



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΠΑΤΡΩΝ  
UNIVERSITY OF PATRAS

ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά  
μαθήματα ΠΠ

# ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ II

Ενότητα 3: Πραγματικά αέρια μίγματα

Σογομών Μπογοσιάν

Πολυτεχνική Σχολή

Τμήμα Χημικών Μηχανικών

# Σκοποί ενότητας

- Σκοπός της ενότητας αυτής είναι η εξέταση των αποκλίσεων από την ιδανική συμπεριφορά για τα αέρια και η εισαγωγή ορισμένων εννοιών όπως η πτητικότητα και η εξάρτισή της από τη θερμοκρασία και την πίεση καθώς και η μελέτη των ιδανικών αερίων διαλυμάτων.



# Περιεχόμενα ενότητας

- Πραγματικά αέρια μίγματα
- Πτητικότητα
- Εξάρτηση της πτητικότητας από  $T$ ,  $p$
- Ιδανικά αέρια διαλύματα
- Κανόνας Lewis-Randall



# Ενδεικτική βιβλιογραφία

## ***Χημική Θερμοδυναμική***

Σ. Μπογοσιάν

Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα, 2008.



3

Πραγματικά αέρια μίγματα

# Πτητικότητα

Στην περίπτωση του ιδανικού αερίου και σε σταθερή θερμοκρασία το χημικό δυναμικό είναι γραμμική συνάρτηση του λογαρίθμου της πίεσης. Για τα πραγματικά αέρια εισάγουμε ένα είδος υποθετικής πίεσης που θα την ονομάσουμε *πητικότητα*,  $f$ , και που θα έχει ως χαρακτηριστική ιδιότητα να ικανοποιεί μια σχέση της μορφής:

**Πτητικότητα πραγματικού αερίου:**  $\mu = \mu^0(T) + RT \ln f$

$$f=f(T,p) \text{ και } \frac{f}{p} \rightarrow 1 \text{ για } p \rightarrow 0$$

# Υπολογισμός πτητικότητας - 1

Θα αναπτύξουμε τώρα μια σχέση με την οποία θα είναι δυνατός ο υπολογισμός της πτητικότητας από πειραματικά δεδομένα

$$\mu = \mu^0(T) + RT \ln f$$

όπου  $f = f(p, T)$ . Παραγωγίζουμε ως προς  $p$  υπό  $T$  σταθερό, και έχουμε:

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial \mu^0(T)}{\partial p} \right)_T + RT \left( \frac{\partial \ln f}{\partial p} \right)_T$$

Το αριστερό μέλος ισούται με  $v$ , ενώ ο πρώτος όρος του 2ου μέλους είναι μηδέν. Άρα :

Υπό σταθερή θερμοκρασία:  $v dp = RT d \ln f$

Αφαιρούμε τώρα και από τα δύο μέλη της σχέσης αυτής την ποσότητα  $RT d \ln p$  και παίρνουμε:

$$\text{Υπό σταθερή θερμοκρασία: } d \ln \frac{f}{p} = \left( \frac{v}{RT} - \frac{1}{p} \right) dp$$

# Υπολογισμός πτητικότητας - 2

Μπορούμε τώρα να ολοκληρώσουμε αυτή τη σχέση από  $p = 0$  (όπου θα έχουμε και  $f = 0$ ) έως  $p = p$  (όπου  $f = f$ ):

$$\ln\left(\frac{f}{p}\right)_{p=p} - \ln\left(\frac{f}{p}\right)_{p=0} = \int_0^p \left(\frac{v}{RT} - \frac{1}{p}\right) dp \quad \Rightarrow \quad \ln\left(\frac{f}{p}\right) = \int_0^p \left(\frac{v}{RT} - \frac{1}{p}\right) dp$$

