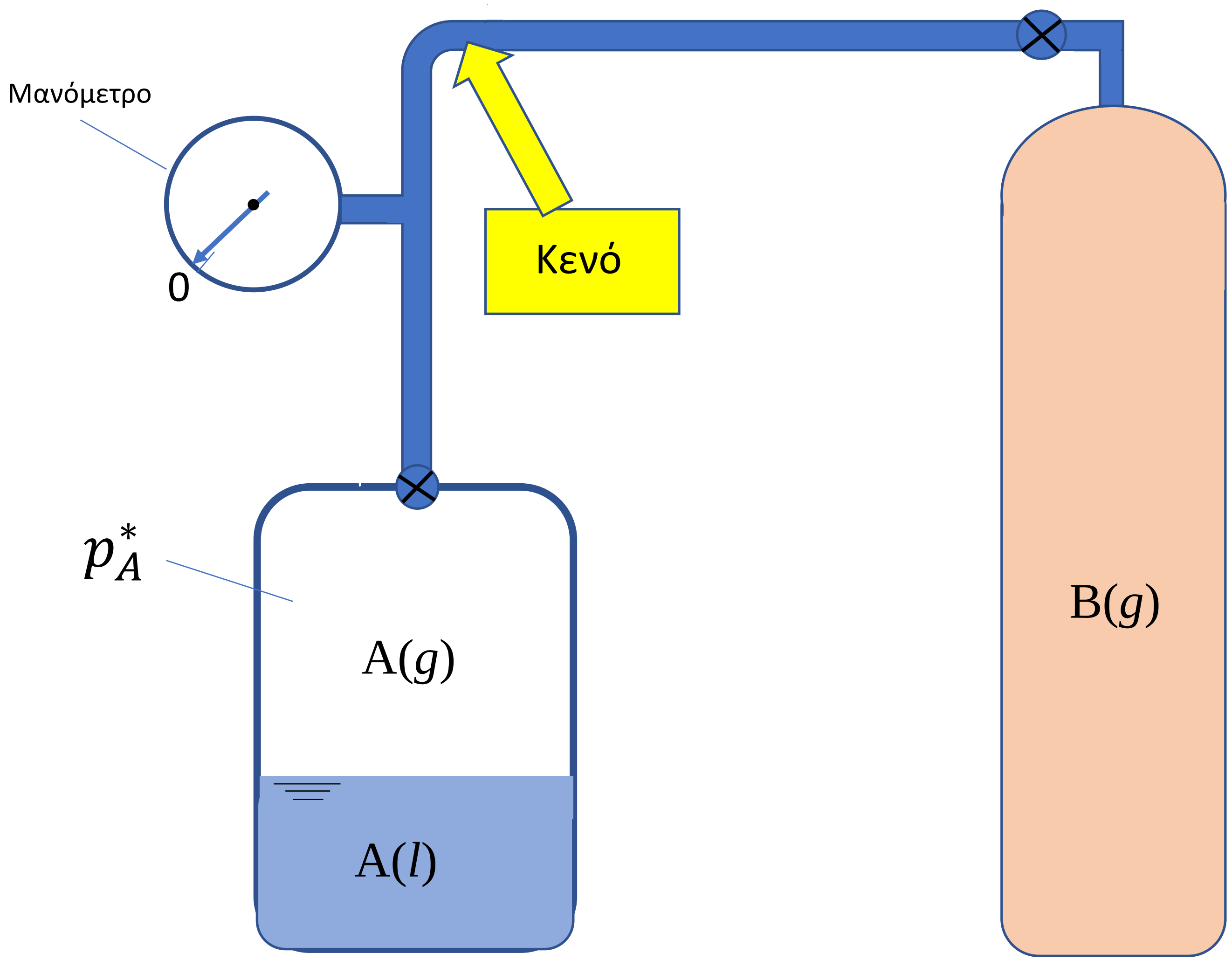
ΧΗΜΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

13^{η} Διάλεξη: Παρασκευή 12.04.2024, 11.15-12.00

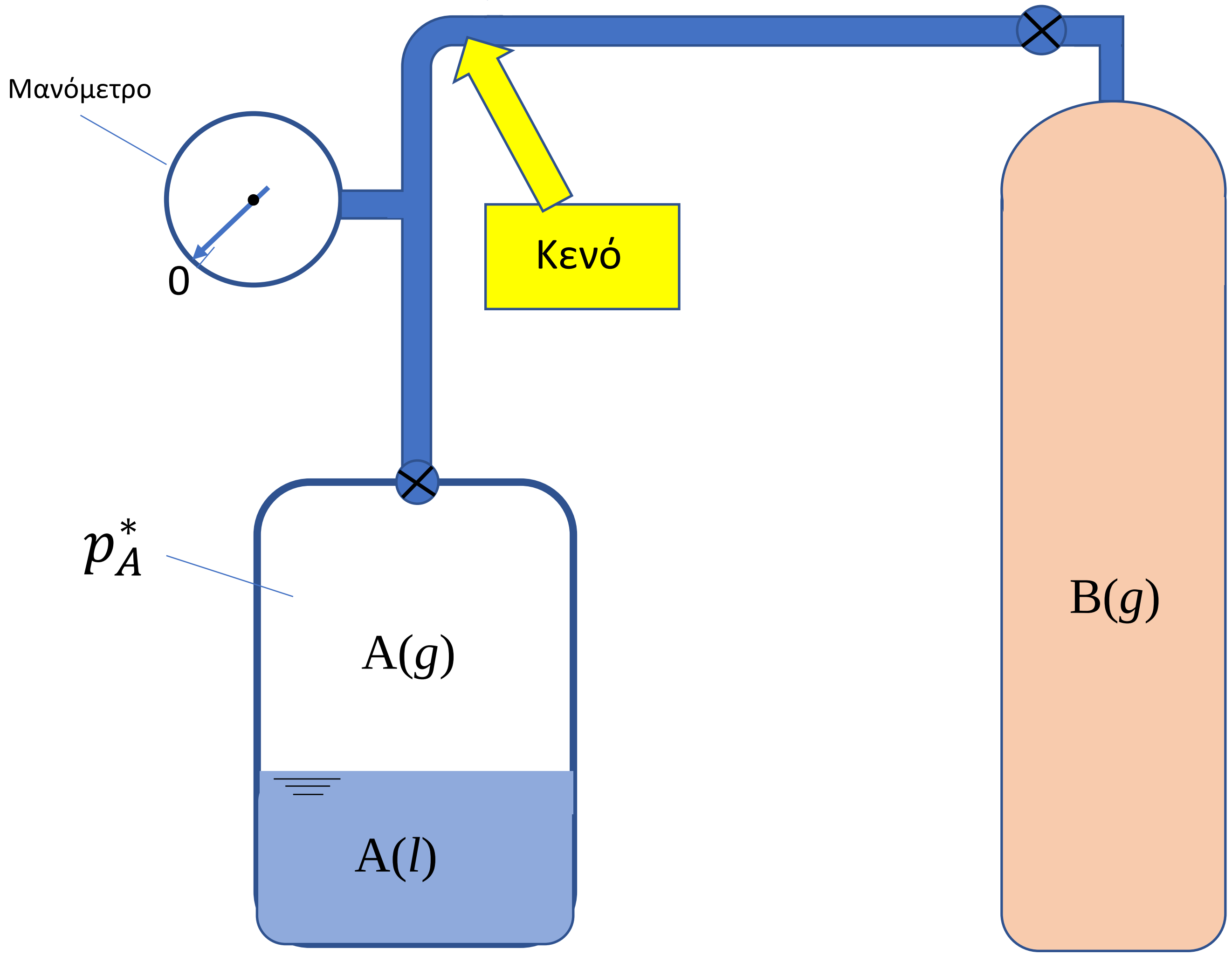
Επίδραση ουδετέρου αερίου στην πίεση ισορροπίας (τάση ατμών) ουσίας σε συμπυκνωμένη (υγρή ή στερεή) μορφή



