

ΧΗΜΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

22^η Διάλεξη: Παρασκευή 24.05.2024, 11.15-12.00

23^η Διάλεξη: Δευτέρα 03.06.2024, 09.15-11.00

24^η Διάλεξη: Πέμπτη 06.06.2024, 10.15-11.00

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΜΕΡΟΣ Δ

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.
ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.
Συντελεστές ενεργότητας.

Μοντέλλο
χημικού
Δυναμικού. **1/10**
Πραγματικά
διαλύματα

Το **ιδανικό** διάλυμα:

Ένα διάλυμα θα λέγεται **ιδανικό**, όταν για κάθε συστατικό, το χημικό δυναμικό είναι γραμμική συνάρτηση του λογαρίθμου του γραμμομοριακού κλάσματος

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i \quad (1)$$

για κάθε i

Ιδανικό διάλυμα

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.
ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.
Συντελεστές ενεργότητας.

Μοντέλλο
χημικού
Δυναμικού. **2/10**
Πραγματικά
διαλύματα

Το **ιδανικό** διάλυμα:

Ένα διάλυμα θα λέγεται **ιδανικό**, όταν για κάθε συστατικό, το χημικό δυναμικό είναι γραμμική συνάρτηση του λογαρίθμου του γραμμομοριακού κλάσματος

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i \quad (1)$$

για κάθε i

Ιδανικό διάλυμα

Η απόκλιση από την ιδανικότητα ποσοτικοποιείται μέσω του **συντελεστή ενεργότητας**, γ_i , ο οποίος πολλαπλασιάζεται με το x_i , έτσι ώστε να αποκαθίσταται η ισχύς της σχέσης (1), υπό τη μορφή:

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln \gamma_i x_i \quad (2) \quad \text{για κάθε } i$$

Πραγματικό διάλυμα

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.
ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.
Συντελεστές ενεργότητας.

Μοντέλλο
χημικού
Δυναμικού. **3/10**
Πραγματικά
διαλύματα

Το **ιδανικό** διάλυμα:

Ένα διάλυμα θα λέγεται **ιδανικό**, όταν για κάθε συστατικό, το χημικό δυναμικό είναι γραμμική συνάρτηση του λογαρίθμου του γραμμομοριακού κλάσματος

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i \quad (1)$$

Ιδανικό διάλυμα

για κάθε i

$\gamma_i x_i = a_i$
 a_i : ενεργότητα
(δρώσα συγκέντρωση)

Η απόκλιση από την ιδανικότητα ποσοτικοποιείται μέσω του **συντελεστή ενεργότητας**, γ_i , ο οποίος πολλαπλασιάζεται με το x_i , έτσι ώστε να αποκαθίσταται η ισχύς της σχέσης (1), υπό τη μορφή:

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln \gamma_i x_i \quad (2) \quad \text{για κάθε } i$$

Πραγματικό διάλυμα

$$\gamma_i = f(T, p, x_i, x_j)$$

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.
ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.
Συντελεστές ενεργότητας. Συμβάσεις για τον συντελεστή ενεργότητας

Μοντέλο
χημικού
Δυναμικού. **4/10**
Πραγματικά
διαλύματα

Συμβάσεις για τον συντελεστή ενεργότητας στην κλίμακα των γραμμομοριακών κλασμάτων

Για τον πλήρη καθορισμό των γ_i πρέπει να προσδιοριστεί κάτω από ποιες συνθήκες θα έχουμε $\gamma_i \rightarrow 1$

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.
ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.
Συντελεστές ενεργότητας. Συμβάσεις για τον συντελεστή ενεργότητας

Μοντέλλο
χημικού
Δυναμικού. **5/10**
Πραγματικά
διαλύματα

Συμβάσεις για τον συντελεστή ενεργότητας στην κλίμακα των γραμμομοριακών κλασμάτων

Για τον πλήρη καθορισμό των γ_i πρέπει να προσδιοριστεί κάτω από ποιες συνθήκες θα έχουμε $\gamma_i \rightarrow 1$

Όπως έχουμε δει ένα συστατικό προσεγγίζει την ιδανική συμπεριφορά
όταν $x_i \rightarrow 1$ και $x_i \rightarrow 0$

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.
ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.
Συντελεστές ενεργότητας. Συμβάσεις για τον συντελεστή ενεργότητας

Μοντέλλο
χημικού
Δυναμικού. **6/10**
Πραγματικά
διαλύματα

Συμβάσεις για τον συντελεστή ενεργότητας στην κλίμακα των γραμμομοριακών κλασμάτων

Για τον πλήρη καθορισμό των γ_i πρέπει να προσδιοριστεί κάτω από ποιες συνθήκες θα έχουμε $\gamma_i \rightarrow 1$

Όπως έχουμε δει ένα συστατικό προσεγγίζει την ιδανική συμπεριφορά
όταν $x_i \rightarrow 1$ και $x_i \rightarrow 0$

Σύμβαση I

Εφαρμόζεται όταν όλα τα συστατικά είναι **υγρά** στις καθαρές τους καταστάσεις στις p, T του διαλύματος

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

Για κάθε συστατικό: $\gamma_i \rightarrow 1$ όταν $x_i \rightarrow 1$

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

Συντελεστές ενεργότητας. Συμβάσεις για τον συντελεστή ενεργότητας

Μοντέλλο
χημικού
Δυναμικού. **7/10**
Πραγματικά
διαλύματα

Σύμβαση II

Εφαρμόζεται όταν κάποια από τα συστατικά είναι *στερεά* ή *αέρια* στις καθαρές τους καταστάσεις στις (p, T) του διαλύματος (π.χ. ζάχαρη σε νερό, οξυγόνο σε νερό)

- Ο διαλύτης είναι σε περίσσεια και το κλάσμα του (x_0) μπορεί να φθάσει τη μονάδα ($x_0 \rightarrow 1$) χωρίς να γίνει μετασχηματισμός φάσης

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

Συντελεστές ενεργότητας. Συμβάσεις για τον συντελεστή ενεργότητας

Μοντέλλο
χημικού
Δυναμικού. **8/10**
Πραγματικά
διαλύματα

Σύμβαση II

Εφαρμόζεται όταν κάποια από τα συστατικά είναι *στερεά* ή *αέρια* στις καθαρές τους καταστάσεις στις (p, T) του διαλύματος (π.χ. ζάχαρη σε νερό, οξυγόνο σε νερό)

- Ο διαλύτης είναι σε περίσσεια και το κλάσμα του (x_0) μπορεί να φθάσει τη μονάδα ($x_0 \rightarrow 1$) χωρίς να γίνει μετασχηματισμός φάσης

Για τον διαλύτη:
(όπως Σύμβαση I)

$$\mu_0 = \mu_0^*(T, p) + RT \ln \gamma_0 x_0 \quad \text{και: } \gamma_0 \rightarrow 1 \text{ όταν } x_0 \rightarrow 1$$

Για τη διαλυμένη
ουσία:

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln \gamma_i x_i \quad \text{και: } \gamma_i \rightarrow 1 \text{ όταν } x_i \rightarrow 0$$

σε άπειρη
αραίωση

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

Συντελεστές ενεργότητας. Συμβάσεις για τον συντελεστή ενεργότητας

Μοντέλλο
χημικού
Δυναμικού. **9/10**
Πραγματικά
διαλύματα

Σύμβαση II (συν.)

Εφαρμόζεται όταν κάποια από τα συστατικά είναι *στερεά* ή *αέρια* στις καθαρές τους καταστάσεις στις (p, T) του διαλύματος (π.χ. ζάχαρη σε νερό, οξυγόνο σε νερό)

- Ο διαλύτης είναι σε περίσσεια και το κλάσμα του (x_0) μπορεί να φθάσει τη μονάδα ($x_0 \rightarrow 1$) χωρίς να γίνει μετασχηματισμός φάσης

Για τον διαλύτη:
(όπως Σύμβαση I)

$\gamma_0 \rightarrow 1$ όταν $x_0 \rightarrow 1$



Κατάσταση αναφοράς ιδανικότητας:
Νόμος Raoult

Για τη διαλυμένη
ουσία:

$\gamma_i \rightarrow 1$ όταν $x_i \rightarrow 0$



Κατάσταση αναφοράς ιδανικότητας:
η κατάσταση άπειρης αραιώσης, Νόμος Henry

σε άπειρη
αραίωση

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

Συντελεστές ενεργότητας. Συμβάσεις για τον συντελεστή ενεργότητας

Μοντέλλο
χημικού
Δυναμικού. **10/10**
Πραγματικά
διαλύματα

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln \gamma_i x_i \quad (2)$$

Δρώσα συγκέντρωση

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.
ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΝΟΜΟΙ RAOULT ΚΑΙ HENRY

Προκύπτουν άμεσα από τον ορισμό/μοντέλο του χημικού δυναμικού (2)

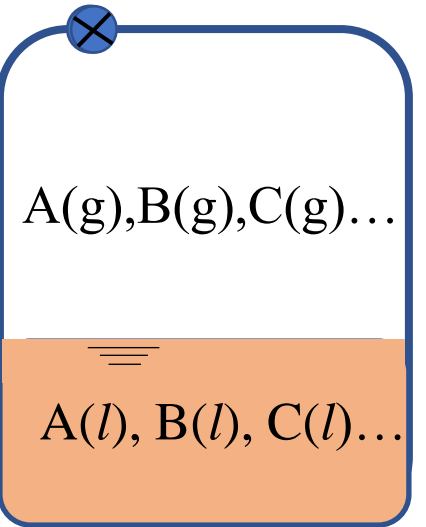
$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln \gamma_i x_i \quad (2)$$

για κάθε i

Πραγματικό διάλυμα

Στην ισορροπία: $\mu_{i(l)} = \mu_{i(g)}$ →

Νόμοι
Raoult &
Henry **1/23**



ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.
ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΝΟΜΟΙ ΡΑΟΥΛΤ ΚΑΙ HENRY

Προκύπτουν άμεσα από τον ορισμό/μοντέλο του χημικού δυναμικού (2)

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln \gamma_i x_i \quad (2)$$

Πραγματικό διάλυμα

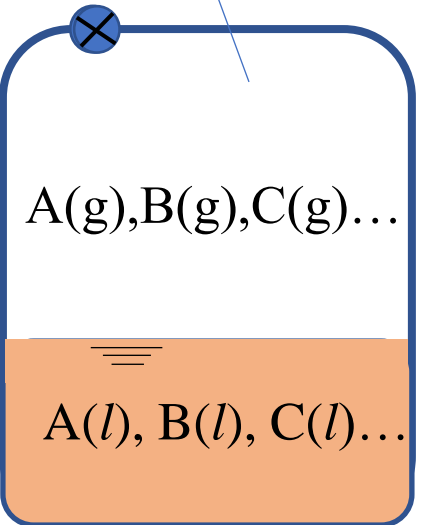
για κάθε i

Στην ισορροπία: $\mu_{i(l)} = \mu_{i(g)}$

$$\mu_i^*(T, p) + RT \ln \gamma_i x_i = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i \longrightarrow$$

Νόμοι Raoult & Henry 2/23

Ιδανική αέρια φάση



ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.
ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΝΟΜΟΙ ΡΑΟΥΛΤ ΚΑΙ HENRY

Προκύπτουν άμεσα από τον ορισμό/μοντέλο του χημικού δυναμικού (2)

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln \gamma_i x_i \quad (2)$$

για κάθε i

Πραγματικό διάλυμα

Στην ισορροπία: $\mu_{i(l)} = \mu_{i(g)} \longrightarrow$

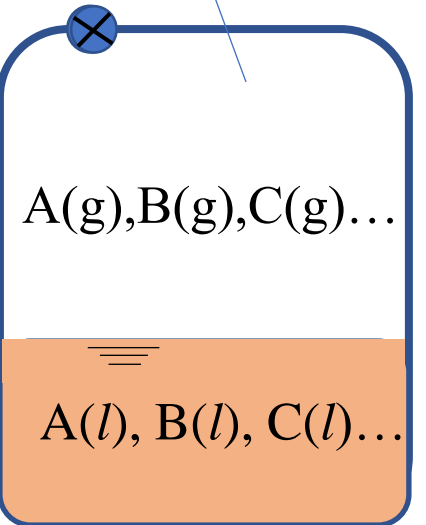
$$\mu_i^*(T, p) + RT \ln \gamma_i x_i = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i \longrightarrow$$

$$RT \ln p_i - RT \ln \gamma_i x_i = \mu_i^*(T, p) - \mu_i^0(T) \Rightarrow \ln \frac{p_i}{\gamma_i x_i} = \frac{\mu_i^*(T, p) - \mu_i^0(T)}{RT} \Rightarrow$$

$$\frac{p_i}{\gamma_i x_i} = \exp \left(\frac{\mu_i^*(T, p) - \mu_i^0(T)}{RT} \right) \quad (3)$$

Νόμοι Raoult & Henry **3/23**

Ιδανική αέρια φάση



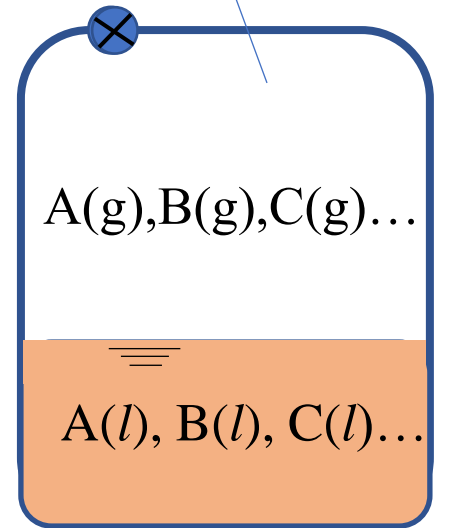
ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.
ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΝΟΜΟΙ ΡΑΟΥΛΤ ΚΑΙ HENRY

$$\frac{p_i}{\gamma_i x_i} = \exp\left(\frac{\mu_i^*(T, p) - \mu_i^0(T)}{RT}\right) \quad (3)$$

Νόμοι
Raoult &
Henry **4/23**

Ιδανική αέρια φάση



ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.
ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΝΟΜΟΙ ΡΑΟΥΛΤ ΚΑΙ HENRY

$$\frac{p_i}{\gamma_i x_i} = \exp\left(\frac{\mu_i^*(T, p) - \mu_i^0(T)}{RT}\right) \quad (3)$$

$\neq f(x_i)$

$$\frac{p_i}{\gamma_i x_i} = K_i \quad (4) \quad K_i : \text{ανεξάρτητο της σύστασης}$$

Νόμοι Raoult & Henry 5/23

Ιδανική αέρια φάση

A(g), B(g), C(g)...

A(l), B(l), C(l)...

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.
ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΝΟΜΟΙ ΡΑΟΥΛΤ ΚΑΙ HENRY

$$\frac{p_i}{x_i} = \exp\left(\frac{\mu_i^*(T, p) - \mu_i^0(T)}{RT}\right) \quad (2)$$

$\neq f(x_i)$

$$\frac{p_i}{\gamma_i x_i} = K_i \quad (4) \quad K_i : \text{ανεξάρτητο της σύστασης}$$

Εάν επιλέξουμε: $\gamma_i \rightarrow 1$ όταν $x_i \rightarrow 1 \Rightarrow K_i \rightarrow p_i^*$ και η (4) γίνεται:

$$p_i = p_i^* \gamma_i x_i \quad (5) \quad \text{N. Raoult}$$

Νόμοι Raoult & Henry 6/23

Ιδανική αέρια φάση

A(g), B(g), C(g)...

A(l), B(l), C(l)...

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.
ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΝΟΜΟΙ ΡΑΟΥΛΤ ΚΑΙ HENRY

$$\frac{p_i}{\gamma_i x_i} = \exp\left(\frac{\mu_i^*(T, p) - \mu_i^0(T)}{RT}\right) \quad (2)$$

$\neq f(x_i)$

$$\frac{p_i}{\gamma_i x_i} = K_i \quad (4) \quad K_i : \text{ανεξάρτητο της σύστασης}$$

Εάν επιλέξουμε: $\gamma_i \rightarrow 1$ όταν $x_i \rightarrow 1 \Rightarrow K_i \rightarrow p_i^*$ και η (4) γίνεται:

$$p_i = p_i^* \gamma_i x_i \quad (5) \quad \text{N. Raoult}$$

(4) $\frac{p_i}{\gamma_i x_i} = K_i$ ← Εξασφαλίζει σχέση αναλογίας

$$p_i = K_i \gamma_i x_i \quad (6) \quad \text{N. Henry}$$

Νόμοι Raoult & Henry 7/23

Ιδανική αέρια φάση

A(g), B(g), C(g)...

A(l), B(l), C(l)...

