



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΠΑΤΡΩΝ  
UNIVERSITY OF PATRAS

ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά  
μαθήματα ΠΠ

# ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ II

Ενότητα 12: Κρυοσκοπία – Ζεσεοσκοπία – Ωσμωτική  
πίεση

Σογομών Μπογοσιάν

Πολυτεχνική Σχολή

Τμήμα Χημικών Μηχανικών

# Σκοποί ενότητας

- Σκοπός της ενότητας αυτής είναι η περιγραφή των μεθόδων της ζεσεοσκοπίας και της κρυοσκοπίας και η εφαρμογή τους με τη βοήθεια της κρυοσκοπικής και ζεσεοσκοπικής σταθεράς. Ακόμα ορίζεται η οσμωτική πίεση και εξάγεται η σχέση που τη συνδέει με τη συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας.



# Περιεχόμενα ενότητας

- Ταπείνωση σημείου πήξης
- Σχέση Κρυοσκοπίας
- Ανύψωση σημείου ζέσεως
- Σχέσεις Ζεσεοσκοπίας
- Ωσμωτική πίεση διαλύματος
- Ανάπτυξη Virial σχέσης για την ωσμωτική πίεση διαλύματος πολυμερών



# Ενδεικτική βιβλιογραφία

## ***Χημική Θερμοδυναμική***

Σ. Μπογοσιάν

Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα, 2008.



12

Κρυοσκοπία – Ζεσεοσκοπία –  
Ωσμωτική πίεση

# Ταπείνωση του σημείου πήξεως (ή τήξεως) για αραιά διαλύματα - 1

Εφαρμόζουμε την τελευταία σχέση  
για το διαλύτη και την αντιστρέφουμε:

$$\frac{\partial T}{\partial \ln x_i} = \frac{RT^2}{L_i}$$

$x_i \rightarrow 1$

τώρα η σχέση δείχνει τον τρόπο  
με τον οποίο εξαρτάται η θερμοκρασία  
ισορροπίας (φαινόμενο σημείο τήξης) από το  
**γραμμομοριακό κλάσμα του διαλύτη**

Υστερα από ολοκλήρωση παίρνουμε  
για το κλάσμα της διαλυμένης ουσίας,  $x_a$   
( $x_a \rightarrow 0$ )

$$x_a \approx \frac{L_{\tau\eta\xi}}{RT_{\tau\eta\xi}^2} (T_{\tau\eta\xi} - T)$$

# Ταπείνωση του σημείου πήξεως (ή τήξεως) για αραιά διαλύματα - 2

Ταπείνωση σημείου πήξεως


$$x_a \approx \frac{L_{\tau\eta\xi}}{RT_{\tau\eta\xi}^2} (T_{\tau\eta\xi} - T) \quad (1)$$

$L_{\tau\eta\xi}$  : ενθαλπία τήξεως διαλύτη στο  $T_{\tau\eta\xi}$

$T$  : σημείο τήξης διαλύματος με κλάσμα διαλυμένης ουσίας  $x_a$

# Ανύψωση του σημείου ζέσεως (ή βρασμού) για αραιά διαλύματα - 1

Εξετάζοντας τώρα την ισορροπία ανάμεσα σε ένα ιδανικό διάλυμα και κάποιο από τα συστατικά του ως καθαρό **ατμό**

 προσδιορίζουμε την ανύψωση του σημείου ζέσεως ενός **πηκτικού διαλύτη** όταν ένα ή περισσότερα **μη πηκτικά** συστατικά διαλύονται μέσα στο διαλύτη

$$x_a \approx \frac{L_{\zeta\epsilon\sigma}}{RT_{\zeta\epsilon\sigma}^2} (T - T_{\zeta\epsilon\sigma}) \quad (2)$$

**Ανύψωση σημείου ζέσεως**

$L_{\zeta\epsilon\sigma}$  : ενθαλπία εξαέρωσης (βρασμού) του διαλύτη στο  $T_{\zeta\epsilon\sigma}$

$T$  : θερμοκρασία ισορροπίας (βρασμού) διαλύματος με κλάσμα διαλυμένης ουσίας  $x_a$



# Ανύψωση του σημείου ζέσεως (ή βρασμού) για αραιά διαλύματα - 2

Οι εξισώσεις (1) και (2) μπορούν να οδηγήσουν στον υπολογισμό μοριακών βαρών.

