

ΧΗΜΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

14^η Διάλεξη: Δευτέρα 15.04.2024, 09.15-11.00

15^η Διάλεξη: Δευτέρα 22.04.2024, 09.15-11.00

16^η Διάλεξη: Πέμπτη 25.04.2024, 09.45-10.00

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΜΕΡΟΣ Α

Εξίσωση Gibbs-Duhem

Σημασία της εξίσωσης G-D στη θερμοδυναμική ανάλυση μειγμάτων

Για μια καθαρή ουσία (Σύστημα ενός συστατικού) :

πχ. καθαρό υγρό $A(l)$ σε ισορροπία με τους ατμούς : $\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}(T, p)$

$$d\mu = -s dT + v dp$$

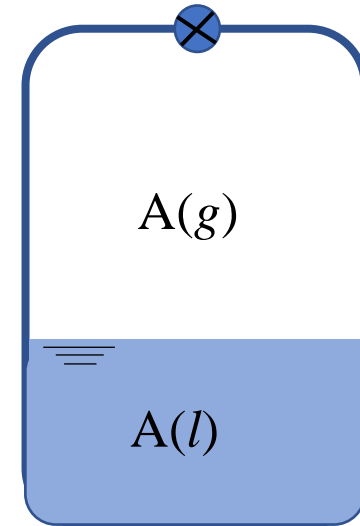
Εξίσωση Gibbs-Duhem

Σημασία της εξίσωσης G-D στη θερμοδυναμική ανάλυση μειγμάτων

Για μια καθαρή ουσία (Σύστημα ενός συστατικού) :

πχ. καθαρό υγρό A (*l*) σε ισορροπία με τους ατμούς : $\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}(T, p)$

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(g)}$$



Εξίσωση Gibbs-Duhem

Σημασία της εξίσωσης G-D στη θερμοδυναμική ανάλυση μειγμάτων

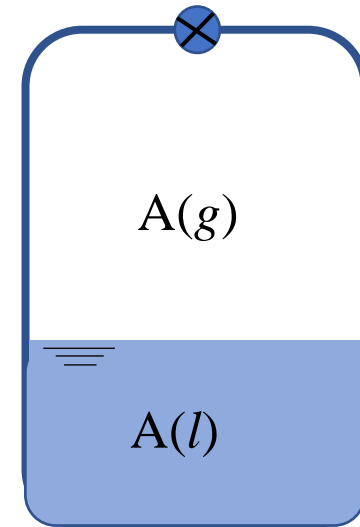
Για μια καθαρή ουσία (Σύστημα ενός συστατικού) :

πχ. καθαρό υγρό A (l) σε ισορροπία με τους ατμούς : $\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}(T, p)$
 $\mu_{A(g)} = \mu_{A(g)}(T, p)$

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(g)}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial T}\right)_p = -s_{A(l)} \quad \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial p}\right)_T = v_{A(l)}$$

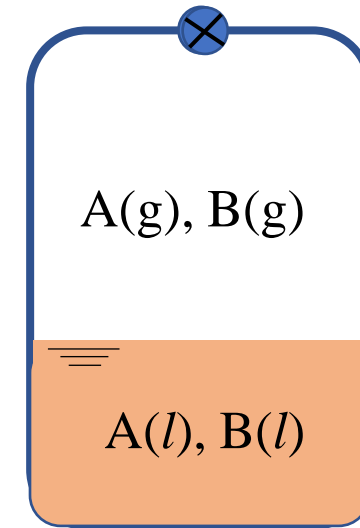
$$\left(\frac{\partial \mu_{A(g)}}{\partial T}\right)_p = -s_{A(g)} \quad \left(\frac{\partial \mu_{A(g)}}{\partial p}\right)_T = v_{A(g)}$$



Εάν όμως εξετάζουμε μείγμα $A(l)$ και $B(l)$ σε ισορροπία πχ με $A(g)$, $B(g)$

Σύσταση ατμών: y_A, y_B ($y_A + y_B = 1$, $y_A = y$, $y_B = 1 - y$)

Σύσταση υγρού: x_A, x_B ($x_A + x_B = 1$, $x_A = x$, $x_B = 1 - x$)



Εάν όμως εξετάζουμε μείγμα A(l) και B(l) σε ισορροπία πχ με A(g), B(g)

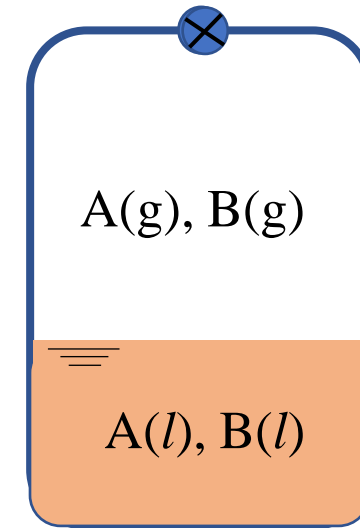
Σύσταση ατμών: y_A, y_B ($y_A + y_B = 1$, $y_A = y$, $y_B = 1 - y$)

Σύσταση υγρού: x_A, x_B ($x_A + x_B = 1$, $x_A = x$, $x_B = 1 - x$)

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(g)}, \quad \mu_{B(l)} = \mu_{B(g)}$$

$$\mu_{A(g)} = \mu_{A(g)}(T, p, y)$$

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}(T, p, x)$$



Εάν όμως εξετάζουμε μείγμα A(l) και B(l) σε ισορροπία πχ με A(g), B(g)

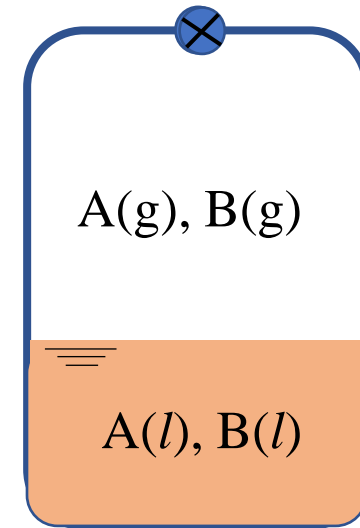
Σύσταση ατμών: y_A, y_B ($y_A + y_B = 1$, $y_A = y$, $y_B = 1 - y$)

Σύσταση υγρού: x_A, x_B ($x_A + x_B = 1$, $x_A = x$, $x_B = 1 - x$)

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(g)}, \quad \mu_{B(l)} = \mu_{B(g)}$$

$$\mu_{A(g)} = \mu_{A(g)}(T, p, y)$$

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}(T, p, x)$$



$$\left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial T} \right)_{p,x} = -\bar{s}_{A(l)} \quad \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial p} \right)_{T,x} = \bar{v}_{A(l)} \quad \left(\frac{\partial \mu_{A(g)}}{\partial T} \right)_{p,y} = -\bar{s}_{A(g)} \quad \left(\frac{\partial \mu_{A(g)}}{\partial p} \right)_{T,y} = \bar{v}_{A(g)}$$

Εάν όμως εξετάζουμε μείγμα A(l) και B(l) σε ισορροπία πχ με A(g), B(g)

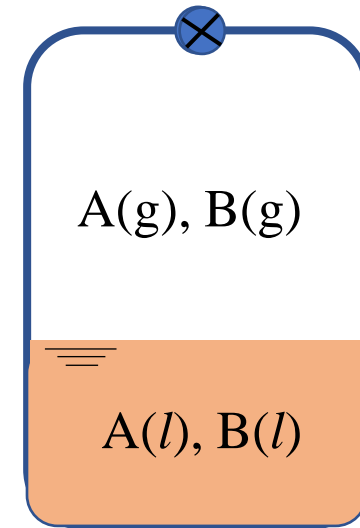
Σύσταση ατμών: y_A, y_B ($y_A + y_B = 1$, $y_A = y$, $y_B = 1 - y$)

Σύσταση υγρού: x_A, x_B ($x_A + x_B = 1$, $x_A = x$, $x_B = 1 - x$)

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(g)}, \quad \mu_{B(l)} = \mu_{B(g)}$$

$$\mu_{A(g)} = \mu_{A(g)}(T, p, y)$$

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}(T, p, x)$$



$$\left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial T} \right)_{p,x} = -\bar{s}_{A(l)} \quad \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial p} \right)_{T,x} = \bar{v}_{A(l)} \quad \left(\frac{\partial \mu_{A(g)}}{\partial T} \right)_{p,y} = -\bar{s}_{A(g)} \quad \left(\frac{\partial \mu_{A(g)}}{\partial p} \right)_{T,y} = \bar{v}_{A(g)}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} = ? \quad \left(\frac{\partial \mu_{A(g)}}{\partial y} \right)_{p,T} = ?$$

Δεν υπάρχει αντίστοιχη σχέση που να δίνει την εξάρτηση του μ από τη σύσταση

Δεν υπάρχει αντίστοιχη σχέση που να δίνει την **εξάρτηση του μ από τη σύσταση**

Μόνο σημείο εκκίνησης: **Εξίσωση Gibbs-Duhem**

$$G = \sum n_i \mu_i \quad \rightarrow \quad dG = \sum \mu_i dn_i + \sum n_i d\mu_i$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1} \mu_i dn_i$$



$$SdT - Vdp + \sum n_i d\mu_i = 0$$

Δεν υπάρχει αντίστοιχη σχέση που να δίνει την εξάρτηση του μ από τη σύσταση

Μόνο σημείο εκκίνησης: **Εξίσωση Gibbs-Duhem**

$$G = \sum n_i \mu_i \quad \rightarrow \quad dG = \sum \mu_i dn_i + \sum n_i d\mu_i$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1} \mu_i dn_i$$

$$SdT - Vdp + \sum n_i d\mu_i = 0$$

Για κάθε φάση

Για Σύστημα πχ δύο συστατικών

$$SdT - Vdp + n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0$$

(1)

Δεν υπάρχει αντίστοιχη σχέση που να δίνει την εξάρτηση του μ από τη σύσταση

Μόνο σημείο εκκίνησης: **Εξίσωση Gibbs-Duhem**

$$G = \sum n_i \mu_i \quad \rightarrow \quad dG = \sum \mu_i dn_i + \sum n_i d\mu_i$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1} \mu_i dn_i$$

$$SdT - Vdp + \sum n_i d\mu_i = 0$$

Για κάθε φάση

Για Σύστημα πχ δύο συστατικών

$$SdT - Vdp + n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0 \quad (1)$$

$$S = \sum n_i \bar{s}_i$$

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

$$S = n_A \bar{s}_A + n_B \bar{s}_B \quad \left. \begin{matrix} l \\ g \end{matrix} \right\}$$

$$\mu_{A(l)} = f(T, p, x) \Rightarrow$$

Δεν υπάρχει αντίστοιχη σχέση που να δίνει την εξάρτηση του μ από τη σύσταση

Μόνο σημείο εκκίνησης: **Εξίσωση Gibbs-Duhem**

$$G = \sum n_i \mu_i \quad \rightarrow \quad dG = \sum \mu_i dn_i + \sum n_i d\mu_i$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1} \mu_i dn_i$$

$SdT - Vdp + \sum n_i d\mu_i = 0$

Για κάθε φάση

Για Σύστημα πχ δύο συστατικών

$$SdT - Vdp + n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0 \quad (1)$$

$$S = \sum n_i \bar{s}_i$$

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

$$S = n_A \bar{s}_A + n_B \bar{s}_B \quad \left. \begin{matrix} l \\ g \end{matrix} \right\}$$

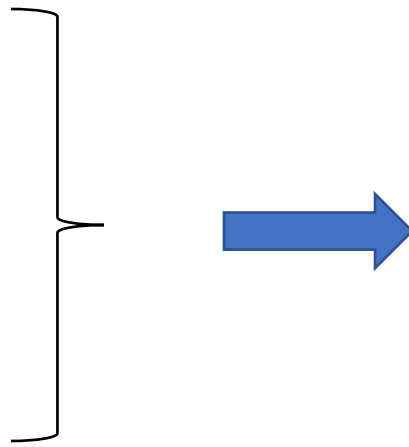
$\mu_{A(p)} = f(T, p, x) \Rightarrow$

$$d\mu_{A(l)} = \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial T} \right)_{p,x} dT + \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial p} \right)_{T,x} dp + \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} dx = -\bar{s}_{A(l)} dT + \bar{v}_{A(l)} dp + \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} dx$$

$$SdT - Vdp + n_A d\mu_{A(l)} + n_B d\mu_{B(l)} = 0 \quad (1)$$

$$d\mu_{A(l)} = -\bar{s}_{A(l)} dT + \bar{v}_{A(l)} dp + \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} dx$$

$$d\mu_{B(l)} = -\bar{s}_{B(l)} dT + \bar{v}_{B(l)} dp + \left(\frac{\partial \mu_{B(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} dx$$



$$SdT - Vdp + n_A d\mu_{A(l)} + n_B d\mu_{B(l)} = 0 \quad (1)$$

$$d\mu_{A(l)} = -\bar{s}_{A(l)} dT + \bar{v}_{A(l)} dp + \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} dx$$

$$d\mu_{B(l)} = -\bar{s}_{B(l)} dT + \bar{v}_{B(l)} dp + \left(\frac{\partial \mu_{B(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} dx$$

$$SdT - Vdp - n_A \bar{s}_{A(l)} dT + n_A \bar{v}_{A(l)} dp + n_A \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} dx - n_B \bar{s}_{B(l)} dT + n_B \bar{v}_{B(l)} dp + n_B \left(\frac{\partial \mu_{B(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} dx = 0$$

$n_A d\mu_{A(l)}$
 $n_B d\mu_{B(l)}$

$$SdT - Vdp + n_A d\mu_{A(l)} + n_B d\mu_{B(l)} = 0 \quad (1)$$

$$d\mu_{A(l)} = -\bar{s}_{A(l)} dT + \bar{v}_{A(l)} dp + \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} dx$$

$$d\mu_{B(l)} = -\bar{s}_{B(l)} dT + \bar{v}_{B(l)} dp + \left(\frac{\partial \mu_{B(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} dx$$

$$SdT - Vdp - n_A \bar{s}_{A(l)} dT + n_A \bar{v}_{A(l)} dp + n_A \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} dx - n_B \bar{s}_{B(l)} dT + n_B \bar{v}_{B(l)} dp + n_B \left(\frac{\partial \mu_{B(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} dx = 0$$

$n_A d\mu_{A(l)}$
 $n_B d\mu_{B(l)}$

$$SdT - Vdp - (n_A \bar{s}_{A(l)} + n_B \bar{s}_{B(l)}) dT + (n_A \bar{v}_{A(l)} + n_B \bar{v}_{B(l)}) dp + \left[n_A \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} + n_B \left(\frac{\partial \mu_{B(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} \right] dx = 0$$

$$SdT - Vdp + n_A d\mu_{A(l)} + n_B d\mu_{B(l)} = 0 \quad (1)$$

$$d\mu_{A(l)} = -\bar{s}_{A(l)}dT + \bar{v}_{A(l)}dp + \left(\frac{\partial\mu_{A(l)}}{\partial x}\right)_{p,T} dx$$

$$d\mu_{B(l)} = -\bar{s}_{B(l)}dT + \bar{v}_{B(l)}dp + \left(\frac{\partial\mu_{B(l)}}{\partial x}\right)_{p,T} dx$$

$$SdT - Vdp - n_A \bar{s}_{A(l)}dT + n_A \bar{v}_{A(l)}dp + n_A \left(\frac{\partial\mu_{A(l)}}{\partial x}\right)_{p,T} dx - n_B \bar{s}_{B(l)}dT + n_B \bar{v}_{B(l)}dp + n_B \left(\frac{\partial\mu_{B(l)}}{\partial x}\right)_{p,T} dx = 0$$

$$n_A d\mu_{A(l)}$$

$$n_B d\mu_{B(l)}$$

$$SdT - Vdp - \underbrace{(n_A \bar{s}_{A(l)} + n_B \bar{s}_{B(l)})}_{S} dT + \underbrace{(n_A \bar{v}_{A(l)} + n_B \bar{v}_{B(l)})}_{V} dp + \left[n_A \left(\frac{\partial\mu_{A(l)}}{\partial x}\right)_{p,T} + n_B \left(\frac{\partial\mu_{B(l)}}{\partial x}\right)_{p,T} \right] dx = 0$$

$$S = \sum n_i \bar{s}_i$$

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

$$SdT - Vdp + n_A d\mu_{A(l)} + n_B d\mu_{B(l)} = 0 \quad (1)$$

$$d\mu_{A(l)} = -\bar{s}_{A(l)} dT + \bar{v}_{A(l)} dp + \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} dx$$

$$d\mu_{B(l)} = -\bar{s}_{B(l)} dT + \bar{v}_{B(l)} dp + \left(\frac{\partial \mu_{B(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} dx$$

$$SdT - Vdp - n_A \bar{s}_{A(l)} dT + n_A \bar{v}_{A(l)} dp + n_A \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} dx - n_B \bar{s}_{B(l)} dT + n_B \bar{v}_{B(l)} dp + n_B \left(\frac{\partial \mu_{B(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} dx = 0$$

$$\uparrow$$

$$n_A d\mu_{A(l)}$$

$$\uparrow$$

$$n_B d\mu_{B(l)}$$


$$\cancel{SdT} - \cancel{Vdp} - (n_A \bar{s}_{A(l)} + n_B \bar{s}_{B(l)}) dT + (n_A \bar{v}_{A(l)} + n_B \bar{v}_{B(l)}) dp + \left[n_A \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} + n_B \left(\frac{\partial \mu_{B(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} \right] dx = 0$$

$$S = \sum n_i \bar{s}_i$$


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

$$n_A \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} + n_B \left(\frac{\partial \mu_{B(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} = 0$$


$$n_A \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} + n_B \left(\frac{\partial \mu_{B(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} = 0$$

$\div \sum n_i$



$$x_A \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} + x_B \left(\frac{\partial \mu_{B(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} = 0$$

$x_A = x$
 $x_B = 1 - x$


$$n_A \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} + n_B \left(\frac{\partial \mu_{B(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} = 0$$

$\div \sum n_i$


$$x_A \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} + x_B \left(\frac{\partial \mu_{B(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} = 0$$

$x_A = x$
 $x_B = 1 - x$


$$x \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} + (1 - x) \left(\frac{\partial \mu_{B(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} = 0$$

$$n_A \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} + n_B \left(\frac{\partial \mu_{B(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} = 0 \quad \longrightarrow \quad x_A \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} + x_B \left(\frac{\partial \mu_{B(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} = 0$$

$$x \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} + (1 - x) \left(\frac{\partial \mu_{B(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} = 0$$

$$\sum x_i d\mu_i = 0$$

$(T, p) : \text{σταθ.}$

Σημ.: Τα χημικά δυναμικά αλληλοεξαρτώνται:

Πχ σε δυαδικό Σύστημα: εάν $d\mu_A > 0 \Rightarrow d\mu_B < 0$

Σχέσεις Θερμοκρασίας/Πίεσης (pressure – temperature relations)

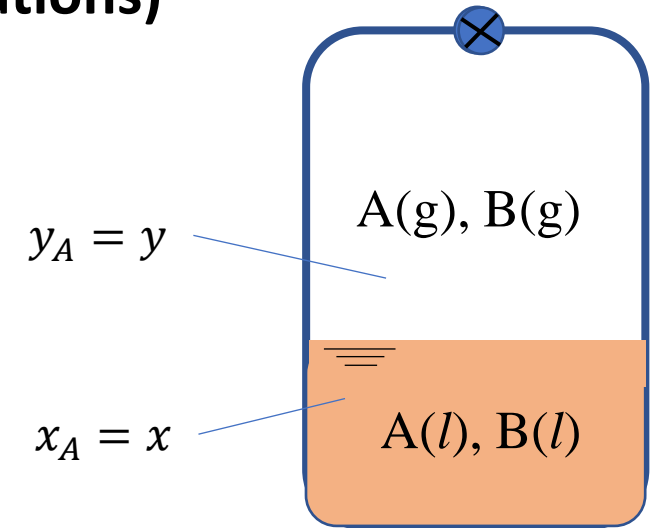
- **Περίπτωση δυο δυαδικών φάσεων σε ισορροπία**

Σχέσεις Θερμοκρασίας/Πίεσης (pressure – temperature relations)

- Περίπτωση δυο δυαδικών φάσεων σε ισορροπία

Βαθμοί ελευθερίας:

$$F = C + 2 - P =$$



Σχέσεις Θερμοκρασίας/Πίεσης (pressure – temperature relations)

