

ΧΗΜΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

16^η Διάλεξη: Πέμπτη 25.04.2024, 10.15-11.00

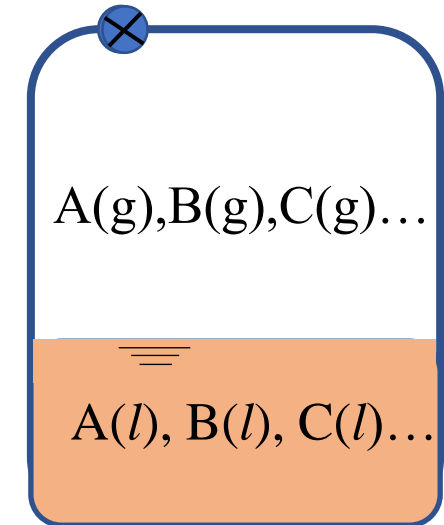
17^η Διάλεξη: Παρασκευή 26.04.2024, 11.15-12.00

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΜΕΡΟΣ Β

**Μείγματα υγρών σε ισορροπία με ατμούς.
Εφαρμογή της εξίσωσης Gibbs-Duhem στις καμπύλες των
μερικών πιέσεων**

Θεωρούμε ένα Σύστημα πολλών συστατικών σε ισορροπία με τους ατμούς.

- Η θερμοκρασία είναι σταθερή. $T = \text{const.}$
- Η σύσταση μπορεί να μεταβάλλεται



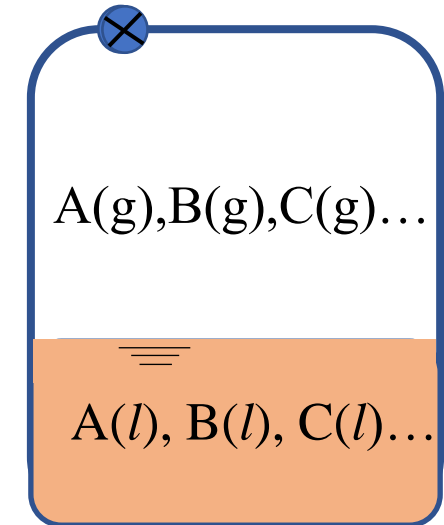
**Μείγματα υγρών σε ισορροπία με ατμούς.
Εφαρμογή της εξίσωσης Gibbs-Duhem στις καμπύλες των
μερικών πιέσεων**

Θεωρούμε ένα Σύστημα πολλών συστατικών σε ισορροπία με τους ατμούς.

- Η θερμοκρασία είναι σταθερή. $T = const.$
- Η σύσταση μπορεί να μεταβάλλεται



Η εξίσωση Gibbs-Duhem: $SdT - Vdp + \sum n_i d\mu_i = 0$




**Μείγματα υγρών σε ισορροπία με ατμούς.
Εφαρμογή της εξίσωσης Gibbs-Duhem στις καμπύλες των
μερικών πιέσεων**

Θεωρούμε ένα Σύστημα πολλών συστατικών σε ισορροπία με τους ατμούς.

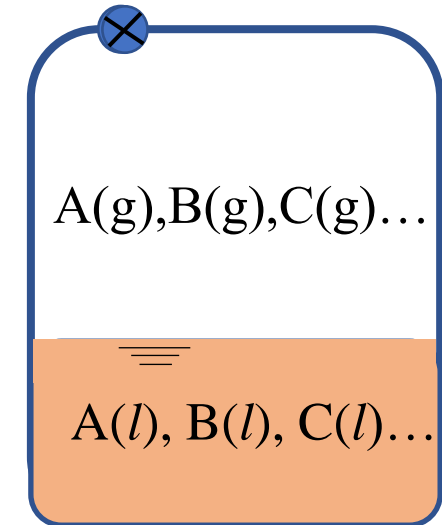
- Η θερμοκρασία είναι σταθερή. $T = const.$
- Η σύσταση μπορεί να μεταβάλλεται



Η εξίσωση Gibbs-Duhem: $SdT - Vdp + \sum n_i d\mu_i = 0$

 $T = const$

$$\sum n_i d\mu_i = Vdp \quad (1)$$



Μείγματα υγρών σε ισορροπία με ατμούς. Εφαρμογή της εξίσωσης Gibbs-Duhem στις καμπύλες των μερικών πιέσεων

Θεωρούμε ένα Σύστημα πολλών συστατικών σε ισορροπία με τους ατμούς.

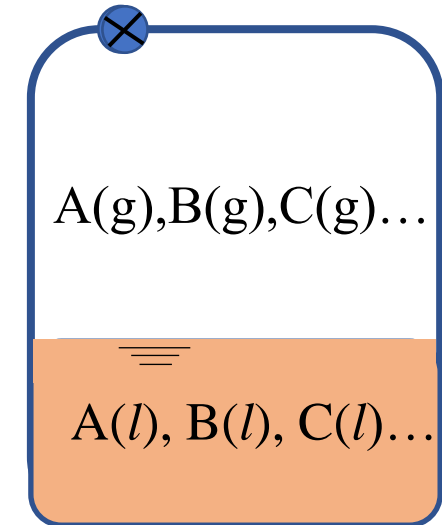
- Η θερμοκρασία είναι σταθερή. $T = const.$
- Η σύσταση μπορεί να μεταβάλλεται

Η εξίσωση Gibbs-Duhem: $SdT - Vdp + \sum n_i d\mu_i = 0$

$T = const$

$$\sum n_i d\mu_i = Vdp \quad (1)$$

Η σχέση (1) εφαρμόζεται για κάθε φάση.
Την εφαρμόζουμε εδώ για την υγρή φάση (διάλυμα)

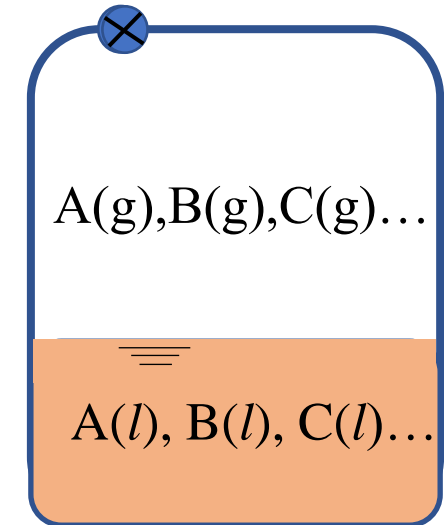


V : όγκος διαλύματος
 n_i : οι αριθμοί moles των συστατικών
στην υγρή φάση

Ισορροπία:  $\mu_{i(l)} = \mu_{i(g)}$

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

Ιδανική αέρια φάση
Ρεαλιστική παραδοχή!!



Ισορροπία: 

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

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

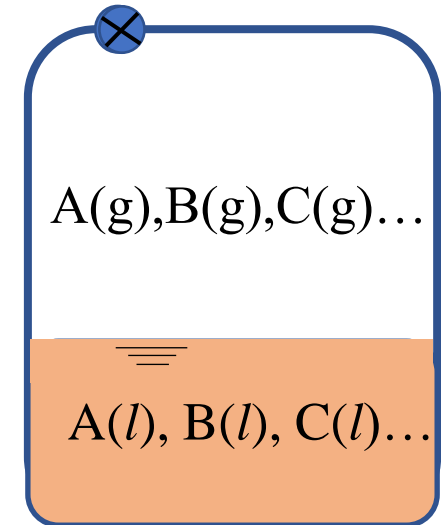


$$\mu_{i(l)} = \mu_{i(g)}^0 + RT \ln p_i$$



$T = \text{const}$

$$d\mu_{i(l)} = RT \ln p_i$$



Ισοροπία: $\mu_{i(l)} = \mu_{i(g)}$

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

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

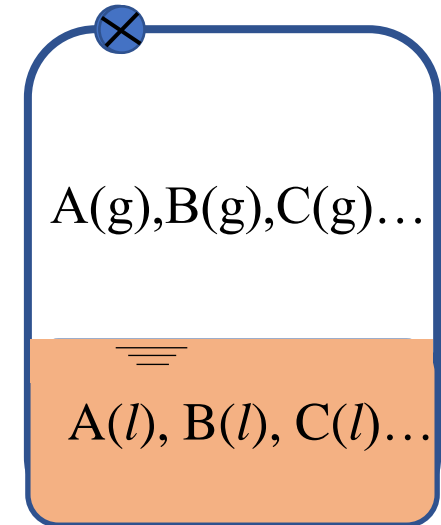
$T = \text{const}$

$d\mu_{i(l)} = RT \ln p_i$

και η (1): $\sum n_{i(l)} d\mu_{i(l)} = V dp$

$RT \sum n_{i(l)} d \ln p_i = V dp$ (2)

