

Απλά μείγματα

Χρήστος Κορδούλης

Η δημιουργία των διαφανειών που ακολουθούν έχει στηριχθεί σε σχήματα και θεωρία από το 5^ο κεφάλαιο του Βιβλίου «Φυσικοχημεία» των Peter Atkins και Julio de Paula, 9^η έκδοση, Μετάφραση στα Ελληνικά του εκδοτικού οίκου Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.

Απλά μείγματα

Η θερμοδυναμική περιγραφή των μειγμάτων

Η μερική πίεση, που είναι η συνεισφορά ενός συστατικού στην ολική πίεση, χρησιμοποιείται για τη μελέτη των ιδιοτήτων μειγμάτων αερίων. Για μια πιο γενική περιγραφή της θερμοδυναμικής των μειγμάτων πρέπει να εισαγάγουμε και άλλες ανάλογες «μερικές» ιδιότητες.

Μερικός γραμμομοριακός όγκος

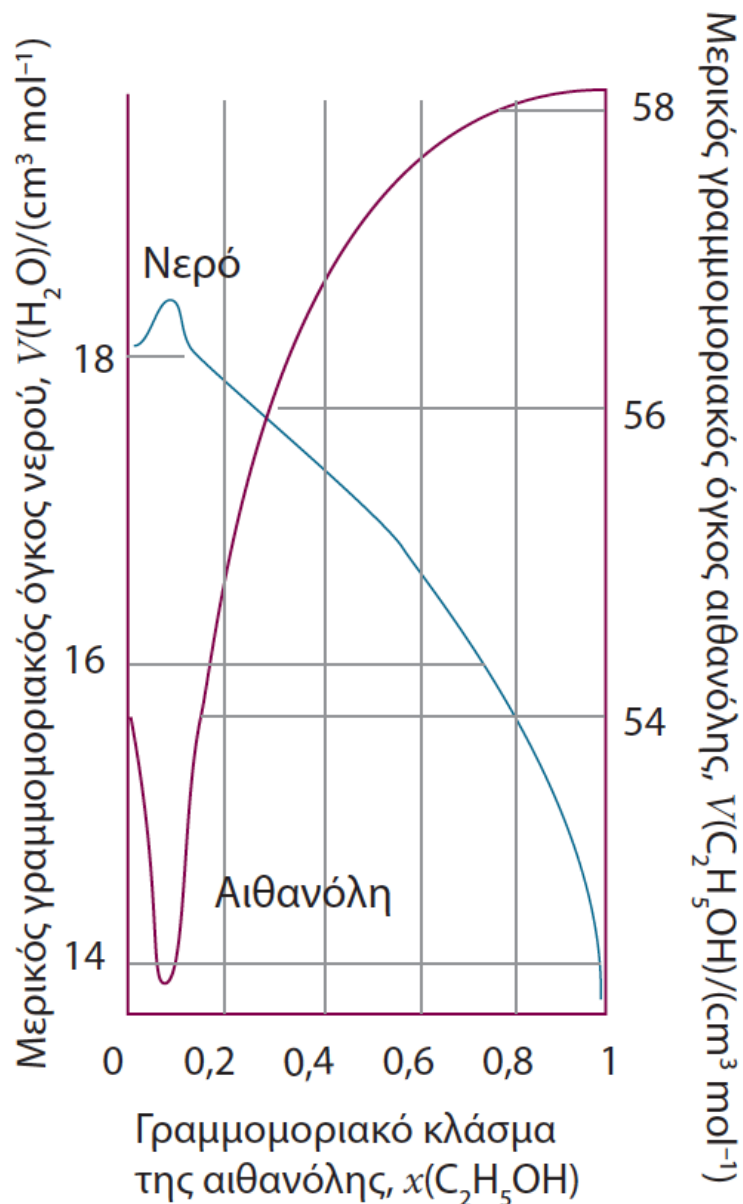
Ο μερικός γραμμομοριακός όγκος είναι η συνεισφορά ενός συστατικού ενός μείγματος στον ολικό όγκο του.

Ο μερικός γραμμομοριακός όγκος μιας ουσίας A σε ένα μείγμα είναι η μεταβολή του όγκου ανά mole του A που προστίθεται σε μεγάλο όγκο του μείγματος.

Οι μερικοί γραμμομοριακοί όγκοι των συστατικών ενός μείγματος μεταβάλλονται με τη σύσταση, διότι το περιβάλλον κάθε είδους μορίων αλλάζει καθώς η σύσταση μεταβάλλεται από καθαρό A σε καθαρό B. Το μεταβαλλόμενο αυτό μοριακό περιβάλλον και η συνακόλουθη τροποποίηση των δυνάμεων που δρουν μεταξύ των μορίων έχουν ως αποτέλεσμα τη μεταβολή των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων ενός μείγματος καθώς μεταβάλλεται η σύσταση του.

Απλά μείγματα

Μερικός γραμμομοριακός όγκος

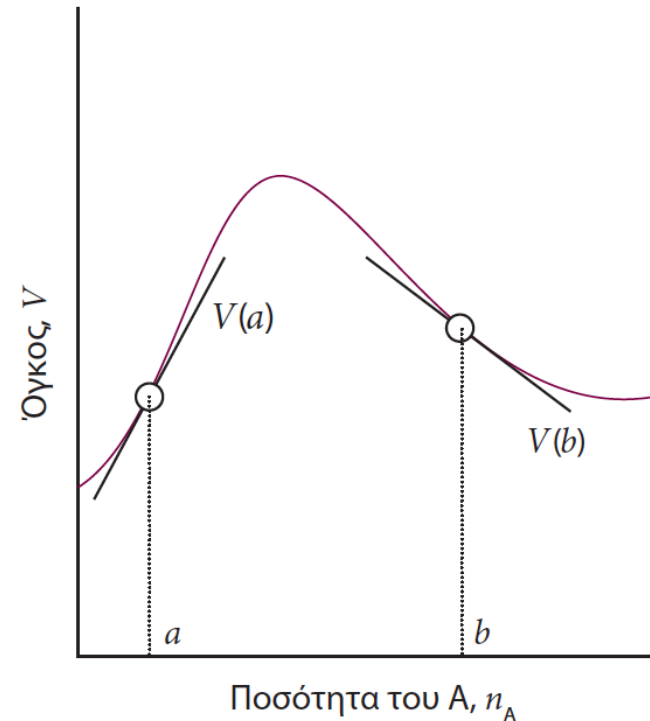


Στο Σχ. 5.1 μπορείτε να δείτε τους μερικούς γραμμομοριακούς όγκους του νερού και της αιθανόλης σε όλο το εύρος των συστάσεων δυαδικών τους μειγμάτων στους 25 °C.