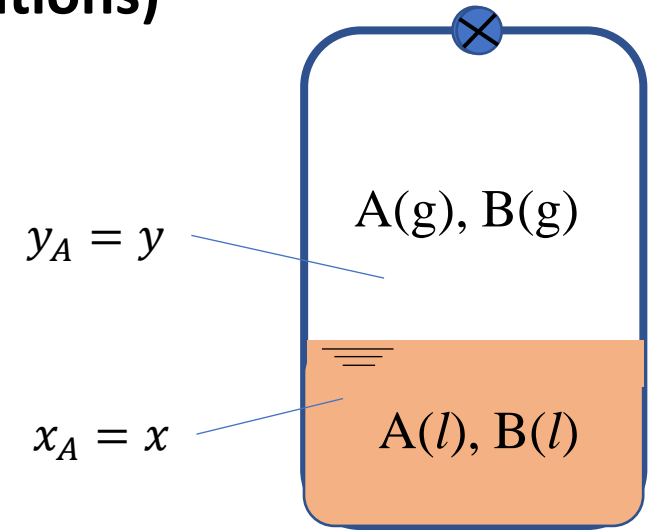
- Περίπτωση δυο δυαδικών φάσεων σε ισορροπία

Βαθμοί ελευθερίας:

$$F = C + 2 - P = 2 + 2 - 2 = 2$$

$$F = 2$$

Πχ μπορούμε να επιλέξουμε T, x
και θα καθοριστούν τα p, y



Σχέσεις Θερμοκρασίας/Πίεσης (pressure – temperature relations)

- Περίπτωση δυο δυαδικών φάσεων σε ισορροπία

Βαθμοί ελευθερίας:

$$F = C + 2 - P = 2 + 2 - 2 = 2$$

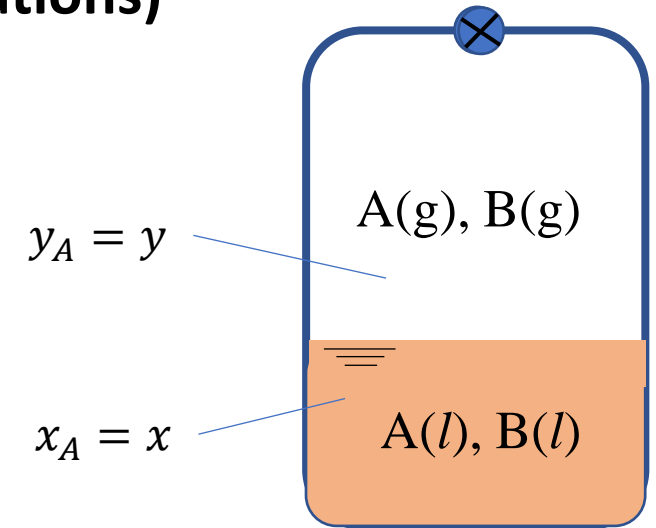
$$F = 2$$

Πχ μπορούμε να επιλέξουμε T, x
και θα καθοριστούν τα p, y

Στην ισορροπία:

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(g)}, \quad \mu_{B(l)} = \mu_{B(g)}$$

$$\mu_{A(l)}(T, p, x) = \mu_{A(g)}(T, p, y)$$



Σχέσεις Θερμοκρασίας/Πίεσης (pressure – temperature relations)

- Περίπτωση δυο δυαδικών φάσεων σε ισορροπία

Βαθμοί ελευθερίας:

$$F = C + 2 - P = 2 + 2 - 2 = 2$$

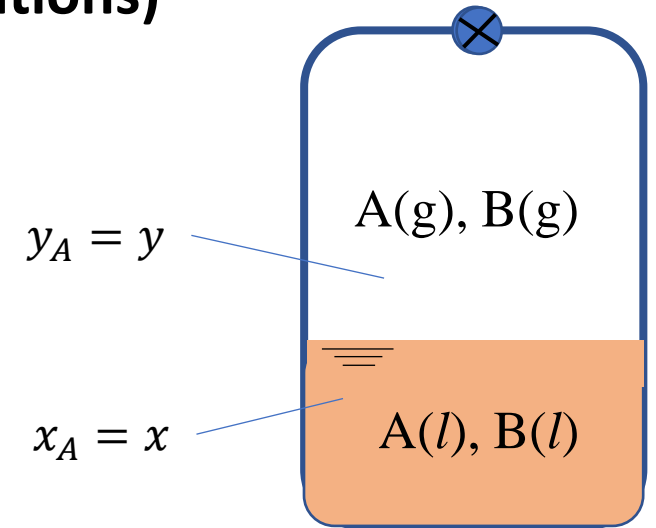
$$F = 2$$

Πχ μπορούμε να επιλέξουμε T, x
και θα καθοριστούν τα p, y

Στην ισορροπία:

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(g)}, \quad \mu_{B(l)} = \mu_{B(g)}$$

$$\mu_{A(l)}(T, p, x) = \mu_{A(g)}(T, p, y) \quad \longrightarrow \quad d\mu_{A(l)}(T, p, x) = d\mu_{A(g)}(T, p, y)$$



$$\left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial T} \right)_{p,x}$$

$$d\mu_{A(l)}(T, p, x) = d\mu_{A(g)}(T, p, y)$$

$$\underbrace{-\bar{s}_{A(l)}}_{\text{circled}} dT + \bar{v}_{A(l)} dp + \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} dx = -\bar{s}_{A(g)} dT + \bar{v}_{A(g)} dp + \left(\frac{\partial \mu_{A(g)}}{\partial y} \right)_{p,T} dy$$

$$\left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial T}\right)_{p,x}$$

$$d\mu_{A(l)}(T, p, x) = d\mu_{A(g)}(T, p, y)$$

$$-\bar{s}_{A(l)}dT + \bar{v}_{A(l)}dp + \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial x}\right)_{p,T} dx = -\bar{s}_{A(g)}dT + \bar{v}_{A(g)}dp + \left(\frac{\partial \mu_{A(g)}}{\partial y}\right)_{p,T} dy$$

$$\left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial x}\right)_{p,T} dx - \left(\frac{\partial \mu_{A(g)}}{\partial y}\right)_{p,T} dy = -(\bar{s}_{A(g)} - \bar{s}_{A(l)})dT + (\bar{v}_{A(g)} - \bar{v}_{A(l)})dp \quad (1)$$

$$d\mu_{A(l)}(T, p, x) = d\mu_{A(g)}(T, p, y)$$

$$-\bar{s}_{A(l)}dT + \bar{v}_{A(l)}dp + \left(\frac{\partial\mu_{A(l)}}{\partial x}\right)_{p,T} dx = -\bar{s}_{A(g)}dT + \bar{v}_{A(g)}dp + \left(\frac{\partial\mu_{A(g)}}{\partial y}\right)_{p,T} dy$$

$$\left(\frac{\partial\mu_{A(l)}}{\partial x}\right)_{p,T} dx - \left(\frac{\partial\mu_{A(g)}}{\partial y}\right)_{p,T} dy = -(\bar{s}_{A(g)} - \bar{s}_{A(l)})dT + (\bar{v}_{A(g)} - \bar{v}_{A(l)})dp \quad (1)$$

$$\left(\frac{\partial\mu_{A(l)}}{\partial x}\right)_{p,T} dx - \left(\frac{\partial\mu_{A(g)}}{\partial y}\right)_{p,T} dy = -(\bar{s}_{A(g)} - \bar{s}_{A(l)})dT + (\bar{v}_{A(g)} - \bar{v}_{A(l)})dp \quad (1)$$

Και ομοίως για το B:

$$\left(\frac{\partial\mu_{B(l)}}{\partial x}\right)_{p,T} dx - \left(\frac{\partial\mu_{B(g)}}{\partial y}\right)_{p,T} dy = -(\bar{s}_{B(g)} - \bar{s}_{B(l)})dT + (\bar{v}_{B(g)} - \bar{v}_{B(l)})dp \quad (2)$$

$$d\mu_{A(l)}(T, p, x) = d\mu_{A(g)}(T, p, y)$$

$$-\bar{s}_{A(l)}dT + \bar{v}_{A(l)}dp + \left(\frac{\partial\mu_{A(l)}}{\partial x}\right)_{p,T} dx = -\bar{s}_{A(g)}dT + \bar{v}_{A(g)}dp + \left(\frac{\partial\mu_{A(g)}}{\partial y}\right)_{p,T} dy$$

$$\left(\frac{\partial\mu_{A(l)}}{\partial x}\right)_{p,T} dx - \left(\frac{\partial\mu_{A(g)}}{\partial y}\right)_{p,T} dy = -(\bar{s}_{A(g)} - \bar{s}_{A(l)})dT + (\bar{v}_{A(g)} - \bar{v}_{A(l)})dp \quad (1)$$

$$\left(\frac{\partial\mu_{A(l)}}{\partial x}\right)_{p,T} dx - \left(\frac{\partial\mu_{A(g)}}{\partial y}\right)_{p,T} dy = -(\bar{s}_{A(g)} - \bar{s}_{A(l)})dT + (\bar{v}_{A(g)} - \bar{v}_{A(l)})dp \quad (1)$$

Και ομοίως για το B:

$$\left(\frac{\partial\mu_{B(l)}}{\partial x}\right)_{p,T} dx - \left(\frac{\partial\mu_{B(g)}}{\partial y}\right)_{p,T} dy = -(\bar{s}_{B(g)} - \bar{s}_{B(l)})dT + (\bar{v}_{B(g)} - \bar{v}_{B(l)})dp \quad (2)$$

και

$$G-D|_{liq} \quad x \left(\frac{\partial\mu_{A(l)}}{\partial x}\right)_{p,T} + (1-x) \left(\frac{\partial\mu_{B(l)}}{\partial x}\right)_{p,T} = 0 \quad (3)$$

$$G-D|_{gas} \quad y \left(\frac{\partial\mu_{A(g)}}{\partial y}\right)_{p,T} + (1-y) \left(\frac{\partial\mu_{B(g)}}{\partial y}\right)_{p,T} = 0 \quad (4)$$

$$d\mu_{A(l)}(T, p, x) = d\mu_{A(g)}(T, p, y)$$

$$-\bar{s}_{A(l)}dT + \bar{v}_{A(l)}dp + \left(\frac{\partial\mu_{A(l)}}{\partial x}\right)_{p,T} dx = -\bar{s}_{A(g)}dT + \bar{v}_{A(g)}dp + \left(\frac{\partial\mu_{A(g)}}{\partial y}\right)_{p,T} dy$$

$$\left(\frac{\partial\mu_{A(l)}}{\partial x}\right)_{p,T} dx - \left(\frac{\partial\mu_{A(g)}}{\partial y}\right)_{p,T} dy = -(\bar{s}_{A(g)} - \bar{s}_{A(l)})dT + (\bar{v}_{A(g)} - \bar{v}_{A(l)})dp$$

$$\left(\frac{\partial\mu_{A(l)}}{\partial x}\right)_{p,T} dx - \left(\frac{\partial\mu_{A(g)}}{\partial y}\right)_{p,T} dy = -(\bar{s}_{A(g)} - \bar{s}_{A(l)})dT + (\bar{v}_{A(g)} - \bar{v}_{A(l)})dp \quad (1)$$

$$\left(\frac{\partial\mu_{B(l)}}{\partial x}\right)_{p,T} dx - \left(\frac{\partial\mu_{B(g)}}{\partial y}\right)_{p,T} dy = -(\bar{s}_{B(g)} - \bar{s}_{B(l)})dT + (\bar{v}_{B(g)} - \bar{v}_{B(l)})dp \quad (2)$$

και

$$\text{G-D}|_{\text{liq}} \quad x \left(\frac{\partial\mu_{A(l)}}{\partial x}\right)_{p,T} + (1-x) \left(\frac{\partial\mu_{B(l)}}{\partial x}\right)_{p,T} = 0 \quad (3)$$

$$\text{G-D}|_{\text{gas}} \quad y \left(\frac{\partial\mu_{A(g)}}{\partial y}\right)_{p,T} + (1-y) \left(\frac{\partial\mu_{B(g)}}{\partial y}\right)_{p,T} = 0 \quad (4)$$

Πολ/ζουμε:

την (1) επί y

την (2) επί $(1-y)$

και προσθέτουμε.
Χρησιμοποιούμε τις
(3), (4) για απαλοιφές

$$y \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} dx - y \left(\frac{\partial \mu_{A(g)}}{\partial y} \right)_{p,T} dy = -y(\bar{s}_{A(g)} - \bar{s}_{A(l)})dT + y(\bar{v}_{A(g)} - \bar{v}_{A(l)})dp$$

$$(1 - y) \left(\frac{\partial \mu_{B(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} dx - (1 - y) \left(\frac{\partial \mu_{B(g)}}{\partial y} \right)_{p,T} dy = -(1 - y)(\bar{s}_{B(g)} - \bar{s}_{B(l)})dT + (1 - y)(\bar{v}_{B(g)} - \bar{v}_{B(l)})dp$$

$$y \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} dx - y \left(\frac{\partial \mu_{A(g)}}{\partial y} \right)_{p,T} dy = -y(\bar{s}_{A(g)} - \bar{s}_{A(l)})dT + y(\bar{v}_{A(g)} - \bar{v}_{A(l)})dp$$

$$(1 - y) \left(\frac{\partial \mu_{B(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} dx - (1 - y) \left(\frac{\partial \mu_{B(g)}}{\partial y} \right)_{p,T} dy = -(1 - y)(\bar{s}_{B(g)} + \bar{s}_{B(l)})dT + (1 - y)(\bar{v}_{B(g)} - \bar{v}_{B(l)})dp$$

(4)

Προσθέτουμε κατά μέλη

$$y \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} dx + (1 - y) \left(\frac{\partial \mu_{B(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} dx = -y(\bar{s}_{A(g)} - \bar{s}_{A(l)})dT + y(\bar{v}_{A(g)} - \bar{v}_{A(l)})dp \\ - (1 - y)(\bar{s}_{B(g)} - \bar{s}_{B(l)})dT + (1 - y)(\bar{v}_{B(g)} - \bar{v}_{B(l)})dp$$

$$y \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} dx - y \left(\frac{\partial \mu_{A(g)}}{\partial y} \right)_{p,T} dy = -y(\bar{s}_{A(g)} - \bar{s}_{A(l)})dT + y(\bar{v}_{A(g)} - \bar{v}_{A(l)})dp$$

$$(1 - y) \left(\frac{\partial \mu_{B(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} dx - (1 - y) \left(\frac{\partial \mu_{B(g)}}{\partial y} \right)_{p,T} dy = -(1 - y)(\bar{s}_{B(g)} - \bar{s}_{B(l)})dT + (1 - y)(\bar{v}_{B(g)} - \bar{v}_{B(l)})dp$$

(4)

Προσθέτουμε κατά μέλη

$$y \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} dx + (1 - y) \left(\frac{\partial \mu_{B(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} dx = -y(\bar{s}_{A(g)} - \bar{s}_{A(l)})dT + y(\bar{v}_{A(g)} - \bar{v}_{A(l)})dp - (1 - y)(\bar{s}_{B(g)} - \bar{s}_{B(l)})dT + (1 - y)(\bar{v}_{B(g)} - \bar{v}_{B(l)})dp$$

$$(3) \rightarrow \left(\frac{\partial \mu_{B(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} = \frac{-x}{1-x} \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial x} \right)_{p,T}$$

$$y \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} dx - y \left(\frac{\partial \mu_{A(g)}}{\partial y} \right)_{p,T} dy = -y(\bar{s}_{A(g)} - \bar{s}_{A(l)})dT + y(\bar{v}_{A(g)} - \bar{v}_{A(l)})dp$$

$$(1 - y) \left(\frac{\partial \mu_{B(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} dx - (1 - y) \left(\frac{\partial \mu_{B(g)}}{\partial y} \right)_{p,T} dy = -(1 - y)(\bar{s}_{B(g)} - \bar{s}_{B(l)})dT + (1 - y)(\bar{v}_{B(g)} - \bar{v}_{B(l)})dp$$

(4)

Προσθέτουμε κατά μέλη

$$y \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} dx + (1 - y) \left(\frac{\partial \mu_{B(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} dx = -y(\bar{s}_{A(g)} - \bar{s}_{A(l)})dT + y(\bar{v}_{A(g)} - \bar{v}_{A(l)})dp$$

$$-(1 - y)(\bar{s}_{B(g)} - \bar{s}_{B(l)})dT + (1 - y)(\bar{v}_{B(g)} - \bar{v}_{B(l)})dp$$

$$(3) \rightarrow \left(\frac{\partial \mu_{B(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} = \frac{-x}{1-x} \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial x} \right)_{p,T}$$

$$y \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} dx - \frac{(1 - y)x}{1 - x} \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} dx =$$

$$= \frac{(y - x)}{1 - x} \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} dx$$

B

$$\frac{(y-x)}{1-x} \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} dx = -y(\bar{s}_{A(g)} - \bar{s}_{A(l)})dT + y(\bar{v}_{A(g)} - \bar{v}_{A(l)})dp - (1-y)(\bar{s}_{B(g)} - \bar{s}_{B(l)})dT + (1-y)(\bar{v}_{B(g)} - \bar{v}_{B(l)})dp$$

$$\frac{(y-x)}{1-x} \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} dx = -y(\bar{s}_{A(g)} - \bar{s}_{A(l)})dT + y(\bar{v}_{A(g)} - \bar{v}_{A(l)})dp - (1-y)(\bar{s}_{B(g)} - \bar{s}_{B(l)})dT + (1-y)(\bar{v}_{B(g)} - \bar{v}_{B(l)})dp$$



$$\frac{(y-x)}{1-x} \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} dx = -[y(\bar{s}_{A(g)} - \bar{s}_{A(l)}) + (1-y)(\bar{s}_{B(g)} - \bar{s}_{B(l)})]dT + [y(\bar{v}_{A(g)} - \bar{v}_{A(l)}) + (1-y)(\bar{v}_{B(g)} - \bar{v}_{B(l)})] dp$$

$$\frac{(y-x)}{1-x} \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} dx = -y(\bar{s}_{A(g)} - \bar{s}_{A(l)})dT + y(\bar{v}_{A(g)} - \bar{v}_{A(l)})dp - (1-y)(\bar{s}_{B(g)} - \bar{s}_{B(l)})dT + (1-y)(\bar{v}_{B(g)} - \bar{v}_{B(l)})dp$$



$$\frac{(y-x)}{1-x} \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} dx = -[y(\bar{s}_{A(g)} - \bar{s}_{A(l)}) + (1-y)(\bar{s}_{B(g)} - \bar{s}_{B(l)})]dT + [y(\bar{v}_{A(g)} - \bar{v}_{A(l)}) + (1-y)(\bar{v}_{B(g)} - \bar{v}_{B(l)})] dp \quad (5)$$



Πράγματι, δύο εκ των τριών μεταβλητών (p, T, x) μεταβάλλονται ανεξάρτητα $F = 2$

$$\frac{(y-x)}{1-x} \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} dx = -y(\bar{s}_{A(g)} - \bar{s}_{A(l)})dT + y(\bar{v}_{A(g)} - \bar{v}_{A(l)})dp - (1-y)(\bar{s}_{B(g)} - \bar{s}_{B(l)})dT + (1-y)(\bar{v}_{B(g)} - \bar{v}_{B(l)})dp$$



$$\frac{(y-x)}{1-x} \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} dx = -[y(\bar{s}_{A(g)} - \bar{s}_{A(l)}) + (1-y)(\bar{s}_{B(g)} - \bar{s}_{B(l)})]dT + [y(\bar{v}_{A(g)} - \bar{v}_{A(l)}) + (1-y)(\bar{v}_{B(g)} - \bar{v}_{B(l)})] dp \quad (5)$$



Πράγματι, δύο εκ των τριών μεταβλητών (p, T, x) μεταβάλλονται ανεξάρτητα $F = 2$

Υπό σταθερή σύσταση της υγρής φάσης, $x = \text{σταθ.}$



$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_x = \frac{y(\bar{s}_{A(g)} - \bar{s}_{A(l)}) + (1-y)(\bar{s}_{B(g)} - \bar{s}_{B(l)})}{y(\bar{v}_{A(g)} - \bar{v}_{A(l)}) + (1-y)(\bar{v}_{B(g)} - \bar{v}_{B(l)})}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_x = \frac{y(\bar{s}_{A(g)} - \bar{s}_{A(l)}) + (1-y)(\bar{s}_{B(g)} - \bar{s}_{B(l)})}{y(\bar{v}_{A(g)} - \bar{v}_{A(l)}) + (1-y)(\bar{v}_{B(g)} - \bar{v}_{B(l)})} = \frac{\Delta H'}{T \cdot \Delta V'}$$

$$\Delta S' = \frac{\Delta H'}{T}$$

Διαφορά ενθαλπίας που απορροφάται όταν y moles $A(l)$ και $1 - y$ moles $B(l)$ εξατμίζονται από διάλυμα $(A(l), B(l))$ σταθερής σύστασης x

- Εάν μόνο το ένα συστατικό είναι πτητικό, $y = 1, 1 - y = 0$, τότε η $\Delta H'$ είναι η θερμότητα εξαέρωσης της $A(l)$ από διάλυμα $(A(l), B(l))$ σταθερής σύστασης x

Η σχέση (5) που δείξαμε:

$$\frac{(y-x)}{1-x} \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial x} \right)_{p,T} dx = -[y(\bar{s}_{A(g)} - \bar{s}_{A(l)}) + (1-y)(\bar{s}_{B(g)} - \bar{s}_{B(l)})]dT + [y(\bar{v}_{A(g)} - \bar{v}_{A(l)}) + (1-y)(\bar{v}_{B(g)} - \bar{v}_{B(l)})] dp \quad (5)$$

έχει χρήσιμες εφαρμογές που συνδέονται με «μέγιστα» και «ελάχιστα» που σχετίζονται με τις παραγώγους:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_p \quad \text{και} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial x} \right)_T$$

αμφότερες οι παράγωγοι είναι ανάλογες του λόγου: $\frac{(y-x)}{1-x}$ και μηδενίζονται όταν: $y = x$

Σύσταση υγρού: ίση με σύσταση ατμών

Για $y = x$



$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_p = 0 \text{ και } \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_T = 0$$



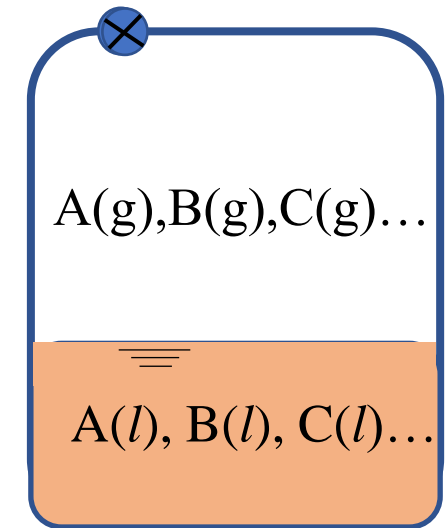
- Υπό $p = \text{σταθ.}$, η θερμοκρασία βρασμού θα περάσει από ελάχιστο όταν $y = x$
- Υπό $T = \text{σταθ.}$, η συνολική πίεση των ατμών θα περάσει από μέγιστο για την ίδια σύσταση $y = x$

Παράδειγμα: $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}), \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ με $x_{\text{αιθανόλη}} = 0.46$ σε συνολική πίεση 1 atm

Η σύσταση $y = x$ λέγεται **αζεοτροπική** και τα σχετικά μείγματα λέγονται **αζεοτροπικά**

Σχέσεις Μερικής Πίεσης – Σύστασης Διαλύματος

Σύστημα πολλών
συστατικών σε ισορροπία.