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.
ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΝΟΜΟΙ RAOULT ΚΑΙ HENRY

$$p_i = p_i^* \gamma_i x_i \quad (5) \quad \text{N. Raoult}$$

$$p_i = K_i \gamma_i x_i \quad (6) \quad \text{N. Henry}$$

Η έκταση της διαφοράς του γ_i από τη μονάδα είναι το μέτρο της απόκλισης από το **Νόμο του Raoult!**

- Εάν $\gamma_i < 1$, λέμε ότι έχουμε *αρνητικές αποκλίσεις* από το N. Raoult

Νόμοι
Raoult &
Henry **8/23**

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.
ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

Νόμοι Raoult & Henry 9/23
 Henry

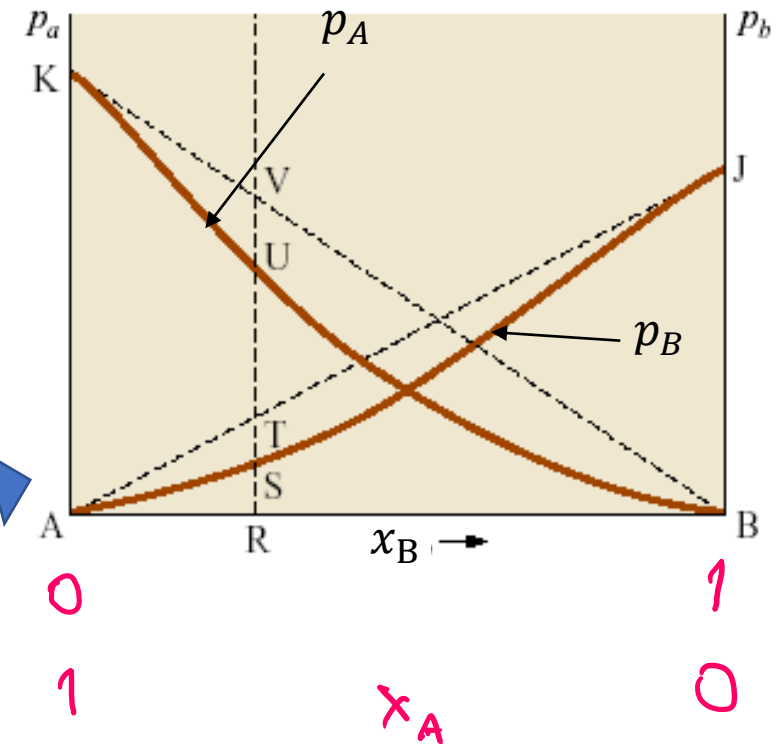
ΝΟΜΟΙ RAOULT ΚΑΙ HENRY

$$p_i = p_i^* \gamma_i x_i \quad (5) \quad \text{N. Raoult}$$

$$p_i = K_i \gamma_i x_i \quad (6) \quad \text{N. Henry}$$

Η έκταση της διαφοράς του γ_i από τη μονάδα είναι το μέτρο της απόκλισης από το **Νόμο του Raoult!**

- Εάν $\gamma_i < 1$, λέμε ότι έχουμε *αρνητικές αποκλίσεις* από το N. Raoult



ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.
ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

Νόμοι Raoult & Henry 10/23

ΝΟΜΟΙ RAOULT ΚΑΙ HENRY

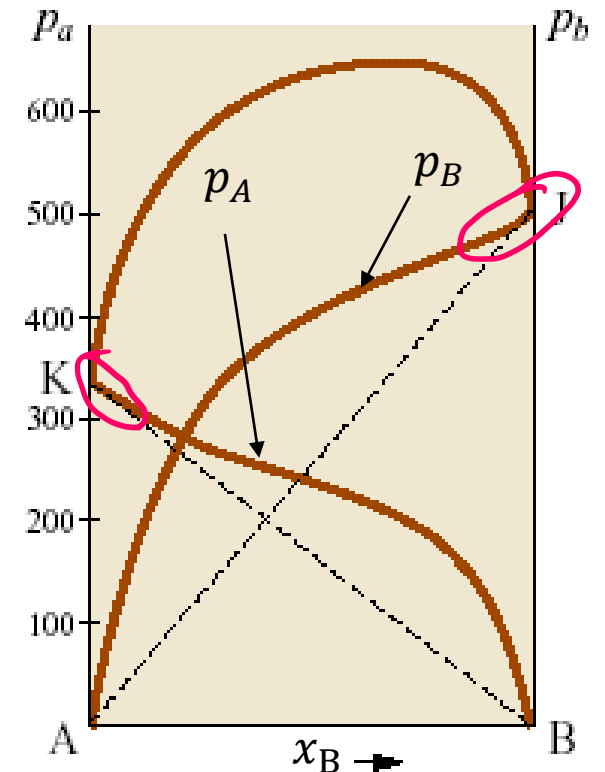
$$p_i = p_i^* \gamma_i x_i \quad (5) \quad \text{N. Raoult}$$

$$P_i = P_i^* x_i \gamma_i$$

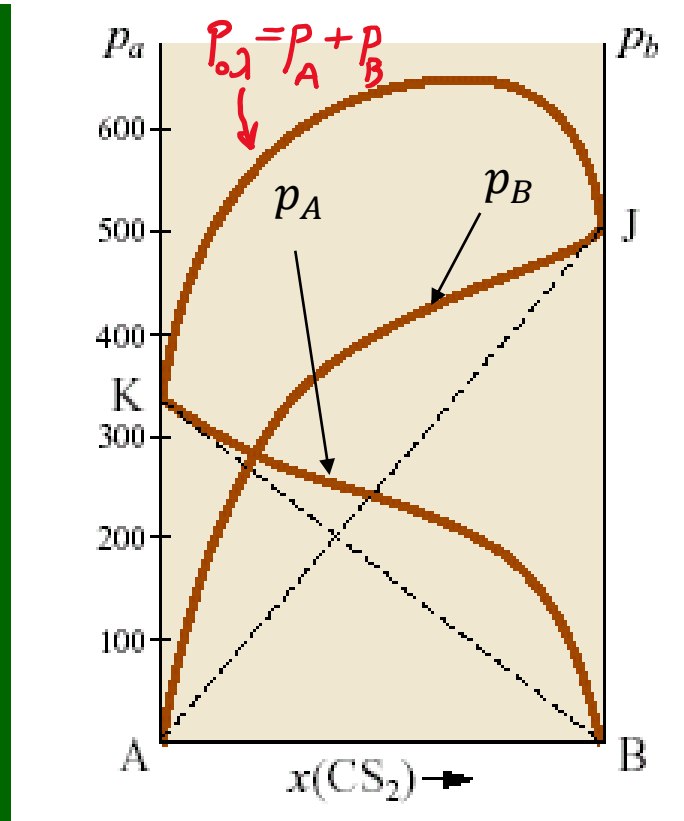
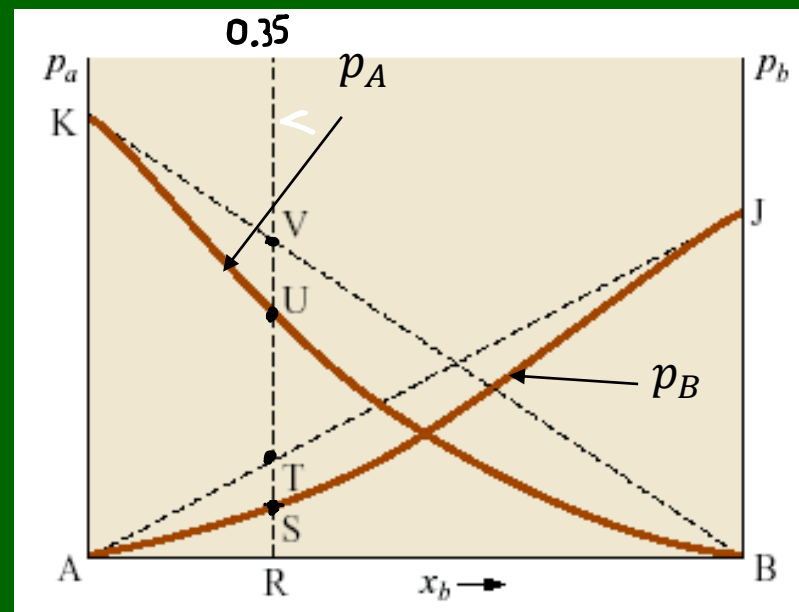
$$p_i = K_i \gamma_i x_i \quad (6) \quad \text{N. Henry}$$

Η έκταση της διαφοράς του γ_i από τη μονάδα είναι το μέτρο της απόκλισης από το **Νόμο του Raoult!**

- Εάν $\gamma_i < 1$, λέμε ότι έχουμε **αρνητικές** αποκλίσεις από το N. Raoult
- Εάν $\gamma_i > 1$, λέμε ότι έχουμε **θετικές** αποκλίσεις από το N. Raoult



Εστω ότι μας ενδιαφέρει
 κάποια ενεξερραβία για $x_B = 0.35$
 $\hookrightarrow x_A = 0.65$



Εστω ότι μας ενδιαφέρει

κάποια ενεξερραβία για $x_B = 0.35$

$$x_B = 0.35$$

$$\hookrightarrow x_A = 0.65$$

Σ σημεία R

Για $x_B = 0.35$: $P_B = (RS)$ πραγματική, πειραματικά μετρημένη P_B

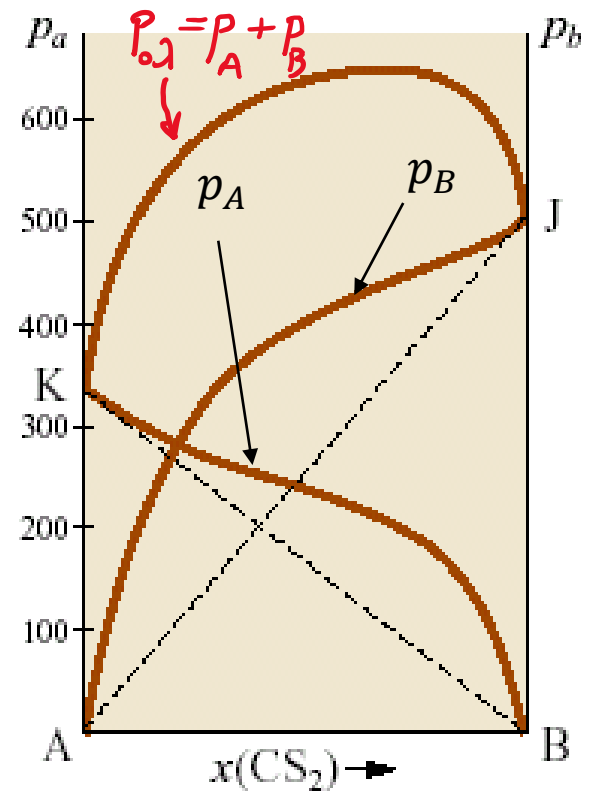
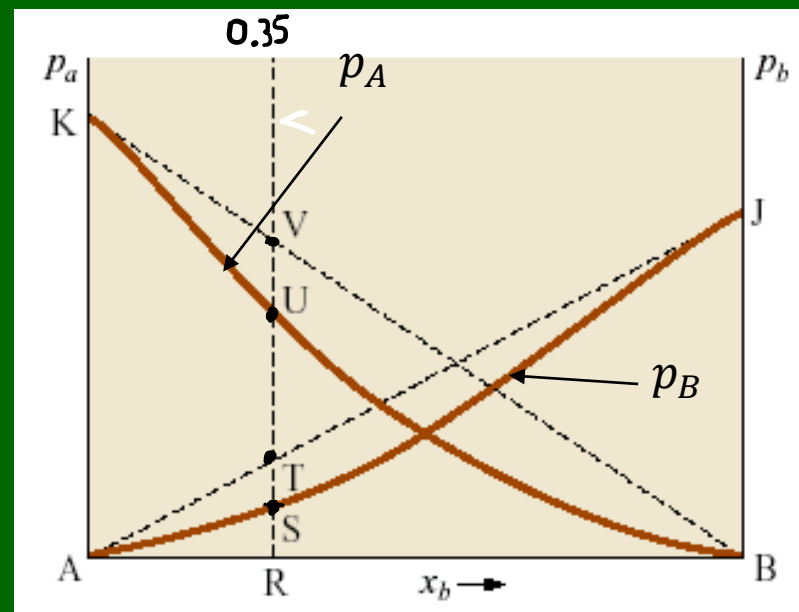
(RT): πρόβλεψη του N. Raoult

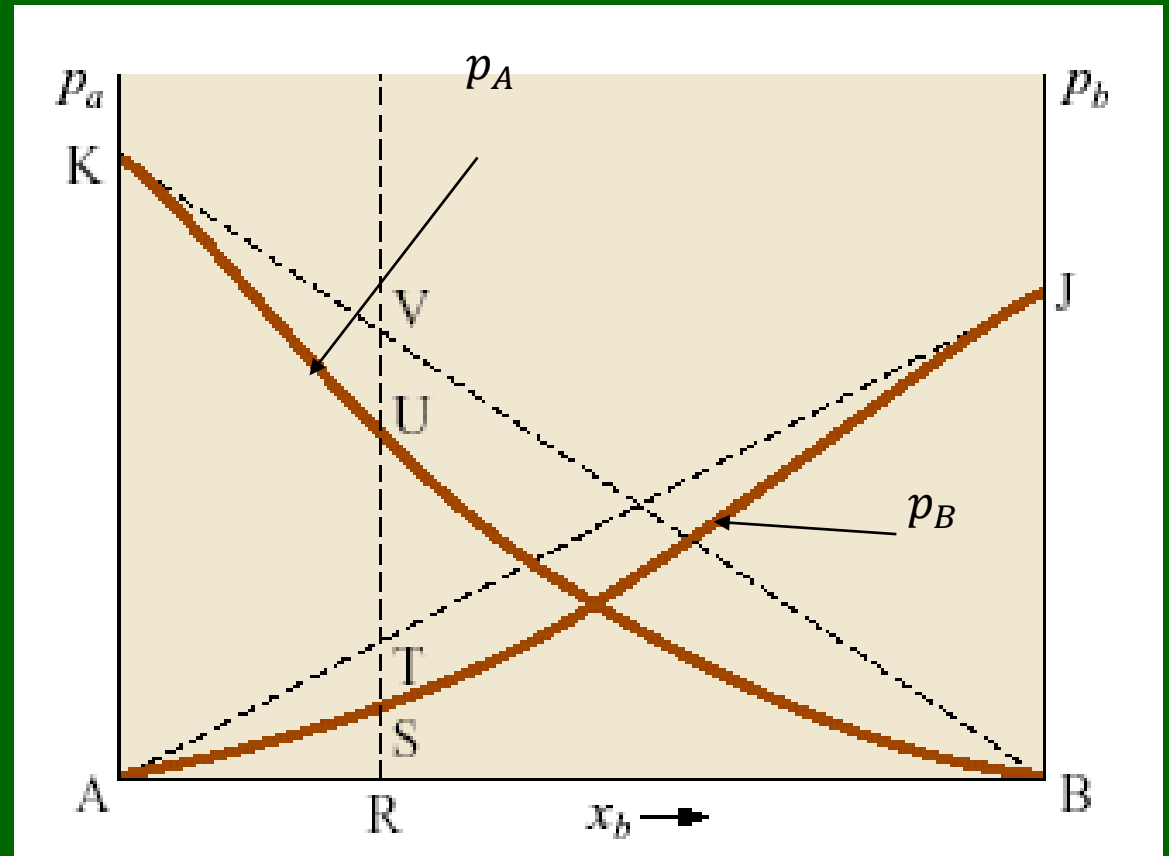
$$(P_B = P_B^* x_B) \text{ εάν το διάλυμα}$$

ήταν ιδανικό

$P_A \Big|_{x_A=0.65} = (RU)$: πειραματικά μετρημένη P_A

(RV): πρόβλεψη N. Raoult για ιδανικό διάλυμα





ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΝΟΜΟΙ RAOULT ΚΑΙ HENRY

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ ΑΠΟ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΜΕΡΙΚΩΝ ΠΙΕΣΕΩΝ

Νόμοι
Raoult &
Henry

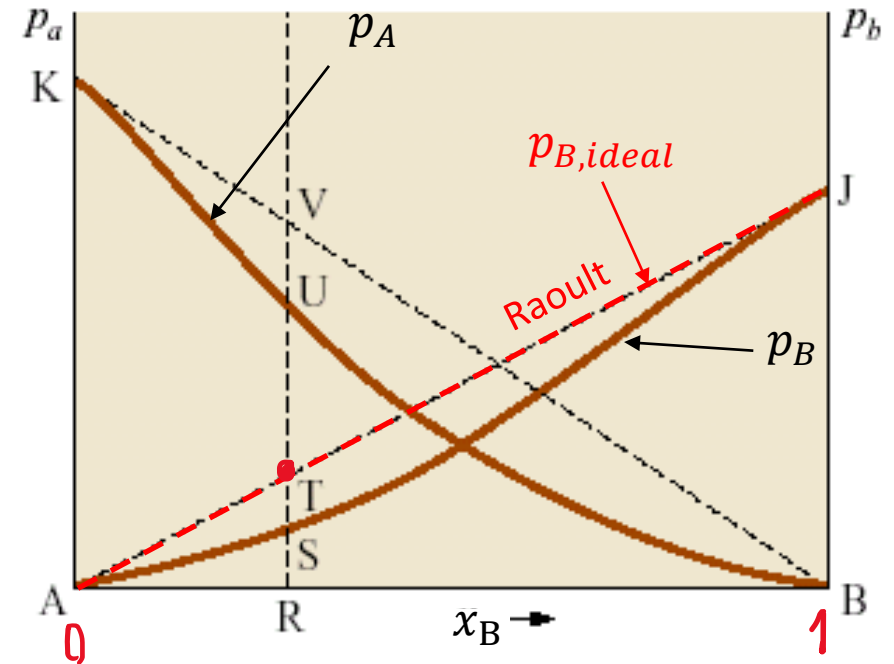
11/23

$$p_i = p_i^* \gamma_i x_i \quad (5) \quad \text{N. Raoult}$$

$$p_i = K_i \gamma_i x_i \quad (6) \quad \text{N. Henry}$$

Θεωρούμε μια σύσταση x_B (σημείο R).

