

ΧΗΜΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

17^η Διάλεξη: Δευτέρα 28.04.2025, 10.15-11.00

18^η Διάλεξη: Παρασκευή 02.05.2025, 09.15-10.00

19^η Διάλεξη: Δευτέρα 05.05.2025, 09.15-11.00

20^η Διάλεξη: Πέμπτη 08.05.2025, 11.15-12.00

21^η Διάλεξη: Δευτέρα 12.05.2025, 09.15-10.00

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΜΕΡΟΣ Γ

ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ. ΟΡΙΣΜΟΣ.
ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

Μοντέλλο
χημικού
δυναμικού

1/9

Ένα διάλυμα θα λέγεται **ιδανικό**, όταν για κάθε συστατικό, το χημικό δυναμικό είναι γραμμική συνάρτηση του λογαρίθμου του γραμμομοριακού κλάσματος

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i \quad (1)$$

για κάθε i

Ιδανικό διάλυμα

ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ. ΟΡΙΣΜΟΣ.
ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

Μοντέλλο
χημικού
δυναμικού **2/9**

Ένα διάλυμα θα λέγεται **ιδανικό**, όταν για κάθε συστατικό, το χημικό δυναμικό είναι γραμμική συνάρτηση του λογαρίθμου του γραμμομοριακού κλάσματος

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i \quad (1)$$

για κάθε i

Ιδανικό διάλυμα

- Το πλεονέκτημα του φορμαλισμού της (1) σε αντιδιαστολή με την υιοθέτηση των N. Raoult και Henry έγκειται στην ομοιότητα της (1) με τα μοντέλα του *ιδανικού αερίου μείγματος* ($\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i$) και του *ιδανικού αερίου διαλύματος –Lewis & Randall–* ($\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln y_i$)
- Ένα διάλυμα θα είναι ιδανικό όταν η (1) ισχύει μεν για κάθε συστατικό, ωστόσο όχι απαραίτητα σε όλες τις συστάσεις (πχ, έχουμε δει ότι ένα διάλυμα προσεγγίζει ιδανική συμπεριφορά, όσο αραιότερο καθίσταται ως προς όλα πλην ενός συστατικού, δηλ. του διαλύτη)


$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i \quad (1)$$

για κάθε i

Ιδανικό διάλυμα

Μοντέλλο
χημικού
δυναμικού

3/9

Αφετηρία για εξέταση αποκλίσεων. Ένα διάλυμα μπορεί να εξεταστεί αρχικά ως υποθετικά ιδανικό, για να εξαχθούν προκαταρκτικά συμπεράσματα. Οι αποκλίσεις των μερικών πιέσεων ισορροπίας από αυτές που «προβλέπουν» οι ιδανικοί νόμοι μπορεί να είναι μεγάλες.

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i \quad (1)$$

για κάθε i

Ιδανικό διάλυμα

Αφετηρία για εξέταση αποκλίσεων. Ένα διάλυμα μπορεί να εξεταστεί αρχικά ως υποθετικά ιδανικό, για εξαχθούν προκαταρκτικά συμπεράσματα. Οι αποκλίσεις των μερικών πιέσεων ισορροπίας από αυτές που «προβλέπουν» οι ιδανικοί νόμοι μπορεί να είναι μεγάλες.

Ο προλογαριθμικός όρος:

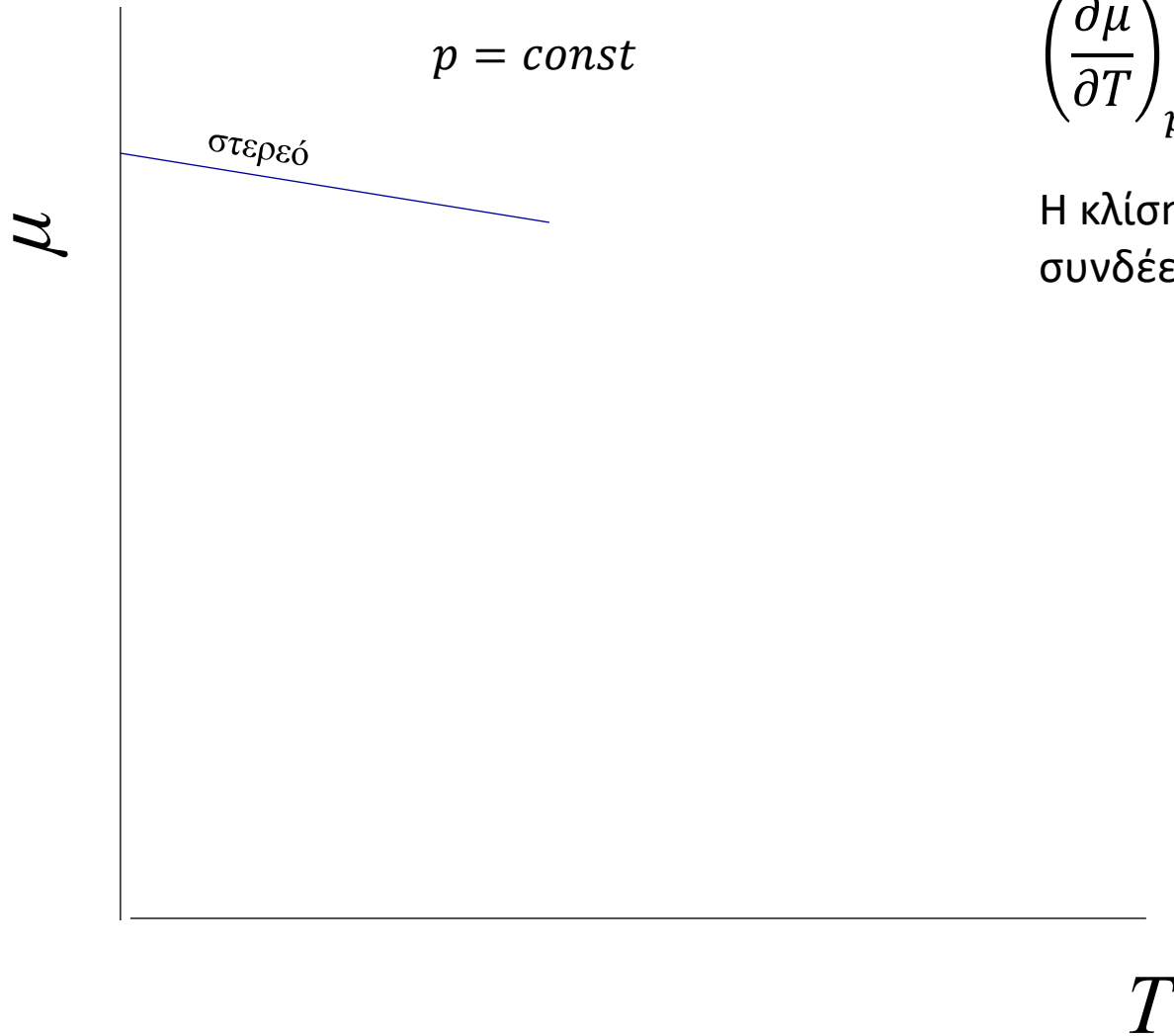
$$\mu_i^*(T, p)$$

← Χημικό δυναμικό του καθαρού i στις (T, p) του διαλύματος

Το μ_i μειώνεται όταν το i εισάγεται στο διάλυμα!

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i$$

< 0

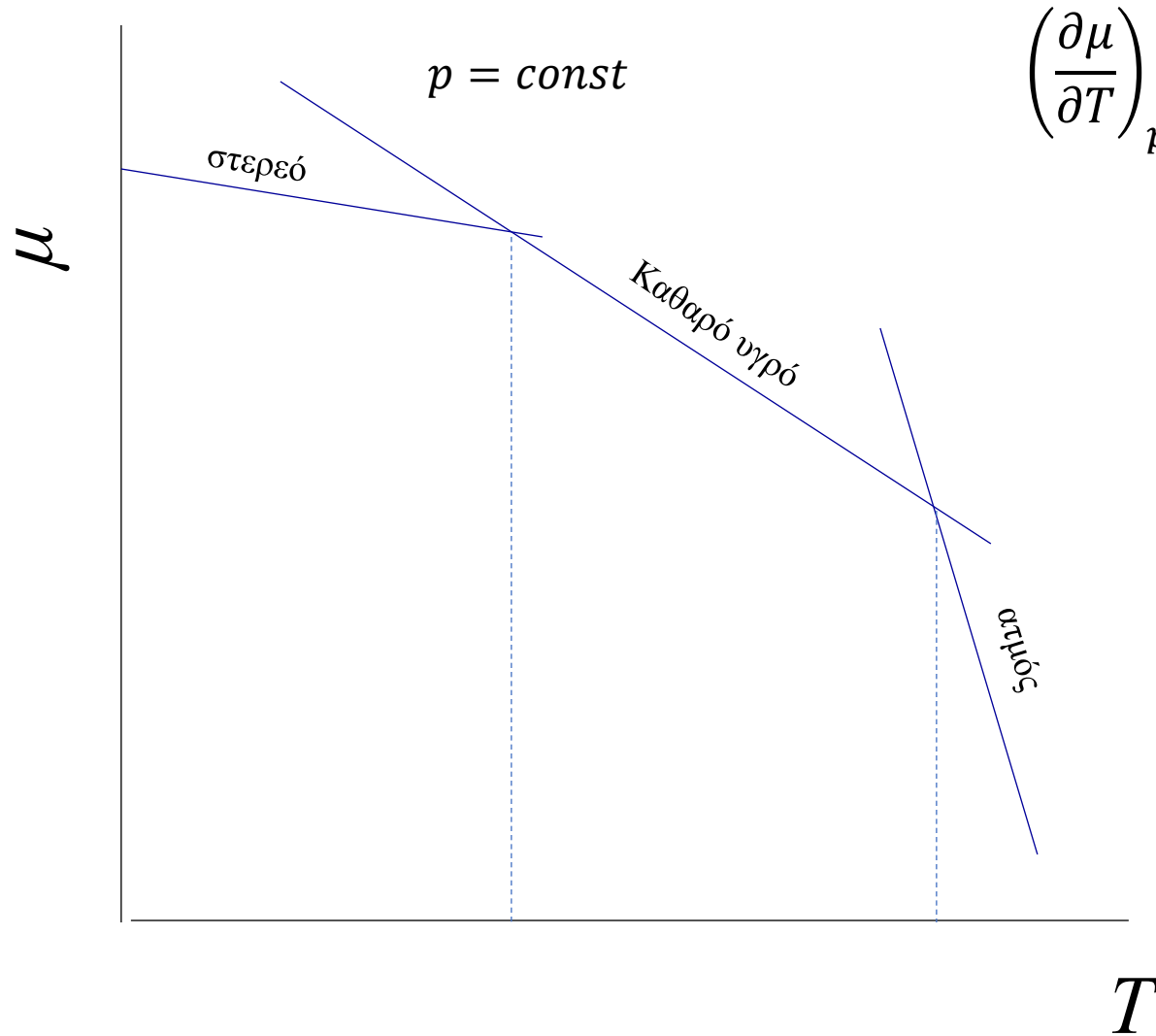


$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -s$$

Η κλίση της εξάρτησης του μ από την T συνδέεται με τη γραμμομοριακή εντροπία, s

Μοντέλλο
χημικού
δυναμικού

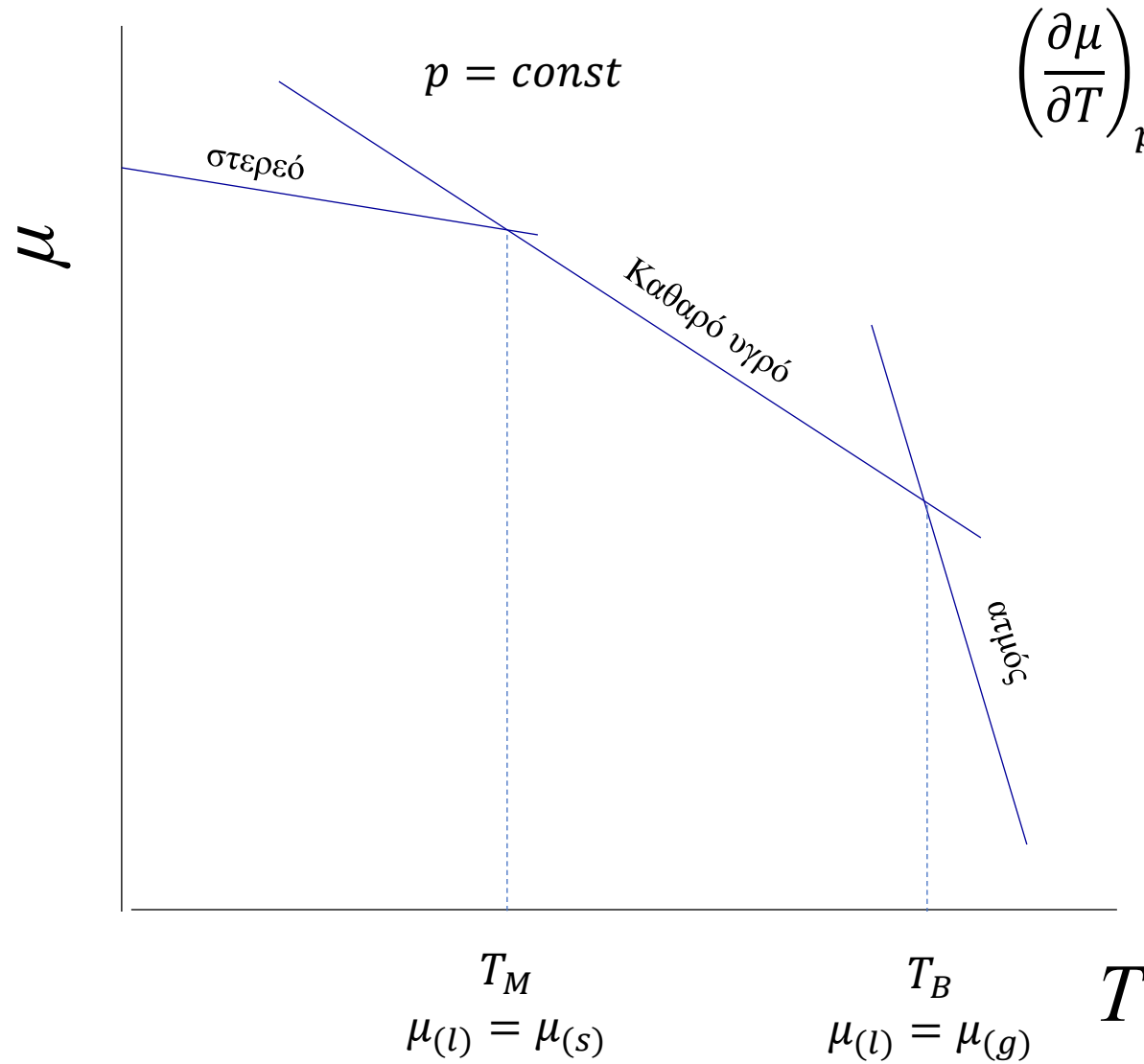
5/9



$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -s$$

Η κλίση της εξάρτησης του μ από την T
συνδέεται με τη γραμμομοριακή εντροπία, s

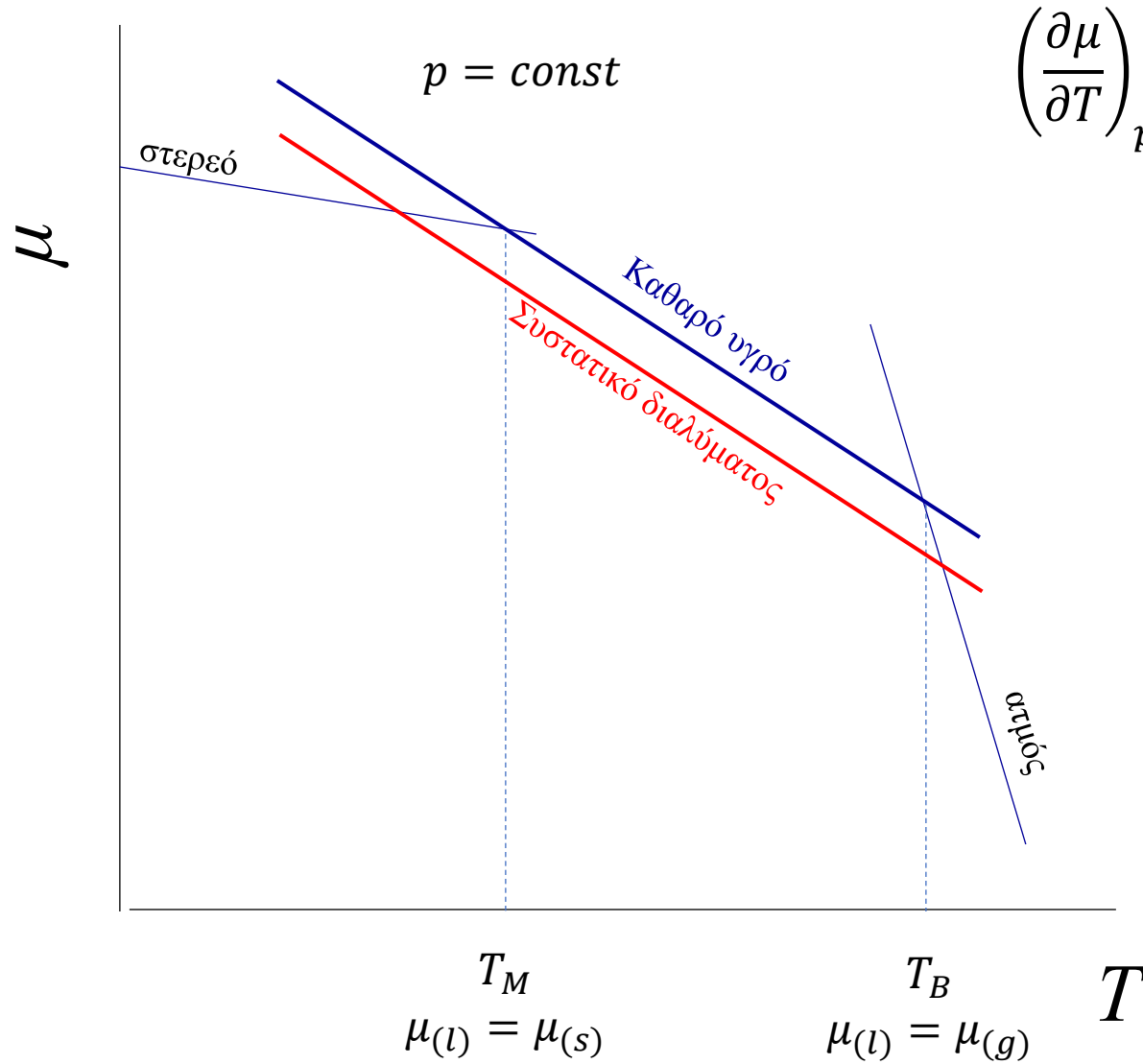
$$s_g \gg s_l > s_s$$



$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -s$$

Η κλίση της εξάρτησης του μ από την T
συνδέεται με τη γραμμομοριακή εντροπία, s

$$s_g \gg s_l > s_s$$

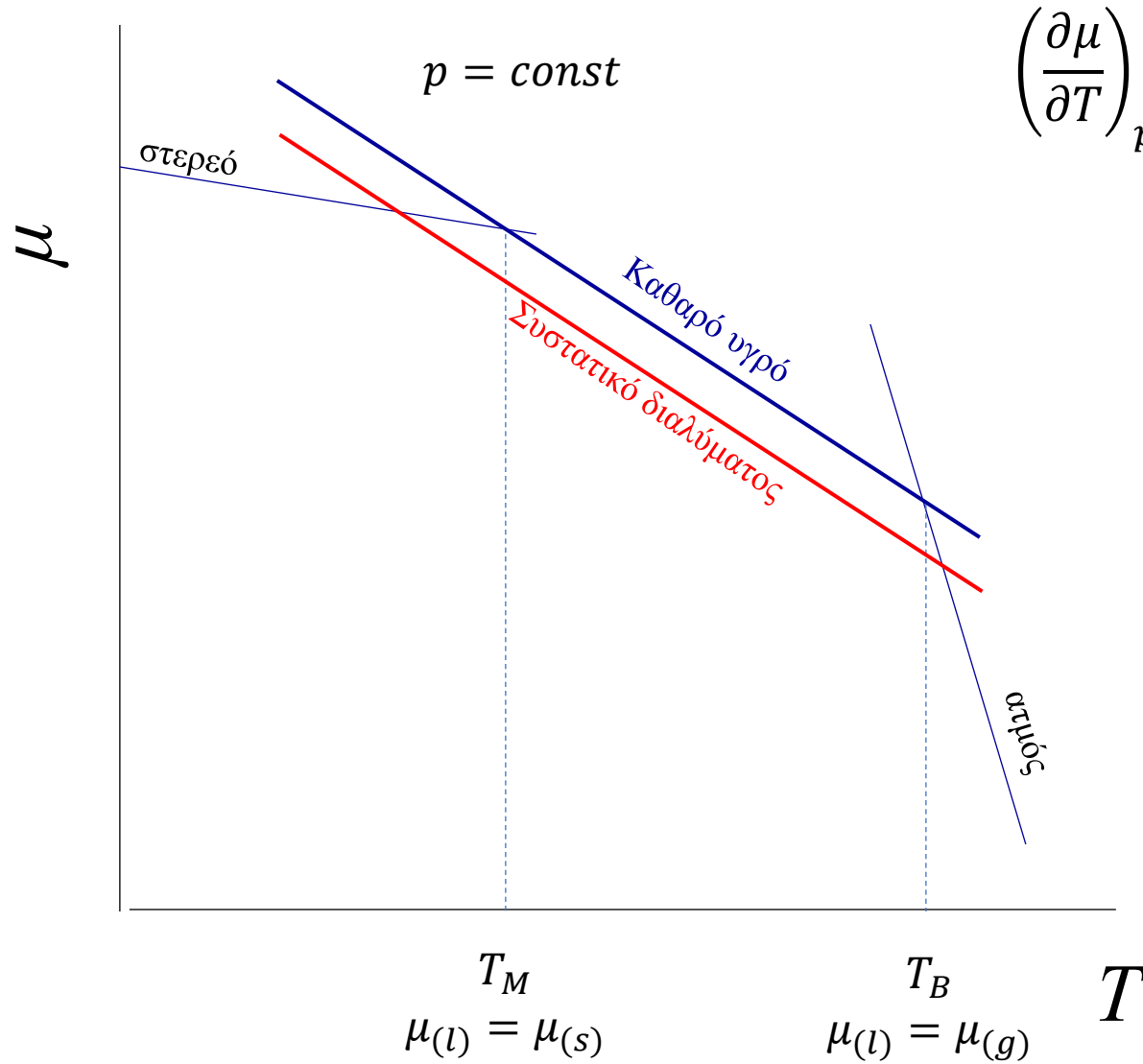


$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -s$$

Η κλίση της εξάρτησης του μ από την T συνδέεται με τη γραμμομοριακή εντροπία, s

$$s_g \gg s_l > s_s$$

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i$$



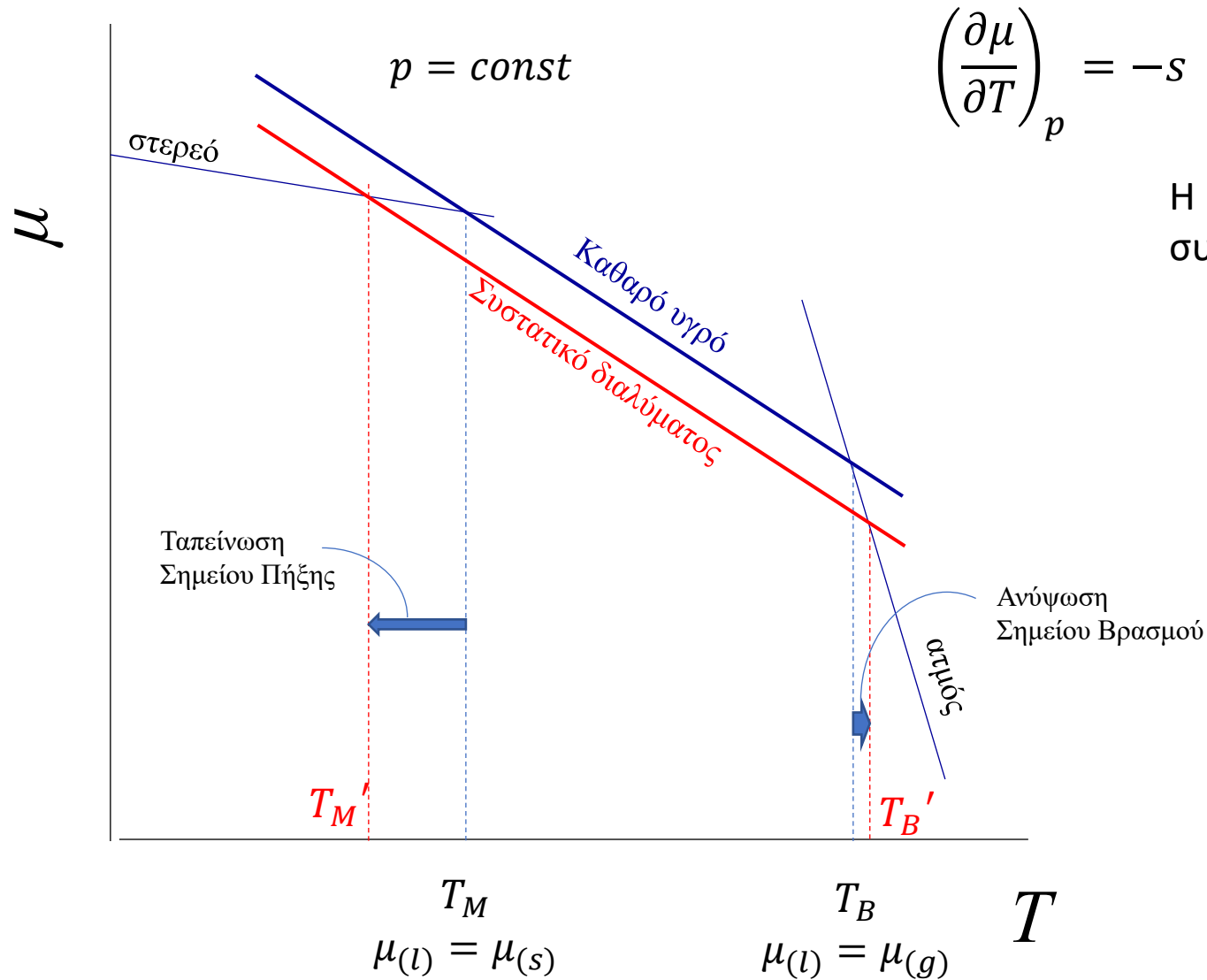
$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -s$$

Η κλίση της εξάρτησης του μ από την T συνδέεται με τη γραμμομοριακή εντροπία, s

$$s_g \gg s_l > s_s$$

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i$$

< 0



Η κλίση της εξάρτησης του μ από την T συνδέεται με τη γραμμομοριακή εντροπία, s

$$s_g \gg s_l > s_s$$

Η εισαγωγή μιας ουσίας και η διάλυσή της έστω και σε μικρή ποσότητα, θα προκαλέσει ταπείνωση του ΣΠ και ανύψωση του ΣΒ

ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ. ΟΡΙΣΜΟΣ.

ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΝΟΜΟΙ RAOULT ΚΑΙ HENRY

Προκύπτουν άμεσα από τον ορισμό/μοντέλο του χημικού δυναμικού (1)

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i \quad (1)$$

για κάθε i

Ιδανικό διάλυμα

Στην ισορροπία: $\mu_{i(l)} = \mu_{i(g)}$ →

Νόμοι
Raoult &
Henry **1/10**

A(g), B(g), C(g)...

A(l), B(l), C(l)...

ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ. ΟΡΙΣΜΟΣ.

ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΝΟΜΟΙ RAOULT ΚΑΙ HENRY

Προκύπτουν άμεσα από τον ορισμό/μοντέλο του χημικού δυναμικού (1)

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i \quad (1)$$

για κάθε i

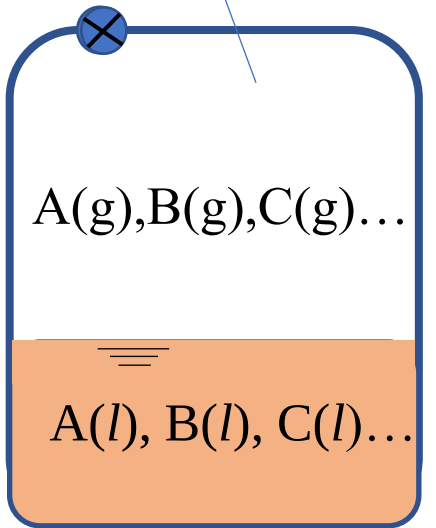
Ιδανικό διάλυμα

Στην ισορροπία: $\mu_{i(l)} = \mu_{i(g)}$

$$\mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i \longrightarrow$$

Νόμοι
Raoult &
Henry **2/10**

Ιδανική αέρια φάση



ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ. ΟΡΙΣΜΟΣ.

ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΝΟΜΟΙ RAOULT ΚΑΙ HENRY

Προκύπτουν άμεσα από τον ορισμό/μοντέλο του χημικού δυναμικού (1)

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i \quad (1)$$

για κάθε i

Ιδανικό διάλυμα

Στην ισορροπία: $\mu_{i(l)} = \mu_{i(g)}$ $\rightarrow$

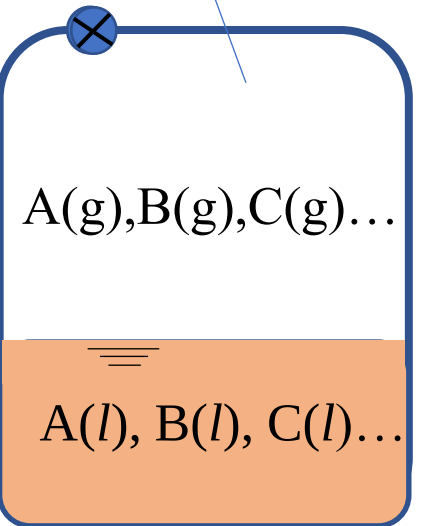
$$\mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i \quad \rightarrow$$

$$RT \ln p_i - RT \ln x_i = \mu_i^*(T, p) - \mu_i^0(T) \Rightarrow \ln \frac{p_i}{x_i} = \frac{\mu_i^*(T, p) - \mu_i^0(T)}{RT} \Rightarrow$$

$$\frac{p_i}{x_i} = \exp \left(\frac{\mu_i^*(T, p) - \mu_i^0(T)}{RT} \right) \quad (2)$$

Νόμοι
Raoult &
Henry **3/10**

Ιδανική αέρια φάση



ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ. ΟΡΙΣΜΟΣ.

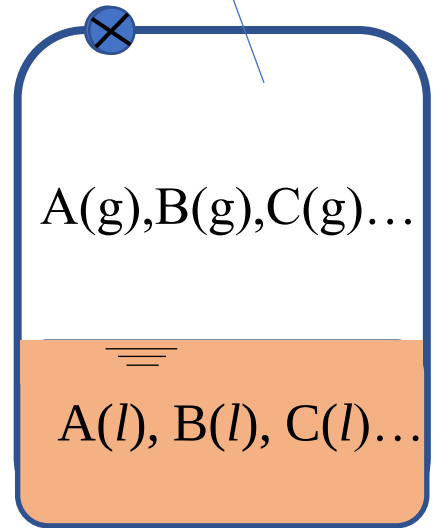
ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΝΟΜΟΙ RAOULT ΚΑΙ HENRY

$$\frac{p_i}{x_i} = \exp\left(\frac{\mu_i^*(T, p) - \mu_i^0(T)}{RT}\right) \quad (2)$$

Νόμοι
Raoult &
Henry **4/10**

Ιδανική αέρια φάση



ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ. ΟΡΙΣΜΟΣ.

ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΝΟΜΟΙ ΡΑΟΥΛΤ ΚΑΙ HENRY

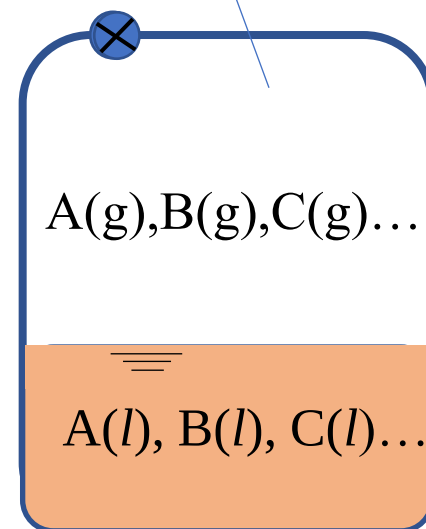
$$\frac{p_i}{x_i} = \exp\left(\frac{\mu_i^*(T, p) - \mu_i^0(T)}{RT}\right) \quad (2)$$

$\neq f(x_i)$

→ $\frac{p_i}{x_i} = K_i \quad (3) \quad K_i : \text{ανεξάρτητο της σύστασης}$

Νόμοι
Raoult &
Henry **5/10**

Ιδανική αέρια φάση



ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ. ΟΡΙΣΜΟΣ.

ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΝΟΜΟΙ RAOULT ΚΑΙ HENRY

$$\frac{p_i}{x_i} = \exp\left(\frac{\mu_i^*(T, p) - \mu_i^0(T)}{RT}\right) \quad (2)$$

$\neq f(x_i)$

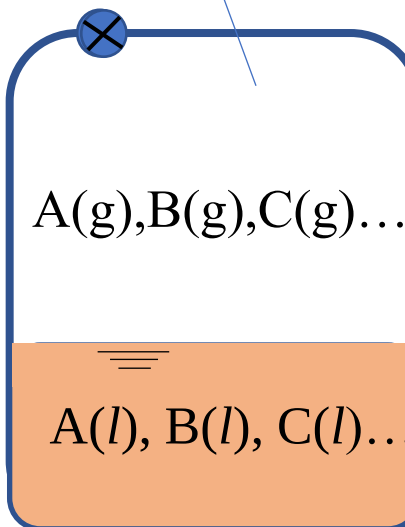
$$\frac{p_i}{x_i} = K_i \quad (3) \quad K_i : \text{ανεξάρτητο της σύστασης}$$

Προφανώς: όταν $x_i \rightarrow 1 \Rightarrow K_i = p_i^*$ και η (3) γίνεται:

$$p_i = p_i^* x_i \quad (4) \quad \text{N. Raoult}$$

Νόμοι
Raoult &
Henry **6/10**

Ιδανική αέρια φάση



ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ. ΟΡΙΣΜΟΣ.

ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΝΟΜΟΙ RAOULT ΚΑΙ HENRY

Νόμοι
Raoult &
Henry 7/10

Ιδανική αέρια φάση

$$\frac{p_i}{x_i} = \exp\left(\frac{\mu_i^*(T, p) - \mu_i^0(T)}{RT}\right) \quad (2)$$

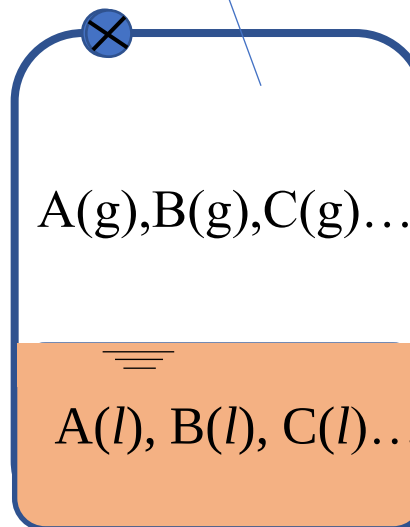
$\neq f(x_i)$

$$\frac{p_i}{x_i} = K_i \quad (3) \quad K_i : \text{ανεξάρτητο της σύστασης}$$

Προφανώς: όταν $x_i \rightarrow 1 \Rightarrow K_i = p_i^*$ και η (3) γίνεται:

$$p_i = p_i^* x_i \quad (4) \quad \text{N. Raoult}$$

(3) $\frac{p_i}{x_i} = K_i$ ← Εξασφαλίζει σχέση αναλογίας $p_i = K_i x_i \quad (5) \quad \text{N. Henry}$



ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ. ΟΡΙΣΜΟΣ.

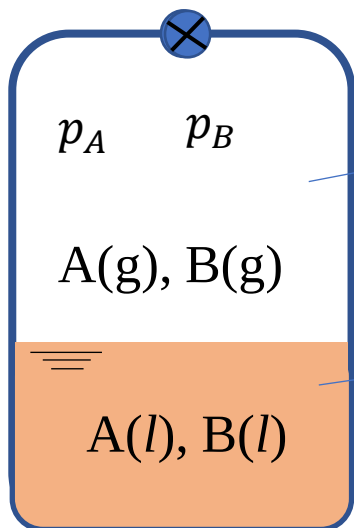
ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΝΟΜΟΙ RAOULT ΚΑΙ HENRY

Νόμοι
Raoult &
Henry

8/10

Έστω ένα δυαδικό σύστημα



y_A

x_A

Εστιάζουμε την προσοχή μας στην περιοχή όπου $x_A \rightarrow 1$ & $x_B \rightarrow 0$

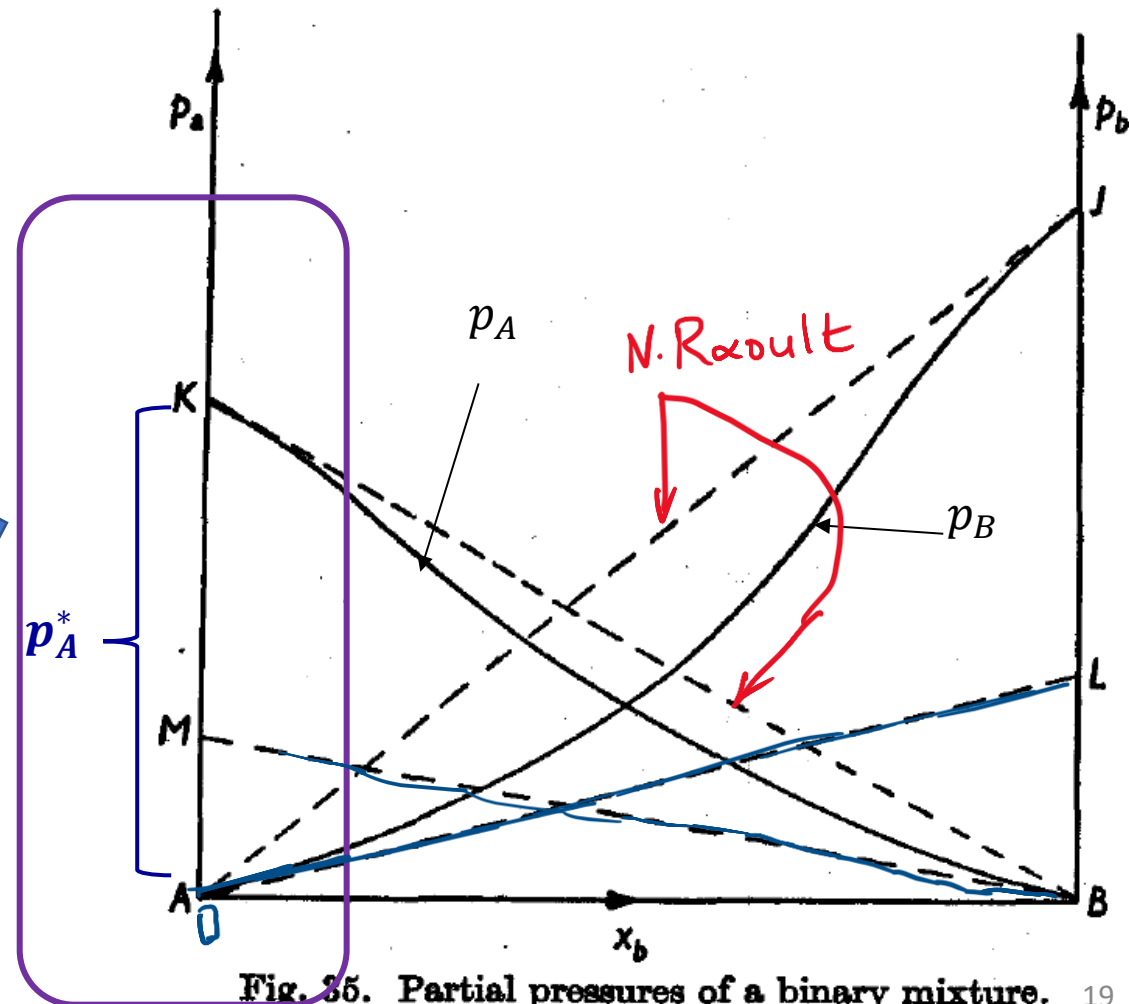


Fig. 35. Partial pressures of a binary mixture. 19

ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ. ΟΡΙΣΜΟΣ.

ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΝΟΜΟΙ RAOULT ΚΑΙ HENRY

Νόμοι
Raoult &
Henry 9/10

Στην περιοχή του Α ($x_A \rightarrow 1$):

- Η καμπύλη p_A εφάπτεται της ΒΚ (Raoult)
- $p_A^* = (AK)$
- $p_A = p_A^* x_A$

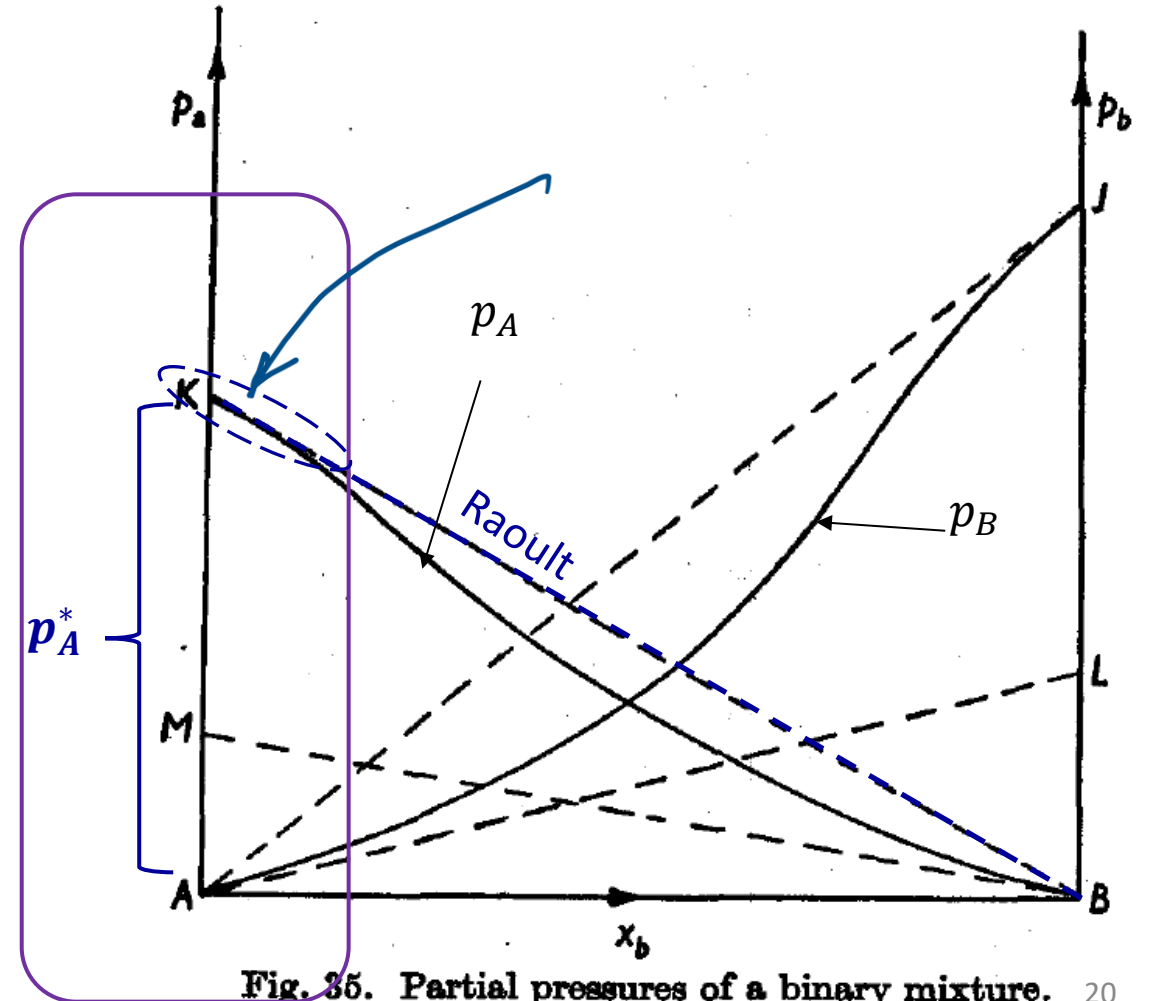


Fig. 35. Partial pressures of a binary mixture. 20

ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ. ΟΡΙΣΜΟΣ.

ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΝΟΜΟΙ RAOULT ΚΑΙ HENRY

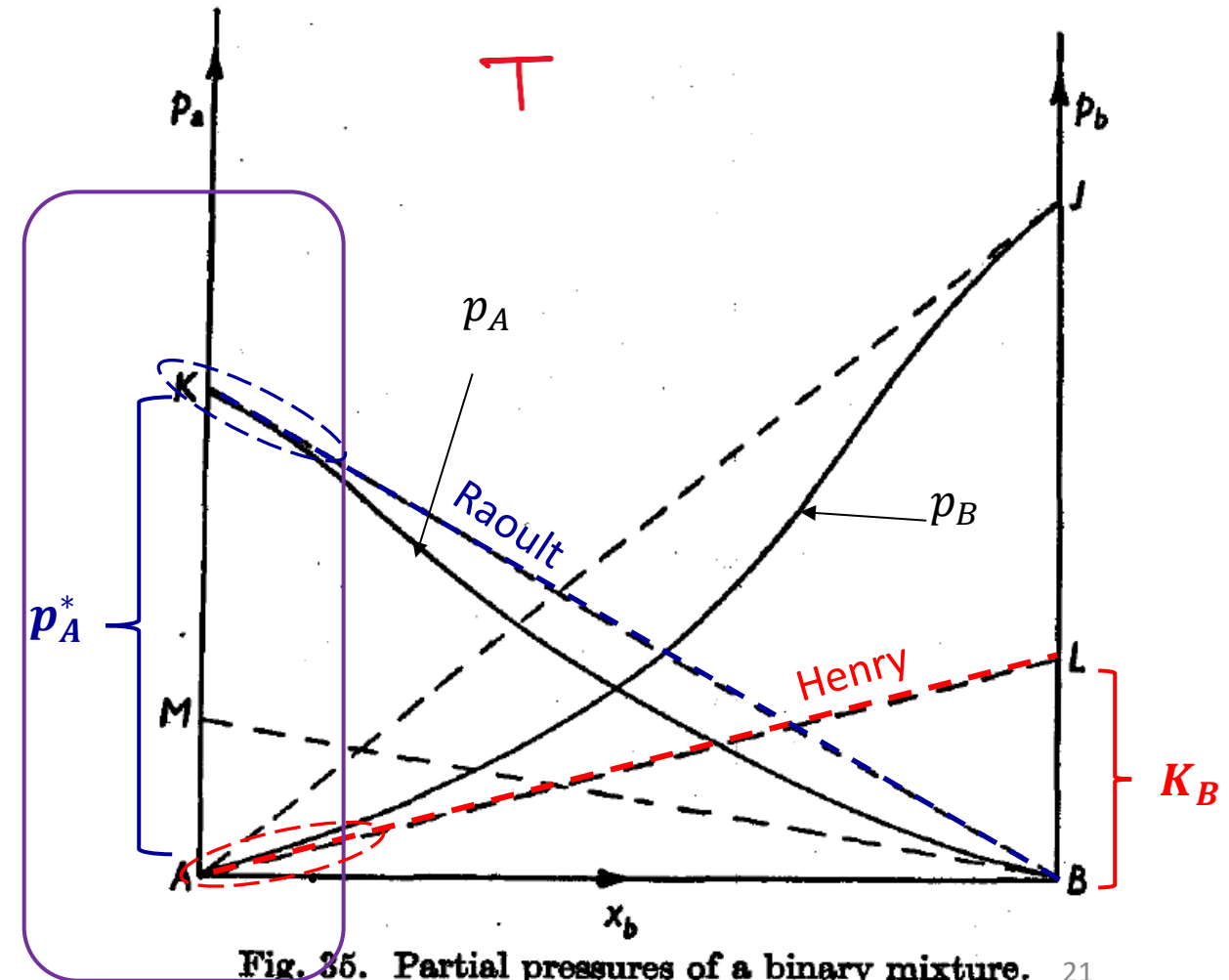
Νόμοι
Raoult &
Henry 10/10

Στην περιοχή του Α ($x_A \rightarrow 1$):

- Η καμπύλη p_A εφάπτεται της BK (Raoult)
- $p_A^* = (AK)$
- $p_A = p_A^* x_A$

Στην ίδια περιοχή, για το Β ($x_B \rightarrow 0$):

- Η καμπύλη p_B εφάπτεται της AL (Henry)
- $K_B = (BL)$
- $p_B = K_B x_B$



ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ. ΟΡΙΣΜΟΣ.

ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΦΥΣΙΚΗ ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΟΥ ΠΡΟΛΟΓΑΡΙΘΜΙΚΟΥ ΟΡΟΥ

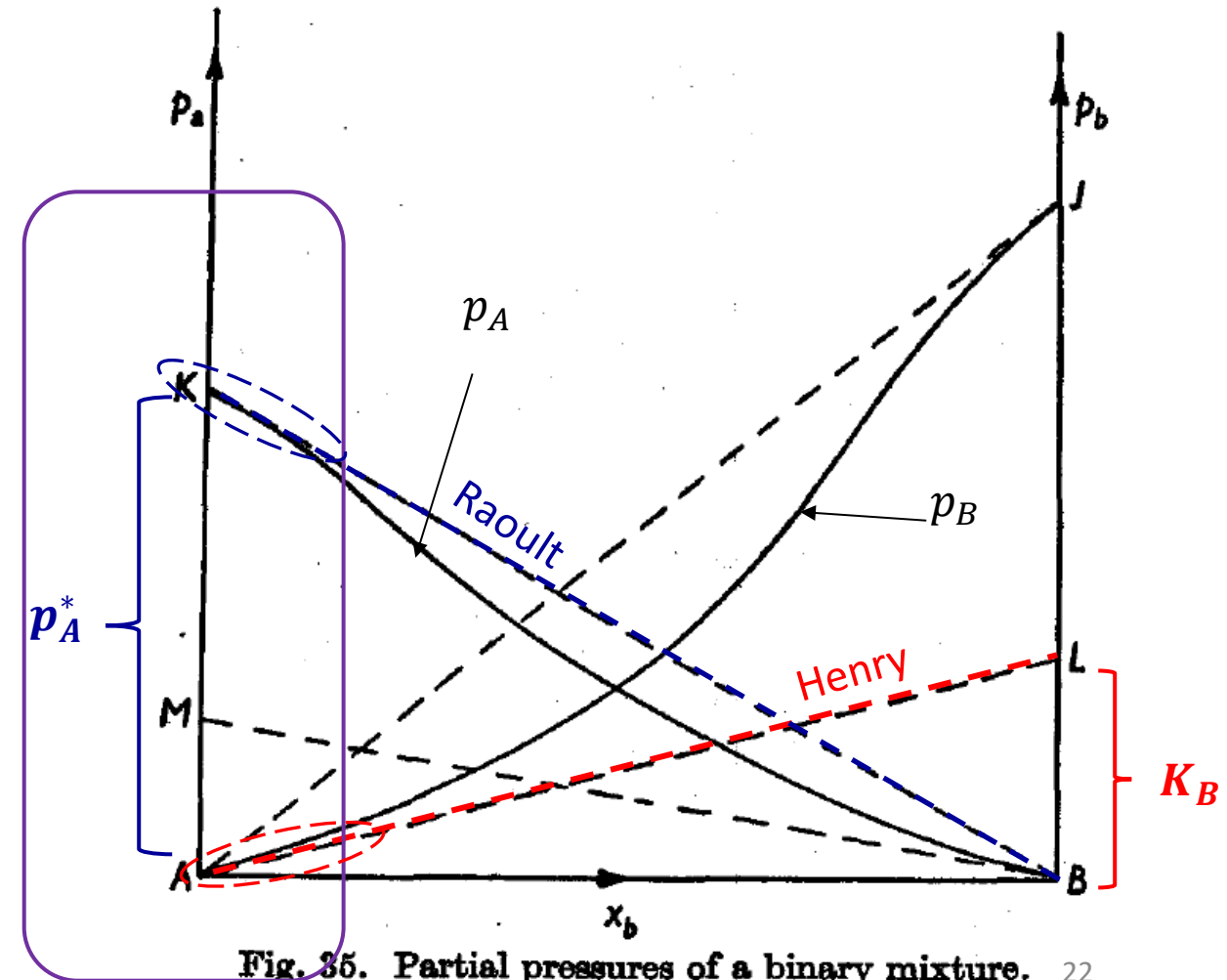
Προλογαριθμικός
όρος
μοντέλου

1/3

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i \quad (1)$$

για κάθε i

Ιδανικό διάλυμα



ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ. ΟΡΙΣΜΟΣ.

ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΦΥΣΙΚΗ ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΟΥ ΠΡΟΛΟΓΑΡΙΘΜΙΚΟΥ ΟΡΟΥ

Προλογαριθμικός
όρος
μοντέλου

2/3

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i \quad (1)$$

για κάθε i

Ιδανικό διάλυμα

- Για πχ: $x_A \rightarrow 1 \rightarrow \mu_A^*(T, p)$: χημικό δυναμικό του καθαρού $A(l)$ στις (p, T) του διαλύματος

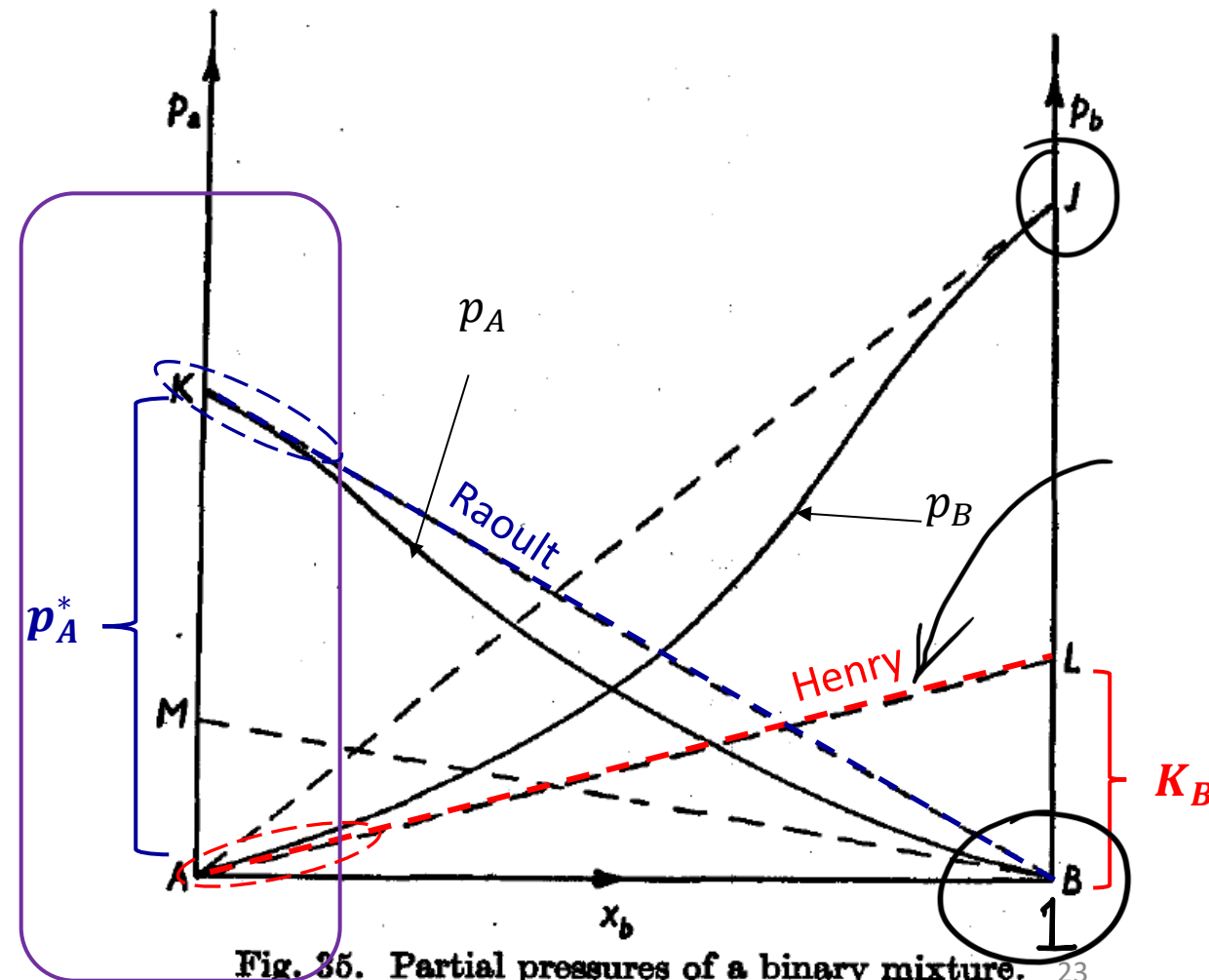


Fig. 35. Partial pressures of a binary mixture. 23

ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ. ΟΡΙΣΜΟΣ.

ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΦΥΣΙΚΗ ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΟΥ ΠΡΟΛΟΓΑΡΙΘΜΙΚΟΥ ΟΡΟΥ

Προλογαριθμικός
όρος
μοντέλου

3/3

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i \quad (1)$$

για κάθε i

Ιδανικό διάλυμα

- Για πχ: $x_A \rightarrow 1 \rightarrow \mu_A^*(T, p)$: χημικό δυναμικό του καθαρού $A(l)$ στις (p, T) του διαλύματος

- Στις ίδια περιοχή συστάσεων: $x_B \rightarrow 0$



Άρα η ΑΙ δίνει την υποθετική συμπεριφορά του Β εάν συνέχιζε να ισχύει ο Ν. Henry έως $x_B \rightarrow 1$

$\mu_B^*(T, p)$: χημικό δυναμικό του καθαρού $B(l)$ στις (p, T) του διαλύματος σε μια μη πραγματοποιήσιμη φυσική κατάσταση

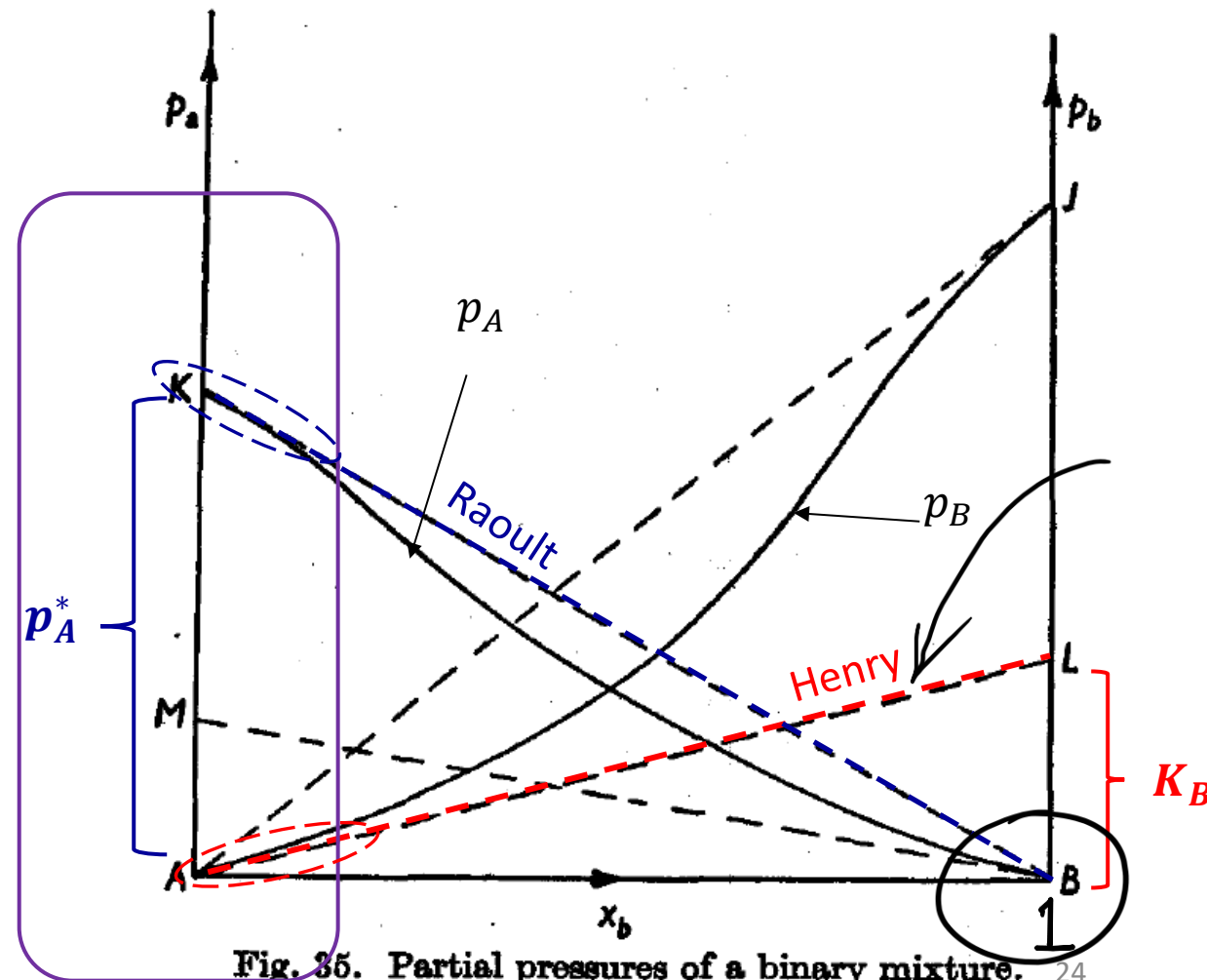


Fig. 35. Partial pressures of a binary mixture.

ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ (ΔH_{mix} , ΔV_{mix} , ΔG_{mix} , ΔS_{mix}) ΑΝΑΜΙΞΗΣ

Θερμοδυναμικές
ιδιότητες ανάμιξης

1/15

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i \quad (1)$$

για κάθε i

Ιδανικό διάλυμα


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

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p, n_i, n_j} = -\bar{s}_i$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, n_i, n_j} = \bar{v}_i$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i / T}{\partial T} \right)_{p, n_i, n_j} = -\frac{\bar{h}_i}{T^2}$$

ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ (ΔH_{mix} , ΔV_{mix} , ΔG_{mix} , ΔS_{mix}) ΑΝΑΜΙΞΗΣ

Θερμοδυναμικές
ιδιότητες ανάμιξης

2/15

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i \quad (1)$$

για κάθε i

Ιδανικό διάλυμα

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

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

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p, n_i, n_j} = -\bar{s}_i$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, n_i, n_j} = \bar{v}_i$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i / T}{\partial T} \right)_{p, n_i, n_j} = -\frac{\bar{h}_i}{T^2}$$

ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ (ΔH_{mix} , ΔV_{mix} , ΔG_{mix} , ΔS_{mix}) ΑΝΑΜΙΞΗΣ

Θερμοδυναμικές
ιδιότητες ανάμιξης

3/15

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i \quad (1)$$

για κάθε i

Ιδανικό διάλυμα

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

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

$\mu_i^* = \mu_i^*(T, p)$

$= 0$

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

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p, n_i, n_j} = -\bar{s}_i$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, n_i, n_j} = \bar{v}_i$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i / T}{\partial T} \right)_{p, n_i, n_j} = -\frac{\bar{h}_i}{T^2}$$

ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ (ΔH_{mix} , ΔV_{mix} , ΔG_{mix} , ΔS_{mix}) ΑΝΑΜΙΞΗΣ

Θερμοδυναμικές
ιδιότητες ανάμιξης

4/15

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i \quad (1)$$

για κάθε i

Ιδανικό διάλυμα

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

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

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

$$\mu_i^* = \mu_i^*(T, p)$$

=0

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

ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ (ΔH_{mix} , ΔV_{mix} , ΔG_{mix} , ΔS_{mix}) ΑΝΑΜΙΞΗΣ

Θερμοδυναμικές
ιδιότητες ανάμιξης

5/15

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i \quad (1)$$

για κάθε i

Ιδανικό διάλυμα

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

$\mu_i^* = \mu_i^*(T, p)$

$\bar{v}_i$

$= 0$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p, n_i, n_j} = -\bar{s}_i$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, n_i, n_j} = \bar{v}_i$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i / T}{\partial T} \right)_{p, n_i, n_j} = -\frac{\bar{h}_i}{T^2}$$

ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ (ΔH_{mix} , ΔV_{mix} , ΔG_{mix} , ΔS_{mix}) ΑΝΑΜΙΞΗΣ

Θερμοδυναμικές
ιδιότητες ανάμιξης

6/15

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i \quad (1)$$

για κάθε i

Ιδανικό διάλυμα

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

$\bar{v}_i$

$\mu_i^* = \mu_i^*(T, p)$

$= 0$

$$\left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial p} \right)_T = \bar{v}_i \quad (3)$$

ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ (ΔH_{mix} , ΔV_{mix} , ΔG_{mix} , ΔS_{mix}) ΑΝΑΜΙΞΗΣ

Θερμοδυναμικές
ιδιότητες ανάμιξης

7/15

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i \quad (1)$$

για κάθε i

Ιδανικό διάλυμα



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

$$\left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial p} \right)_T = \bar{v}_i \quad (3)$$

ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ (ΔH_{mix} , ΔV_{mix} , ΔG_{mix} , ΔS_{mix}) ΑΝΑΜΙΞΗΣ

Θερμοδυναμικές
ιδιότητες ανάμιξης

8/15

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i \quad (1)$$

για κάθε i

Ιδανικό διάλυμα

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

(3)

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

$\neq f(x_i)$

Άρα:

$$\begin{aligned} \bar{h}_i &= h_i \\ \bar{v}_i &= v_i \end{aligned} \quad (4)$$

Διότι το δεξί μέλος των (2), (3) πρέπει επίσης να είναι $\neq f(x_i)$

ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ (ΔH_{mix} , ΔV_{mix} , ΔG_{mix} , ΔS_{mix}) ΑΝΑΜΙΞΗΣ

Θερμοδυναμικές
ιδιότητες ανάμιξης

9/15

$$\begin{aligned}\bar{h}_i &= h_i \\ \bar{v}_i &= v_i\end{aligned}\quad (4)$$

Η ολική ενθαλπία και ο ολικός όγκος του μείγματος είναι:

$$H_{mixture} = \sum n_i \bar{h}_i$$

$$V_{mixture} = \sum n_i \bar{v}_i$$

Αντίστοιχα, πριν την ανάμιξη:

$$H = \sum n_i h_i$$

$$V = \sum n_i v_i$$

ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ (ΔH_{mix} , ΔV_{mix} , ΔG_{mix} , ΔS_{mix}) ΑΝΑΜΙΞΗΣ

Θερμοδυναμικές
ιδιότητες ανάμιξης

10/15

$$\bar{h}_i = h_i$$

$$\bar{v}_i = v_i$$

Η ολική ενθαλπία και ο ολικός όγκος του μείγματος είναι:

$$H_{mixture} = \sum n_i \bar{h}_i$$

$$V_{mixture} = \sum n_i \bar{v}_i$$

Αντίστοιχα, πριν την ανάμιξη:

$$H = \sum n_i h_i$$

$$V = \sum n_i v_i$$

(4)

$$\Delta H_{mix} = 0$$

$$\Delta V_{mix} = 0$$

(5)

ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ (ΔH_{mix} , ΔV_{mix} , ΔG_{mix} , ΔS_{mix}) ΑΝΑΜΙΞΗΣ

Ελεύθερη Ενέργεια Gibbs και Εντροπία Ανάμιξης

Θερμοδυναμικές
ιδιότητες ανάμιξης

11/15

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i \quad (1)$$

για κάθε i

Ιδανικό διάλυμα

$$G_{mixture} = \sum n_i \mu_i \xrightarrow{(1)} G_{mixture} = \sum n_i \mu_i^*(T, p) + RT \sum n_i \ln x_i$$

ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ (ΔH_{mix} , ΔV_{mix} , ΔG_{mix} , ΔS_{mix}) ΑΝΑΜΙΞΗΣ

Ελεύθερη Ενέργεια Gibbs και Εντροπία Ανάμιξης

Θερμοδυναμικές
ιδιότητες ανάμιξης

12/15

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i \quad (1)$$

για κάθε i

Ιδανικό διάλυμα

$$G_{mixture} = \sum n_i \mu_i \xrightarrow{(1)} G_{mixture} = \sum n_i \mu_i^*(T, p) + RT \sum n_i \ln x_i$$

Συνολική G πριν
την ανάμιξη

ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ (ΔH_{mix} , ΔV_{mix} , ΔG_{mix} , ΔS_{mix}) ΑΝΑΜΙΞΗΣ

Ελεύθερη Ενέργεια Gibbs και Εντροπία Ανάμιξης

Θερμοδυναμικές
ιδιότητες ανάμιξης

13/15

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i \quad (1)$$

για κάθε i

Ιδανικό διάλυμα

$$G_{mixture} = \sum n_i \mu_i \xrightarrow{(1)} G_{mixture} = \underbrace{\sum n_i \mu_i^*(T, p)}_{\text{Συνολική } G \text{ πριν την ανάμιξη}} + \underbrace{RT \sum n_i \ln x_i}_{\Delta G_{mix}}$$

ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ (ΔH_{mix} , ΔV_{mix} , ΔG_{mix} , ΔS_{mix}) ΑΝΑΜΙΞΗΣ

Ελεύθερη Ενέργεια Gibbs και Εντροπία Ανάμιξης

Θερμοδυναμικές
ιδιότητες ανάμιξης

14/15

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i \quad (1)$$

για κάθε i

Ιδανικό διάλυμα

$$\Delta H_{mix} = 0$$

$$\Delta V_{mix} = 0$$

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

Για την Εντροπία της Ανάμιξης:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T \Delta S_{mix} \Rightarrow$$

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

ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ (ΔH_{mix} , ΔV_{mix} , ΔG_{mix} , ΔS_{mix}) ΑΝΑΜΙΞΗΣ

Ελεύθερη Ενέργεια Gibbs και Εντροπία Ανάμιξης

Θερμοδυναμικές
ιδιότητες ανάμιξης

15/15

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i \quad (1)$$

για κάθε i

Ιδανικό διάλυμα

$$\Delta H_{mix} = 0$$

$$\Delta V_{mix} = 0$$

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

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

ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΕ ΙΔΑΝΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΙ ΕΝΑ ΚΑΘΑΡΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΣΤΕΡΕΟ. ΤΑΠΕΙΝΩΣΗ ΣΗΜΕΙΟΥ ΠΗΞΗΣ - ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ

1/13

Θεωρούμε το υδατικό διάλυμα μιας κρυσταλλικής ένωσης $A(s)$.

- Τα δύο συστατικά (H_2O , A) **δεν** σχηματίζουν στερεά διαλύματα



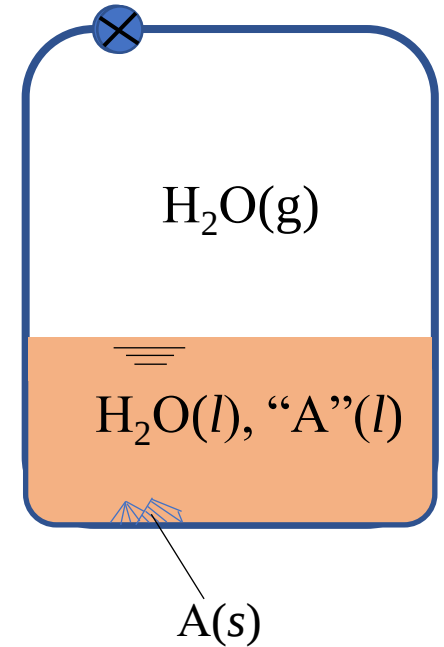
Η γραφική παράσταση της θερμοκρασίας, στην οποία το διάλυμα βρίσκεται σε ισορροπία με κάποια από τις δύο καθαρές στερεές φάσεις έχει τη μορφή του Σχήματος

$$C = 2$$

$$P = 3$$



$$F = 1$$

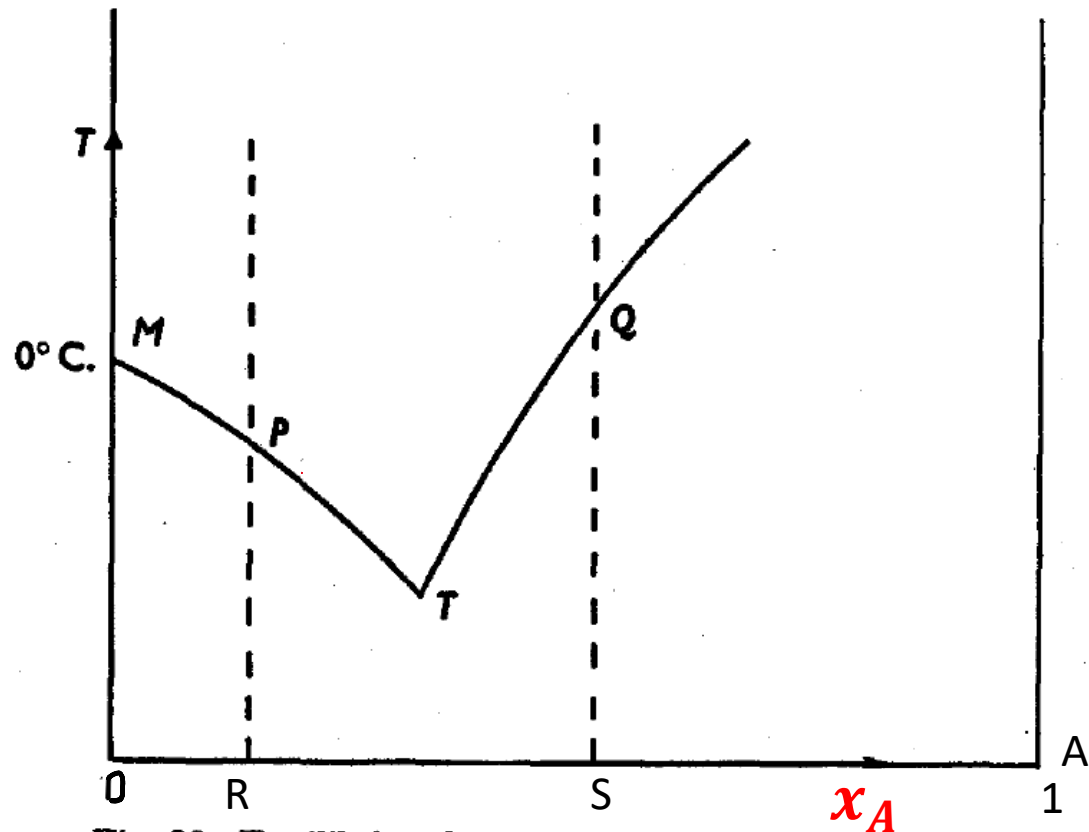


ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΕ ΙΔΑΝΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΙ ΕΝΑ ΚΑΘΑΡΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΣΤΕΡΕΟ. ΤΑΠΕΙΝΩΣΗ ΣΗΜΕΙΟΥ ΠΗΞΗΣ - ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ

2/13

Θεωρούμε το υδατικό διάλυμα μιας κρυσταλλικής ένωσης $A(s)$.

- Τα δύο συστατικά (H_2O , A) **δεν** σχηματίζουν στερεά διαλύματα



Η γραφική παράσταση της θερμοκρασίας, στην οποία το διάλυμα βρίσκεται σε ισορροπία με κάποια από τις δύο καθαρές στερεές φάσεις έχει τη μορφή του Σχήματος

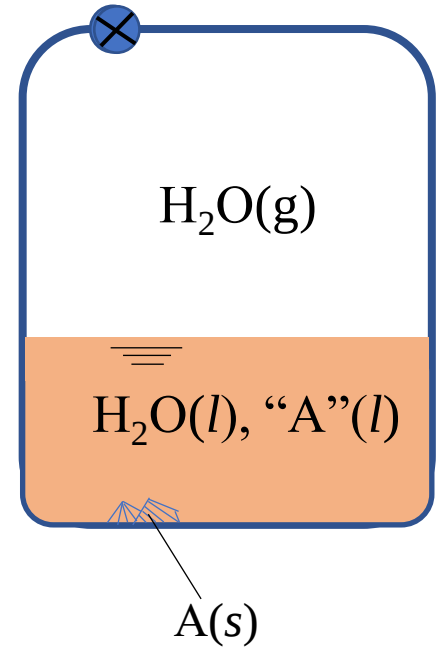


Fig. 36. Equilibrium between a pure solid and its solution.

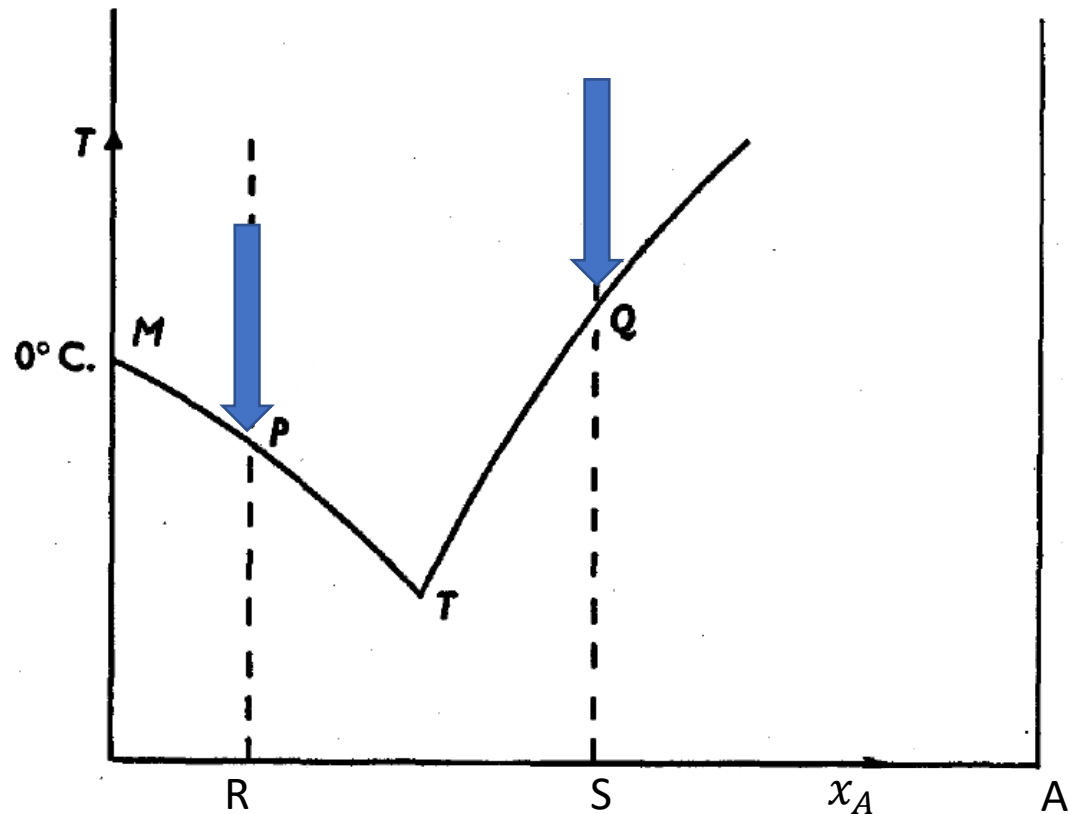
ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΕ ΙΔΑΝΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΙ ΕΝΑ ΚΑΘΑΡΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΣΤΕΡΕΟ. ΤΑΠΕΙΝΩΣΗ ΣΗΜΕΙΟΥ ΠΗΞΗΣ - ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ

3/13

Θεωρούμε το υδατικό διάλυμα μιας κρυσταλλικής ένωσης $A(s)$.

