



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΠΑΤΡΩΝ  
UNIVERSITY OF PATRAS

ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά  
μαθήματα ΠΠ

# ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ II

Ενότητα 11: Διαλυτότητα – Ιδανικά διαλύματα

Σογομών Μπογοσιάν

Πολυτεχνική Σχολή

Τμήμα Χημικών Μηχανικών

# Σκοποί ενότητας

- Σκοπός της ενότητας αυτής είναι ο ορισμός του ιδανικού διαλύματος με βάση το χημικό δυναμικό, η εξέταση των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων ανάμειξης, καθώς και κάποιων εφαρμογών για τα ιδανικά διαλύματα και η διαλυτότητα στερεών και αερίων σε υγρά.



# Περιεχόμενα ενότητας

- Διαλυτότητα, μοριακή θεώρηση
- Ιδανικά διαλύματα
- Το μοντέλο για το χημικό δυναμικό των ιδανικών διαλυμάτων
- Θερμοδυναμικές ιδιότητες ανάμειξης σε ιδανικά διαλύματα
- Ισορροπία ιδανικού διαλύματος με καθαρή κρυσταλλική ουσία



# Ενδεικτική βιβλιογραφία

## ***Χημική Θερμοδυναμική***

Σ. Μπογοσιάν

Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα, 2008.



11

Διαλυτότητα – Ιδανικά διαλύματα

# Ιδανικά διαλύματα

**Ιδανικό διάλυμα:**  $\bar{h}_i = h_i$        $\bar{v}_i = v_i$

Οι ολικές τιμές  $H$ ,  $V$  μετά την ανάμειξη:  
 $H = \sum n_i \bar{h}_i$  ,  $V = \sum n_i \bar{v}_i$   
 παραμένουν ίδιες με τις αντίστοιχες πριν

την ανάμειξη  
 $\Delta H^{mix} = 0$        $\Delta V^{mix} = 0$

## Ελεύθερη ενέργεια και εντροπία ανάμειξης ιδανικού διαλύματος

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

$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ελεύθερη ενέργεια} \\ \text{διαλύματος} \end{array} \right\}$        $\left\{ \begin{array}{l} \text{Ελεύθερη ενέργεια} \\ \text{πριν την ανάμειξη} \end{array} \right\}$

$\Delta G^{mix} = RT \sum n_i \ln x_i$

$\Delta G^{mix} < 0$

$\Delta S^{mix} > 0$

$\Delta S^{mix} = -R \sum n_i \ln x_i$

$(\Delta H^{mix} = 0)$

# Άσκηση

Ο συνθετικός αέρας είναι ένα μείγμα με σύσταση 78.1% κ.ο. N<sub>2</sub>, 21% κ.ο. O<sub>2</sub> και 0.9% κ.ο. Ar. Ποιά είναι η  $\Delta S$  στην παρασκευή συνθετικού αέρα με ανάμειξη των συστατικών του;

Λύση:

$$\Delta S^{\text{mix}} = -R \sum n_i \ln x_i$$

Έστω ότι σχηματίζουμε 1 mol αέρα με ανάμειξη 0.781 mol N<sub>2</sub>, 0.21 mol O<sub>2</sub> και 0.009 mol Ar

$$\begin{aligned} \Delta S^{\text{mix}} &= -(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times [0.782 \ln 0.782 + 0.21 \ln 0.21 + 0.009 \ln 0.009] \\ &= 4.68 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

# Άσκηση

Οι οργανικές ενώσεις η-εξάνιο και η-επτάνιο αναμειγνύονται στους 25°C σχηματίζοντας ιδανικό διάλυμα. Να υπολογιστούν: η  $\Delta G$ , η  $\Delta H$  και η  $\Delta S$  όταν 500 g η-εξάνιο αναμειγνύονται με 500 g η-επτάνιο.

Λύση: Για σχηματισμό ιδανικού διαλύματος:

$$\Delta G^{\text{mix}} = RT \sum n_i \ln x_i \quad \Delta S^{\text{mix}} = -R \sum n_i \ln x_i \quad \Delta H^{\text{mix}} = 0$$

$$n_{\text{εξαν}} = \frac{500}{86.178} = 5.8 \text{ mol} \quad n_{\text{επταν}} = \frac{500}{100.2} = 4.99 \text{ mol}$$

$$\rightarrow x_{\text{εξαν}} = \frac{5.8}{10.79} = 0.538 \quad x_{\text{επταν}} = \frac{4.99}{10.79} = 0.462$$

$$\Delta G^{\text{mix}} = RT \sum n_i \ln x_i = (8.314 \times 298) \times (5.8 \ln 0.538 + 4.99 \ln 0.462) = -18455 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta S^{\text{mix}} = \frac{-\Delta G^{\text{mix}}}{T} = -\frac{18455}{298} = 61.9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$



# Θερμοδυναμικές ιδιότητες ανάμειξης σε ιδανικά διαλύματα

Θα δείξουμε αρχικά ότι σε ιδανικά διαλύματα:  $\bar{h}_i = h_i$      $\bar{v}_i = v_i$

$$\mu_i = \mu_i^*(p, T) + RT \ln x_i \Rightarrow \frac{\mu_i}{T} = \frac{\mu_i^*}{T} + R \ln x_i$$

$$\left( \frac{\partial \mu_i / T}{\partial T} \right)_{p, n_i, n_j} = \left( \frac{\partial \mu_i^* / T}{\partial T} \right)_p + \left( \frac{\partial R \ln x_i}{\partial T} \right)_{p, n_i, n_j}$$

$$\left( \frac{\partial \mu_i^* / T}{\partial T} \right)_p = -\frac{\bar{h}_i}{T^2}$$

$$-\frac{\bar{h}_i}{T^2}$$

Αντίστοιχα:

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, n_i, n_j} = \left( \frac{\partial \mu_i^*}{\partial p} \right)_T + \left( \frac{\partial RT \ln x_i}{\partial p} \right)_{T, n_i, n_j}$$

$$\left( \frac{\partial \mu_i^*}{\partial p} \right)_T = \bar{v}_i$$

$$\bar{v}_i$$

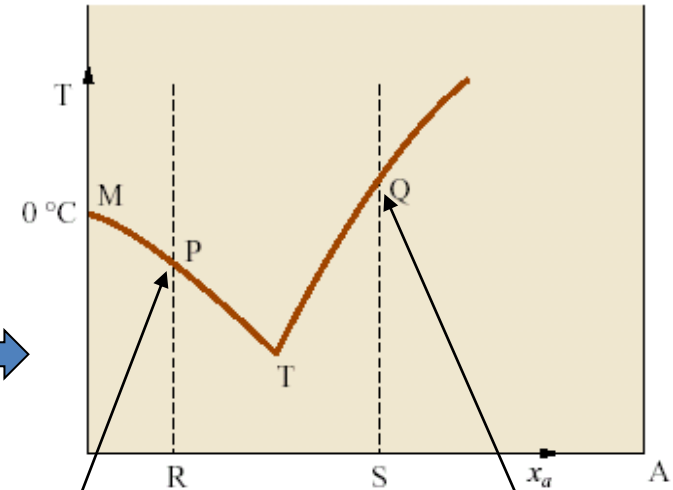


Αρα  $\bar{h}_i = h_i$   
 $\bar{v}_i = v_i$

# Ισορροπία μεταξύ ιδανικού διαλύματος και ενός καθαρού συστατικού - 1

Έστω διάλυμα της ουσίας A σε νερό.  
Θεωρούμε ότι δε σχηματίζονται στερεά διαλύματα.

Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας, όπου το διάλυμα βρίσκεται σε ισορροπία με κάποια από τις 2 καθαρές στερεές φάσεις (πάγος, A)



Σχηματισμός πάγου (σημείο P)

Σχηματισμός στερεού A (σημείο Q)

- PT: καμπύλη σημείου πήξεως του διαλύτη
- QT: καμπύλη διαλυτότητας της διαλυμένης ουσίας



Ζητάμε σχέση που να μας εκφράζει ποσοτικά:

- τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της διαλυτότητας
- την ταπείνωση του σημείου πήξεως του διαλύτη

# Ισορροπία μεταξύ ιδανικού διαλύματος και ενός καθαρού συστατικού - 2

Εστω τώρα ότι το Α είναι παρόν ως στερεό και ως συστατικό του διαλύματος

Στην ισορροπία:

$$\mu_a^{\sigma\tau} = \mu_a^{\text{διαλ}} \Rightarrow \mu_a^{\sigma\tau} = \mu_a^* + RT \ln x_a \Rightarrow \ln x_a = -\frac{\mu_a^*}{RT} + \frac{\mu_a^{\sigma\tau}}{RT}$$

$$\Rightarrow \left( \frac{\partial \ln x_a}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{R} \underbrace{\frac{\partial \mu_a^* / T}{\partial T}}_{\frac{\bar{h}_a^{\text{διαλ}}}{T^2}} + \frac{1}{R} \underbrace{\frac{\partial \mu_a^{\sigma\tau} / T}{\partial T}}_{\frac{h_a^{\sigma\tau}}{T^2}} \Rightarrow \left( \frac{\partial \ln x_a}{\partial T} \right)_p = \frac{\bar{h}_a^{\text{διαλ}} - h_a^{\sigma\tau}}{RT^2} \quad (1)$$

μερική γραμμομοριακή  
ενθαλπία του Α στο διάλυμα

γραμμομοριακή ενθαλπία  
του στερεού Α

# Ισορροπία μεταξύ ιδανικού διαλύματος και ενός καθαρού συστατικού - 3


(1)  $\left( \frac{\partial \ln x_a}{\partial T} \right)_p = \frac{L_a}{RT^2}$

Θερμότητα που απορροφάται όταν  
1 mol A(s) διαλύεται υπό σταθερά  $p$ ,  $T$

Εάν το διάλυμα είναι **ιδανικό**:  $\bar{h}_a = h_a$   
 $\Rightarrow$  η  $L_a$  είναι η λανθάνουσα  
θερμότητα τήξης,  
αλλά μπορεί αναφέρεται  
στην  $T$  του διαλύματος  
και όχι στην  $T_{τηξ}$

# Ισορροπία μεταξύ ιδανικού διαλύματος και ενός καθαρού συστατικού - 4

Η σχέση  $\left(\frac{\partial \ln x_a}{\partial T}\right)_p = \frac{L_a}{RT^2}$   $\left\{ \begin{array}{l} \text{δίνει τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της} \\ \text{διαλυτότητας εκφρασμένη ως προς } L_a \\ \text{εάν } L_a > 0 \end{array} \right.$

 η διαλυτότητα αυξάνει με την  $T$

# Αναφορές

Η εικόνα στη διαφάνεια 10 είναι από το βιβλίο  
Μπογοσιάν, Σ. (2008) Χημική Θερμοδυναμική, Πάτρα: ΕΑΠ, σ. 250.



Τέλος Ενότητας

# Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Πατρών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.





# Σημείωμα Ιστορικού Εκδόσεων Έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.0.



# Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Πανεπιστήμιο Πατρών. Καθηγητής, Σογομών Μπογοσιάν.  
«Θερμοδυναμική II». Έκδοση: 1.0. Πάτρα 2015.

Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:

<https://eclass.upatras.gr/courses/CMNG2181/>



# Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.