Σχ.5.1 Οι μερικοί γραμμομοριακοί όγκοι του νερού και της αιθανόλης στους 25°C. Προσέξτε τις διαφορετικές κλίμακες (νερό αριστερά, αιθανόλη δεξιά).

Απλά μείγματα

Μερικός γραμμομοριακός όγκος



Σχ. 5.2 Ο μερικός γραμμομοριακός όγκος μιας ουσίας είναι η κλίση της γραφικής παράστασης του συνολικού όγκου ως προς τη σύσταση. Γενικά, τα μερικά γραμμομοριακά μεγέθη μεταβάλλονται με τη σύσταση, όπως φαίνεται από τις διαφορετικές κλίσεις στις συστάσεις a και b . Σημειώστε ότι ο μερικός γραμμομοριακός όγκος στο b είναι αρνητικός: ο ολικός όγκος του δείγματος μειώνεται καθώς προστίθεται A.

Ο μερικός γραμμομοριακός όγκος, V_J , μιας ουσίας J σε κάποια τυχαία σύσταση **ορίζεται** αυστηρά ως εξής:

$$V_J = \left(\frac{\partial V}{\partial n_J} \right)_{p, T, n'} \quad (5.1)$$

Ο δείκτης n' δηλώνει ότι οι ποσότητες όλων των άλλων ουσιών του μείγματος είναι σταθερές.

Ο μερικός γραμμομοριακός όγκος είναι η κλίση της γραφικής παράστασης του ολικού όγκου καθώς μεταβάλλεται η ποσότητα του J, με την πίεση, τη θερμοκρασία και τις ποσότητες των άλλων συστατικών να είναι σταθερές (**Σχ. 5.2**).

Απλά μείγματα

Μερικός γραμμομοριακός όγκος

Από τον ορισμό του μερικού γραμμομοριακού όγκου προκύπτει ότι, όταν η σύσταση του μείγματος μεταβάλλεται με την προσθήκη ποσότητας dn_A από το συστατικό A και dn_B από το B, τότε ο ολικός όγκος του μείγματος μεταβάλλεται κατά:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{\rho, T, n_B} dn_A + \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{\rho, T, n_A} dn_B = V_A dn_A + V_B dn_B \quad (5.2)$$

Υπό την προϋπόθεση ότι η σχετική σύσταση διατηρείται σταθερή καθώς αυξάνονται οι ποσότητες των A και B, μπορούμε να βρούμε τον τελικό όγκο με ολοκλήρωση:

$$\begin{aligned} V &= \int_0^{n_A} V_A dn_A + \int_0^{n_B} V_B dn_B = V_A \int_0^{n_A} dn_A + V_B \int_0^{n_B} dn_B \\ &= V_A n_A + V_B n_B \end{aligned} \quad (5.3)$$

Μια μέθοδος μέτρησης του μερικού γραμμομοριακού όγκου είναι να μετρήσουμε την εξάρτηση του όγκου από τη σύσταση και να προσαρμόσουμε τον παρατηρούμενο όγκο σε μια συνάρτηση της ποσότητας της ουσίας. Παραγωγίζοντας τη συνάρτηση βρίσκουμε την κλίση της σε οποιαδήποτε σύσταση μας ενδιαφέρει.

Απλά μείγματα

Μερικός γραμμομοριακός όγκος

- **Σύντομο παράδειγμα**

Μια πολυωνυμική προσαρμογή στις μετρήσεις του ολικού όγκου ενός μείγματος νερού/αιθανόλης στους 25°C που περιέχει 1,000 kg νερού είναι

$$v = 1.002,93 + 54,6664x - 0,36394x^2 + 0,028256x^3$$

όπου $v = V/\text{cm}^3$, $x = n_A/\text{mol}$ και n_A είναι η ποσότητα της υπάρχουσας $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Ο μερικός γραμμομοριακός όγκος της αιθανόλης, V_A , είναι επομένως

$$V_A = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{p,T,n_W} = \left(\frac{\partial (V/\text{cm}^3)}{\partial (n_A/\text{mol})} \right)_{p,T,n_W} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} = \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_{p,T,n_W} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$$

όπου n_W η ποσότητα του νερού. Τότε, επειδή

$$\frac{dv}{dx} = 54,6664 - 2(0,36394)x + 3(0,028256)x^2$$

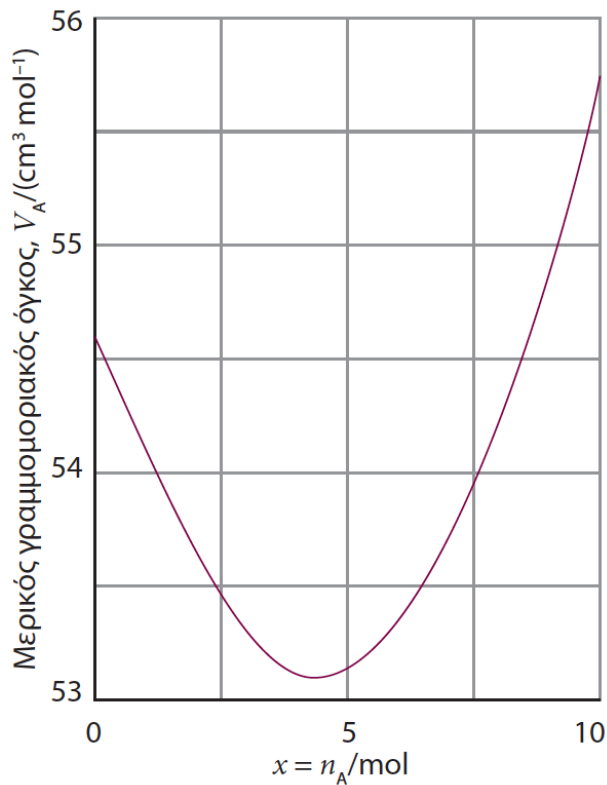
μπορούμε να συμπεράνουμε ότι

$$V_A/(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}) = 54,6664 - 0,72788x + 0,084768x^2$$