- Οι ποσότητες στο 2<sup>ο</sup> μέλος (π.χ.,  $T_{\text{τηξ}}$ ,  $T$ ,  $L_{\text{τηξ}}$ ) είναι πειραματικά μετρήσιμες.
- ↪ υπολογισμός  $x_a$   
από τη γνωστή κατά βάρος σύσταση  
υπολογίζεται το MB του A

# Παράδειγμα

Σε ένα πείραμα, 10 g στερεού διαλύονται σε 100 g βενζολίου και το σημείο ζέσεως αυξάνεται κατά 0.8 K. Ποίο είναι το μοριακό βάρος της ουσίας; Δίνονται:  $L_{\zeta\varepsilon\sigma}$  (βενζόλιο) = 33.6 kJ mol<sup>-1</sup>,  $T_{\zeta\varepsilon\sigma}$  (βενζόλιο) = 353.2 K

$$\text{Λύση: } x_a \approx \frac{L_{\zeta\varepsilon\sigma}}{RT_{\zeta\varepsilon\sigma}^2} (T - T_{\zeta\varepsilon\sigma}) \Rightarrow x_a \approx \frac{33600 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 353.2^2 \text{ K}^2} (0.8 \text{ K}) = 0.0259$$

Θεωρούμε το διάλυμα αραιό ( $x_a = 0.0259$ )  $\longrightarrow$   $x_a = \frac{n_a}{n_a + n} \approx \frac{n_a}{n}$

$$\text{Άρα: } 0.0259 = \frac{n_a}{100/78.1} \Rightarrow n_a = 0.033 = \frac{10}{MB_a} \Rightarrow MB_a = 303$$

# Παράδειγμα

Η προσθήκη 100 g μιας ένωσης σε 750 g  $\text{CCl}_4$  προκαλεί ταπείνωση του σημείου πήξεως του  $\text{CCl}_4$  κατά 10.5 K. Υπολογίστε το μοριακό βάρος της ένωσης. Δίνονται: α) το σημείο τήξης του  $\text{CCl}_4$ : 250.3 K και β) ενθαλπία τήξης  $\text{CCl}_4$ : 2.47 kJ mol<sup>-1</sup>.

Λύση:

$$x_a \approx \frac{L_{\text{τηξ}}}{RT_{\text{τηξ}}^2} (T_{\text{τηξ}} - T) = \frac{2470 \text{ J mol}^{-1}}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (250.3)^2 \text{ K}^2} \times (10.5 \text{ K}) = 4.979 \times 10^{-2}$$

$$x_a \approx \frac{n_a}{n} \quad (\text{αραιό διάλυμα})$$

$$n = \frac{750}{153.82} = 4.8758 \text{ mol}$$



$$n_a = (4.8758 \text{ mol}) \times (4.979 \times 10^{-2}) = 0.24277$$

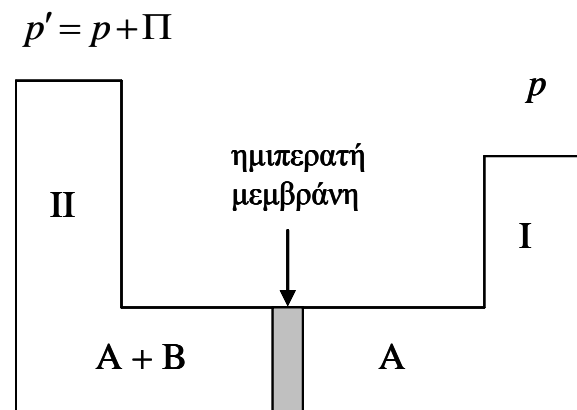
$$\text{αρα } (MB_a) = \frac{100 \text{ g}}{0.24277 \text{ mol}} = 411.92 \text{ g mol}^{-1}$$

# Οσμωτική πίεση ιδανικού διαλύματος - 1

Σε ένα διάλυμα όπως είναι το διάλυμα ζάχαρης σε νερό, μόνο το γραμμομοριακό κλάσμα του διαλύτη,  $x$ , μπορεί να μεταβληθεί μέχρι την τιμή  $x = 1$ .

