

# ΧΗΜΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

18<sup>η</sup> Διάλεξη: Δευτέρα 13.05.2024, 09.15-11.00

19<sup>η</sup> Διάλεξη: Πέμπτη 16.05.2024, 09.15-11.00

20<sup>η</sup> Διάλεξη: Παρασκευή 17.05.2024, 11.15-12.00

## 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)


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

**Ιδανικό διάλυμα**

για κάθε  $i$

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:

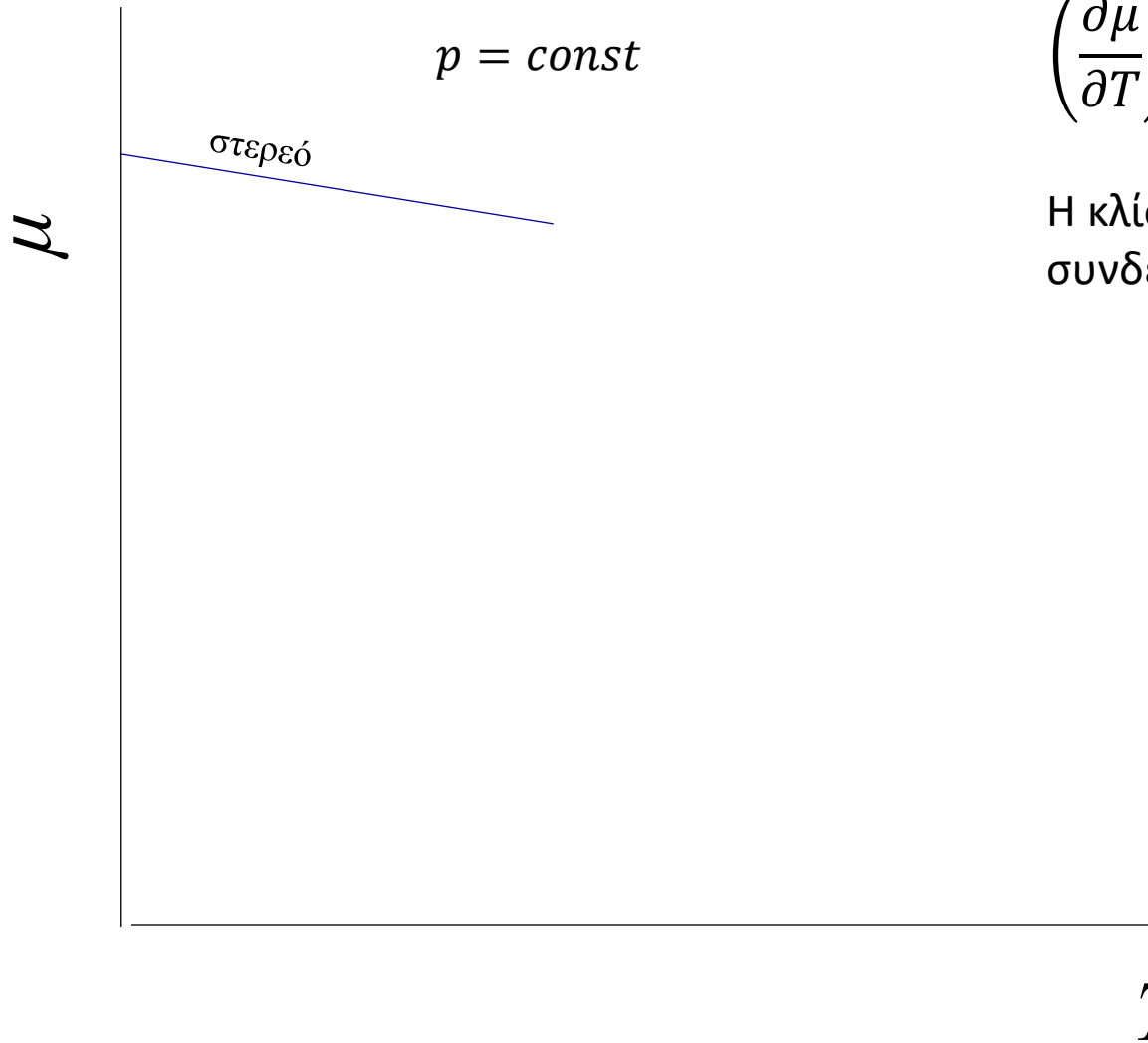
$$\mu_i^*(T, p)$$

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

Το  $\mu_i$  μειώνεται όταν το  $i$  εισάγεται στο διάλυμα!

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

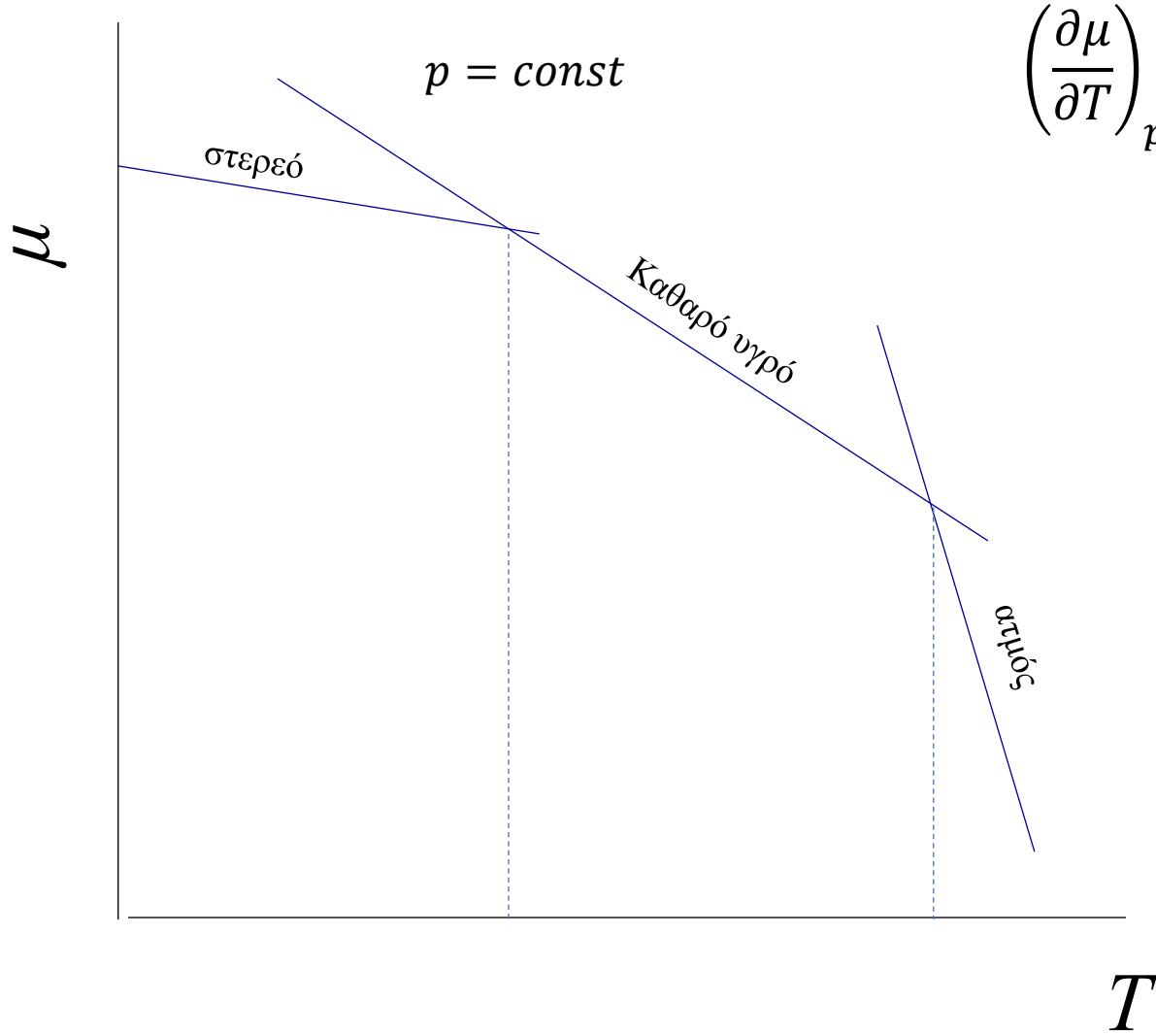
< 0



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

Η κλίση της εξάρτησης του  $\mu$  από την  $T$  συνδέεται με τη γραμμομοριακή εντροπία,  $s$

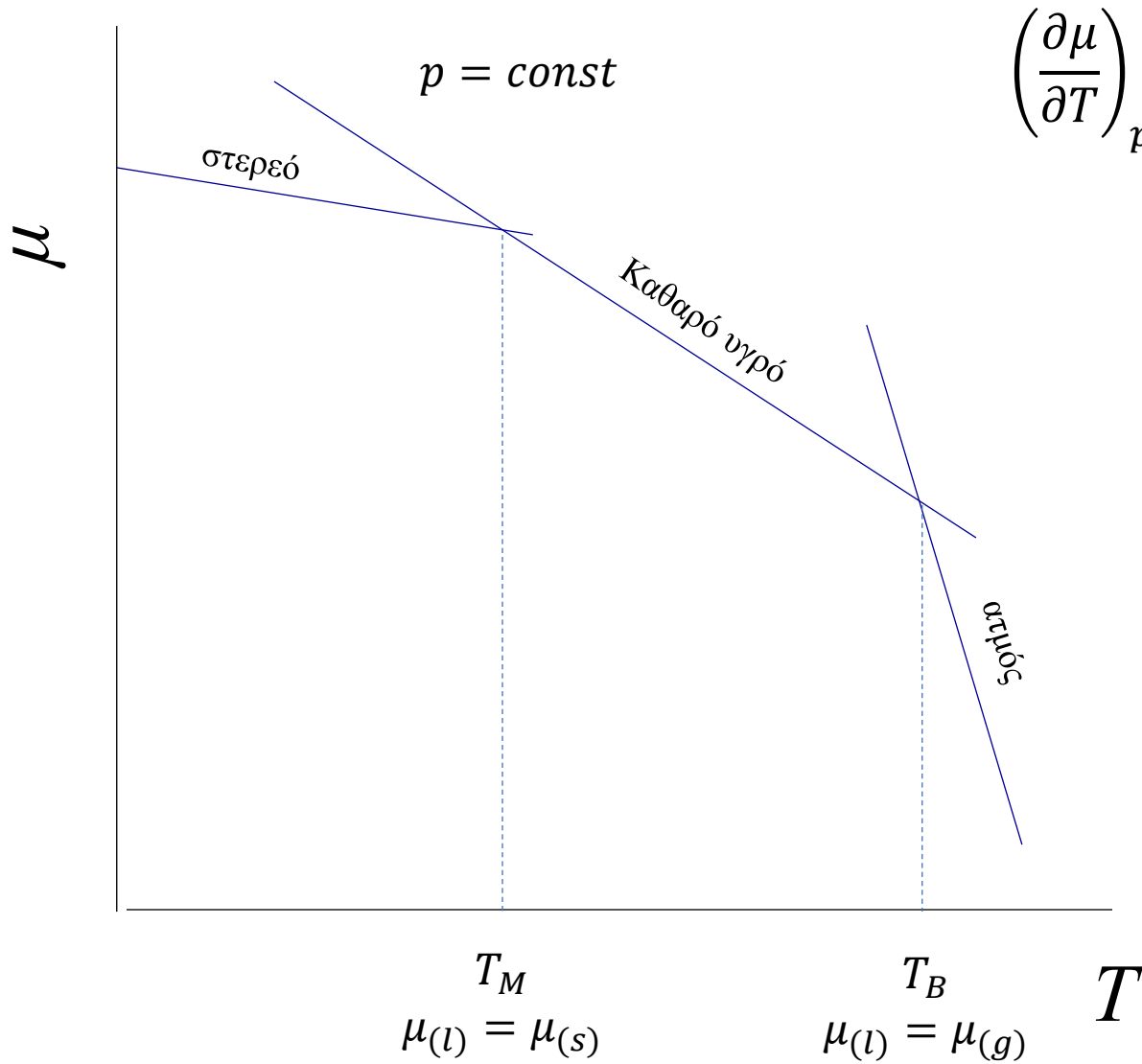
Μοντέλλο  
χημικού  
δυναμικού **5/9**



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

Η κλίση της εξάρτησης του  $\mu$  από την  $T$  συνδέεται με τη γραμμομοριακή εντροπία,  $s$