Η σχέση συνδέει τις αλλαγές στη συνολική πίεση (p) με τις αλλαγές στις μερικές πιέσεις, p_i



και η

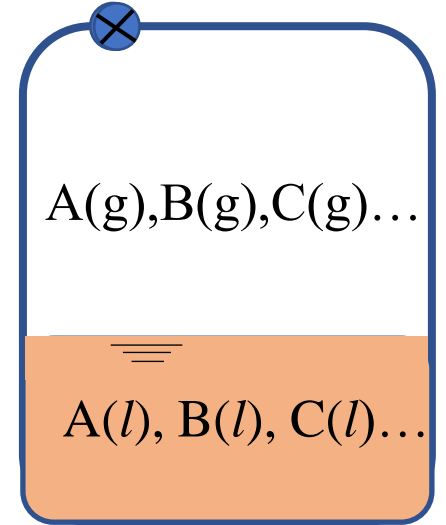
$$(1) \sum n_{i(l)} d\mu_{i(l)} = Vdp$$



$$RT \sum n_{i(l)} d\ln p_i = Vdp \quad (2)$$



Η σχέση συνδέει τις αλλαγές στη συνολική πίεση (p) με τις αλλαγές στις μερικές πιέσεις, p_i

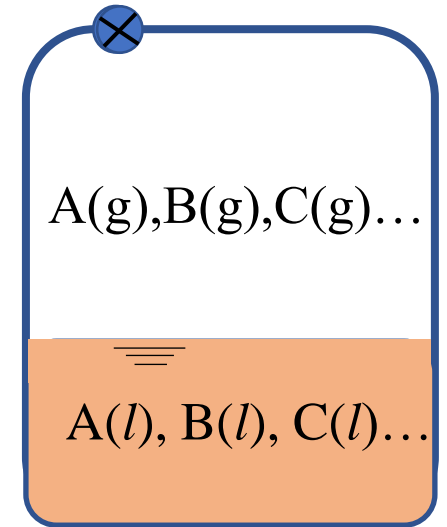


- Ένα διφασικό Σύστημα ($P = 2$) με C συστατικά έχει $F = C$ βαθμούς ελευθερίας.

$$\left. \begin{array}{l} F = C + 2 - P \\ \text{Εάν } P = 2 \end{array} \right\} \Rightarrow F = C$$

και η (1) $\sum n_{i(l)} d\mu_{i(l)} = Vdp$ \rightarrow $RT \sum n_{i(l)} d\ln p_i = Vdp$ (2)

Η σχέση συνδέει τις αλλαγές στη συνολική πίεση (p) με τις αλλαγές στις μερικές πιέσεις, p_i



- Ένα διφασικό Σύστημα ($P = 2$) με C συστατικά έχει $F = C$ βαθμούς ελευθερίας.
- Η επιλογή της T και $C - 1$ γραμμομοριακών κλασμάτων, τα οποία προσδιορίζουν πχ τη σύσταση του υγρού οδηγεί στον καθορισμό των p και p_i υπό **$T = const$** .
- Η σχέση ανάμεσα στις μεταβολές των p και p_i υπό $T = const$ (καθώς μεταβάλλεται η σύσταση) δίνεται από τη (2).

$$RT \sum n_{i(l)} d \ln p_i = V dp \quad (2)$$

\downarrow
 $\sum n_{i(l)}$

$$\sum x_i d \ln p_i = \frac{V dp}{RT \sum n_{i(l)}}$$



$$\sum x_i d \ln p_i = \frac{v_l dp}{RT} \quad (3)$$

όπου: $v_l = \frac{V}{\sum n_{i(l)}}$

ο μέσος γραμμομοριακός όγκος της υγρής φάσης

$$x_i = \frac{n_i(l)}{\sum n_i(l)}$$

Trivial (αμελητέο
υπό τις προϋποθέσεις
που απαιτεί η ανάλυση)

$$\sum x_i d \ln p_i = \frac{v_l dp}{RT} \quad (3)$$

όπου: $v_l = \frac{V}{\sum n_{i(l)}}$

ο μέσος γραμμομοριακός
όγκος της υγρής φάσης

$$RT = p v_g$$

Trivial (αμελητέο
υπό τις προϋποθέσεις
που απαιτεί η ανάλυση)

$$\sum x_i d \ln p_i = \frac{v_l dp}{RT} \quad (3)$$

όπου: $v_l = \frac{V}{\sum n_{i(l)}}$

ο μέσος γραμμομοριακός
όγκος της υγρής φάσης

Θέτοντας: $RT = p v_g$

όπου: v_g : μέσος γραμμομοριακός
όγκος της αέριας φάσης

$$\sum x_i d \ln p_i = \frac{v_l}{v_g} d \ln p \quad (4)$$

Πρακτικά: $\frac{v_l}{v_g} \ll 1$

$$\sum x_i d \ln p_i = \frac{v_l}{v_g} d \ln p \quad (4)$$

Πρακτικά: $\frac{v_l}{v_g} \ll 1$



$$\sum x_i d \ln p_i = 0 \quad (5)$$

$$T = \text{const}$$

Εξίσωση Duhem - Margules

$$\sum x_i d \ln p_i = \frac{v_l}{v_g} d \ln p \quad (4)$$

Πρακτικά: $\frac{v_l}{v_g} \ll 1$



$$\sum x_i d \ln p_i = 0 \quad (5)$$

$$T = \text{const}$$


Εξίσωση Duhem - Margules

Για διαδικό Σύστημα (A, B) \longrightarrow $x_A d \ln p_A + x_B d \ln p_B = 0$
 $T = \text{const}$

Στο σημείο αυτό, αναγνωρίζουμε/διαπιστώνουμε ότι **οι όποιες μεταβολές στις p_A, p_B οφείλονται σε διαταραχές της σύστασης, dx_A , υπό $T = \text{const}$**

$$x_A \left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial x_A} \right)_T + x_B \left(\frac{\partial \ln p_B}{\partial x_A} \right)_T = 0 \quad (6) \quad \text{Εξίσωση Duhem - Margules}$$

$$x_A \left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial x_A} \right)_T + x_B \left(\frac{\partial \ln p_B}{\partial x_A} \right)_T = 0 \quad (6) \quad \text{Εξίσωση Duhem - Margules}$$


$$x_A + x_B = 1 \Rightarrow dx_A = -dx_B$$

$$x_A \left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial x_A} \right)_T = x_B \left(\frac{\partial \ln p_B}{\partial x_B} \right)_T$$

και

$$\frac{x_A}{p_A} \left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_T = \frac{x_B}{p_B} \left(\frac{\partial p_B}{\partial x_B} \right)_T \quad (7)$$

$$x_A \left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial x_A} \right)_T + x_B \left(\frac{\partial \ln p_B}{\partial x_A} \right)_T = 0 \quad (6)$$

Εξίσωση Duhem - Margules

$$\frac{x_A}{p_A} \left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_T = \frac{x_B}{p_B} \left(\frac{\partial p_B}{\partial x_B} \right)_T \quad (7)$$



Εδώ, υπονοείται μια σχέση μεταξύ των κλίσεων που έχουν οι καμπύλες p_A vs x_A και p_B vs x_B

$$x_A \left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial x_A} \right)_T + x_B \left(\frac{\partial \ln p_B}{\partial x_A} \right)_T = 0 \quad (6)$$

Εξίσωση Duhem - Margules

$$\frac{x_A}{p_A} \left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_T = \frac{x_B}{p_B} \left(\frac{\partial p_B}{\partial x_B} \right)_T \quad (7)$$