- Τα δύο συστατικά (H_2O , A) **δεν** σχηματίζουν στερεά διαλύματα

•



- Εάν ψύξουμε διάλυμα σύστασης R , θα σχηματιστεί πάγος ($H_2O(s)$), σε θερμοκρασία P
- Εάν ψύξουμε διάλυμα σύστασης S , θα σχηματιστεί $A(s)$, σε θερμοκρασία Q

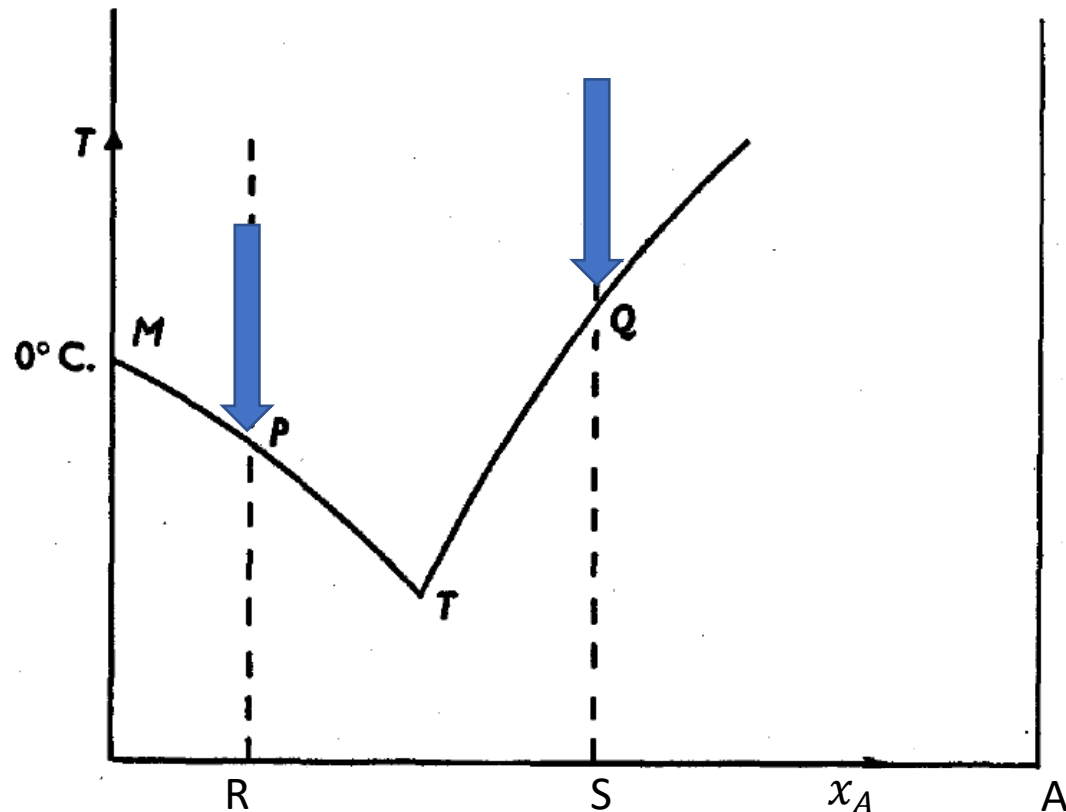
Fig. 36. Equilibrium between a pure solid and its solution.

ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΕ ΙΔΑΝΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΙ ΕΝΑ ΚΑΘΑΡΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΣΤΕΡΕΟ. ΤΑΠΕΙΝΩΣΗ ΣΗΜΕΙΟΥ ΠΗΞΗΣ - ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ

4/13

Θεωρούμε το υδατικό διάλυμα μιας κρυσταλλικής ένωσης $A(s)$.

- Τα δύο συστατικά (H_2O , A) **δεν** σχηματίζουν στερεά διαλύματα



- Εάν ψύξουμε διάλυμα σύστασης R , θα σχηματιστεί πάγος ($H_2O(s)$), σε θερμοκρασία P
- Εάν ψύξουμε διάλυμα σύστασης S , θα σχηματιστεί $A(s)$, σε θερμοκρασία Q

Καμπύλη PT : καμπύλη του σημείου πήξης του Διαλύτη

Καμπύλη QT : καμπύλη διαλυτότητας της Διαλυμένης Ουσίας A

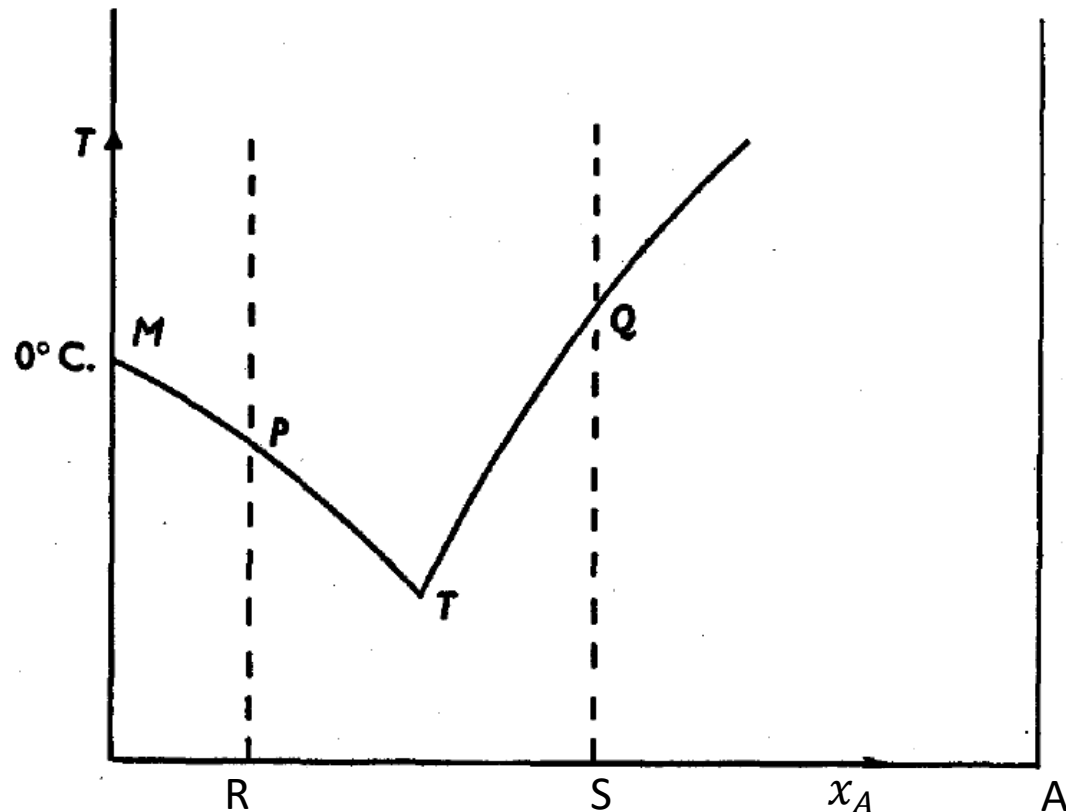
Fig. 36. Equilibrium between a pure solid and its solution.

ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΕ ΙΔΑΝΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΙ ΕΝΑ ΚΑΘΑΡΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΣΤΕΡΕΟ. ΤΑΠΕΙΝΩΣΗ ΣΗΜΕΙΟΥ ΠΗΞΗΣ - ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ

5/13

Θεωρούμε το υδατικό διάλυμα μιας κρυσταλλικής ένωσης $A(s)$.

- Τα δύο συστατικά (H_2O , A) **δεν** σχηματίζουν στερεά διαλύματα



Καμπύλη PT : καμπύλη του σημείου πήξης του Διαλύτη

Καμπύλη QT : καμπύλη διαλυτότητας της Διαλυμένης Ουσίας A

Στόχος: η εξαγωγή σχέσης που θα δίνει την κλίση (εφαπτομένη) σε οποιαδήποτε εκ των δύο καμπυλών

Fig. 36. Equilibrium between a pure solid and its solution.

ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΕ ΙΔΑΝΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΙ ΕΝΑ ΚΑΘΑΡΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΣΤΕΡΕΟ. ΤΑΠΕΙΝΩΣΗ ΣΗΜΕΙΟΥ ΠΗΞΗΣ - ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ

6/13

Θεωρούμε το υδατικό διάλυμα μιας κρυσταλλικής ένωσης $A(s)$.

- Τα δύο συστατικά (H_2O , A) **δεν** σχηματίζουν στερεά διαλύματα

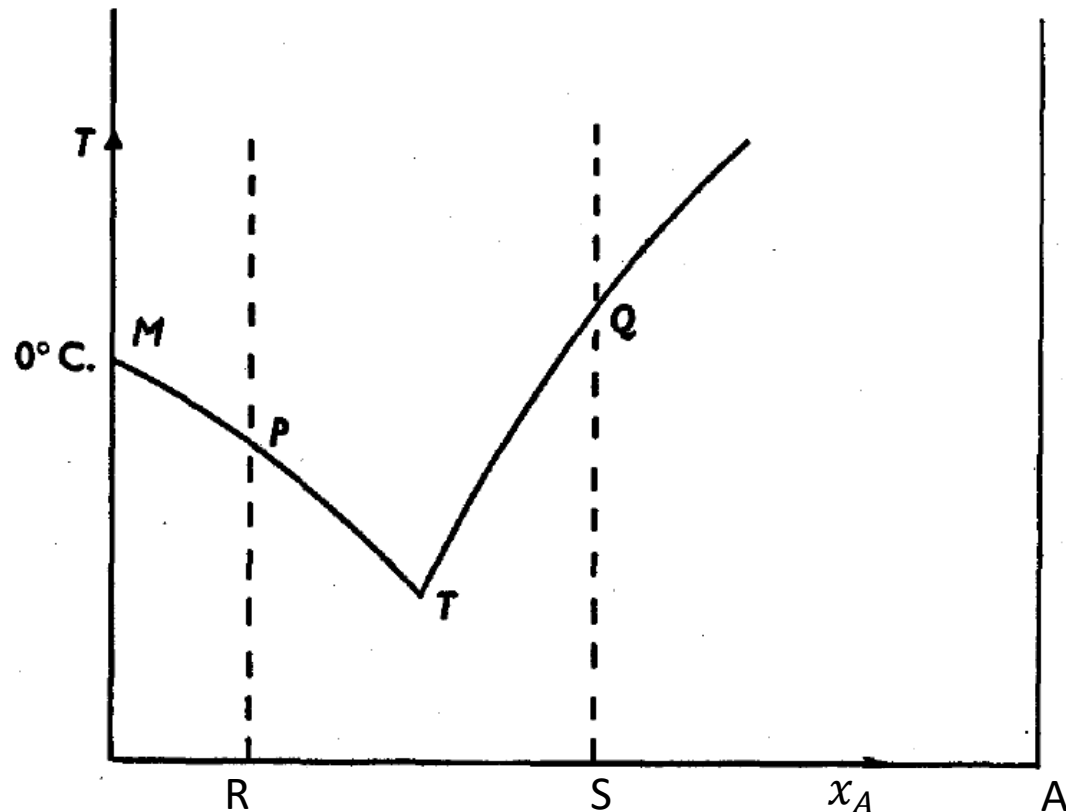


Fig. 36. Equilibrium between a pure solid and its solution.

Καμπύλη PT : καμπύλη του σημείου πήξης του Διαλύτη

Καμπύλη QT : καμπύλη διαλυτότητας της Διαλυμένης Ουσίας A

Στόχος: η εξαγωγή σχέσης που θα δίνει την κλίση (εφαπτομένη) σε οποιαδήποτε εκ των δύο καμπυλών

- Όταν εφαρμοστεί στη «διαλυμένη ουσία» θα οδηγήσει στη **θερμοκρασιακή εξάρτηση της διαλυτότητας**
- Όταν εφαρμοστεί στον «διαλύτη» θα δίνει, ύστερα από ολοκλήρωση, την **ταπείνωση του σημείου πήξης**

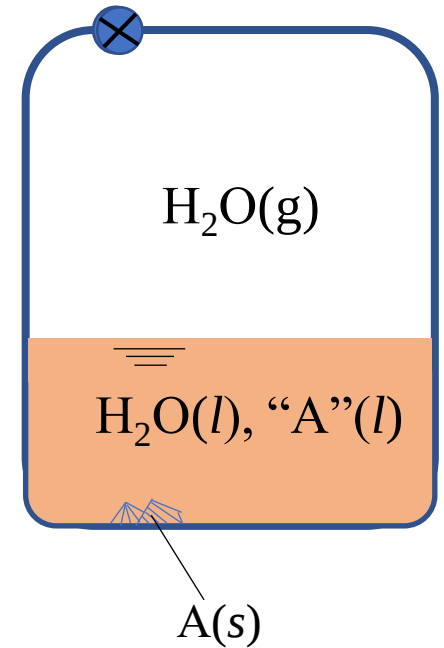
ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΕ ΙΔΑΝΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΙ ΕΝΑ ΚΑΘΑΡΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΣΤΕΡΕΟ.
ΤΑΠΕΙΝΩΣΗ ΣΗΜΕΙΟΥ ΠΗΞΗΣ - ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ

7/13

Ισορροπία: $\mu_{A(s)} = \mu_{A(l)}$

Η ανάλυση μπορεί να γίνει και για
τον Διαλύτη Δ (εδώ: H_2O) με αφετηρία την

$$\mu_{\Delta(s)} = \mu_{\Delta(l)}$$



ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΕ ΙΔΑΝΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΙ ΕΝΑ ΚΑΘΑΡΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΣΤΕΡΕΟ.
ΤΑΠΕΙΝΩΣΗ ΣΗΜΕΙΟΥ ΠΗΞΗΣ - ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ

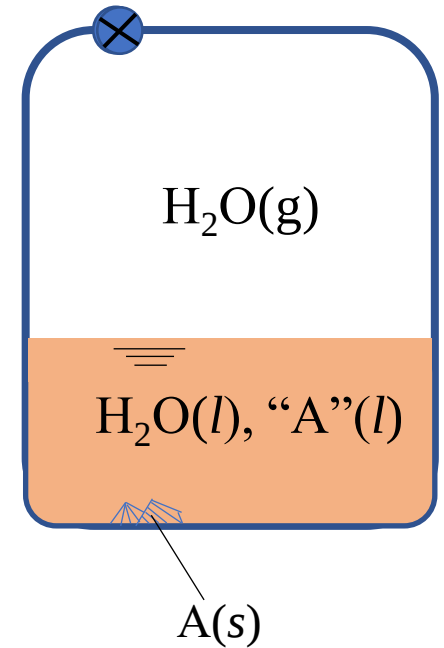
8/13

Ισορροπία: $\mu_{A(s)} = \mu_{A(l)}$

$\mu_{A(l)}^*(T, p) + RT \ln x_A$

➔ $\mu_{A(s)} = \mu_{A(l)}^*(T, p) + RT \ln x_A$

➔ $\ln x_A = -\frac{\mu_{A(l)}^*}{RT} + \frac{\mu_{A(s)}}{RT}$



ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΕ ΙΔΑΝΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΙ ΕΝΑ ΚΑΘΑΡΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΣΤΕΡΕΟ.
ΤΑΠΕΙΝΩΣΗ ΣΗΜΕΙΟΥ ΠΗΞΗΣ - ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ

9/13

Ισορροπία: $\mu_{A(s)} = \mu_{A(l)}$

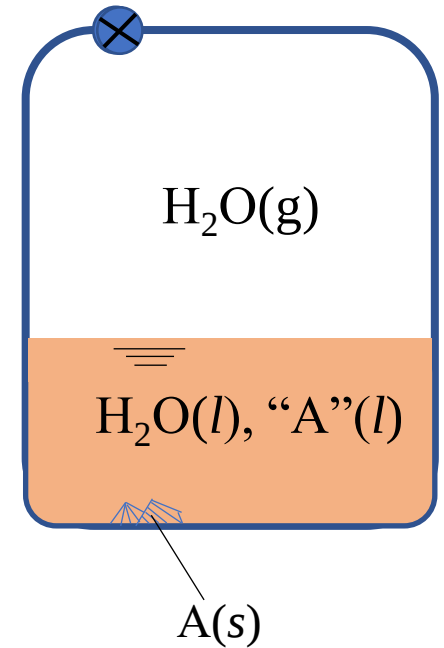
↓

$\mu_{A(l)}^*(T, p) + RT \ln x_A$

➔ $\mu_{A(s)} = \mu_{A(l)}^*(T, p) + RT \ln x_A$

➔ $\ln x_A = -\frac{\mu_{A(l)}^*}{RT} + \frac{\mu_{A(s)}}{RT}$

$$\left(\frac{\partial \mu_i / T}{\partial T} \right)_{p, n_i, n_j} = -\frac{\bar{h}_i}{T^2}$$



ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΕ ΙΔΑΝΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΙ ΕΝΑ ΚΑΘΑΡΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΣΤΕΡΕΟ.
ΤΑΠΕΙΝΩΣΗ ΣΗΜΕΙΟΥ ΠΗΞΗΣ - ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ

10/13

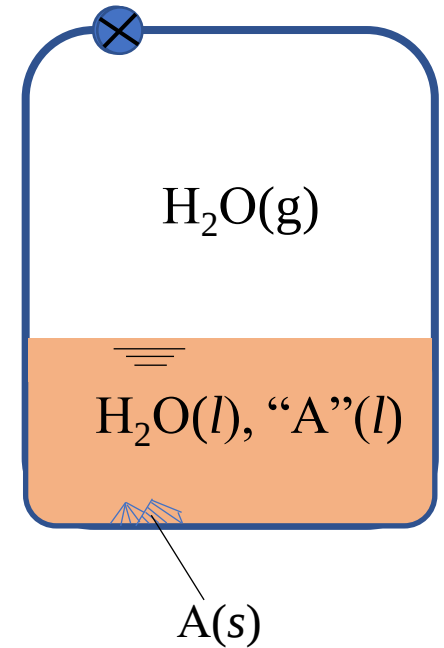
Ισορροπία: $\mu_{A(s)} = \mu_{A(l)}$

$\mu_{A(l)}^*(T, p) + RT \ln x_A$

$\mu_{A(s)} = \mu_{A(l)}^*(T, p) + RT \ln x_A$

$\ln x_A = -\frac{\mu_{A(l)}^*}{RT} + \frac{\mu_{A(s)}}{RT} \rightarrow \left(\frac{\partial \ln x_A}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{R} \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}^*/T}{\partial T} \right)_p + \frac{1}{R} \left(\frac{\partial \mu_{A(s)}/T}{\partial T} \right)_p$

$-\frac{h_{A(l)}}{T^2}$ $-\frac{h_{A(s)}}{T^2}$



ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΕ ΙΔΑΝΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΙ ΕΝΑ ΚΑΘΑΡΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΣΤΕΡΕΟ.
ΤΑΠΕΙΝΩΣΗ ΣΗΜΕΙΟΥ ΠΗΞΗΣ - ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ

11/13

Ισορροπία: $\mu_{A(s)} = \mu_{A(l)}$

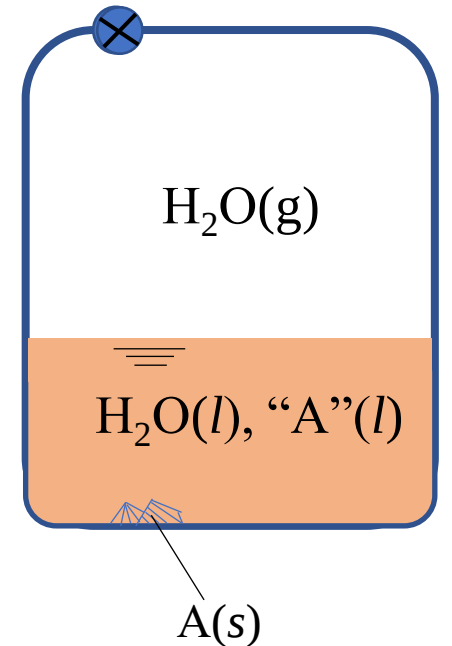
↓

$\mu_{A(l)}^*(T, p) + RT \ln x_A$

→ $\mu_{A(s)} = \mu_{A(l)}^*(T, p) + RT \ln x_A$

→ $\ln x_A = -\frac{\mu_{A(l)}^*}{RT} + \frac{\mu_{A(s)}}{RT} \rightarrow \left(\frac{\partial \ln x_A}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{R} \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}^*/T}{\partial T}\right)_p + \frac{1}{R} \left(\frac{\partial \mu_{A(s)}/T}{\partial T}\right)_p$

→ $\left(\frac{\partial \ln x_A}{\partial T}\right)_p = \frac{h_{A(l)} - h_{A(s)}}{RT^2} \quad (6)$



ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΕ ΙΔΑΝΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΙ ΕΝΑ ΚΑΘΑΡΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΣΤΕΡΕΟ.
ΤΑΠΕΙΝΩΣΗ ΣΗΜΕΙΟΥ ΠΗΞΗΣ - ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ

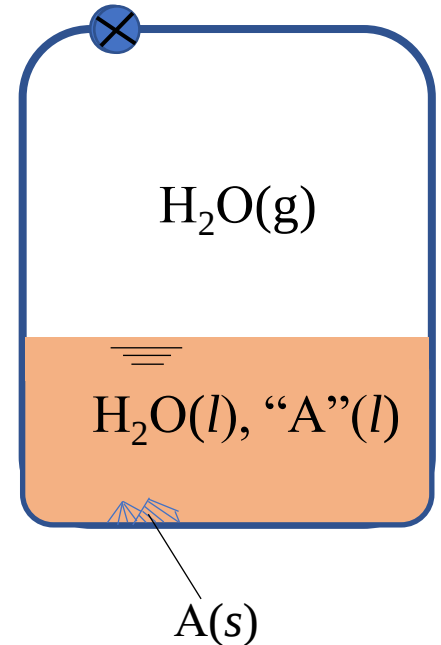
12/13

$$\left(\frac{\partial \ln x_A}{\partial T}\right)_p = \frac{h_{A(l)} - h_{A(s)}}{RT^2} \quad (6)$$

$$h_{A(l)} - h_{A(s)} = L_A$$

L_A : Θερμότητα που απορροφάται όταν 1 mol του $A(s)$ διαλύεται στο ιδανικό διάλυμα
 L_A : Αναφέρεται στην T όπου το διάλυμα με κλάσμα x_A είναι σε ισορροπία με το καθαρό $A(s)$
 $\Rightarrow L_A \neq L_{M,A}$

Ενθαλπία τήξης του $A(s)$



ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΕ ΙΔΑΝΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΙ ΕΝΑ ΚΑΘΑΡΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΣΤΕΡΕΟ.
ΤΑΠΕΙΝΩΣΗ ΣΗΜΕΙΟΥ ΠΗΞΗΣ - ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ

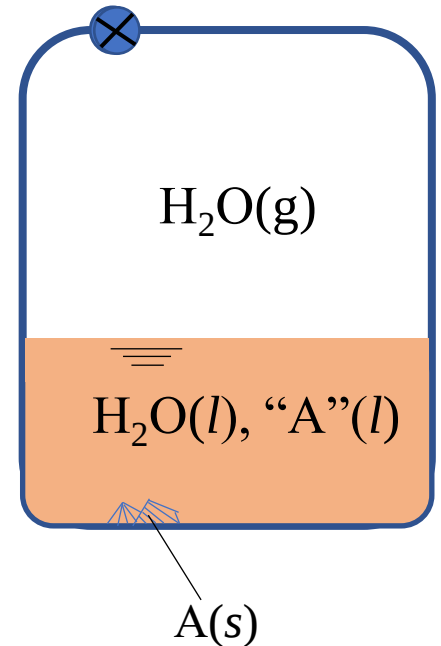
13/13

$$\left(\frac{\partial \ln x_A}{\partial T}\right)_p = \frac{h_{A(l)} - h_{A(s)}}{RT^2} \quad (6)$$

$$h_{A(l)} - h_{A(s)} = L_A$$

L_A : Θερμότητα που απορροφάται όταν 1 mol του $A(s)$ διαλύεται στο ιδανικό διάλυμα

L_A : Αναφέρεται στην T όπου το διάλυμα με κλάσμα x_A είναι σε ισορροπία με το καθαρό $A(s)$



$$\left(\frac{\partial \ln x_A}{\partial T}\right)_p = \frac{L_A}{RT^2} \quad (7)$$

- Εάν εφαρμοστεί στη διαλυμένη ουσία, δίνει την T -εξάρτηση της διαλυτότητας. Πχ, εάν $L_A > 0$, η διαλυτότητα αυξάνει με την θερμοκρασία
- Εάν εφαρμοστεί στο διαλύτη, μπορεί ύστερα από ολοκλήρωση να δώσει την ταπείνωση του σημείου πήξης

ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΕ ΙΔΑΝΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΙ ΕΝΑ ΚΑΘΑΡΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΣΤΕΡΕΟ.
ΤΑΠΕΙΝΩΣΗ ΣΗΜΕΙΟΥ ΠΗΞΗΣ