Εάν το διάλυμα ήταν ιδανικό: $p_{B,ideal} = p_B^* x_B$



ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΝΟΜΟΙ RAOULT ΚΑΙ HENRY

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ ΑΠΟ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΜΕΡΙΚΩΝ ΠΙΕΣΕΩΝ

Νόμοι
Raoult &
Henry

12/23

$$p_i = p_i^* \gamma_i x_i \quad (5) \quad \text{N. Raoult}$$

$$p_i = K_i \gamma_i x_i \quad (6) \quad \text{N. Henry}$$

Θεωρούμε μια σύσταση x_B (σημείο R).

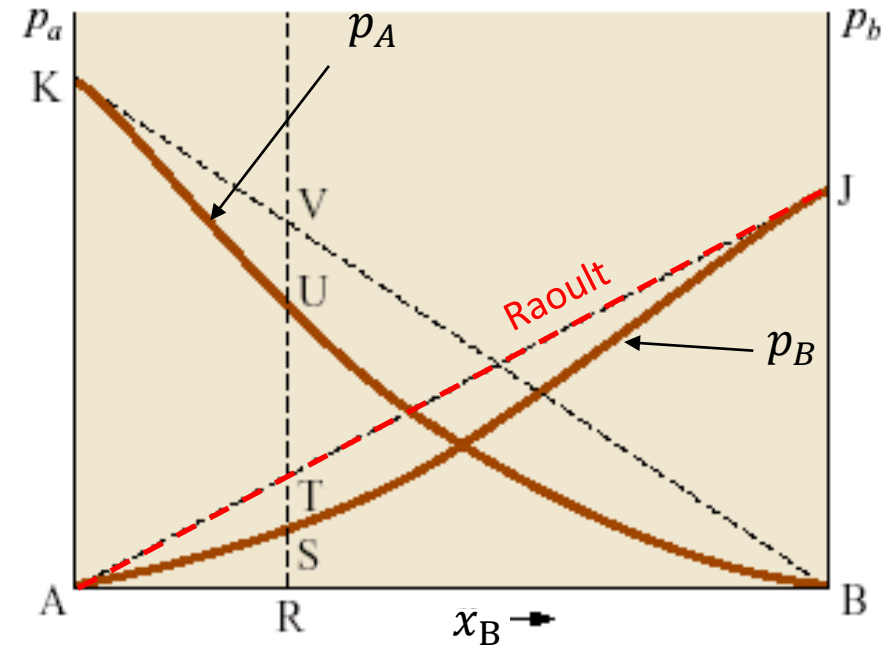
Εάν το διάλυμα ήταν ιδανικό: $p_{B,ideal} = p_B^* x_B = (RT)$

$$p_B = p_B^* \gamma_B x_B$$



$$\gamma_B = \frac{p_B}{p_B^* x_B} = \frac{(RS)}{(RT)}$$

$$p_B \Big|_{x_{B,R}} = (RS)$$



ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΝΟΜΟΙ RAOULT ΚΑΙ HENRY

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ ΑΠΟ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΜΕΡΙΚΩΝ ΠΙΕΣΕΩΝ

Νόμοι
Raoult &
Henry

13/23

$$p_i = p_i^* \gamma_i x_i \quad (5) \quad \text{N. Raoult}$$

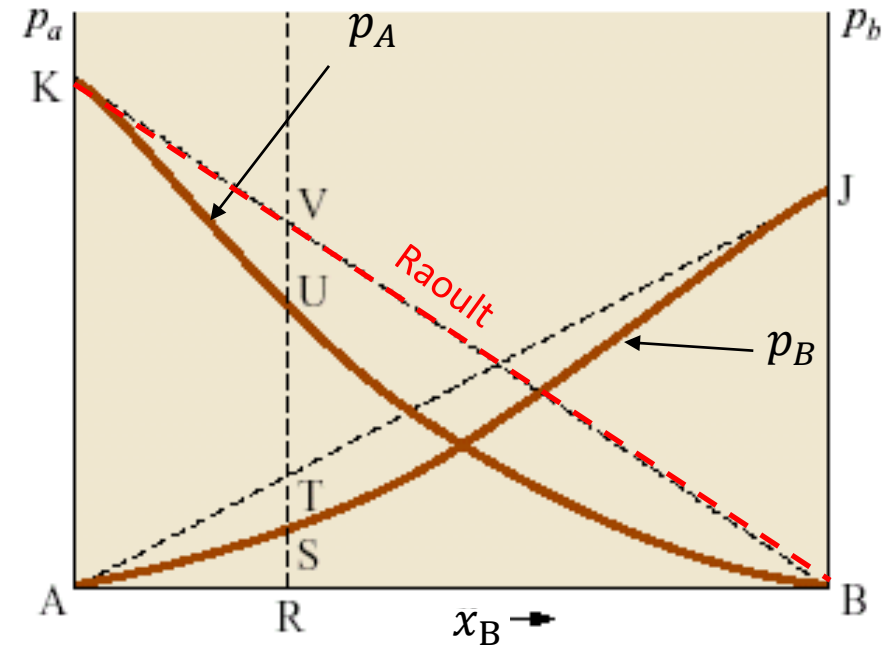
$$p_i = K_i \gamma_i x_i \quad (6) \quad \text{N. Henry}$$

Θεωρούμε μια σύσταση x_B (σημείο R).

Εάν το διάλυμα ήταν ιδανικό: $p_{B,ideal} = p_B^* x_B = (RT)$

$$\rightarrow \gamma_B = \frac{p_B}{p_B^* x_B} = \frac{(RS)}{(RT)}$$

Στην ίδια σύσταση, για το A: $\gamma_A = \frac{p_A}{p_A^* x_A} = \frac{(RU)}{(RV)}$



Γενικά, όταν έχουμε επιλέξει $\gamma_i \rightarrow 1$ με $x_i \rightarrow 1$: τα γ_i ερμηνεύονται ως ο λόγος των πραγματικών μερικών πιέσεων προς τη μερική πίεση που προβλέπει ο N. Raoult

$$\text{Raoult} \rightarrow \gamma_i(R) = \frac{p_i}{p_i^* x_i}$$

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΝΟΜΟΙ ΡΑΟΥΛΤ ΚΑΙ HENRY

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ ΑΠΟ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΜΕΡΙΚΩΝ ΠΙΕΣΕΩΝ

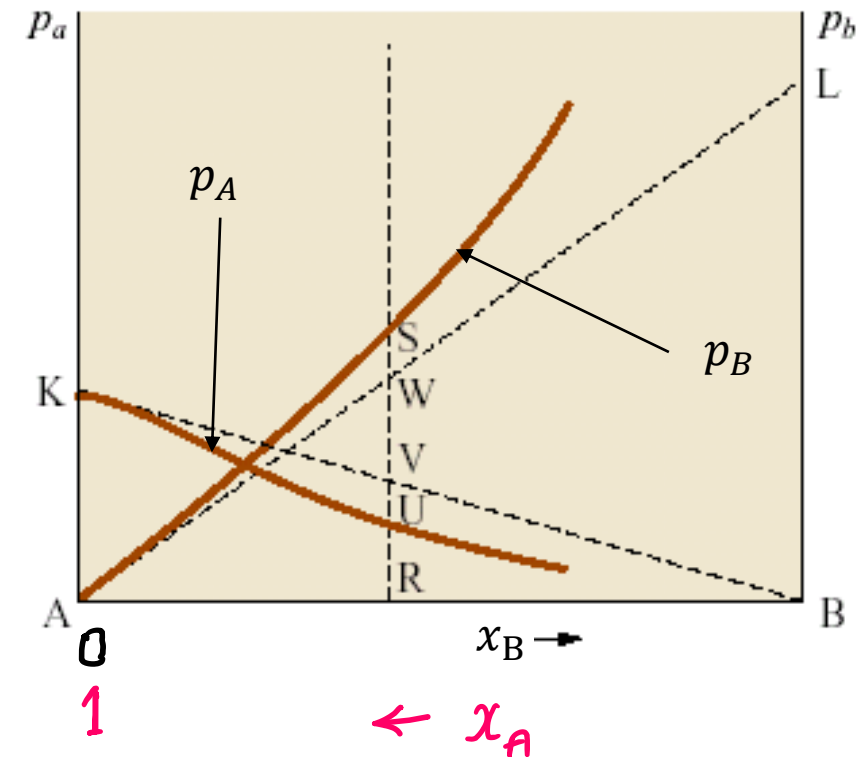
Νόμοι
Raoult &
Henry

14/23

Τι συμβαίνει όμως όταν έχουμε επιλέξει $\gamma_i \rightarrow 1$ με $x_i \rightarrow 0$ (Σύμβαση II);

N. Henry: (6) $p_i = K_i \gamma_i x_i$

- Αυτό επιλέγεται όταν:
- 1) Η διαλυμένη ουσία i είναι βρεκή ή αέρια σε καθαρή μορφή
 - 2) Η διαλυμένη ουσία είναι υγρή, αλλά έχει περιυριωμένη διαλυτότητα



ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΝΟΜΟΙ ΡΑΟΥΛΤ ΚΑΙ HENRY

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ ΑΠΟ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΜΕΡΙΚΩΝ ΠΙΕΣΕΩΝ

Νόμοι
Raoult &
Henry

15/23

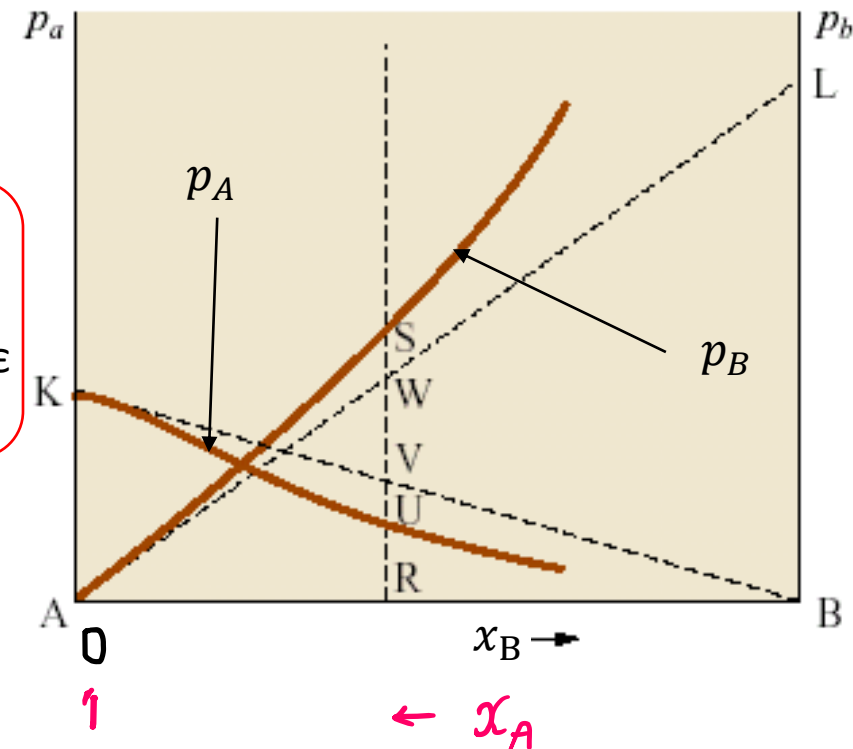
Τι συμβαίνει όμως όταν έχουμε επιλέξει $\gamma_i \rightarrow 1$ με $x_i \rightarrow 0$ (Σύμβαση II);

N. Henry: (6) $p_i = K_i \gamma_i x_i$

$$K_i = \frac{p_i}{\gamma_i x_i}$$

Δείχνει ότι η K_i είναι η κλίση της καμπύλης $p_i = f(x_i)$ για άπειρη αραιώση ($x_i \rightarrow 0$), οπότε και $\gamma_i(H) \rightarrow 1$

Έτσι, η έκταση της διαφοράς του $\gamma_i(H)$ από το 1 είναι το μέτρο της απόκλισης από το Νόμο του Henry.



ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΝΟΜΟΙ RAOULT ΚΑΙ HENRY

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ ΑΠΟ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΜΕΡΙΚΩΝ ΠΙΕΣΕΩΝ

Νόμοι
Raoult &
Henry

16/23

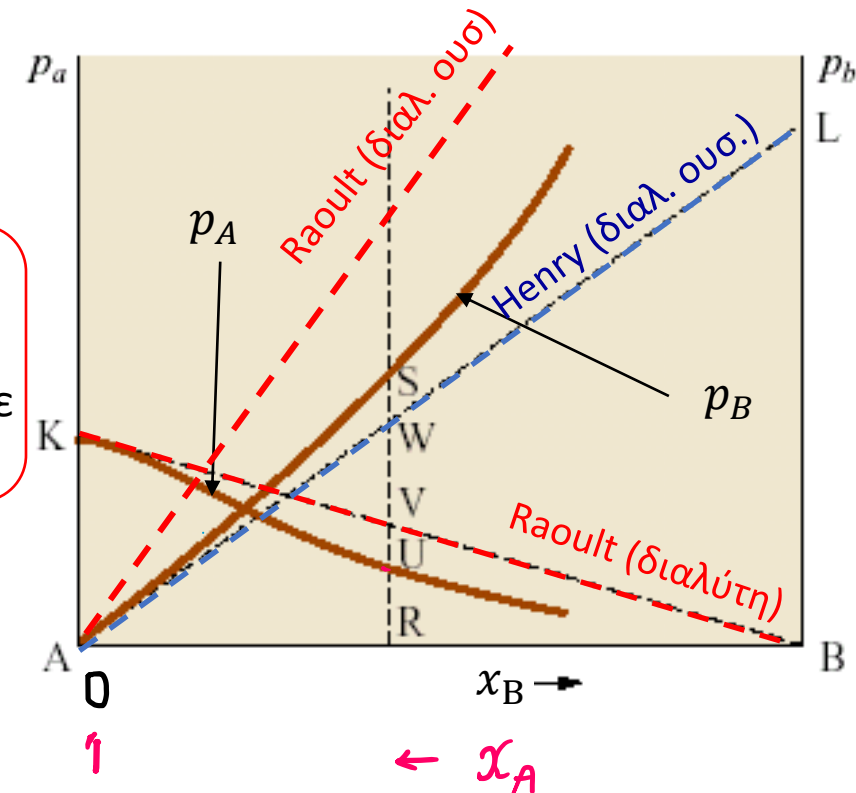
Τι συμβαίνει όμως όταν έχουμε επιλέξει $\gamma_i \rightarrow 1$ με $x_i \rightarrow 0$ (Σύμβαση II);

N. Henry: (6) $p_i = K_i \gamma_i x_i$

$$K_i = \frac{p_i}{\gamma_i x_i}$$

Δείχνει ότι η K_i είναι η κλίση της καμπύλης $p_i = f(x_i)$ για άπειρη αραιώση ($x_i \rightarrow 0$), οπότε και $\gamma_i(H) \rightarrow 1$

Έτσι, η έκταση της διαφοράς του $\gamma_i(H)$ από το 1 είναι το μέτρο της απόκλισης Από το Νόμο του Henry.



ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

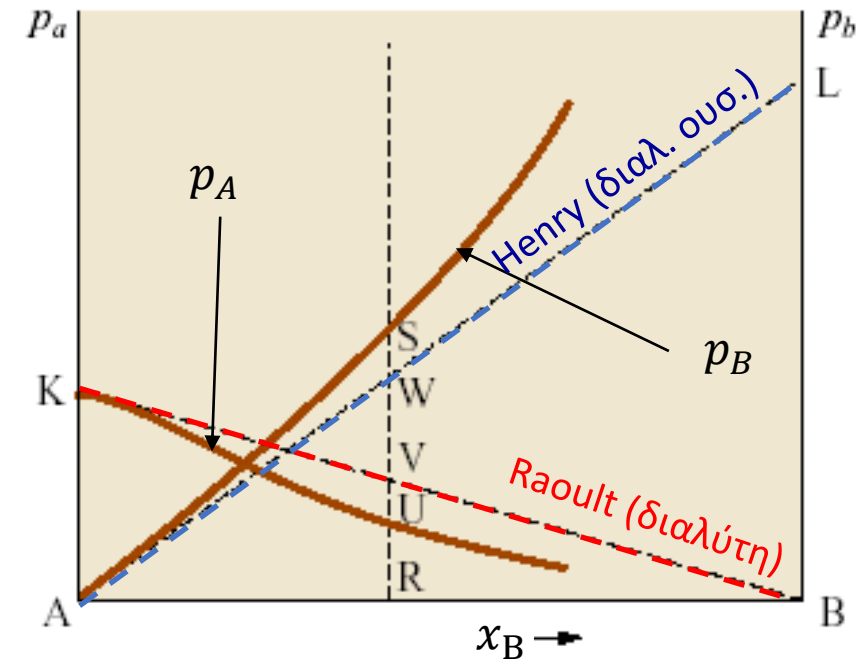
ΝΟΜΟΙ RAOULT ΚΑΙ HENRY

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ ΑΠΟ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΜΕΡΙΚΩΝ ΠΙΕΣΕΩΝ

Νόμοι
Raoult &
Henry

17/23

Εξετάζουμε την περίπτωση ενός δυαδικού συστήματος, όπου το x_B δεν μπορεί να φθάσει την τιμή 1 (πχ οξυγόνο σε νερό)



ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΝΟΜΟΙ RAOULT ΚΑΙ HENRY

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ ΑΠΟ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΜΕΡΙΚΩΝ ΠΙΕΣΕΩΝ

Νόμοι
Raoult &
Henry

18/23

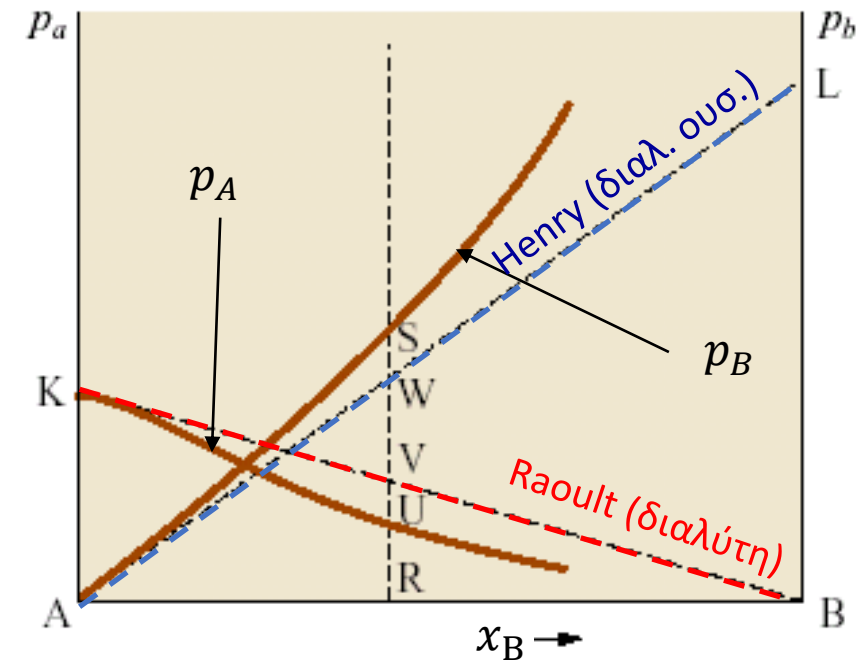
Εξετάζουμε την περίπτωση ενός δυαδικού συστήματος, όπου το x_B δεν μπορεί να φθάσει την τιμή 1 (πχ οξυγόνο σε νερό)



Για τη διαλυμένη ουσία, κριτήριο ιδανικότητας (κατάσταση αναφοράς ιδανικότητας) είναι ο Νόμος του Henry

Θεωρούμε μια σύσταση x_B (σημείο R).

Εάν το διάλυμα ήταν ιδανικό:



ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΝΟΜΟΙ RAOULT ΚΑΙ HENRY

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ ΑΠΟ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΜΕΡΙΚΩΝ ΠΙΕΣΕΩΝ

Νόμοι
Raoult &
Henry

19/23

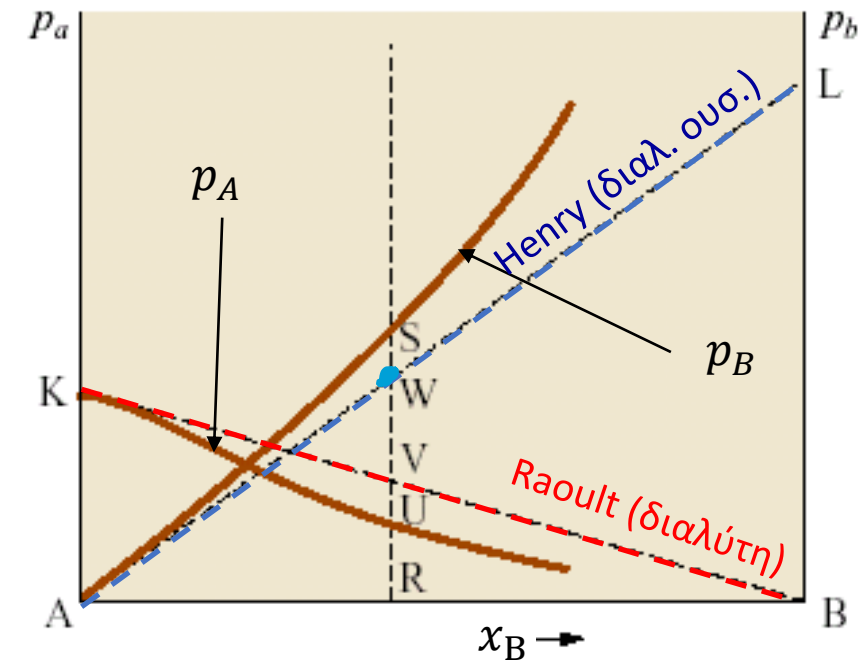
Εξετάζουμε την περίπτωση ενός δυαδικού συστήματος, όπου το x_B δεν μπορεί να φθάσει την τιμή 1 (πχ οξυγόνο σε νερό)



Για τη διαλυμένη ουσία, κριτήριο ιδανικότητας (κατάσταση αναφοράς ιδανικότητας) είναι ο Νόμος του Henry

Θεωρούμε μια σύσταση x_B (σημείο R).

Εάν το διάλυμα ήταν ιδανικό: $p_{B,ideal} = K_B x_B = (RW)$



ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΝΟΜΟΙ RAOULT ΚΑΙ HENRY

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ ΑΠΟ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΜΕΡΙΚΩΝ ΠΙΕΣΕΩΝ

Νόμοι
Raoult &
Henry

20/23

Εξετάζουμε την περίπτωση ενός δυαδικού συστήματος, όπου το x_B δεν μπορεί να φθάσει την τιμή 1 (πχ οξυγόνο σε νερό)

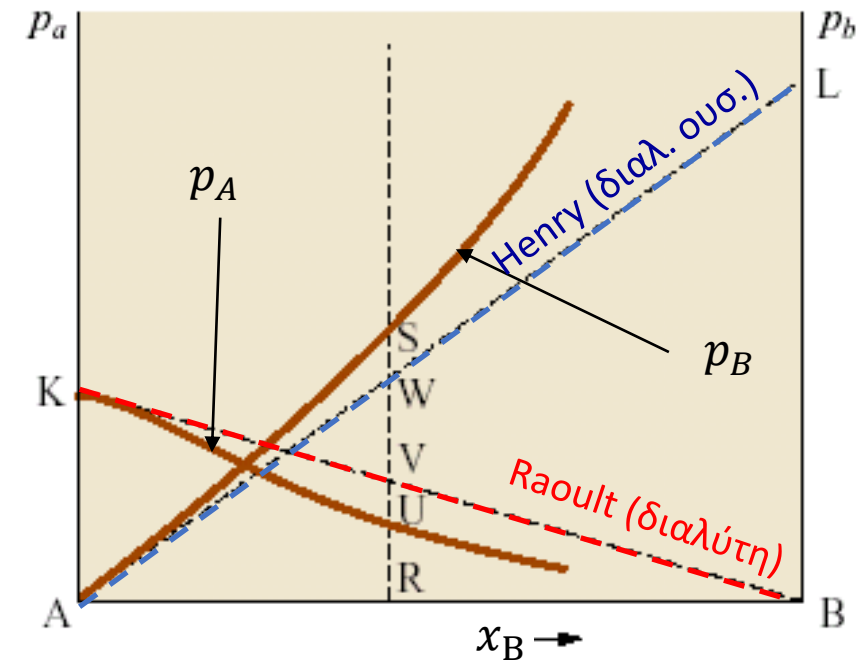


Για τη διαλυμένη ουσία, κριτήριο ιδανικότητας (κατάσταση αναφοράς ιδανικότητας) είναι ο Νόμος του Henry

Θεωρούμε μια σύσταση x_B (σημείο R).

Εάν το διάλυμα ήταν ιδανικό: $p_{B,ideal} = K_B x_B = (RW)$

Ωστόσο: $p_B = (RS)$



ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΝΟΜΟΙ RAOULT ΚΑΙ HENRY

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ ΑΠΟ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΜΕΡΙΚΩΝ ΠΙΕΣΕΩΝ

Νόμοι
Raoult &
Henry

21/23

Εξετάζουμε την περίπτωση ενός δυαδικού συστήματος, όπου το x_B δεν μπορεί να φθάσει την τιμή 1 (πχ οξυγόνο σε νερό)



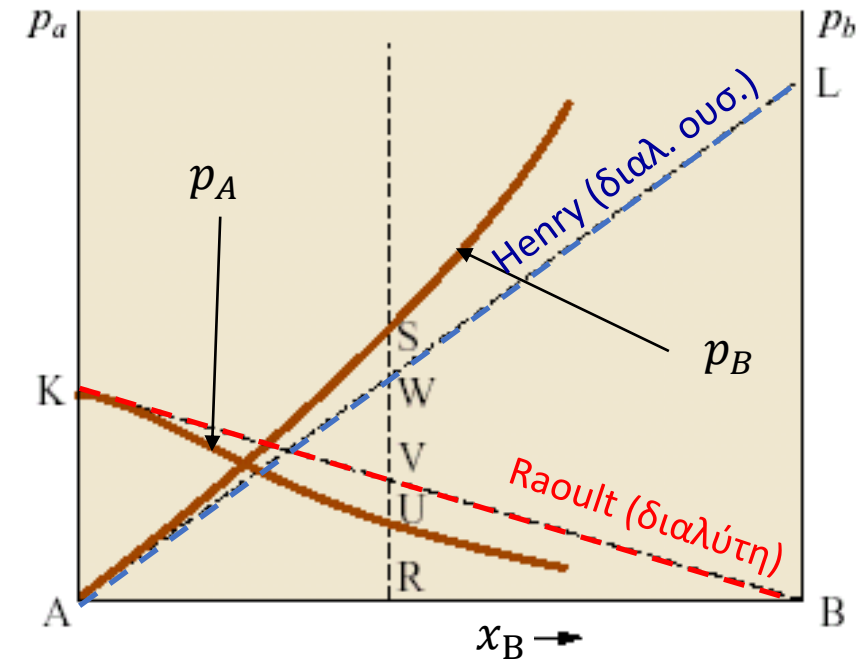
Για τη διαλυμένη ουσία, κριτήριο ιδανικότητας (κατάσταση αναφοράς ιδανικότητας) είναι ο Νόμος του Henry

Θεωρούμε μια σύσταση x_B (σημείο R).

Εάν το διάλυμα ήταν ιδανικό: $p_{B,ideal} = K_B x_B = (RW)$

Ωστόσο: $p_B = (RS)$

$$p_B = K_B \gamma_B x_B \quad \longrightarrow \quad \gamma_B(H) = \frac{p_B}{K_B x_B} = \frac{(RS)}{(RW)}$$



ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΝΟΜΟΙ RAOULT ΚΑΙ HENRY

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ ΑΠΟ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΜΕΡΙΚΩΝ ΠΙΕΣΕΩΝ

Νόμοι
Raoult &
Henry

22/23

Εξετάζουμε την περίπτωση ενός δυαδικού συστήματος, όπου το x_B δεν μπορεί να φθάσει την τιμή 1 (πχ οξυγόνο σε νερό)



Για τη διαλυμένη ουσία, κριτήριο ιδανικότητας (κατάσταση αναφοράς ιδανικότητας) είναι ο Νόμος του Henry

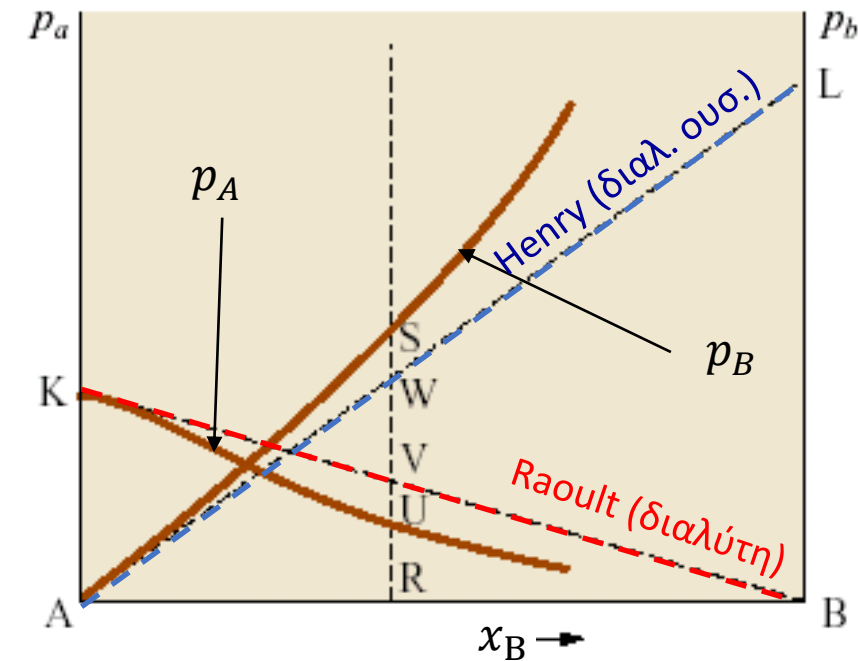
Θεωρούμε μια σύσταση x_B (σημείο R).