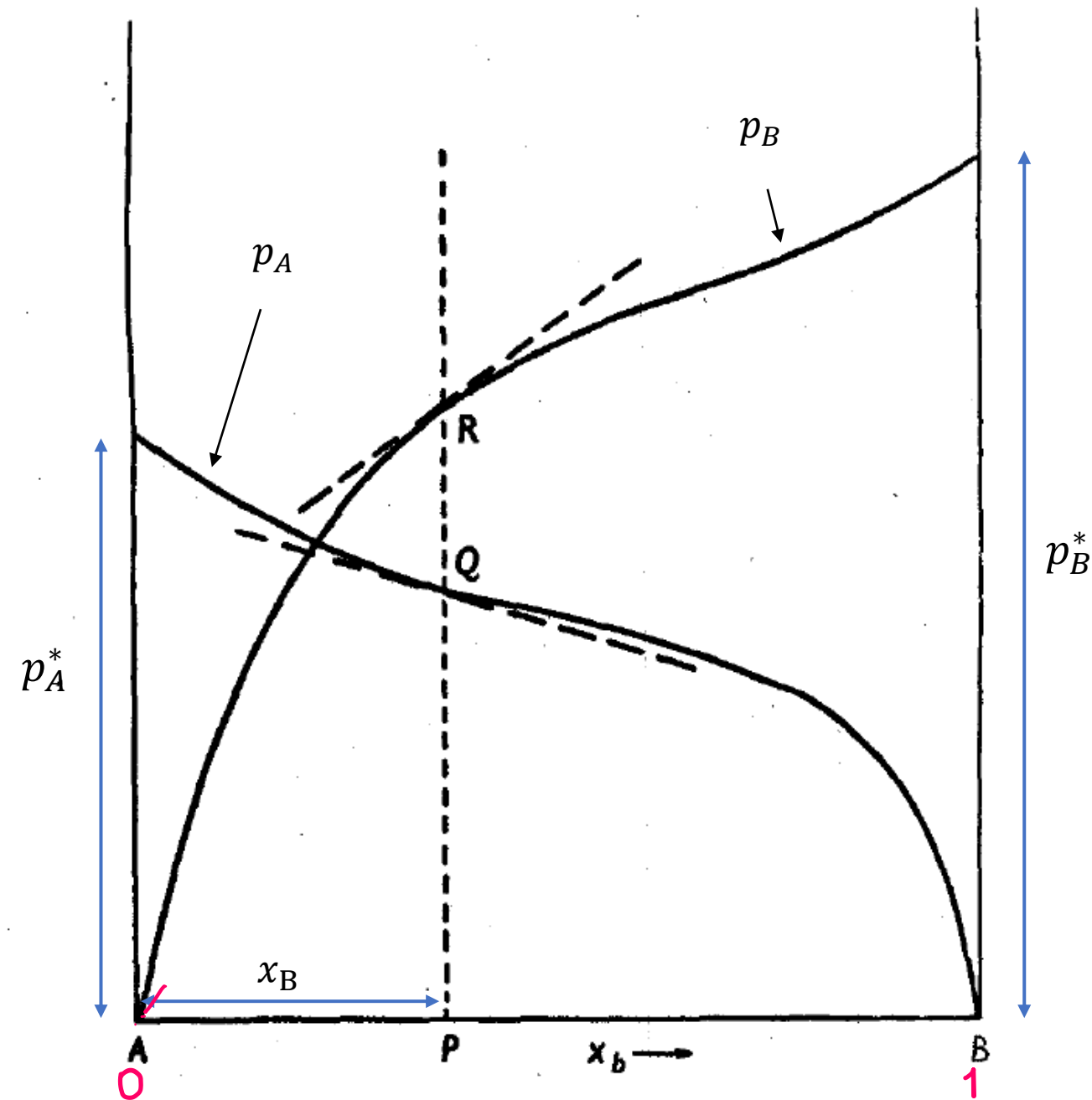


Εδώ, υπονοείται μια σχέση μεταξύ των κλίσεων που έχουν οι καμπύλες p_A vs x_A και p_B vs x_B



Δηλ. εάν μια μεταβολή dx_A (στο κλάσμα του A στην υγρή φάση) προκαλέσει μια μεταβολή/απόκριση dp_A στη μερική πίεση του A (πχ αύξηση), τότε θα προκληθεί μια συγκεκριμένη μεταβολή dp_B στη μερική πίεση του B (μείωση)

$$\text{Διότι: } \frac{x_A}{p_A}, \frac{x_B}{p_B} > 0 \text{ και } dx_A = -dx_B$$

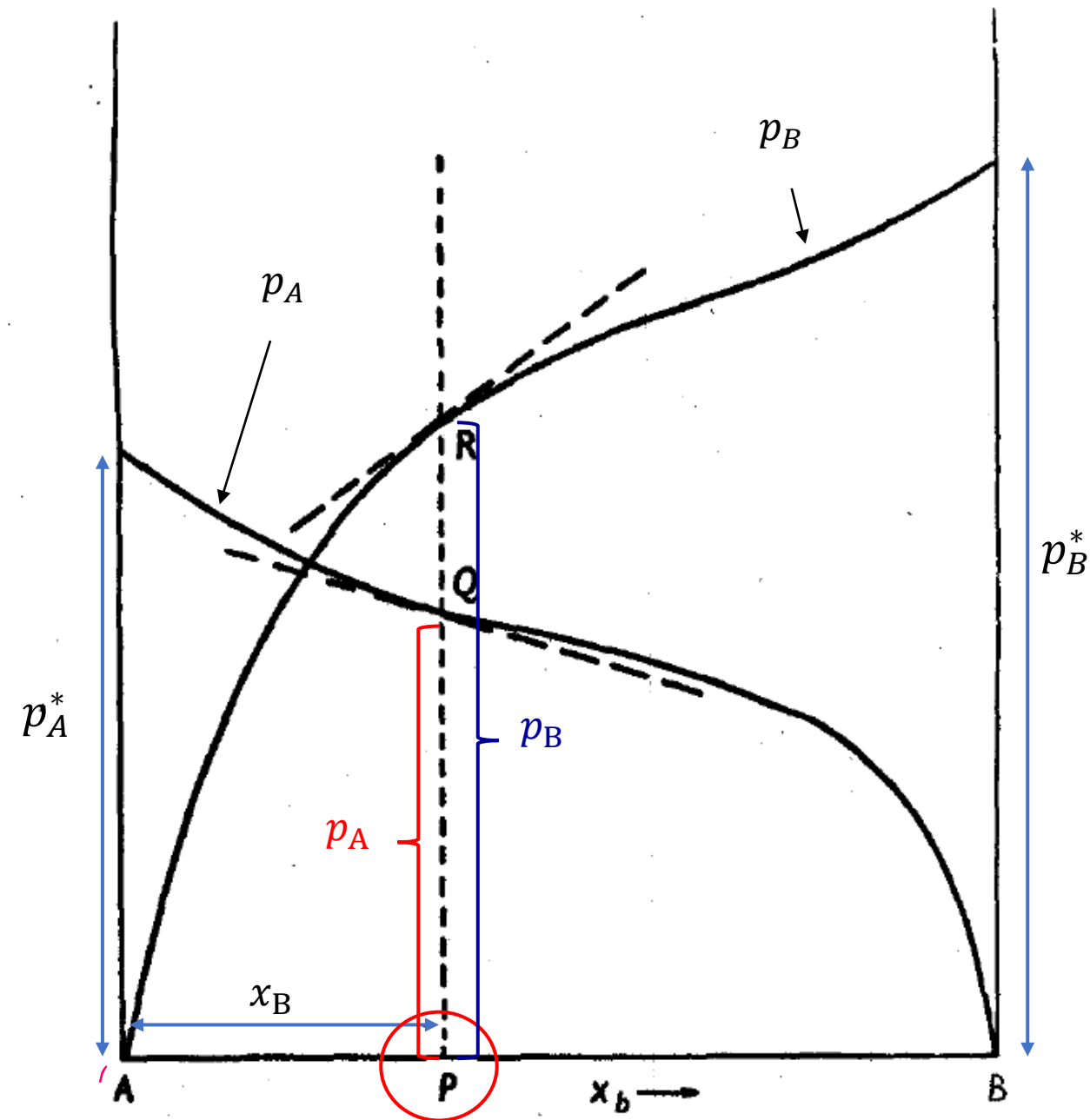


Εξίσωση Duhem - Margules

$$\frac{x_A}{p_A} \left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_T = \frac{x_B}{p_B} \left(\frac{\partial p_B}{\partial x_B} \right)_T \quad (7)$$