1/18

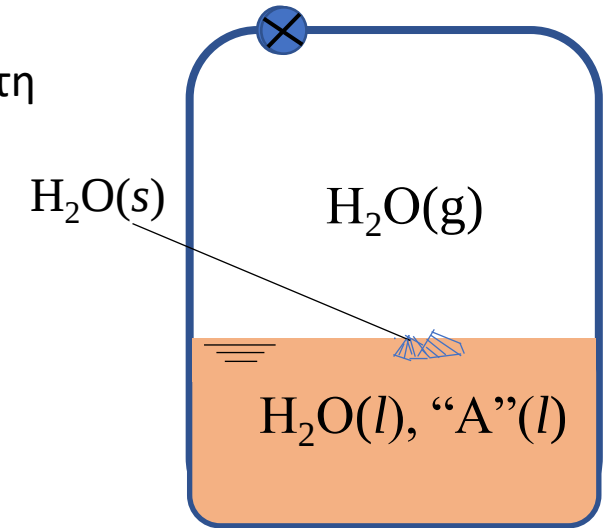
Η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας είναι μικρή: $x_A \rightarrow 0$

$$x_{\Delta} \rightarrow 1$$

← Κλάσμα Διαλύτη



Εάν το διάλυμα είναι ιδανικό, θα παραμένει ιδανικό έως $x_{\Delta} = 1$



**ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΕ ΙΔΑΝΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΙ ΕΝΑ ΚΑΘΑΡΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΣΤΕΡΕΟ.
ΤΑΠΕΙΝΩΣΗ ΣΗΜΕΙΟΥ ΠΗΞΗΣ**

2/18

Η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας είναι μικρή: $x_A \rightarrow 0$

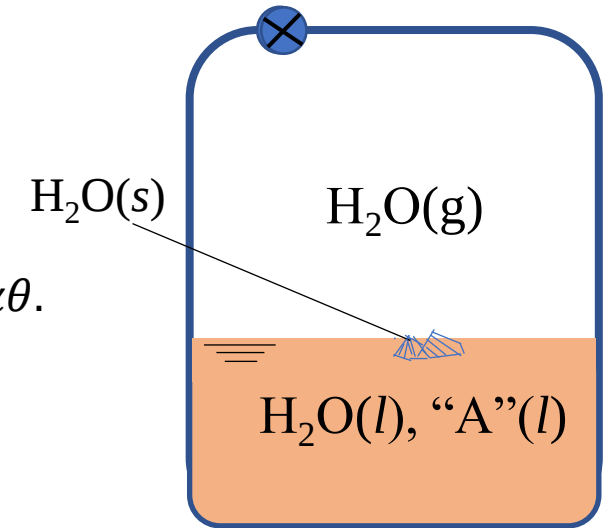
$x_\Delta \rightarrow 1$

← Κλάσμα Διαλύτη

➡ Εάν το διάλυμα είναι ιδανικό, θα παραμένει ιδανικό έως $x_\Delta = 1$

Άρα, μπορούμε να ολοκληρώσουμε την (7) εφαρμοσμένη για το Διαλύτη, υπό $p = \text{σταθ.}$

$$\left(\frac{\partial \ln x_\Delta}{\partial T} \right)_p = \frac{L_\Delta}{RT^2} \quad (7)$$



ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΕ ΙΔΑΝΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΙ ΕΝΑ ΚΑΘΑΡΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΣΤΕΡΕΟ.
ΤΑΠΕΙΝΩΣΗ ΣΗΜΕΙΟΥ ΠΗΞΗΣ

3/18

Η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας είναι μικρή: $x_A \rightarrow 0$

$$x_\Delta \rightarrow 1$$

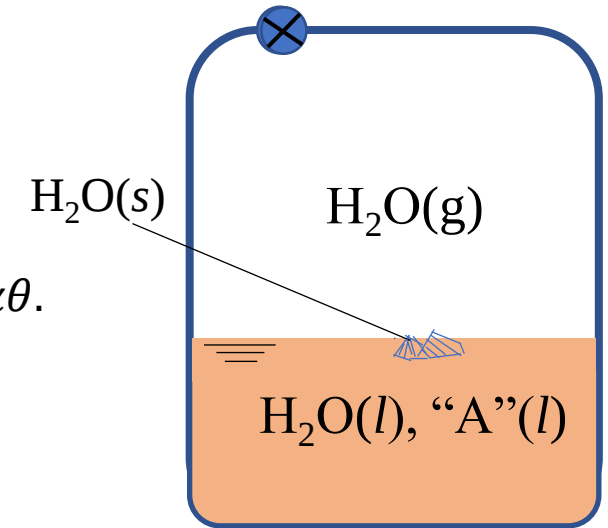
← Κλάσμα Διαλύτη

➡ Εάν το διάλυμα είναι ιδανικό, θα παραμένει ιδανικό έως $x_\Delta = 1$

Άρα, μπορούμε να ολοκληρώσουμε την (7) εφαρμοσμένη για το Διαλύτη, υπό $p = \text{σταθ.}$

$$\left(\frac{\partial \ln x_\Delta}{\partial T} \right)_p = \frac{L_\Delta}{RT^2} \quad (7)$$

$$d \ln x_\Delta = \frac{L_\Delta}{RT^2} dT \quad (8)$$



ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΕ ΙΔΑΝΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΙ ΕΝΑ ΚΑΘΑΡΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΣΤΕΡΕΟ. ΤΑΠΕΙΝΩΣΗ ΣΗΜΕΙΟΥ ΠΗΞΗΣ

4/18

Η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας είναι μικρή: $x_A \rightarrow 0$

$$x_\Delta \rightarrow 1$$

← Κλάσμα Διαλύτη

➡ Εάν το διάλυμα είναι ιδανικό, θα παραμένει ιδανικό έως $x_\Delta = 1$

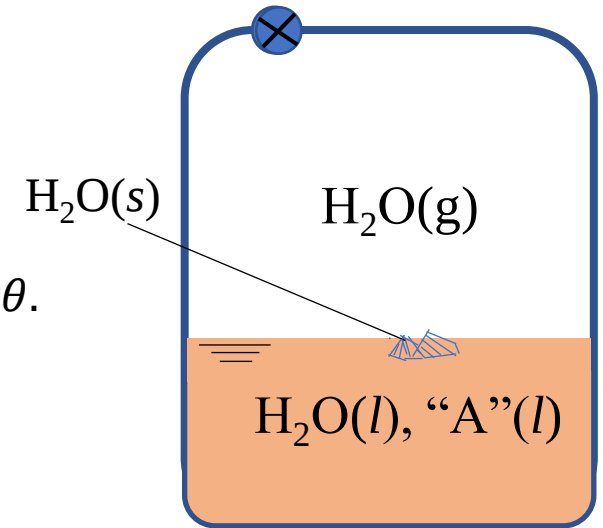
Άρα, μπορούμε να ολοκληρώσουμε την (7) εφαρμοσμένη για το Διαλύτη, υπό $p = \text{σταθ.}$

$$\left(\frac{\partial \ln x_\Delta}{\partial T} \right)_p = \frac{L_\Delta}{RT^2} \quad (7)$$

$$d \ln x_\Delta = \frac{L_\Delta}{RT^2} dT \quad (8)$$

Για την ολοκλήρωση της (8), χρειαζόμαστε την T-εξάρτηση της L_Δ

$$\text{Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της } L_\Delta: \quad \left(\frac{\partial L_\Delta}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \bar{h}_{\Delta(l)}}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial h_{\Delta(s)}}{\partial T} \right)_p$$



ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΕ ΙΔΑΝΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΙ ΕΝΑ ΚΑΘΑΡΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΣΤΕΡΕΟ. ΤΑΠΕΙΝΩΣΗ ΣΗΜΕΙΟΥ ΠΗΞΗΣ

5/18

Η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας είναι μικρή: $x_A \rightarrow 0$

$$x_\Delta \rightarrow 1$$

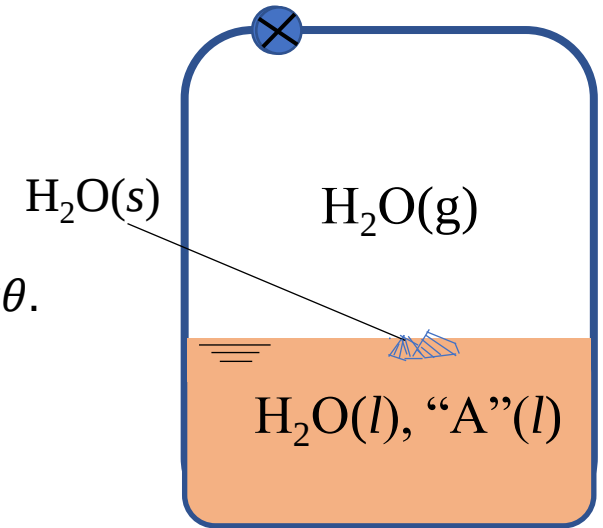
← Κλάσμα Διαλύτη

➔ Εάν το διάλυμα είναι ιδανικό, θα παραμένει ιδανικό έως $x_\Delta = 1$

Άρα, μπορούμε να ολοκληρώσουμε την (7) εφαρμοσμένη για το Διαλύτη, υπό $p = \text{σταθ.}$

$$\left(\frac{\partial \ln x_\Delta}{\partial T} \right)_p = \frac{L_\Delta}{RT^2} \quad (7)$$

$$d \ln x_\Delta = \frac{L_\Delta}{RT^2} dT \quad (8)$$



Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της L_Δ :

$$\left(\frac{\partial L_\Delta}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \bar{h}_{\Delta(l)}}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial h_{\Delta(s)}}{\partial T} \right)_p = c_{p,\Delta(l)} - c_{p,\Delta(s)} = \Delta c_p$$

Διότι έχω
Ιδανικό διάλυμα ← $\bar{h}_{\Delta(l)} = h_{\Delta(l)}$

ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΕ ΙΔΑΝΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΙ ΕΝΑ ΚΑΘΑΡΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΣΤΕΡΕΟ. ΤΑΠΕΙΝΩΣΗ ΣΗΜΕΙΟΥ ΠΗΞΗΣ

6/18

Η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας είναι μικρή: $x_A \rightarrow 0$

$$x_\Delta \rightarrow 1$$

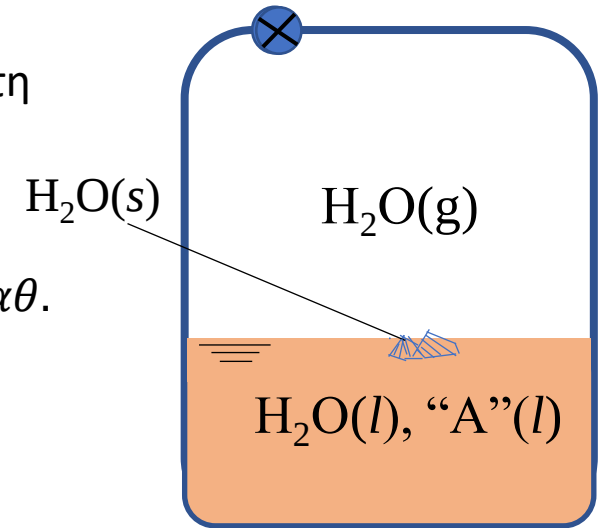
← Κλάσμα Διαλύτη

➔ Εάν το διάλυμα είναι ιδανικό, θα παραμένει ιδανικό έως $x_\Delta = 1$

Άρα, μπορούμε να ολοκληρώσουμε την (7), εφαρμοσμένη για το Διαλύτη, υπό $p = \text{σταθ.}$

$$\left(\frac{\partial \ln x_\Delta}{\partial T} \right)_p = \frac{L_\Delta}{RT^2} \quad (7)$$

$$d \ln x_\Delta = \frac{L_\Delta}{RT^2} dT \quad (8)$$



Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της L_Δ :

$$\left(\frac{\partial L_\Delta}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \bar{h}_{\Delta(l)}}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial h_{\Delta(s)}}{\partial T} \right)_p = c_{p,\Delta(l)} - c_{p,\Delta(s)} = \Delta c_p \neq f(T)$$

για μικρές περιοχές T

$$\bar{h}_{\Delta(l)} = h_{\Delta(l)}$$

ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΕ ΙΔΑΝΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΙ ΕΝΑ ΚΑΘΑΡΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΣΤΕΡΕΟ. ΤΑΠΕΙΝΩΣΗ ΣΗΜΕΙΟΥ ΠΗΞΗΣ

7/18

$$\left(\frac{\partial L_{\Delta}}{\partial T}\right)_p = \Delta c_p$$

Παραλείποντας
τον δείκτη «Δ»

$$\neq f(T)$$

για μικρές περιοχές T

Ολοκλήρωση από $T=T$ έως $T=T_M$

$$L_M - L = \Delta c_p (T_M - T) \quad (9) \Rightarrow L = L_M - \Delta c_p (T_M - T)$$

όπου L_M : η ενθαλπία τήξης στο σημείο τήξης του καθαρού Διαλύτη, T_M

ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΕ ΙΔΑΝΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΙ ΕΝΑ ΚΑΘΑΡΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΣΤΕΡΕΟ. ΤΑΠΕΙΝΩΣΗ ΣΗΜΕΙΟΥ ΠΗΞΗΣ

8/18

Παραλείποντας τον δείκτη «Δ»

$$\left(\frac{\partial L_{\Delta}}{\partial T}\right)_p = \Delta c_p \quad \longrightarrow \quad L_M - L = \Delta c_p (T_M - T) \quad (9)$$

$\neq f(T)$

για μικρές περιοχές T

όπου L_M : η ενθαλπία τήξης στο σημείο τήξης του καθαρού Διαλύτη, T_M

$\bar{L}$

Η (8) $d \ln x = \frac{L}{RT^2} dT$ με την (9) $d \ln x = \frac{L_M - \Delta c_p (T_M - T)}{RT^2} dT$

Ολοκληρώνουμε από $x = x$ έως $x = 1$

Σύσταση για την οποία θέλουμε να υπολογίσουμε την ταπείνωση του ΣΠ

Αντίστοιχα όρια T: από $T = T$ έως $T = T_M$

ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΕ ΙΔΑΝΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΙ ΕΝΑ ΚΑΘΑΡΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΣΤΕΡΕΟ.
ΤΑΠΕΙΝΩΣΗ ΣΗΜΕΙΟΥ ΠΗΞΗΣ

9/18


$$\int_{x=x}^{x=1} d\ln x = \int_{T=T}^{T=T_M} \frac{L_M - \Delta c_p(T_M - T)}{RT^2} dT$$


$$\ln \frac{1}{x} = \frac{(L_M - \Delta c_p T_M)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_M} \right) + \frac{\Delta c_p}{R} \ln \frac{T_M}{T} \quad (10)$$

Γενική σχέση Κρυοσκοπίας

Χρησιμοποιείται για υπολογισμό Μοριακών Βαρών:

- Μετρήσιμες ποσότητες στο 2^ο μέλος (T) οδηγούν στον υπολογισμό του x (κλάσμα του διαλύτη)
Άρα : $x_A = 1 - x$, και από την γνωστή κατά βάρος περιεκτικότητα σε A, βρίσκουμε το MB της A.

ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΕ ΙΔΑΝΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΙ ΕΝΑ ΚΑΘΑΡΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΣΤΕΡΕΟ.
ΤΑΠΕΙΝΩΣΗ ΣΗΜΕΙΟΥ ΠΗΞΗΣ

10/18

$$\int_{x=x}^{x=1} d\ln x = \int_{T=T}^{T=T_M} \frac{L_M - \Delta c_p (T_M - T)}{RT^2} dT \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{1}{x} = \frac{(L_M - \Delta c_p T_M)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_M} \right) + \frac{\Delta c_p}{R} \ln \frac{T_M}{T} \quad (10)$$

Γενική σχέση Κρυοσκοπίας

Εναλλακτικά, θα μπορούσαμε να έχουμε θέσει:

(8) $L \neq f(T)$, οπότε:

$$d\ln x = \frac{L}{RT^2} dT \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{1}{x} \approx \frac{L_M}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_M} \right)$$

ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΕ ΙΔΑΝΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΙ ΕΝΑ ΚΑΘΑΡΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΣΤΕΡΕΟ. ΤΑΠΕΙΝΩΣΗ ΣΗΜΕΙΟΥ ΠΗΞΗΣ

11/18

$$\int_{x=x}^{x=1} d\ln x = \int_{T=T}^{T=T_M} \frac{L_M - \Delta c_p (T_M - T)}{RT^2} dT \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{1}{x} = \frac{(L_M - \Delta c_p T_M)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_M} \right) + \frac{\Delta c_p}{R} \ln \frac{T_M}{T} \quad (10)$$

Γενική σχέση Κρυοσκοπίας

Εναλλακτικά, θα μπορούσαμε να έχουμε θέσει:

(8) $L \neq f(T)$, οπότε:

$$d\ln x = \frac{L}{RT^2} dT \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{1}{x} \approx \frac{L_M}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_M} \right)$$

Και $\ln \frac{1}{x} \approx \frac{L_M (T_M - T)}{RT_M^2}$

Θέτοντας: $T_M T \approx T_M^2$

Handwritten derivation:

$$\int_{x=x}^{x=1} d\ln x = \int_{T=T}^{T=T_M} \frac{L}{R} \frac{dT}{T^2} \Rightarrow \ln \frac{1}{x} = -\frac{L}{R} \left(\frac{1}{T_M} - \frac{1}{T} \right) \quad L=L_M$$

**ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΕ ΙΔΑΝΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΙ ΕΝΑ ΚΑΘΑΡΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΣΤΕΡΕΟ.
ΤΑΠΕΙΝΩΣΗ ΣΗΜΕΙΟΥ ΠΗΞΗΣ**

12/18

$$\int_{x=x}^{x=1} d\ln x = \int_{T=T}^{T=T_M} \frac{L_M - \Delta c_p (T_M - T)}{RT^2} dT \quad \longrightarrow \quad \ln \frac{1}{x} = \frac{(L_M - \Delta c_p T_M)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_M} \right) + \frac{\Delta c_p}{R} \ln \frac{T_M}{T} \quad (10)$$

Γενική σχέση Κρυοσκοπίας

Εναλλακτικά, θα μπορούσαμε να έχουμε θέσει:

$L \neq f(T)$, οπότε: $\ln \frac{1}{x} \approx \frac{L_M}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_M} \right) \longrightarrow \ln \frac{1}{x} \approx \frac{L_M (T_M - T)}{RT_M^2}$

Επίσης: $\ln \frac{1}{x} = \ln 1 - \ln x = 0 - \ln x = -\ln(1 - x_A) \approx x_A$
 $x = 1 - x_A$ Για $x_A \rightarrow 0$

$$\ln(1 - a) \approx -a$$

με $a \rightarrow 0$

Δες πχ.
Αν $a = 0.01$, ισχύει?

ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΕ ΙΔΑΝΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΙ ΕΝΑ ΚΑΘΑΡΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΣΤΕΡΕΟ.
ΤΑΠΕΙΝΩΣΗ ΣΗΜΕΙΟΥ ΠΗΞΗΣ

13/18

$$\int_{x=x}^{x=1} d\ln x = \int_{T=T}^{T=T_M} \frac{L_M - \Delta c_p (T_M - T)}{RT^2} dT \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{1}{x} = \frac{(L_M - \Delta c_p T_M)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_M} \right) + \frac{\Delta c_p}{R} \ln \frac{T_M}{T} \quad (10)$$

Γενική σχέση Κρυοσκοπίας

Εναλλακτικά, θα μπορούσαμε να έχουμε θέσει:

$L \neq f(T)$, οπότε: $\ln \frac{1}{x} \approx \frac{L_M}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_M} \right)$ και $\ln \frac{1}{x} \approx \frac{L_M (T_M - T)}{RT_M^2}$

$$x_A \approx \frac{L_M (T_M - T)}{RT_M^2} \quad (11)$$

$T_M - T$: ταπείνωση Σημείου Πήξης

x_A : κλάσμα διαλυμένης ουσίας

L_M : ενθαλπία τήξης καθαρού διαλύτη

T_M : θερμοκρασία τήξης καθαρού διαλύτη

ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΕ ΙΔΑΝΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΙ ΕΝΑ ΚΑΘΑΡΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΣΤΕΡΕΟ.
ΤΑΠΕΙΝΩΣΗ ΣΗΜΕΙΟΥ ΠΗΞΗΣ

14/18

ΚΡΥΟΣΚΟΠΙΑ

$$x_A \approx \frac{L_M(T_M - T)}{RT_M^2} \quad (11)$$

$T_M - T$: ταπείνωση Σημείου Πήξης

x_A : κλάσμα διαλυμένης ουσίας

L_M : ενθαλπία τήξης καθαρού διαλύτη


$$(T_M - T) = x_A \frac{RT_M^2}{L_M} \quad (12)$$

Ωστόσο, το διάλυμα είναι αραιό!



$$x_A = \frac{n_A}{n + n_A} \approx \frac{n_A}{n}$$

ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΕ ΙΔΑΝΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΙ ΕΝΑ ΚΑΘΑΡΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΣΤΕΡΕΟ.
ΤΑΠΕΙΝΩΣΗ ΣΗΜΕΙΟΥ ΠΗΞΗΣ

15/18

ΚΡΥΟΣΚΟΠΙΑ

$$x_A \approx \frac{L_M(T_M - T)}{RT_M^2} \quad (11)$$

$T_M - T$: ταπείνωση Σημείου Πήξης

x_A : κλάσμα διαλυμένης ουσίας

L_M : ενθαλπία τήξης καθαρού διαλύτη

$$(T_M - T) = x_A \frac{RT_M^2}{L_M} \quad (12)$$

Ωστόσο, το διάλυμα είναι αραιό!

$$x_A = \frac{n_A}{n + n_A} \approx \frac{n_A}{n} \quad (13)$$

Θεωρούμε ότι έχουμε 1 kg διαλύτη, στον οποίο περιέχονται m_A moles διαλυμένης ουσίας A
 m_A : γραμμομοριακότητα, εκφρασμένη σε moles διαλυμένης ουσίας A ανά kg διαλύτη

molality

$$\text{Moles διαλύτη: } n = \frac{1000}{M_w}$$

ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΕ ΙΔΑΝΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΙ ΕΝΑ ΚΑΘΑΡΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΣΤΕΡΕΟ. ΤΑΠΕΙΝΩΣΗ ΣΗΜΕΙΟΥ ΠΗΞΗΣ

16/18

ΚΡΥΟΣΚΟΠΙΑ

$$(T_M - T) = x_A \frac{RT_M^2}{L_M} \quad (12)$$

$$x_A = \frac{n_A}{n + n_A} \approx \frac{n_A}{n} \quad (13)$$

Θεωρούμε
1 kg Διαλύτη
(1000 g)

$$n = \frac{1000}{M_w}$$

$$n_A = m_A$$

M_w : ΜΒ διαλύτη σε g

ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΕ ΙΔΑΝΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΙ ΕΝΑ ΚΑΘΑΡΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΣΤΕΡΕΟ.
ΤΑΠΕΙΝΩΣΗ ΣΗΜΕΙΟΥ ΠΗΞΗΣ

17/18

ΚΡΥΟΣΚΟΠΙΑ

$$(T_M - T) = x_A \frac{RT_M^2}{L_M} \quad (12)$$

$$x_A = \frac{n_A}{n + n_A} \approx \frac{n_A}{n} \quad (13)$$

$$n = \frac{1000}{M_w}$$

$$x_A = \frac{m_A}{1000} M_w$$

$$(T_M - T) = m_A \frac{RT_M^2 M_w}{1000 L_M}$$

Ποσότητα χαρακτηριστική
για κάθε διαλύτη

$$K_f = \frac{RT_M^2 M_w}{1000 L_M} \quad (14)$$

Κρυοσκοπική Σταθερά Διαλύτη

ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΕ ΙΔΑΝΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΙ ΕΝΑ ΚΑΘΑΡΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΣΤΕΡΕΟ.
ΤΑΠΕΙΝΩΣΗ ΣΗΜΕΙΟΥ ΠΗΞΗΣ

18/18

ΚΡΥΟΣΚΟΠΙΑ –Μέτρηση ταπείνωσης του σημείου πήξης

$$(T_M - T) = m_A \frac{RT_M^2 M_w}{1000 L_M} \quad (15)$$

L_M : ενθαλπία τήξης καθαρού διαλύτη
 T_M : θερμοκρασία τήξης καθαρού διαλύτη

$$(T_M - T) = K_f m_A \quad (16)$$

$$K_f = \frac{RT_M^2 M_w}{1000 L_M} \quad (14) \quad , \text{Κρυοσκοπική Σταθερά Διαλύτη}$$

m_A : γραμμομοριακότητα διαλ. ουσίας σε mol/kg **διαλύτη**

ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΕ ΙΔΑΝΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΙ ΚΑΘΑΡΟ ΑΤΜΟ. ΑΝΥΨΩΣΗ ΣΗΜΕΙΟΥ ΒΡΑΣΜΟΥ

1/1

ΖΕΣΕΟΣΚΟΠΙΑ –Μέτρηση ανύψωσης του σημείου βρασμού

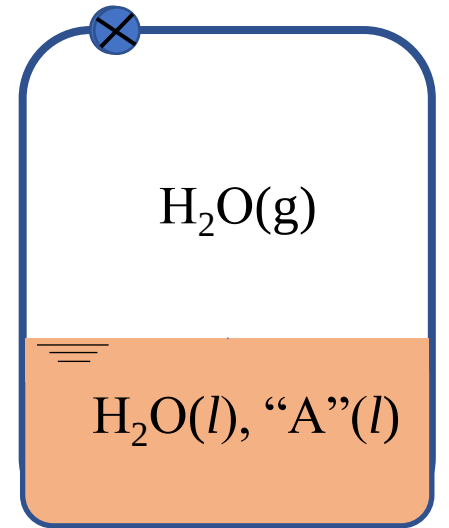
$$(T - T_B) = m_A \frac{RT_B^2 M_w}{1000 L_V} \quad (17)$$

L_V : ενθαλπία εξαέρωσης καθαρού διαλύτη
 T_B : θερμοκρασία βρασμού καθαρού διαλύτη

$$(T - T_B) = K_b m_A \quad (18)$$

$$K_b = \frac{RT_B^2 M_w}{1000 L_V} \quad (19) \quad , \text{ Ζεσεοσκοπική Σταθερά Διαλύτη}$$

m_A : γραμμομοριακότητα διαλ. ουσίας σε mol/kg



Μονάδες K_b : $K \cdot kg \cdot mol^{-1}$

$R [=] J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
 $T [=] K$
 $M_w [=] g \cdot mol^{-1}$