Υγρό A(l) σε ισορροπία με ατμούς του, A(g)

$$A(l) \leftrightarrows A(g)$$

Πίεση ισορροπίας (τάση ατμών) A : p_A^*



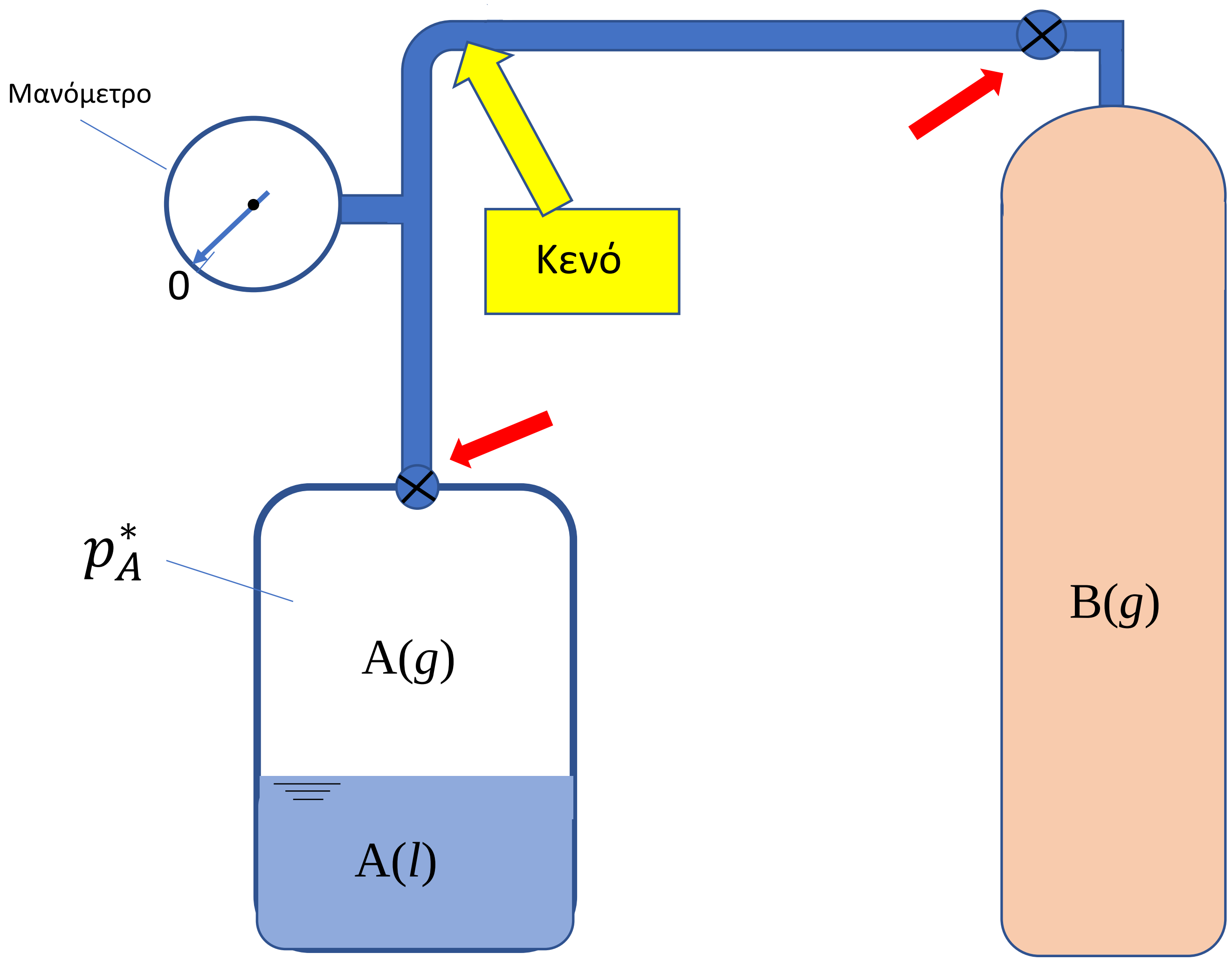
Υγρό A(l) σε ισορροπία με ατμούς του, A(g)

$$A(l) \leftrightarrows A(g)$$

Πίεση ισορροπίας (τάση ατμών) A : p_A^*

Σύνδεση με φιάλη ουδετέρου (αδρανούς) αερίου, B(g), υψηλής πίεσης

- Το B(g) δεν αντιδρά με το A(*l*,g)
- Το B(g) δεν διαλύεται στο A(*l*)



Υγρό A(l) σε ισορροπία με ατμούς του, A(g)