Έστω ότι έχουμε ένα τέτοιο διάλυμα που διαχωρίζεται από μια ποσότητα καθαρού διαλύτη (στην ίδια θερμοκρασία,  $T$ ) με μια μεμβράνη η οποία είναι περατή μόνο από τα μόρια του διαλύτη.

Η διάχυση των μορίων του διαλύτη μέσα από αυτή την ημιπερατή μεμβράνη μπορεί να προκαλείται από διαφορές στο χημικό δυναμικό του διαλύτη εκατέρωθεν της μεμβράνης, στους χώρους I και II.



# Οσμωτική πίεση ιδανικού διαλύματος - 2

## Οσμωτική πίεση

Οσμωτική πίεση λέγεται η επιπλέον πίεση που πρέπει να ασκείται στην πλευρά του διαλύματος έτσι ώστε να αναστέλλεται η διάχυση του διαλύτη κατά τη κατεύθυνση διαλύτη→διάλυμα.

Ωστόσο, δεν είναι απαραίτητο η διάχυση να συμβαίνει από την περιοχή υψηλών συγκεντρώσεων προς την περιοχή χαμηλών συγκεντρώσεων (π.χ. : καθαρός διαλύτης → διάλυμα). Μπορεί να συμβαίνει και το αντίθετο και το κριτήριο έχει φυσικά να κάνει με τα σχετικά μεγέθη των χημικών δυναμικών της διαχεόμενης ουσίας στα δύο διαμερίσματα.

# Οσμωτική πίεση ιδανικού διαλύματος - 3

**Σχόλιο μελέτης.** Η αιτία της όσμωσης είναι η διάχυση. Ο διαλύτης έχει τη δυνατότητα να διαχυθεί μέσα από τη μεμβράνη, ενώ η διαλυμένη ουσία δεν έχει τέτοια δυνατότητα. Το συγκεκριμένο φαινόμενο μπορεί να λάβει χώρα μόνο δια μέσου μιας κατάλληλης μεμβράνης που παρέχει τη συγκεκριμένη δυνατότητα.

Η διάχυση μιας ουσίας προκαλείται από διαφορές στο χημικό δυναμικό της. Σε δεδομένες συνθήκες ( $p, T$ ) η ουσία του διαλύτη είναι σε χαμηλότερο χημικό δυναμικό μέσα στο διάλυμα σε σχέση με τη κατάστασή της ως καθαρής ουσίας και έτσι έχει την τάση να περάσει μέσα από τη μεμβράνη στη κατεύθυνση: καθαρός διαλύτης  $\rightarrow$  διάλυμα.

Η οσμωτική πίεση είναι η πίεση εκείνη που είναι ακριβώς αρκετή για να αναστείλει τη διάχυση. Είναι αυτονόητο, ότι εάν η πίεση υπερβεί την οσμωτική πίεση τότε ο διαλύτης μπορεί να διαχυθεί προς την αντίστροφη κατεύθυνση με αποτέλεσμα το διάλυμα (διαμέρισμα II) να γίνεται πυκνότερο.

# Ανάπτυξη Virial σχέσης για την οσμωτική πίεση διαλύματος πολυμερών - 1

Μια από τις σημαντικότερες εφαρμογές της οσμωμετρίας αφορά την μέτρηση των μοριακών βαρών μακρομορίων (πρωτεϊνών, συνθετικών πολυμερών και ενζύμων).

Τα διαλύματα αυτών των μεγάλων μορίων δεν μπορούν να θεωρηθούν ιδανικά και στις περιπτώσεις αυτές η οσμωτική πίεση δίνεται από μια σχέση στην οποία η  $\Pi$  δίνεται από μία ανάπτυξη τύπου Virial

$$\Pi = c_B RT(1 + Bc_B + \dots)$$

# Παράδειγμα

Δίνεται η οσμωτική πίεση διαλυμάτων PVC (πολυβινυλοχλωρίδιο) σε κυκλοεξανόνη σε 298 K. Τα αποτελέσματα εκφράζονται υπό τη μορφή του ύψους του διαλύματος (πυκνότητας  $0.98 \text{ g cm}^{-3}$ ) που αναστέλλει την όσμωση του διαλύτη. Να βρεθεί το μοριακό βάρος του πολυμερούς.

