

Ιδανικό (τέλειο) διάλυμα είναι ένα μίγμα (σε υγρή μορφή) που οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ ανόμοιων μορίων του θεωρούνται αμελητέες.

Σ' ένα ιδανικό διάλυμα το **χημικό δυναμικό** ενός συστατικού ισούται με τη συνάρτηση *Gibbs* του καθαρού συστατικού:

$$\tilde{v}_i = v_i = \frac{R_u T}{P} \quad (14-1)$$

$$(13-17) \Rightarrow d\mu_i = \tilde{v}_i dP \quad \Rightarrow \quad d\mu_i = \frac{R_u T}{P} dP = R_u T d \ln P \quad \Rightarrow$$

$$\text{Νόμος Dalton: } (9-13) \Rightarrow P_i = v_i P_m \Rightarrow d \ln P_i = d \ln (v_i P) = d(\ln v_i + \ln P) \quad \Rightarrow \quad d \ln P_i = d \ln P$$

(v_i = σταθ.)

$$\Rightarrow d\mu_i = R_u T d \ln P_i \quad (T = \text{σταθ.}, v_i = \text{σταθ.}, \text{ιδανικό αέριο})$$

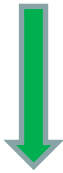
$$\mu_i(T, P_i) = \mu_i(T, P) + R_u T \ln \frac{P_i}{P} = \mu_i(T, P) + R_u T \ln v_i \quad (\text{ιδανικό αέριο})$$

$$\mu_{i,\text{ideal,mix}}(T, P_i) = \mu_{i,\text{pure}}(T, P) + R_u T \ln v_i$$

Διαλύματα

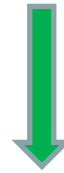
Η ενθαλπία ανάμιξης και η μεταβολή όγκου που οφείλονται στην ανάμιξη για ιδανικά διαλύματα ισχύει:

$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum_i n_i (\tilde{h}_i - \bar{h}_i) = 0$$



$$\bar{v}_{\text{mix}} = \sum_i v_i \tilde{v}_i = \sum_i v_i \bar{v}_{i,\text{pure}}$$

$$\Delta V_{\text{mix}} = \sum_i n_i (\tilde{v}_i - \bar{v}_i) = 0$$



$$\bar{h}_{\text{mix}} = \sum_i v_i \tilde{h}_i = \sum_i v_i \bar{h}_{i,\text{pure}}$$

$$\mu_{i,\text{ideal,mix}}(T, P_i) = \mu_{i,\text{pure}}(T, P) + R_u T \ln v_i \quad \longrightarrow \quad \left[\frac{\mu_{i,\text{mix}}(T, P_i)}{\partial T} \right]_{P,v} = \left[\frac{\mu_{i,\text{pure}}(T, P)}{\partial T} \right]_{P,v} + R_u \ln v_i$$



$$\bar{s}_{i,\text{ideal,mix}}(T, P_i) = \bar{s}_{i,\text{pure}}(T, P) - R_u \ln v_i$$

(ιδανικό διάλυμα)

Διαλύματα

Η παραγωγή εντροπίας κατά τη διάρκεια μιας αδιαβατικής διεργασίας **ανάμιξης** που σχηματίζει ένα ιδανικό διάλυμα:

$$\dot{S}_2 - \dot{S}_1 = \Delta \dot{S}_{\text{system}} = 0 \Rightarrow \dot{S}_{\text{gen}} = \sum \dot{m}_{\text{out}} S_{\text{out}} - \sum \dot{m}_{\text{in}} S_{\text{in}}$$

$$\Rightarrow \dot{S}_{\text{gen}} = \sum \dot{m}_{\text{out}} S_{\text{out}} - \sum \dot{m}_{\text{in}} S_{\text{in}} \Rightarrow S_{\text{gen}} = S_{\text{out}} - S_{\text{in}} = \Delta S_{\text{mix}} = -R_u \sum_i n_i \ln v_i$$

$$\Rightarrow \bar{s}_{\text{gen}} = \bar{s}_{\text{out}} - \bar{s}_{\text{in}} = \Delta s_{\text{mix}} = -R_u \sum_i v_i \ln v_i \quad (\text{ανά μονάδα mol ιδανικού διαλύματος})$$

Κατά τη διάρκεια της ανάμιξης η καταστραφείσα εξέργεια:

$$X_{\text{destroyed}} = T_{\text{zero}} S_{\text{gen}} = -R_u T_{\text{zero}} \sum_i n_i \ln v_i \Rightarrow \bar{x}_{\text{destroyed}} = T_{\text{zero}} \bar{s}_{\text{gen}} = -R_u T_{\text{zero}} \sum_i v_i \ln v_i$$