Εφαρμογή στις καμπύλες των μερικών πιέσεων

- Οι κλίσεις $\left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_T$ και $\left(\frac{\partial p_B}{\partial x_B} \right)_T$ θα πρέπει να είναι ομόσημες



Εξίσωση Duhem - Margules

$$\frac{x_A}{p_A} \left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_T = \frac{x_B}{p_B} \left(\frac{\partial p_B}{\partial x_B} \right)_T \quad (7)$$

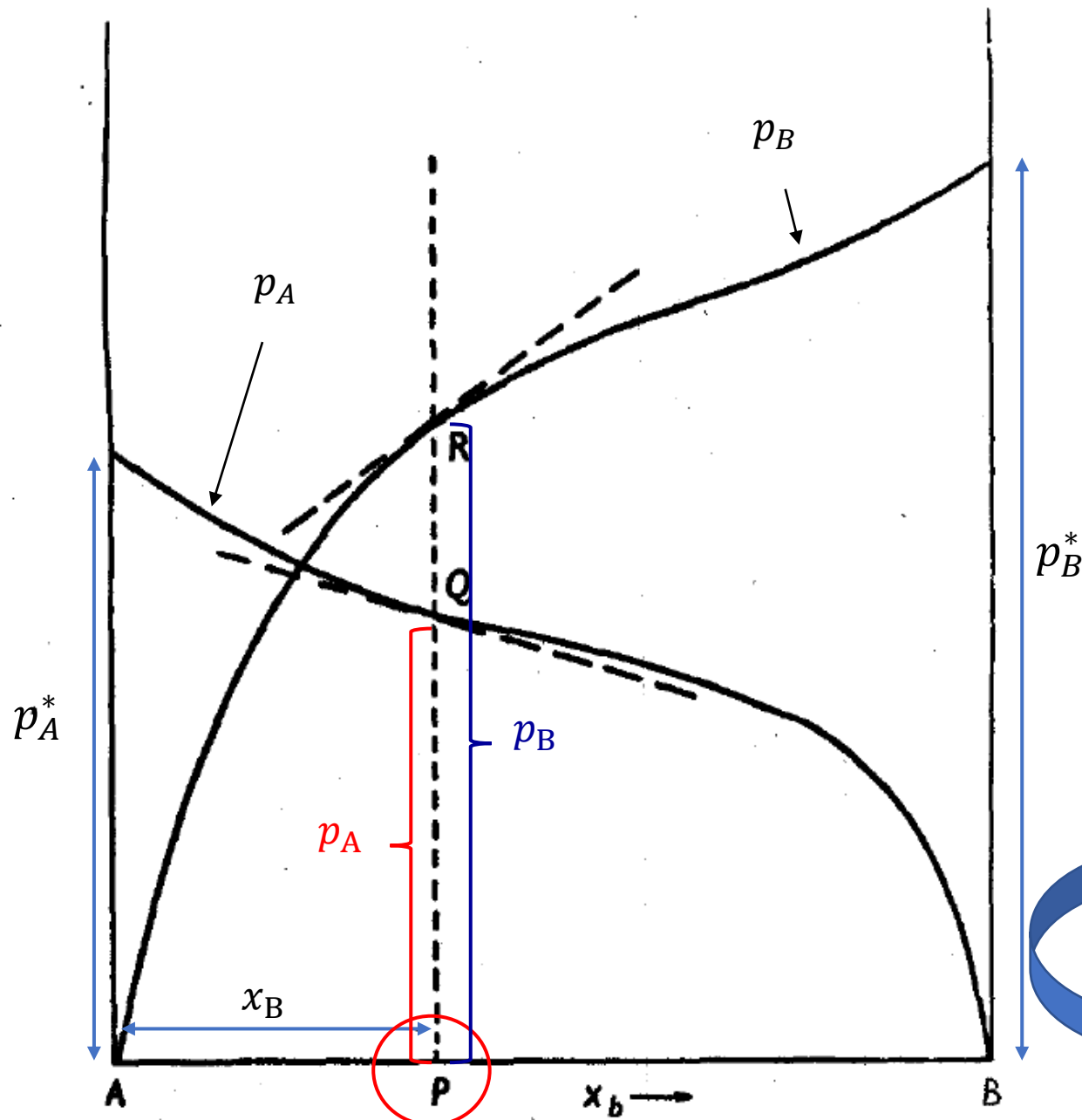
Εφαρμογή στις καμπύλες των μερικών πιέσεων

- Οι κλίσεις $\left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_T$ και $\left(\frac{\partial p_B}{\partial x_B} \right)_T$ θα πρέπει να είναι ομόσημες

Έστω διάλυμα σύστασης **P** $x_B = (AP)$

$$p_A = (PQ)$$

$$p_B = (PR)$$



Εξίσωση Duhem - Margules

$$\frac{x_A}{p_A} \left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_T = \frac{x_B}{p_B} \left(\frac{\partial p_B}{\partial x_B} \right)_T \quad (7)$$

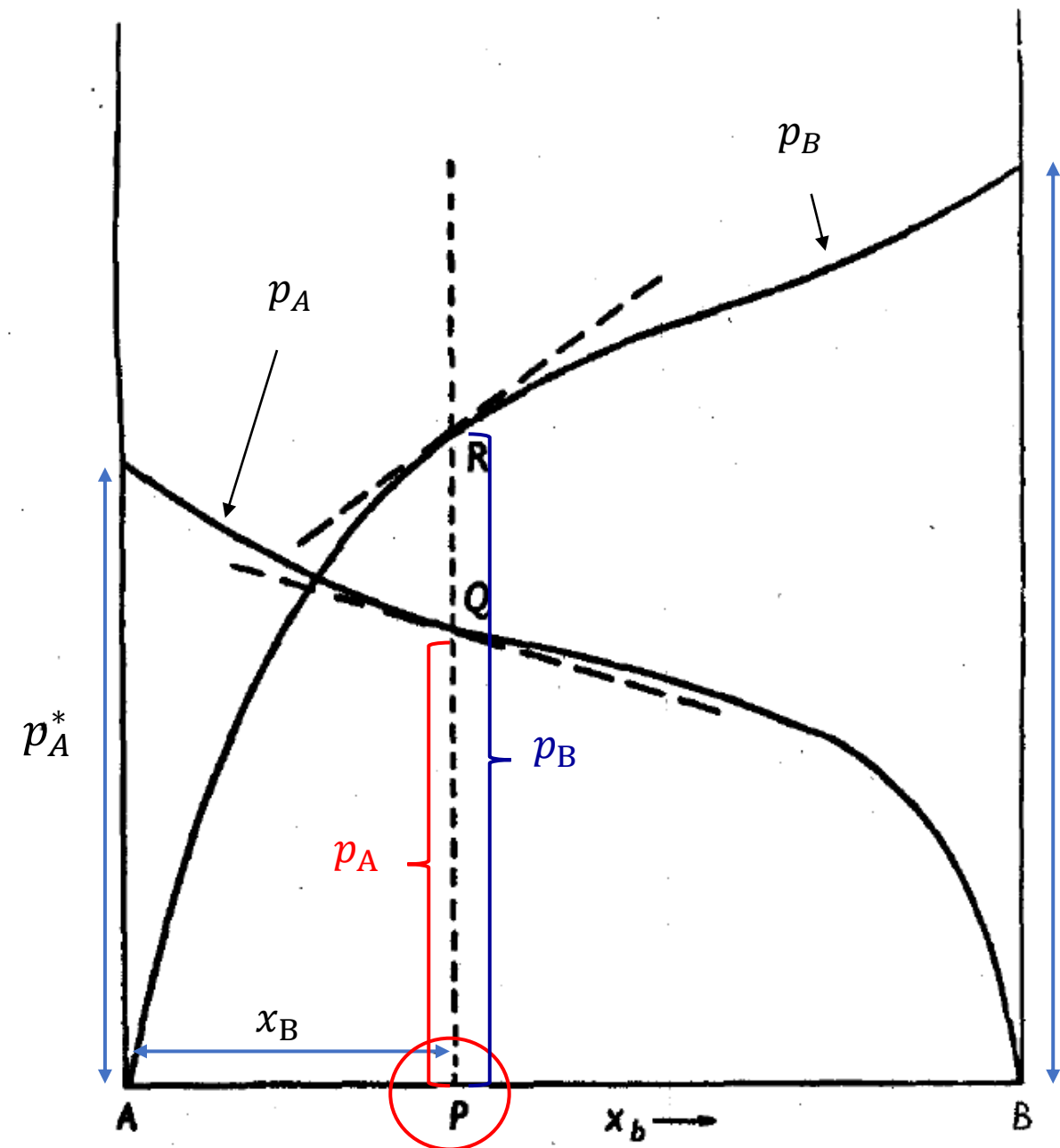
Εφαρμογή στις καμπύλες των μερικών πιέσεων