|                          |      |      |      |      |      |
|--------------------------|------|------|------|------|------|
| $w_V / \text{g dm}^{-3}$ | 1.00 | 2.00 | 4.00 | 7.00 | 9.00 |
| $h / \text{cm}$          | 0.28 | 0.71 | 2.01 | 5.10 | 8.00 |

Θα θέσουμε:  $c_B = w_V / M_B$

$M_B$  είναι το ζητούμενο μοριακό βάρος του διαλυμένου πολυμερούς

$w_V$  είναι η κατ' όγκο συγκέντρωση σε βάρος ( $\text{g dm}^{-3}$ )

Επιπλέον, σύμφωνα με την εκφώνηση η οσμωτική πίεση ισούται με την υδροστατική πίεση:

$$\Pi = \rho gh$$



$$\rho g h = \frac{w_V}{M_B} RT \left(1 + \frac{w_V}{M_B} B + \dots\right)$$

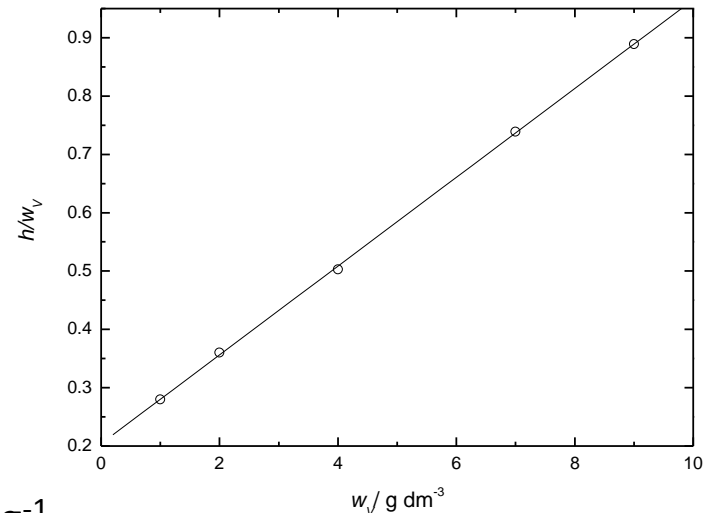
$$\frac{h}{w_V} = \frac{RT}{\rho g M_B} \left(1 + \frac{B}{M_B} w_V + \dots\right)$$

Έτσι, εάν φτιάξουμε μια γραφική παράσταση της ποσότητας  $\frac{h}{w_V}$  ως προς  $w_V$  ως προς  $\frac{RT}{\rho g M_B}$  αυτή θα είναι μια ευθεία που θα έχει τεταγμένη επί την αρχή την ποσότητα  $\frac{RT}{\rho g M_B}$

Καταρτίζουμε τον παρακάτω πίνακα:

|   |      |      |      |      |      |
|---|------|------|------|------|------|
| $w_V / \text{g dm}^{-3}$                | 1.00 | 2.00 | 4.00 | 7.00 | 9.00 |
| $\frac{h}{w_V} / (\text{cm/g dm}^{-3})$ | 0.28 | 0.71 | 2.01 | 5.10 | 8.00 |

και καταχωρίζουμε τα σημεία στο παρακάτω διάγραμμα. Η τεταγμένη επί την αρχή (υπολογισμένη με τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων) ισούται με  $0.21 \text{ cm g}^{-1} \text{ dm}^3$



Έτσι  $\frac{RT}{\rho g M_B} = 0.21 \text{ cm g}^{-1} \text{ dm}^3 = 0.21 \times 10^{-2} \text{ m}^4 \text{ kg}^{-1}$

$$\text{Άρα } M_B = \frac{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})}{(980 \text{ kg m}^{-3})(9.81 \text{ m s}^{-2})} \cdot \frac{1}{0.21 \times 10^{-2} \text{ m}^4 \text{ kg}^{-1}} = 120 \text{ kg mol}^{-1}$$

# Αναφορές

Οι εικόνες στις διαφάνειες 12 και 17 είναι από το βιβλίο Μπογοσιάν, Σ. (2008) Χημική Θερμοδυναμική, Πάτρα: ΕΑΠ, σ. 258 και 262.



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.