$1000 [=] g \cdot kg^{-1}$
 $L_V [=] J \cdot mol^{-1}$

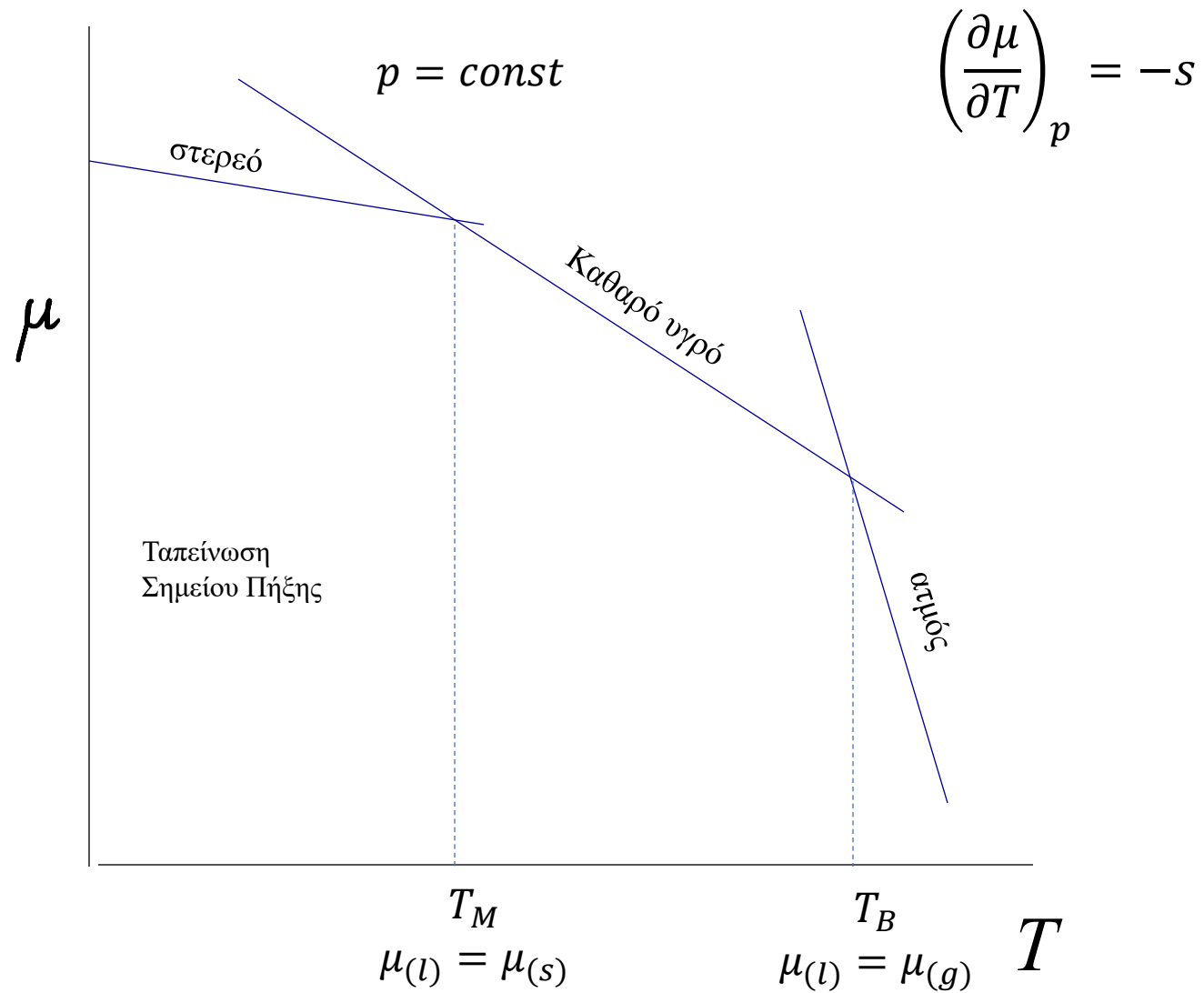
$\} \Rightarrow K_b [=] K \cdot kg \cdot mol^{-1}$

$$(T_M - T) = m_A \frac{RT_M^2 M_w}{1000 L_M} \quad (15)$$

$$(T - T_B) = m_A \frac{RT_B^2 M_w}{1000 L_V} \quad (17)$$

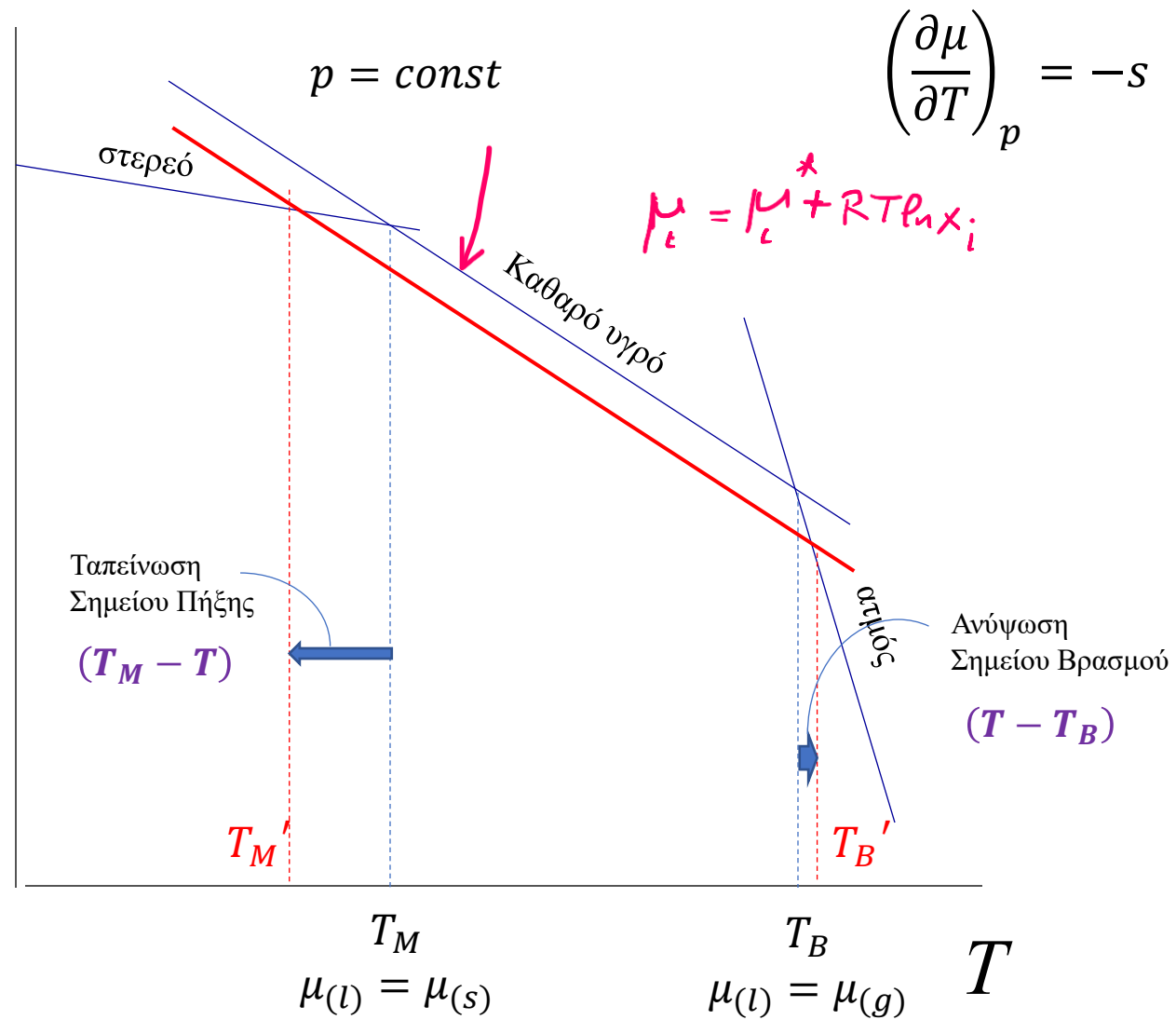
$$(T_M - T) = m_A \frac{RT_M^2 M_w}{1000 L_M} \quad (15)$$

$$(T - T_B) = m_A \frac{RT_B^2 M_w}{1000 L_V} \quad (17)$$



$$(T_M - T) = m_A \frac{RT_M^2 M_w}{1000 L_M} \quad (15)$$

$$(T - T_B) = m_A \frac{RT_B^2 M_w}{1000 L_V} \quad (17)$$



$$(15) \quad (T_M - T) = m_A \frac{RT_M^2 M_w}{1000 L_M}$$

$$(17) \quad (T - T_B) = m_A \frac{RT_B^2 M_w}{1000 L_V}$$

$$\left(\frac{\partial \ln x_\Delta}{\partial T} \right)_p = \frac{h_{\Delta(l)} - h_{\Delta(s)}}{RT^2} \quad (6) \quad h_{\Delta(l)} - h_{\Delta(s)} = L_M$$

$$\left(\frac{\partial \ln x_\Delta}{\partial T} \right)_p = \frac{h_{\Delta(l)} - h_{\Delta(g)}}{RT^2} \quad h_{\Delta(l)} - h_{\Delta(g)} = -L_V$$

ΚΡΥΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΚΑΙ ΖΕΣΕΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΣΤΑΘΕΡΕΣ ΟΡΙΣΜΕΝΩΝ ΔΙΑΛΥΤΩΝ

	$K_f/\text{K mol}^{-1} \text{ kg}$	$K_b/\text{K mol}^{-1} \text{ kg}$
Βενζόλιο	5.12	2.53
Καμφορά	40	-
τετραχλωράνθρακας	30	4.95
Φαινόλη	7.27	3.04
Νερό	1.86	0.51

ΚΡΥΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΚΑΙ ΖΕΣΕΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΣΤΑΘΕΡΕΣ ΟΡΙΣΜΕΝΩΝ ΔΙΑΛΥΤΩΝ

	$K_f/\text{K mol}^{-1} \text{ kg}$	$K_b/\text{K mol}^{-1} \text{ kg}$
Βενζόλιο	5.12	2.53
Καμφορά	40	-
τετραχλωράνθρακας	30	4.95
Φαινόλη	7.27	3.04
Νερό	1.86	0.51

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ/ΕΦΑΡΜΟΓΗ

Η προσθήκη 100 g μιας ένωσης σε 750 g CCl_4 προκαλεί ταπείνωση του σημείου τήξης του CCl_4 κατά 10.5 K. Υπολογίστε το μοριακό βάρος της ένωσης.

ΚΡΥΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΚΑΙ ΖΕΣΕΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΣΤΑΘΕΡΕΣ ΟΡΙΣΜΕΝΩΝ ΔΙΑΛΥΤΩΝ

	$K_f/\text{K mol}^{-1} \text{ kg}$	$K_b/\text{K mol}^{-1} \text{ kg}$
Βενζόλιο	5.12	2.53
Καμφορά	40	-
τετραχλωράνθρακας	30	4.95
Φαινόλη	7.27	3.04
Νερό	1.86	0.51

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ/ΕΦΑΡΜΟΓΗ

Η προσθήκη 100 g μιας ένωσης σε 750 g CCl_4 προκαλεί ταπείνωση του σημείου τήξης του CCl_4 κατά 10.5 K. Υπολογίστε το μοριακό βάρος της ένωσης.

$$(T_M - T) = K_f m_A \quad (16)$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ/ΕΦΑΡΜΟΓΗ

Η προσθήκη 100 g μιας ένωσης σε 750 g CCl_4 προκαλεί ταπείνωση του σημείου τήξης του CCl_4 κατά 10.5 K. Υπολογίστε το μοριακό βάρος της ένωσης.

Μέθοδος.

$$\text{Θα χρησιμοποιήσουμε την } \underbrace{(T_M - T)}_{10.5 \text{ K}} = K_f m_A \quad (16)$$

και θα υπολογίσουμε τη γραμμομοριακότητα της διαλυμένης ουσίας. Στη συνέχεια θα βρούμε το μοριακό της βάρος.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ/ΕΦΑΡΜΟΓΗ

Η προσθήκη 100 g μιας ένωσης σε 750 g CCl₄ προκαλεί ταπείνωση του σημείου τήξης του CCl₄ κατά 10.5 K. Υπολογίστε το μοριακό βάρος της ένωσης.

Μέθοδος.

Θα χρησιμοποιήσουμε την $(T_M - T) = K_f m_A$ (16)

και θα υπολογίσουμε τη γραμμομοριακότητα της διαλυμένης ουσίας. Στη συνέχεια θα βρούμε το μοριακό της βάρος.

Λύση.

$$K_{f, \text{CCl}_4} = 30 \text{ K mol kg}^{-1}$$

$$\text{Ξεκινάμε από την (16)} \quad \Delta T = T_M - T = K_f m_a \Rightarrow m_a = \frac{T_M - T}{K_f} = \frac{10.5 \text{ K}}{30 \text{ K mol kg}^{-1}} = 0.35 \text{ mol kg}^{-1}$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ/ΕΦΑΡΜΟΓΗ

Η προσθήκη 100 g μιας ένωσης σε 750 g CCl₄ προκαλεί ταπείνωση του σημείου τήξης του CCl₄ κατά 10.5 K. Υπολογίστε το μοριακό βάρος της ένωσης.

Μέθοδος.

Θα χρησιμοποιήσουμε την $(T_M - T) = K_f m_A$ (16)

και θα υπολογίσουμε τη γραμμομοριακότητα της διαλυμένης ουσίας. Στη συνέχεια θα βρούμε το μοριακό της βάρος.

Λύση.

$$K_{f,\text{CCl}_4} = 30 \text{ K mol kg}^{-1}$$

$$\text{Ξεκινάμε από την (16)} \quad \Delta T = T_M - T = K_f m_a \Rightarrow m_a = \frac{T_M - T}{K_f} = \frac{10.5 \text{ K}}{30 \text{ K mol kg}^{-1}} = 0.35 \text{ mol kg}^{-1}$$

Άρα, στα 750 g περιέχονται $0.35 \times \frac{750}{1000} = 0.2625$ moles που αντιστοιχούν στα 100 g της ουσίας.

$$\text{Άρα, το μοριακό βάρος είναι: } M = (100 \text{ g}) \times \frac{1}{0.2625 \text{ mol}} = 381 \text{ g mol}^{-1}$$

$$K_b = \frac{RT_B^2 M_w}{1000 L_v}$$

$$R [=] \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$T [=] \text{ K}$$

$$M_w [=] \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$L_v [=] \text{ J mol}^{-1}$$

$$"1000" [=] \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\frac{(\cancel{\text{J mol}^{-1}}) (\text{K}^{-1}) (\text{K}^2) (\cancel{\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}})}{(\cancel{\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}}) (\cancel{\text{J mol}^{-1}})} = \text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΕ ΙΔΑΝΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΙ ΕΝΑ ΚΑΘΑΡΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΣΤΕΡΕΟ.
ΤΑΠΕΙΝΩΣΗ ΣΗΜΕΙΟΥ ΠΗΞΗΣ - ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ

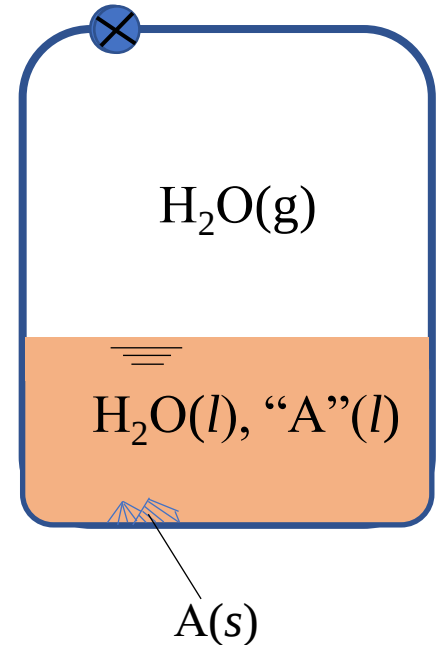
1/9

$$\left(\frac{\partial \ln x_A}{\partial T}\right)_p = \frac{h_{A(l)} - h_{A(s)}}{RT^2} \quad (6)$$

$$h_{A(l)} - h_{A(s)} = L_A$$

L_A : Θερμότητα που απορροφάται όταν 1 mol του A διαλύεται στο ιδανικό διάλυμα

L_A : Αναφέρεται στην T όπου το διάλυμα με κλάσμα x_A είναι σε ισορροπία με το καθαρό $A(s)$



$$\left(\frac{\partial \ln x_A}{\partial T}\right)_p = \frac{L_A}{RT^2} \quad (7)$$

- Εάν εφαρμοστεί στη διαλυμένη ουσία, δίνει την T -εξάρτηση της διαλυτότητας. Πχ, εάν $L_A > 0$, η διαλυτότητα αυξάνει με την θερμοκρασία
- Εάν εφαρμοστεί στο διαλύτη, μπορεί ύστερα από ολοκλήρωση να δώσει την ταπείνωση του σημείου πήξης

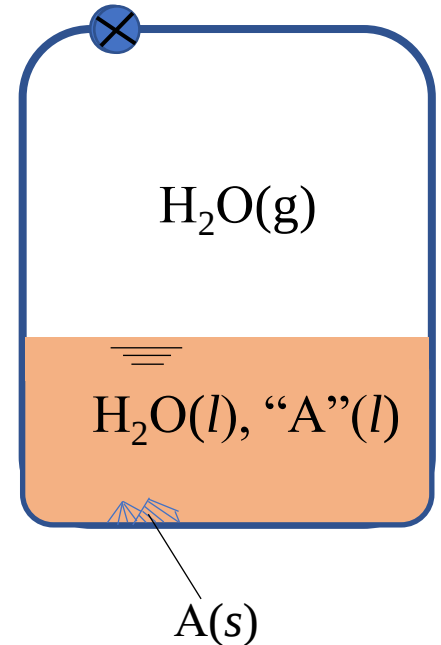
ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΕ ΙΔΑΝΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΙ ΕΝΑ ΚΑΘΑΡΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΣΤΕΡΕΟ. ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ

2/9

$$\left(\frac{\partial \ln x_A}{\partial T}\right)_p = \frac{h_{A(l)} - h_{A(s)}}{RT^2} \quad (6)$$

$$h_{A(l)} - h_{A(s)} = L_A$$

L_A : Θερμότητα που απορροφάται όταν 1 mol του A διαλύεται στο ιδανικό διάλυμα
 L_A : Αναφέρεται στην T όπου το διάλυμα με κλάσμα x_A είναι σε ισορροπία με το καθαρό $A(s)$



$$\left(\frac{\partial \ln x_A}{\partial T}\right)_p = \frac{L_A}{RT^2} \quad (7)$$

- Εάν εφαρμοστεί στη διαλυμένη ουσία, δίνει την T -εξάρτηση της διαλυτότητας. Πχ, εάν $L_A > 0$, η διαλυτότητα αυξάνει με την θερμοκρασία

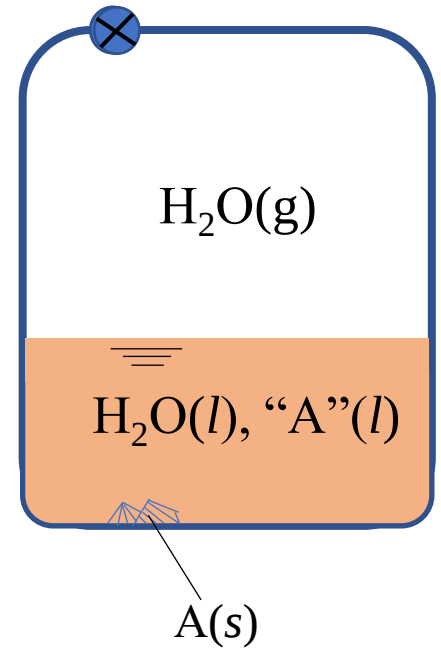
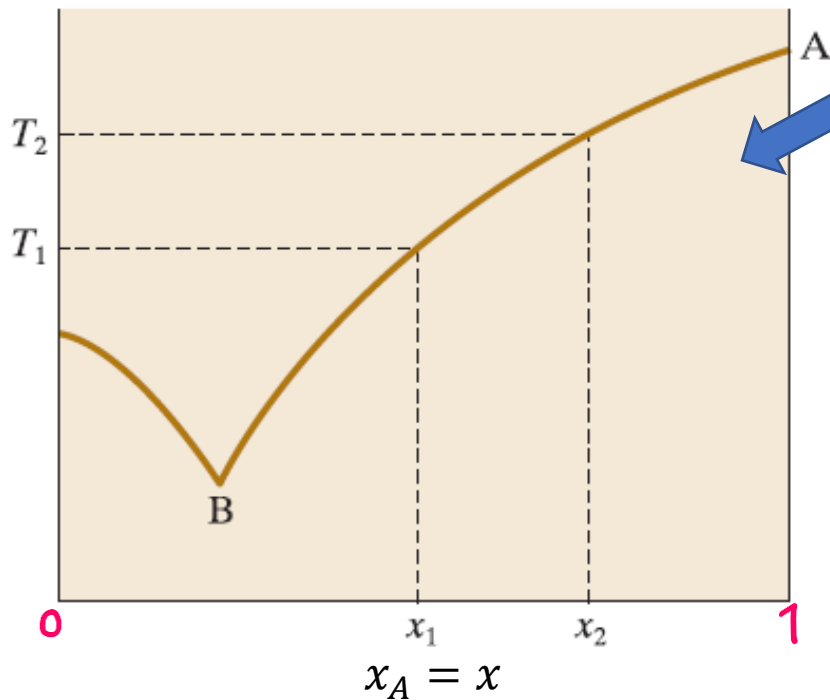
ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΕ ΙΔΑΝΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΙ ΕΝΑ ΚΑΘΑΡΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΣΤΕΡΕΟ. ΙΔΑΝΙΚΗ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ ΣΤΕΡΕΩΝ ΣΕ ΥΓΡΑ

3/9

$$\left(\frac{\partial \ln x_A}{\partial T}\right)_p = \frac{L_A}{RT^2} \quad (7)$$

$$L_A = h_{A(l)} - h_{A(s)}$$

Θερμοκρασιακή εξάρτηση διαλυτότητας



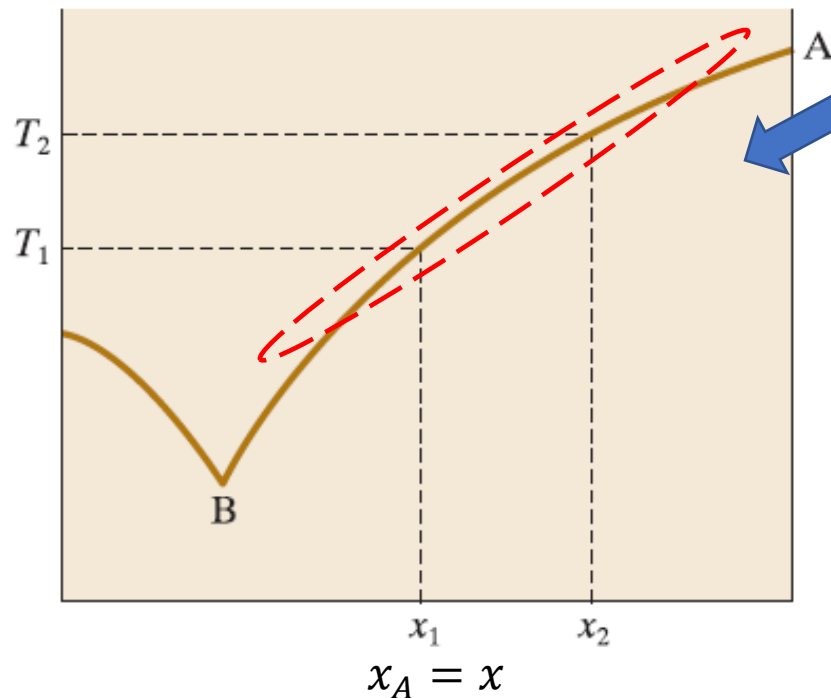
ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΕ ΙΔΑΝΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΙ ΕΝΑ ΚΑΘΑΡΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΣΤΕΡΕΟ. ΙΔΑΝΙΚΗ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ ΣΤΕΡΕΩΝ ΣΕ ΥΓΡΑ

4/9

$$\left(\frac{\partial \ln x_A}{\partial T} \right)_p = \frac{L_A}{RT^2} \quad (7)$$

$$L_A = h_{A(l)} - h_{A(s)}$$

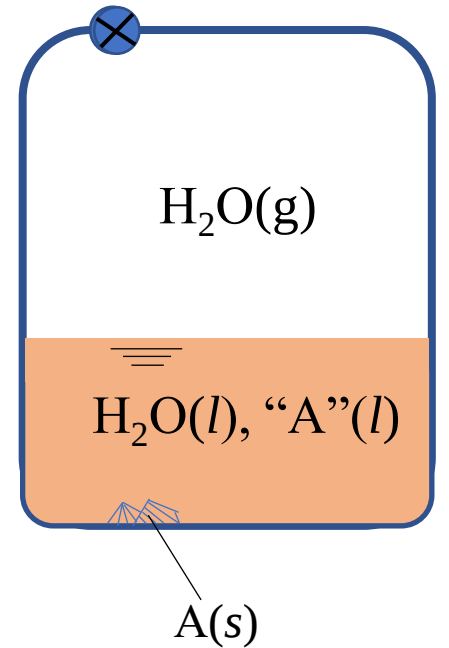
Θερμοκρασιακή εξάρτηση διαλυτότητας



Με ολοκλήρωση της (7) υπό $p = \text{σταθ}$ και $L_A \neq f(T)$ (OK για μικρό πεδίο T)

$$\ln \frac{x_2}{x_1} = -\frac{L_A}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (19)$$