Το σχήμα 5.3 είναι η γραφική παράσταση αυτής της συνάρτησης. •

Απλά μείγματα

Μερικός γραμμομοριακός όγκος



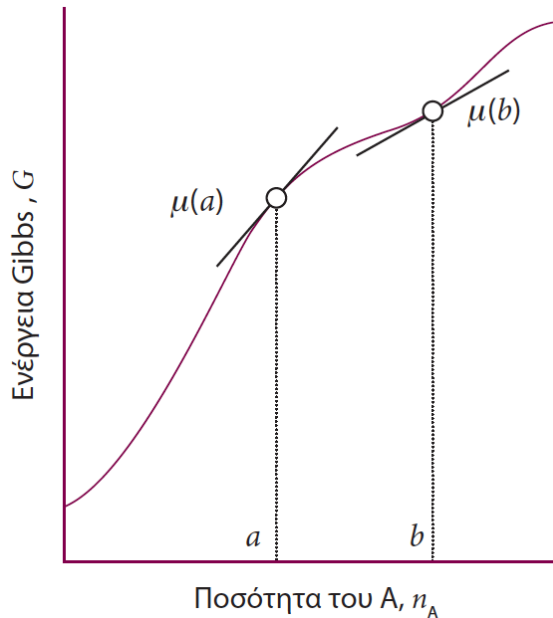
Οι γραμμομοριακοί όγκοι είναι πάντα θετικοί, αλλά οι τιμές των μερικών γραμμομοριακών μεγεθών δεν είναι απαραίτητα θετικές.

Για παράδειγμα, Ο οριακός μερικός γραμμομοριακός όγκος του MgSO_4 στο νερό (ο μερικός γραμμομοριακός όγκος του στο όριο της μηδενικής συγκέντρωσης) είναι $-1,4 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$, που σημαίνει ότι προσθήκη 1 mol MgSO_4 σε μεγάλο όγκο νερού έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του όγκου κατά $1,4 \text{ cm}^3$. Αυτό οφείλεται στο ότι το άλας διασπά την ανοιχτή δομή του νερού λόγω ενυδάτωσης των ιόντων Mg^{2+} και SO_4^{2-} .

Σχ. 5.3 Ο μερικός γραμμομοριακός όγκος της αιθανόλης, όπως εκφράζεται από το πολυώνυμο που προέκυψε στο σύντομο παράδειγμα.

Απλά μείγματα

Μερική γραμμομοριακή ενέργεια Gibbs



Για μια ουσία σε ένα μείγμα, το χημικό δυναμικό ορίζεται ως η μερική γραμμομοριακή ενέργεια Gibbs:

$$\mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{p, T, n'} \quad (5.4)$$

Δηλαδή, το μ_j είναι η κλίση της γραφικής παράστασης της ενέργειας Gibbs ως προς την ποσότητα του συστατικού J, με την πίεση, τη θερμοκρασία και τις ποσότητες των άλλων ουσιών να διατηρούνται σταθερές (Σχ. 5.4).

Η ολική ενέργεια Gibbs ενός δυαδικού μείγματος είναι:

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B \quad (5.5)$$

Όπου μ_A και μ_B είναι τα χημικά δυναμικά στη σύσταση του μείγματος.

Σχ. 5.4 Το χημικό δυναμικό μιας ουσίας είναι η κλίση της γραφικής παράστασης της ολικής ενέργειας Gibbs ενός μείγματος ως προς την ποσότητα της εν λόγω ουσίας. Γενικά, το χημικό δυναμικό μεταβάλλεται με τη σύσταση, όπως φαίνεται από τις δύο τιμές στα *a* και *b*. Σε αυτή την περίπτωση, και τα δύο χημικά δυναμικά είναι θετικά.

Το χημικό δυναμικό μιας ουσίας σε ένα μείγμα είναι η συνεισφορά αυτής της ουσίας στην ολική ενέργεια Gibbs του μείγματος.

Απλά μείγματα

Μερική γραμμομοριακή ενέργεια Gibbs

Επειδή τα χημικά δυναμικά εξαρτώνται από τη σύσταση (και την πίεση και τη θερμοκρασία), η ενέργεια Gibbs ενός μείγματος μπορεί να μεταβάλλεται όταν αλλάζουν αυτές οι μεταβλητές, οπότε για ένα σύστημα με συστατικά A, B, κλπ, η εξίσωση: $dG = Vdp - SdT$ γίνεται:

$$dG = Vdp - SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots \quad (5.6)$$

Η έκφραση αυτή είναι η **θεμελιώδης εξίσωση της χημικής θερμοδυναμικής**.

Υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία, η εξίσωση (5.6) απλουστεύεται στην:

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots \quad (5.7)$$

Υπό τις ίδιες συνθήκες ξέρουμε ότι $dG = dw_{\text{πρ. max}}$. Επομένως, υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση:

$$dw_{\text{πρ, max}} = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots \quad (5.8)$$

Δηλαδή, από τη μεταβολή της σύστασης ενός συστήματος μπορεί να προκύψει πρόσθετο έργο (μη εκτόνωσης). Για παράδειγμα το ηλεκτρικό έργο που εκτελεί ένα ηλεκτροχημικό κελί λόγω της αλλαγής της σύστασης που συνοδεύει τις αντιδράσεις που συμβαίνουν στα δυο ηλεκτρόδια.

Απλά μείγματα

Η ευρύτερη σημασία του χημικού δυναμικού

Το χημικό δυναμικό δεν δείχνει μόνο πώς μεταβάλλεται το G με τη σύσταση. Επειδή $G = U + pV - TS$, και επομένως $U = -pV + TS + G$ μπορούμε να γράψουμε την γενική απειροστή μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας, U , για ένα σύστημα μεταβαλλόμενης σύστασης ως εξής:

$$\begin{aligned}dU &= -pdV - Vdp + SdT + TdS + dG \\ &= -pdV - Vdp + SdT + TdS + (Vdp - SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots) \\ &= -pdV + TdS + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots\end{aligned}$$

Υπό σταθερό όγκο και εντροπία προκύπτει ότι:

$$dU = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots \quad (5.9) \quad \text{και έτσι ότι:} \quad \mu_j = \left(\frac{\partial U}{\partial n_j} \right)_{S, V, n'} \quad (5.10)$$

Επομένως, το χημικό δυναμικό όχι μόνο δείχνει πώς μεταβάλλεται το G με τη σύσταση, αλλά και πώς μεταβάλλεται η εσωτερική ενέργεια με τη σύσταση (υπό διαφορετικές συνθήκες). Με τον ίδιο τρόπο εξαγάγουμε ότι:

$$(\alpha) \mu_j = \left(\frac{\partial H}{\partial n_j} \right)_{S, p, n'} \quad (\beta) \mu_j = \left(\frac{\partial A}{\partial n_j} \right)_{T, V, n'} \quad (5.11)$$

Βλέπουμε τελικά ότι το μ_j δείχνει πώς εξαρτώνται από τη σύσταση όλες οι εκτατικές θερμοδυναμικές ιδιότητες.