- Οι κλίσεις $\left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_T$ και $\left(\frac{\partial p_B}{\partial x_B} \right)_T$ θα πρέπει να είναι ομόσημες

Έστω διάλυμα σύστασης **P** $x_B = (AP)$
 $p_A = (PQ)$
 $p_B = (PR)$

$$\frac{x_B}{p_B} = \frac{(AP)}{(PR)} \quad \frac{x_A}{p_A} = \frac{(BP)}{(PQ)}$$

$\left(\frac{\partial p_B}{\partial x_B} \right)_T$: κλίση στο R $\left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_T$: κλίση στο Q



Εξίσωση Duhem - Margules

$$\frac{x_A}{p_A} \left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_T = \frac{x_B}{p_B} \left(\frac{\partial p_B}{\partial x_B} \right)_T \quad (7)$$

Εφαρμογή στις καμπύλες των μερικών πιέσεων

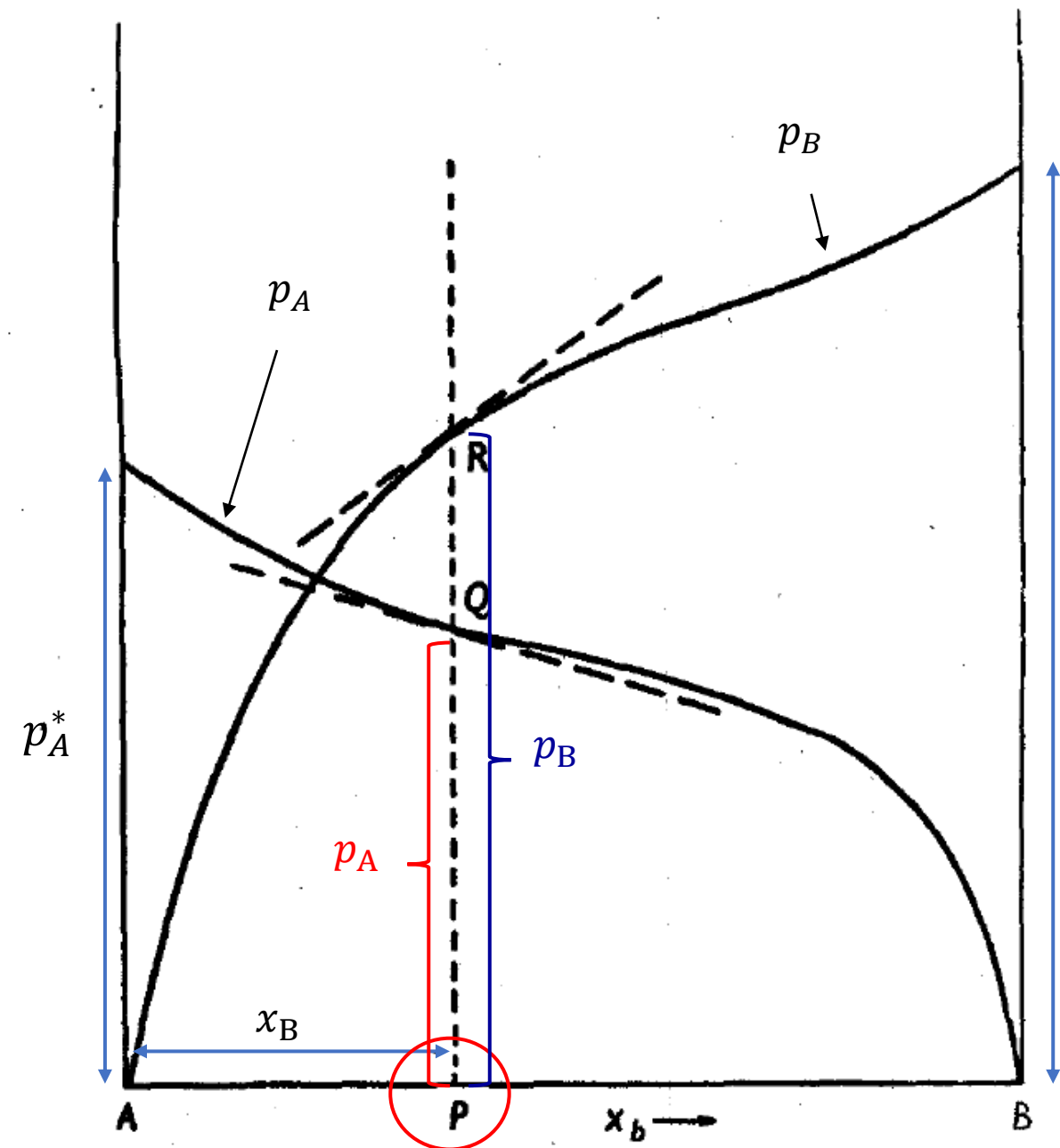
- Οι κλίσεις $\left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_T$ και $\left(\frac{\partial p_B}{\partial x_B} \right)_T$ θα πρέπει να είναι ομόσημες

Έστω διάλυμα σύστασης **P** $x_B = (AP)$
 $p_A = (PQ)$
 $p_B = (PR)$

$$\frac{x_B}{p_B} = \frac{(AP)}{(PR)} \qquad \frac{x_A}{p_A} = \frac{(BP)}{(PQ)}$$

$\left(\frac{\partial p_B}{\partial x_B} \right)_T$: κλίση στο R $\left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_T$: κλίση στο Q

Οι ανωτέρω ποσότητες που προσδιορίζονται από το διάγραμμα πρέπει να ικανοποιούν την D-M (7) σε κάθε σύσταση



Εξίσωση Duhem - Margules

$$\frac{x_A}{p_A} \left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_T = \frac{x_B}{p_B} \left(\frac{\partial p_B}{\partial x_B} \right)_T \quad (7)$$

Εφαρμογή στις καμπύλες των μερικών πιέσεων

$$\frac{x_B}{p_B} = \frac{(AP)}{(PR)} \quad \frac{x_A}{p_A} = \frac{(BP)}{(PQ)}$$

$$\left(\frac{\partial p_B}{\partial x_B} \right)_T : \text{κλίση στο R} \quad \left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_T : \text{κλίση στο Q}$$

Οι ανωτέρω ποσότητες που προσδιορίζονται από το διάγραμμα πρέπει να ικανοποιούν την D-M (7) σε **κάθε σύσταση**



Χρήση της D-M (7) για έλεγχο αξιοπιστίας πειραματικών μετρήσεων p_i vs x_i

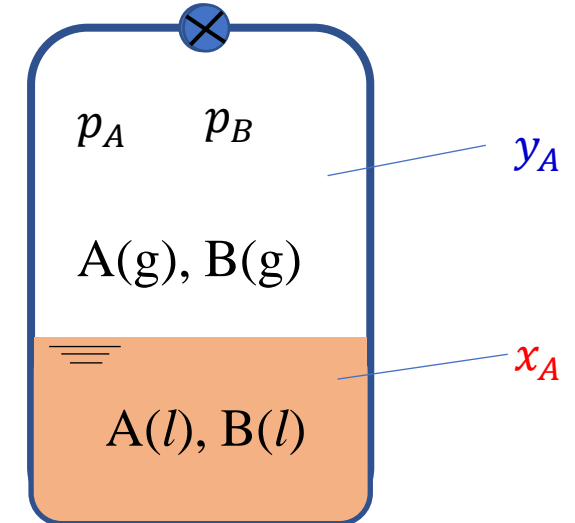
Μια ενδιαφέρουσα εφαρμογή της εξ. Duhem – Margules.