Εάν το διάλυμα ήταν ιδανικό: $p_{B,ideal} = K_B x_B = (RW)$

Ωστόσο: $p_B = (RS)$

$$p_B = K_B \gamma_B x_B \quad \longrightarrow \quad \gamma_B(H) = \frac{p_B}{K_B x_B} = \frac{(RS)}{(RW)}$$

Στην ίδια σύσταση, για το A: $\gamma_A(R) = \frac{p_A}{p_A^* x_A} = \frac{(RU)}{(RV)}$



ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΝΟΜΟΙ RAOULT ΚΑΙ HENRY

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ ΑΠΟ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΜΕΡΙΚΩΝ ΠΙΕΣΕΩΝ

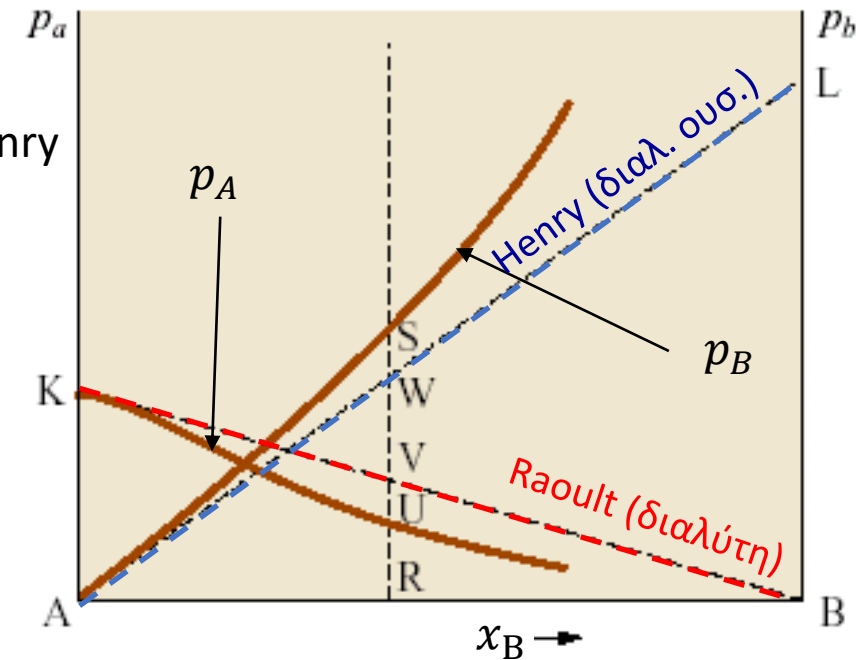
Νόμοι
Raoult &
Henry

23/23

Για τη διαλυμένη ουσία εφόσον το x_i δεν μπορεί να «πιάσει» την τιμή 1, κριτήριο ιδανικότητας (κατάσταση αναφοράς ιδανικότητας) είναι ο Νόμος του Henry

$\gamma_i \rightarrow 1$ με $x_i \rightarrow 0$ (Σύμβαση II) - σε άπειρη αραιότητα

$$\gamma_B(H) = \frac{p_B}{K_B x_B} = \frac{(RS)}{(RW)}$$



Γενικά, όταν έχουμε επιλέξει $\gamma_i \rightarrow 1$ με $x_i \rightarrow 0$: τα γ_i ερμηνεύονται ως ο λόγος των πραγματικών μερικών πιέσεων προς τη μερική πίεση που προβλέπει ο N. Henry

$$\gamma_i(H) = \frac{p_i}{K_i x_i}$$

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.
ΕΠΙΔΡΑΣΗ T, p στον συντελεστή ενεργότητας, γ_i .

1/7

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln \gamma_i x_i \quad (2) \quad \text{για κάθε } i$$

Πραγματικό διάλυμα

$$\gamma_i = f(T, p, x_i, x_j)$$



Απαιτείται ο πειραματικός προσδιορισμός των γ_i
Ωστόσο έχει σημασία και η θεωρητική μελέτη της
εξάρτησης των γ_i από τα T, p

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.
ΕΠΙΔΡΑΣΗ T, p στον συντελεστή ενεργότητας, γ_i .

2/7

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln \gamma_i x_i \quad (2) \quad \text{για κάθε } i$$

Πραγματικό διάλυμα

$$\gamma_i = f(T, p, x_i, x_j)$$

Απαιτείται ο πειραματικός προσδιορισμός των γ_i .
Ωστόσο έχει σημασία και η θεωρητική μελέτη της εξάρτησης των γ_i από τα T, p

$$(2) \quad \longrightarrow \quad \frac{\mu_i^*(T, p)}{T} = \frac{\mu_i}{T} - R \ln \gamma_i x_i = \frac{\mu_i}{T} - R \ln \gamma_i - R \ln x_i$$

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.
ΕΠΙΔΡΑΣΗ T, p στον συντελεστή ενεργότητας, γ_i .

3/7

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln \gamma_i x_i \quad (2) \quad \text{για κάθε } i$$

Πραγματικό διάλυμα

$$\gamma_i = f(T, p, x_i, x_j)$$

Απαιτείται ο πειραματικός προσδιορισμός των γ_i Ωστόσο έχει σημασία και η θεωρητική μελέτη της εξάρτησης των γ_i από τα T, p

$$(2) \quad \longrightarrow \quad \frac{\mu_i^*(T, p)}{T} = \frac{\mu_i}{T} - R \ln \gamma_i x_i = \frac{\mu_i}{T} - R \ln \gamma_i - R \ln x_i$$

$$\longrightarrow \quad \left(\frac{\partial \mu_i^*/T}{\partial T} \right)_p = \underbrace{\left(\frac{\partial \mu_i/T}{\partial T} \right)_{p, n_i, n_j}}_{-\bar{h}_i/T^2} - R \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{p, n_i, n_j} - \cancel{R \left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial T} \right)_{p, n_i, n_j}} \longrightarrow \left(\frac{\partial \mu_i^*/T}{\partial T} \right)_p = -\frac{\bar{h}_i}{T^2} - R \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{p, n_i, n_j} \quad (7)$$

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.
ΕΠΙΔΡΑΣΗ T, p στον συντελεστή ενεργότητας, γ_i .

4/7

$$\left(\frac{\partial \mu_i^*/T}{\partial T}\right)_p = -\frac{\bar{h}_i}{T^2} - R \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{p, n_i, n_j} \quad (7)$$

Εφαρμόζουμε τώρα την (7) στις οριακές περιπτώσεις όπου $\gamma_i \rightarrow 1$, σύμφωνα με την εκάστοτε επιλεγόμενη σύμβαση

(7A) $\left(\frac{\partial \mu_i^*/T}{\partial T}\right)_p = -\frac{h_i}{T^2}$ Όπου επιλέξαμε $\gamma_i \rightarrow 1$ με $x_i \rightarrow 1$ \longrightarrow h_i : γραμμομοριακή ενθαλπία καθαρού υγρού i

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.
ΕΠΙΔΡΑΣΗ T, p στον συντελεστή ενεργότητας, γ_i .

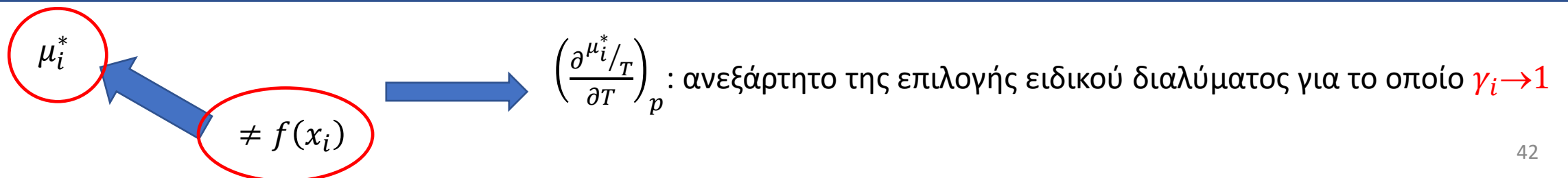
5/7

$$\left(\frac{\partial \mu_i^*/T}{\partial T}\right)_p = -\frac{\bar{h}_i}{T^2} - R \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{p, n_i, n_j} \quad (7)$$

Εφαρμόζουμε τώρα την (7) στις οριακές περιπτώσεις όπου $\gamma_i \rightarrow 1$, σύμφωνα με την εκάστοτε επιλεγόμενη σύμβαση

(7A) $\left(\frac{\partial \mu_i^*/T}{\partial T}\right)_p = -\frac{h_i}{T^2}$ Όπου επιλέξαμε $\gamma_i \rightarrow 1$ με $x_i \rightarrow 1$ \longrightarrow h_i : γραμμομοριακή ενθαλπία καθαρού υγρού i

(7B) $\left(\frac{\partial \mu_i^*/T}{\partial T}\right)_p = -\frac{\bar{h}_i^0}{T^2}$ Όπου επιλέξαμε $\gamma_i \rightarrow 1$ με $x_i \rightarrow 0$ \longrightarrow \bar{h}_i^0 : μερική γραμμομοριακή ενθαλπία του i σε άπειρη αραιώση



ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.
ΕΠΙΔΡΑΣΗ T, p στον συντελεστή ενεργότητας, γ_i .

6/7

(7) & (7A)



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

όταν $\gamma_i \rightarrow 1$ με $x_i \rightarrow 1$

(7) & (7B)



$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{p, n_i, n_j} = \frac{\bar{h}_i^0 - \bar{h}_i}{RT^2}$$

όταν $\gamma_i \rightarrow 1$ με $x_i \rightarrow 0$

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.
ΕΠΙΔΡΑΣΗ T, p στον συντελεστή ενεργότητας, γ_i .

7/7

(7) & (7A) \rightarrow $\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{p, n_i, n_j} = \frac{h_i - \bar{h}_i}{RT^2}$ όταν $\gamma_i \rightarrow 1$ με $x_i \rightarrow 1$

(7) & (7B) \rightarrow $\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{p, n_i, n_j} = \frac{\bar{h}_i^0 - \bar{h}_i}{RT^2}$ όταν $\gamma_i \rightarrow 1$ με $x_i \rightarrow 0$

Η εξάρτηση των γ_i από την πίεση λαμβάνεται με ανάλογο τρόπο

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p}\right)_{T, n_i, n_j} = \frac{\bar{v}_i - v_i}{RT} \quad \text{όταν } \gamma_i \rightarrow 1 \text{ με } x_i \rightarrow 1$$

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p}\right)_{T, n_i, n_j} = \frac{\bar{v}_i - \bar{v}_i^0}{RT} \quad \text{όταν } \gamma_i \rightarrow 1 \text{ με } x_i \rightarrow 0$$

\bar{v}_i^0 : μερικός γραμμομοριακός όγκος του i σε άπειρη αραιώση

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ, γ_i .

1/14

Στην Θερμοδυναμική ανάλυση των **ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ**, ξεκινώντας από τη σχέση του μοντέλου του χημικού δυναμικού:

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i \quad (1)$$

για κάθε i

Ιδανικό διάλυμα

Καταλήξαμε σε μια σειρά από σχέσεις που αφορούσαν :

Σχέσεις για ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ, γ_i .

2/14

Στην Θερμοδυναμική ανάλυση των **ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ**, ξεκινώντας από τη σχέση του μοντέλου του χημικού δυναμικού:

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i \quad (1)$$

για κάθε i

Ιδανικό διάλυμα

Καταλήξαμε σε μια σειρά από σχέσεις που αφορούσαν :

Σχέσεις για ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

- Μερικές πιέσεις

$$p_i = p_i^* x_i$$

$$p_i = K_i x_i$$

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ, γ_i .

3/14

Στην Θερμοδυναμική ανάλυση των **ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ**, ξεκινώντας από τη σχέση του μοντέλου του χημικού δυναμικού:

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i \quad (1)$$

για κάθε i

Ιδανικό διάλυμα

Καταλήξαμε σε μια σειρά από σχέσεις που αφορούσαν :

Σχέσεις για ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

- Μερικές πιέσεις

$$p_i = p_i^* x_i \quad p_i = K_i x_i$$

- Ταπείνωση σημείου πήξης

$$\ln \frac{1}{x} = \frac{(L_M - \Delta c_p T_M)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_M} \right) + \frac{\Delta c_p}{R} \ln \frac{T_M}{T}$$

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ, γ_i .

4/14

Στην Θερμοδυναμική ανάλυση των **ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ**, ξεκινώντας από τη σχέση του μοντέλου του χημικού δυναμικού:

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i \quad (1)$$

για κάθε i

Ιδανικό διάλυμα

Καταλήξαμε σε μια σειρά από σχέσεις που αφορούσαν :

Σχέσεις για ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

- Μερικές πιέσεις

$$p_i = p_i^* x_i \quad p_i = K_i x_i$$

- Ταπείνωση σημείου πήξης

$$\ln \frac{1}{x} = \frac{(L_M - \Delta c_p T_M)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_M} \right) + \frac{\Delta c_p}{R} \ln \frac{T_M}{T}$$

- Ωσμωτική Πίεση

$$\Pi = - \frac{RT}{v_m} \ln x_A$$

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ, γ_i .

5/14

Οι αντίστοιχες σχέσεις για τα **ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ** λαμβάνονται εάν αντικατασταθεί το x_i με $\gamma_i x_i$

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i \quad (1)$$

για κάθε i

Ιδανικό διάλυμα

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln \gamma_i x_i \quad \text{για κάθε } i$$

Πραγματικό διάλυμα

$$\gamma_i = f(T, p, x_i, x_j)$$

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ, γ_i .

6/14

Οι αντίστοιχες σχέσεις για τα **ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ** λαμβάνονται εάν αντικατασταθεί το x_i με $\gamma_i x_i$

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln \gamma_i x_i \quad \text{για κάθε } i$$

Πραγματικό διάλυμα $\gamma_i = f(T, p, x_i, x_j)$

Οι αντίστοιχες σχέσεις για τα πραγματικά διαλύματα είναι:

Σχέσεις για ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

(A) • Μερικές πιέσεις

$$p_i = p_i^* \gamma_i x_i$$

$$p_i = K_i \gamma_i x_i$$

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ, γ_i .

7/14

Οι αντίστοιχες σχέσεις για τα **ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ** λαμβάνονται εάν αντικατασταθεί το x_i με $\gamma_i x_i$

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln \gamma_i x_i \quad \text{για κάθε } i$$

Πραγματικό διάλυμα $\gamma_i = f(T, p, x_i, x_j)$

Οι αντίστοιχες σχέσεις για τα πραγματικά διαλύματα είναι:

Σχέσεις για ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

(A) • Μερικές πιέσεις

$$p_i = p_i^* \gamma_i x_i \quad p_i = K_i \gamma_i x_i$$

(B) • Ταπείνωση σημείου πήξης

$$\ln \frac{1}{\gamma x} = \frac{(L_M - \Delta c_p T_M)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_M} \right) + \frac{\Delta c_p}{R} \ln \frac{T_M}{T}$$

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ, γ_i .

8/14

Οι αντίστοιχες σχέσεις για τα **ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ** λαμβάνονται εάν αντικατασταθεί το x_i με $\gamma_i x_i$

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln \gamma_i x_i \quad \text{για κάθε } i$$

Πραγματικό διάλυμα $\gamma_i = f(T, p, x_i, x_j)$

Οι αντίστοιχες σχέσεις για τα πραγματικά διαλύματα είναι:

Σχέσεις για ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

(A) • Μερικές πιέσεις

$$p_i = p_i^* \gamma_i x_i \quad p_i = K_i \gamma_i x_i$$

(B) • Ταπείνωση σημείου πήξης

$$\ln \frac{1}{\gamma x} = \frac{(L_M - \Delta c_p T_M)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_M} \right) + \frac{\Delta c_p}{R} \ln \frac{T_M}{T}$$

(C) • Ωσμωτική Πίεση

$$\Pi = - \frac{RT}{v_m} \ln \gamma_A x_A$$

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ, γ_i .

(A) Με Μετρήσεις των Μερικών Πιέσεων σε διαλύματα πτητικών υγρών

9/14

(A1) Σε διαλύματα που υπάγονται στη Σύμβαση I (πχ αλκοόλη – νερό)



Ο Ν. Raoult είναι το κριτήριο ιδανικότητας και τα γ_i προκύπτουν από την

$$p_i = p_i^* \gamma_i x_i \longrightarrow \gamma_i(R) = \frac{p_i}{p_i^* x_i}$$

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ, γ_i .

(A) Με Μετρήσεις των Μερικών Πιέσεων σε διαλύματα πτητικών υγρών

10/14

(A1) Σε διαλύματα που υπάγονται στη Σύμβαση I (πχ αλκοόλη – νερό)



Ο Ν. Raoult είναι το κριτήριο ιδανικότητας και τα γ_i προκύπτουν από την

$$p_i = p_i^* \gamma_i x_i \longrightarrow \gamma_i(\text{R}) = \frac{p_i}{p_i^* x_i}$$

(A2) Σε διαλύματα που υπάγονται στη Σύμβαση II (πχ οξυγόνο – νερό)



Για τη διαλυμένη ουσία, ο Ν. Henry είναι το κριτήριο ιδανικότητας και τα γ_i προκύπτουν από την

$$p_i = K_i \gamma_i x_i \longrightarrow \gamma_i(\text{H}) = \frac{p_i}{K_i x_i}$$

Για τον διαλύτη ισχύουν τα περί Σύμβασης I $\gamma_0(\text{R}) = \frac{p_0}{p_0^* x_0}$

Πρέπει να γνωρίζουμε την K_i ή να την προσδιορίσουμε με κατάλληλα σχεδιασμένα πειράματα

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ, γ_i .

(B) Με Κρυοσκοπικές Μετρήσεις

11/14

$$(B) \quad \ln \frac{1}{\gamma_x} = \frac{(L_M - \Delta c_p T_M)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_M} \right) + \frac{\Delta c_p}{R} \ln \frac{T_M}{T}$$

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ, γ_i .

(B) Με Κρυοσκοπικές Μετρήσεις

12/14

$$(B) \quad \ln \frac{1}{\gamma x} = \frac{(L_M - \Delta c_p T_M)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_M} \right) + \frac{\Delta c_p}{R} \ln \frac{T_M}{T}$$

T : σημείο πήξης διαλύματος όπου το κλάσμα του διαλύτη και ο συντελεστής ενεργότητας του διαλύτη είναι x και γ

$L_M, T_M, \Delta c_p = c_{p(l)} - c_{p(s)}$: αναφέρονται στον καθαρό διαλύτη



Με μέτρηση της T μπορεί να υπολογιστεί ο συντελεστής ενεργότητας του διαλύτη, γ , στη θερμοκρασία T όπου γίνεται η πήξη διαλύματος γνωστής σύστασης x

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ, γ_i .