Η παραπάνω εξίσωση δίνει την πτητικότητα σε πίεση  $p$  και θερμοκρασία  $T$  με τη βοήθεια του ολοκληρώματος που μπορεί να υπολογιστεί από πειραματικά δεδομένα. Εισάγοντας δε το συντελεστή συμπίεστικότητας έχουμε:

$$\ln\left(\frac{f}{p}\right) = \int_0^p \left(\frac{Z-1}{p}\right) dp$$

Επομένως, ο λόγος  $f/p$  υπολογίζεται είτε α) με γραφική ολοκλήρωση, με τη βοήθεια διαγράμματος  $(Z - 1)/p$  ως προς  $p$ , είτε β) με άμεση αναλυτική ολοκλήρωση εάν ξέρουμε τα  $v$  ή  $Z$  υπό μορφή εκθετικών σειρών της πίεσης. Η ολοκλήρωση είναι πολύ εύκολη και δίνει:

$$\ln\left(\frac{f}{p}\right) = \frac{bp}{RT}$$



# Ιδανικά αέρια διαλύματα. Κανόνας Lewis και Randall - 1

Το ιδανικό αέριο μείγμα έχει οριστεί στην με βάση τη σχέση:

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

όπου το  $\mu_i^0$  είναι συνάρτηση της  $T$  μόνο

Έτσι, το χημικό δυναμικό είναι γραμμική συνάρτηση του λογαρίθμου της ολικής πίεσης,  $p$ , και αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο το μείγμα υπακούει την εξίσωση:  $pV = nRT$ .

Ένα κατά πολύ λιγότερο περιοριστικό μοντέλο για ένα αέριο μείγμα είναι το «ιδανικό αέριο διάλυμα» το οποίο υπακούει τη σχέση

$$\text{Ιδανικό αέριο διάλυμα } \mu_i = \mu_i^*(p, T) + RT \ln y_i$$

όπου το  $\mu_i^*$  είναι συνάρτηση των  $T$  και  $p$

# Ιδανικά αέρια διαλύματα. Κανόνας Lewis και Randall - 2

Καθορίζεται με κατηγορηματικό τρόπο μόνο η εξάρτηση του χημικού δυναμικού από τη σύσταση: το χημικό δυναμικό του συστατικού  $i$  εξαρτάται (σε συνθήκες σταθερών  $p, T$ ) μόνο από το δικό του γραμμομοριακό κλάσμα,  $y_i$ , και όχι από τα γραμμομοριακά κλάσματα των υπολοίπων συστατικών.

Ένα αέριο μείγμα, κάθε συστατικό του οποίου ακολουθεί την τελευταία εξίσωση ονομάζεται **ιδανικό αέριο διάλυμα**. Αρκετά μείγματα υπακούουν τη σχέση αυτή με ικανοποιητική συνέπεια ακόμα και σε ψηλές πιέσεις, στις οποίες δεν υπακούουν τη σχέση  $pv = nRT$ .

Όπως μπορεί να αποδειχτεί, τα μείγματα αυτά έχουν την ιδιότητα να εμφανίζουν μηδενικές μεταβολές όγκου και ενθαλπίας κατά την ανάμειξη υπό σταθερές  $p, T$ .

Οι καταστατικές εξισώσεις ( $f(p, V, T)=0$ ) δεν θα είναι οι ίδιες για την αέρια και την υγρή κατάσταση, αλλά ότι η εξάρτηση του  $\mu_i$  από τη σύσταση έχει την ίδια μορφή στις δύο αυτές καταστάσεις.

# Ιδανικά αέρια διαλύματα. Κανόνας Lewis και Randall - 3

Για τον υπολογισμό των πτητικότητων ενός πραγματικού αερίου μείγματος:

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

Τώρα, το δεξί μέλος της τελευταίας σχέσης είναι ανεξάρτητο της σύστασης, επομένως ο λόγος  $\frac{f_i}{y_i}$  θα πρέπει να παραμένει αναλοίωτος ακόμα και στην οριακή περίπτωση όπου

$$y_i \rightarrow 1 \quad \text{δηλ.} \quad \frac{f_i}{y_i} = f_i' \quad \text{ή αλλιώς}$$

**Κανόνας Lewis και Randall**  $f_i = y_i f_i'$

Όπου  $f_i'$  είναι η πτητικότητα του καθαρού συστατικού  $i$  στις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας του μείγματος. Η πτητικότητα κάθε συστατικού ισούται με το γραμμομοριακό του κλάσμα πολλαπλασιασμένο με την πτητικότητα που θα είχε το καθαρό συστατικό (μόνο του) στις συνθήκες  $p, T$  του μείγματος.

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.