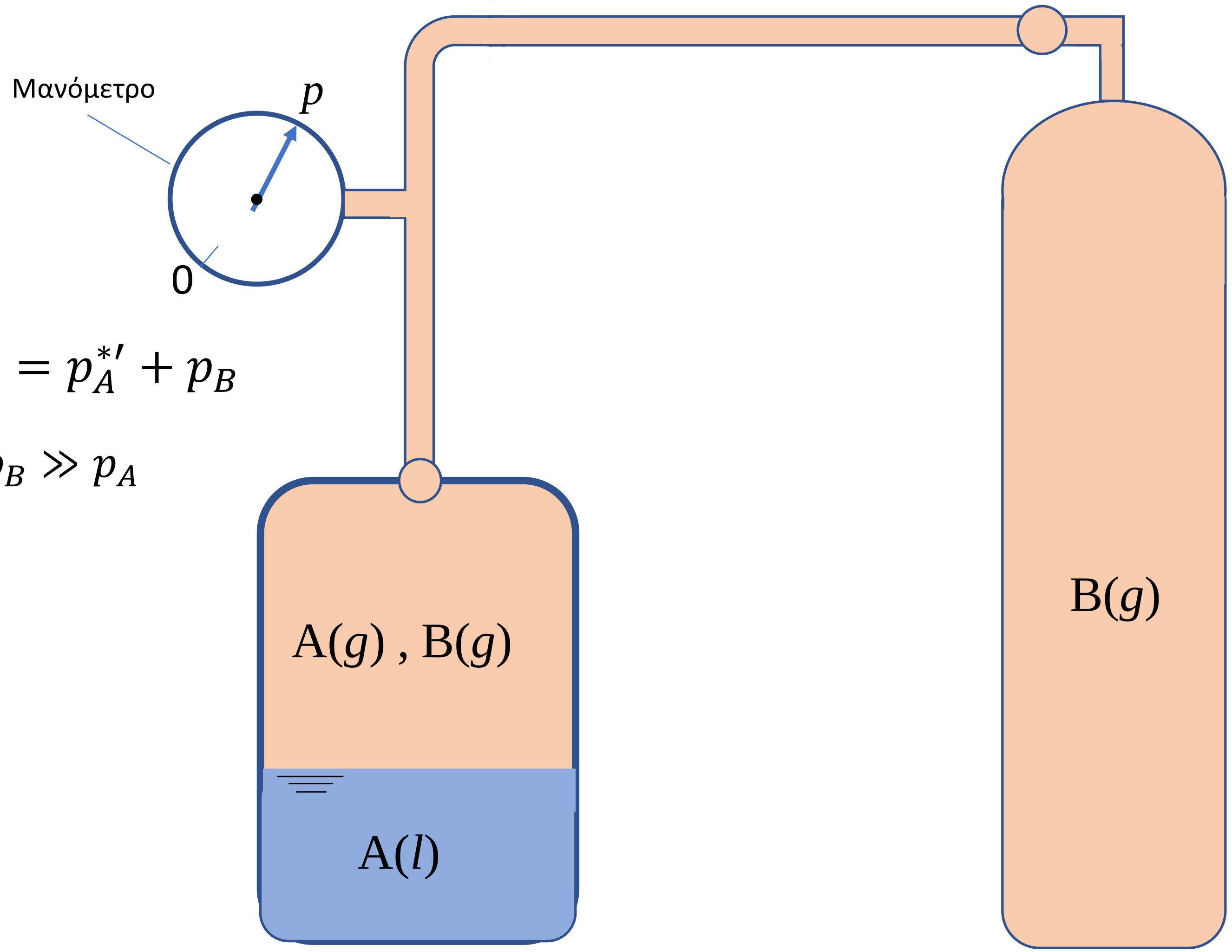
$$A(l) \leftrightarrows A(g)$$

Πίεση ισορροπίας (τάση ατμών) A : p_A^*

Σύνδεση με φιάλη ουδετέρου (αδρανούς) αερίου, B(g), υψηλής πίεσης

- Το B(g) δεν αντιδρά με το A(l,g)
- Το B(g) δεν διαλύεται στο A(l)

Ανοίγουμε τις δύο βαλβίδες



$p = p_A^{*\prime} + p_B$

$p_B \gg p_A$

Το A(g) δεν μπορεί να πάει προς τα πάνω, με χρήση κατάλληλης βαλβίδας αντεπιστροφής

Υγρή φάση : καθαρό A(l)