Απλά μείγματα

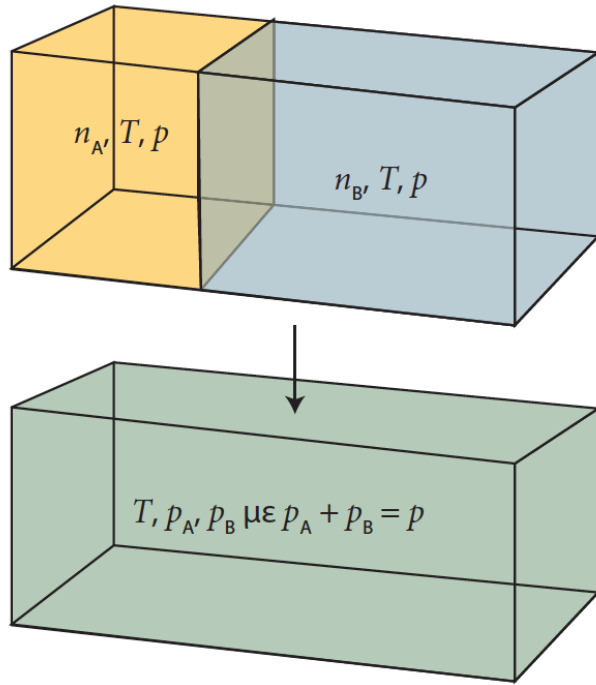
Η θερμοδυναμική της ανάμειξης

Η εξάρτηση του G ενός μείγματος από τη σύσταση δίνεται από την εξ. (5.5).

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B \quad (5.5)$$

Μπορούμε να αξιοποιήσουμε την (5.5) για να υπολογίσουμε την μεταβολή της G κατά την ανάμειξη δυο αερίων που εισάγονται στο ίδιο δοχείο υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση.

Η ενέργεια Gibbs ανάμειξης τέλειων αερίων

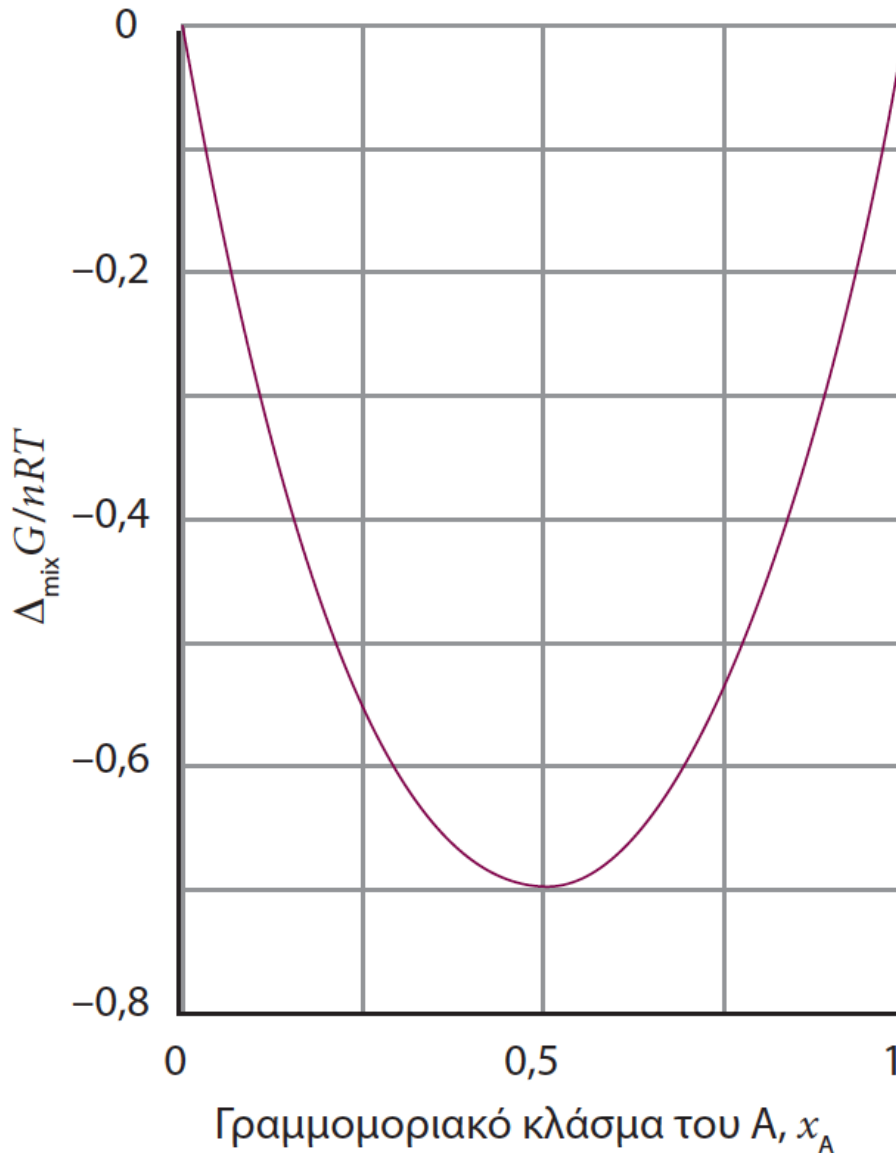


Έστω ότι οι ποσότητες δυο τέλειων αερίων (A & B) σε δυο δοχεία είναι n_A και n_B , και τα δυο αέρια βρίσκονται σε θερμοκρασία T και πίεση p (Σχ. 5.6). Απομακρύνοντας το ενδιάμεσο τοίχωμα τα δύο δοχεία ενοποιούνται και προκύπτει ότι η ενέργεια Gibbs ανάμειξης μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση:

$$\Delta_{\text{mix}} G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (5.16)$$

Επειδή τα γραμμομοριακά κλάσματα των δύο αερίων στο μείγμα $x_A < 1$ και $x_B < 1$, οι λογάριθμοι σε αυτή την εξίσωση είναι αρνητικοί. Συνεπώς $\Delta_{\text{mix}} G < 0$ (Σχ. 5.7)

Σχ.5.6 Η διάταξη για τον υπολογισμό των θερμοδυναμικών συναρτήσεων ανάμειξης δύο τέλειων αερίων.