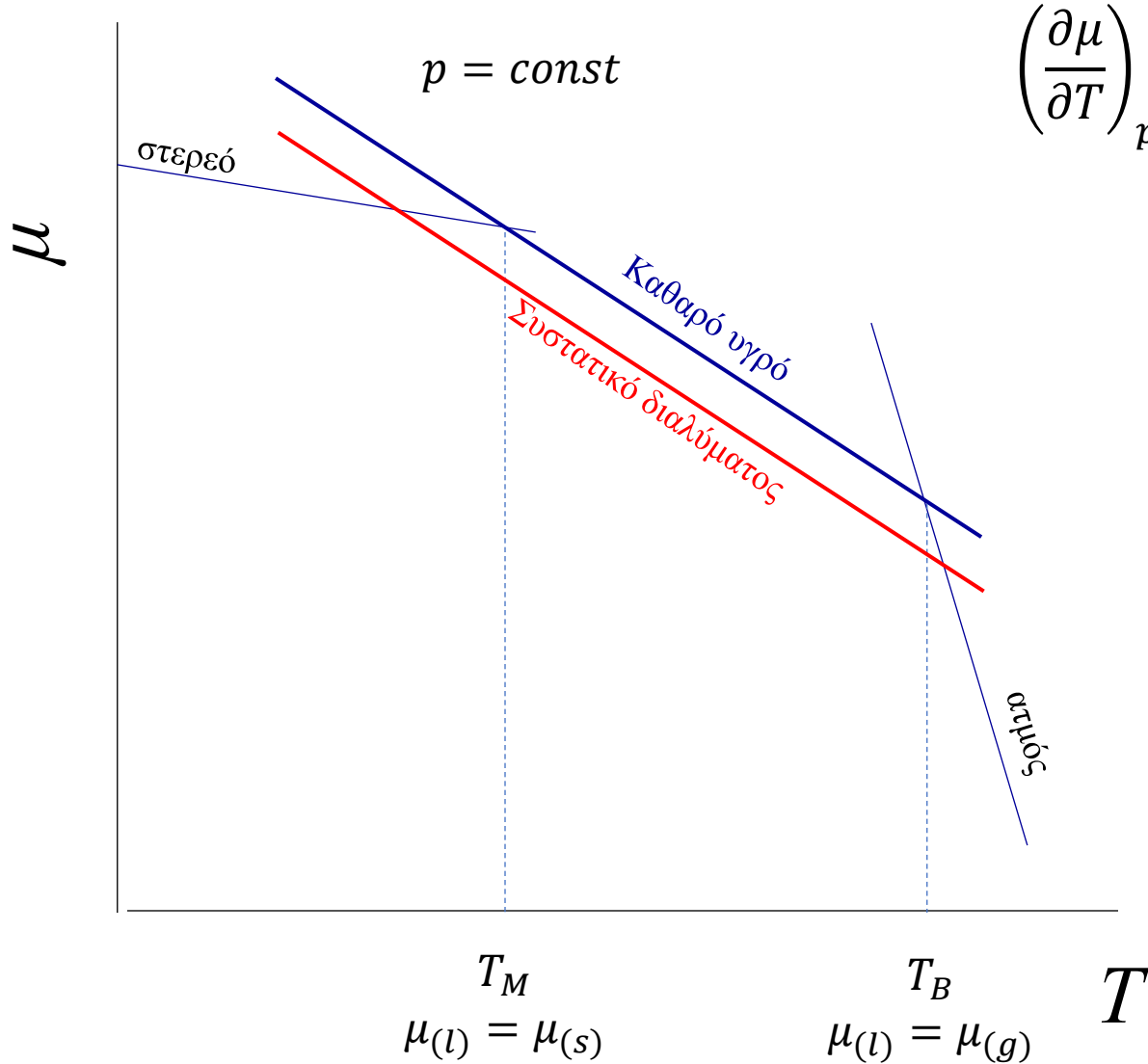
$$s_g \gg s_l > s_s$$



Η κλίση της εξάρτησης του  $\mu$  από την  $T$  συνδέεται με τη γραμμομοριακή εντροπία,  $s$

$$s_g \gg s_l > s_s$$



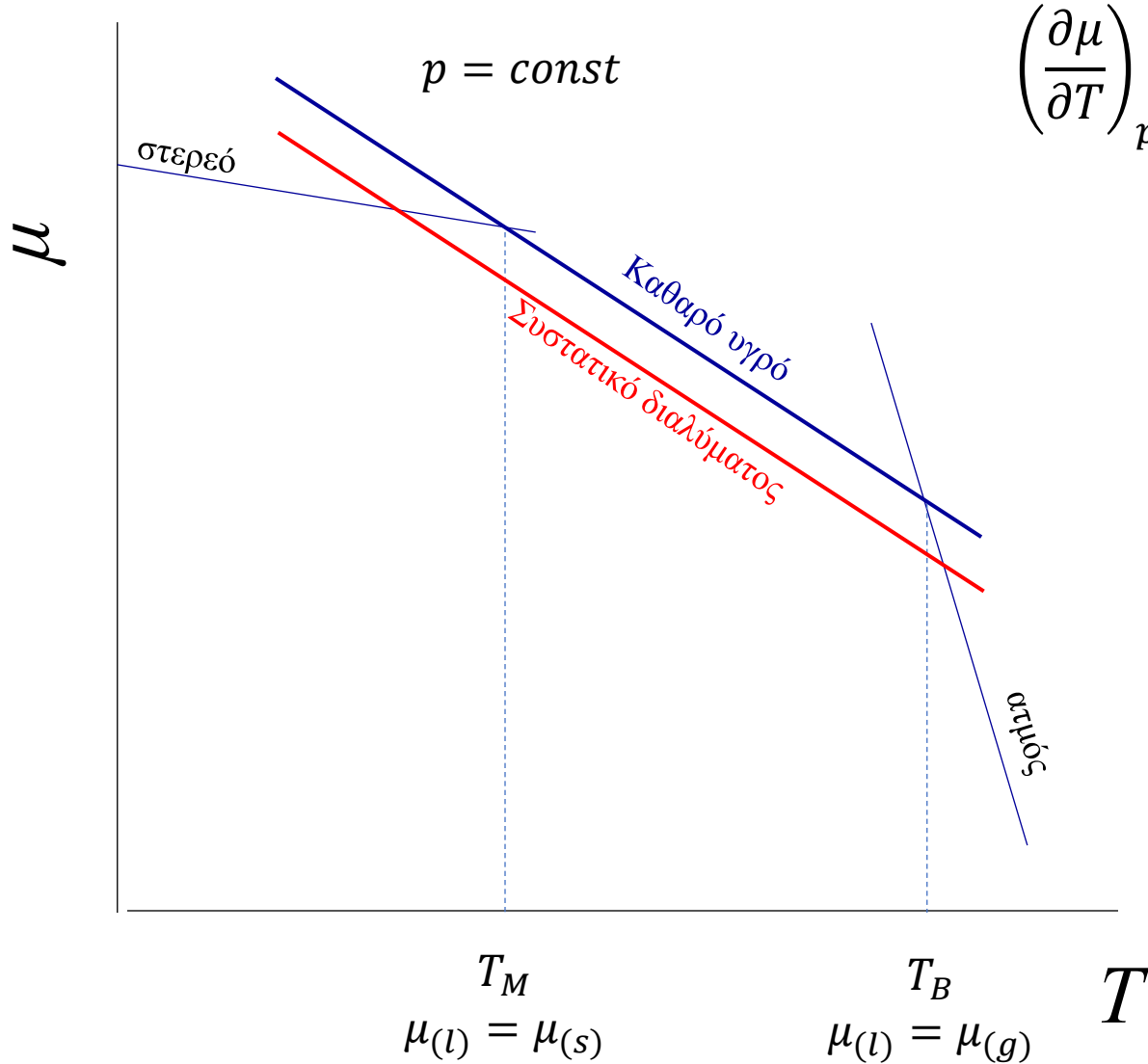


$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -s$$

Η κλίση της εξάρτησης του  $\mu$  από την  $T$  συνδέεται με τη γραμμομοριακή εντροπία,  $s$

$$s_g \gg s_l > s_s$$

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



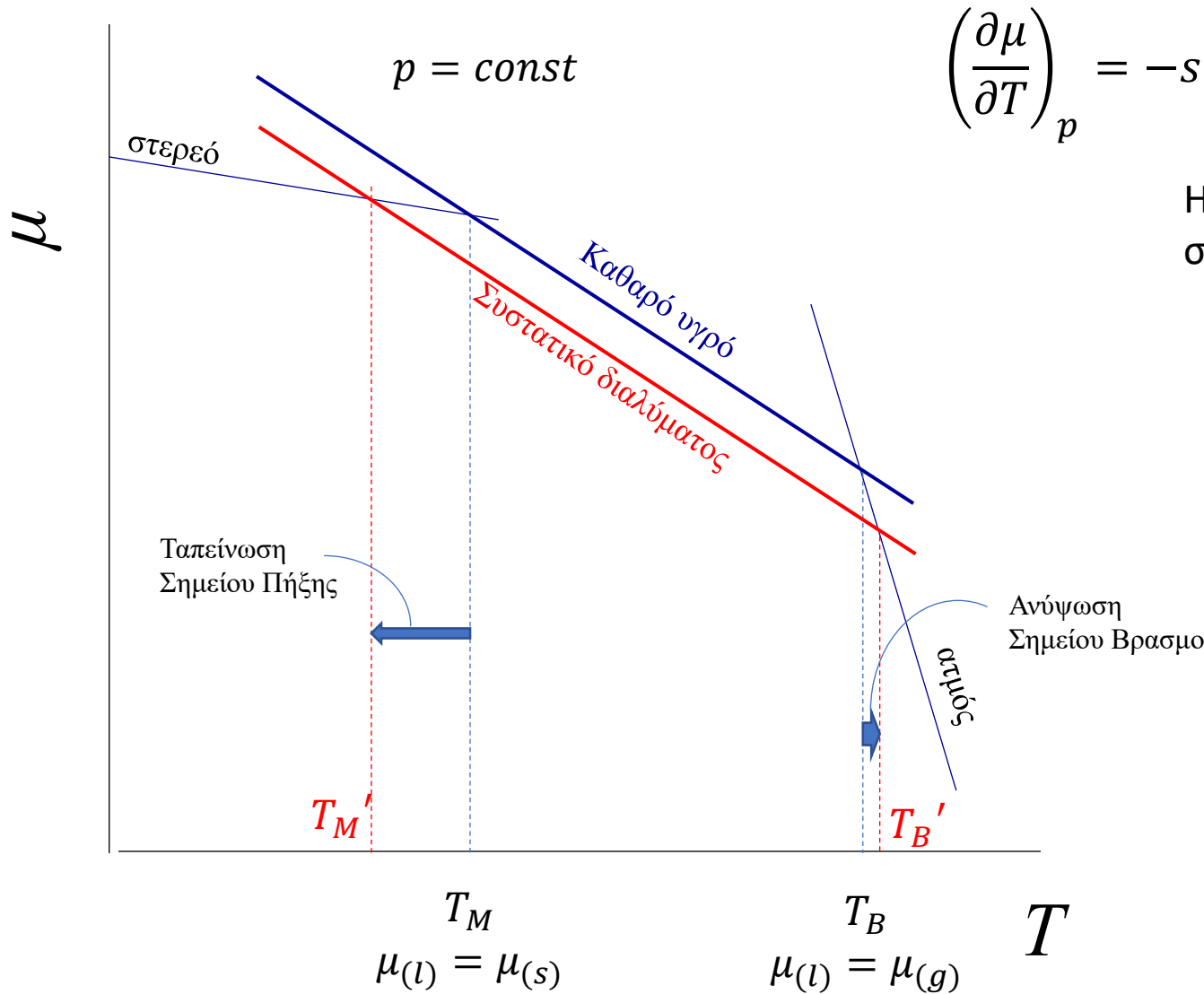
$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -s$$

Η κλίση της εξάρτησης του  $\mu$  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  $\mu$  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 ΡΑΟΥΛΤ ΚΑΙ HENRY**