(C) Με Μετρήσεις της Ωσμωτικής Πίεσης

13/14

(C)
$$\Pi = -\frac{RT}{v_m} \ln \gamma_A x_A$$

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ, γ_i .

14/14

(C) Με Μετρήσεις της Ωσμωτικής Πίεσης

(C)
$$\Pi = -\frac{RT}{v_m} \ln \gamma_A x_A$$

Π : ωσμωτική πίεση διαλύματος όπου το κλάσμα του διαλύτη και ο συντελεστής ενεργότητας του διαλύτη είναι x_A και γ_A



Με μέτρηση της Π μπορεί να υπολογιστεί ο συντελεστής ενεργότητας του διαλύτη, γ_A . Φυσικά τα x_A και γ_A αναφέρονται στην ουσία η οποία μπορεί να περάσει μέσα από την ημιπερατή μεμβράνη

Εξίσωση Gibbs-Duhem

$$G = \sum n_i \mu_i \Rightarrow dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i$$
$$\Rightarrow dG = \sum n_i d\mu_i + \sum \mu_i dn_i$$
$$\xrightarrow{\text{blue arrow}} 0 = SdT - Vdp + \sum n_i d\mu_i \Rightarrow (T, p) : \text{σταθ.}$$
$$\Rightarrow \sum_{(T, p)} n_i d\mu_i = 0 \Rightarrow \sum x_i d\mu_i \quad (T, p : \text{ct})$$

$$\Upsilon_{\text{no}} (T, p) : \sum x_i d\mu_i = 0$$

Η ΕΞΙΣΩΣΗ GIBBS-DUHEM ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΓΙΑ ΤΟΥΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ, γ_i .

1/3

Για διάλυμα δύο
συστατικών είδαμε την
εξίσωση Gibbs-Duhem



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

Σύσταση: x_A, x_B

$$x_A + x_B = 1$$

$$x_A = x$$

$$\mu_A = \mu_A(T, p, x)$$

$$\mu_B = \mu_B(T, p, x)$$

Η ΕΞΙΣΩΣΗ GIBBS-DUHEM ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΓΙΑ ΤΟΥΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ, γ_i .

2/3

Για διάλυμα δύο
συστατικών είδαμε την
εξίσωση Gibbs-Duhem



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



Η ΕΞΙΣΩΣΗ GIBBS-DUHEM ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΓΙΑ ΤΟΥΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ, γ_i .

3/3

Για διάλυμα δύο
συστατικών είδαμε την
εξίσωση Gibbs-Duhem



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

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^*(T, p) + RT \ln \gamma_A x_A$$

$$\mu_{B(l)} = \mu_{B(l)}^*(T, p) + RT \ln \gamma_B x_B$$



$$x_A \left(\frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial x} \right)_{p,T} + x_B \left(\frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x} \right)_{p,T} = 0$$




Οι συντελεστές ενεργότητας αλληλεξαρτώνται

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ, γ_i , ΔΙΑΛΥΜΕΝΗΣ ΟΥΣΙΑΣ

1/16



Οι μέθοδοι που αναφέρθηκαν μέχρι τώρα για τον προσδιορισμό των γ_i (κρυοσκοπία, μέτρηση ωσμωτικής πίεσης, μετρήσεις μερικών πιέσεων) αφορούσαν:

- Συντελεστές ενεργότητας του διαλύτη
- ή/και συντελεστές ενεργότητας **πτητικών ουσιών** (μετρήσεις μερικών πιέσεων)

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

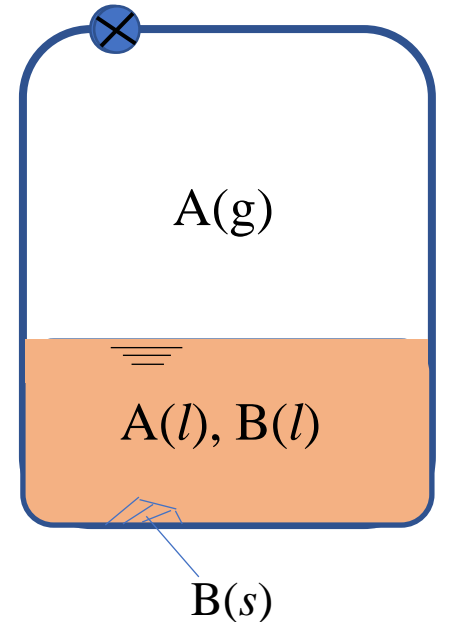
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ, γ_i , ΔΙΑΛΥΜΕΝΗΣ ΟΥΣΙΑΣ

2/16

Οι μέθοδοι που αναφέρθηκαν μέχρι τώρα για τον προσδιορισμό των γ_i (κρυσκοπία, μέτρηση ωσμωτικής πίεσης, μετρήσεις μερικών πιέσεων) αφορούσαν:

- Συντελεστές ενεργότητας του διαλύτη
- ή/και συντελεστές ενεργότητας **πτητικών ουσιών** (μετρήσεις μερικών πιέσεων)

Πως όμως προσδιορίζονται οι συντελεστές ενεργότητας μιας διαλυμένης μη-πτητικής ουσίας;



ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ, γ_i , ΔΙΑΛΥΜΕΝΗΣ ΟΥΣΙΑΣ

3/16

Οι μέθοδοι που αναφέρθηκαν μέχρι τώρα για τον προσδιορισμό των γ_i (κρυσκοπία, μέτρηση ωσμωτικής πίεσης, μετρήσεις μερικών πιέσεων) αφορούσαν:

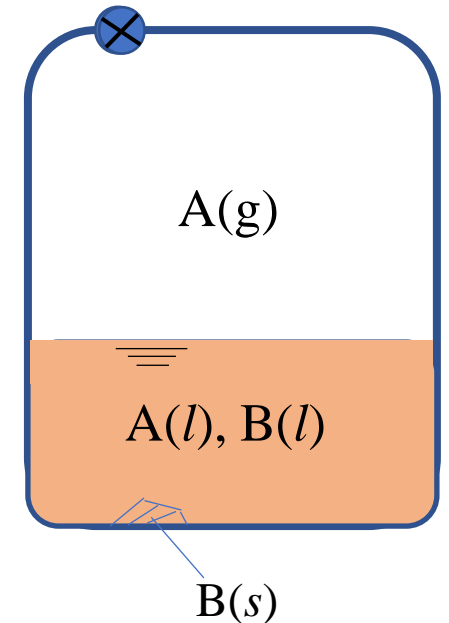
- Συντελεστές ενεργότητας του διαλύτη
- ή/και συντελεστές ενεργότητας πτητικών ουσιών (μέτρηση μερικής πίεσης)

Πως όμως προσδιορίζονται οι συντελεστές ενεργότητας μιας διαλυμένης μη-πτητικής ουσίας;

?

Εάν έχουμε δεδομένα των γ_A του διαλύτη για ένα εύρος συγκεντρώσεων μέχρι μεγάλη αραιώση για τη διαλυμένη ουσία ($x_B \rightarrow 0$), μπορούμε να υπολογίσουμε τους γ_B με ολοκλήρωση της εξίσωσης Gibbs – Duhem:

$$x_A \left(\frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial x} \right)_{p,T} + x_B \left(\frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x} \right)_{p,T} = 0$$



ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

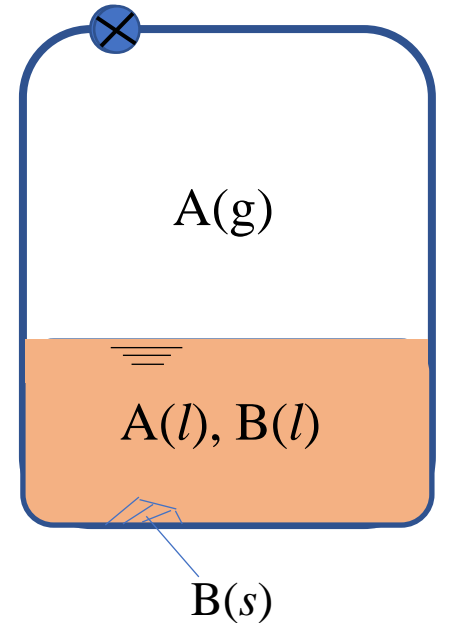
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ, γ_i , ΔΙΑΛΥΜΕΝΗΣ ΟΥΣΙΑΣ

4/16

$$x_A \left(\frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial x} \right)_{p,T} + x_B \left(\frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x} \right)_{p,T} = 0$$



$$x_A d \ln \gamma_A + x_B d \ln \gamma_B = 0 \quad (p, T): \text{σταθ}$$



ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ, γ_i , ΔΙΑΛΥΜΕΝΗΣ ΟΥΣΙΑΣ

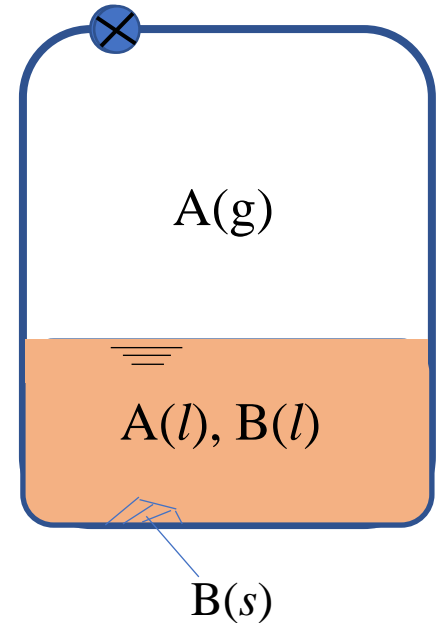
5/16

$$x_A \left(\frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial x} \right)_{p,T} + x_B \left(\frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x} \right)_{p,T} = 0$$



$$x_A d \ln \gamma_A + x_B d \ln \gamma_B = 0 \quad (p, T): \text{σταθ}$$

A : Διαλύτης
B : Διαλυμένη ουσία
τα γ_A : γνωστά



$\gamma_A \rightarrow 1$ όταν $x_A \rightarrow 1$

Σύμβαση I

$\gamma_B \rightarrow 1$ όταν $x_B \rightarrow 0$

Σύμβαση II

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ, γ_i , ΔΙΑΛΥΜΕΝΗΣ ΟΥΣΙΑΣ

6/16

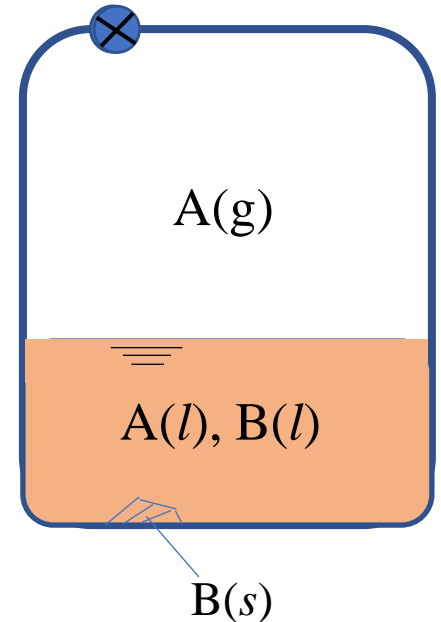
$$x_A \left(\frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial x} \right)_{p,T} + x_B \left(\frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x} \right)_{p,T} = 0$$

$$x_A d \ln \gamma_A + x_B d \ln \gamma_B = 0 \quad (p, T): \text{σταθ}$$

$$d \ln \gamma_B = - \frac{x_A}{x_B} d \ln \gamma_A$$

$$d \ln \gamma_B = - \frac{1 - x_B}{x_B} d \ln \gamma_A$$

A : Διαλύτης
B : Διαλυμένη ουσία
τα γ_A : γνωστά



$\gamma_A \rightarrow 1$ όταν $x_A \rightarrow 1$

Σύμβαση I

$\gamma_B \rightarrow 1$ όταν $x_B \rightarrow 0$

Σύμβαση II

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ, γ_i , ΔΙΑΛΥΜΕΝΗΣ ΟΥΣΙΑΣ

7/16

$$x_A \left(\frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial x} \right)_{p,T} + x_B \left(\frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial x} \right)_{p,T} = 0$$

$$x_A d \ln \gamma_A + x_B d \ln \gamma_B = 0 \quad (p, T): \text{σταθ}$$

$$d \ln \gamma_B = - \frac{x_A}{x_B} d \ln \gamma_A$$

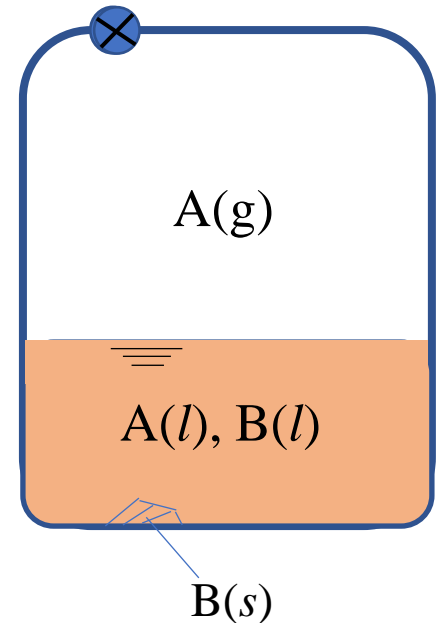
$$d \ln \gamma_B = - \frac{1 - x_B}{x_B} d \ln \gamma_A$$

Σύσταση, για την
οποία θέλουμε
↓ να βρούμε το γ_B

Ολοκληρώνουμε από $x_B = 0$ έως $x_B = x'_B$

$$\ln \gamma_B |_{x_B=x'_B} - \ln \gamma_B |_{x_B=0} = - \int_0^{x'_B} \frac{1 - x_B}{x_B} d \ln \gamma_A$$

A : Διαλύτης
B : Διαλυμένη ουσία
τα γ_A : γνωστά



$\gamma_A \rightarrow 1$ όταν $x_A \rightarrow 1$

Σύμβαση I

$\gamma_B \rightarrow 1$ όταν $x_B \rightarrow 0$

Σύμβαση II

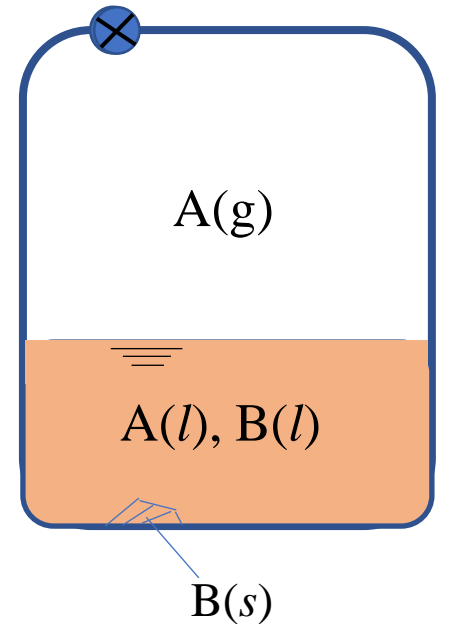
ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ, γ_i , ΔΙΑΛΥΜΕΝΗΣ ΟΥΣΙΑΣ

8/16

$$\ln \gamma_B |_{x_B=x'_B} - \ln \gamma_B |_{x_B=0} = - \int_0^{x'_B} \frac{1-x_B}{x_B} d \ln \gamma_A$$

A : Διαλύτης
B : Διαλυμένη ουσία
τα γ_A : γνωστά



$\gamma_A \rightarrow 1$ όταν $x_A \rightarrow 1$

Σύμβαση I

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ, γ_i , ΔΙΑΛΥΜΕΝΗΣ ΟΥΣΙΑΣ

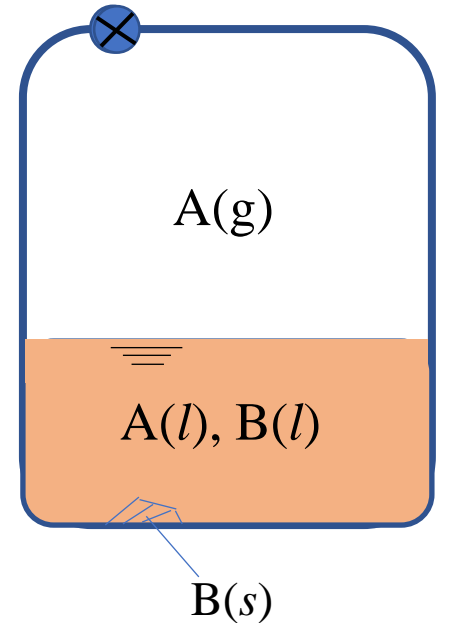
9/16

$$\ln \gamma_B |_{x_B=x'_B} - \ln \gamma_B |_{x_B=0} = - \int_0^{x'_B} \frac{1-x_B}{x_B} d \ln \gamma_A$$