(ανά μονάδα mol ιδανικού διαλύματος)

Η διαφορά μεταξύ του αντιστρεπτού και του πραγματικού ωφέλιμου έργου οφείλεται σε αναντιστρεπτότητες και ισούται με την καταστροφή της εξέργειας:

$$X_{\text{destroyed}} = W_{\text{rev}} - W_{\text{actual}}$$

Διαλύματα

Ανάμιξη είναι αδιαβατική διεργασία σχηματίζοντας ιδανικό διάλυμα, τότε το αντιστρεπτό ολικό έργο (και ανά μονάδα mol του μίγματος), είναι:

$$W_{\text{rev}} = -R_u T_{\text{zero}} \sum_i n_i \ln v_i \Rightarrow \bar{w}_{\text{rev}} = -R_u T_{\text{zero}} \sum_i v_i \ln v_i \quad \text{ανά μονάδα mol του μίγματος}$$

Το έργο εισόδου κατά τη διάρκεια μιας αντιστρεπτής **διεργασίας διαχωρισμού**, θα πρέπει να ισούται με το έργο εξόδου, κατά τη διάρκεια της αντίστροφης διεργασίας δηλαδή της ανάμιξης σύμφωνα με τον δεύτερο νόμο της Θερμοδυναμικής. Το απαιτούμενο έργο εισόδου για μια αντιστρεπτή διεργασία διαχωρισμού ισούται με το ελάχιστο έργο εισόδου που απαιτείται προκειμένου να επιτευχθεί αυτός ο διαχωρισμός, αφού το έργο εισόδου για τις αντιστρεπτές διεργασίες είναι πάντοτε μικρότερο από το έργο εισόδου των αντίστοιχων μη αντιστρεπτών (πραγματικών) διεργασιών. Επομένως, το **ελάχιστο απαιτούμενο έργο εισόδου για μια διεργασία διαχωρισμού** μπορεί να γραφεί ως:

$$W_{\text{min,in}} = -R_u T_{\text{zero}} \sum_i n_i \ln v_i \qquad \bar{w}_{\text{min,in}} = -R_u T_{\text{zero}} \sum_i v_i \ln v_i$$

Ημιπερατές μεμβранες: ανάμιξη με αντιστρεπτό τρόπο και παράγεται κάποιο έργο. Η μέγιστη ποσότητα έργου που μπορεί να παραχθεί κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας ανάμιξης, ισούται με το ελάχιστο έργο εισόδου που χρειάζεται για την αντίστοιχη διεργασία διαχωρισμού:

$$W_{\max, \text{in}, \text{mix}} = W_{\min, \text{in}, \text{sep}}$$

Μπορούμε λοιπόν, να χρησιμοποιήσουμε τις σχέσεις για το ελάχιστο έργο εισόδου που δόθηκαν παραπάνω για το διαχωρισμό και τις χρησιμοποιήσουμε και για τον προσδιορισμό του μέγιστου έργου εξόδου για ανάμιξη

Ο συντελεστής απόδοσης για τις διεργασίες ανάμιξης και διαχωρισμού, ορίζεται από τις σχέσεις:

$$\eta_{\text{II}, \text{sep}} = \frac{\dot{W}_{\min, \text{in}}}{\dot{W}_{\text{act}, \text{in}}} = \frac{W_{\min, \text{in}}}{W_{\text{act}, \text{in}}} \quad \eta_{\text{II}, \text{mix}} = \frac{\dot{W}_{\text{act}, \text{out}}}{\dot{W}_{\max, \text{out}}} = \frac{W_{\text{act}, \text{out}}}{W_{\max, \text{out}}}$$

Διαχωρισμός διαλύματος δύο συστατικών

$$\bar{w}_{\min, \text{in}} = -R_u T_{\text{zero}} (v_A \ln v_A + v_B \ln v_B) \quad (\text{kJ/kmol διαλύματος})$$

Διαχωρισμός ενός και μόνο συστατικού από μια μεγάλη ποσότητα διαλύματος

$$\bar{w}_{\min, \text{in}} = -R_u T_{\text{zero}} \ln v_A = R_u T_{\text{zero}} \ln \frac{1}{v_A} \quad (\text{kJ/kmol διαλύματος A})$$

Αφαλάτωση

$$w_{\min, \text{in}} = R_w T_{\text{zero}} \ln \frac{1}{v_w} \quad (\text{kJ/kg καθαρού νερού})$$

υψομετρική διαφορά (m) $\Delta z_{\min} = \frac{w_{\min, \text{in}}}{g} = \frac{R_w T_{\text{zero}} \ln(1/v_w)}{g}$

οσμωτική πίεση (kPa) $\Delta P_{\min} = \rho w_{\min, \text{in}} = \rho R_w T_{\text{zero}} \ln \frac{1}{v_w}$

Χημικό δυναμικό ενός πραγματικού ή ιδανικού διαλυτή:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln \frac{P_{i,\text{vapour}}}{P_{i,\text{vapour}}^*}$$

μ_i^* $P_{i,\text{vapour}}^*$ είναι το χημικό δυναμικό και η τάση ατμών του καθαρού i-συστατικού,

$P_{i,\text{vapour}}$ η τάση ατμών του i-συστατικού όταν αποτελεί συστατικό ενός διαλύματος.

