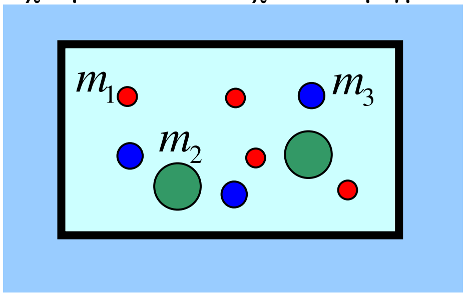
Μίγματα αερίων.

Έχουμε στο ίδιο δοχείο ένα μίγμα αερίων. Προφανώς «βρίσκονται» στην ίδια θερμοκρασία.



Η θερμοκρασία του μίγματος είναι T και αυτή καθορίζει τις ενεργούς ταχύτητες των μορίων.
Δηλαδή:

$$\upsilon_{\varepsilon\nu,1} = \sqrt{\frac{3k \cdot T}{m_1}} \quad , \quad \upsilon_{\varepsilon\nu,2} = \sqrt{\frac{3k \cdot T}{m_2}} \quad , \quad \upsilon_{\varepsilon\nu,3} = \sqrt{\frac{3k \cdot T}{m_3}}$$

Φαίνεται εύκολα πως τα «ελαφρά» μόρια έχουν μεγαλύτερες ενεργούς ταχύτητες. Έχουν και μεγαλύτερες μέσες ταχύτητες.

Για τις μέσες κινητικές ενέργειες χρειάζεται λίγη προσοχή.
Αν τα αέρια είναι μονοατομικά, έχουν ίδιες μέσες κινητικές ενέργειες.
Η μέση κινητική ενέργεια είναι τότε, για κάθε συστατικό, $\overline{E_\kappa} = \frac{3}{2} k \cdot T$.
Αν ένα αέριο είναι διατομικό, μπορεί να έχει 5 βαθμούς ελευθερίας.
Τότε $\overline{E_\kappa} = \frac{5}{2} k \cdot T$ (π.χ. οξυγόνο). Αν έχει f βαθμούς ελευθερίας, τότε $\overline{E_\kappa} = \frac{f}{2} k \cdot T$.

Μερικές πιέσεις.
Μερική πίεση P_i του συστατικού i ονομάζεται η πίεση που θα επικρατούσε στο δοχείο, αν το συστατικό αυτό βρισκόταν μόνο του στο δοχείο, στην ίδια θερμοκρασία με αυτήν του μίγματος.

Νόμος μερικών πιέσεων του Dalton.
Η πίεση ενός μίγματος ισούται με το άθροισμα των μερικών πιέσεων των συστατικών του.
Δηλαδή $P = P_1 + P_2 + P_3 + ...$
Το παραπάνω είναι κατανοητό. Μια έδρα εμβαδού A, βομβαρδίζεται από όλα τα μόρια του μίγματος. Οι ενεργές ταχύτητες των μορίων κάθε είδους είναι ίδιες με αυτές που θα είχαν τα μόρια του είδους αν ήσαν μόνα τους στο δοχείο. Τούτο διότι η θερμοκρασία είναι ίδια.
Έτσι βομβαρδίζουν την έδρα με την ίδια δύναμη που θα είχαμε αν ήσαν μόνα τους στο δοχείο.
Έτσι:

$$P = \frac{F}{A} = \frac{F_1 + F_2 + F_3 + ...}{A} = \frac{F_1}{A} + \frac{F_2}{A} + \frac{F_3}{A} + ... = P_1 + P_2 + P_3 + ...$$

Η καταστατική εξίσωση ισχύει και για μίγματα αερίων.
Από τον νόμο του Dalton:

$$P_1 \cdot V = n_1 \cdot R \cdot T \quad , \quad P_2 \cdot V = n_2 \cdot R \cdot T \quad , \quad P_3 \cdot V = n_3 \cdot R \cdot T \quad , ...$$

Προσθέτω και .....