Σχ.5.7 Η ενέργεια Gibbs ανάμειξης δύο τέλειων αερίων και (όπως συζητείται αργότερα) δύο υγρών που σχηματίζουν ιδανικό διάλυμα. Η ενέργεια Gibbs ανάμειξης είναι αρνητική για όλες τις συστάσεις και τις θερμοκρασίες, έτσι τα τέλεια αέρια αναμειγνύονται αυθόρμητα σε όλες τις αναλογίες.

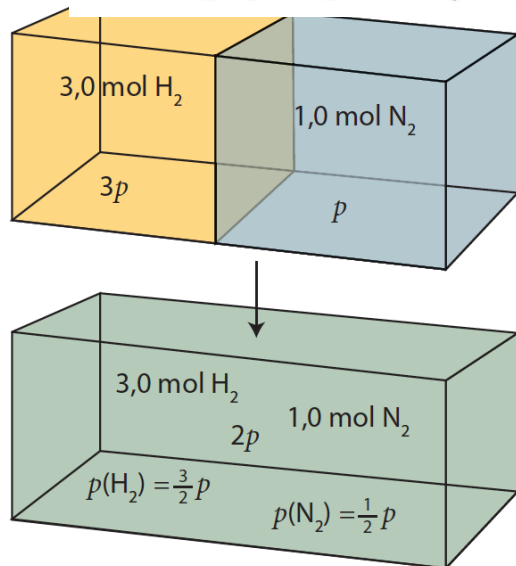


διαΔραστηριότητα Σχεδιάστε γραφικές παραστάσεις του $\Delta_{\text{mix}}G$ ως προς x_A σε διαφορετικές θερμοκρασίες στην περιοχή από 298 K έως 500 K. Για ποια τιμή του x_A εξαρτάται το $\Delta_{\text{mix}}G$ από τη θερμοκρασία πιο έντονα;

Παράδειγμα 5.2 Υπολογισμός της ενέργειας Gibbs ανάμειξης

Ένα δοχείο είναι χωρισμένο σε δύο ίσα μέρη (Σχ. 5.8). Το ένα περιέχει 3,0 mol $\text{H}_2(\text{g})$ στους 25°C ενώ το άλλο περιέχει 1,0 mol $\text{N}_2(\text{g})$ στους 25°C . Υπολογίστε την ενέργεια Gibbs ανάμειξης όταν αφαιρεθεί το χώρισμα. Θεωρήστε τέλεια συμπεριφορά.

Μέθοδος Η εξ. 5.16 δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας διότι τα δύο αέρια βρίσκονται αρχικά υπό διαφορετικές πιέσεις. Υπολογίζουμε λοιπόν πρώτα την αρχική ενέργεια Gibbs από τα χημικά δυναμικά. Για το σκοπό αυτό, χρειαζόμαστε την πίεση κάθε αερίου. Γράφουμε την πίεση του αζώτου ως p · τότε, από τους νόμους των αερίων μπορούμε να βρούμε την πίεση του υδρογόνου ως πολλαπλάσιο της p . Έπειτα, υπολογίζουμε την ενέργεια Gibbs για το σύστημα όταν αφαιρείται το χώρισμα. Ο όγκος που καταλαμβάνει κάθε αέριο διπλασιάζεται, έτσι η αρχική του μερική πίεση υποδιπλασιάζεται.



Σχ. 5.8 Η αρχική και η τελική κατάσταση που αναφέρονται στον υπολογισμό της ενέργειας Gibbs ανάμειξης αερίων σε διαφορετικές αρχικές πιέσεις.

Απάντηση Δεδομένου ότι η πίεση του αζώτου είναι p , η πίεση του υδρογόνου είναι $3p$. επομένως, η αρχική ενέργεια Gibbs είναι

$$G_i = (3,0 \text{ mol})\{\mu^\ominus(\text{H}_2) + RT \ln 3p\} + (1,0 \text{ mol})\{\mu^\ominus(\text{N}_2) + RT \ln p\}$$

Όταν αφαιρείται το χώρισμα και κάθε αέριο καταλαμβάνει όγκο διπλάσιο του αρχικού, η μερική πίεση του αζώτου πέφτει σε $\frac{1}{2}p$ και αυτή του υδρογόνου σε $\frac{3}{2}p$. Επομένως, η ενέργεια Gibbs γίνεται

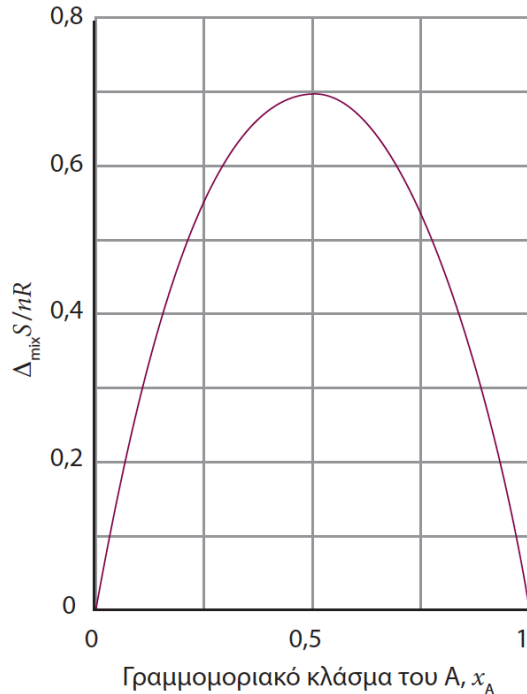
$$G_f = (3,0 \text{ mol})\{\mu^\ominus(\text{H}_2) + RT \ln \frac{3}{2}p\} + (1,0 \text{ mol})\{\mu^\ominus(\text{N}_2) + RT \ln \frac{1}{2}p\}$$

Η ενέργεια Gibbs ανάμειξης είναι η διαφορά αυτών των δύο ποσοτήτων:

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{mix}}G &= (3,0 \text{ mol})RT \ln \left(\frac{\frac{3}{2}p}{3p} \right) + (1,0 \text{ mol})RT \ln \left(\frac{\frac{1}{2}p}{p} \right) \\ &= -(3,0 \text{ mol})RT \ln 2 - (1,0 \text{ mol})RT \ln 2 \\ &= -(4,0 \text{ mol})RT \ln 2 = -6,9 \text{ kJ}\end{aligned}$$

Απλά μείγματα

Άλλες θερμοδυναμικές συναρτήσεις ανάμειξης τέλειων αερίων



Σχ. 5.9 Η εντροπία ανάμειξης δύο τέλειων αερίων και (όπως συζητείται αργότερα) δύο υγρών που σχηματίζουν ιδανικό διάλυμα. Η εντροπία αυξάνει για όλες τις συστάσεις και θερμοκρασίες, έτσι τα τέλεια αέρια αναμειγνύονται αυθόρμητα σε όλες τις αναλογίες. Επειδή δεν υπάρχει μεταφορά θερμότητας στο περιβάλλον όταν αναμειγνύονται τέλεια αέρια, η εντροπία του περιβάλλοντος είναι αμετάβλητη. Έτσι, η γραφική παράσταση δείχνει επίσης την ολική εντροπία του συστήματος και του περιβάλλοντος όταν αναμειγνύονται τέλεια αέρια.

Επειδή $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} = -S$, από την (5.16) προκύπτει ότι, για μείγμα τέλειων αερίων που βρίσκονται αρχικά στην ίδια πίεση, η εντροπία ανάμειξης $\Delta_{\text{mix}} S$, είναι:

$$\Delta_{\text{mix}} S = \left(\frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G}{\partial T}\right)_{p,n_A,n_B} = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (5.17)$$

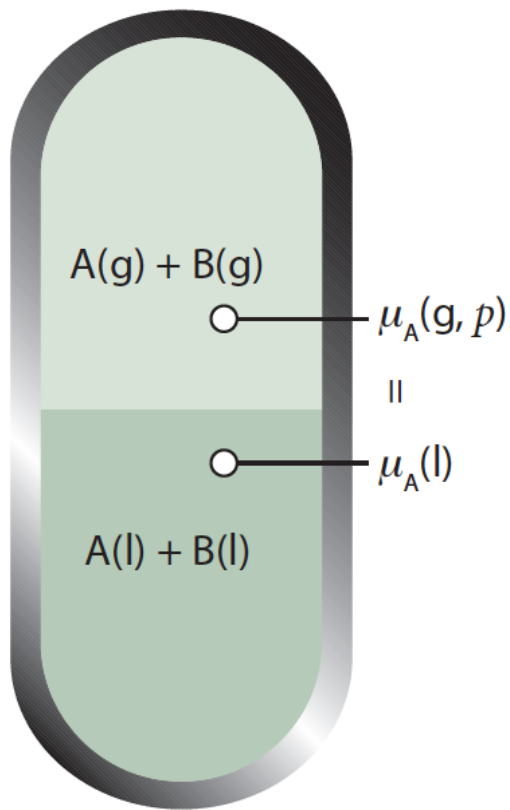
Το $\ln x < 0$, επομένως η εντροπία ανάμειξης $\Delta_{\text{mix}} S > 0$ για όλες τις συστάσεις (Σχ. 5.9)

Μπορούμε να υπολογίσουμε την ισόθερμη, ισοβαρή ενθαλπία ανάμειξης $\Delta_{\text{mix}} H$, από τη σχέση $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ λαμβάνοντας υπόψη τις εξισώσεις (5.16) και (5.17) οπότε προκύπτει ότι:

$$\Delta_{\text{mix}} H = 0 \quad (5.18)$$

Απλά μείγματα

Τα χημικά δυναμικά των υγρών



Σχ. 5.10 Στην ισορροπία, το χημικό δυναμικό της αέριας μορφής μιας ουσίας A είναι ίσο με το χημικό δυναμικό της συμπυκνωμένης φάσης της. Η ισότητα διατηρείται επίσης και παρουσία διαλυμένης ουσίας. Το χημικό δυναμικό του A στον ατμό εξαρτάται από τη μερική τάση ατμών του, επομένως το χημικό δυναμικό του υγρού A μπορεί να συσχετιστεί με τη μερική τάση ατμών του.

Ιδανικά διαλύματα

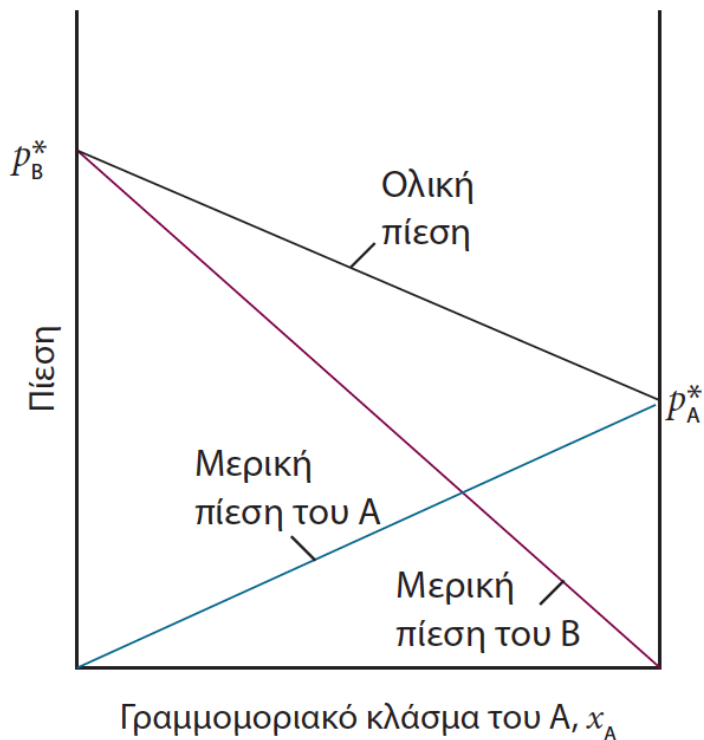
Στην ισορροπία, το μ μιας καθαρής ουσίας A τόσο στην υγρή όσο και την αέρια φάση δίνεται από την (5.19α). Όταν στην A διαλυθεί μικρή ποσότητα B το μ_A δίνεται από την 5.19β):

$$\mu_A^* = \mu_A^\ominus + RT \ln p_A^* \quad (5.19\alpha)$$

$$\mu_A = \mu_A^\ominus + RT \ln p_A \quad (5.19\beta)$$

Απλά μείγματα

Τα χημικά δυναμικά των υγρών



Συνδυάζοντας τις (5.19) παίρνουμε την (5.20)

$$\mu_A = \mu_A^* - RT \ln p_A^* + RT \ln p_A = \mu_A^* + RT \ln \frac{p_A}{p_A^*} \quad (5.20)$$