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

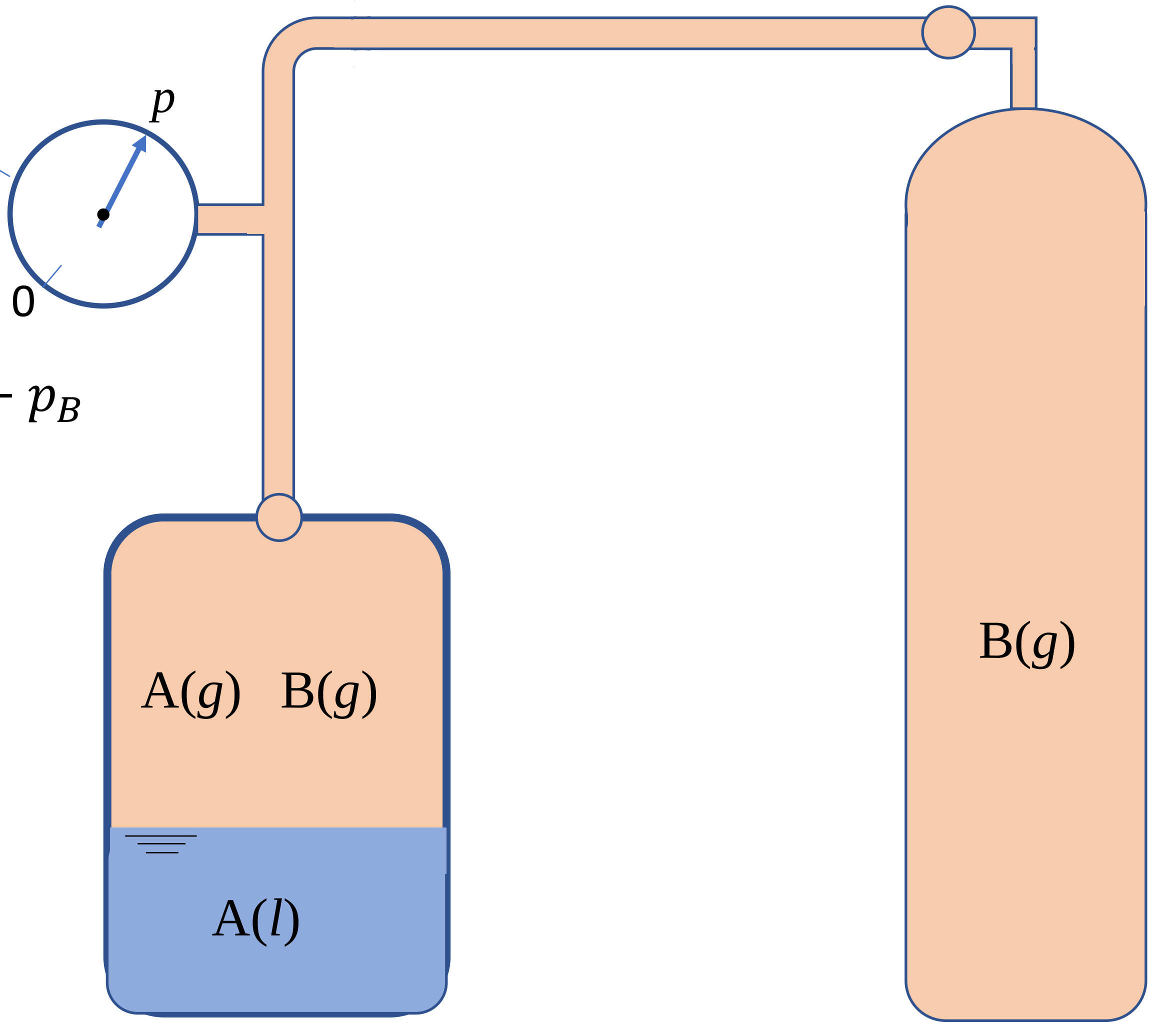
Αέρια φάση : μείγμα A(g), B(g)

Σύσταση: y_A, y_B $(y_A + y_B = 1)$

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

Θα αυξηθεί ή θα μειωθεί η πίεση ισορροπίας του A(g) ??

?



$$p = p_A^{*\prime} + p_B$$

$$p_B \gg p_A$$

Υγρή φάση : καθαρό A(l)

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

Αέρια φάση : μείγμα A(g), B(g)

Σύσταση: y_A, y_B $(y_A + y_B = 1)$

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

Θα αυξηθεί ή θα μειωθεί η πίεση ισορροπίας του A(g) ??

Ισορροπία: $\mu_{\mathrm{A}(l)} = \mu_{\mathrm{A}(g)}$

Θερμοδυναμική Ανάλυση

Ισορροπία: $\boxed{\mu_{\mathrm{A}(l)} = \mu_{\mathrm{A}(g)} \quad \Rightarrow \quad \mu_{\mathrm{A}(l)}(T,p) = \mu_{\mathrm{A}(g)}(T,p,y_A)}$

Εάν προκληθεί μια στοιχειώδης διαταραχή και το Σύστημα αφεθεί να επανέλθει σε ισορροπία, οι απειροστές μεταβολές που θα έχουν προκληθεί στα $\mu_{\mathrm{A}(l)}$ και $\mu_{\mathrm{A}(g)}$ θα είναι ίσες μεταξύ τους

$$\Downarrow$$

$$\mathrm{d}\mu_{\mathrm{A}(l)}(T,p) = \mathrm{d}\mu_{\mathrm{A}(g)}(T,p,y_A)$$

Θερμοδυναμική Ανάλυση

Ισορροπία: $\boxed{\mu_{\mathrm{A}(l)} = \mu_{\mathrm{A}(g)} \quad \Rightarrow \quad \mu_{\mathrm{A}(l)}(T,p) = \mu_{\mathrm{A}(g)}(T,p,y_A)}$

Εάν προκληθεί μια στοιχειώδης διαταραχή και το Σύστημα αφεθεί να επανέλθει σε ισορροπία, οι απειροστές μεταβολές που θα έχουν προκληθεί στα $\mu_{\mathrm{A}(l)}$ και $\mu_{\mathrm{A}(g)}$ θα είναι ίσες μεταξύ τους

$$\Downarrow$$

$$\mathrm{d}\mu_{\mathrm{A}(l)}(T,p) = \mathrm{d}\mu_{\mathrm{A}(g)}(T,p,y_A)$$

και

$$\underbrace{\left(\frac{\partial \mu_{\mathrm{A}(l)}}{\partial T}\right)_p}_{-s_{\mathrm{A}(l)}} \mathrm{d}T + \underbrace{\left(\frac{\partial \mu_{\mathrm{A}(l)}}{\partial p}\right)_T}_{\upsilon_{\mathrm{A}(l)}} \mathrm{d}p = \underbrace{\left(\frac{\partial \mu_{\mathrm{A}(g)}}{\partial T}\right)_{p,y_A}}_{-\bar{s}_{\mathrm{A}(g)}} \mathrm{d}T + \underbrace{\left(\frac{\partial \mu_{\mathrm{A}(g)}}{\partial p}\right)_{T,y_A}}_{\bar{\upsilon}_{\mathrm{A}(g)}} \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial \mu_{\mathrm{A}(g)}}{\partial y_A}\right)_{p,T} \mathrm{d}y_A$$

Θερμοδυναμική Ανάλυση

Ισορροπία: $\boxed{\mu_{\mathrm{A}(l)} = \mu_{\mathrm{A}(g)} \quad \Rightarrow \quad \mu_{\mathrm{A}(l)}(T,p) = \mu_{\mathrm{A}(g)}(T,p,y_A)}$