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

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

**Ιδανικό διάλυμα**

για κάθε  $i$

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 ΡΑΟΥΛΤ ΚΑΙ ΗΕΝΡΥ**

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

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

**Ιδανικό διάλυμα**

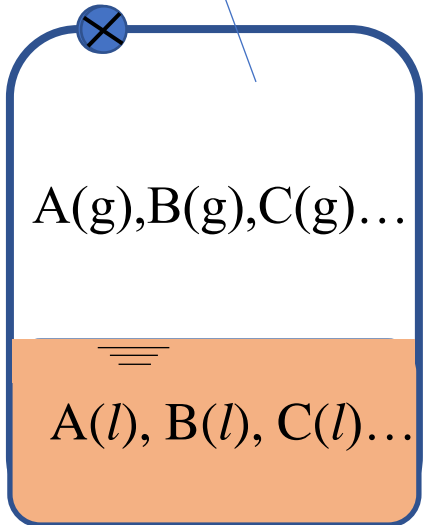
για κάθε  $i$

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

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

Νόμοι Raoult & Henry **2/10**

Ιδανική αέρια φάση



## ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ. ΟΡΙΣΜΟΣ.

## ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

### ΝΟΜΟΙ ΡΑΟΥΛΤ ΚΑΙ HENRY

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

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

Ιδανικό διάλυμα

για κάθε  $i$

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

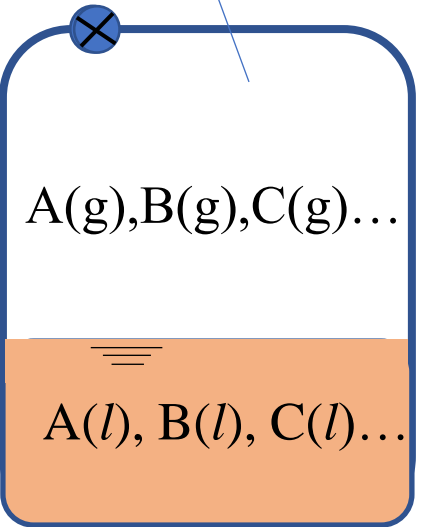
$$\mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i \quad \longrightarrow$$

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

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

Νόμοι Raoult & Henry 3/10

Ιδανική αέρια φάση



**ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ. ΟΡΙΣΜΟΣ.**

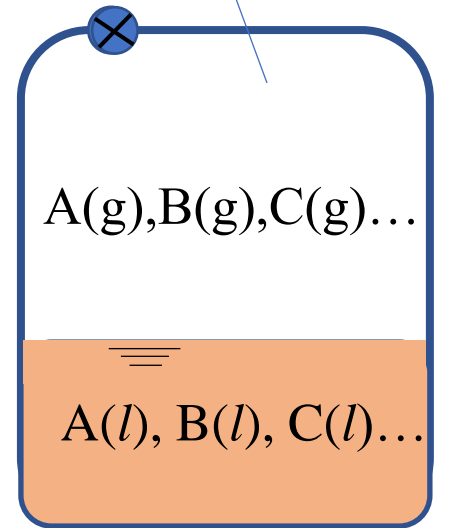
**ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.**

**ΝΟΜΟΙ ΡΑΟΥΛΤ ΚΑΙ ΗΕΝΡΥ**

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

Νόμοι  
Raoult &  
Henry **4/10**

Ιδανική αέρια φάση



## ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ. ΟΡΙΣΜΟΣ.

### ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

#### ΝΟΜΟΙ ΡΑΟΥΛΤ ΚΑΙ ΗΕΝΡΥ

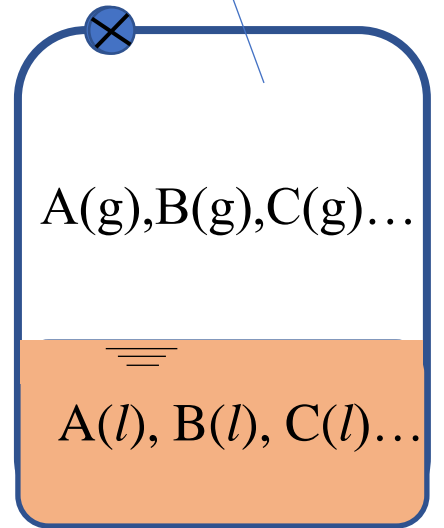
$$\frac{p_i}{x_i} = \exp\left(\frac{\mu_i^*(T, p) - \mu_i^0(T)}{RT}\right) \quad (2)$$

$\neq f(x_i)$

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

Νόμοι Raoult & Henry 5/10

Ιδανική αέρια φάση





## ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ. ΟΡΙΣΜΟΣ.

## ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

### ΝΟΜΟΙ ΡΑΟΥΛΤ ΚΑΙ HENRY

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

$\neq f(x_i)$

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

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

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

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

## ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ. ΟΡΙΣΜΟΣ.

## ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

### ΝΟΜΟΙ ΡΑΟΥΛΤ ΚΑΙ HENRY

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

$\neq f(x_i)$

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

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  $p_i = K_i x_i \quad (5) \quad \text{N. Henry}$

Νόμοι Raoult & Henry 7/10

Ιδανική αέρια φάση

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

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

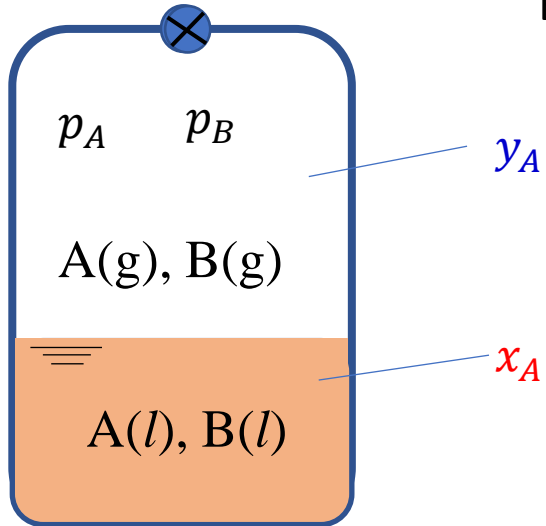
# ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ. ΟΡΙΣΜΟΣ.

## ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

### ΝΟΜΟΙ RAOULT ΚΑΙ HENRY

Νόμοι  
Raoult &  
Henry 8/10

Έστω ένα δυαδικό σύστημα



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

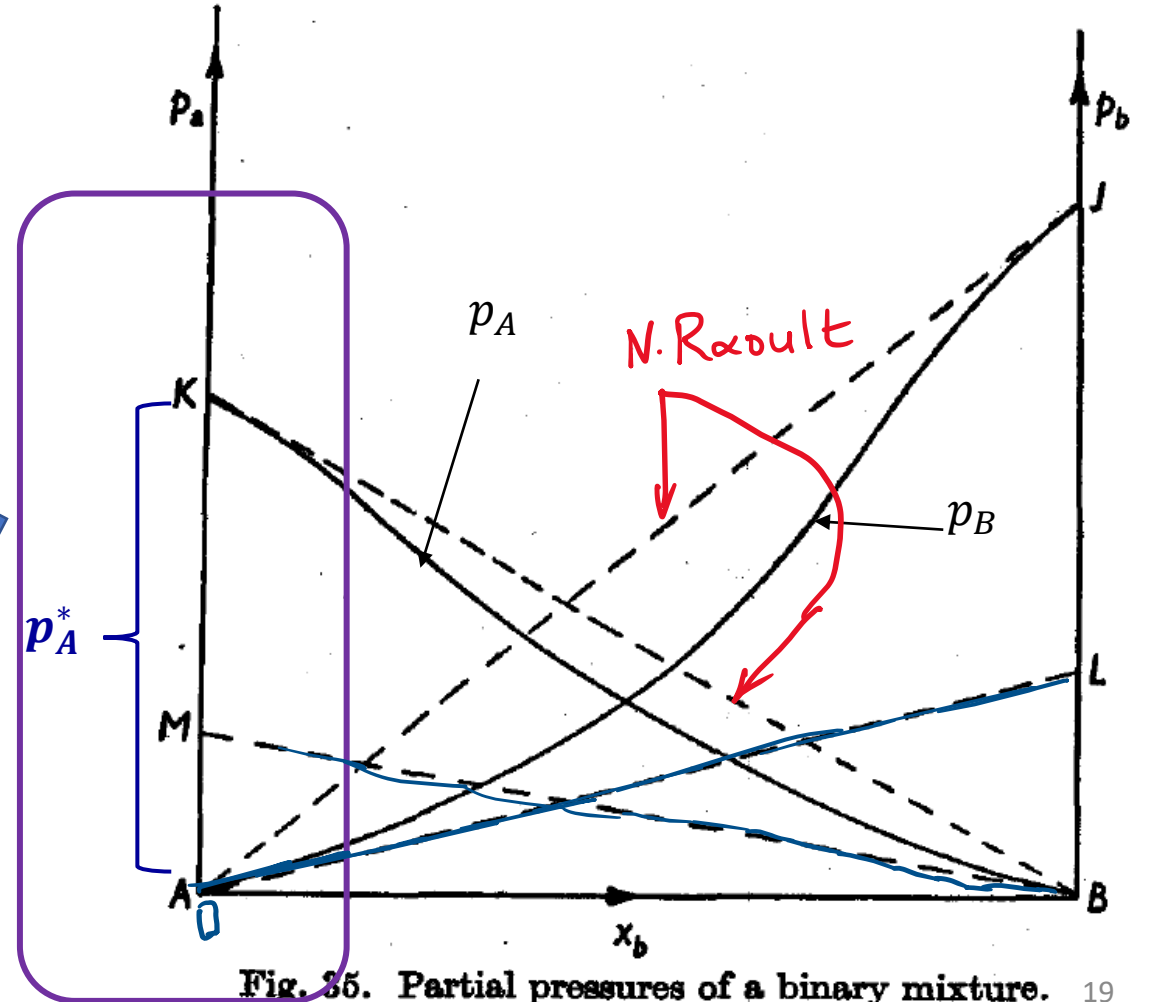


Fig. 35. Partial pressures of a binary mixture. 19

## ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ. ΟΡΙΣΜΟΣ.

## ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

## ΝΟΜΟΙ RAOULT ΚΑΙ HENRY

Νόμοι  
Raoult &  
Henry 9/10

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

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

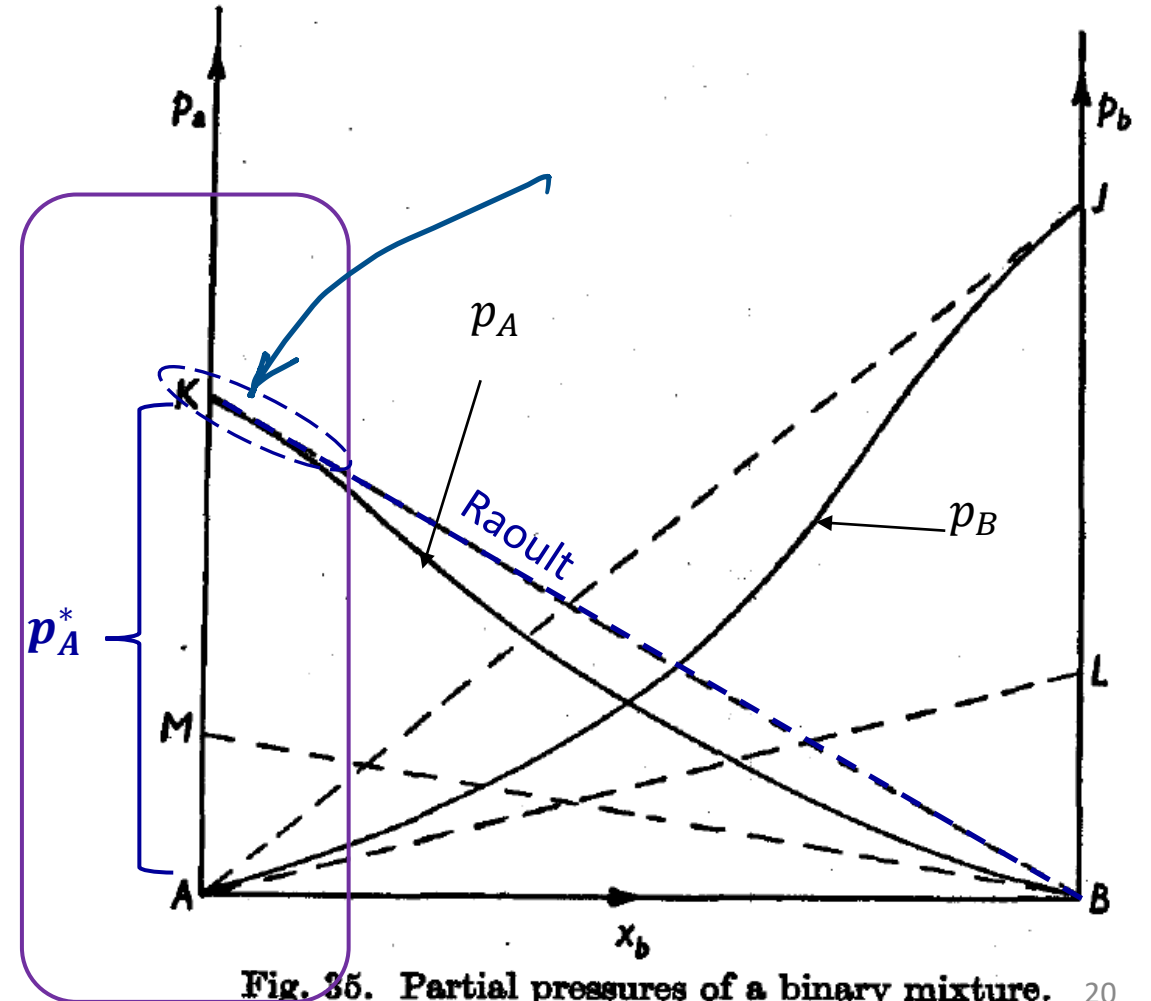


Fig. 35. Partial pressures of a binary mixture. 20

## ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ. ΟΡΙΣΜΟΣ.

## ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

### ΝΟΜΟΙ RAOULT ΚΑΙ HENRY

Νόμοι  
Raoult &  
Henry 10/10

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

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

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

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

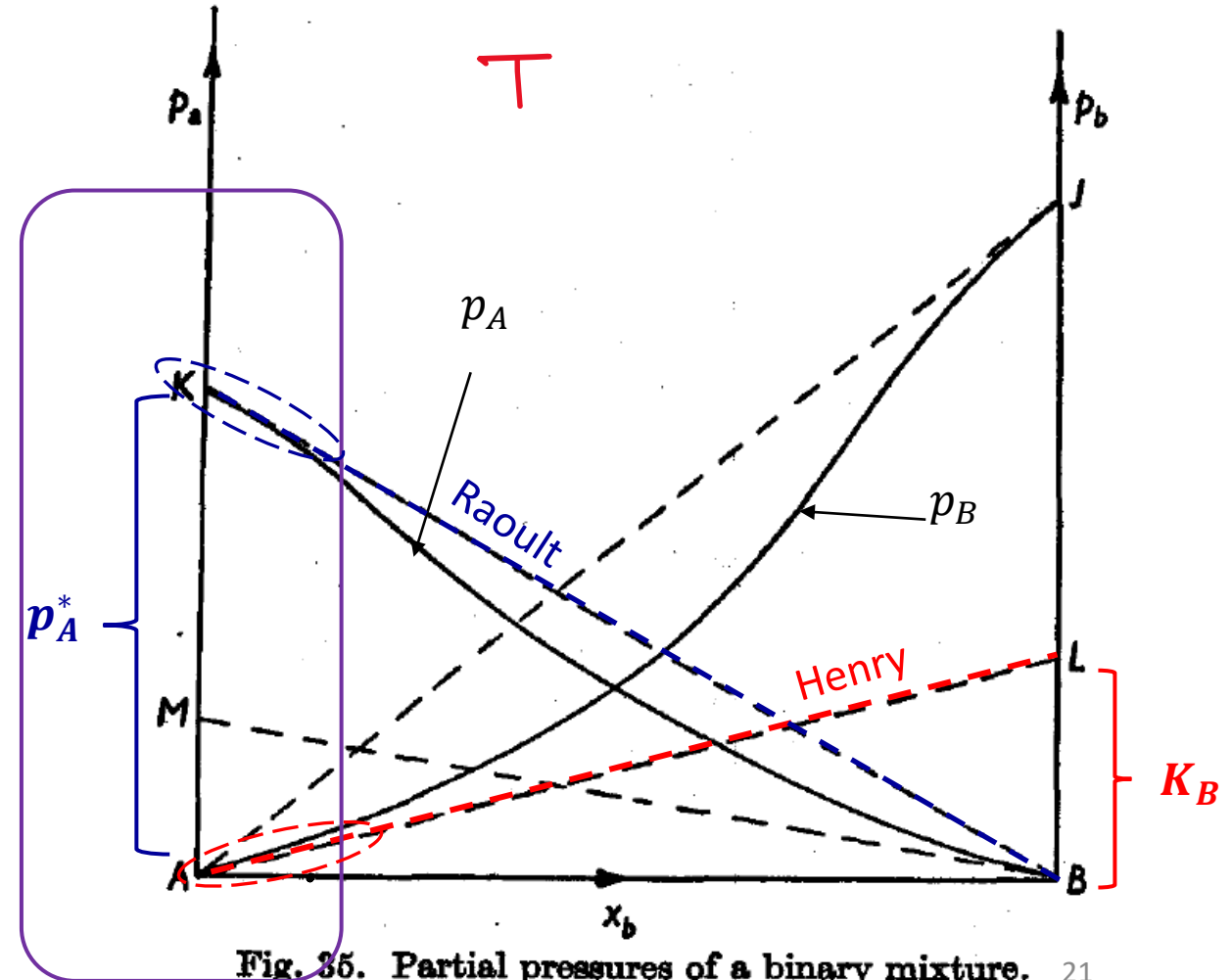


Fig. 35. Partial pressures of a binary mixture. 21

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

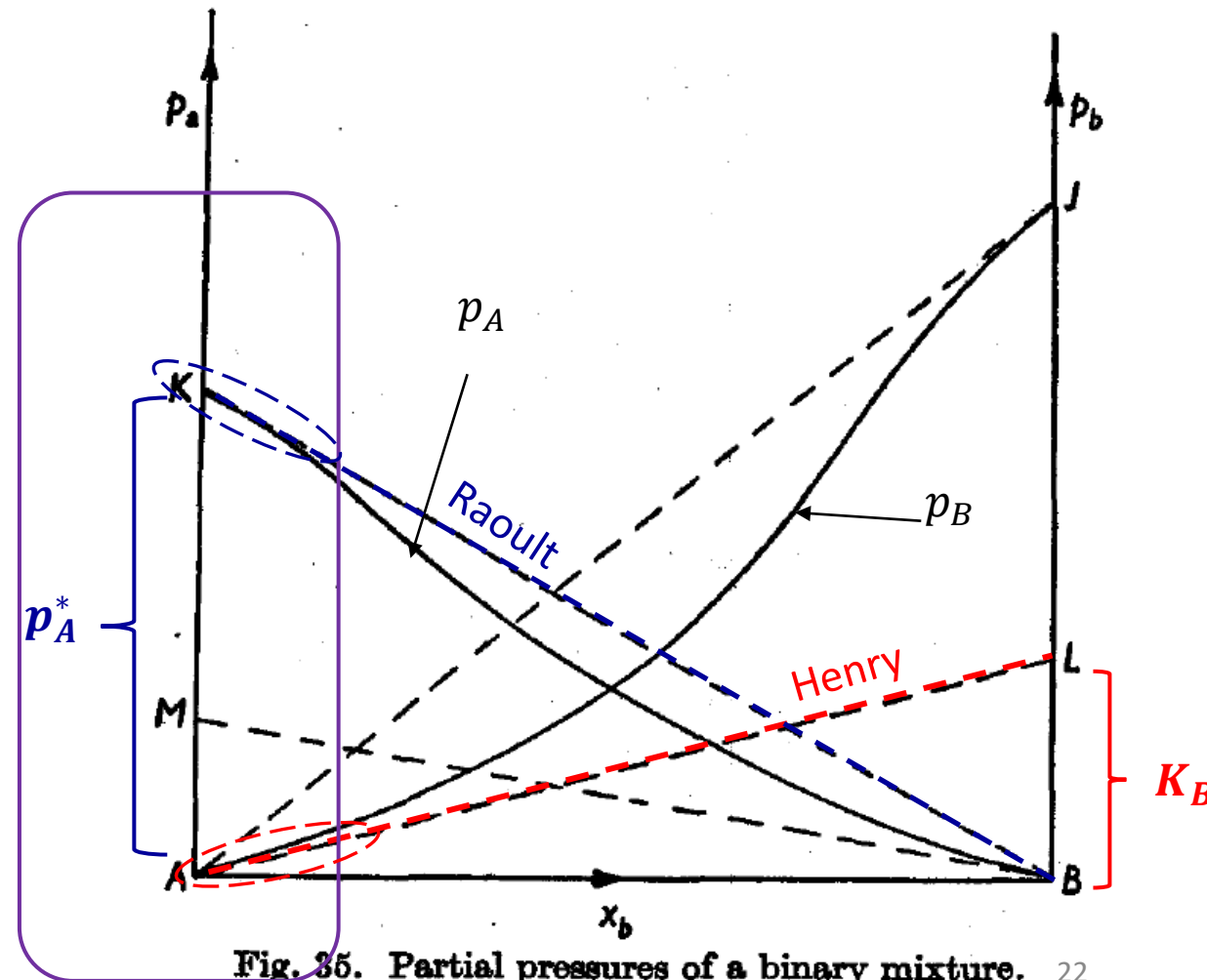


Fig. 35. Partial pressures of a binary mixture. 22

# 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

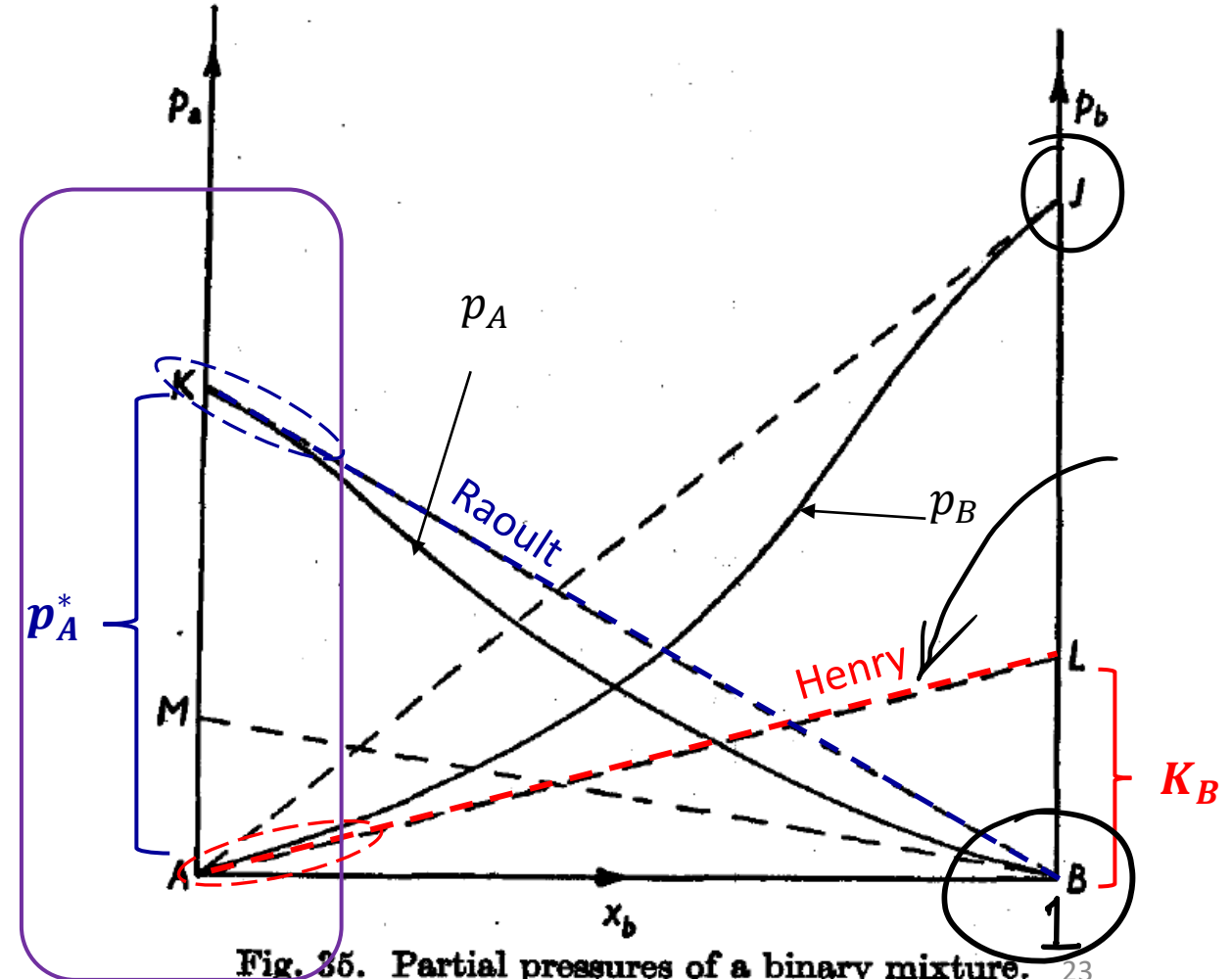


Fig. 35. Partial pressures of a binary mixture. 23

## 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

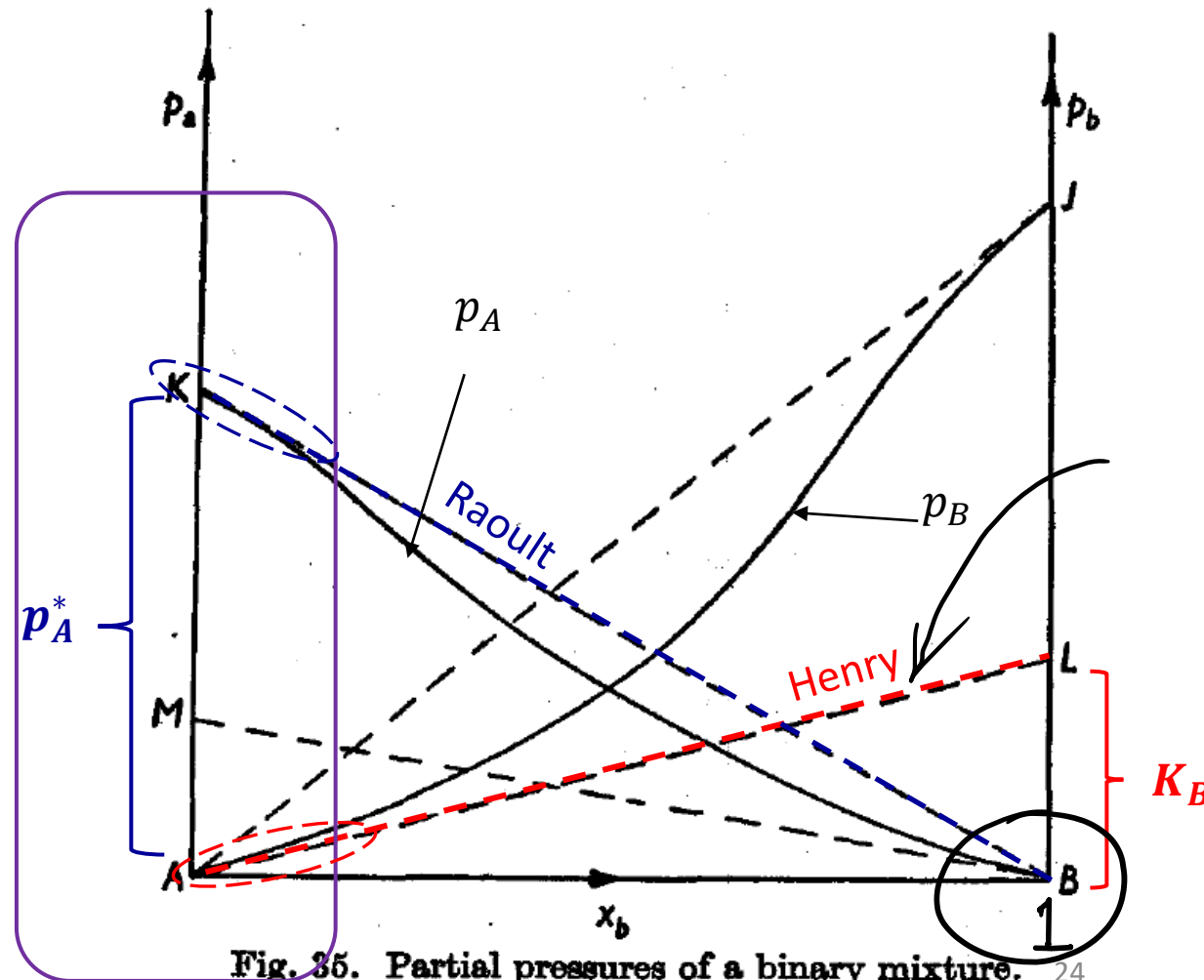


Fig. 35. Partial pressures of a binary mixture. 24



## ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

**ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ( $\Delta H_{mix}$ ,  $\Delta V_{mix}$ ,  $\Delta G_{mix}$ ,  $\Delta S_{mix}$ ) 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 ( $\Delta H_{mix}$ ,  $\Delta V_{mix}$ ,  $\Delta G_{mix}$ ,  $\Delta S_{mix}$ ) 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 ( $\Delta H_{mix}$ ,  $\Delta V_{mix}$ ,  $\Delta G_{mix}$ ,  $\Delta S_{mix}$ ) 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 ( $\Delta H_{mix}$ ,  $\Delta V_{mix}$ ,  $\Delta G_{mix}$ ,  $\Delta S_{mix}$ ) ΑΝΑΜΙΞΗΣ**

Θερμοδυναμικές  
ιδιότητες ανάμιξης

4/15

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

για κάθε  $i$

Ιδανικό διάλυμα

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

$$\left( \frac{\partial \mu_i / T}{\partial T} \right)_{p, n_i, n_j} = \left( \frac{\partial \mu_i^* / T}{\partial T} \right)_p + R \left( \frac{\partial \ln x_i}{\partial T} \right)_{p, n_i, n_j} \quad \longrightarrow \quad \left( \frac{\partial \mu_i^* / T}{\partial T} \right)_p = -\frac{\bar{h}_i}{T^2} \quad (2)$$