Όπου x_1, x_2 : οι διαλυτότητες στις T_1, T_2



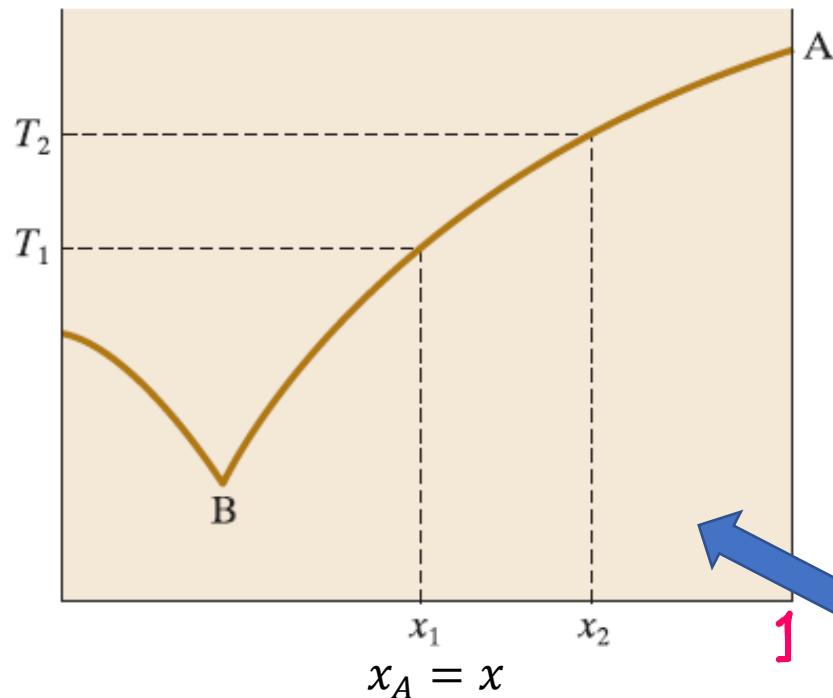
ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΕ ΙΔΑΝΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΙ ΕΝΑ ΚΑΘΑΡΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΣΤΕΡΕΟ. ΙΔΑΝΙΚΗ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ ΣΤΕΡΕΩΝ ΣΕ ΥΓΡΑ

5/9

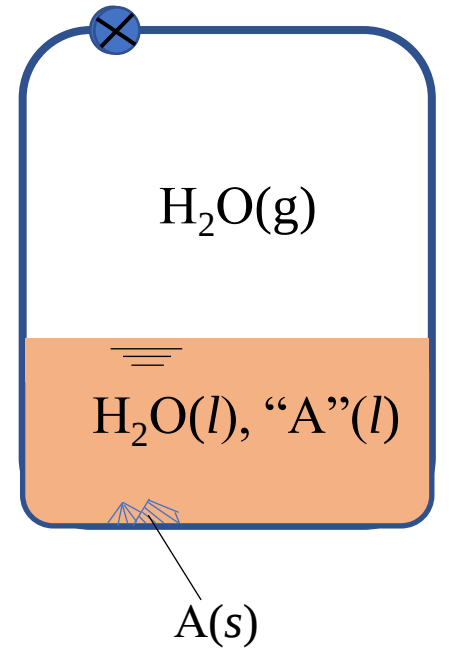
$$\ln \frac{x_2}{x_1} = -\frac{L_A}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (19)$$

Έστω ότι η (19) ισχύει έως $x_2 = 1$

Καθαρή υγρή ουσία A, σε
ισορροπία με A(s) στο σημείο τήξης, T_M



$$(19) \rightarrow \ln x = \frac{L_A}{R} \left(\frac{1}{T_M} - \frac{1}{T} \right) \quad (20)$$



Θερμοκρασιακή εξάρτηση διαλυτότητας

ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΕ ΙΔΑΝΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΙ ΕΝΑ ΚΑΘΑΡΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΣΤΕΡΕΟ.
ΙΔΑΝΙΚΗ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ ΣΤΕΡΕΩΝ ΣΕ ΥΓΡΑ

6/9

$$\ln x = \frac{L_A}{R} \left(\frac{1}{T_M} - \frac{1}{T} \right) \quad (20)$$

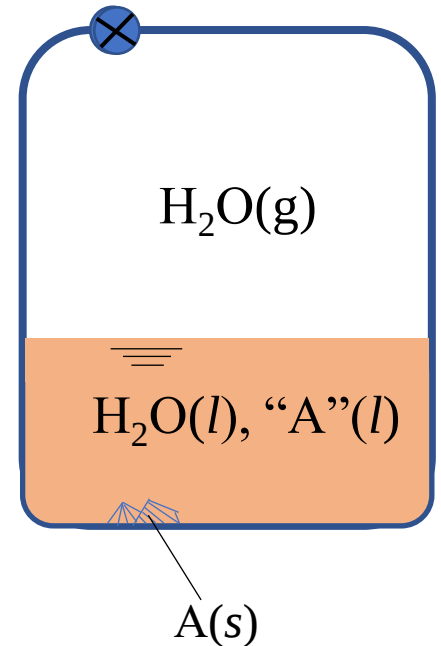
x : διαλυτότητα της ουσίας A για $T = T$

T_M : σημείο τήξης καθαρής ουσίας A (ουσία της οποίας υπολογίζουμε την ιδανική διαλυτότητα)

L_A : ενθαλπία διάλυσης. Ωστόσο, με τις παραδοχές που έγιναν, ισούται με την ενθαλπία τήξης της A, L_M

$$\ln x = \frac{L_M}{R} \left(\frac{1}{T_M} - \frac{1}{T} \right) \quad (21)$$

Υπολογισμός ιδανικής διαλυτότητας
στερεών σε υγρά από δεδομένα
σημείων τήξης και θερμοτήτων τήξης



ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΕ ΙΔΑΝΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΙ ΕΝΑ ΚΑΘΑΡΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΣΤΕΡΕΟ.
ΙΔΑΝΙΚΗ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ ΣΤΕΡΕΩΝ ΣΕ ΥΓΡΑ

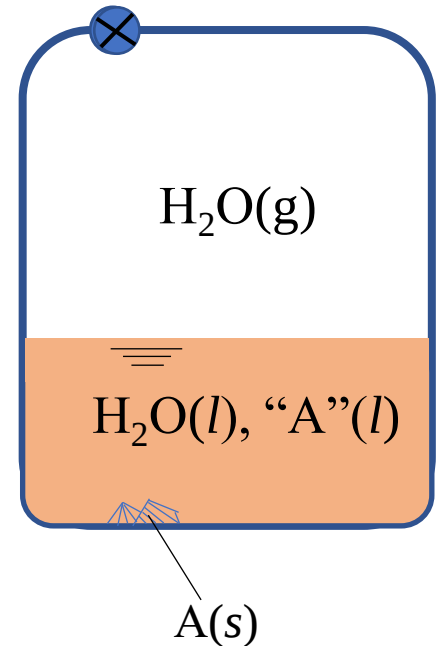
7/9

$$\ln x = \frac{L_M}{R} \left(\frac{1}{T_M} - \frac{1}{T} \right) \quad (21)$$



- Η διαλυτότητα ενός στερεού αναμένεται να αυξηθεί με αύξηση της T
- Η διαλυτότητα ενός στερεού αναμένεται να είναι μεγαλύτερη, όσο μικρότερη είναι η θερμοκρασία τήξης του, T_M , και όσο μικρότερη είναι η ενθαλπία τήξης του, L_M

Υπολογισμός ιδανικής διαλυτότητας στερεών σε υγρά από δεδομένα σημείων τήξης και θερμοτήτων τήξης



**ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΕ ΙΔΑΝΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΙ ΕΝΑ ΚΑΘΑΡΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΣΤΕΡΕΟ.
ΙΔΑΝΙΚΗ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ ΣΤΕΡΕΩΝ ΣΕ ΥΓΡΑ**

8/9

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ/ΕΦΑΡΜΟΓΗ

Να υπολογιστεί η ιδανική διαλυτότητα του ναφθαλενίου στους 20°C.

$$\ln x = \frac{L_M}{R} \left(\frac{1}{T_M} - \frac{1}{T} \right) \quad (21)$$

ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΕ ΙΔΑΝΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΙ ΕΝΑ ΚΑΘΑΡΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΣΤΕΡΕΟ.
ΙΔΑΝΙΚΗ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ ΣΤΕΡΕΩΝ ΣΕ ΥΓΡΑ

9/9

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ/ΕΦΑΡΜΟΓΗ

Να υπολογιστεί η ιδανική διαλυτότητα του ναφθαλενίου στους 20°C.

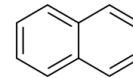
$$\ln x = \frac{L_M}{R} \left(\frac{1}{T_M} - \frac{1}{T} \right) \quad (21)$$



$$\ln x = \frac{18580 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \left(\frac{1}{353.2 \text{ K}} - \frac{1}{293.15 \text{ K}} \right)$$



$$x = 0.273$$



$$L_M = 18580 \text{ J mol}^{-1}$$
$$T_M = 80.05 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Ανεξάρτητα της φύσης του διαλύτη
(ιδανική διαλυτότητα)

Πειραματικά δεδομένα γραμμομοριακών κλασμάτων ναφθαλενίου
σε διάφορους διαλύτες στους 20°C και 1 atm

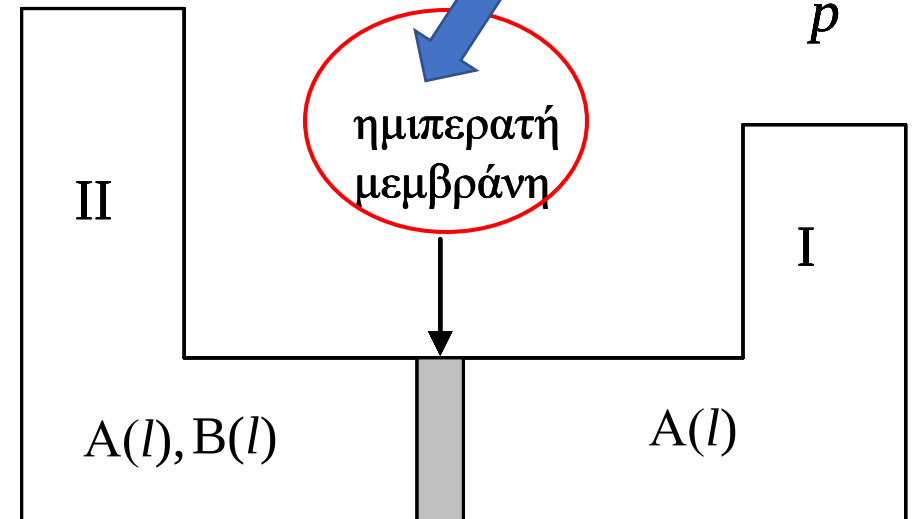
χλωροβενζόλιο	0.256
Βενζόλιο	0.241
Τολουόλιο	0.224
Τετραχλωράνθρακας	0.205
Εξάνιο	0.090

ΩΣΜΩΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ. ΩΣΜΩΤΙΚΗ ΠΙΕΣΗ ΙΔΑΝΙΚΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ

1/17

Θεωρούμε ένα διάλυμα όπου μόνο το γραμμομοριακό κλάσμα του διαλύτη, x , μπορεί να φτάσει μέχρι την τιμή: $x = 1$
Πχ: διάλυμα ζάχαρης σε νερό

$$p' = p + \Pi$$

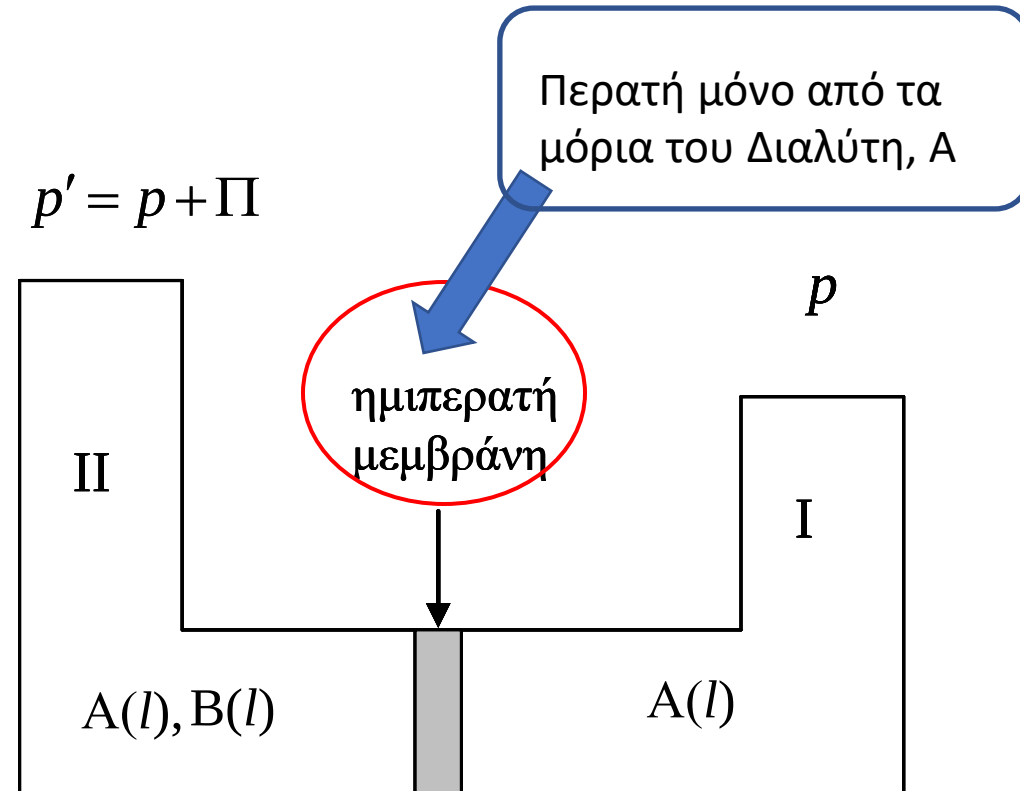


ΩΣΜΩΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ. ΩΣΜΩΤΙΚΗ ΠΙΕΣΗ ΙΔΑΝΙΚΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ

2/17

Θεωρούμε ένα διάλυμα όπου μόνο το γραμμομοριακό κλάσμα του διαλύτη, x , μπορεί να φτάσει μέχρι την τιμή: $x = 1$
Πχ: διάλυμα ζάχαρης σε νερό

- Στο εξεταζόμενο Σύστημα, ένα τέτοιο διάλυμα διαχωρίζεται από μια ποσότητα **καθαρού διαλύτη** με μια **μεμβράνη περατή αποκλειστικά από τον διαλύτη**



ΩΣΜΩΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ. ΩΣΜΩΤΙΚΗ ΠΙΕΣΗ ΙΔΑΝΙΚΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ

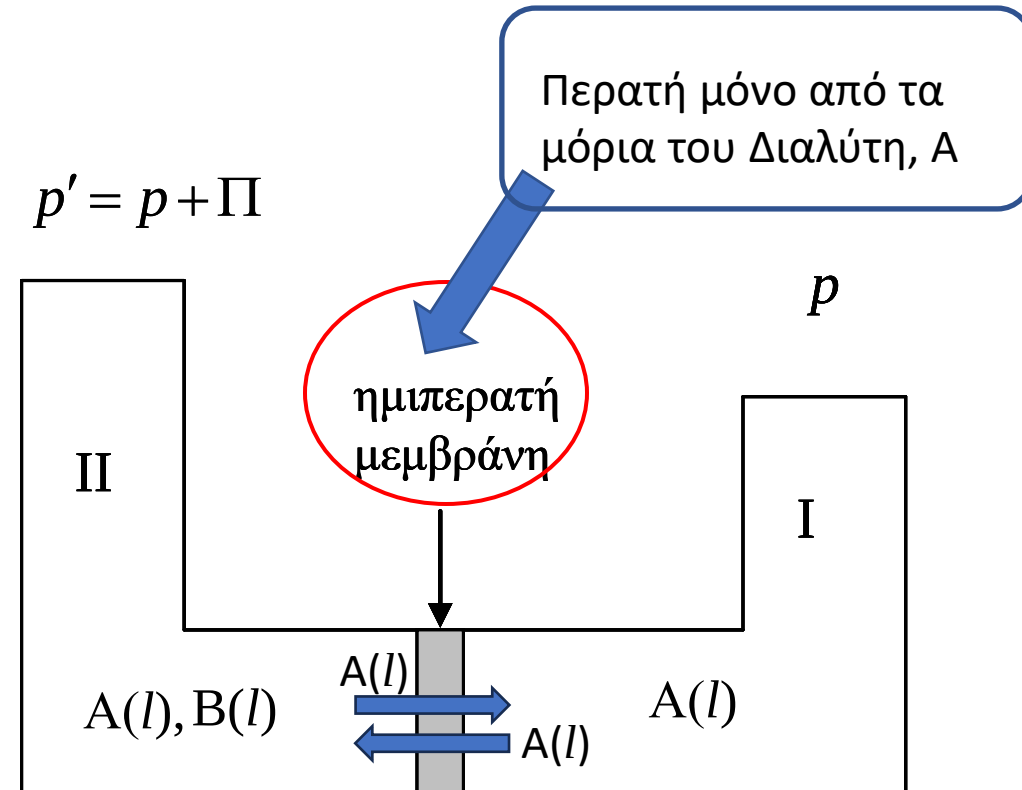
3/17

Θεωρούμε ένα διάλυμα όπου μόνο το γραμμομοριακό κλάσμα του διαλύτη, x , μπορεί να φτάσει μέχρι την τιμή: $x = 1$
Πχ: διάλυμα ζάχαρης σε νερό

- Στο εξεταζόμενο Σύστημα, ένα τέτοιο διάλυμα διαχωρίζεται από μια ποσότητα **καθαρού διαλύτη** με μια **μεμβράνη περατή αποκλειστικά από τον διαλύτη**



Διάχυση/μετανάστευση του διαλύτη διαμέσου αυτής της μεμβράνης μπορεί να προκληθεί ως αποτέλεσμα διαφορών ανάμεσα στο χημικό δυναμικό του διαλύτη εκατέρωθεν της μεμβράνης, στους χώρους I και II



ΩΣΜΩΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ. ΩΣΜΩΤΙΚΗ ΠΙΕΣΗ ΙΔΑΝΙΚΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ

4/17

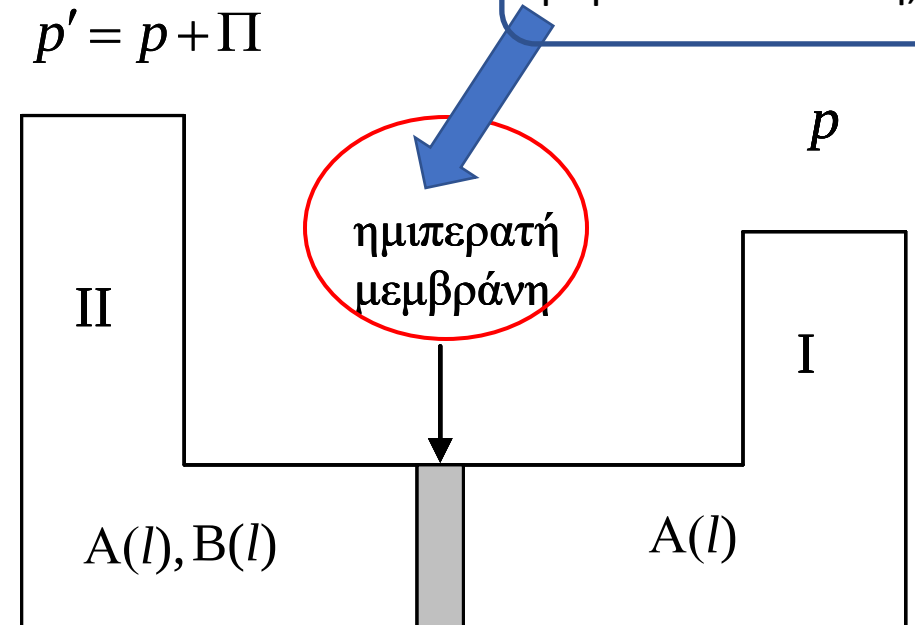
Θεωρούμε ένα διάλυμα όπου μόνο το γραμμομοριακό κλάσμα του διαλύτη, x , μπορεί να φτάσει μέχρι την τιμή: $x = 1$
Πχ: διάλυμα ζάχαρης σε νερό

- Στο εξεταζόμενο Σύστημα, ένα τέτοιο διάλυμα διαχωρίζεται από μια ποσότητα **καθαρού διαλύτη** με μια **μεμβράνη περατή αποκλειστικά από τον διαλύτη**



Διάχυση/μετανάστευση του διαλύτη διαμέσου αυτής της μεμβράνης μπορεί να προκληθεί ως αποτέλεσμα διαφορών ανάμεσα στο χημικό δυναμικό του διαλύτη εκατέρωθεν της μεμβράνης, στους χώρους I και II

Ωσμωτική πίεση : η επιπλέον πίεση που απαιτείται στην πλευρά του διαλύματος ώστε να αναστέλλεται η διάχυση του διαλύτη κατά την κατεύθυνση *διαλύτης* → *διάλυμα*



ΩΣΜΩΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ. ΩΣΜΩΤΙΚΗ ΠΙΕΣΗ ΙΔΑΝΙΚΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ

5/17

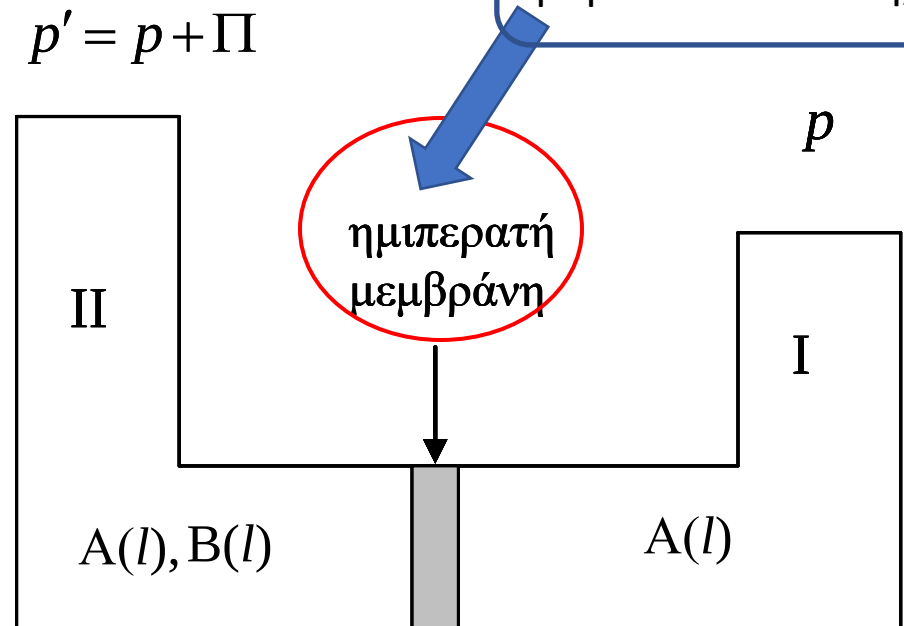
$$\mu_{A(l)}^*(T, p) + RT \ln x_A$$

Σε συνθήκες ίσων πιέσεων στα δύο διαμερίσματα:

$$\mu_{A,I}(p, T) > \mu_{A,II}(p, T)$$

Δηλ. η αυθόρμητη τάση θα ήταν η διάχυση του A από I προς II

Περατή μόνο από τα
μόρια του Διαλύτη, A



Ωσμωτική πίεση : η επιπλέον πίεση που απαιτείται στην πλευρά του διαλύματος ώστε να αναστέλλεται η διάχυση του διαλύτη κατά την κατεύθυνση διαλύτη $\rightarrow$ διάλυμα

ΩΣΜΩΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ. ΩΣΜΩΤΙΚΗ ΠΙΕΣΗ ΙΔΑΝΙΚΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ

6/17

Σε συνθήκες ίσων πιέσεων στα δύο διαμερίσματα:

$$\mu_{A,I}(p, T) > \mu_{A,II}(p, T)$$

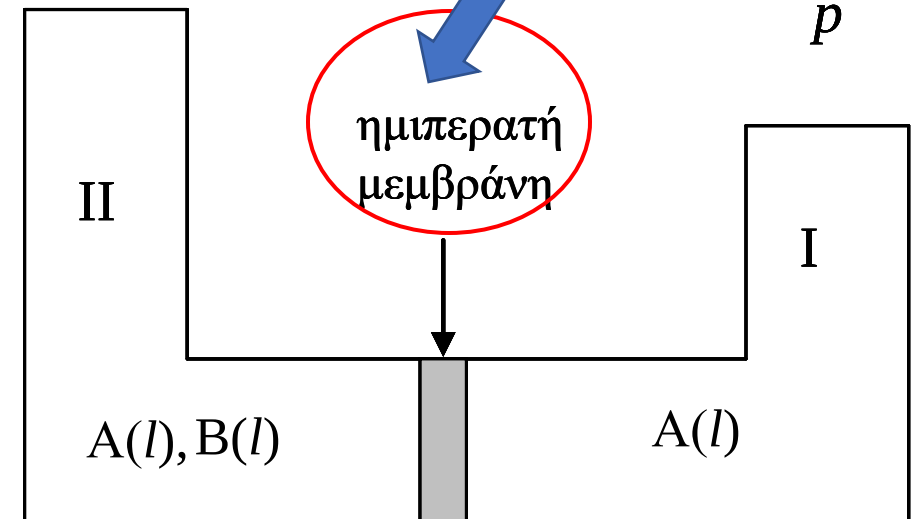
Δηλ. η αυθόρμητη τάση θα ήταν η διάχυση του A από I προς II

Η κατεύθυνση της διάχυσης ωστόσο δεν έχει ως κριτήριο τη διαφορά στη συγκέντρωση, αλλά τη διαφορά στο χημικό δυναμικό!