Νόμος Raoult $v_i = \frac{P_{i,\text{vapour}}}{P_{i,\text{vapour}}^*}$

Στο ιδανικό διάλυμα, ο διαλύτης υπακούει στο νόμο του *Raoult* σε όλες τις συγκεντρώσεις:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln v_i$$

Στο μη ιδανικό διάλυμα, ο διαλύτης δεν υπακούει στο νόμο του *Raoult*

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln \alpha_i$$

ενεργότητα του i-συστατικού $\alpha_i = \frac{P_{i,\text{vapour}}}{P_{i,\text{vapour}}^*}$

συντελεστής ενεργότητας συστατικού διαλύματος $\gamma_i = \frac{\alpha_i}{v_i}$

συντελεστής ενεργότητας διαλύτη $\gamma_A = \frac{\alpha_A}{v_A}$

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln v_A + RT \ln \gamma_A$$

νόμος του Henry $v_i = \frac{P_{i,\text{vapour}}}{H_i}$

Διαλύματα

πρότυπο χημικό δυναμικό $\mu_B^+ = \mu_B^* + RT \ln \frac{H_B}{P_{B, \text{vapour}}^*}$

χημικό δυναμικό μιας διαλυμένης ουσίας $\mu_B = \mu_B^+ + RT \ln v_B$

ενεργότητα της διαλυμένης ουσίας $\alpha_B = v_B = \frac{P_{B, \text{vapour}}}{H_B}$

$$\Rightarrow \mu_B = \mu_B^+ + RT \ln \alpha_B$$

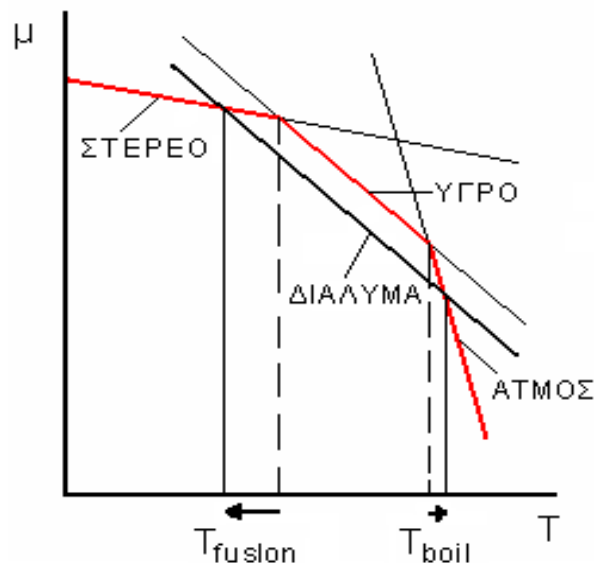
συντελεστής ενεργότητας διαλυμένης ουσίας $\gamma_B = \frac{\alpha_B}{v_B}$

Διαλύματα

Αθροιστικές ιδιότητες αραιών διαλυμάτων ονομάζονται οι ιδιότητες που εξαρτώνται μόνο από τον αριθμό των υπαρχόντων μορίων της διαλυμένης ουσίας και όχι από το είδος τους.

- η ελάττωση της τάσης ατμών
- η ανύψωση του σημείου ζέσεως
- η ταπείνωση του σημείου πήξεως
- η εμφάνιση οσμωτικής πίεσης

Οι αθροιστικές ιδιότητες στηρίζονται στο γεγονός ότι η παρουσία της διαλυμένης ουσίας οδηγεί σε μείωση του χημικού δυναμικού του διαλύτη, A



$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln v_A$$

Προσθήκη σε διαλύτη διαλυμένης ουσίας

Όσμωση είναι το φαινόμενο κατά το οποίο καθαρός διαλύτης διεισδύει αυθόρμητα σε ένα διάλυμα, από το οποίο διαχωρίζεται με μια μεμβράνη διαπερατή από το διαλύτη αλλά όχι από τη διαλυμένη ουσία, (ημιπερατή μεμβράνη).

Εξίσωση *van't Hoff*: $\Delta P = \frac{n_B}{V} RT$