Εάν προκληθεί μια στοιχειώδης διαταραχή και το Σύστημα αφεθεί να επανέλθει σε ισορροπία, οι απειροστές μεταβολές που θα έχουν προκληθεί στα $\mu_{\mathrm{A}(l)}$ και $\mu_{\mathrm{A}(g)}$ θα είναι ίσες μεταξύ τους

$$\mathrm{d}\mu_{\mathrm{A}(l)}(T,p) = \mathrm{d}\mu_{\mathrm{A}(g)}(T,p,y_A)$$

Ιδανική αέρια φάση

και

$$\left(\frac{\partial \mu_{\mathrm{A}(l)}}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial \mu_{\mathrm{A}(l)}}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p = \left(\frac{\partial \mu_{\mathrm{A}(g)}}{\partial T}\right)_{p,y_A} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial \mu_{\mathrm{A}(g)}}{\partial p}\right)_{T,y_A} \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial \mu_{\mathrm{A}(g)}}{\partial y_A}\right)_{p,T} \mathrm{d}y_A \quad \Rightarrow$$

$$\mu_{\mathrm{A}(g)} = \mu^0_{\mathrm{A}(g)} + RT\ln p + RT\ln y_A$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial \mu_{\mathrm{A}(g)}}{\partial y_A}\right)_{p,T} = RT\frac{\partial \ln y_A}{\partial y_A} = \frac{RT}{y_A}$$

$$\Rightarrow -s_{\mathrm{A}(l)}\mathrm{d}T + v_{\mathrm{A}(l)}\mathrm{d}p = -\bar{s}_{\mathrm{A}(g)}\mathrm{d}T + \bar{v}_{\mathrm{A}(g)}\mathrm{d}p + \frac{RT}{y_A}\mathrm{d}y_A$$

$$-s_{\mathrm{A}(l)}\mathrm{d}T + v_{\mathrm{A}(l)}\mathrm{d}p = -\bar{s}_{\mathrm{A}(g)}\mathrm{d}T + \bar{v}_{\mathrm{A}(g)}\mathrm{d}p + \frac{RT}{y_A}\mathrm{d}y_A$$

$$-s_{\mathrm{A}(l)}\mathrm{d}T + v_{\mathrm{A}(l)}\mathrm{d}p = -\bar{s}_{\mathrm{A}(g)}\mathrm{d}T + \bar{v}_{\mathrm{A}(g)}\mathrm{d}p + \frac{RT}{y_A}\mathrm{d}y_A$$

$$\bar{v}_{\mathrm{A}(g)} \Downarrow \frac{RT}{p}$$

$$-s_{\mathrm{A}(l)}\mathrm{d}T + v_{\mathrm{A}(l)}\mathrm{d}p = -\bar{s}_{\mathrm{A}(g)}\mathrm{d}T + \bar{v}_{\mathrm{A}(g)}\mathrm{d}p + \frac{RT}{y_A}\mathrm{d}y_A$$

$$\frac{RT}{p}$$

$$\mu_{\mathrm{A}(g)} = \mu^0_{\mathrm{A}(g)} + RTlnp + RTlny_A \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \underbrace{\left(\frac{\partial \mu_{\mathrm{A}(g)}}{\partial p}\right)_{T,y_A}}_{\bar{v}_{\mathrm{A}(g)}} = \underbrace{\cancel{\left(\frac{\partial \mu^0_{A(g)}}{\partial p}\right)_{T,y_A}}}_{=0} + RT\underbrace{\left(\frac{\partial \mathrm{ln}p}{\partial p}\right)_{T,y_A}}_{\frac{1}{p}} + RT\underbrace{\cancel{\left(\frac{\partial lny_A}{\partial p}\right)_{T,y_A}}}_{=0}$$

$$\bar{v}_{\mathrm{A}(g)} = \frac{RT}{p}$$

$$-s_{A(l)}dT + v_{A(l)}dp = -\bar{s}_{A(g)}dT + \bar{v}_{A(g)}dp + \frac{RT}{y_A}dy_A$$

$$\frac{RT}{p}$$

$$(\bar{s}_{A(g)} - s_{A(l)})dT + v_{A(l)}dp =$$

$$= RT\mathrm{dln}p + RT\mathrm{dln}y_A$$

$$\frac{dy_A}{y_A} = \mathrm{dln}y_A$$

$$\mu_{A(g)} = \mu^0_{A(g)} + RTlnp + RTlny_A \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial \mu_{A(g)}}{\partial p}\right)_{T,y_A} = \underbrace{\cancel{\left(\frac{\partial \mu^0_{A(g)}}{\partial p}\right)_{T,y_A}}}_{=0} + RT\left(\frac{\partial \mathrm{ln}p}{\partial p}\right)_{T,y_A} + RT\underbrace{\cancel{\left(\frac{\partial lny_A}{\partial p}\right)_{T,y_A}}}_{=0}$$

$$\bar{v}_{A(g)}$$

$$\frac{1}{p}$$

$$\bar{v}_{A(g)} = \frac{RT}{p}$$

$$(\bar{s}_{\mathrm{A}(g)} - s_{\mathrm{A}(l)})\mathrm{d}T + v_{\mathrm{A}(l)}\mathrm{d}p = \boxed{RT\mathrm{dln}p + RT\mathrm{dln}y_A} \Rightarrow (\bar{s}_{\mathrm{A}(g)} - s_{\mathrm{A}(l)})\mathrm{d}T + v_{\mathrm{A}(l)}\mathrm{d}p = RT\mathrm{dln}p_A$$

$$p_A = p \cdot y_A$$

Άρα, υπό *T* = *σταθ.:*

$$(\bar{s}_{\mathrm{A}(g)} - s_{\mathrm{A}(l)})\mathrm{d}T + \upsilon_{\mathrm{A}(l)}\mathrm{d}p = RT\mathrm{dln}p + RT\,\mathrm{dln}y_A \quad \Rightarrow \quad (\bar{s}_{\mathrm{A}(g)} - s_{\mathrm{A}(l)})\mathrm{d}T + \upsilon_{\mathrm{A}(l)}\mathrm{d}p = RT\,\mathrm{dln}p_A$$

$$p_A = p \cdot y_A$$

Άρα, υπό T = *σταθ.*:

$$\boxed{\left(\frac{\partial \mathrm{ln} p_A}{\partial p}\right)_T = \frac{\upsilon_{\mathrm{A}(l)}}{RT}} \qquad (1)$$