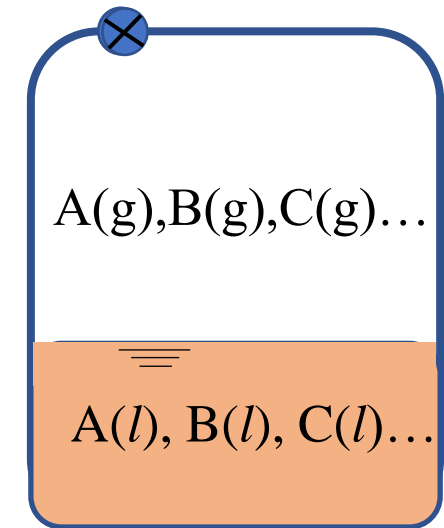
Σχέσεις Μερικής Πίεσης – Σύστασης Διαλύματος

Σύστημα πολλών
συστατικών σε ισορροπία.

Για κάθε συστατικό i έχουμε:

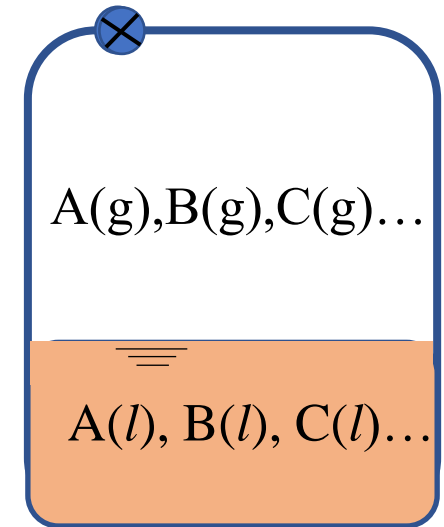
$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(g)}, \quad \mu_{B(l)} = \mu_{B(g)} \text{ κλπ}$$

$$\mu_{i(l)} = \mu_{i(g)}$$



Σχέσεις Μερικής Πίεσης – Σύστασης Διαλύματος

Σύστημα πολλών
συστατικών σε ισορροπία.



Για κάθε συστατικό i έχουμε:

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(g)}, \quad \mu_{B(l)} = \mu_{B(g)} \text{ κλπ}$$

$$\mu_{i(l)} = \mu_{i(g)}$$

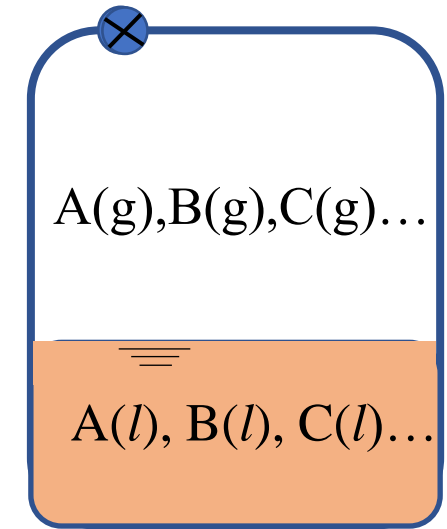
Θεωρώντας την αέρια φάση ιδανική: $\mu_{i(g)} = \mu_{i(g)}^0(T) + RT \ln p_i$



$$\mu_{i(l)} = \mu_{i(g)}^0(T) + RT \ln p_i$$

Σχέσεις Μερικής Πίεσης – Σύστασης Διαλύματος

Σύστημα πολλών
συστατικών σε ισορροπία.



Για κάθε συστατικό i έχουμε:

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(g)}, \quad \mu_{B(l)} = \mu_{B(g)} \text{ κλπ}$$

$$\mu_{i(l)} = \mu_{i(g)}$$

Θεωρώντας την αέρια φάση ιδανική: $\mu_{i(g)} = \mu_{i(g)}^0(T) + RT \ln p_i$

A diagram showing the derivation of the chemical potential equation for a component in a liquid solution. A large blue arrow points from the left towards a rounded rectangular box with a blue border. Inside the box is the equation $\mu_{i(l)} = \mu_{i(g)}^0(T) + RT \ln p_i$. A blue arrow points from the right towards the box.

Σχέση που συνδέει το χημικό
δυναμικό του i στο διάλυμα με
τη μερική πίεση του i , p_i

Ωστόσο, δεν είναι εύκολη ούτε αυτονόητη η συσχέτιση της σύστασης της **αέριας φάσης** με τη σύσταση της **υγρής φάσης**

Ωστόσο, δεν είναι εύκολη ούτε αυτονόητη η συσχέτιση της σύστασης της **αέριας φάσης** με τη σύσταση της **υγρής φάσης**



$$\text{Γενικά: } p_i = f(T, x_1, x_2, \dots, x_i, \dots)$$

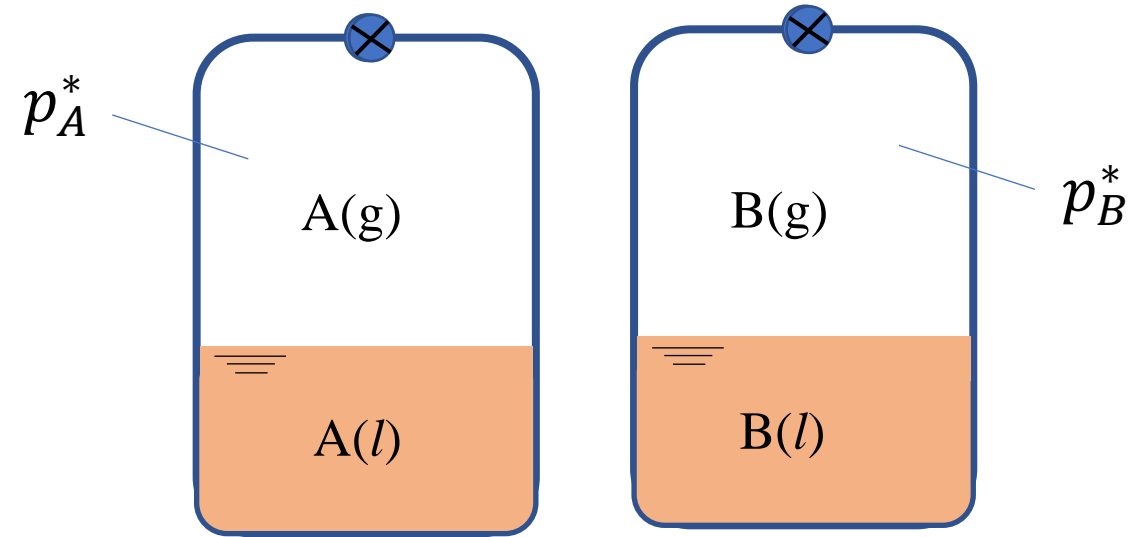
Η εξάρτηση που υπαινίσσεται το f δεν είναι απλή και εξαρτάται από τη φύση του διαλύματος.

Επίσης, γενικά υπάρχει ισχυρή εξάρτηση από τη χημική ταυτότητα και την έκταση της παρουσίας των άλλων συστατικών

Μία απλή περίπτωση έχουμε όταν: $p_i \sim x_i$

Καμπύλες Μερικών Πιέσεων – Σύστασης Υγρού (p_i vs. x_i) σε Δυαδικά Διαλύματα

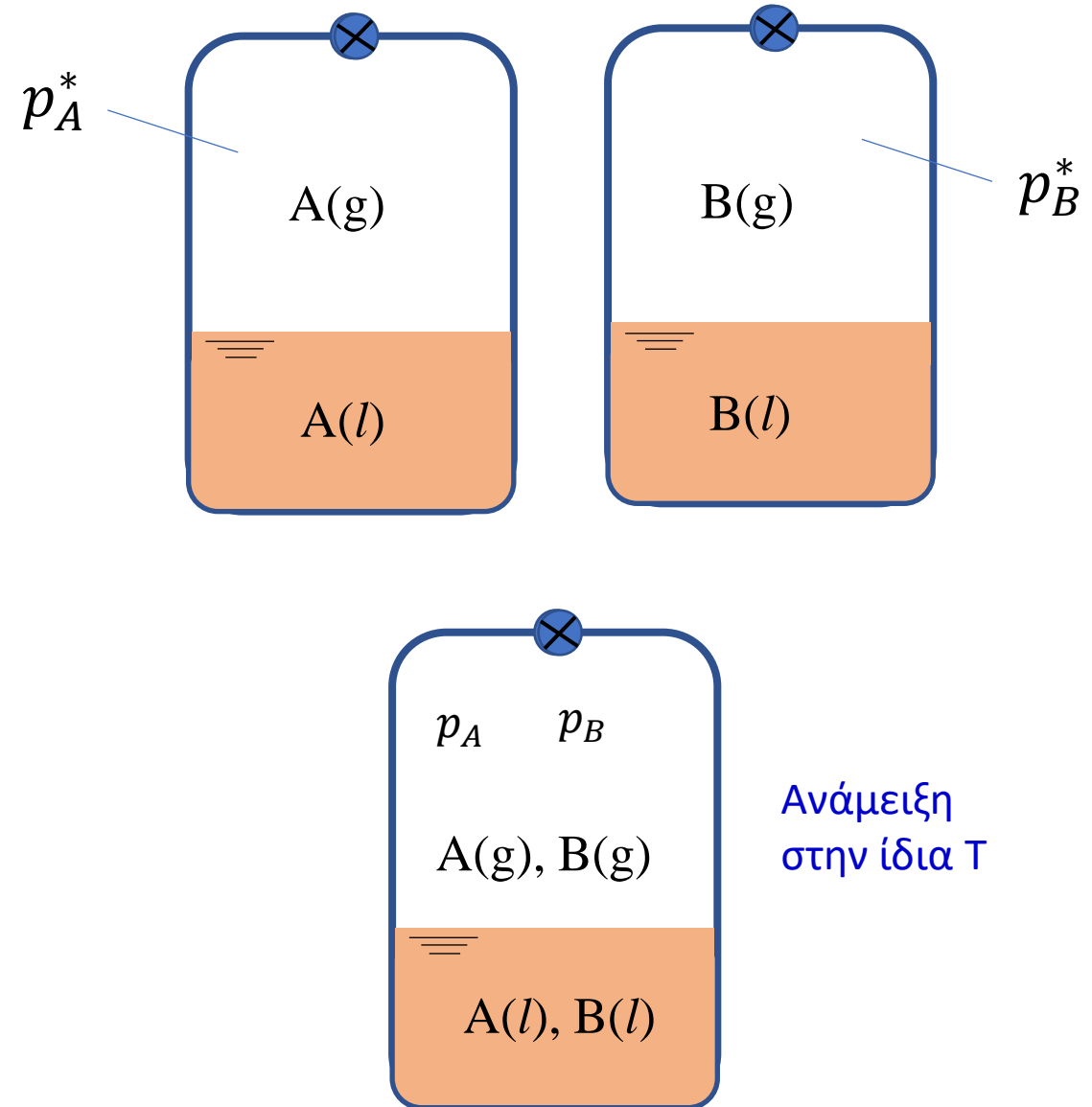
Η περίπτωση διαλύματος μη-ηλεκτρολυτών



Καμπύλες Μερικών Πιέσεων – Σύστασης Υγρού (p_i vs x_i) σε Δυαδικά Διαλύματα

Η περίπτωση διαλύματος μη-ηλεκτρολυτών

Η Προσέγγιση του Raoult
Νόμος Ιδανικών Διαλυμάτων του Raoult



Καμπύλες Μερικών Πιέσεων – Σύστασης Υγρού (p_i vs x_i) σε Δυαδικά Διαλύματα

Η περίπτωση διαλύματος μη-ηλεκτρολυτών

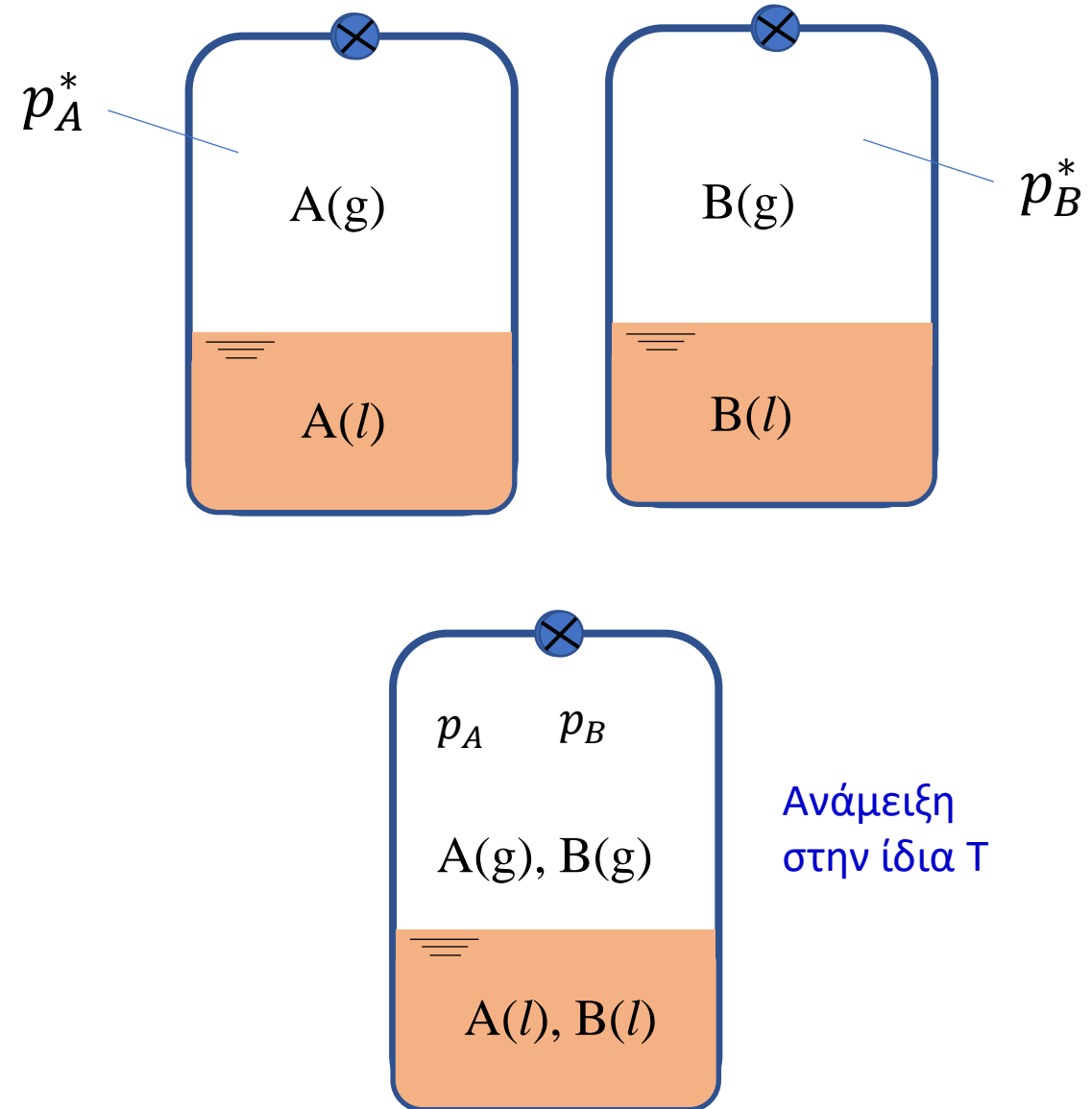
Η Προσέγγιση του Raoult
Νόμος Ιδανικών Διαλυμάτων του Raoult

Η μερική πίεση κάθε συστατικού, p_i , είναι ανάλογη του γραμμομοριακού του κλάσματος, x_i , στο διάλυμα