$$\left(P_1 + P_2 + P_3 + ...\right) \cdot V = \left(n_1 + n_2 + n_3 + ...\right) \cdot R \cdot T \Rightarrow P \cdot V = n_{o\lambda} \cdot R \cdot T$$

Θα μπορούσαμε να γράψουμε και $P \cdot V = N_{o\lambda} \cdot k \cdot T$, όπου $N_{o\lambda} = N_1 + N_2 + N_3 + ...$

Η εσωτερική ενέργεια ενός μίγματος μονοατομικών αερίων.
Είναι ίση με το άθροισμα των κινητικών ενεργειών των συστατικών του.
Η κινητική ενέργεια κάθε συστατικού είναι $U_i = E_{i,1} + E_{i,2} + ... = N_i \cdot \frac{E_{i,1} + E_{i,2} + ...}{N_i} = N_i \cdot \overline{E_i}$

Επειδή η θερμοκρασία είναι για όλα τα συστατικά T, έχουμε ότι:

$$U_i = \frac{3}{2} N_i \cdot k \cdot T$$

Προσθέτοντας έχουμε $U = U_1 + U_2 + U_3 + ... = \frac{3}{2}\left(N_1 + N_2 + N_3 + ...\right) \cdot k \cdot T \Rightarrow U = \frac{3}{2} N_{o\lambda} \cdot k \cdot T$

Θα μπορούσαμε να γράψουμε επίσης ότι $U = \frac{3}{2} n_{ολ} \cdot R \cdot T$ ή και $U = \frac{3}{2} P \cdot V$.

Θέλει προσοχή η περίπτωση ενός μίγματος αερίων με διαφορετικούς βαθμούς ελευθερίας. Έστω μίγμα αποτελούμενο από N_1 μόρια, 3 βαθμών ελευθερίας και N_2 μόρια, 5 βαθμών ελευθερίας. Η ενέργεια είναι πάλι το άθροισμα των κινητικών ενεργειών.

$$U = N_1 \cdot \overline{E_1} + N_2 \cdot \overline{E_2} = N_1 \cdot \frac{3}{2} \cdot k \cdot T + N_2 \cdot \frac{5}{2} \cdot k \cdot T$$

$$\Rightarrow U = \frac{3N_1 + 5N_2}{2} \cdot k \cdot T = N_{ολ} \cdot \frac{3N_1 + 5N_2}{2N_{ολ}} \cdot k \cdot T$$

Επειδή η καταστατική εξίσωση ισχύει και για μίγματα, θα έχουμε ότι $P \cdot V = N_{ολ} \cdot k \cdot T$.

Έτσι $U = \frac{3N_1 + 5N_2}{2N_{ολ}} \cdot P \cdot V$.

Ειδικές γραμμομοριακές θερμότητες μίγματος αερίων.

Αν τα αέρια είναι μονοατομικά, τότε:

$$U = \frac{3}{2} n_{ολ} \cdot R \cdot T \Rightarrow \Delta U = \frac{3}{2} n_{ολ} \cdot R \cdot \Delta T \Rightarrow n_{ολ} \cdot C_v \cdot \Delta T = \frac{3}{2} n_{ολ} \cdot R \cdot \Delta T$$

$$\Rightarrow C_v = \frac{3}{2} \cdot R$$

Στην περίπτωση του παραδείγματος του προηγούμενου μίγματος που αποτελείται από N_1 μόρια, 3 βαθμών ελευθερίας και N_2 μόρια, 5 βαθμών ελευθερίας, θα έχουμε:

$$\Delta U = n_{ολ} \cdot \frac{3n_1 + 5n_2}{2n_{ολ}} \cdot R \cdot \Delta T \Rightarrow n_{ολ} \cdot C_v \cdot \Delta T = n_{ολ} \cdot \frac{3n_1 + 5n_2}{2n_{ολ}} \cdot R \cdot \Delta T \Rightarrow C_v = \frac{3n_1 + 5n_2}{2n_{ολ}} \cdot R$$

Γενικά δηλαδή η C_v καθορίζεται από την αναλογία των συστατικών του μίγματος.