1/8

Όταν ισχύει ο N. Henry για τη διαλυμένη ουσία \longrightarrow ισχύει ο N. Raoult για το διαλύτη!

Έστω ένα διάλυμα (A,B), αραιό ως προς B, σε ισορροπία με τους ατμούς των A, B.

N. Henry για τη διαλυμένη ουσία B: $x_B \rightarrow 0$: $p_B = K_B x_B$



Μια ενδιαφέρουσα εφαρμογή της εξ. Duhem – Margules.

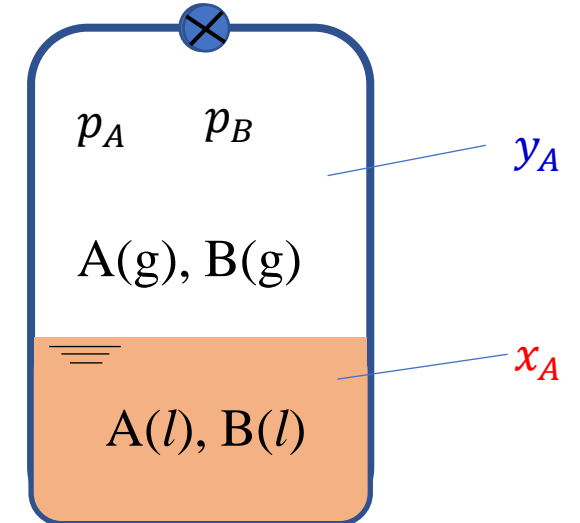
2/8

Όταν ισχύει ο N. Henry για τη διαλυμένη ουσία \longrightarrow ισχύει ο N. Raoult για το διαλύτη!

Έστω ένα διάλυμα (A,B), αραιό ως προς B, σε ισορροπία με τους ατμούς των A, B.

N. Henry για τη διαλυμένη ουσία B: $x_B \rightarrow 0$: $p_B = K_B x_B$

(7) Duhem-Margules
$$\frac{x_A}{p_A} \left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_T = \frac{x_B}{p_B} \left(\frac{\partial p_B}{\partial x_B} \right)_T$$



Μια ενδιαφέρουσα εφαρμογή της εξ. Duhem – Margules.

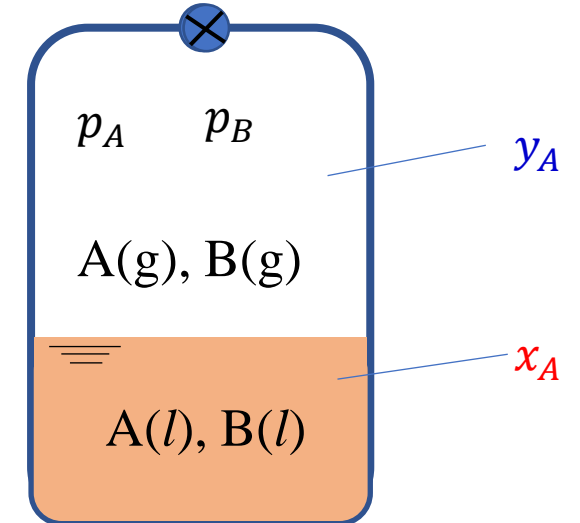
3/8

Όταν ισχύει ο Ν. Henry για τη διαλυμένη ουσία \longrightarrow ισχύει ο Ν. Raoult για το διαλύτη!

Έστω ένα διάλυμα (A,B), αραιό ως προς B, σε ισορροπία με τους ατμούς των A, B.

Ν. Henry για τη διαλυμένη ουσία B: $x_B \rightarrow 0$: $p_B = K_B x_B$

(7) Duhem-Margules $\frac{x_A}{p_A} \left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_T = \frac{x_B}{p_B} \left(\frac{\partial p_B}{\partial x_B} \right)_T \longrightarrow \frac{x_A}{p_A} \left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_T = \frac{1}{K_B} \cdot K_B$



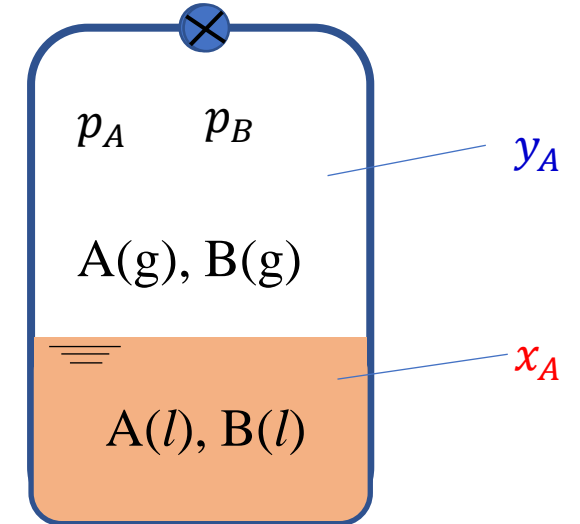
Μια ενδιαφέρουσα εφαρμογή της εξ. Duhem – Margules.

4/8

Όταν ισχύει ο Ν. Henry για τη διαλυμένη ουσία \longrightarrow ισχύει ο Ν. Raoult για το διαλύτη!

Έστω ένα διάλυμα (Α,Β), αραιό ως προς Β, σε ισορροπία με τους ατμούς των Α, Β.

Ν. Henry για τη διαλυμένη ουσία Β: $x_B \rightarrow 0 : p_B = K_B x_B$



(7) Duhem-Margules $\frac{x_A}{p_A} \left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_T = \frac{x_B}{p_B} \left(\frac{\partial p_B}{\partial x_B} \right)_T \longrightarrow \frac{x_A}{p_A} \left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_T = \frac{1}{K_B} \cdot K_B$

$\longrightarrow \frac{x_A}{p_A} \left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_T = 1 \longrightarrow \left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A} \right)_T = \frac{p_A}{x_A}$

$\longrightarrow \frac{dp_A}{p_A} = \frac{dx_A}{x_A} \Rightarrow \int \frac{dp_A}{p_A} = \int \frac{dx_A}{x_A}$

Αλλά: $x_A \rightarrow 1$

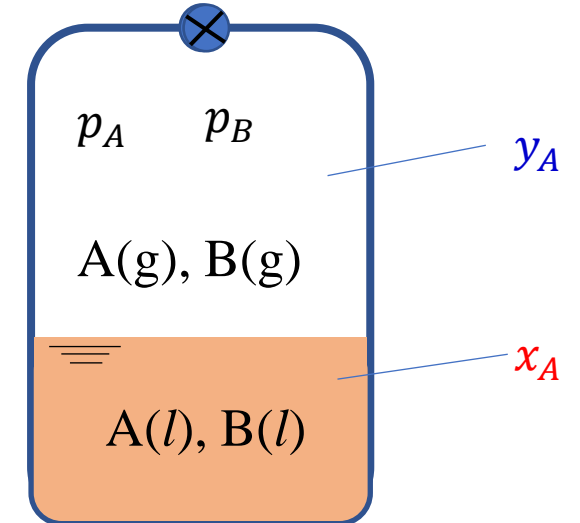
Μια ενδιαφέρουσα εφαρμογή της εξ. Duhem – Margules.

5/8

Όταν ισχύει ο Ν. Henry για τη διαλυμένη ουσία \longrightarrow ισχύει ο Ν. Raoult για το διαλύτη!

$$\frac{dp_A}{p_A} = \frac{dx_A}{x_A} \Rightarrow \int \frac{dp_A}{p_A} = \int \frac{dx_A}{x_A}$$

Αλλά: $x_A \rightarrow 1$



Μια ενδιαφέρουσα εφαρμογή της εξ. Duhem – Margules.