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

$= 0$

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

## ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

**ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ( $\Delta H_{mix}$ ,  $\Delta V_{mix}$ ,  $\Delta G_{mix}$ ,  $\Delta S_{mix}$ ) 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 ( $\Delta H_{mix}$ ,  $\Delta V_{mix}$ ,  $\Delta G_{mix}$ ,  $\Delta S_{mix}$ ) 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 ( $\Delta H_{mix}$ ,  $\Delta V_{mix}$ ,  $\Delta G_{mix}$ ,  $\Delta S_{mix}$ ) 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 ( $\Delta H_{mix}$ ,  $\Delta V_{mix}$ ,  $\Delta G_{mix}$ ,  $\Delta S_{mix}$ ) ΑΝΑΜΙΞΗΣ**

Θερμοδυναμικές  
ιδιότητες ανάμιξης

8/15

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

για κάθε  $i$

Ιδανικό διάλυμα

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

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

$\neq f(x_i)$

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 ( $\Delta H_{mix}$ , $\Delta V_{mix}$ , $\Delta G_{mix}$ , $\Delta S_{mix}$ ) 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 ( $\Delta H_{mix}$ ,  $\Delta V_{mix}$ ,  $\Delta G_{mix}$ ,  $\Delta S_{mix}$ ) 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 ( $\Delta H_{mix}$ ,  $\Delta V_{mix}$ ,  $\Delta G_{mix}$ ,  $\Delta S_{mix}$ ) 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 ( $\Delta H_{mix}$ ,  $\Delta V_{mix}$ ,  $\Delta G_{mix}$ ,  $\Delta S_{mix}$ ) 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 ( $\Delta H_{mix}$ ,  $\Delta V_{mix}$ ,  $\Delta G_{mix}$ ,  $\Delta S_{mix}$ ) 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 ( $\Delta H_{mix}$ ,  $\Delta V_{mix}$ ,  $\Delta G_{mix}$ ,  $\Delta S_{mix}$ ) 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 ( $\Delta H_{mix}$ ,  $\Delta V_{mix}$ ,  $\Delta G_{mix}$ ,  $\Delta S_{mix}$ ) 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

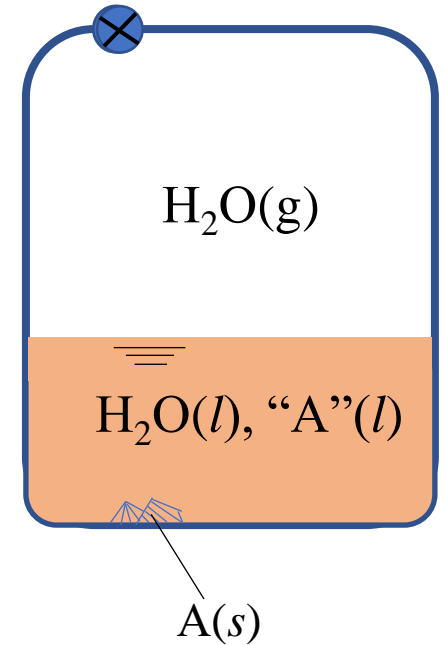
Θεωρούμε το υδατικό διάλυμα μιας κρυσταλλικής ένωσης A(s).

- Τα δύο συστατικά (H<sub>2</sub>O, 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

$$C = 2$$
$$P = 3$$
$$\Downarrow$$
$$F = 1$$



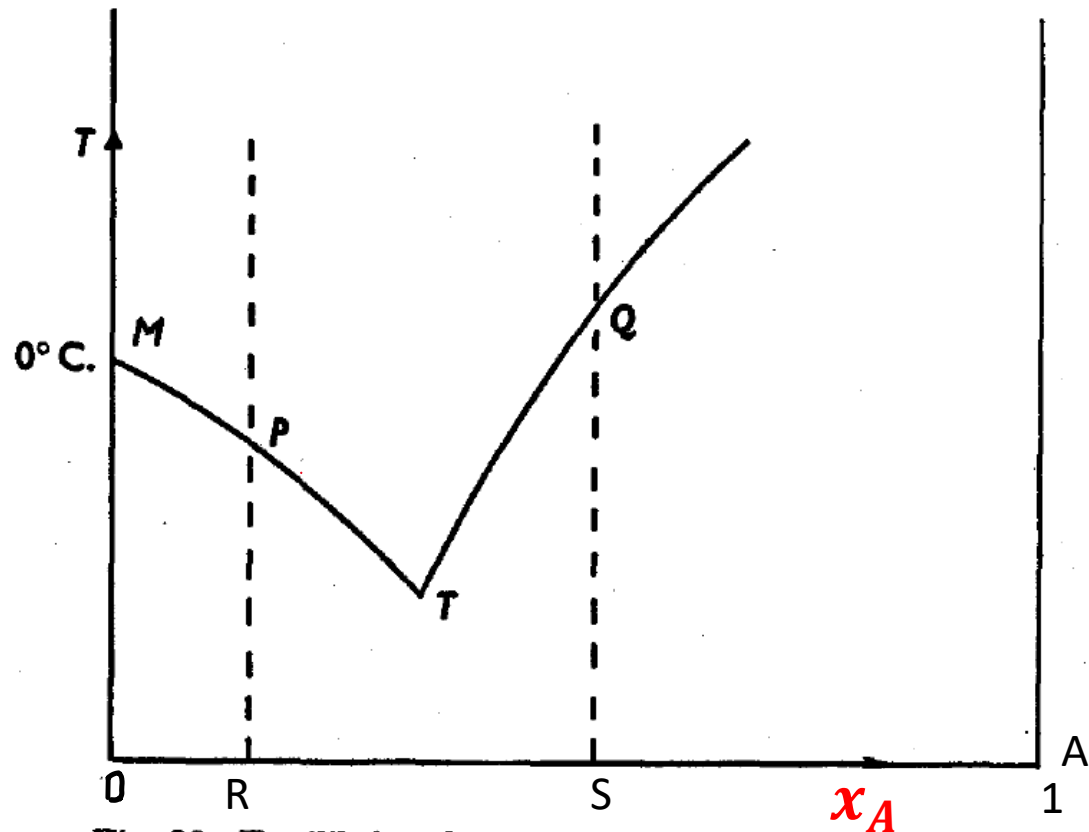


# ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΕ ΙΔΑΝΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΙ ΕΝΑ ΚΑΘΑΡΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΣΤΕΡΕΟ. ΤΑΠΕΙΝΩΣΗ ΣΗΜΕΙΟΥ ΠΗΞΗΣ - ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ

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

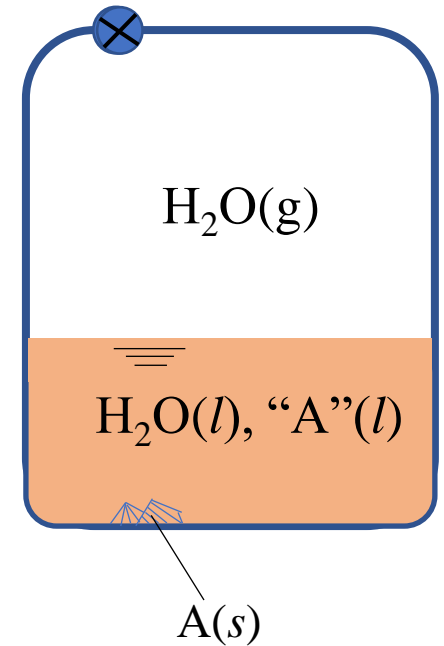


Fig. 36. Equilibrium between a pure solid and its solution.