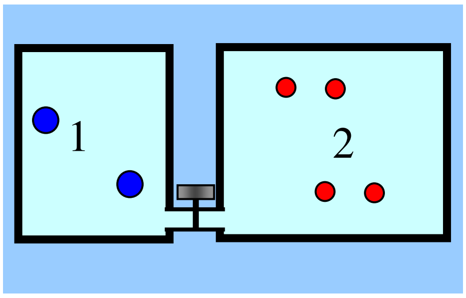
Ένα πρόβλημα.

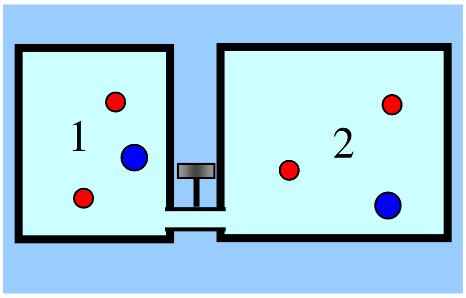
Τα δύο δοχεία του σχήματος έχουν όγκους $V_1 = 2L$ και $V_2 = 3L$.

Το αριστερό περιέχει $0{,}3g$ Ne, υπό πίεσιν $2Atm$.

Το δεξί περιέχει $0{,}2g$ He, υπό πίεσιν $0{,}5Atm$.

1. Βρείτε τις ενεργούς ταχύτητες των μορίων σε κάθε δοχείο.
2. Βρείτε τις θερμοκρασίες σε κάθε δοχείο.
3. Βρείτε την εσωτερική ενέργεια κάθε αερίου.





4. Ανοίγω την στρόφιγγα και τα αέρια ισοκατανέμονται στα δύο δοχεία. Βρείτε την τελική πίεση και θερμοκρασία του μίγματος.

Δίδονται τα A_r, $He:4$, $Ne:20$.

Δεν δίδεται η R. Να θυμηθείτε με τι ισούται. Παρουσιάστηκε όταν από τους νόμους των αερίων στήθηκε η καταστατική εξίσωση.

Απάντηση:

1. Οι ενεργές ταχύτητες είναι για τα μόρια του Ne:

$$\upsilon_{\varepsilon\nu,1}=\sqrt{\frac{3k\cdot T_1}{m_1}}=\sqrt{\frac{3N_1\cdot k\cdot T_1}{N_1\cdot m_1}}=\sqrt{\frac{3P_1\cdot V_1}{M_1}}=\sqrt{\frac{3\cdot 2\cdot 10^5\cdot 2\cdot 10^{-3}}{3\cdot 10^{-4}}}\ m/s=2\cdot 10^3\ m/s$$

Για τα μόρια του ηλίου είναι:

$$\upsilon_{\varepsilon\nu,2}=\sqrt{\frac{3k\cdot T_2}{m_2}}=\sqrt{\frac{3N_2\cdot k\cdot T_2}{N_2\cdot m_2}}=\sqrt{\frac{3P_2\cdot V_2}{M_2}}=\sqrt{\frac{3\cdot 0,5\cdot 10^5\cdot 3\cdot 10^{-3}}{2\cdot 10^{-4}}}\ m/s=1,5\cdot 10^3\ m/s$$

2. Για το νέον:

$$P_1\cdot V_1=n_1\cdot R\cdot T_1\Rightarrow T_1=\frac{P_1\cdot V_1}{n_1\cdot R}=\frac{P_1\cdot V_1}{\frac{M_1}{M_{o\lambda,1}}\cdot R}=\frac{4\cdot L\cdot Atm}{\frac{3g}{20\,g/mol}\cdot\frac{1Atm\cdot 22,4L}{273^oK\cdot mol}}=325^oK$$

Για το ήλιον:

$$P_2\cdot V_2=n_2\cdot R\cdot T_2\Rightarrow T_2=\frac{P_2\cdot V_2}{n_2\cdot R}=\frac{P_2\cdot V_2}{\frac{M_2}{M_{o\lambda,2}}\cdot R}=\frac{1,5\cdot L\cdot Atm}{\frac{0,2g}{4\,g/mol}\cdot\frac{1Atm\cdot 22,4L}{273^oK\cdot mol}}\approx 365,6^oK$$