6/8

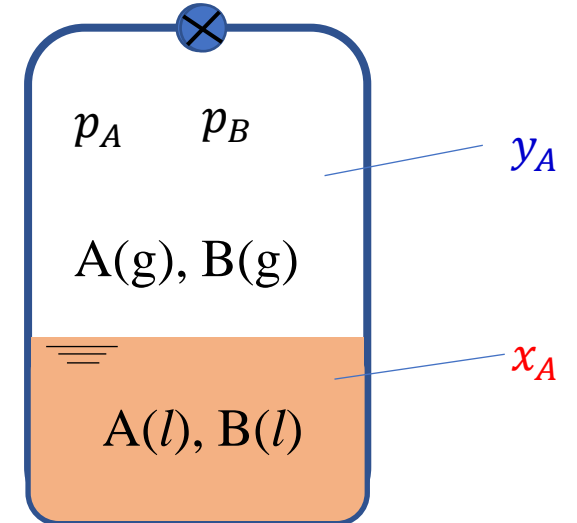
Όταν ισχύει ο Ν. Henry για τη διαλυμένη ουσία \longrightarrow ισχύει ο Ν. Raoult για το διαλύτη!

$$\frac{dp_A}{p_A} = \frac{dx_A}{x_A} \Rightarrow \int \frac{dp_A}{p_A} = \int \frac{dx_A}{x_A}$$

$$\longrightarrow \int \frac{dp_A}{p_A} = \int_{x_A}^1 \frac{dx_A}{x_A}$$

Αλλά: $x_A \rightarrow 1$

Όρια x_A : από $x_A = x_A$
έως $x_A = 1$



Μια ενδιαφέρουσα εφαρμογή της εξ. Duhem – Margules.

7/8

Όταν ισχύει ο Ν. Henry για τη διαλυμένη ουσία \longrightarrow ισχύει ο Ν. Raoult για το διαλύτη!

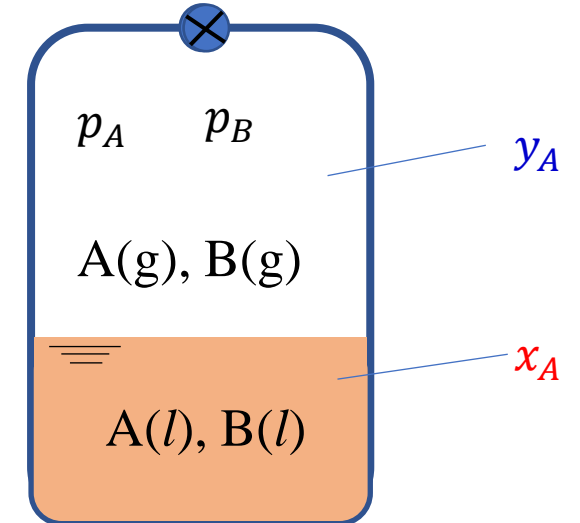
$$\frac{dp_A}{p_A} = \frac{dx_A}{x_A} \Rightarrow \int \frac{dp_A}{p_A} = \int \frac{dx_A}{x_A}$$

$$\longrightarrow \int \frac{dp_A}{p_A} = \int_{x_A}^1 \frac{dx_A}{x_A}$$

Αλλά: $x_A \rightarrow 1$

Όρια x_A : από $x_A = x_A$
έως $x_A = 1$

Όρια p_A : από $p_A = p_A$
έως $p_A = p_A^*$



$$\longrightarrow \int_{p_A}^{p_A^*} \frac{dp_A}{p_A} = \int_{x_A}^1 \frac{dx_A}{x_A}$$

$$\longrightarrow \ln \frac{p_A^*}{p_A} = \ln \frac{1}{x_A}$$


$$p_A = p_A^* x_A$$

με $x_A \rightarrow 1$

Ν. Raoult για το διαλύτη!

Μια ενδιαφέρουσα εφαρμογή της εξ. Duhem – Margules.

8/8

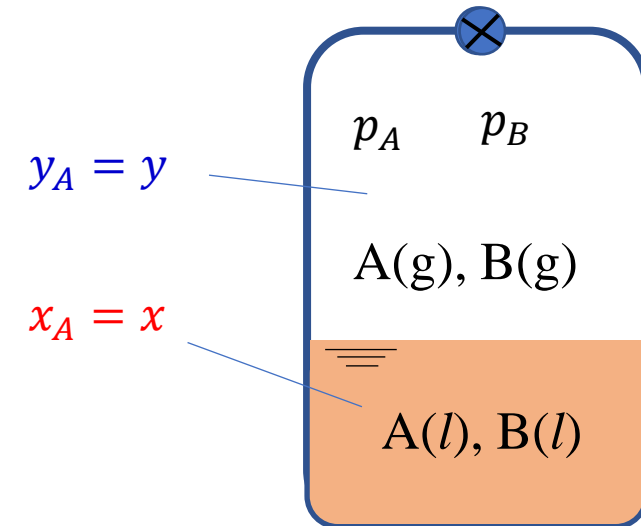
Όταν ισχύει ο N. Henry για τη διαλυμένη ουσία  ισχύει ο N. Raoult για το διαλύτη!

Δεν μπορούμε να αποδείξουμε το αντίστροφο!!

Αν δηλαδή ακολουθήσουμε αντίστοιχη (αντίστροφη) πορεία (ξεκινώντας δηλ. από το N. Raoult για την ουσία A, $x_A \rightarrow 1$) ΔΕΝ έχουμε «βολικά» όρια ολοκλήρωσης για να καταλήξουμε στο N. Henry για $x_B \rightarrow 0$

Εφαρμογή της εξ. Duhem – Margules (& Gibbs – Duhem) στην καμπύλη της ολικής πίεσης.

Η D-M (G-D) μπορεί να αποδοθεί σε μια ακόμη εξαιρετικά χρήσιμη μορφή με βάση την ολική πίεση, p



Εφαρμογή της εξ. Duhem – Margules (& Gibbs – Duhem) στην καμπύλη της ολικής πίεσης.

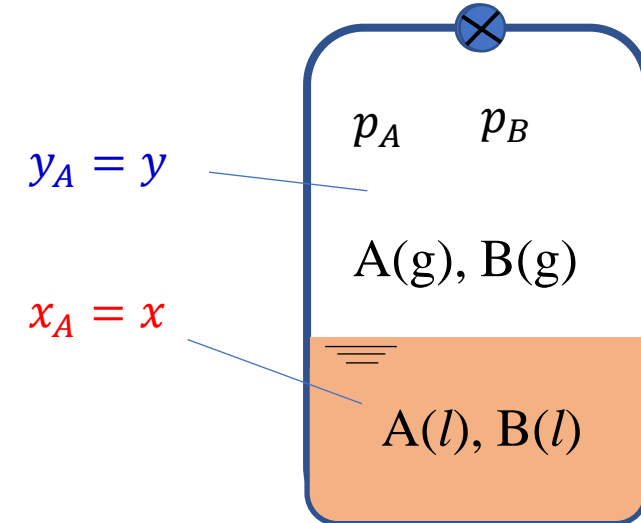
Η D-M (G-D) μπορεί να αποδοθεί σε μια ακόμη εξαιρετικά χρήσιμη μορφή με βάση την ολική πίεση, p

Εφόσον οι ατμοί αποτελούνται μόνο από A(g), B(g)
(δηλ. δεν υπάρχει κάποιο αδρανές αέριο) :



$$p_A = p \cdot y$$

$$p_B = p \cdot (1 - y)$$



Εφαρμογή της εξ. Duhem – Margules (& Gibbs – Duhem) στην καμπύλη της ολικής πίεσης.

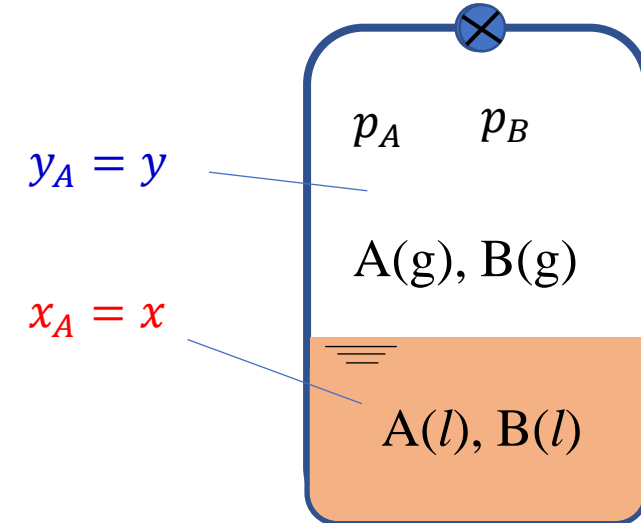
Η G-M (G-D) μπορεί να αποδοθεί σε μια ακόμη εξαιρετικά χρήσιμη μορφή με βάση την ολική πίεση, p

Εφόσον οι ατμοί αποτελούνται μόνο από A(g), B(g)
(δηλ. δεν υπάρχει κάποιο αδρανές αέριο) :



$$p_A = p \cdot y$$

$$p_B = p \cdot (1 - y)$$



$$(4) \quad \sum x_i d \ln p_i = \frac{v_l}{v_g} d \ln p \quad \longrightarrow \quad x d \ln(p \cdot y) + (1 - x) d \ln[p \cdot (1 - y)] = \frac{v_l}{v_g} d \ln p$$

$(T = const)$

Εφαρμογή της εξ. Duhem – Margules (& Gibbs – Duhem) στην καμπύλη της ολικής πίεσης.