Εξάρτηση της πίεσης ισορροπίας των ατμών της ουσίας A από την ολική πίεση p, η οποία επιβλήθηκε από το αδρανές αέριο, υπό T = σταθ

$$(\bar{s}_{A(g)} - s_{A(l)})dT + \upsilon_{A(l)}dp = RT\,d\ln p + RT\,d\ln y_A \quad \Rightarrow \quad (\bar{s}_{A(g)} - s_{A(l)})dT + \upsilon_{A(l)}dp = RT\,d\ln p_A$$

$$p_A = p \cdot y_A$$

Άρα, υπό *T* = *σταθ.*:

$$\boxed{\left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial p}\right)_T = \frac{\upsilon_{A(l)}}{RT}} \qquad (1)$$

Εξάρτηση της πίεσης ισορροπίας των ατμών της ουσίας Α από την ολική πίεση p, η οποία επιβλή-θηκε από το αδρανές αέριο, υπό T = σταθ

Η έκταση της εξάρτησης είναι μικρή και εξαρτάται από τον γραμμομοριακό όγκο του Α(l)

$$(\bar{s}_{A(g)} - s_{A(l)})dT + v_{A(l)}dp = RT\mathrm{dln}p + RT\,\mathrm{dln}y_A \quad \Rightarrow \quad (\bar{s}_{A(g)} - s_{A(l)})dT + v_{A(l)}dp = RT\,\mathrm{dln}p_A$$

$$p_A = p \cdot y_A$$

Άρα, υπό *T = σταθ.*:

$$\boxed{\left(\frac{\partial \mathrm{ln}p_A}{\partial p}\right)_T = \frac{v_{A(l)}}{RT}} \quad (1)$$

Εξάρτηση της πίεσης ισορροπίας των ατμών της ουσίας Α από την ολική πίεση p, η οποία επιβλήθηκε από το αδρανές αέριο, υπό $T = \sigma\tau\alpha\theta$

Η έκταση της εξάρτησης είναι μικρή και εξαρτάται από τον γραμμομοριακό όγκο του Α(*l*)

Επιπλέον, υπό *p = σταθ.*:

$$\boxed{\left(\frac{\partial \mathrm{ln}p_A}{\partial T}\right)_p = \frac{\bar{s}_{A(g)} - s_{A(l)}}{RT}} \quad (2)$$

$$(\bar{s}_{A(g)} - s_{A(l)})dT + v_{A(l)}dp = RT d\ln p + RT\, d\ln y_A \quad \Rightarrow \quad (\bar{s}_{A(g)} - s_{A(l)})dT + v_{A(l)}dp = RT\, d\ln p_A$$

$$p_A = p \cdot y_A$$

Άρα, υπό *T = σταθ.*:

$$\boxed{\left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial p}\right)_T = \frac{v_{A(l)}}{RT}} \qquad (1)$$

Εξάρτηση της πίεσης ισορροπίας των ατμών της ουσίας A από την ολική πίεση p, η οποία επιβλήθηκε από το αδρανές αέριο, υπό T = σταθ

Η έκταση της εξάρτησης είναι μικρή και εξαρτάται από τον γραμμομοριακό όγκο του A(l)

Επιπλέον, υπό *p = σταθ.*:

$$\boxed{\left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial T}\right)_p = \frac{\bar{s}_{A(g)} - s_{A(l)}}{RT}} \qquad (2)$$

Οι (1) & (2) δείχνουν ότι οι p, T μεταβάλλονται ανεξάρτητα !!

Πράγματι:

F = C + 2 - P

C = 2

P = 2 $\Rightarrow$ ***F*** = 2 (p, T)

(1) $$\left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial p}\right)_T = \frac{\upsilon_{\mathrm{A}(l)}}{RT} \Rightarrow d\ln p_A = \frac{\upsilon_{\mathrm{A}(l)}}{RT}\,\mathrm{d}p$$

ολοκλήρωση

- Αρχική κατάσταση : το A(g) μόνο του
- Τελική κατάσταση: το A(g) μαζί με το ουδέτερο αέριο B(g)

(1) $$\left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial p}\right)_T = \frac{\upsilon_{\mathrm{A}(l)}}{RT} \Rightarrow \mathrm{d}\ln p_A = \frac{\upsilon_{\mathrm{A}(l)}}{RT}\,\mathrm{d}p$$

ολοκλήρωση

- Αρχική κατάσταση : A(g) μόνο του
- Τελική κατάσταση: A(g) μαζί με ουδέτερο αέριο B(g)

$$\int_{p_A = p_A^*} \mathrm{d}\ln p_A = \int_{p = p_A^*} \frac{\upsilon_{\mathrm{A}(l)}}{RT}\,\mathrm{d}p$$

Κάτω όρια: αρχική κατάσταση, δηλ. η πίεση ατμών του A είναι p_A^* και η ολική πίεση είναι p_A^*

(1) $$\left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial p}\right)_T = \frac{\upsilon_{\mathrm{A}(l)}}{RT} \Rightarrow \mathrm{d}\ln p_A = \frac{\upsilon_{\mathrm{A}(l)}}{RT}\mathrm{d}p$$

ολοκλήρωση

- Αρχική κατάσταση : A(g) μόνο του
- Τελική κατάσταση: A(g) μαζί με ουδέτερο αέριο B(g)

$$\int_{p_A=p_A^*}^{p_A=p_A^{*\prime}} \mathrm{d}\ln p_A = \int_{p=p_A^*}^{p=p} \frac{\upsilon_{\mathrm{A}(l)}}{RT}\mathrm{d}p \Rightarrow$$

Κάτω όρια: αρχική κατάσταση, δηλ. η πίεση ατμών του A είναι p_A^* και η ολική πίεση είναι p_A^*

Άνω όρια: τελική κατάσταση, δηλ. η πίεση ατμών του A είναι $p_A^{*\prime}$ και η ολική πίεση είναι p

(1) $\left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial p}\right)_T = \frac{\upsilon_{\mathrm{A}(l)}}{RT} \Rightarrow d\ln p_A = \frac{\upsilon_{\mathrm{A}(l)}}{RT}\,\mathrm{d}p$ — ολοκλήρωση

- Αρχική κατάσταση : A(g) μόνο του
- Τελική κατάσταση: A(g) μαζί με ουδέτερο αέριο B(g)

$$\int_{p_A=p_A^*}^{p_A=p_A^{*\prime}} d\ln p_A = \int_{p=p_A^*}^{p=p} \frac{\upsilon_{\mathrm{A}(l)}}{RT}\,\mathrm{d}p \Rightarrow$$

$$\boxed{\ln\frac{p_A^{*\prime}}{p_A^*} = \frac{\upsilon_{\mathrm{A}(l)}}{RT}(p - p_A^*) \qquad (3)}$$