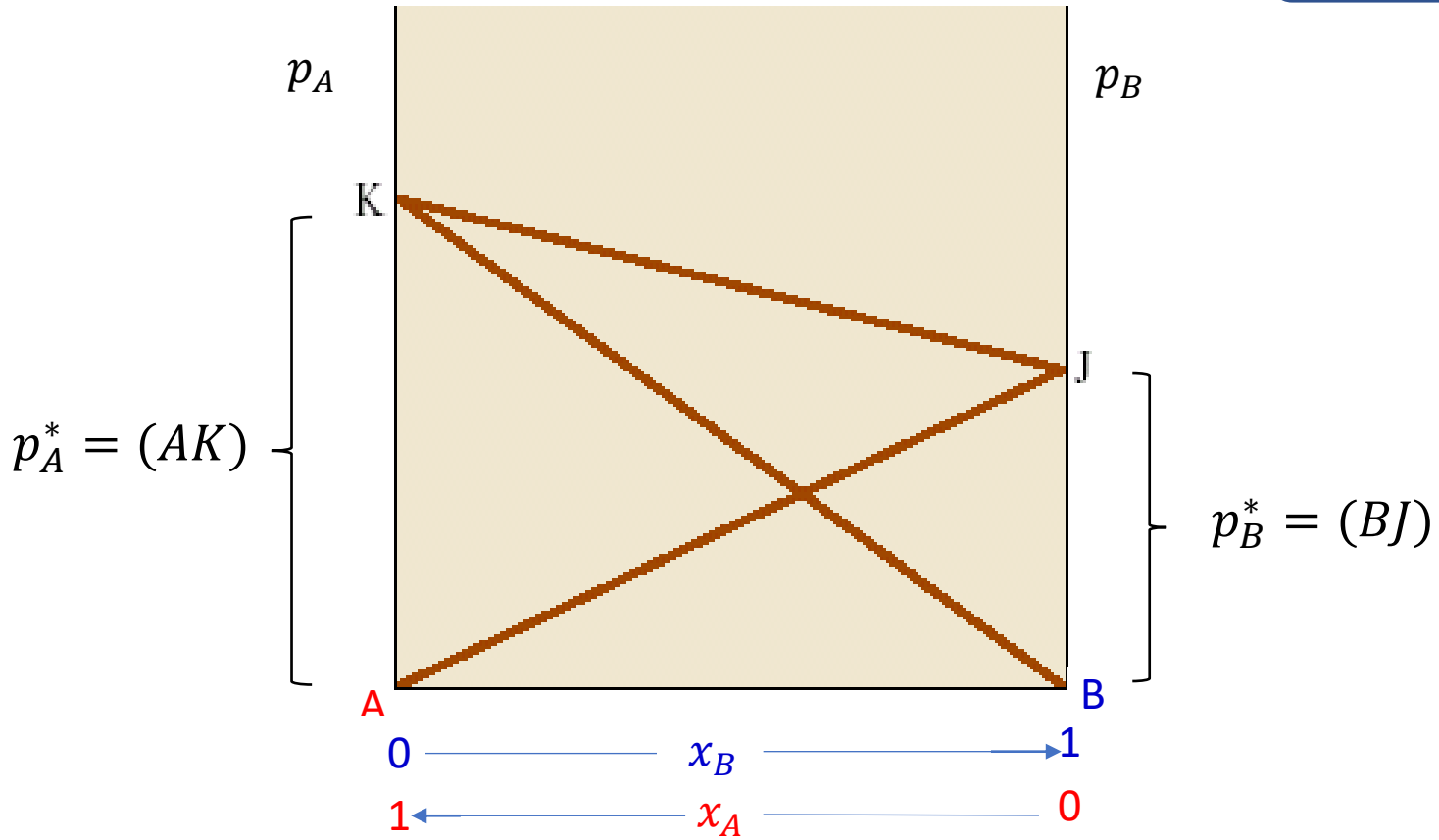
$$p_A = p_A^* x_A$$

$$p_B = p_B^* x_B$$

Για όλο το εύρος των συστάσεων



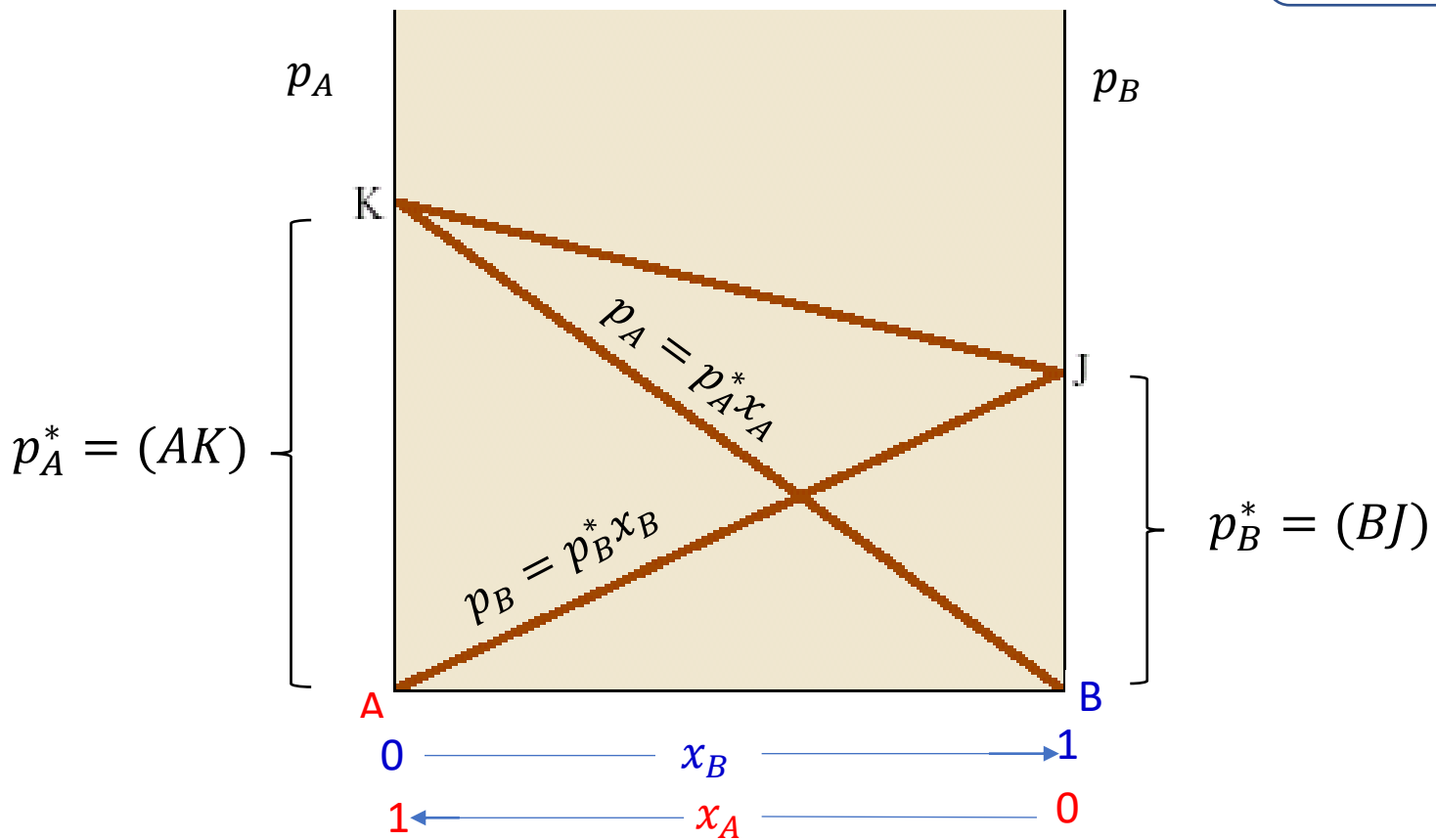
Η Προσέγγιση του Raoult
Νόμος Ιδανικών Διαλυμάτων του Raoult



$$p_A = p_A^* x_A$$
$$p_B = p_B^* x_B$$

← Νόμος Raoult

Η Προσέγγιση του Raoult
Νόμος Ιδανικών Διαλυμάτων του Raoult



$$p_A = p_A^* x_A$$

$$p_B = p_B^* x_B$$

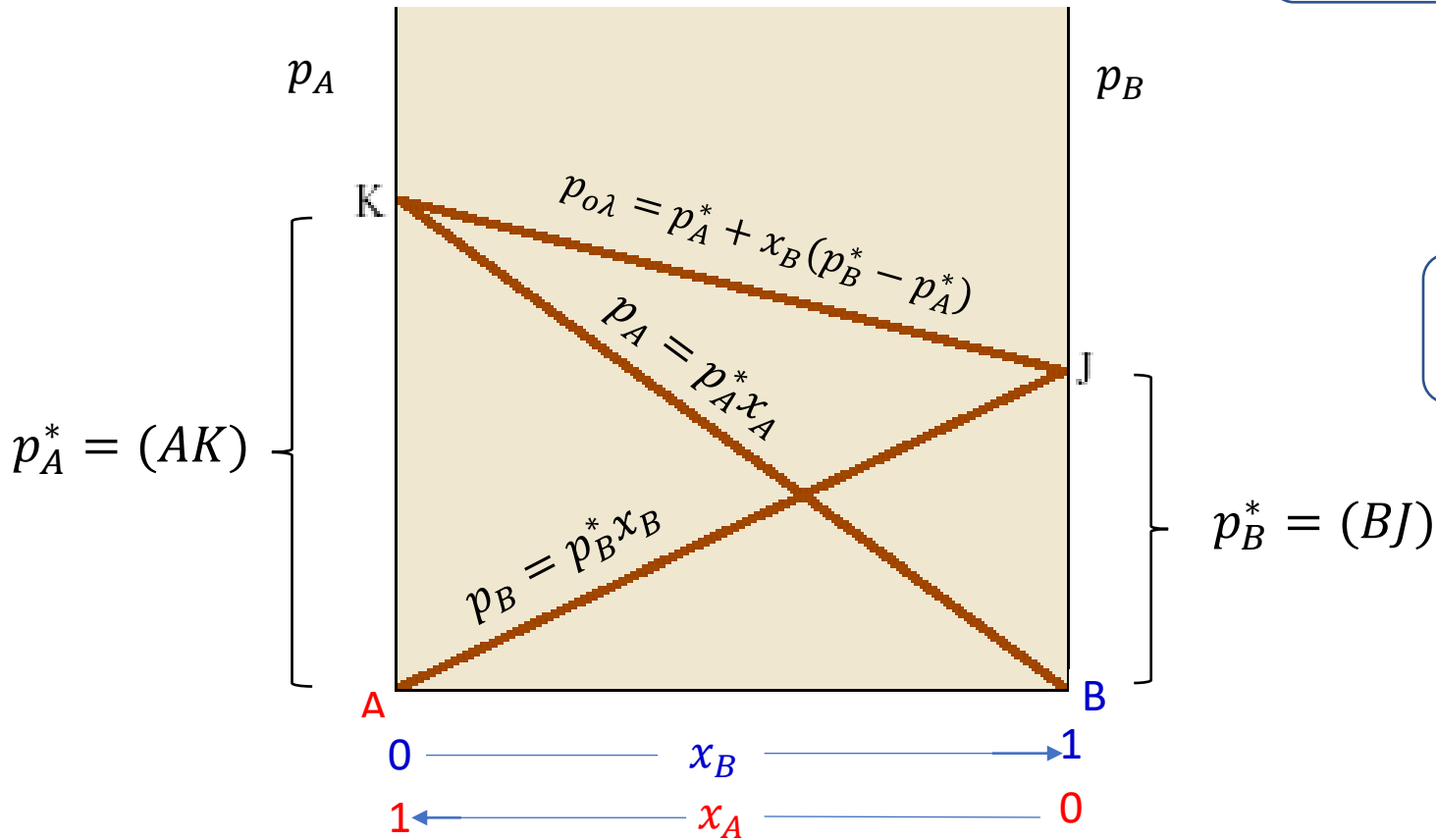
← Νόμος Raoult

Η Προσέγγιση του Raoult Νόμος Ιδανικών Διαλυμάτων του Raoult

$$p_{ολ} = p_A + p_B = p_A^* x_A + p_B^* x_B \Rightarrow$$

$$p_{ολ} = p_A^* (1 - x_B) + p_B^* x_B \Rightarrow$$

$$p_{ολ} = p_A^* + x_B (p_B^* - p_A^*)$$



$$x_A = 1 - x_B$$

$$p_A = p_A^* x_A$$

$$p_B = p_B^* x_B$$

← Νόμος Raoult

Ωστόσο, η ιδανική αυτή συμπεριφορά του Νόμου του Raoult αποτελεί **εξαίρεση** και όχι **κανόνα**

Στην πράξη: **Αποκλίσεις** από την ιδανική συμπεριφορά που προβλέπει ο Νόμος του Raoult

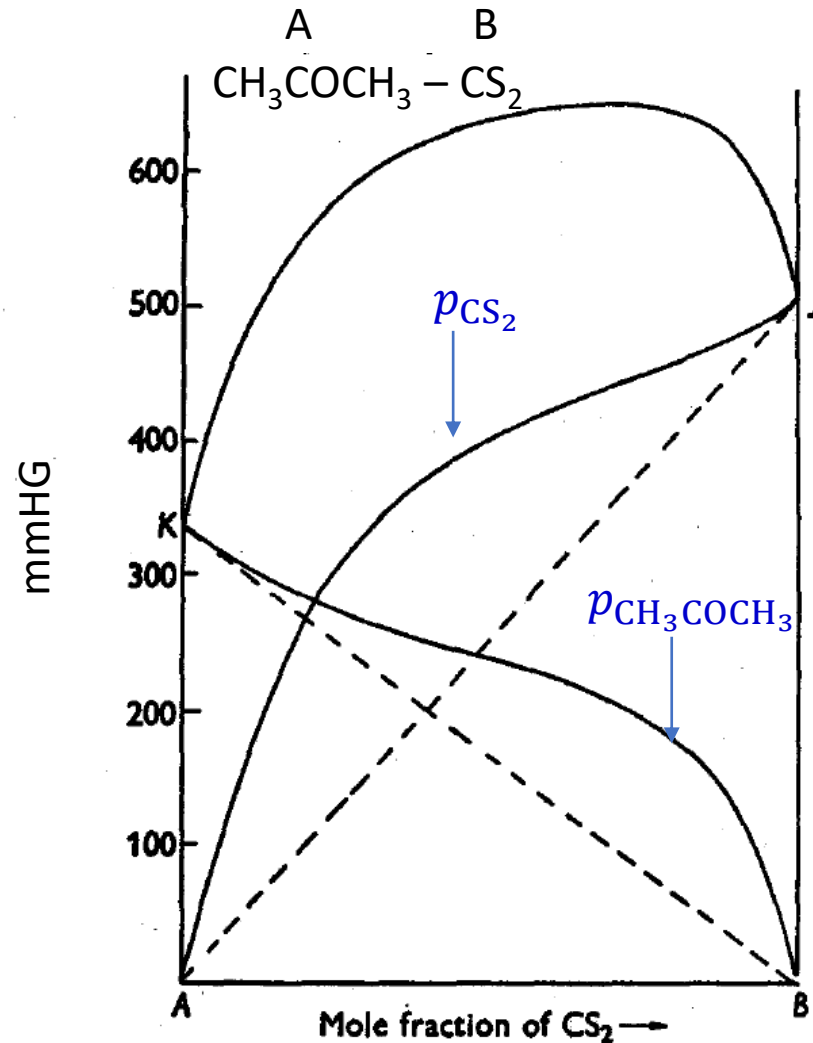


Fig. 26. Partial pressures in the mixture carbon disulphide-acetone at 35.2°C . (Note the azeotrope.)

Θετικές Αποκλίσεις από N. Raoult

Στην πράξη: **Αποκλίσεις** από την ιδανική συμπεριφορά που προβλέπει ο Νόμος του Raoult

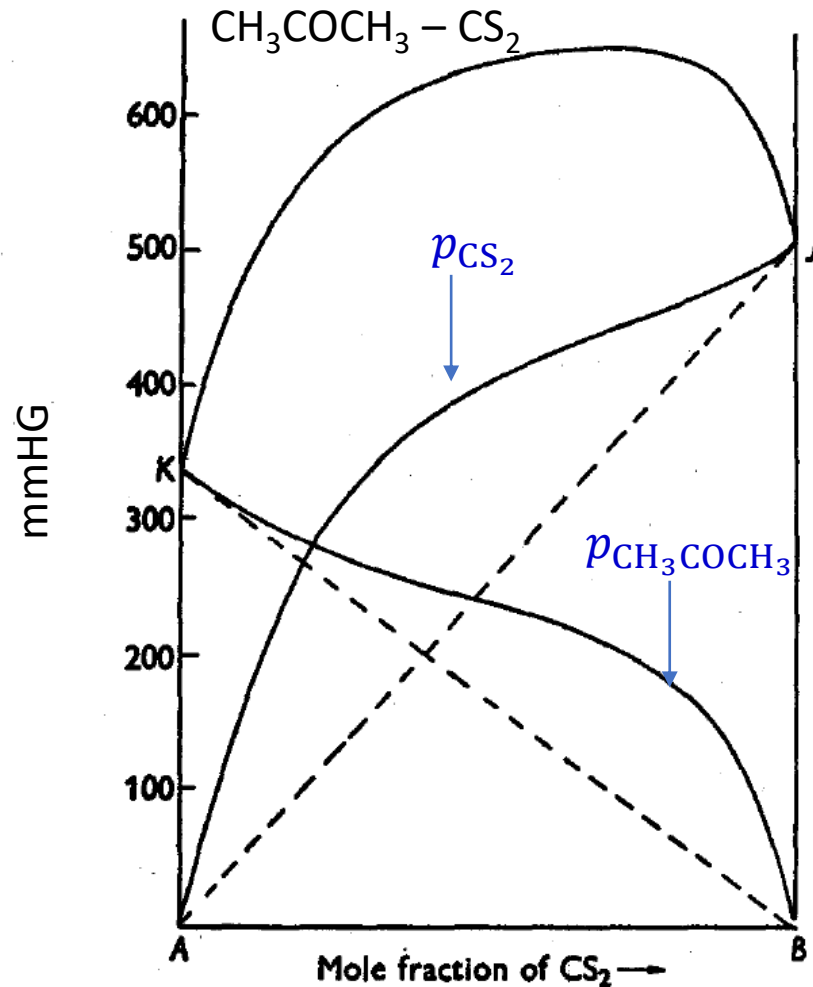


Fig. 26. Partial pressures in the mixture carbon disulphide-acetone at 35.2°C. (Note the azeotrope.)

Θετικές Αποκλίσεις από N. Raoult
 $(p_i > p_{iδαν})$

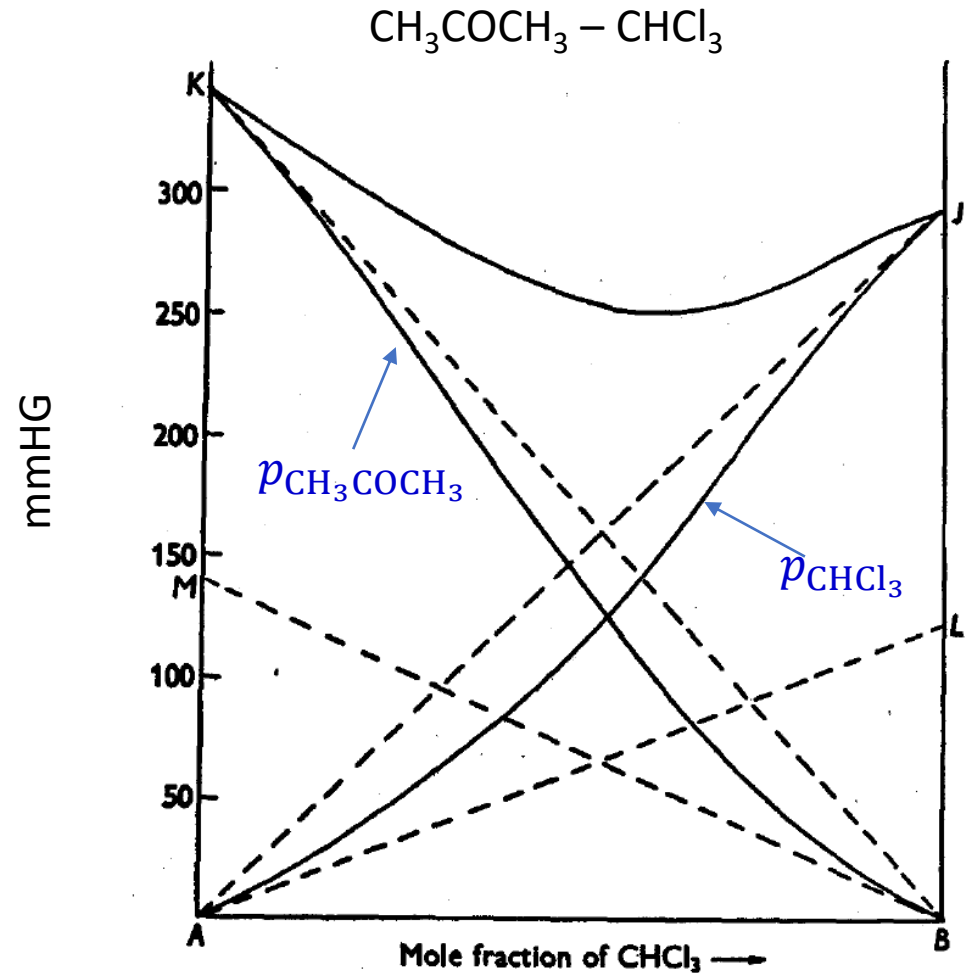


Fig. 27. Partial pressures in the mixture acetone-chloroform at 35.2°C. (Note the azeotrope.)