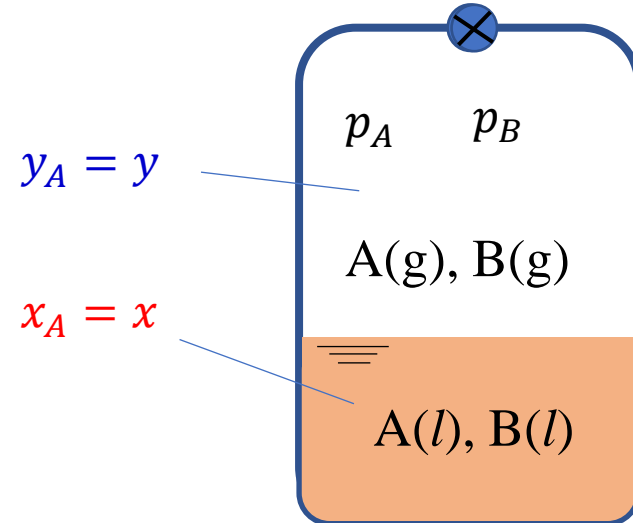
Η D-M (G-D) μπορεί να αποδοθεί σε μια ακόμη εξαιρετικά χρήσιμη μορφή με βάση την ολική πίεση, p

Εφόσον οι ατμοί αποτελούνται μόνο από A(g), B(g)
(δηλ. δεν υπάρχει κάποιο αδρανές αέριο) :



$$p_A = p \cdot y$$

$$p_B = p \cdot (1 - y)$$



$$(4) \quad \sum x_i d \ln p_i = \frac{v_l}{v_g} d \ln p \quad \rightarrow \quad x d \ln(p \cdot y) + (1 - x) d \ln[p \cdot (1 - y)] = \frac{v_l}{v_g} d \ln p$$

$(T = \text{const})$

$$\rightarrow \quad x \frac{dy}{y} + x d \ln p + (1 - x) \frac{d(1 - y)}{(1 - y)} + (1 - x) d \ln p = \frac{v_l}{v_g} d \ln p$$

$(T = \text{const})$

$$x \frac{dy}{y} + x d \ln p + (1-x) \frac{d(1-y)}{(1-y)} + (1-x) d \ln p = \frac{v_l}{v_g} d \ln p \quad \longrightarrow$$

$$\frac{x}{y} dy - \frac{(1-x)}{(1-y)} dy = \left(\frac{v_l}{v_g} - 1 \right) d \ln p \quad \longrightarrow$$

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial y} \right)_T = \frac{(y-x)}{y(1-y) \left(1 - \frac{v_l}{v_g} \right)} \quad (8)$$

Εκφράζει τη μεταβολή (του λογαρίθμου) της ολικής πίεσης ως προς τη σύσταση των ατμών υπό $(T = \text{const})$

$(T = \text{const})$

$$x \frac{dy}{y} + x d \ln p + (1-x) \frac{d(1-y)}{(1-y)} + (1-x) d \ln p = \frac{v_l}{v_g} d \ln p \quad \longrightarrow$$

$$\frac{x}{y} dy - \frac{(1-x)}{(1-y)} dy = \left(\frac{v_l}{v_g} - 1 \right) d \ln p \quad \longrightarrow$$

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial y} \right)_T = \frac{(y-x)}{y(1-y) \left(1 - \frac{v_l}{v_g} \right)} \quad (8)$$

$\frac{v_l}{v_g} \ll 1$

«+»

$(T = \text{const})$

$$x \frac{dy}{y} + x d \ln p + (1-x) \frac{d(1-y)}{(1-y)} + (1-x) d \ln p = \frac{v_l}{v_g} d \ln p$$

$$\frac{x}{y} dy - \frac{(1-x)}{(1-y)} dy = \left(\frac{v_l}{v_g} - 1 \right) d \ln p$$

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial y} \right)_T = \frac{(y-x)}{y(1-y) \left(1 - \frac{v_l}{v_g} \right)} \quad (8)$$

$\frac{v_l}{v_g} \ll 1$

$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial y} \right)_T$ και $(y-x)$: ομόσημα!

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial y}\right)_T = \frac{(y-x)}{y(1-y)\left(1-\frac{v_l}{v_g}\right)} \quad (8)$$

$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial y}\right)_T$ και $(y-x)$: ομόσημα!

Έστω μια αύξηση dy στο κλάσμα του A στην αέρια φάση.

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial y}\right)_T = \frac{(y-x)}{y(1-y)\left(1-\frac{v_l}{v_g}\right)} \quad (8)$$

$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial y}\right)_T$ και $(y-x)$:
ομόσημα!

Έστω μια αύξηση dy στο κλάσμα του A στην αέρια φάση.

➔ Αυτή μπορεί να προκαλέσει είτε μια αύξηση είτε μια μείωση στο $p_{ολ}$ (p)

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial y}\right)_T > 0$$

$$y - x > 0$$

Δηλ. η αέρια φάση είναι
πλουσιότερη σε A από την
υγρή φάση

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial y}\right)_T = \frac{(y-x)}{y(1-y)\left(1-\frac{v_l}{v_g}\right)} \quad (8)$$

Έστω μια αύξηση dy στο κλάσμα του A στην αέρια φάση.

➔ Αυτή μπορεί να προκαλέσει είτε μια **αύξηση** είτε μια **μείωση** στο $p_{ολ}$ (p)

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial y}\right)_T > 0$$

$$y - x > 0$$

Δηλ. η αέρια φάση είναι πλουσιότερη σε A από την υγρή φάση

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial y}\right)_T < 0$$

$$y - x < 0$$

Δηλ. η αέρια φάση είναι φτωχότερη σε A από την υγρή φάση

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial y}\right)_T = \frac{(y-x)}{y(1-y)\left(1-\frac{v_l}{v_g}\right)} \quad (8)$$

Αντίστοιχα, ένα συστατικό έχει μικρότερο κλάσμα στους ατμούς σε σχέση με την υγρή φάση ($y < x$)

εάν

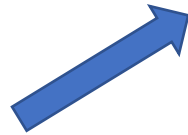
μια αύξηση dy στο κλάσμα του Α στην αέρια φάση προκαλεί μείωση στην ολική πίεση, $\left(\frac{\partial \ln p}{\partial y}\right)_T < 0$

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial y}\right)_T = \frac{(y-x)}{y(1-y)\left(1-\frac{v_l}{v_g}\right)} \quad (8)$$

Επιπλέον, όταν $\left(\frac{\partial \ln p}{\partial y}\right)_T = 0$, δηλ. σε συστάσεις όπου $p = p_{max}$ ή $p = p_{min}$




$$y = x, \quad 1 - y = 1 - x$$



Στο συμπέρασμα αυτό είχαμε φτάσει και όταν είχαμε αναφερθεί στα ΑΖΕΟΤΡΟΠΙΚΑ μείγματα

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial y}\right)_T = \frac{(y-x)}{y(1-y)\left(1 - \frac{v_l}{v_g}\right)} \quad (8)$$

$$1 - \frac{v_l}{v_g} \approx 1, \text{ διότι } \frac{v_l}{v_g} \ll 1$$


$$(8)' \quad \left(\frac{\partial \ln p}{\partial y}\right)_T = \frac{(y-x)}{y(1-y)}$$