιο μείγμα ονομάζεται ***ιδανικό αέριο διάλυμα***. Αρκετά αέρια μείγματα ακολουθούν με ικανοποιητική ακρίβεια το μοντέλο αυτό σε ψηλές πιέσεις όπου η εξίσωση $pV = nRT$ **δεν ισχύει**.

Ιδανικό **υγρό** διάλυμα :

$$\mu_i = \mu_i^*(p,T) + RT \ln x_i$$

Παρόμοιο με το μοντέλο του ιδανικού **<u>αερίου</u>** διαλύματος

ΩΣΤΟΣΟ, οι καταστατικές εξισώσεις ($f(p,V,T) = 0$) είναι πολύ διαφορετικές για τις δύο φάσεις (αέρια και υγρή). Η ομοιότητα περιορίζεται στον τύπο της εξάρτησης του μ_i από τη σύσταση, η οποία ακολουθεί το ίδιο μοντέλο στις δυο φάσεις.

ΜΙΑ ΕΙΔΙΚΗ ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΩΝ ΑΕΡΙΩΝ ΜΕΙΓΜΑΤΩΝ. ΤΟ ΙΔΑΝΙΚΟ ΑΕΡΙΟ «ΔΙΑΛΥΜΑ». ΚΑΝΟΝΑΣ LEWIS & RANDALL

Lewis & Randall **5/7**

Θεωρούμε τώρα ένα πραγματικό αέριο μείγμα που υπόκειται και στο μοντέλο L&R :

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

Το μ_i μπορεί να αναπαρασταθεί με το γενικό μοντέλο
του πραγματικού αερίου μείγματος καθώς και με το μοντέλο L&R

ΜΙΑ ΕΙΔΙΚΗ ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΩΝ ΑΕΡΙΩΝ ΜΕΙΓΜΑΤΩΝ. ΤΟ ΙΔΑΝΙΚΟ ΑΕΡΙΟ «ΔΙΑΛΥΜΑ». ΚΑΝΟΝΑΣ LEWIS & RANDALL

Θεωρούμε τώρα ένα πραγματικό αέριο μείγμα που υπόκειται και στο μοντέλο L&R :

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

$$\Rightarrow \quad {\mu_i}^0(T) + RT\ln f_i = \mu_i^*(p,T) + RT\ln y_i$$

$$\Rightarrow \quad RT\ln\frac{f_i}{y_i} = \mu_i^*(p,T) - \mu_i^0(T)$$

Θεωρούμε τώρα ένα πραγματικό αέριο μείγμα που υπόκειται και στο μοντέλο L&R :

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

$$\Rightarrow \quad \mu_i{}^0(T) + RT\ln f_i = \mu_i^*(p,T) + RT\ln y_i$$

$\mu_i^*(p,T)$: μ_i του καθαρού *i*(g) στις T, p που εξετάζουμε

$$\Rightarrow \quad RT\ln\frac{f_i}{y_i} = \mu_i^*(p,T) - \mu_i^0(T)$$

$$\neq f(y_i)$$

Άρα, ο λόγος $f_i/_{y_i}$ παραμένει σταθερός ακόμα και στην οριακή περίπτωση όπου

$$y_i \to 1, i.e. \qquad \frac{f_i}{y_i} = f_i'$$

Κανόνας Lewis & Randall : $f_i = y_i f_i'$

όπου f_i' είναι η πτητικότητα του καθαρού συστατικού *i(g) στις συνθήκες (p, T) του μείγματος.*