$\gamma_B \rightarrow 1$ όταν $x_B \rightarrow 0$

Σύμβαση II

A : Διαλύτης
B : Διαλυμένη ουσία
τα γ_A : γνωστά



$\gamma_A \rightarrow 1$ όταν $x_A \rightarrow 1$

Σύμβαση I

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ, γ_i , ΔΙΑΛΥΜΕΝΗΣ ΟΥΣΙΑΣ

10/16

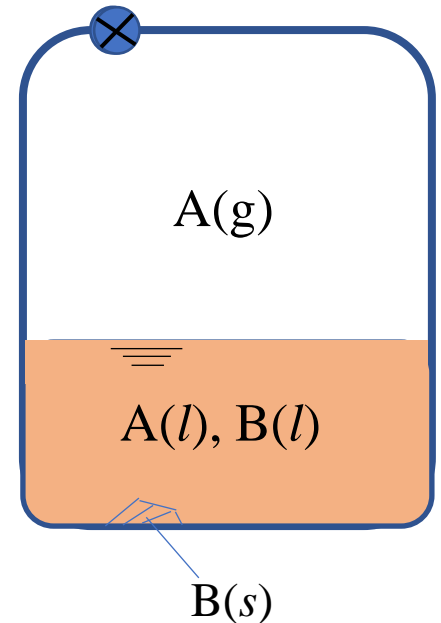
$$\ln \gamma_B |_{x_B=x'_B} - \ln \gamma_B |_{x_B=0} = - \int_0^{x'_B} \frac{1-x_B}{x_B} d \ln \gamma_A \quad \rightarrow$$

$$\ln \gamma'_B = - \int_0^{x'_B} \frac{1-x_B}{x_B} d \ln \gamma_A \quad (8)$$

γ'_B : η τιμή του γ_B
για: $x_B = x'_B$

Εάν έχουμε τιμές των γ_A για διάφορες συστάσεις μπορούμε να υπολογίσουμε το ολοκλήρωμα γραφικά

A : Διαλύτης
B : Διαλυμένη ουσία
τα γ_A : γνωστά



$\gamma_A \rightarrow 1$ όταν $x_A \rightarrow 1$

Σύμβαση I

$\gamma_B \rightarrow 1$ όταν $x_B \rightarrow 0$

Σύμβαση II

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ, γ_i , ΔΙΑΛΥΜΕΝΗΣ ΟΥΣΙΑΣ

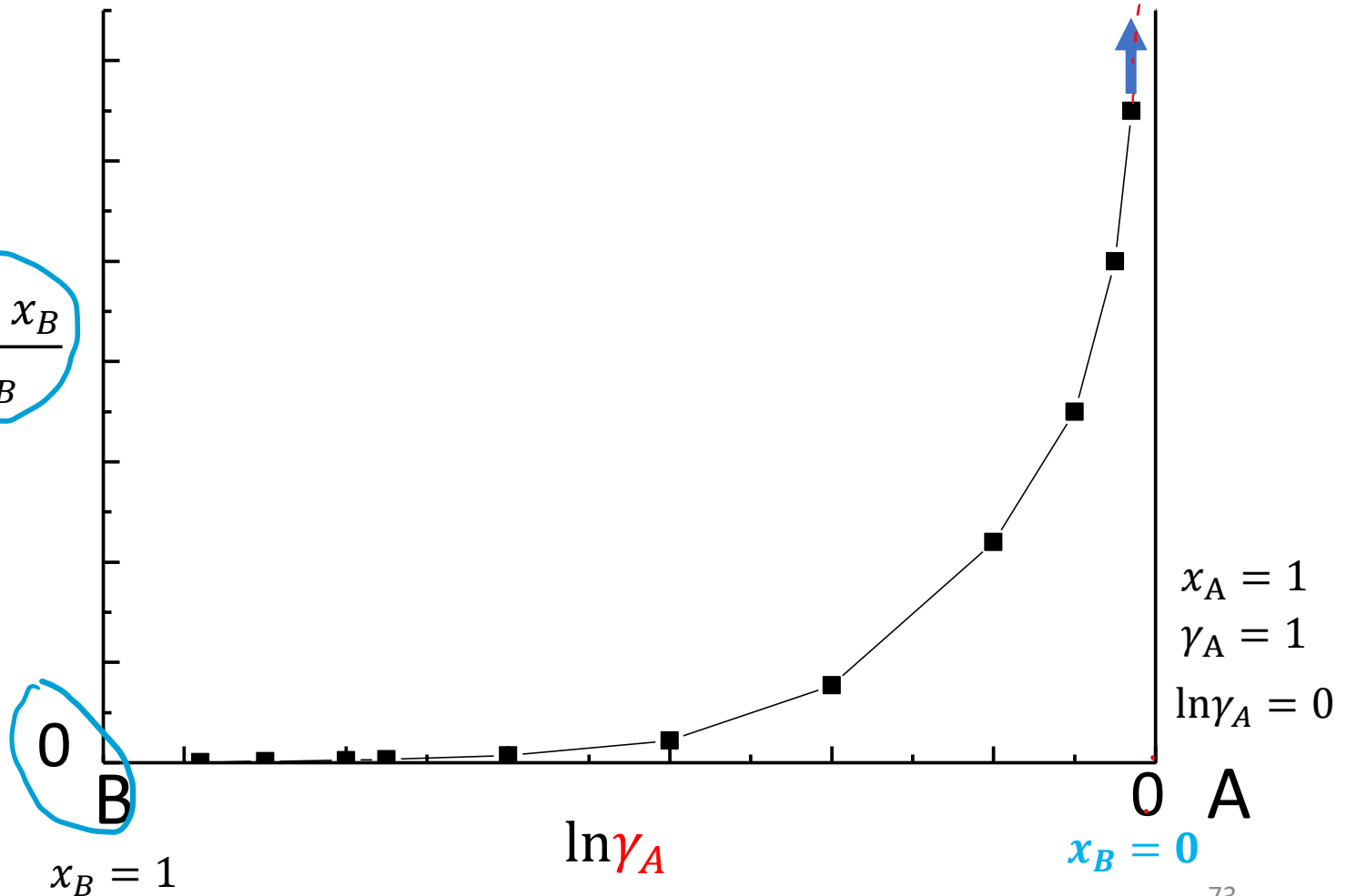
11/16

$$\ln \gamma'_B = - \int_0^{x'_B} \frac{1 - x_B}{x_B} d \ln \gamma_A \quad (8)$$

Αλλά: για $x_B \rightarrow 0 \rightarrow \frac{1-x_B}{x_B} \rightarrow \infty$

$$\frac{1 - x_B}{x_B}$$

Δεν μπορεί να υπολογιστεί με ακρίβεια το εμβαδό



ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ, γ_i , ΔΙΑΛΥΜΕΝΗΣ ΟΥΣΙΑΣ

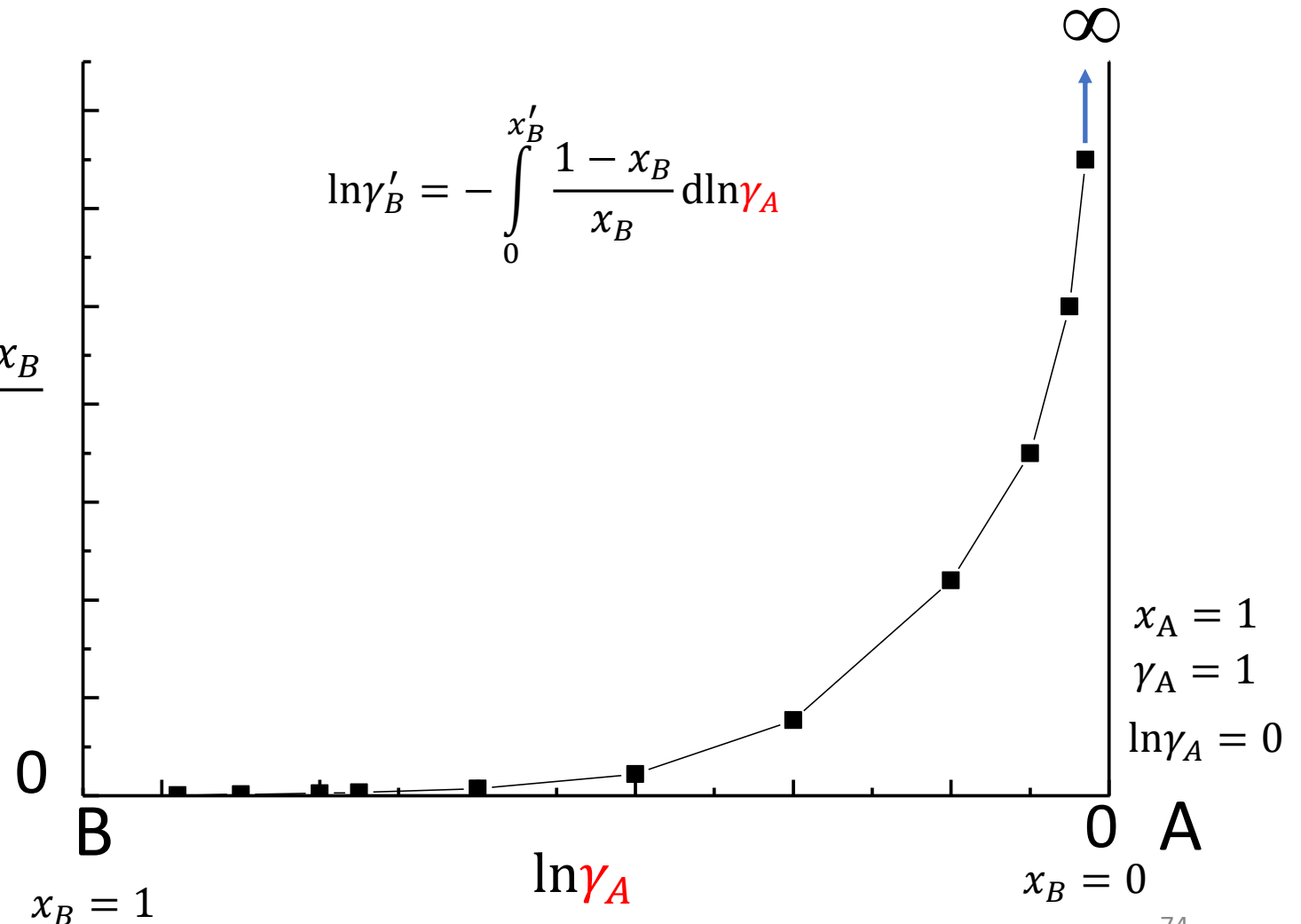
12/16

Για να παρακάμψουμε το «εμπόδιο» μπορούμε να δεχτούμε μια απλή αλγεβρική σχέση ανάμεσα στον $\ln\gamma_A$ και το x_B (για πολύ μικρές τιμές του x_B), όταν η διαλυμένη ουσία B είναι **μη ηλεκτρολύτης**

$$\ln\gamma_A = c \times x_B^2 \quad (9)$$

$$\frac{1 - x_B}{x_B}$$

Οπότε, «σπάμε» το ολοκλήρωμα σε δύο μέρη:



ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ, γ_i , ΔΙΑΛΥΜΕΝΗΣ ΟΥΣΙΑΣ

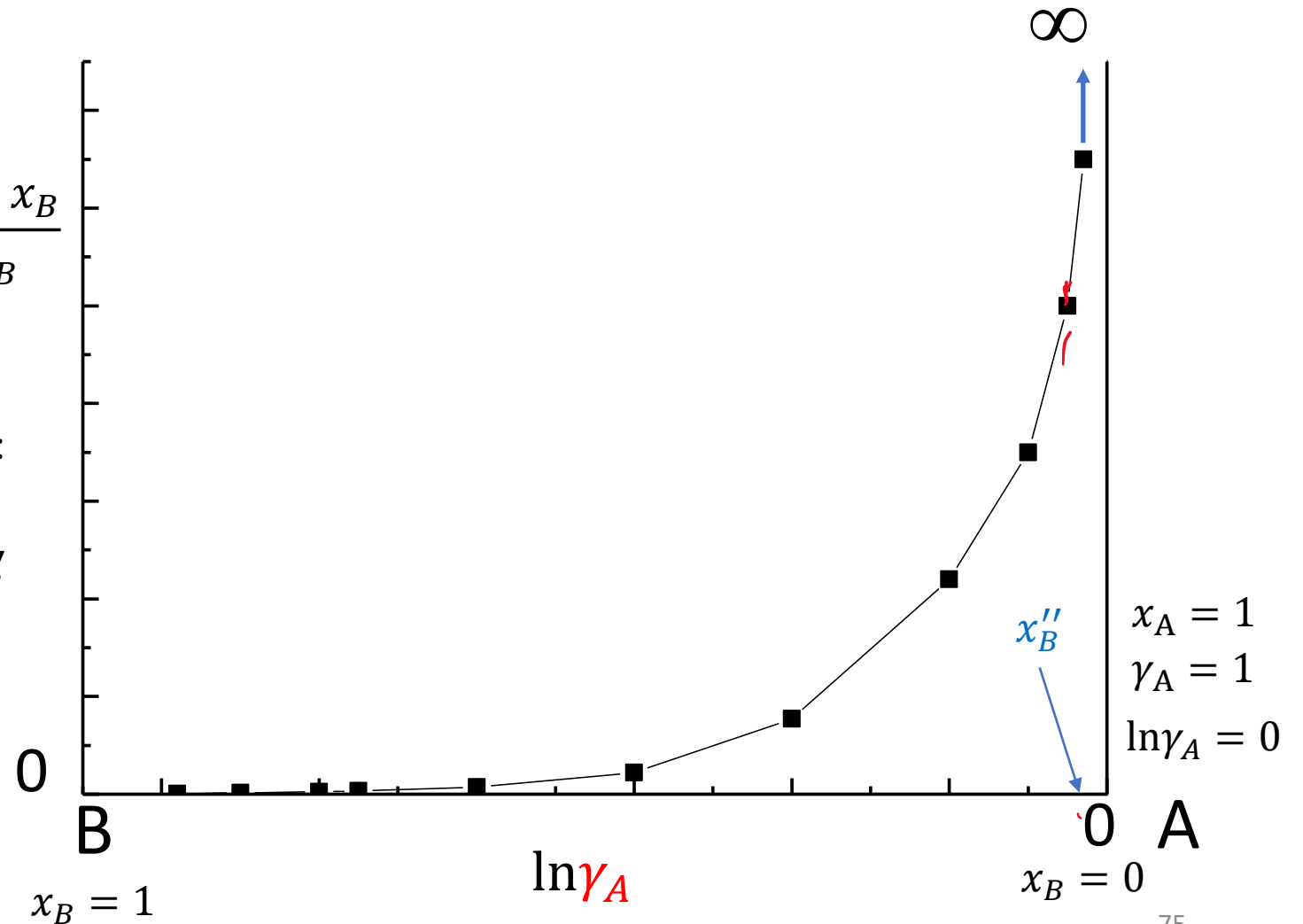
13/16

$$\ln \gamma'_B = - \int_0^{x'_B} \frac{1 - x_B}{x_B} d \ln \gamma_A \quad (8)$$

$$\ln \gamma_A = c \times x_B^2 \quad (9) \quad \frac{1 - x_B}{x_B}$$

Οπότε, «σπάμε» το ολοκλήρωμα σε δύο μέρη:

(A) Ολοκληρώνουμε από $x_B = 0$ έως $x_B = x''_B$
 όπου x''_B : αρκούτσως μικρό για να ισχύει η (9)



ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ, γ_i , ΔΙΑΛΥΜΕΝΗΣ ΟΥΣΙΑΣ

$$\ln \gamma'_B = - \int_0^{x'_B} \frac{1 - x_B}{x_B} d \ln \gamma_A \quad (8)$$

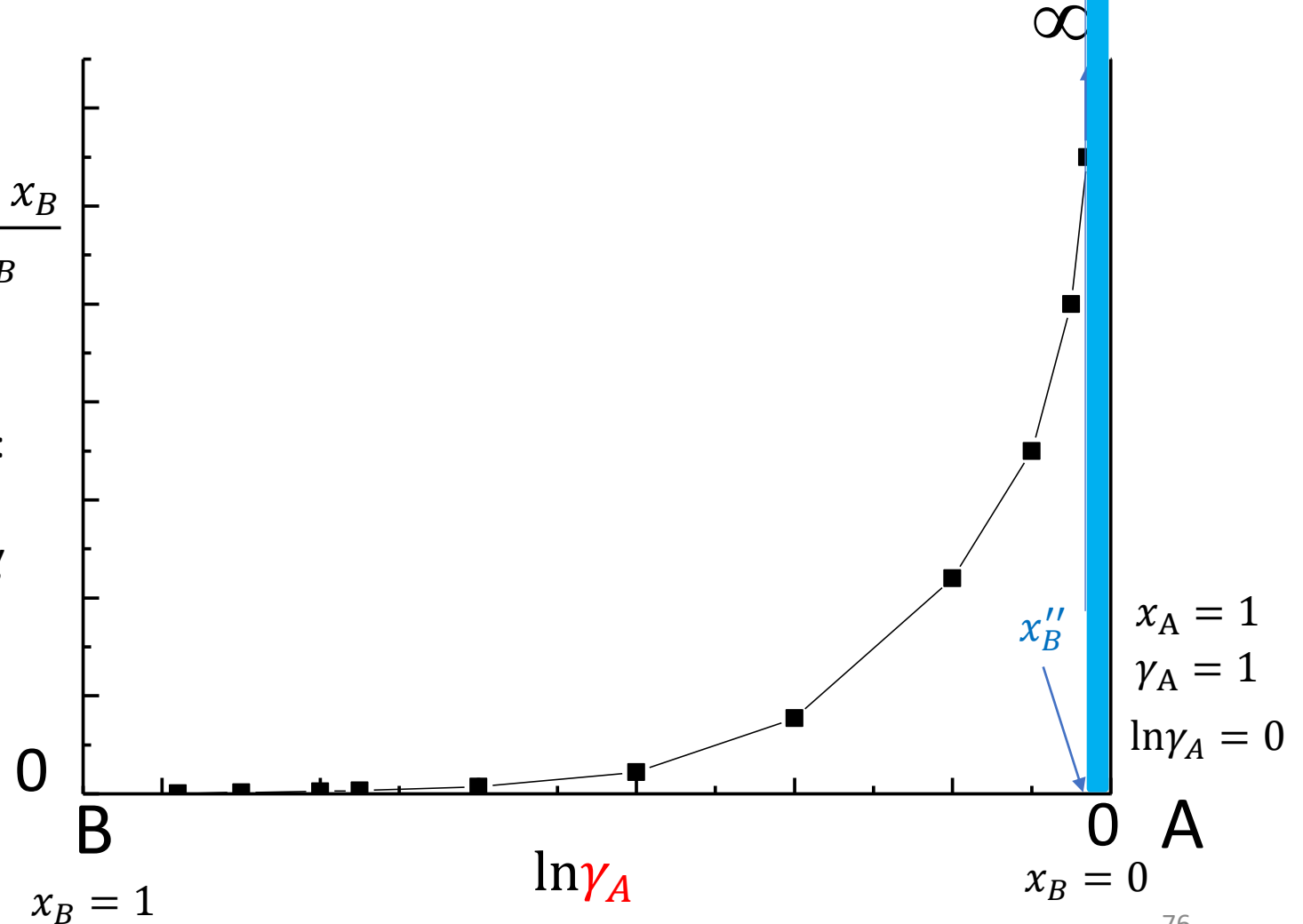
$$\ln \gamma_A = c \times x_B^2 \quad (9) \quad \frac{1 - x_B}{x_B}$$

Οπότε, «σπάμε» το ολοκλήρωμα σε δύο μέρη:

(A) Ολοκληρώνουμε από $x_B = 0$ έως $x_B = x''_B$

όπου x''_B : αρκούντως μικρό για να ισχύει η (9)

ακολουθεί αναλυτικός υπολογισμός του ολοκληρώματος σε αυτό το πεδίο σύστασης



ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

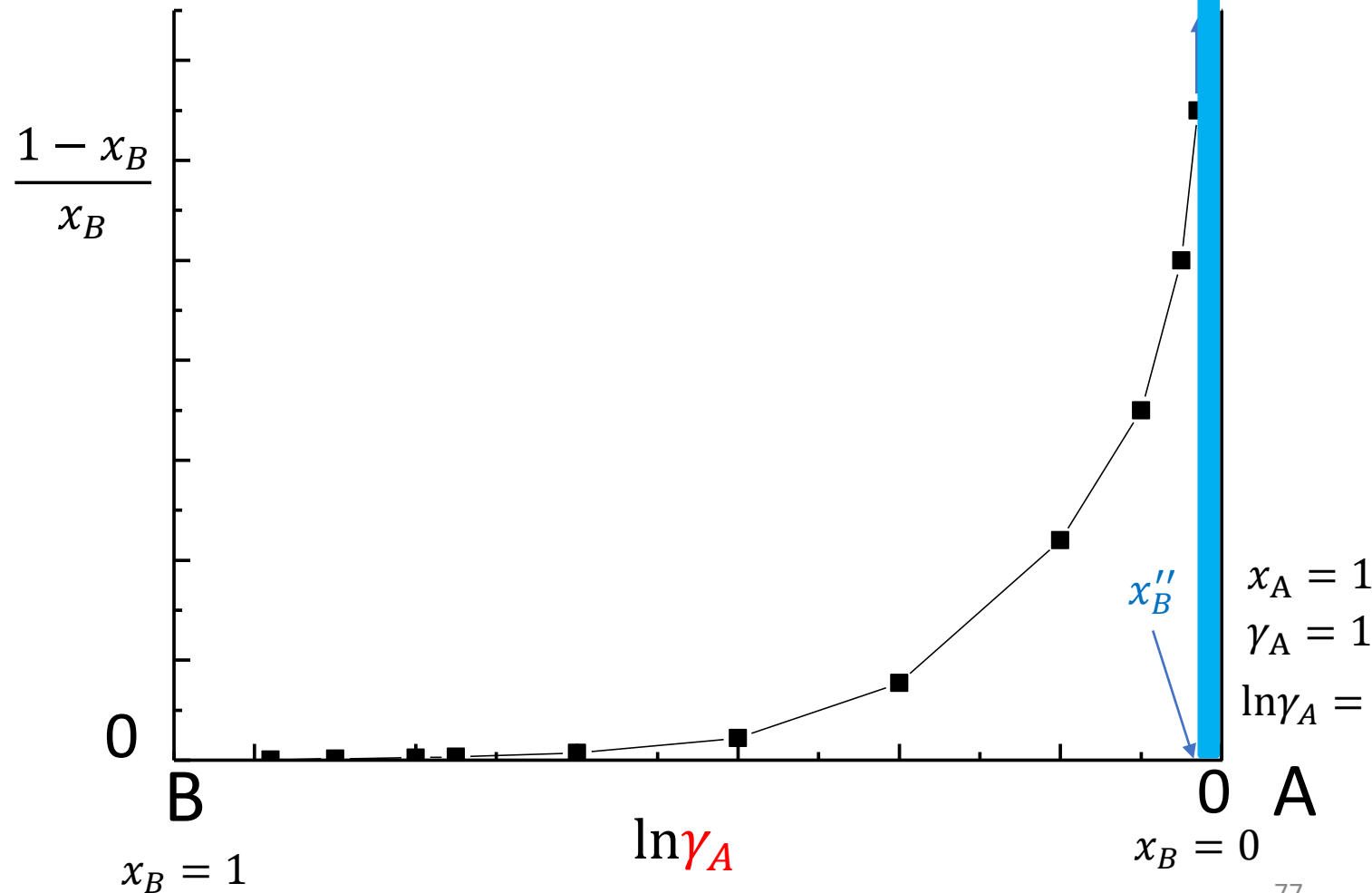
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ, γ_i , ΔΙΑΛΥΜΕΝΗΣ ΟΥΣΙΑΣ

15/16

$$\ln \gamma'_B = - \int_0^{x'_B} \frac{1 - x_B}{x_B} d \ln \gamma_A \quad (8)$$

$$\ln \gamma_A = c \times x_B^2 \quad (9)$$

Το δεύτερο μέρος του ολοκληρώματος θα υπολογιστεί γραφικά!



ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ, γ_i , ΔΙΑΛΥΜΕΝΗΣ ΟΥΣΙΑΣ

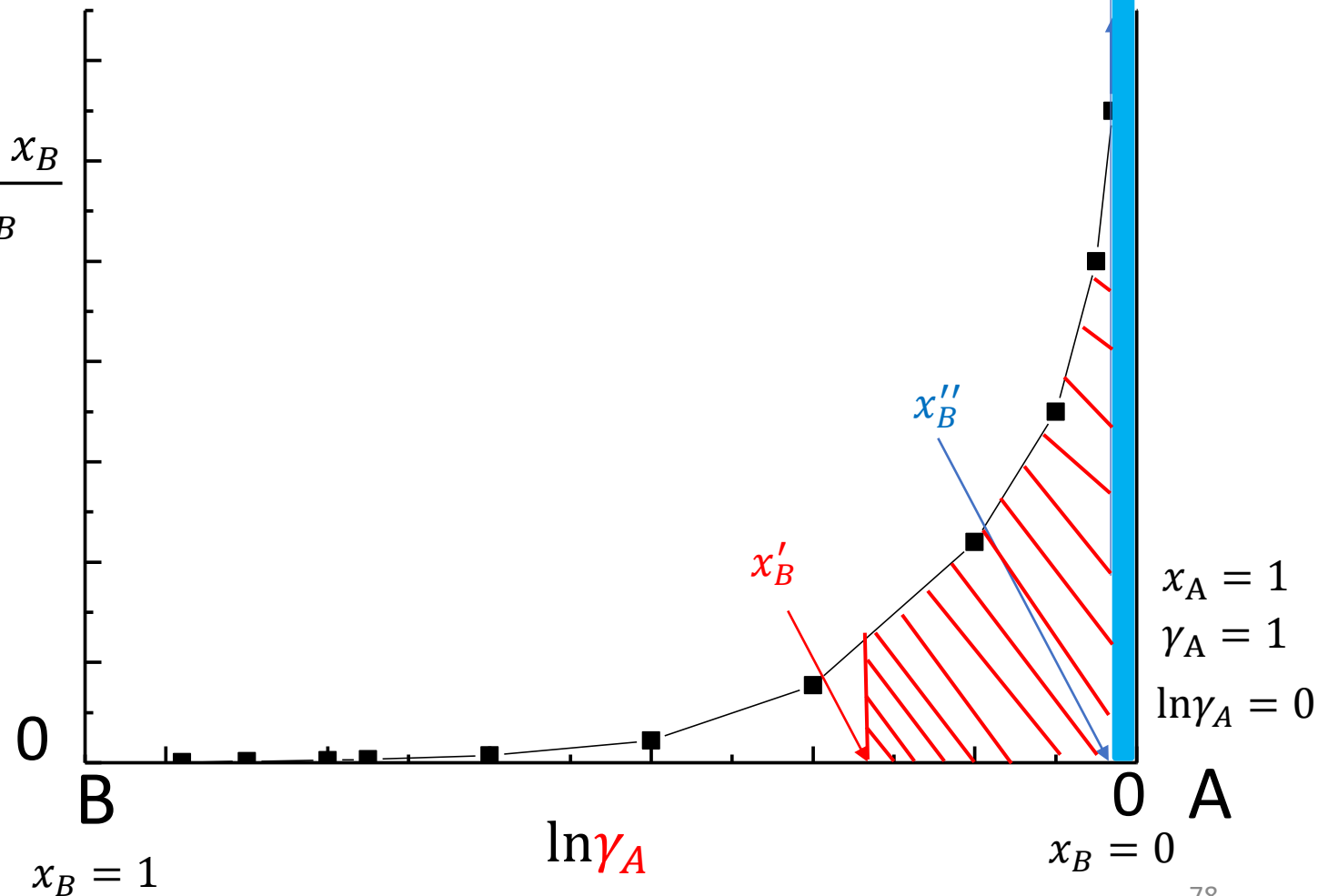
$$\ln \gamma'_B = - \int_0^{x'_B} \frac{1 - x_B}{x_B} d \ln \gamma_A \quad (8)$$

$$\ln \gamma_A = c \times x_B^2 \quad (9)$$

$$\frac{1 - x_B}{x_B}$$

(B) Ολοκληρώνουμε από $x_B = x''_B$ έως $x_B = x'_B$

Αυτό το ολοκλήρωμα μπορεί να υπολογιστεί γραφικά



ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.
ΠΡΟΣΘΕΤΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ή ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΕΡΙΣΣΕΙΑΣ (EXCESS FUNCTIONS)

1/6

Τα θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά των πραγματικών διαλυμάτων (κυρίως μη ηλεκτρολυτών)

συχνά εκφράζονται με τις:

ΠΡΟΣΘΕΤΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ (ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΕΡΙΣΣΕΙΑΣ)



Ποσότητες κατά τις οποίες οι G, S, H
ενός διαλύματος υπερβαίνουν τις αντίστοιχες των
υποθετικών ιδανικών διαλυμάτων ίδιας σύστασης

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.
ΠΡΟΣΘΕΤΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ή ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΕΡΙΣΣΕΙΑΣ (EXCESS FUNCTIONS)

2/6

Τα θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά των πραγματικών διαλυμάτων (κυρίως μη ηλεκτρολυτών

συχνά εκφράζονται με τις:

ΠΡΟΣΘΕΤΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ (ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΕΡΙΣΣΕΙΑΣ)



Ποσότητες κατά τις οποίες οι G, S, H
 ενός διαλύματος υπερβαίνουν τις αντίστοιχες των
 υποθετικών ιδανικών διαλυμάτων ίδιας σύστασης

Η πρόσθετη G είναι στενά συνδεδεμένη με τους συντελεστές ενεργότητας

$$\left. \begin{aligned} G &= \sum n_i \mu_i \\ \mu_i &= \mu_i^*(T, p) + RT \ln \gamma_i x_i \end{aligned} \right\} \longrightarrow G = \sum n_i \mu_i^* + RT \sum n_i \ln x_i + \underbrace{RT \sum n_i \ln \gamma_i}_{\text{Μηδέν για ιδανικό διάλυμα}}$$

Μηδέν για ιδανικό διάλυμα

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.
ΠΡΟΣΘΕΤΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ή ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΕΡΙΣΣΕΙΑΣ (EXCESS FUNCTIONS)

3/6

$$G = \sum n_i \mu_i$$
$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln \gamma_i x_i$$

} → $G = \sum n_i \mu_i^* + RT \sum n_i \ln x_i + RT \sum n_i \ln \gamma_i$

Μηδέν για ιδανικό διάλυμα

$$G^E = RT \sum n_i \ln \gamma_i$$

Πρόσθετη ελεύθερη ενέργεια Gibbs
(Excess Gibbs Free Energy)

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.
ΠΡΟΣΘΕΤΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ή ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΕΡΙΣΣΕΙΑΣ (EXCESS FUNCTIONS)

4/6

$$G = \sum n_i \mu_i$$

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

} →

$$G = \sum n_i \mu_i^* + RT \sum n_i \ln x_i + RT \sum n_i \ln \gamma_i$$

Μηδέν για ιδανικό διάλυμα

$$G^E = RT \sum n_i \ln \gamma_i$$

Πρόσθετη ελεύθερη ενέργεια Gibbs
(Excess Gibbs Free Energy)

$$dG^E = RT \sum n_i d \ln \gamma_i + RT \sum \ln \gamma_i dn_i$$

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.
ΠΡΟΣΘΕΤΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ή ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΕΡΙΣΣΕΙΑΣ (EXCESS FUNCTIONS)

5/6

$$G = \sum n_i \mu_i$$

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

} →

$$G = \sum n_i \mu_i^* + RT \sum n_i \ln x_i + RT \sum n_i \ln \gamma_i$$

Μηδέν για ιδανικό διάλυμα

$$G^E = RT \sum n_i \ln \gamma_i$$

Πρόσθετη ελεύθερη ενέργεια Gibbs
 (Excess Gibbs Free Energy)

(p, T): σταθ

$$dG^E = RT \sum n_i d \ln \gamma_i + RT \sum \ln \gamma_i dn_i$$

(Gibbs - Duhem)

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.
ΠΡΟΣΘΕΤΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ή ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΕΡΙΣΣΕΙΑΣ (EXCESS FUNCTIONS)

6/6

$$dG^E = RT \sum \ln \gamma_i dn_i \quad \longrightarrow \quad \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} = RT \ln \gamma_i$$

Εάν δηλαδή, μπορούμε μέσω μιας μοριακής θεωρίας να συνδέσουμε την G^E με τη σύσταση, τότε οι συντελεστές ενεργότητας, γ_i , μπορούν να υπολογιστούν με διαφόριση της G^E ως προς τους αριθμούς moles

ΚΑΝΟΝΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ

Αυτό για το οποίο: $S^E = 0$, οπότε $G^E = H^E$



ΕΝΑ ΜΕΓΑΛΟ ΦΩΤΕΙΝΟ ΚΑΛΟΚΑΙΡΙ