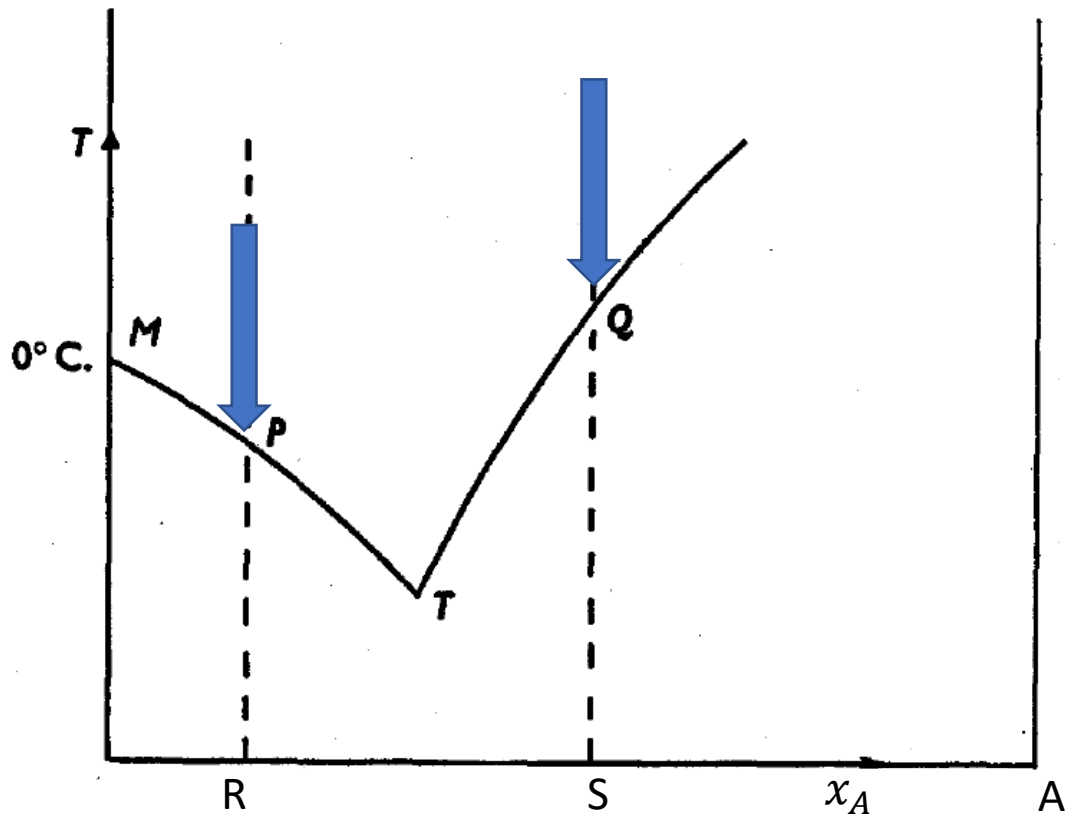
# ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΕ ΙΔΑΝΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΙ ΕΝΑ ΚΑΘΑΡΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΣΤΕΡΕΟ. ΤΑΠΕΙΝΩΣΗ ΣΗΜΕΙΟΥ ΠΗΞΗΣ - ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ

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  $Q$

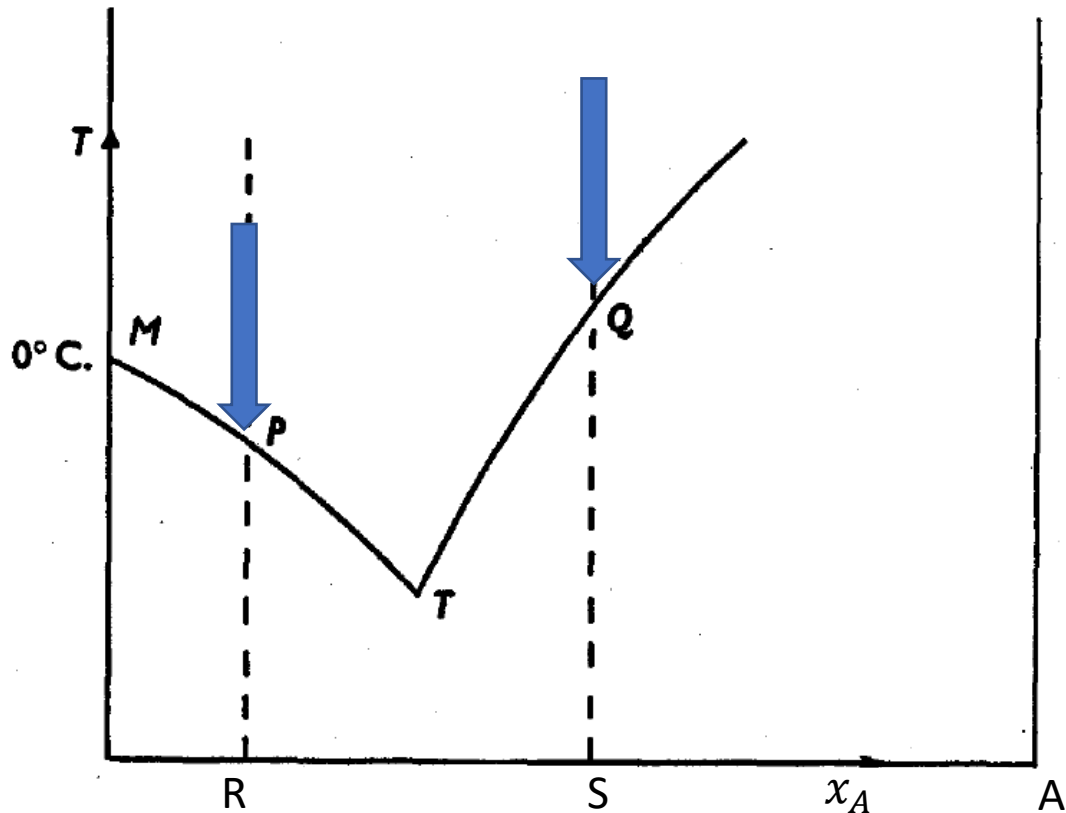
Fig. 36. Equilibrium between a pure solid and its solution.

# 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  $A$

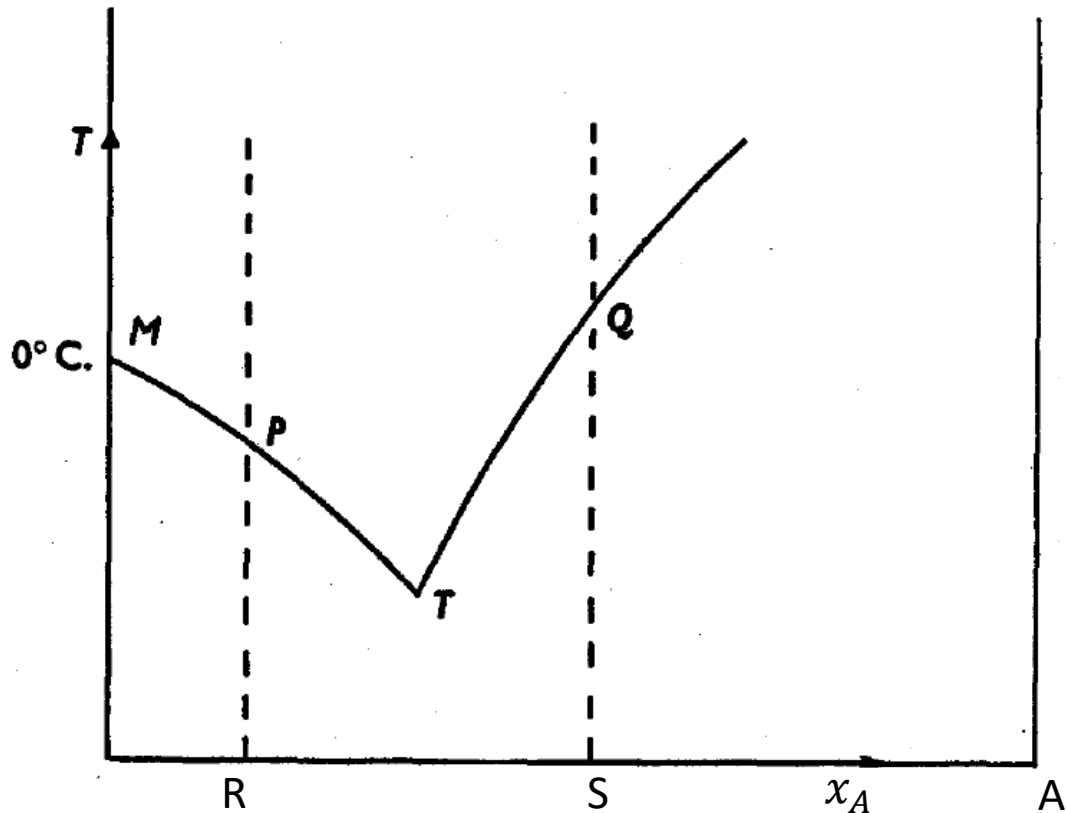
Fig. 36. Equilibrium between a pure solid and its solution.

# 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

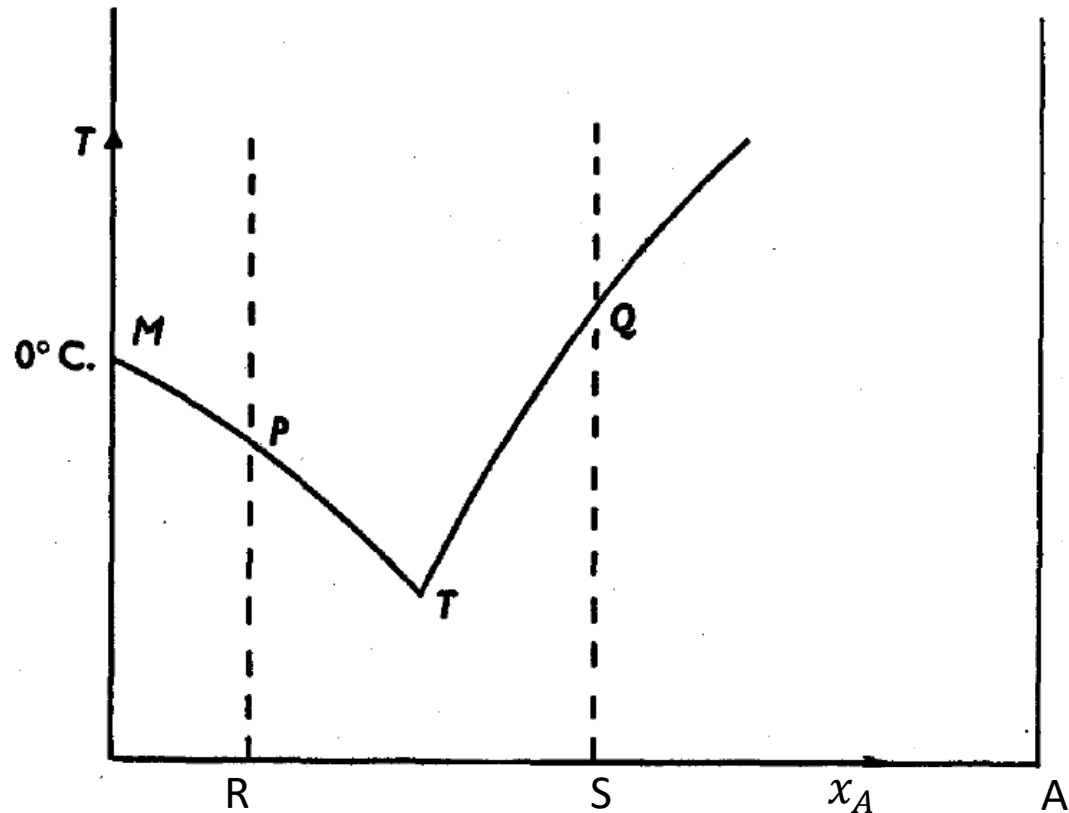
Fig. 36. Equilibrium between a pure solid and its solution.