Αρνητικές Αποκλίσεις από N. Raoult
 $(p_i < p_{iδαν})$

Στην πράξη: **Αποκλίσεις** από την ιδανική συμπεριφορά που προβλέπει ο Νόμος του Raoult

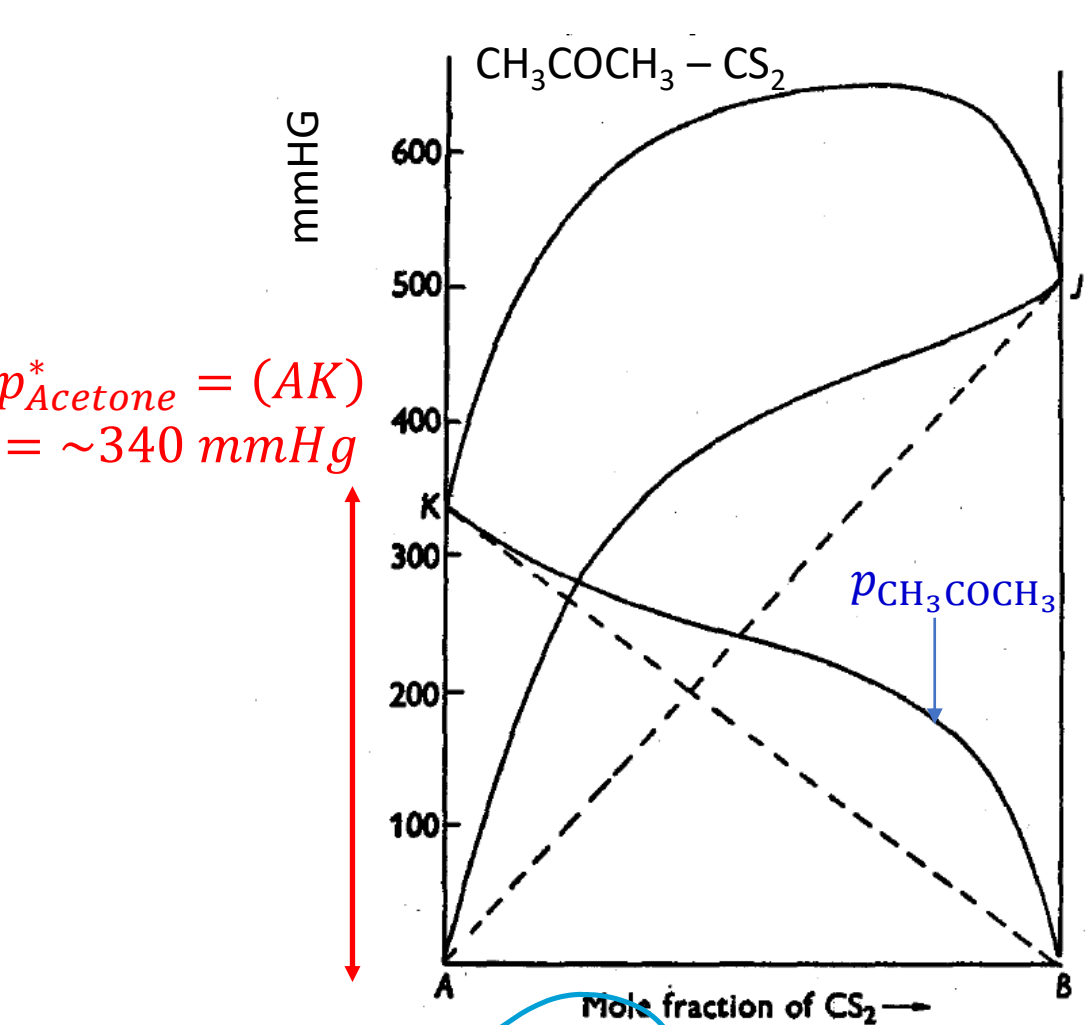


Fig. 26. Partial pressures in the mixture carbon disulphide-acetone at 35.2°C. (Note the azeotrope.)

Θετικές Αποκλίσεις από N. Raoult
($p_i > p_{i\delta\alpha\nu}$)

$p_{\text{Acetone}}^* = (AK) = \sim 340 \text{ mmHg}$

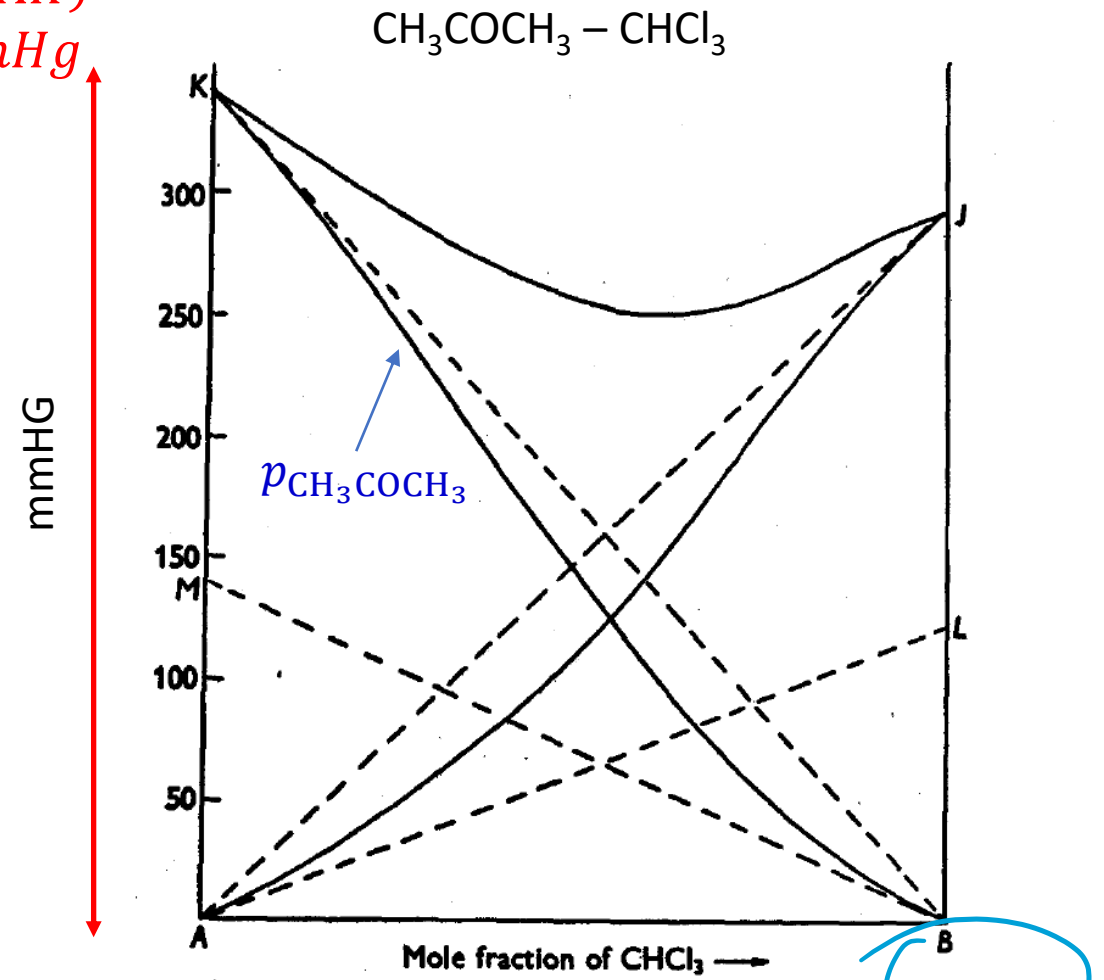
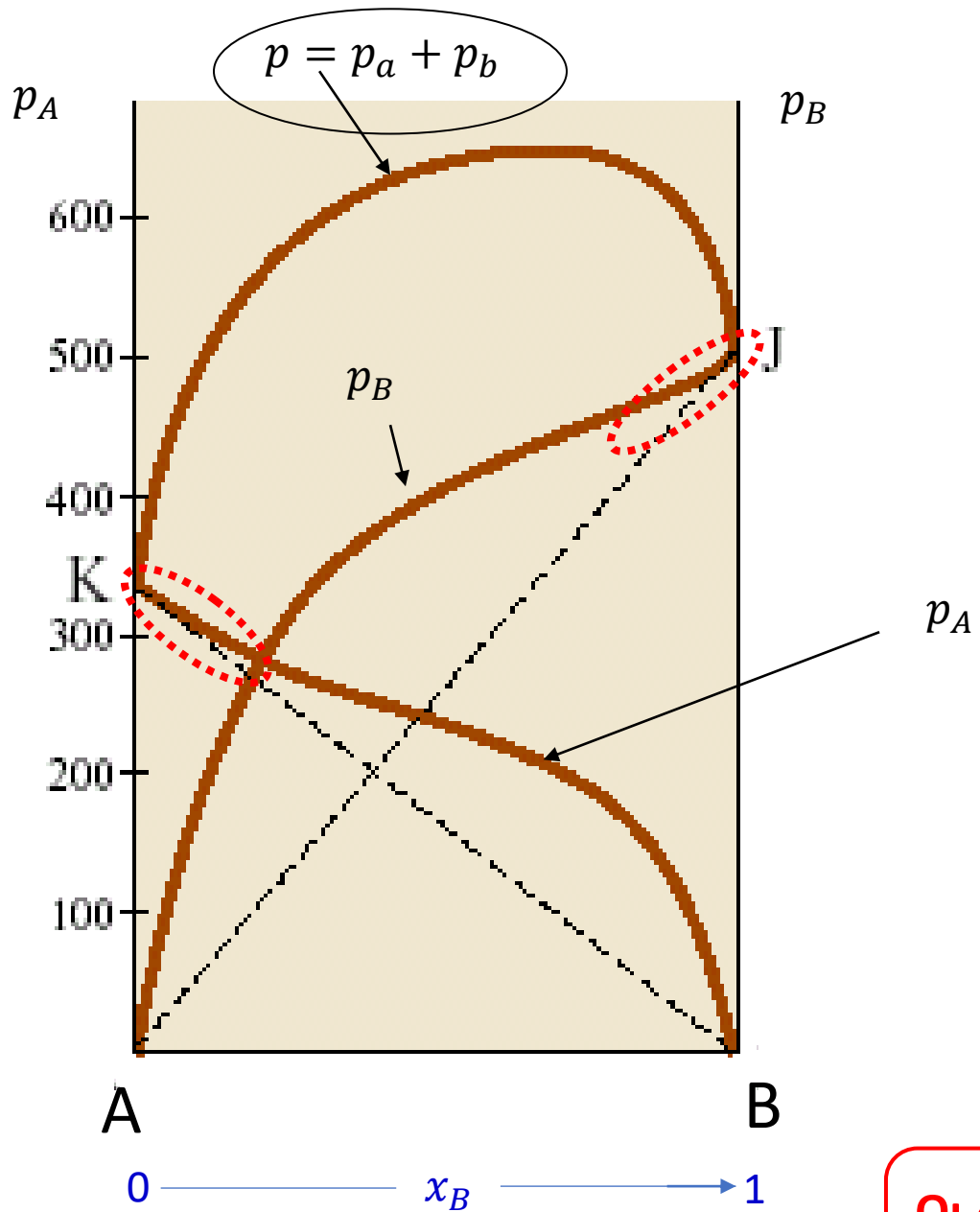
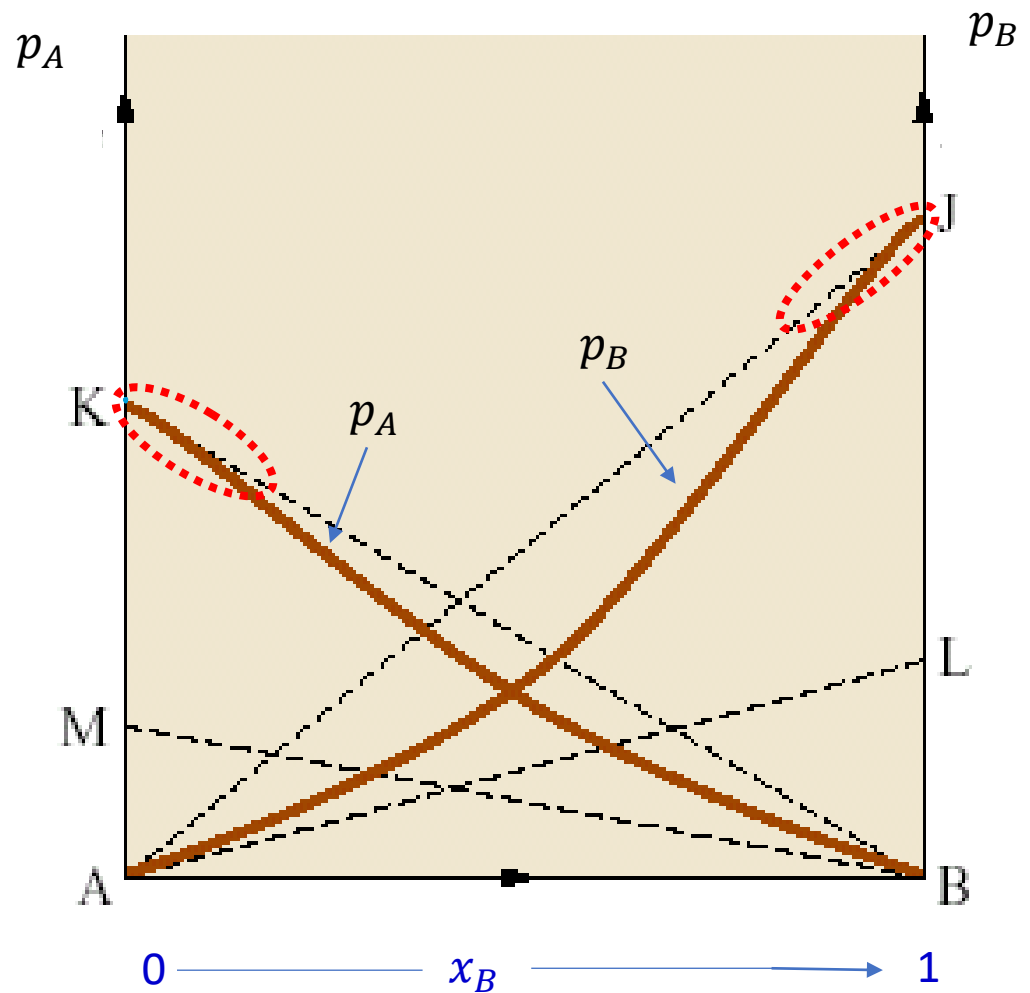
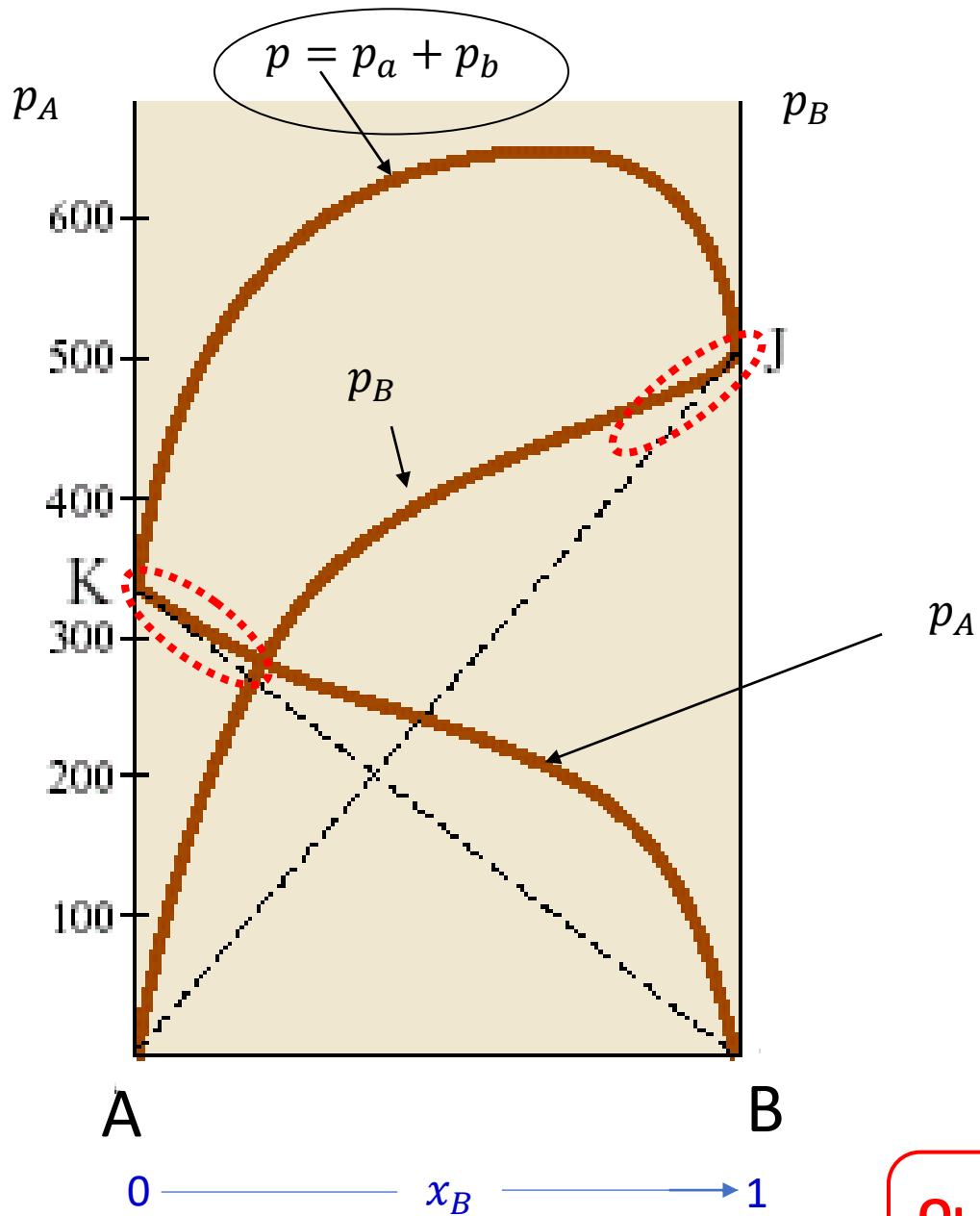


Fig. 27. Partial pressures in the mixture acetone-chloroform at 35.2°C. (Note the azeotrope.)