Μπορεί δηλ. να συμβαίνει από τη περιοχή χαμηλής συγκέντρωσης προς την περιοχή υψηλής συγκέντρωσης

$$p' = p + \Pi$$



Περατή μόνο από τα μόρια του Διαλύτη, A

Ωσμωτική πίεση : η επιπλέον πίεση που απαιτείται στην πλευρά του διαλύματος, **η οποία είναι ακριβώς αρκετή**, ώστε να αναστέλλεται η διάχυση του διαλύτη κατά την κατεύθυνση διαλύτη $\rightarrow$ διάλυμα

ΩΣΜΩΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ. ΩΣΜΩΤΙΚΗ ΠΙΕΣΗ ΙΔΑΝΙΚΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ

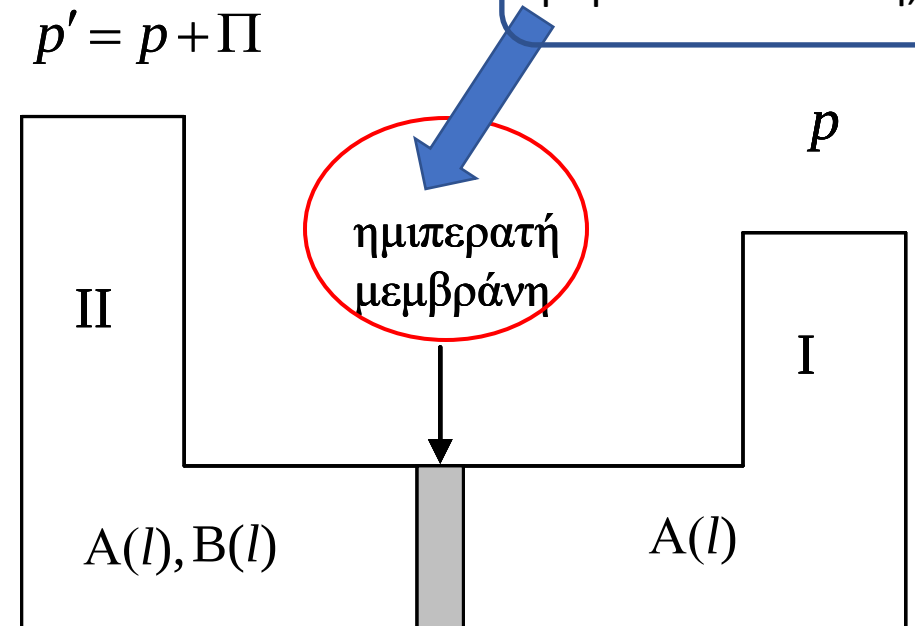
7/17

Ανάλυση Ωσμωτικής Ισορροπίας

$$\Pi \equiv p' - p$$

Η θερμοκρασία, T , είναι κοινή στα δύο διαμερίσματα I και II

$$\mu_{A,I}(p, T) = \mu_{A,II}(p', T)$$



Ωσμωτική πίεση : η επιπλέον πίεση, Π , που απαιτείται στην πλευρά του διαλύματος, η οποία είναι ακριβώς **αρκετή**, ώστε να αναστέλλεται η διάχυση του διαλύτη κατά την κατεύθυνση διαλύτη $\rightarrow$ διάλυμα, ώστε να αποκαθίσταται Ωσμωτική Ισορροπία, $\Pi \equiv p' - p$

ΩΣΜΩΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ. ΩΣΜΩΤΙΚΗ ΠΙΕΣΗ ΙΔΑΝΙΚΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ

8/17

Ανάλυση Ωσμωτικής Ισορροπίας

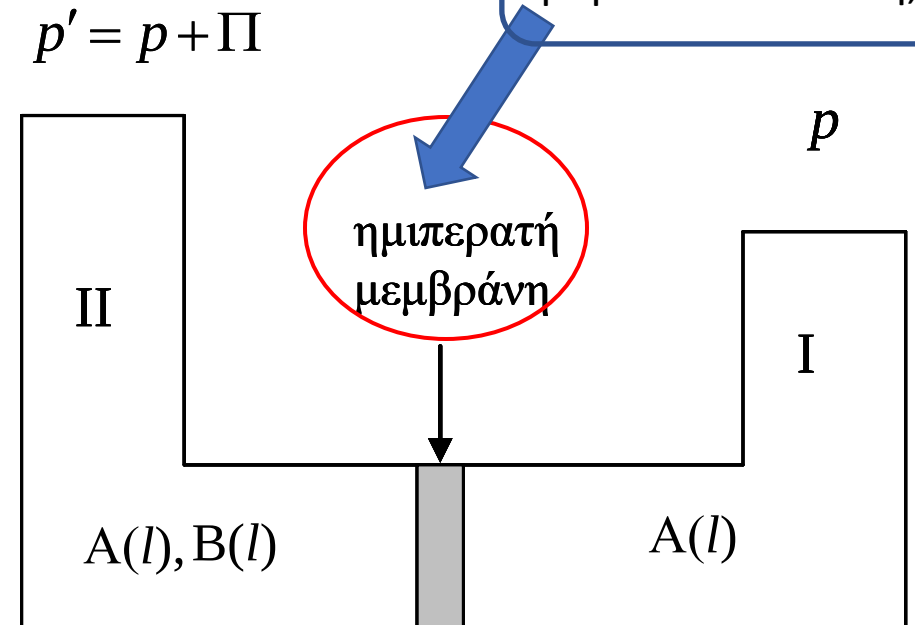
$$\Pi \equiv p' - p$$

Η θερμοκρασία, T , είναι κοινή στα δύο διαμερίσματα I και II

$$\mu_{A,I}(p, T) = \mu_{A,II}(p', T)$$

$$\mu_A^*(p, T) = \mu_A^*(p', T) + RT \ln x_A$$

$$RT \ln x_A = \mu_A^*(p, T) - \mu_A^*(p', T)$$



Ωσμωτική πίεση : η επιπλέον πίεση, Π , που απαιτείται στην πλευρά του διαλύματος, η οποία είναι ακριβώς **αρκετή**, ώστε να αναστέλλεται η διάχυση του διαλύτη κατά την κατεύθυνση διαλύτης $\rightarrow$ διάλυμα, ώστε να αποκαθίσταται Ωσμωτική Ισορροπία, $\Pi \equiv p' - p$

ΩΣΜΩΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ. ΩΣΜΩΤΙΚΗ ΠΙΕΣΗ ΙΔΑΝΙΚΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ

9/17

Ανάλυση Ωσμωτικής Ισορροπίας

$$\Pi \equiv p' - p$$

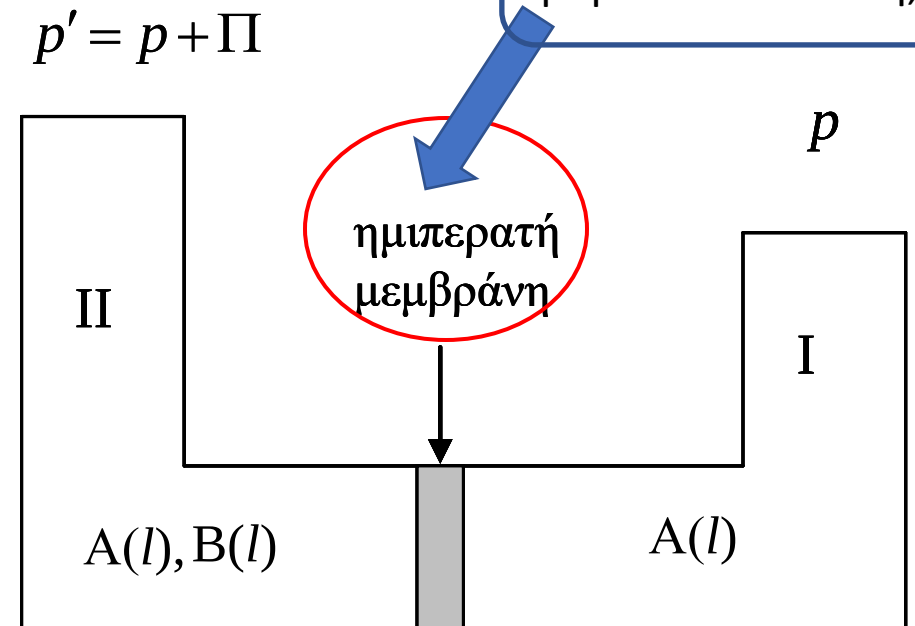
Η θερμοκρασία, T , είναι κοινή στα δύο διαμερίσματα I και II

$$\mu_{A,I}(p, T) = \mu_{A,II}(p', T)$$

$$\mu_A^*(p, T) = \mu_A^*(p', T) + RT \ln x_A$$

$$RT \ln x_A = \mu_A^*(p, T) - \mu_A^*(p', T)$$

$$RT \ln x_A = \int_{p'}^p v dp \quad (22)$$



Ωσμωτική πίεση : η επιπλέον πίεση, Π , που απαιτείται στην πλευρά του διαλύματος, η οποία είναι ακριβώς **αρκετή**, ώστε να αναστέλλεται η διάχυση του διαλύτη κατά την κατεύθυνση διαλύτης $\rightarrow$ διάλυμα, ώστε να αποκαθίσταται Ωσμωτική Ισορροπία, $\Pi \equiv p' - p$

ΩΣΜΩΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ. ΩΣΜΩΤΙΚΗ ΠΙΕΣΗ ΙΔΑΝΙΚΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ

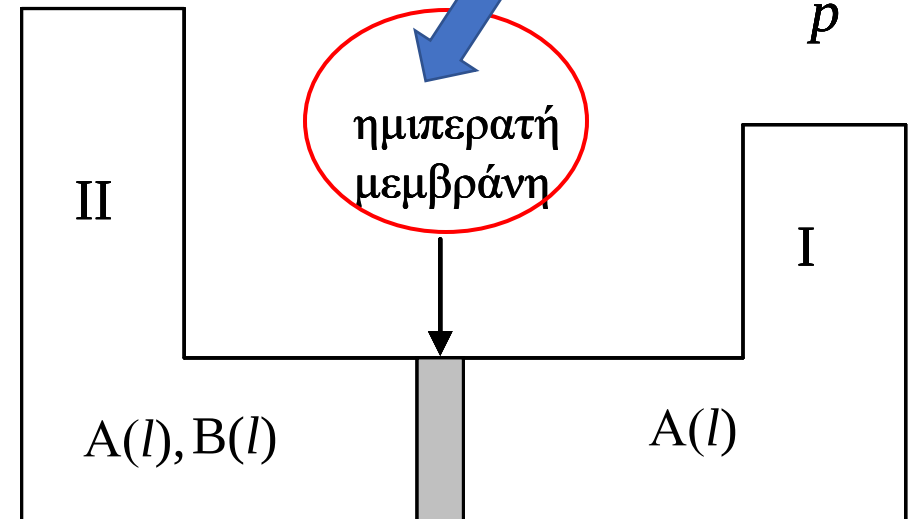
10/17

$$RT \ln x_A = \int_{p'}^p v dp \quad (22)$$

$$v \neq f(p)$$

$$p' = p + \Pi$$

Περατή μόνο από τα
μόρια του Διαλύτη, A



Ωσμωτική πίεση : η επιπλέον πίεση, Π , που απαιτείται στην πλευρά του διαλύματος, η οποία είναι ακριβώς **αρκετή**, ώστε να αναστέλλεται η διάχυση του διαλύτη κατά την κατεύθυνση διαλύτης $\rightarrow$ διάλυμα, ώστε να αποκαθίσταται Ωσμωτική Ισορροπία, $\Pi \equiv p' - p$

ΩΣΜΩΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ. ΩΣΜΩΤΙΚΗ ΠΙΕΣΗ ΙΔΑΝΙΚΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ

11/17

$$RT \ln x_A = \int_{p'}^p v dp \quad (22)$$

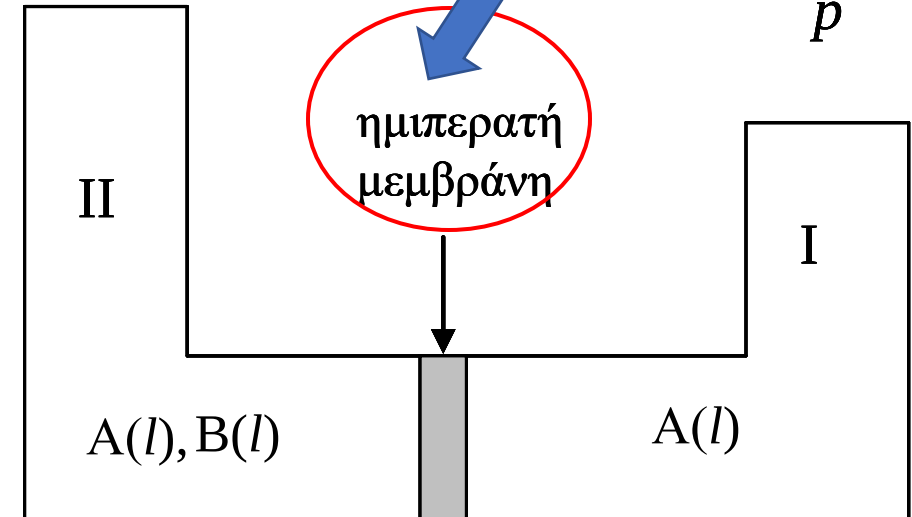
$$v \neq f(p)$$

$$RT \ln x_A = v_m(p - p')$$

$$-\Pi$$

$$p' = p + \Pi$$

Περατή μόνο από τα
μόρια του Διαλύτη, A



Ωσμωτική πίεση : η επιπλέον πίεση, Π , που απαιτείται στην πλευρά του διαλύματος, η οποία είναι ακριβώς **αρκετή**, ώστε να αναστέλλεται η διάχυση του διαλύτη κατά την κατεύθυνση διαλύτη $\rightarrow$ διάλυμα, ώστε να αποκαθίσταται Ωσμωτική Ισορροπία, $\Pi \equiv p' - p$

ΩΣΜΩΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ. ΩΣΜΩΤΙΚΗ ΠΙΕΣΗ ΙΔΑΝΙΚΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ

12/17

$$RT \ln x_A = \int_{p'}^p v dp \quad (22)$$

$$v \neq f(p)$$

$$RT \ln x_A = v_m(p - p')$$

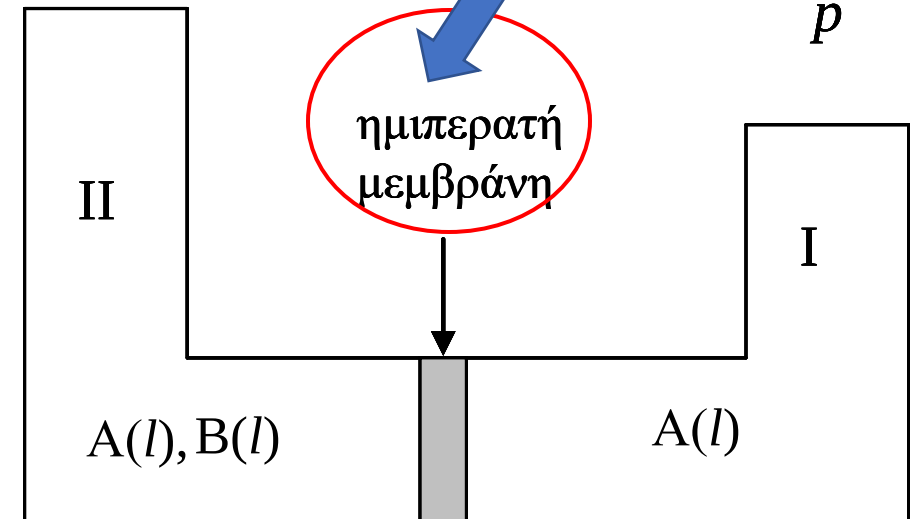
$$-\Pi$$

$$\Pi = -\frac{RT}{v_m} \ln x_A \quad (23)$$

v_m : μέσος γραμμομοριακός όγκος του διαλύτη
εάν το εύρος της μεταβολής της πίεσης είναι
μεγάλο, μπορεί να υπολογιστεί εάν είναι γνωστή
η συμπίεστικότητα του διαλύτη

$$p' = p + \Pi$$

Περατή μόνο από τα
μόρια του Διαλύτη, A



Ωσμωτική πίεση : η επιπλέον πίεση, Π , που απαιτείται στην πλευρά του διαλύματος, η οποία είναι ακριβώς **αρκετή**, ώστε να αναστέλλεται η διάχυση του διαλύτη κατά την κατεύθυνση διαλύτη $\rightarrow$ διάλυμα, ώστε να αποκαθίσταται Ωσμωτική Ισορροπία, $\Pi \equiv p' - p$

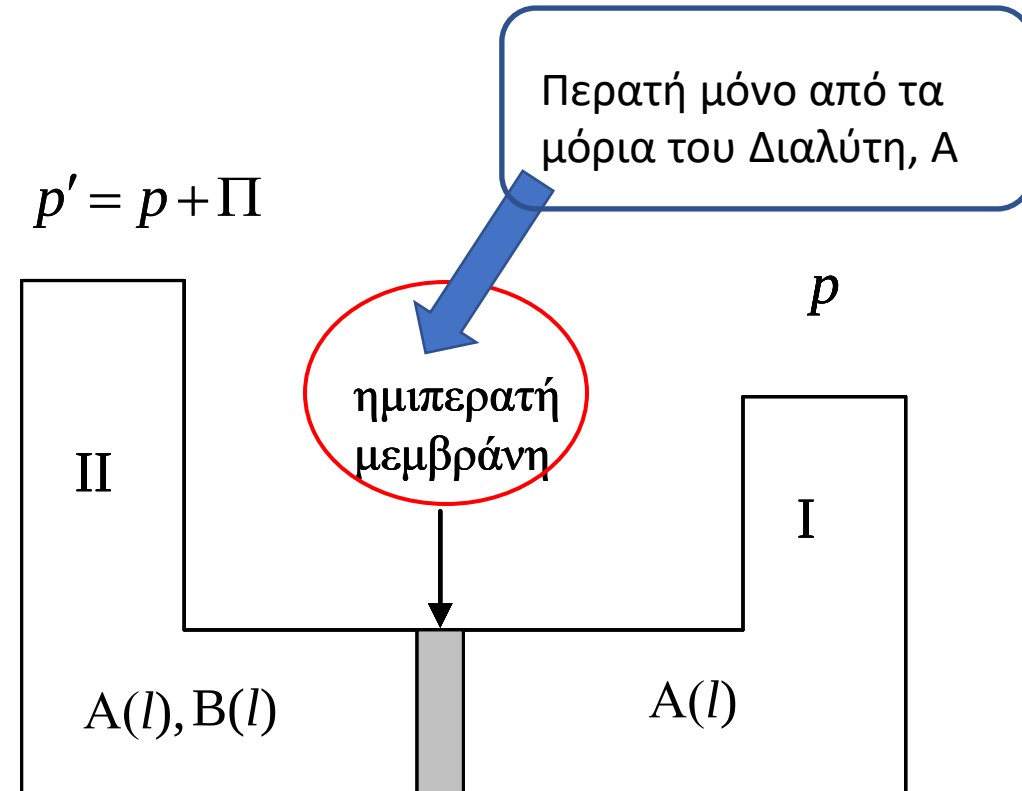
ΩΣΜΩΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ.
ΩΣΜΩΤΙΚΗ ΠΙΕΣΗ ΙΔΑΝΙΚΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ

13/17

$$\Pi = -\frac{RT}{v_m} \ln x_A \quad (23)$$

$x_A = 1 - x_B$

$$\Pi = -\frac{RT}{v_m} \ln(1 - x_B)$$



ΩΣΜΩΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ. ΩΣΜΩΤΙΚΗ ΠΙΕΣΗ ΙΔΑΝΙΚΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ

14/17

$$\Pi = -\frac{RT}{v_m} \ln x_A \quad (23)$$

$x_A = 1 - x_B$

$$\Rightarrow \Pi = -\frac{RT}{v_m} \ln(1 - x_B)$$

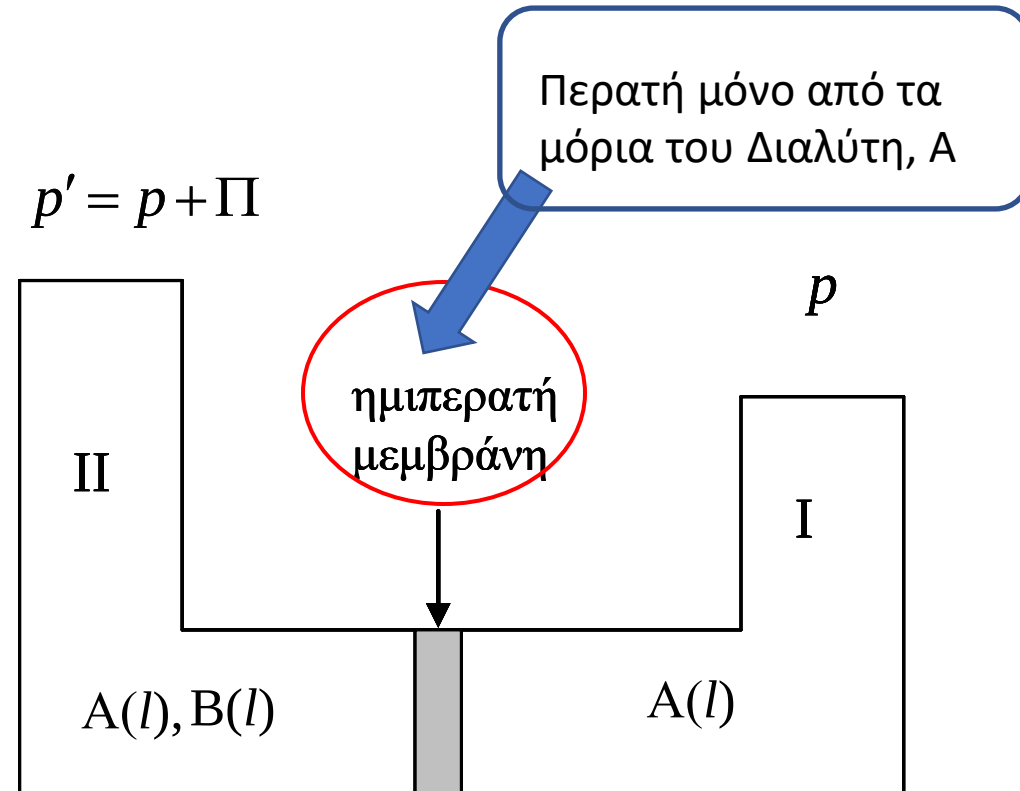
Ωστόσο, για αραιά διαλύματα: $\ln(1 - x_B) \approx -x_B$

$$\Rightarrow \Pi = \frac{RT}{v_m} x_B \quad (24)$$

και

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{n_A}$$

$$\Rightarrow \Pi = \frac{RT}{n_A v_m} n_B$$



ΩΣΜΩΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ. ΩΣΜΩΤΙΚΗ ΠΙΕΣΗ ΙΔΑΝΙΚΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ

15/17

$$\Pi = -\frac{RT}{v_m} \ln x_A \quad (23)$$

$x_A = 1 - x_B$

$$\Rightarrow \Pi = -\frac{RT}{v_m} \ln(1 - x_B)$$

Ωστόσο, για αραιά διαλύματα: $\ln(1 - x_B) \approx -x_B$

$$\Rightarrow \Pi = \frac{RT}{v_m} x_B \quad (24)$$

και

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{n_A}$$

$$\Rightarrow \Pi = \frac{RT}{n_A v_m} n_B$$

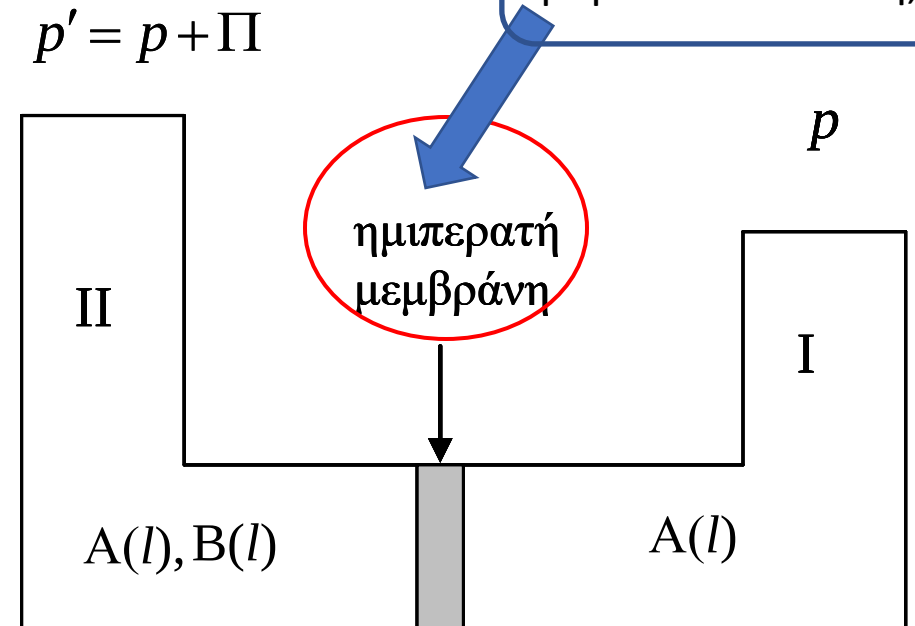
Όμως: $n_A v_m = V$

Όγκος διαλύματος

$$\Pi V = n_B RT$$

$$\Pi = c_B RT \quad (25)$$

c_B : κατ' όγκο συγκέντρωση B



Σχόλιο Μελέτης: Η ωσμωτική πίεση ενός διαλύματος που περιέχεται σε ένα δοχείο ανοικτό στην ατμόσφαιρα **δεν είναι σε καμία περίπτωση κάποια μορφή πίεσης που αυτό εξασκεί με οποιοδήποτε τρόπο.**

Είναι πολύ πιο χρήσιμο να σκεφτείτε ότι είναι μια *φυσικοχημική ιδιότητα* ανάλογη, π.χ. του σημείου πήξης.

Όταν ένα διάλυμα έχει σημείο πήξης -5°C δεν σημαίνει ότι το διάλυμα βρίσκεται σε αυτή τη θερμοκρασία αλλά ότι $T = -5^{\circ}\text{C}$ είναι η θερμοκρασία στην οποία το διάλυμα θα ήταν σε ισορροπία με ένα από τα συστατικά του σαν στερεά φάση. Παρόμοια, όταν λέμε ότι *ένα διάλυμα έχει ωσμωτική πίεση 10 atm* εννοούμε ότι *το διάλυμα θα μπορούσε να είναι σε ισορροπία με τον καθαρό διαλύτη μέσα από μια ημιπερατή μεμβράνη κάτω από τις συνθήκες μιας τέτοιας πίεσης.*

ΩΣΜΩΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ. ΩΣΜΩΤΙΚΗ ΠΙΕΣΗ

17/17

Σημαντική εφαρμογή της ωσμωμετρίας: υπολογισμός των μοριακών βαρών μακρομορίων
(πρωτεϊνών, συνθετικών πολυμερών και ενζύμων).



Τα διαλύματα αυτών των μεγάλων μορίων
δεν μπορούν να θεωρηθούν ιδανικά

η Π δίνεται από μία ανάπτυξη τύπου virial

$$\Pi = c_B RT(1 + Bc_B + \dots) \quad (26)$$