3. Οι εσωτερικές ενέργειες:

Για το νέον είναι $U_1=N_1\cdot\overline{E_1}=\frac{3}{2}\cdot N_1\cdot k\cdot T_1=\frac{3}{2}P_1\cdot V_1=600J$

Για το ήλιον είναι $U_2=N_2\cdot\overline{E_2}=\frac{3}{2}\cdot N_2\cdot k\cdot T_2=\frac{3}{2}P_2\cdot V_2=225J$

Εναλλακτικά θα μπορούσαμε να υπολογίσουμε τις εσωτερικές ενέργειες, σκεπτόμενοι ότι είναι κινητικές. **Το κάθε αέριο θα είχε την ίδια κινητική ενέργεια αν όλα τα μόριά του εκινούντο με την ενεργό ταχύτητα. Δηλαδή αν όλη η μάζα του αερίου εκινείτο με την ενεργό ταχύτητα.**
Έτσι:

$$U_1=\frac{1}{2}M_1\cdot\upsilon^2_{\varepsilon\nu,1}=\frac{1}{2}\cdot 3\cdot 10^{-4}\cdot 4\cdot 10^6 J=600J \quad \text{και} \quad U_2=\frac{1}{2}M_2\cdot\upsilon^2_{\varepsilon\nu,2}=\frac{1}{2}\cdot 2\cdot 10^{-4}\cdot 1,5^2\cdot 10^6 J=225J$$

4. Τελική πίεση και θερμοκρασία του μίγματος.

Θερμότητα δεν προσφέρεται, ούτε έργο παράγεται. Η εσωτερική ενέργεια του μίγματος είναι ίση με το άθροισμα των εσωτερικών ενεργειών των συστατικών του. Έτσι:

$$\frac{3}{2}(N_1+N_2)\cdot k\cdot T=\frac{3}{2}N_1\cdot k\cdot T_1+\frac{3}{2}N_2\cdot k\cdot T_2\Rightarrow P\cdot V=P_1\cdot V_1+P_2\cdot V_2$$

$$\Rightarrow P=\frac{P_1\cdot V_1+P_2\cdot V_2}{V}=1,1Atm$$

Για την θερμοκρασία ας σκεφτούμε ότι ο νόμος ων μερικών πιέσεων ισχύει για το μίγμα. Οπότε:

$$P\cdot V=(n_1+n_2)\cdot R\cdot T\Rightarrow T=\frac{P\cdot V}{(n_1+n_2)\cdot R}=\frac{P\cdot V}{\left(\frac{m_1}{M_{o\lambda,1}}+\frac{m_2}{M_{o\lambda,2}}\right)\cdot R}=\frac{5,5Atm\cdot L}{\frac{1}{5}mol\cdot\frac{1Atm\cdot 22,4L}{273^oK\cdot mol}}=335,15^oK$$

Εναλλακτικά, από προηγούμενη σχέση:

$$\frac{3}{2}(N_1+N_2)\cdot k\cdot T=\frac{3}{2}N_1\cdot k\cdot T_1+\frac{3}{2}N_2\cdot k\cdot T_2\Rightarrow T=\frac{N_1\cdot T_1+N_2\cdot T_2}{N_1+N_2}=\frac{T_1+\frac{N_2}{N_1}\cdot T_2}{1+\frac{N_2}{N_1}}$$

Ο λόγος αριθμών μορίων είναι ίσος με τον λόγο των moles.

Έτσι $\frac{N_2}{N_1} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{\frac{m_2}{M_{o\lambda,1}}}{\frac{m_1}{M_{o\lambda,1}}} = \frac{\frac{0,2}{4}}{\frac{0,3}{20}} = \frac{1}{3}$

Οπότε:

$$T = \frac{T_1 + \frac{N_2}{N_1} \cdot T_2}{1 + \frac{N_2}{N_1}} = \frac{325 + \frac{1}{3} \cdot 365,6}{\frac{4}{3}} \approx 335,15^o K$$