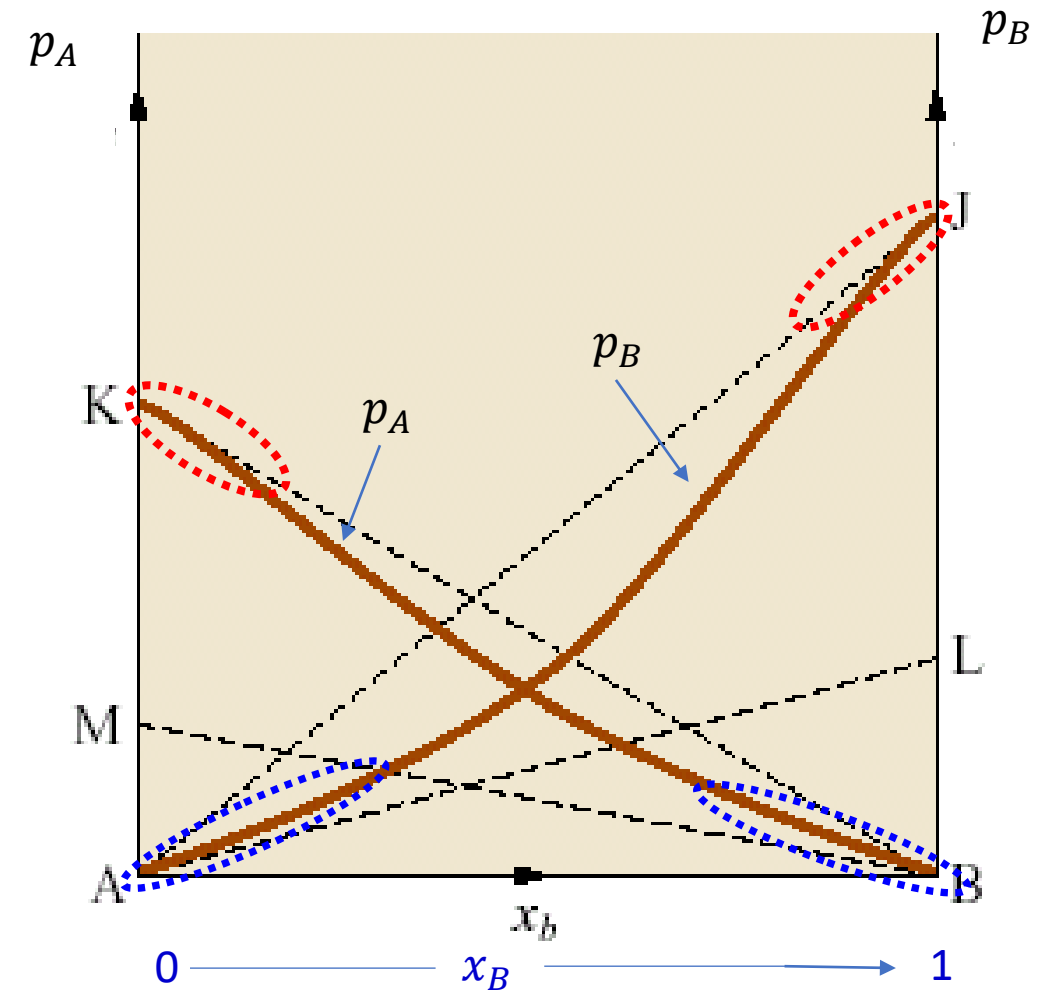
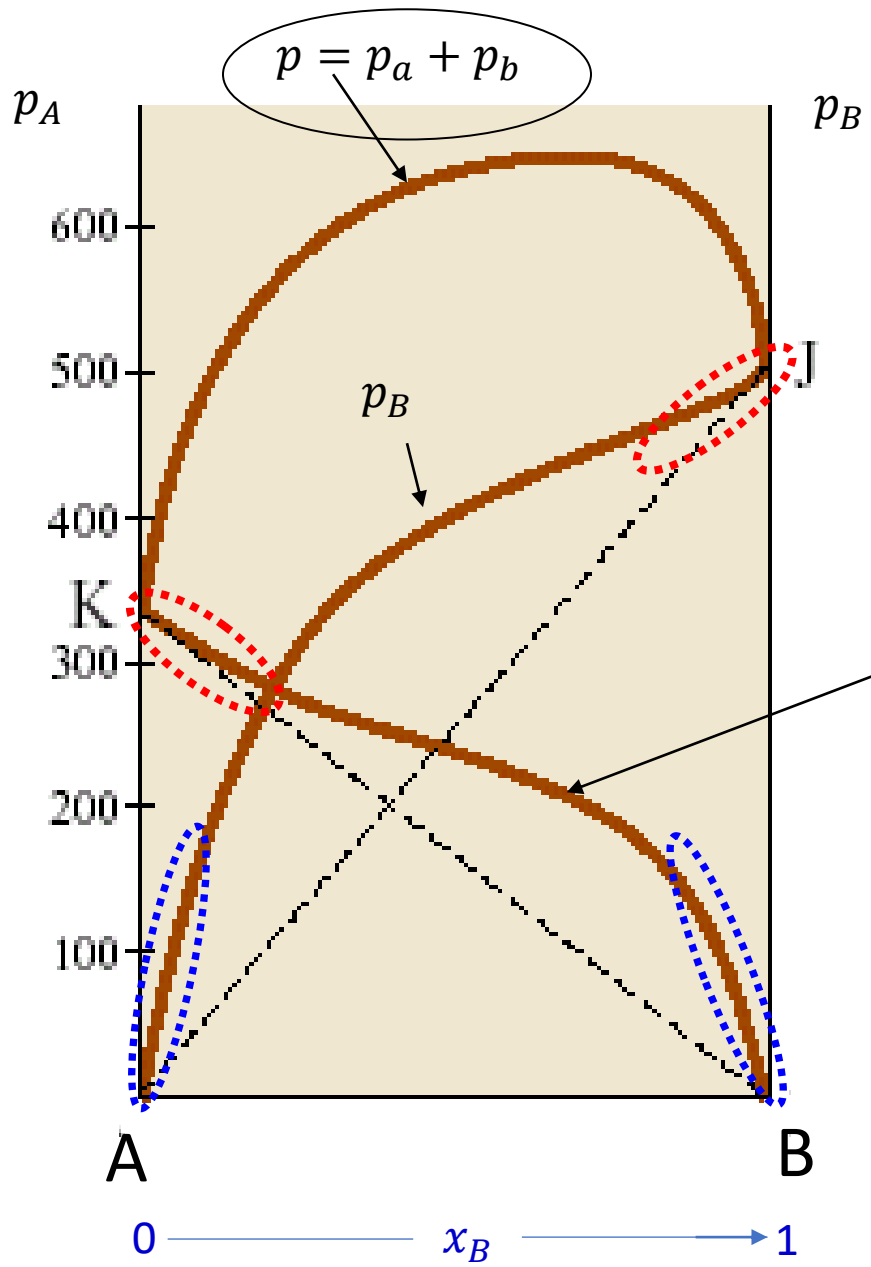
Αρνητικές Αποκλίσεις από N. Raoult
($p_i < p_{i\delta\alpha\nu}$)



Οι διακεκομμένες AJ και BK (N. Raoult) εφάπτονται των καμπυλών p_B και p_A όταν $x_B \rightarrow 1$ και $x_A \rightarrow 1$

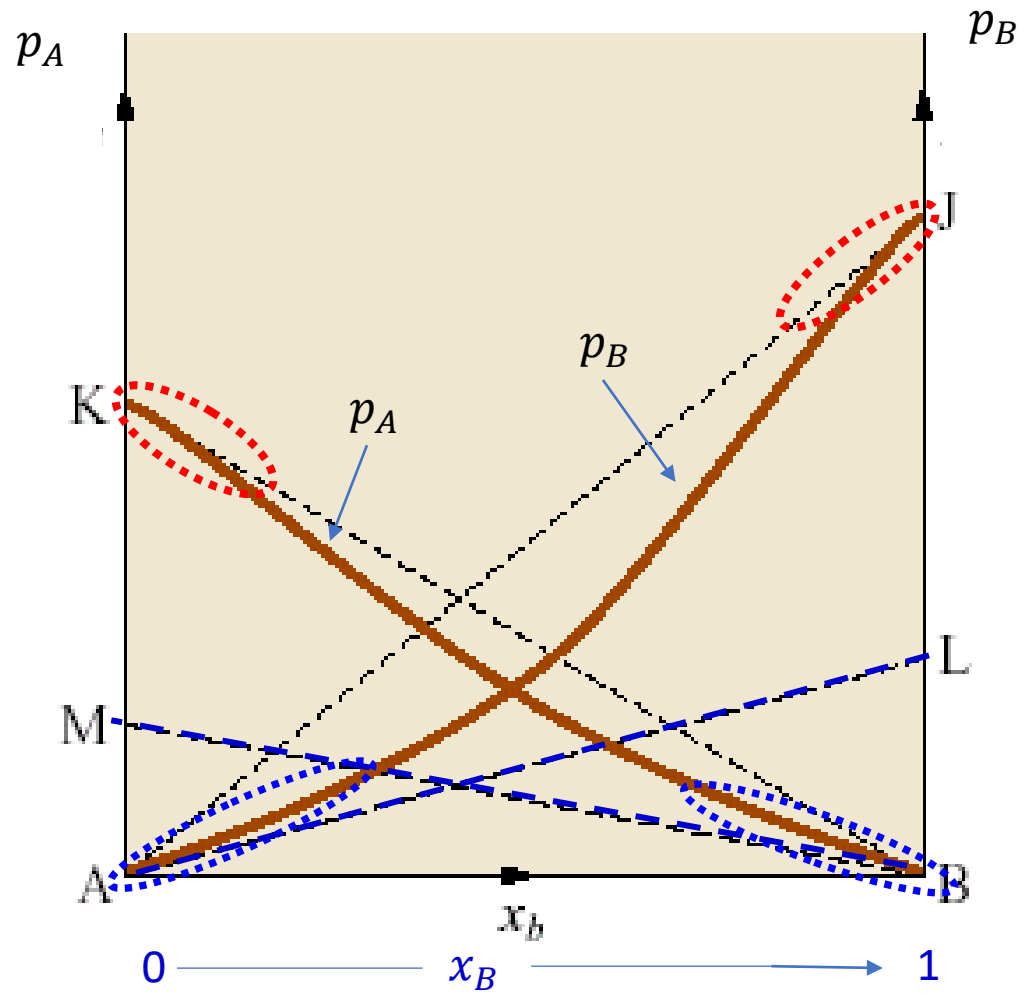
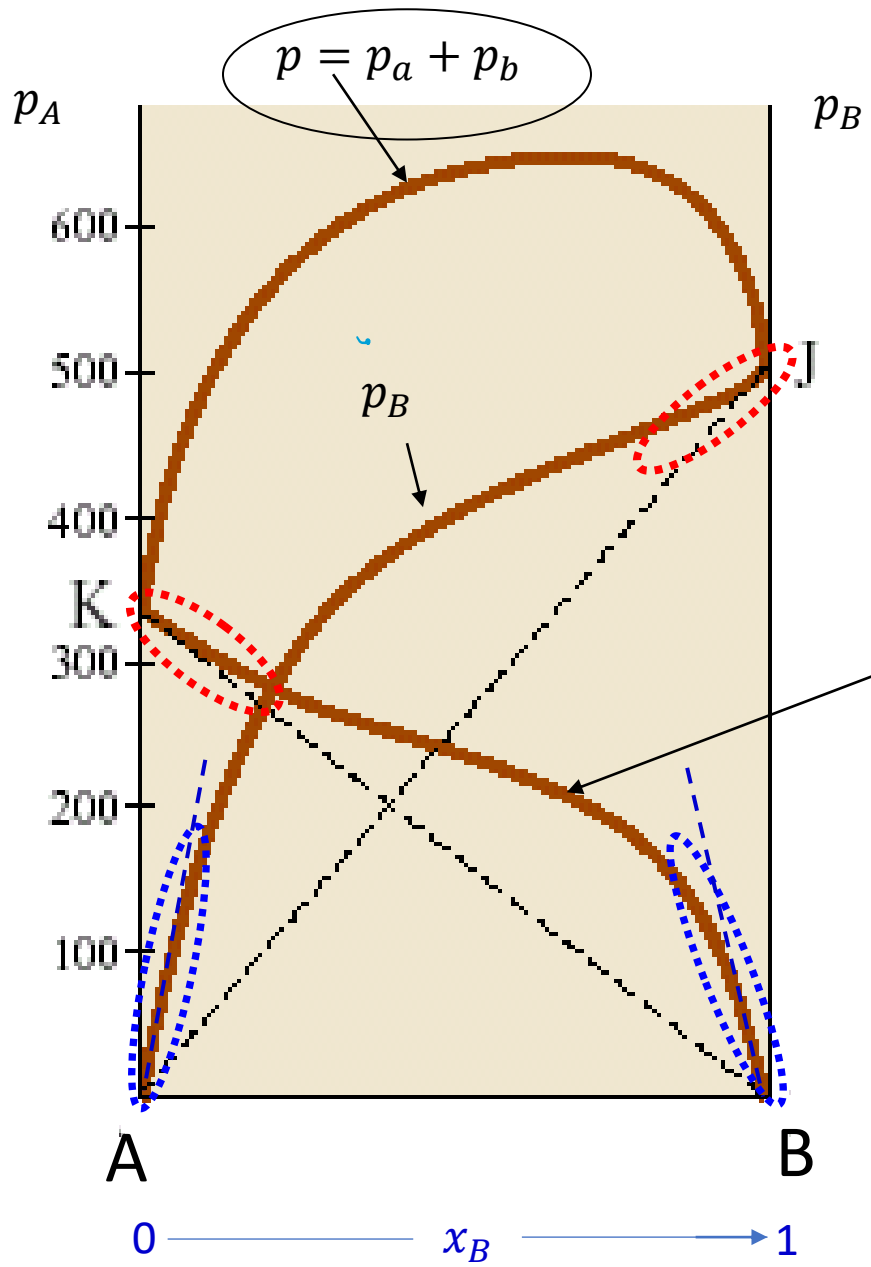


Οι διακεκομμένες AJ και BK (N. Raoult) εφάπτονται των καμπυλών p_B και p_A όταν $x_B \rightarrow 1$ και $x_A \rightarrow 1$



Οι διακεκομμένες AJ και BK (N. Raoult) εφάπτονται των καμπυλών p_B και p_A όταν $x_B \rightarrow 1$ και $x_A \rightarrow 1$

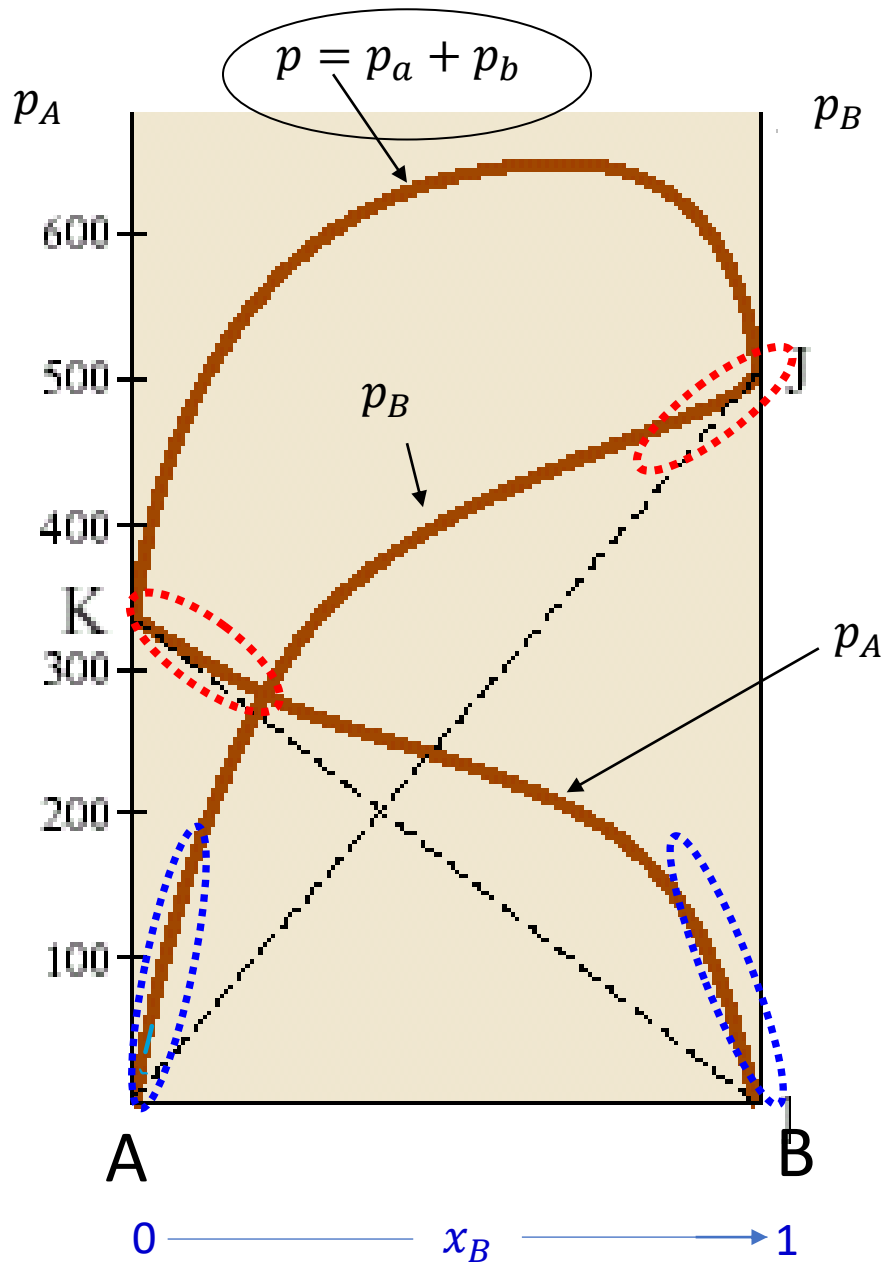
Οι καμπύλες p_B και p_A έχουν σταθερή κλίση όταν $x_B \rightarrow 0$ και $x_A \rightarrow 0$



Οι διακεκομμένες AJ και BK (N. Raoult) εφάπτονται των καμπυλών p_B και p_A όταν $x_B \rightarrow 1$ και $x_A \rightarrow 1$

Οι καμπύλες p_B και p_A έχουν σταθερή κλίση όταν $x_B \rightarrow 0$ και $x_A \rightarrow 0$

Η περίπτωση των θετικών αποκλίσεων



$$x_B \rightarrow 1 : p_B = p_B^* x_B$$

N. Raoult

$$x_A \rightarrow 0 : p_A = K_A x_A$$

N. Henry

$$x_A \rightarrow 1 : p_A = p_A^* x_A$$

N. Raoult

$$x_B \rightarrow 0 : p_B = K_B x_B$$

N. Henry

Οι διακεκομμένες AJ και BK (N. Raoult) εφάπτονται των καμπυλών p_B και p_A όταν $x_B \rightarrow 1$ και $x_A \rightarrow 1$

Οι καμπύλες p_B και p_A έχουν σταθερή κλίση όταν $x_B \rightarrow 0$ και $x_A \rightarrow 0$

Η περίπτωση των αρνητικών αποκλίσεων

$$x_B \rightarrow 1 : p_B = p_B^* x_B$$

N. Raoult

$$x_A \rightarrow 0 : p_A = K_A x_A$$

N. Henry

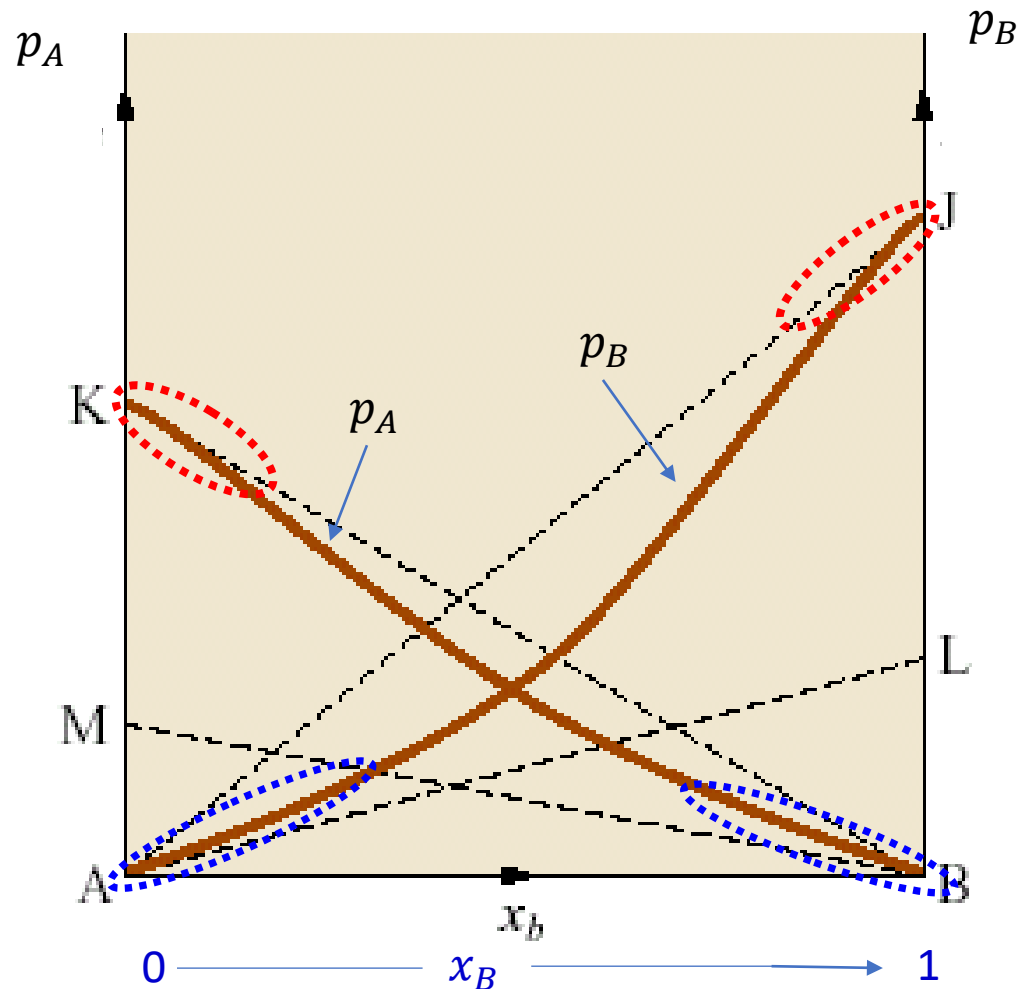
$$x_A \rightarrow 1 : p_A = p_A^* x_A$$

N. Raoult

$$x_B \rightarrow 0 : p_B = K_B x_B$$

N. Henry

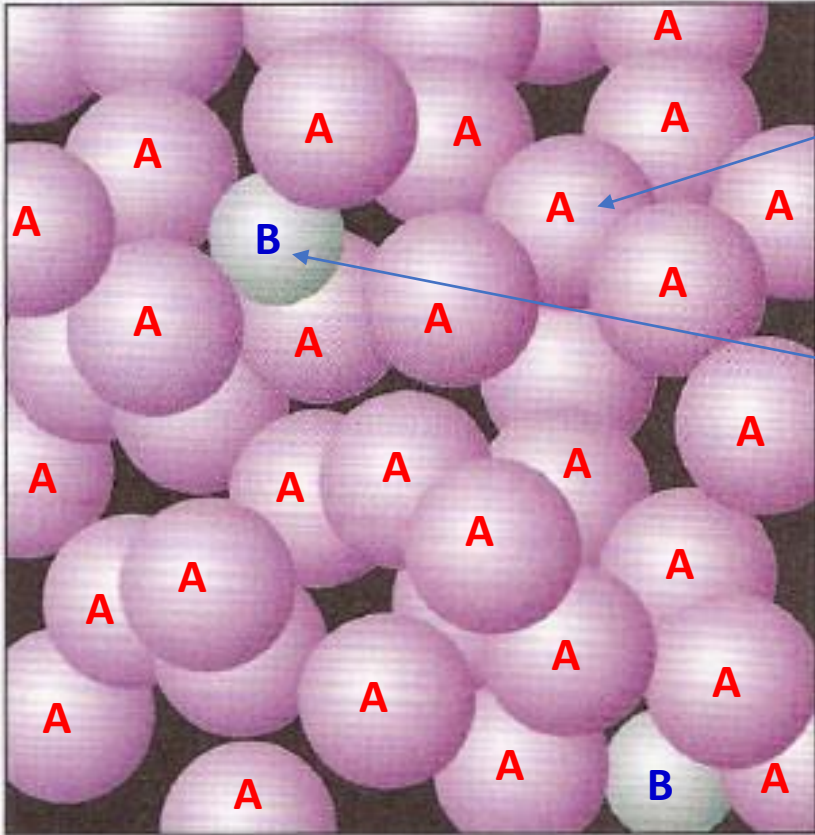
K_A, K_B : Σταθερές του Henry των A, B στα αραιά διαλύματά τους με B, A στη συγκεκριμένη T



AJ και BK εφάπτονται των καμπυλών p_B και p_A όταν $x_B \rightarrow 1$ και $x_A \rightarrow 1$

Οι καμπύλες p_B και p_A έχουν σταθερή κλίση όταν $x_B \rightarrow 0$ και $x_A \rightarrow 0$

Ερμηνεία του Νόμου του Henry για αραιά διαλύματα σε μοριακό επίπεδο



Μόριο διαλύτη **A**, σε περίσσεια
(περιστοιχισμένο από μόρια
διαλύτη)

Μόριο διαλυμένης ουσίας **B**
(περιστοιχισμένο από μόρια
διαλύτη)

Το περιβάλλον γύρω από τα μόρια του διαλύτη είναι σταθερό
και ίδιο με το αντίστοιχο περιβάλλον στο καθαρό υγρό **A**.