Λαμβάνοντας υπόψη την πειραματική σχέση (5.21) που είναι γνωστή ως Νόμος του Raoult (Σχ. 5.11)

$$p_A = x_A p_A^* \quad (5.21)$$

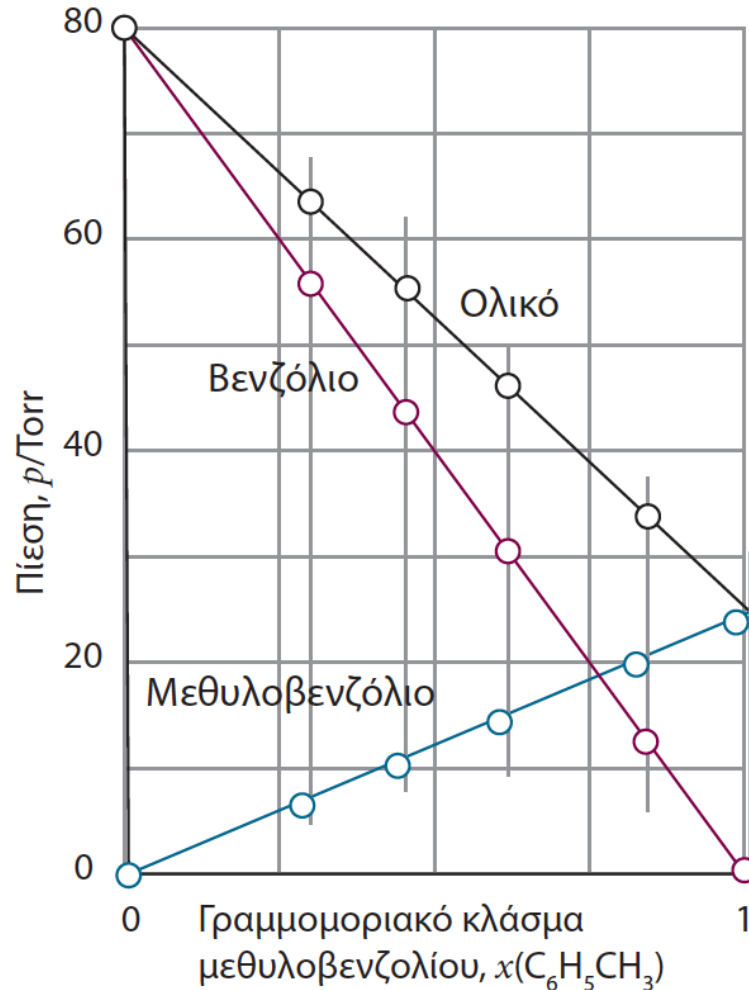
προκύπτει, ότι για ιδανικό διάλυμα

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A \quad (5.22)$$

Σχ.5.11 Η ολική τάση ατμών και οι δύο μερικές τάσεις ατμών ενός ιδανικού δυαδικού μείγματος είναι ανάλογες των γραμμομοριακών κλασμάτων των συστατικών.

Απλά μείγματα

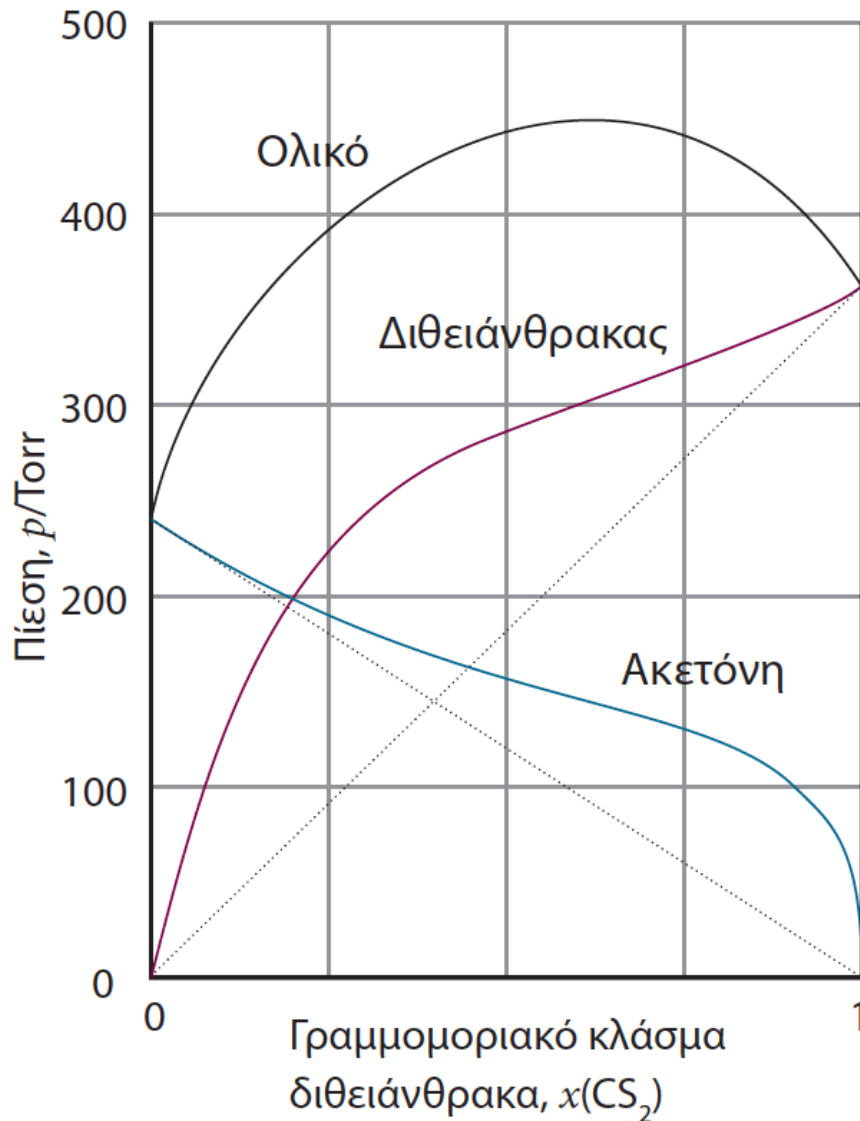
Νόμος του Raoult



Σχ. 5.12 Δύο παρόμοια υγρά, σε αυτή την περίπτωση το βενζόλιο και το μεθυλοβενζόλιο (τολουένιο), παρουσιάζουν σχεδόν ιδανική συμπεριφορά, και η μεταβολή των τάσεων ατμών τους με τη σύσταση είναι παρόμοια εκείνης ενός ιδανικού διαλύματος.