# 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



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**

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

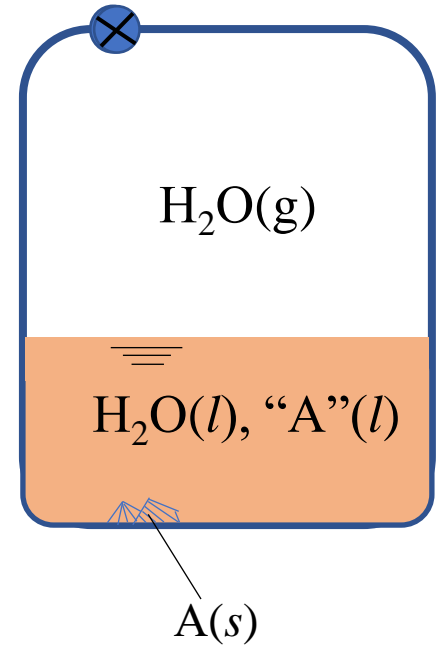
ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΕ ΙΔΑΝΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΙ ΕΝΑ ΚΑΘΑΡΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΣΤΕΡΕΟ.  
ΤΑΠΕΙΝΩΣΗ ΣΗΜΕΙΟΥ ΠΗΞΗΣ - ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ

7/13

Ισορροπία:  $\mu_{A(s)} = \mu_{A(l)}$

Η ανάλυση μπορεί να γίνει και για τον Διαλύτη  $\Delta$  (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

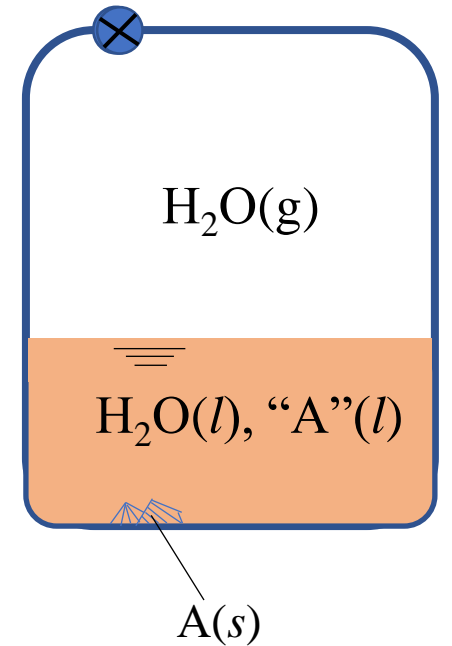
8/13

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:  $\mu_{A(s)} = \mu_{A(l)}$

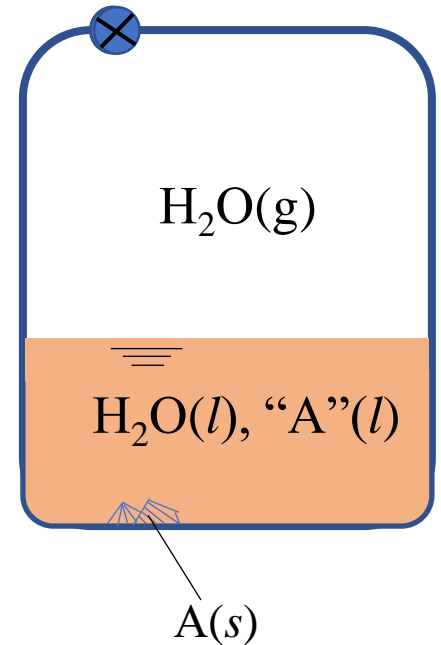
↓

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

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

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

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





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

10/13

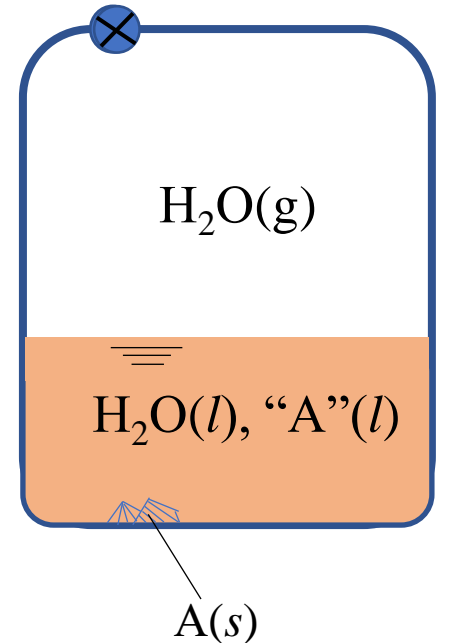
Ισορροπία:  $\mu_{A(s)} = \mu_{A(l)}$

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

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

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

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



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

11/13

Ισορροπία:  $\mu_{A(s)} = \mu_{A(l)}$

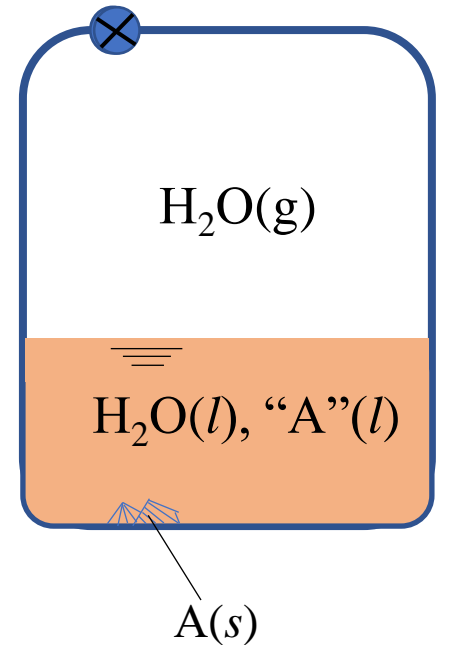
↓

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

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

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

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



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

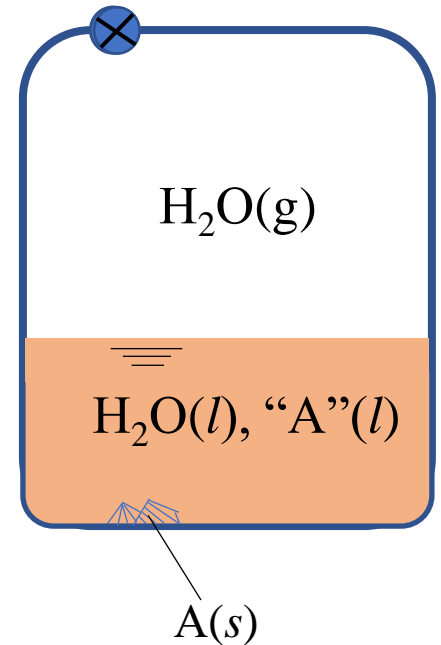
12/13

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

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

$L_A$  : 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 καθάρo  $A(s)$   
 $\Rightarrow L_A \neq L_{M,A}$

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  $A(s)$

$H_2O(g)$

$H_2O(l), "A"(l)$

$A(s)$

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

- 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

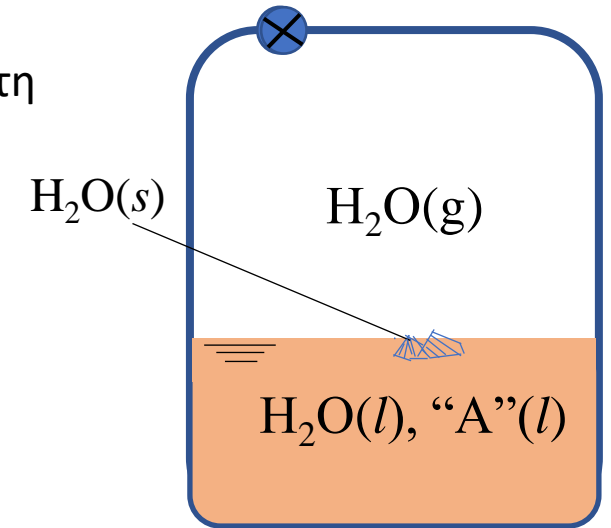
1/18

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:  $x_A \rightarrow 0$

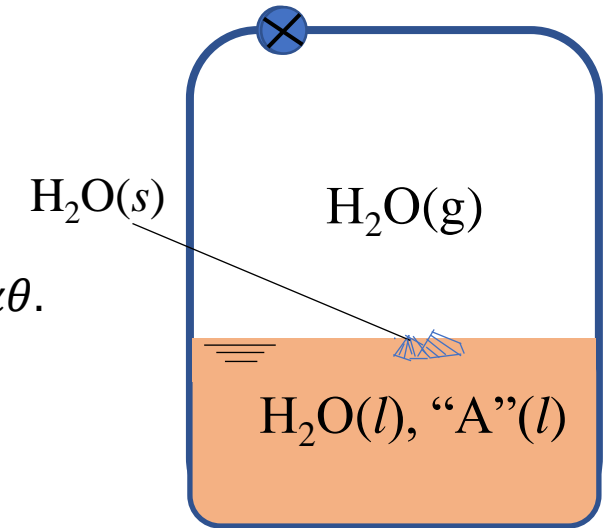
$x_\Delta \rightarrow 1$

← 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:  $x_A \rightarrow 0$

$x_\Delta \rightarrow 1$

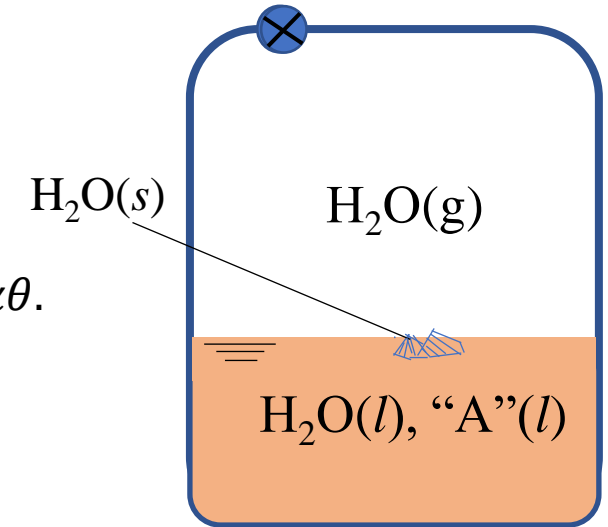
← Κλάσμα Διαλύτη

➔ 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

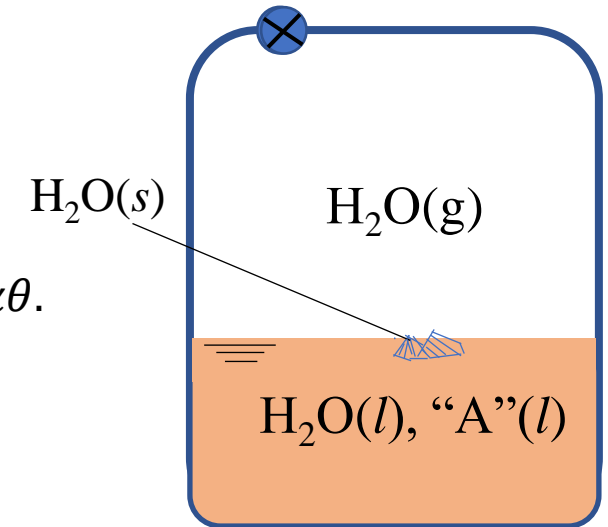
➔ Εάν το διάλυμα είναι ιδανικό, θα παραμένει ιδανικό έως  $x_\Delta = 1$

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

$$\left( \frac{\partial \ln x_\Delta}{\partial T} \right)_p = \frac{L_\Delta}{RT^2} \quad (7) \quad \rightarrow \quad d \ln x_\Delta = \frac{L_\Delta}{RT^2} dT \quad (8)$$

Για την ολοκλήρωση της (8), χρειαζόμαστε την T-εξάρτηση της  $L_\Delta$

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





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

5/18

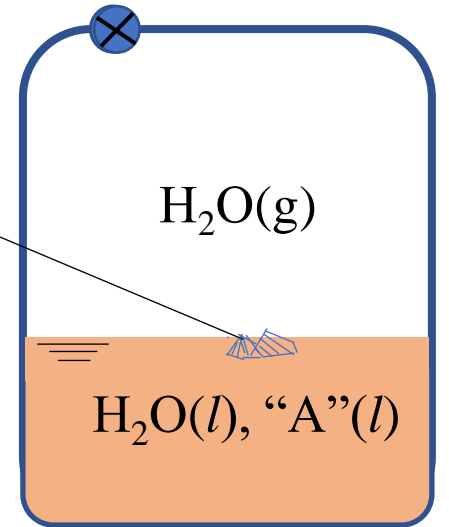
Η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας είναι μικρή:  $x_A \rightarrow 0$

$$x_\Delta \rightarrow 1$$

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

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

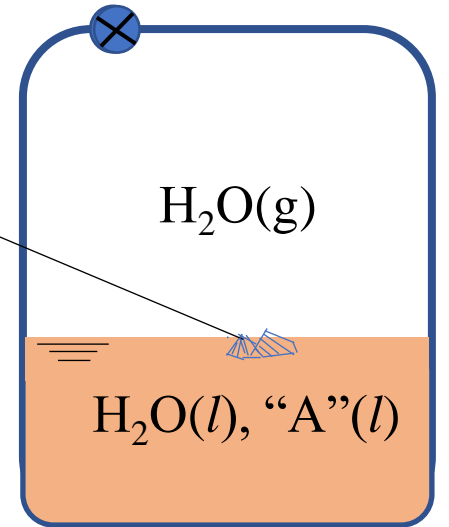
Η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας είναι μικρή:  $x_A \rightarrow 0$

$x_\Delta \rightarrow 1$

← 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  $L_\Delta$ :

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

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

για μικρές περιοχές T

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,  $T_M$

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<sup>ο</sup> 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

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

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

Γενική σχέση Κρυοσκοπίας

Εναλλακτικά, θα μπορούσαμε να έχουμε θέσει:

$L \neq f(T)$ , οπότε:

$$(8) \quad d\ln x = \frac{L}{RT^2} dT \quad \left. \vphantom{\frac{L}{RT^2}} \right\} \Rightarrow \ln \frac{1}{x} \approx \frac{L_M}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_M} \right)$$

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

11/18

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

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

Γενική σχέση Κρυοσκοπίας

Εναλλακτικά, θα μπορούσαμε να έχουμε θέσει:

$L \neq f(T)$ , οπότε:

$$(8) \quad d\ln x = \frac{L}{RT^2} dT \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{1}{x} \approx \frac{L_M}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_M} \right)$$

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

Και

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

Θέτοντας:

$$T_M T \approx T_M^2$$

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

12/18

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

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

Γενική σχέση Κρυοσκοπίας

Εναλλακτικά, θα μπορούσαμε να έχουμε θέσει:

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

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

$x = 1 - x_A$  Για  $x_A \rightarrow 0$

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

με  $a \rightarrow 0$

Δες π.χ.