Κάτω όρια: αρχική κατάσταση, δηλ. η πίεση ατμών του A είναι p_A^* και η ολική πίεση είναι p_A^*

Άνω όρια: τελική κατάσταση, δηλ. η πίεση ατμών του A είναι $p_A^{*\prime}$ και η ολική πίεση είναι p

Εφαρμογή: Η πίεση ισορροπίας (τάση ατμών) του νερού στους 0°C είναι: $\boxed{p^*_{A,\mathrm{H_2O},273\ \mathrm{K}} = 6.025 \times 10^{-3}\ atm\ .}$ Να υπολογιστεί η πίεση ισορροπίας των υδρατμών εάν η συνολική πίεση πάνω από το υγρό νερό ανέλθει στις 100 atm λόγω παρουσίας ενός άλλου αδρανούς αερίου.

Εφαρμογή: Η πίεση ισορροπίας (τάση ατμών) του νερού στους 0°C είναι: $p^*_{A,\mathrm{H_2O},273\ \mathrm{K}} = 6.025 \times 10^{-3}\ atm$.
Να υπολογιστεί η πίεση ισορροπίας των υδρατμών εάν η συνολική πίεση πάνω από το υγρό νερό ανέλθει στις 100 atm λόγω παρουσίας ενός άλλου αδρανούς αερίου.

Λύση:

(3) $$\ln\frac{p^{*\prime}_{\mathrm{H_2O}}}{p^*_{\mathrm{H_2O}}} = \frac{\upsilon_{\mathrm{H_2O}(l)}}{RT}\left(p - p^*_{\mathrm{H_2O}}\right)$$

Εφαρμογή: Η πίεση ισορροπίας (τάση ατμών) του νερού στους 0°C είναι: $p^*_{A,\mathrm{H_2O},273\ \mathrm{K}} = 6.025 \times 10^{-3}\ atm$.
Να υπολογιστεί η πίεση ισορροπίας των υδρατμών εάν η συνολική πίεση πάνω από το υγρό νερό ανέλθει στις 100 atm λόγω παρουσίας ενός άλλου αδρανούς αερίου.

Λύση:

(3) $$\ln \frac{p^{*\prime}_{\mathrm{H_2O}}}{p^*_{\mathrm{H_2O}}} = \frac{\upsilon_{\mathrm{H_2O}(l)}}{RT}\left(p - p^*_{\mathrm{H_2O}}\right)$$

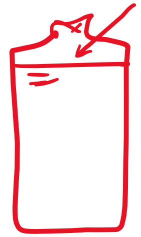
$\upsilon_{\mathrm{H_2O}(l)} = 18\ cm^3\ mol^{-1}$

$p = 100\ atm$

$p^*_{\mathrm{H_2O}} = 6.025 \times 10^{-3}\ atm$

$R = 82\ atm\ cm^3\ mol^{-1}\ K^{-1}$

Εφαρμογή: Η πίεση ισορροπίας (τάση ατμών) του νερού στους 0°C είναι: $p^{*}_{A,\mathrm{H_2O},273\ \mathrm{K}} = 6.025 \times 10^{-3}\ atm$.
Να υπολογιστεί η πίεση ισορροπίας των υδρατμών εάν η συνολική πίεση πάνω από το υγρό νερό ανέλθει στις 100 atm λόγω παρουσίας ενός άλλου αδρανούς αερίου.



Λύση:

(3) $$\ln \frac{p^{*\prime}_{\mathrm{H_2O}}}{p^{*}_{\mathrm{H_2O}}} = \frac{\upsilon_{\mathrm{H_2O}(l)}}{RT}\left(p - p^{*}_{\mathrm{H_2O}}\right)$$

$\upsilon_{\mathrm{H_2O}(l)} = 18\ cm^3\ mol^{-1}$

$p = 100\ atm$

$p^{*}_{\mathrm{H_2O}} = 6.025 \times 10^{-3}\ atm$

$R = 82\ atm\ cm^3\ mol^{-1}\ K^{-1}$

$$\ln \frac{p^{*\prime}_{\mathrm{H_2O}}}{p^{*}_{\mathrm{H_2O}}} = \frac{18\ cm^3\ mol^{-1}}{(82\ atm\ cm^3\ mol^{-1}\ K^{-1}) \times (273\ K)}[(100 - 0.006025)\ atm]$$

$$\Rightarrow \ln \frac{p^{*\prime}_{\mathrm{H_2O}}}{p^{*}_{\mathrm{H_2O}}} = 0.080 \Rightarrow \frac{p^{*\prime}_{\mathrm{H_2O}}}{p^{*}_{\mathrm{H_2O}}} = 1.083$$

$$\boxed{p^{*\prime}_{\mathrm{H_2O}} = 6.527 \times 10^{-3}\ atm}$$

Εφαρμογή: Η πίεση ισορροπίας (τάση ατμών) του νερού στους 0°C είναι: $p^{*}_{A,\mathrm{H_2O},273\ \mathrm{K}} = 6.025 \times 10^{-3}\ atm$.
Να υπολογιστεί η πίεση ισορροπίας των υδρατμών εάν η συνολική πίεση πάνω από το υγρό νερό ανέλθει στις 100 atm λόγω παρουσίας ενός άλλου αδρανούς αερίου.