Απλά μείγματα

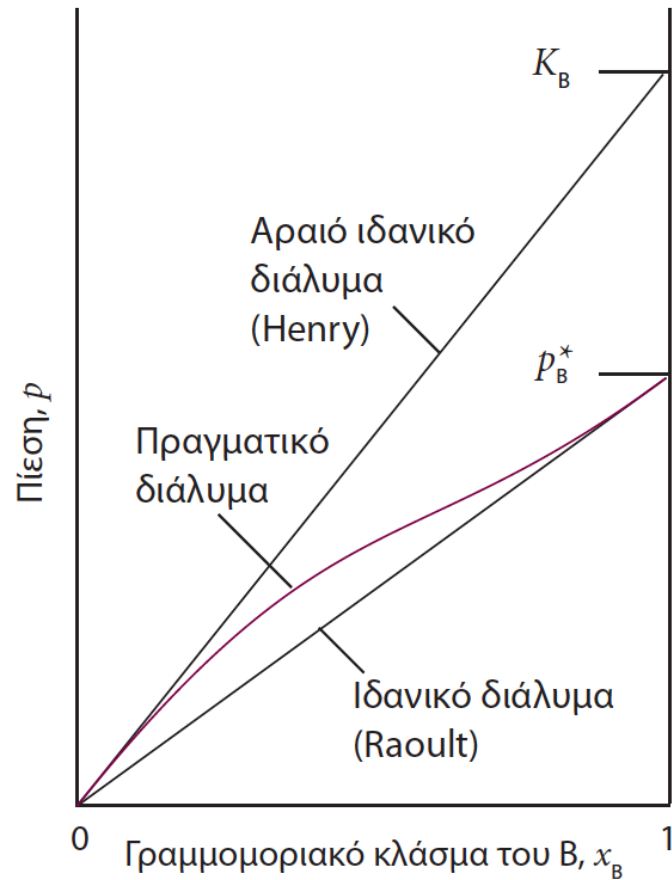
Αποκλίσεις από το νόμο του Raoult



Σχ. 5.13 Μεγάλες αποκλίσεις από την ιδανική κατάσταση εμφανίζονται στην περίπτωση ανόμοιων υγρών, εδώ του διθειάνθρακα και της ακετόνης (προπανόνης).

Απλά μείγματα

Αραιά ιδανικά διαλύματα



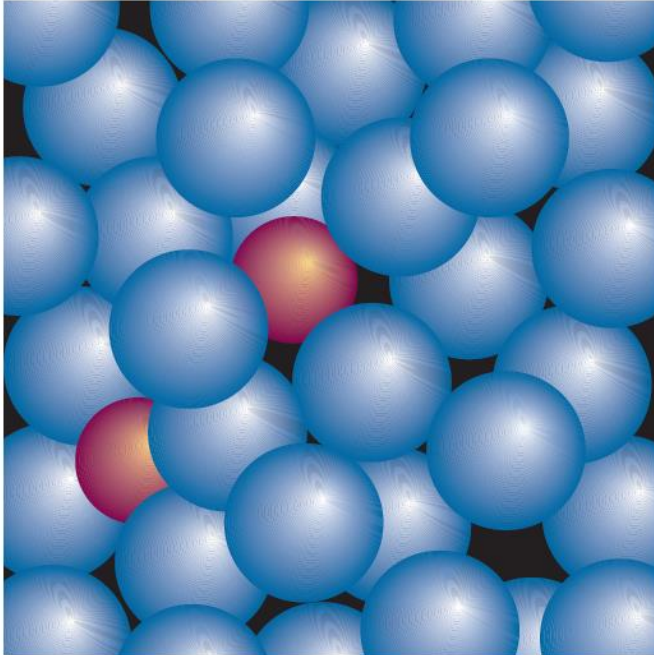
Σχ. 5.14 Όταν ένα συστατικό (ο διαλύτης) είναι σχεδόν καθαρό, έχει τάση ατμών ανάλογη του γραμμομοριακού του κλάσματος, με κλίση p_B^* (νόμος του Raoult). Όταν είναι το συστατικό με τη μικρότερη συγκέντρωση (η διαλυμένη ουσία) η τάση ατμών του εξακολουθεί να είναι ανάλογη του γραμμομοριακού του κλάσματος, αλλά η σταθερά αναλογίας είναι τώρα K_B (νόμος του Henry).

Για πραγματικά διαλύματα σε χαμηλές συγκεντρώσεις, παρόλο που η τάση ατμών της διαλυμένης ουσίας είναι ανάλογη του x , η σταθερά αναλογίας δεν είναι η p_B^* αλλά μια άλλη εμπειρική σταθερά, K_B , με διαστάσεις πίεσης (Σχ. 5.14). Αυτό διαπιστώθηκε πειραματικά από τον άγγλο χημικό William Henry. Ο ομώνυμος νόμος περιγράφεται από τη σχέση (5.23)

$$p_B = x_B K_B \quad (5.23)$$

Απλά μείγματα

Αραιά ιδανικά διαλύματα



Μείγματα για τα οποία η διαλυμένη ουσία υπακούει στο νόμο του Henry και ο διαλύτης υπακούει στο νόμο του Raoult ονομάζονται **αραιά ιδανικά διαλύματα**. Δείτε την εξήγηση της διαφορετικής συμπεριφοράς στο [Σχ. 5.15](#).

Σχ.5.15 Σε ένα αραιό διάλυμα, τα μόρια του διαλύτη (οι μπλε σφαίρες) βρίσκονται σε περιβάλλον που διαφέρει ελάχιστα από εκείνο του καθαρού διαλύτη. Τα μόρια της διαλυμένης ουσίας, όμως, βρίσκονται σε περιβάλλον εντελώς διαφορετικό από αυτό της καθαρής ουσίας.