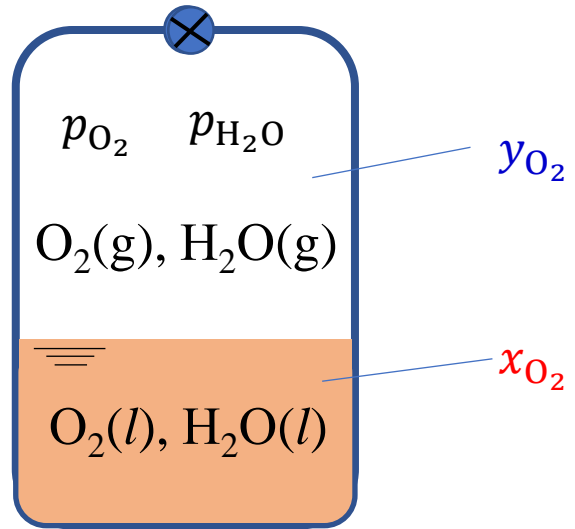
$$x_A \rightarrow 1 : p_A = p_A^* x_A$$

Το περιβάλλον γύρω από τα μόρια της διαλυμένης ουσίας **B** είναι σταθερό
αλλά προσδιορίζεται από τον διαλύτη **A**.

$$x_B \rightarrow 0 : p_B = K_B x_B$$

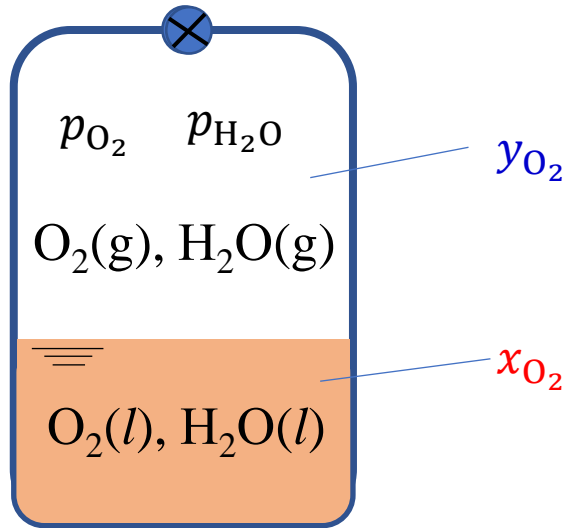
Η περίπτωση αραιού διαλύματος αερίου διαλυμένου σε υγρό

Πχ. Οξυγόνο διαλυμένο μέσα σε νερό.



Η περίπτωση αραιού διαλύματος αερίου διαλυμένου σε υγρό

Πχ. Οξυγόνο διαλυμένο μέσα σε νερό.



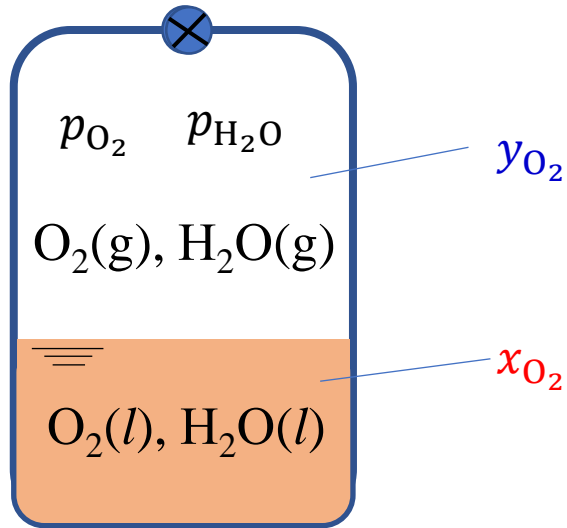
Περιορισμένη διαλυτότητα. Επέρχεται γρήγορα κορεσμός και απαιτούνται τεράστιες πιέσεις για να πάρουμε μεγάλη τιμή για το x_{O_2} (*)

(*) The solubility of oxygen in water has been measured by Krichevski and Kasarnovsky up to a pressure of 8000 mmHg (*J. Amer. Chem. Soc.* **57** (1935), 2168).

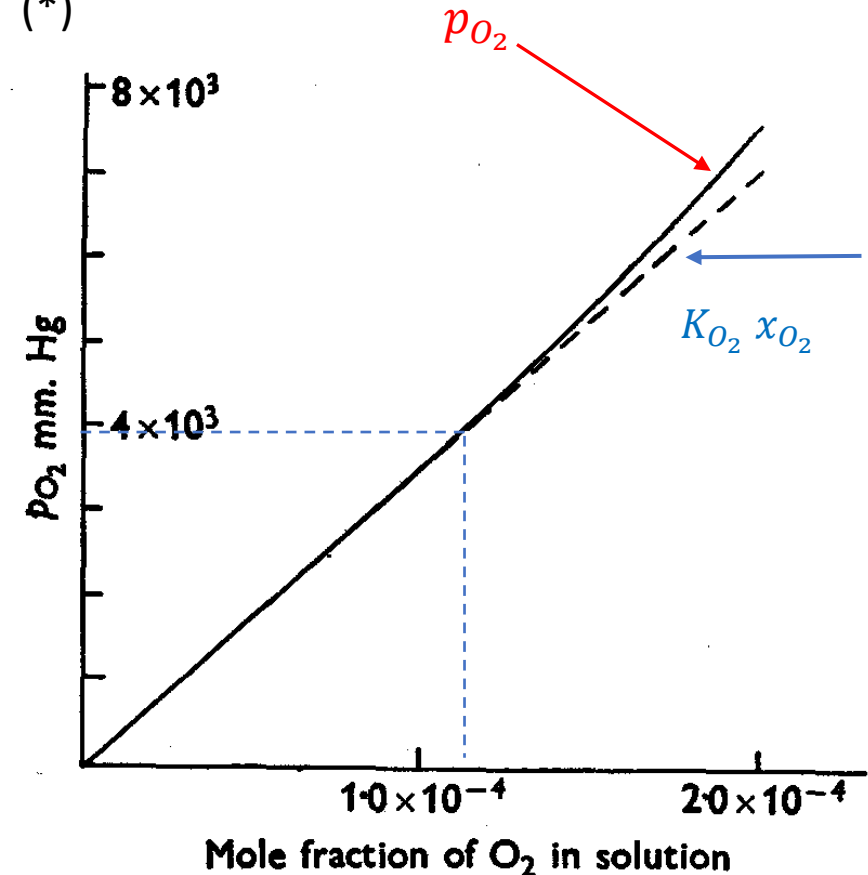
Η περίπτωση αραιού διαλύματος αερίου διαλυμένου σε υγρό

Πχ. Οξυγόνο διαλυμένο μέσα σε νερό.

760 mmHg = 1 atm



Περιορισμένη διαλυτότητα. Επέρχεται γρήγορα κορεσμός και απαιτούνται τεράστιες πιέσεις για να πάρουμε αύξηση στην τιμή για το x_{O_2} (*)

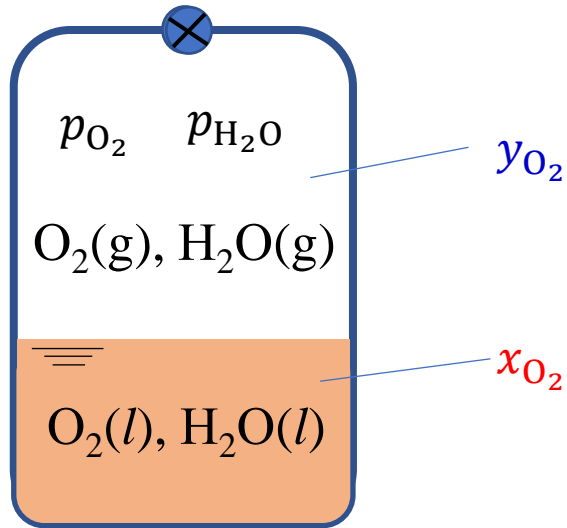


(*) The solubility of oxygen in water has been measured by Krichevski and Kasarnovsky up to a pressure of 8000 mmHg (*J. Amer. Chem. Soc.* 57 (1935), 2168).

Fig. 31. Solubility of oxygen in water at 23°C.

Η περίπτωση αραιού διαλύματος αερίου διαλυμένου σε υγρό

Πχ. Οξυγόνο διαλυμένο μέσα σε νερό.



Περιορισμένη διαλυτότητα. Επέρχεται γρήγορα κορεσμός και απαιτούνται τεράστιες πιέσεις για να πάρουμε μεγάλη τιμή για το x_{O_2} (*)

Παρατήρηση: Ο Νόμος του Henry

$$p_{O_2} = K_{O_2} x_{O_2}$$

ισχύει έως $x_{O_2} \approx 1.2 \times 10^{-4}$

και $p_{O_2} \approx 4 \times 10^3 \text{ mmHg}$

$$K_{O_2} = \frac{4000 \text{ mmHg}}{1.2 \times 10^{-4}}$$

(*) The solubility of oxygen in water has been measured by Krichevski and Kasarnovsky up to a pressure of 8000mmHg (*J. Amer. Chem. Soc.* 57 (1935), 2168).

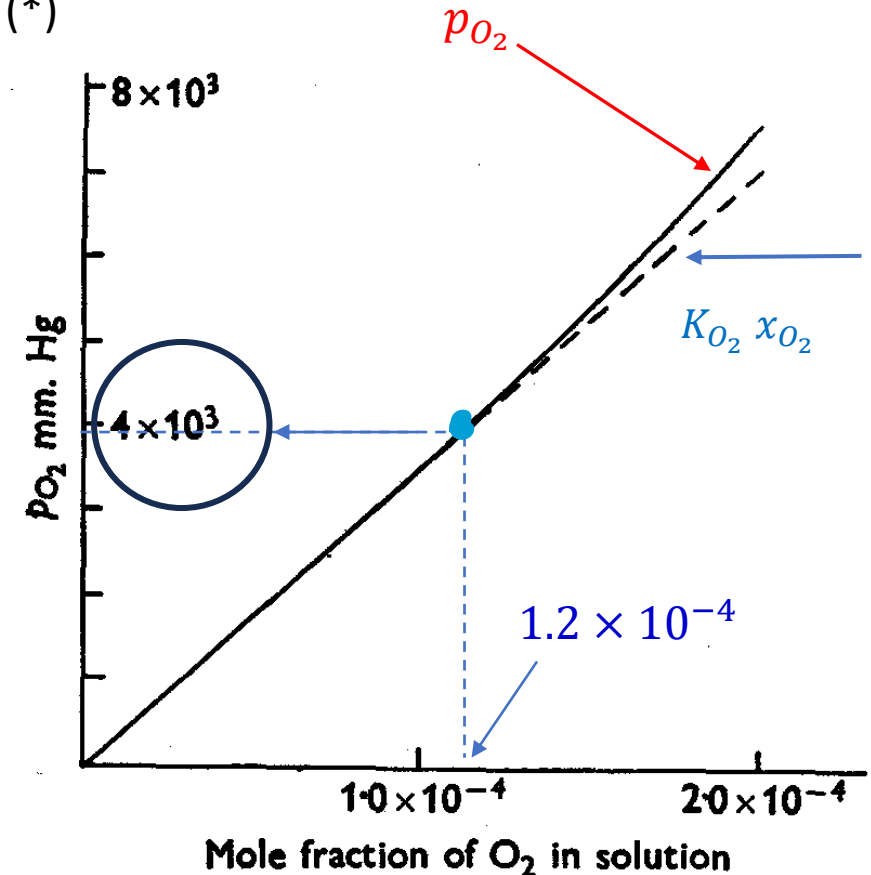
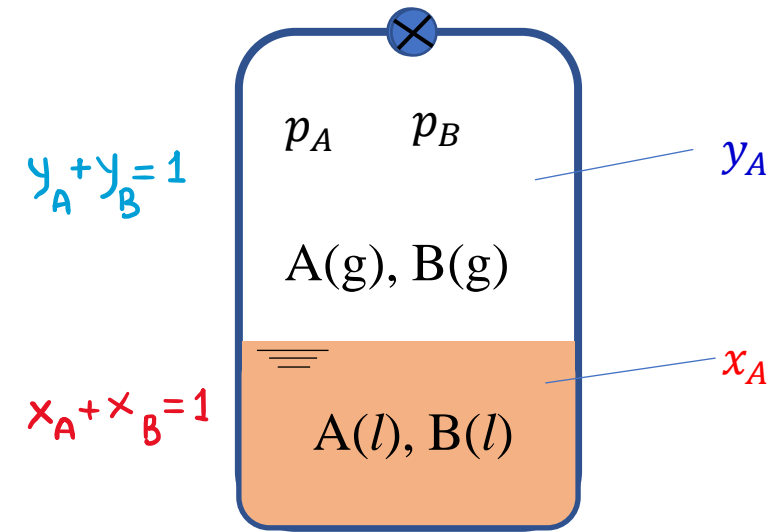


Fig. 31. Solubility of oxygen in water at 23°C.

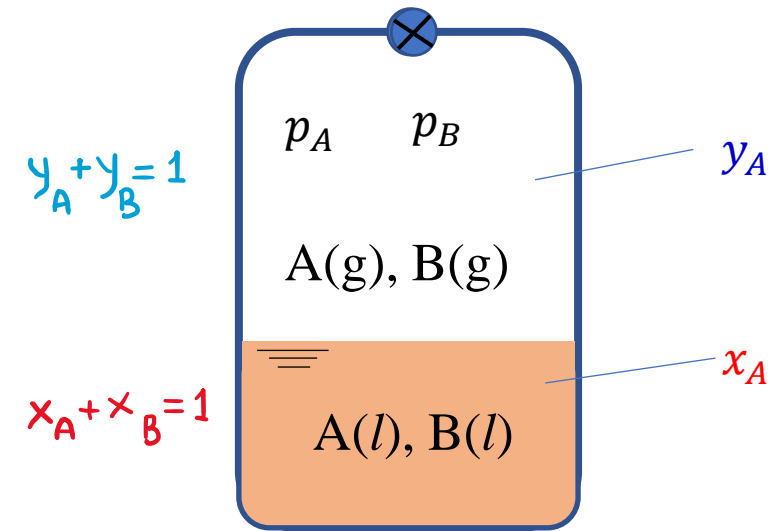
Μια πρώτη συσχέτιση σύστασης διαλύματος (x_A) και σύστασης ατμών (y_A)



$$p_A = p_{ολ} y_A$$

N. μερικών πιέσεων (Dalton)

Μια πρώτη συσχέτιση σύστασης διαλύματος (x_A) και σύστασης ατμών (y_A)



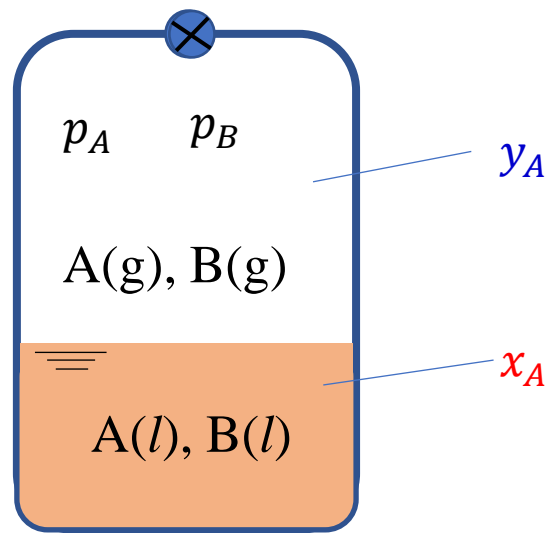
$$p_A = p_{ολ} y_A$$

N. μερικών πιέσεων (Dalton)

$$p_A = p_A^* x_A$$

N. Raoult (ιδανικά διαλύματα)

Μια πρώτη συσχέτιση σύστασης διαλύματος (x_A) και σύστασης ατμών (y_A)



$$p_A = p_{ολ} y_A$$
$$p_A = p_A^* x_A$$

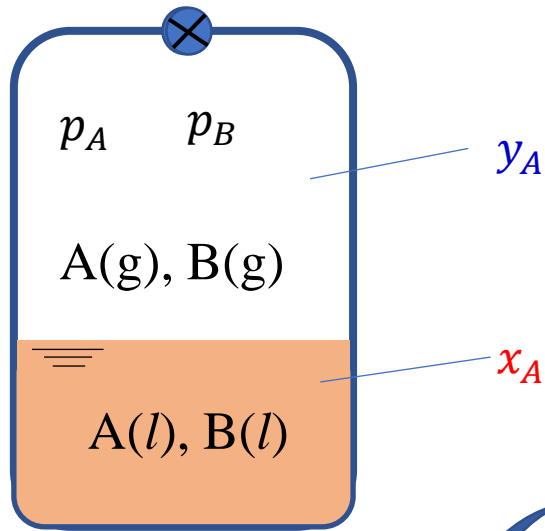
N. μερικών πιέσεων (Dalton)