Λύση:

(3) $$\ln\frac{p^{*\prime}_{\mathrm{H_2O}}}{p^{*}_{\mathrm{H_2O}}} = \frac{\upsilon_{\mathrm{H_2O}(l)}}{RT}\left(p - p^{*}_{\mathrm{H_2O}}\right)$$

$\upsilon_{\mathrm{H_2O}(l)} = 18\ cm^3\ mol^{-1}$

$p = 100\ atm$

$p^{*}_{\mathrm{H_2O}} = 6.025 \times 10^{-3}\ atm$

$R = 82\ atm\ cm^3\ mol^{-1}\ K^{-1}$

$$\ln\frac{p^{*\prime}_{\mathrm{H_2O}}}{p^{*}_{\mathrm{H_2O}}} = \frac{18\ cm^3\ mol^{-1}}{(82\ atm\ cm^3\ mol^{-1}\ K^{-1}) \times (273\ K)}[(100 - 0.006025)\ atm]$$

$$\Rightarrow \ln\frac{p^{*\prime}_{\mathrm{H_2O}}}{p^{*}_{\mathrm{H_2O}}} = 0.080 \Rightarrow \frac{p^{*\prime}_{\mathrm{H_2O}}}{p^{*}_{\mathrm{H_2O}}} = 1.083$$

$$\boxed{p^{*\prime}_{\mathrm{H_2O}} = 6.527 \times 10^{-3}\ atm}$$

Εάν η ολική πίεση ήταν 1 atm (φιάλη πόσιμου νερού) : $$\ln\frac{p^{*\prime}_{\mathrm{H_2O}}}{p^{*}_{\mathrm{H_2O}}} = \frac{18\ cm^3\ mol^{-1}}{(82\ atm\ cm^3\ mol^{-1}\ K^{-1}) \times (273\ K)}[(1 - 0.006025)\ atm]$$

$$\Rightarrow \ln\frac{p^{*\prime}_{\mathrm{H_2O}}}{p^{*}_{\mathrm{H_2O}}} = 8 \times 10^{-4} \Rightarrow \frac{p^{*\prime}_{\mathrm{H_2O}}}{p^{*}_{\mathrm{H_2O}}} = 1.0008$$

Εφαρμογή: Η πίεση ισορροπίας (τάση ατμών) του νερού στους 0°C είναι: $p^{*}_{A,\mathrm{H_2O},273\ \mathrm{K}} = 6.025 \times 10^{-3}\ atm$.
Να υπολογιστεί η πίεση ισορροπίας των υδρατμών εάν η συνολική πίεση πάνω από το υγρό νερό ανέλθει στις 100 atm λόγω παρουσίας ενός άλλου αδρανούς αερίου.

Λύση:

(3) $$\ln\frac{p^{*\prime}_{\mathrm{H_2O}}}{p^{*}_{\mathrm{H_2O}}} = \frac{\upsilon_{\mathrm{H_2O}(l)}}{RT}\left(p - p^{*}_{\mathrm{H_2O}}\right)$$

$\upsilon_{\mathrm{H_2O}(l)} = 18\ cm^3\ mol^{-1}$

$p = 100\ atm$

$p^{*}_{\mathrm{H_2O}} = 6.025 \times 10^{-3}\ atm$

$R = 82\ atm\ cm^3\ mol^{-1}\ K^{-1}$

$$\ln\frac{p^{*\prime}_{\mathrm{H_2O}}}{p^{*}_{\mathrm{H_2O}}} = \frac{18\ cm^3\ mol^{-1}}{(82\ atm\ cm^3\ mol^{-1}\ K^{-1}) \times (273\ K)}[(100 - 0.006025)\ atm]$$

$$\Rightarrow \ln\frac{p^{*\prime}_{\mathrm{H_2O}}}{p^{*}_{\mathrm{H_2O}}} = 0.080 \Rightarrow \frac{p^{*\prime}_{\mathrm{H_2O}}}{p^{*}_{\mathrm{H_2O}}} = 1.083$$

$$\boxed{p^{*\prime}_{\mathrm{H_2O}} = 6.527 \times 10^{-3}\ atm}$$

Εάν η ολική πίεση ήταν 1 atm (φιάλη πόσιμου νερού) : $$\ln\frac{p^{*\prime}_{\mathrm{H_2O}}}{p^{*}_{\mathrm{H_2O}}} = \frac{18\ cm^3\ mol^{-1}}{(82\ atm\ cm^3\ mol^{-1}\ K^{-1}) \times (273\ K)}[(1 - 0.006025)\ atm]$$

$$\Rightarrow \ln\frac{p^{*\prime}_{\mathrm{H_2O}}}{p^{*}_{\mathrm{H_2O}}} = 8 \times 10^{-4} \Rightarrow \frac{p^{*\prime}_{\mathrm{H_2O}}}{p^{*}_{\mathrm{H_2O}}} = 1.0008 \Rightarrow p^{*\prime}_{\mathrm{H_2O}} = 6.030 \times 10^{-3}\ atm$$

Η σχέση: $(\bar{s}_{\mathrm{A}(g)} - s_{\mathrm{A}(l)})\mathrm{d}T + \upsilon_{\mathrm{A}(l)}\mathrm{d}p = RT\,\mathrm{dln}p_A$

Είχε δώσει υπό *p = σταθ.*:

$$\boxed{\left(\frac{\partial \mathrm{ln} p_A}{\partial T}\right)_p = \frac{\bar{s}_{\mathrm{A}(g)} - s_{\mathrm{A}(l)}}{RT}} \quad (2)$$

Η σχέση: $(\bar{s}_{\mathrm{A}(g)} - s_{\mathrm{A}(l)})\mathrm{d}T + \upsilon_{\mathrm{A}(l)}\mathrm{d}p = RT\,\mathrm{dln}p_A$

Είχε δώσει υπό *p = σταθ.:* $$\boxed{\left(\frac{\partial \mathrm{ln}p_A}{\partial T}\right)_p = \frac{\bar{s}_{\mathrm{A}(g)} - s_{\mathrm{A}(l)}}{RT}}$$ (2)

Η μεταβολή της εντροπίας όταν 1 mole καθαρό A(l) εξατμίζεται και γίνεται συστατικό του αερίου μείγματος (A(g), B(g))

$$\bar{s}_{\mathrm{A}(g)} - s_{\mathrm{A}(l)} = \frac{\bar{h}_{\mathrm{A}(g)} - h_{\mathrm{A}(l)}}{T}$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial \mathrm{ln}p_A}{\partial T}\right)_p = \frac{\bar{h}_{\mathrm{A}(g)} - h_{\mathrm{A}(l)}}{RT^2}}$$

Ανάλογη της Clausius Clapeyron
Μόνη παραδοχή που κάναμε:
- Ιδανική αέρια φάση

Clausius Clapeyron

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta h}{T \cdot \Delta \upsilon}$$

- $\Delta \upsilon \approx \upsilon_g$
- Ιδανική αέρια φάση

(δύο παραδοχές)

$$\frac{\mathrm{dln}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta h}{RT^2}$$