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:

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

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

$T_M - T$ : 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  $n_A$  moles διαλυμένης ουσίας A  
 $m_A$ : γραμμομοριακότητα, εκφρασμένη σε moles διαλυμένης ουσίας A ανά kg διαλύτη

molarity

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

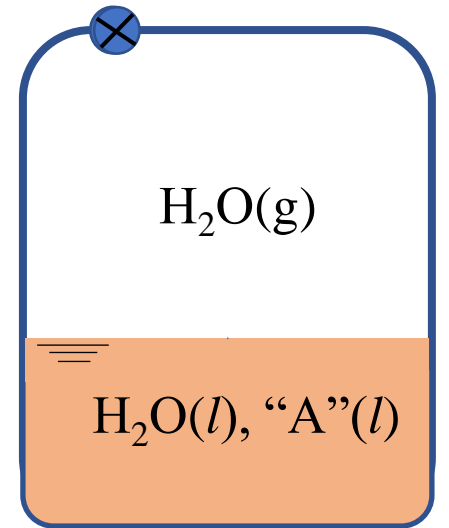
$$(T - T_B) = m_A \frac{RT_B^2 M_w}{1000 L_V} \quad (17)$$

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

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

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

$m_A$  : γραμμομοριακότητα διαλ. ουσίας σε mol/kg



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

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

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

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

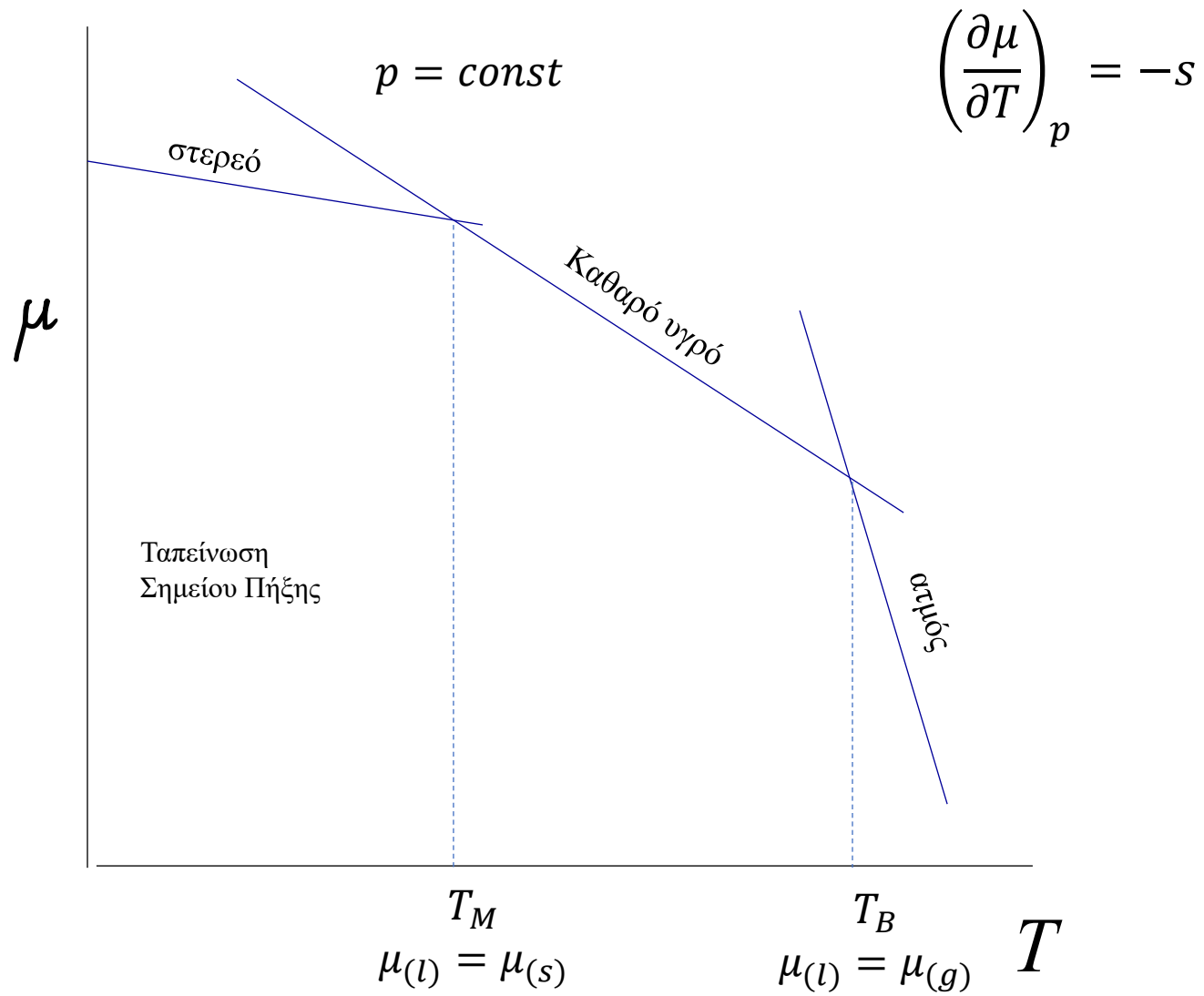
$$(T_M - T) = m_A \frac{RT_M^2 M_w}{1000L_M} \quad (15)$$

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



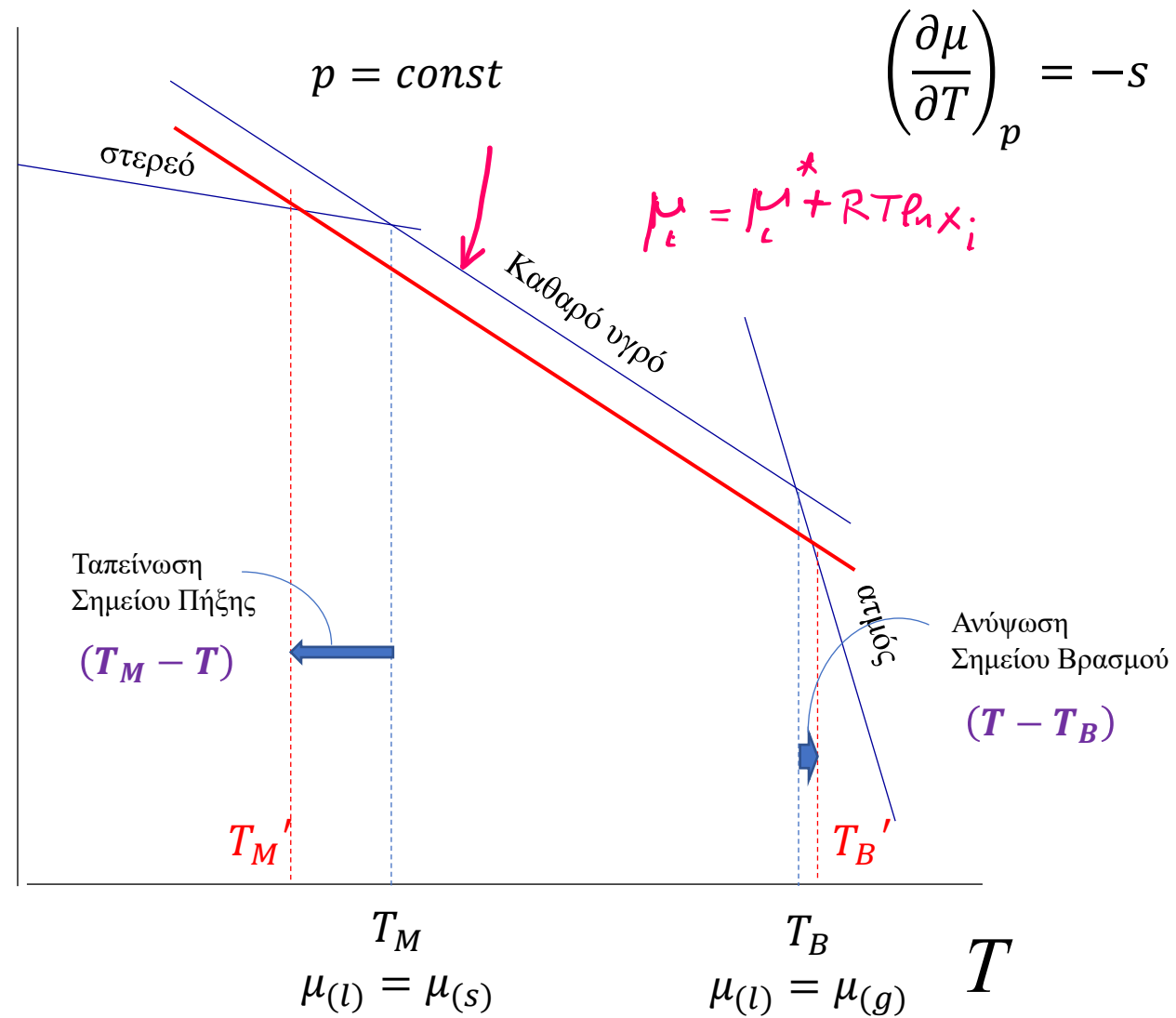
$$(T_M - T) = m_A \frac{RT_M^2 M_W}{1000 L_M} \quad (15)$$

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



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

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



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

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

$$h_{\Delta(l)} - h_{\Delta(s)} = L_M$$

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

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

$$h_{\Delta(l)} - h_{\Delta(g)} = -L_V$$

## ΚΡΥΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΚΑΙ ΖΕΣΕΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΣΤΑΘΕΡΕΣ ΟΡΙΣΜΕΝΩΝ ΔΙΑΛΥΤΩΝ

	$K_f/K \text{ mol}^{-1} \text{ kg}$	$K_b/K \text{ mol}^{-1} \text{ kg}$
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

	$K_f/K \text{ mol}^{-1} \text{ kg}$	$K_b/K \text{ mol}^{-1} \text{ kg}$
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  $\text{CCl}_4$  προκαλεί ταπείνωση του σημείου τήξης του  $\text{CCl}_4$  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  $\text{CCl}_4$  προκαλεί ταπείνωση του σημείου τήξης του  $\text{CCl}_4$  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  $\text{CCl}_4$  προκαλεί ταπείνωση του σημείου τήξης του  $\text{CCl}_4$  κατά 10.5 K. Υπολογίστε το μοριακό βάρος της ένωσης.

Μέθοδος.

$$\text{10.5 K}$$

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.

### ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ/ΕΦΑΡΜΟΓΗ

Η προσθήκη 100 g μιας ένωσης σε 750 g  $\text{CCl}_4$  προκαλεί ταπείνωση του σημείου τήξης του  $\text{CCl}_4$  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  $\text{CCl}_4$  προκαλεί ταπείνωση του σημείου τήξης του  $\text{CCl}_4$  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.

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

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

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

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

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

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

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

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

$$= \text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$