N. Raoult (ιδανικά διαλύματα)

Η p_A εκφράζεται μέσω δύο ανεξάρτητων Νόμων

$$p_A^* x_A = p_{ολ} y_A$$

Μια πρώτη συσχέτιση σύστασης διαλύματος (x_A) και σύστασης ατμών (y_A)



$$p_A = p_{ολ} y_A$$

N. μερικών πιέσεων (Dalton)

$$p_A = p_A^* x_A$$

N. Raoult (ιδανικά διαλύματα)

Νόμος
Raoult

$$p_A = p_A^* x_A$$

$$p_B = p_B^* x_B$$

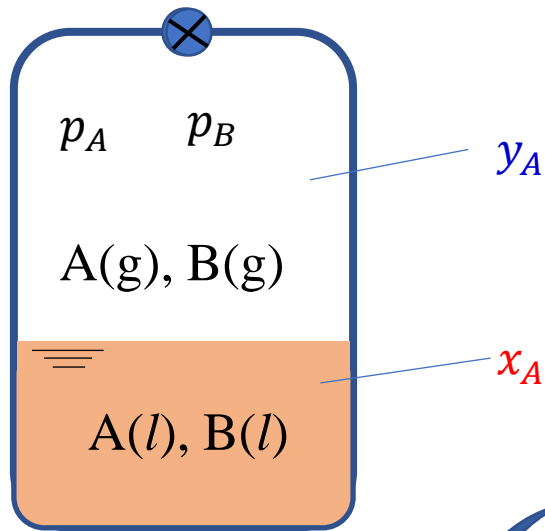
$$p_{ολ} = p_A^* + x_B(p_B^* - p_A^*)$$

$$= p_B^* + x_A(p_A^* - p_B^*)$$

$$p_A^* x_A = p_{ολ} y_A$$

$$p_{ολ} = p_B^* + x_A(p_A^* - p_B^*) \quad (1)$$

Μια πρώτη συσχέτιση σύστασης διαλύματος (x_A) και σύστασης ατμών (y_A)



$$p_A = p_{ολ} y_A$$

N. μερικών πιέσεων (Dalton)

$$p_A = p_A^* x_A$$

N. Raoult (ιδανικά διαλύματα)

Νόμος
Raoult

$$p_A = p_A^* x_A$$

$$p_B = p_B^* x_B$$

$$p_{ολ} = p_A^* + x_B(p_B^* - p_A^*)$$

$$= p_B^* + x_A(p_A^* - p_B^*)$$

$$p_A^* x_A = p_{ολ} y_A$$

$$(1) \quad p_{ολ} = p_B^* + x_A(p_A^* - p_B^*)$$

$$y_A = \frac{p_A^* x_A}{p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_A} \quad (2)$$

$$(1),(2) \quad p_{ολ} = \frac{p_A^* p_B^*}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*) y_A}$$

Άρα: για $p_{ολ} = \text{σταθ.}$

$$y_A = \text{σταθ}$$

Υγρά μείγματα με περιοχές σύστασης μη πλήρους ανάμιξης

- Θεωρούμε ένα μείγμα των συστατικών A και B



Εξέταση των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων A και B στην υγρή φάση δείχνει ότι:



Αναμένονται **θετικές αποκλίσεις** από το N. Raoult όταν οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ A και B ($A \leftrightarrow B$) είναι ασθενέστερες των αλληλεπιδράσεων $A \leftrightarrow A$ & $B \leftrightarrow B$

Υγρά μείγματα με περιοχές σύστασης μη πλήρους ανάμιξης

- Θεωρούμε ένα μείγμα των συστατικών A και B



Εξέταση των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων A και B στην υγρή φάση δείχνει ότι:



Αναμένονται **θετικές αποκλίσεις** από το N. Raoult όταν οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ A και B ($A \leftrightarrow B$) είναι ασθενέστερες των αλληλεπιδράσεων $A \leftrightarrow A$ & $B \leftrightarrow B$



Πχ σε αραιό διάλυμα A σε B :

εάν αλληλεπίδραση ($B \leftrightarrow B$) > αλληλεπίδρασης ($A \leftrightarrow B$)



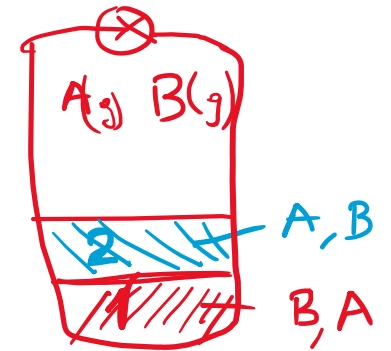
Θα προκύψει μια τάση διαφυγής του A : $p_A > p_A^* x_A$

Όταν οι θετικές αποκλίσεις φθάσουν ένα σημείο όπου :

αλληλεπίδραση ($B \leftrightarrow B$)

αλληλεπίδραση ($A \leftrightarrow A$)

>> αλληλεπίδραση ($A \leftrightarrow B$)



Το υγρό Σύστημα μπορεί να διασπαστεί σε δύο υγρές φάσεις μη αναμίξιμες

Όταν οι θετικές αποκλίσεις φθάσουν ένα σημείο όπου :

αλληλεπίδραση (B ↔ B)

αλληλεπίδραση (A ↔ A)

>> αλληλεπίδραση (A ↔ B)



Το υγρό Σύστημα μπορεί να διασπαστεί σε δύο υγρές φάσεις μη αναμίξιμες



Υγρή Φάση 1 πλούσια
σε A(l)

Υγρή Φάση 2 πλούσια
σε B(l)

Συζυγείς φάσεις

Ισορροπία:

Όταν οι θετικές αποκλίσεις φθάσουν ένα σημείο όπου :

αλληλεπίδραση (B ↔ B)
αλληλεπίδραση (A ↔ A)

>> αλληλεπίδραση (A ↔ B)



Το υγρό Σύστημα μπορεί να διασπαστεί σε δύο υγρές φάσεις μη αναμίξιμες



Υγρή Φάση 1 πλούσια
σε A(l)

Υγρή Φάση 2 πλούσια
σε B(l)

Συζυγείς φάσεις

Ισορροπία:

$$\mu_{A(l_1)} = \mu_{A(l_2)} = \mu_{A(g)}$$

$$\mu_{B(l_1)} = \mu_{B(l_2)} = \mu_{B(g)}$$

Σύστημα δύο συστατικών (A, B) σε περιοχή σύστασης με δυο υγρές φάσεις
μη αναμίξιμες σε ισορροπία

Υγρή Φάση 1 πλούσια
σε A(l)

Υγρή Φάση 2 πλούσια
σε B(l)

Ισορροπία:

$$\mu_{A(l_1)} = \mu_{A(l_2)} = \mu_{A(g)}$$

$$\mu_{B(l_1)} = \mu_{B(l_2)} = \mu_{B(g)}$$

Βαθμοί ελευθερίας:

$$F = C + 2 - P$$

$$C = 2$$

$$P = 3$$

$$F = 2 + 2 - 3 = 1$$

$$F = 1$$

Πχ, στους 25°C το Σύστημα
Βενζόλιο (C₆H₆) – νερό(H₂O) :

Υγρή Φάση 1: 0.07% H₂O

Υγρή Φάση 2: 99.9% H₂O

Προφανώς, η p_{H_2O} είναι κοινή
καθότι η αέρια φάση είναι
μία και ενιαία

Σύστημα δύο συστατικών (A, B) σε περιοχή σύστασης με δυο υγρές φάσεις
μη αναμίξιμες σε ισορροπία

$$F = C + 2 - P$$

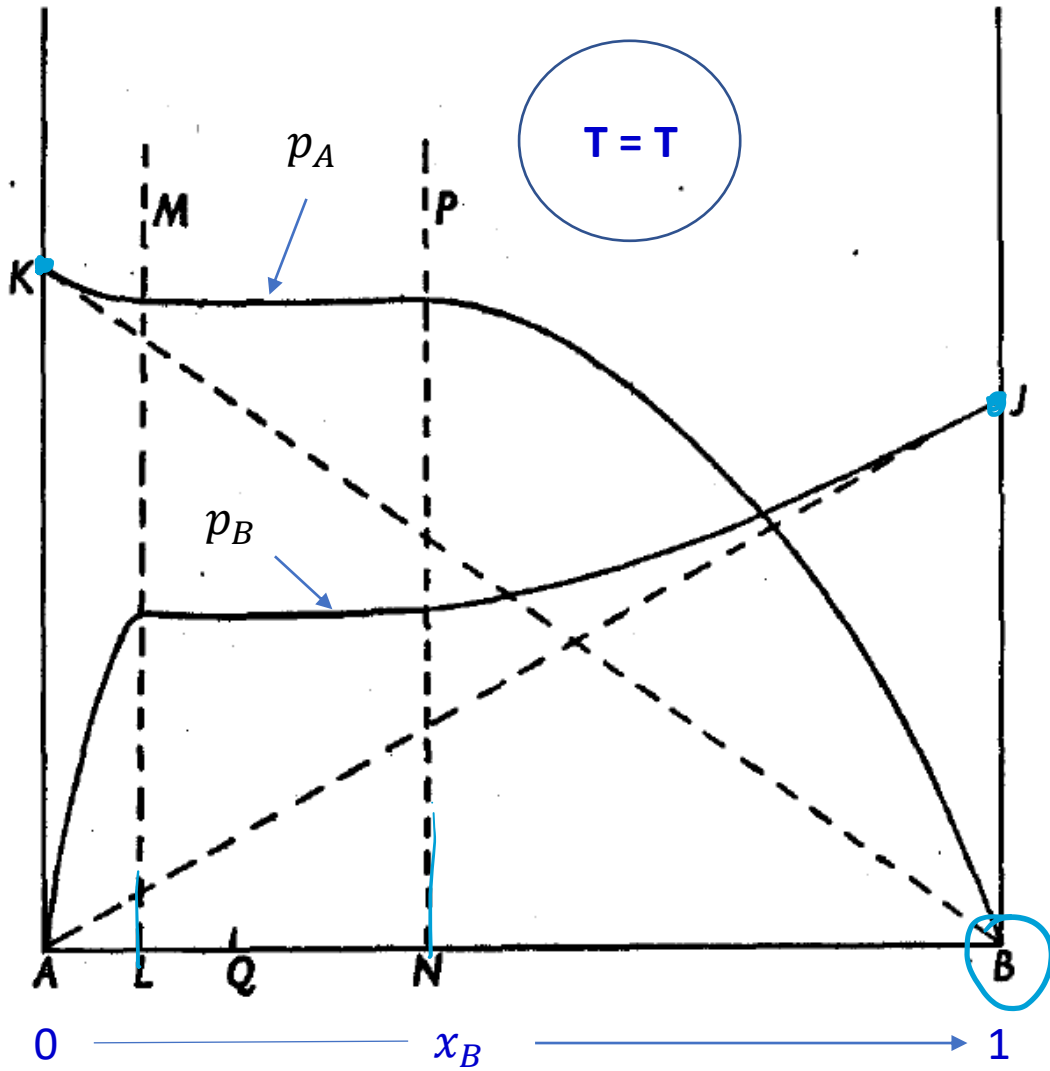
$$C = 2$$

$$P = 3$$

2 υγρές
1 αέρια

$$F = 1$$

Σύστημα δύο συστατικών (A, B) σε περιοχή σύστασης με δυο υγρές φάσεις
μη αναμίξιμες σε ισορροπία



$$F = C + 2 - P$$

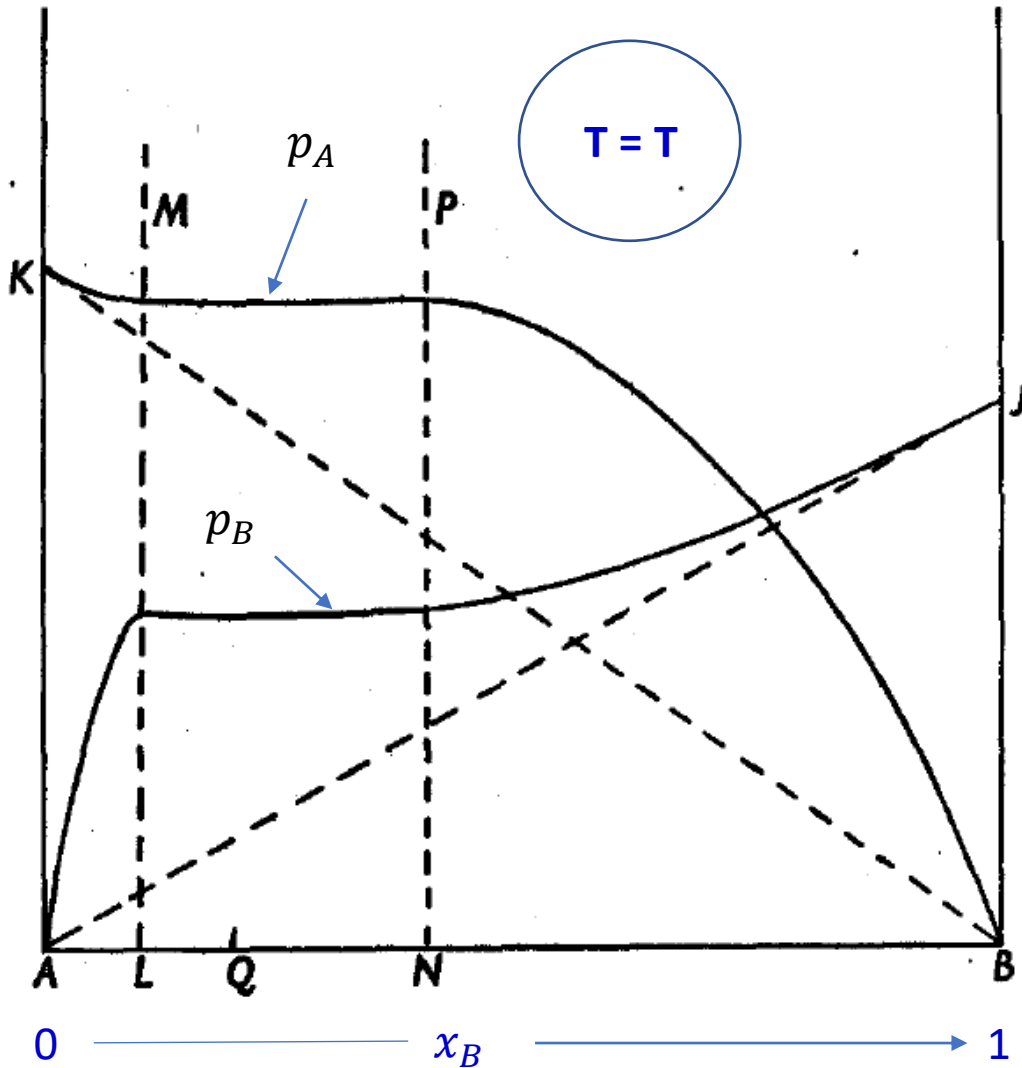
$$C = 2$$

$$P = 3$$

2 υγρές
1 αέρια

$$F = 1$$

Σύστημα δύο συστατικών (A, B) σε περιοχή σύστασης με δυο υγρές φάσεις
μη αναμίξιμες σε ισορροπία



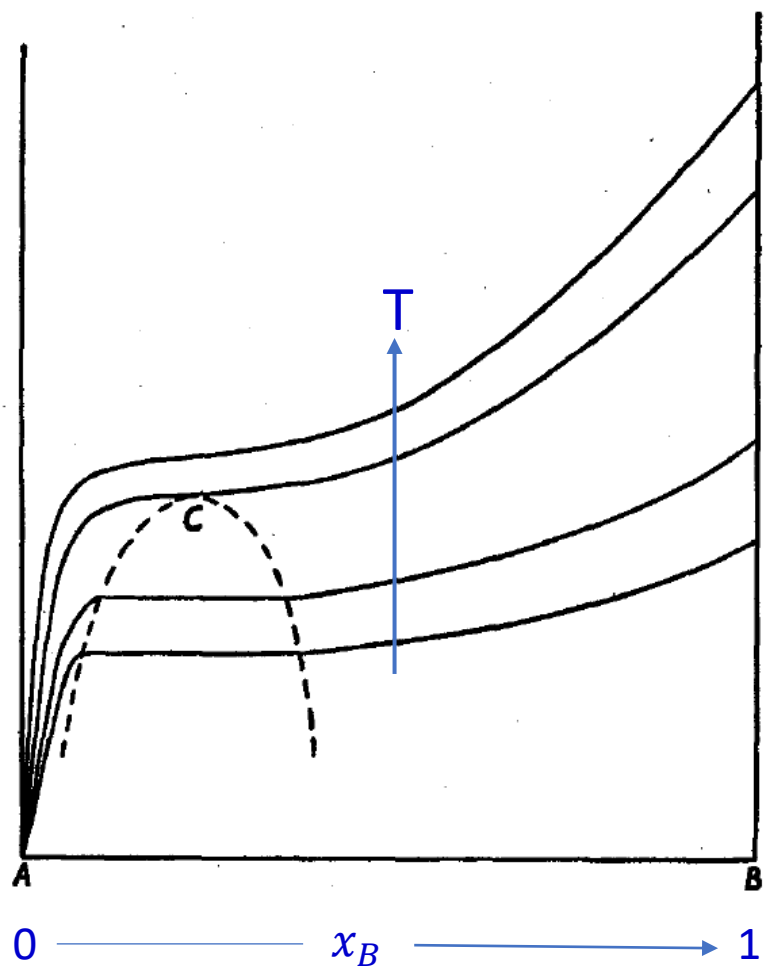
$$F = C + 2 - P$$

$$C = 2$$

$$P = 3$$

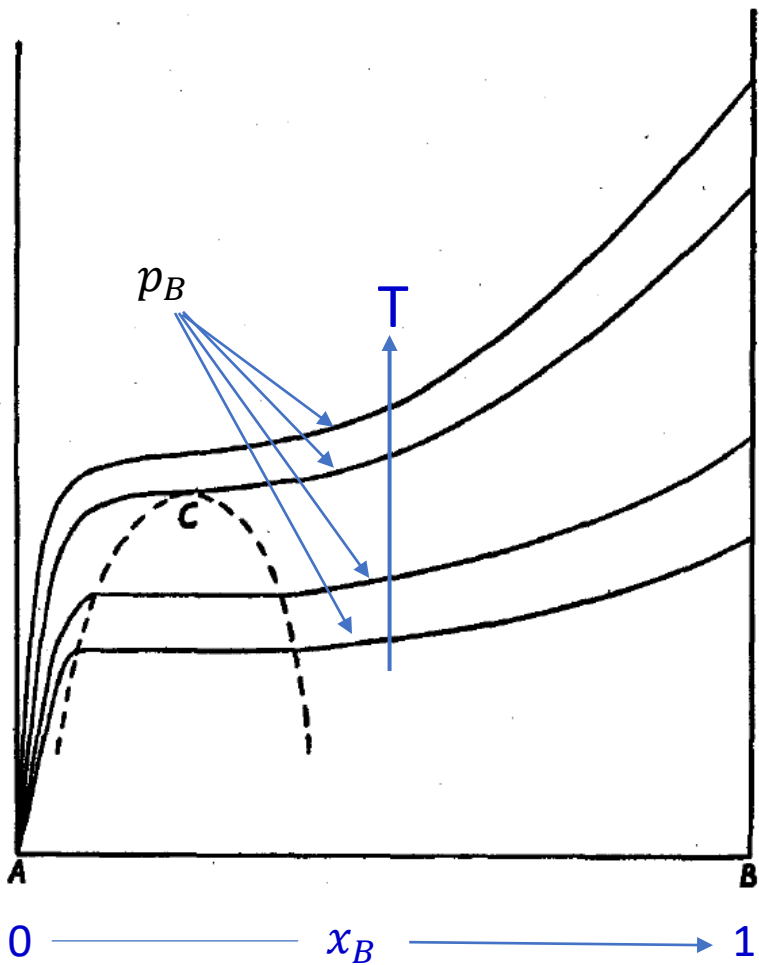
$$F = 1$$

- Το διάγραμμα αντιστοιχεί σε προεπιλεγμένη θερμοκρασία $T=T$ → κατανάλωση ενός Βαθμού Ελευθερίας (BE)
- Όλα τα μείγματα μεταξύ των γραμμών LM και NP είναι μη αναμίξιμα.
Η επιλογή της T δεν αφήνει κανέναν διαθέσιμο BE !!
Οι p_A, p_B παραμένουν σταθερές για όλη την περιοχή συστάσεων όπου υπάρχουν δύο υγρές φάσεις σε ισορροπία



Με αύξηση της T , κινητοποιείται η αλληλοδιάλυση μεταξύ των δύο υγρών και σε κάποια θερμοκρασία («κρίσιμη θερμοκρασία ανάμιξης»)

Fig. 33. Partial pressures of component B at temperatures above and below the critical mixing temperature. (The two-liquid region is within the dotted locus.)



Με αύξηση της T , κινητοποιείται η αλληλοδιάλυση μεταξύ των δύο υγρών και σε κάποια θερμοκρασία («κρίσιμη θερμοκρασία ανάμιξης»)



αίρεται η μη - αναμιξιμότητα

Στο σημείο C :

$$\left(\frac{\partial p_B}{\partial x_B}\right)_T = 0 \quad \& \quad \left(\frac{\partial^2 p_B}{\partial x_B^2}\right)_T = 0$$

Από την εξίσωση Gibbs – Duhem προκύπτει ότι:
Εάν ισχύει αυτό για το ένα συστατικό, τότε
θα ισχύει οπωσδήποτε και για το άλλο

Fig. 33. Partial pressures of component B at temperatures above and below the critical mixing temperature. (The two-liquid region is within the dotted locus.)