



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά
μαθήματα ΠΠ

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ II

Ενότητα 13: Μη ιδανικά διαλύματα - Συντελεστής
ενεργότητας

Σογομών Μπογοσιάν

Πολυτεχνική Σχολή

Τμήμα Χημικών Μηχανικών

Σκοποί ενότητας

- Σκοπός της ενότητας αυτής είναι η εισαγωγή των συντελεστών ενεργότητας και η επέκταση της χρήσης όλων των σχέσεων των ιδανικών διαλυμάτων και στα πραγματικά διαλύματα.



Περιεχόμενα ενότητας

- Ιδανική διαλυτότητα στερεών σε υγρά
- Μη ιδανικά διαλύματα
- Μοντέλο χημικού δυναμικού
- Συντελεστές ενεργότητας
- Εξάρτηση των συντελεστών ενεργότητας από T, P
- Μέθοδοι υπολογισμού συντελεστών ενεργότητας



Ενδεικτική βιβλιογραφία

Χημική Θερμοδυναμική

Σ. Μπογοσιάν

Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα, 2008.



13

Μη ιδανικά διαλύματα –
Συντελεστές ενεργότητας

Ιδανική διαλυτότητα αερίων και στερεών σε υγρά - 1

• Ιδανική διαλυτότητα αερίων σε υγρά

Θεωρούμε ένα διάλυμα αερίου σε ένα υγρό. Ισχύει ο Νόμος του Raoult
έως $x = 1$

↓
υγροποιημένο αέριο

Η διαλυτότητα του αερίου υπολογίζεται από δεδομένα της τάσης ατμών του

Π.χ., το CO_2 στους 20°C έχει τάση ατμών 56.3 atm .

Εάν διαλυθεί σε διαλύτη και υπακούει το Νόμο του Raoult, τότε στους 20°C :

$$x = \frac{p}{p^*} \quad \text{με} \quad p^* = 56.3 \text{ atm} \quad p : \text{μερική πίεση του } \text{CO}_2$$

Η διαλυτότητα σε πίεση 1 atm θα είναι:

$$x = \frac{1}{p^*}$$

Ιδανική διαλυτότητα αερίου
σε πίεση 1 atm

- η διαλυτότητα ενός αερίου μειώνεται με αύξηση της T , λόγω αύξησης της p^*
- τα αέρια που υγροποιούνται εύκολα (έχουν χαμηλή p^*) είναι τα πλέον ευδιάλυτα

Ιδανική διαλυτότητα αερίων και στερεών σε υγρά - 2

• Ιδανική διαλυτότητα στερεών σε υγρά

Θεωρούμε ένα διάλυμα στερεού σε έναν υγρό διαλύτη.

x : κλάσμα της διαλυμένης ουσίας

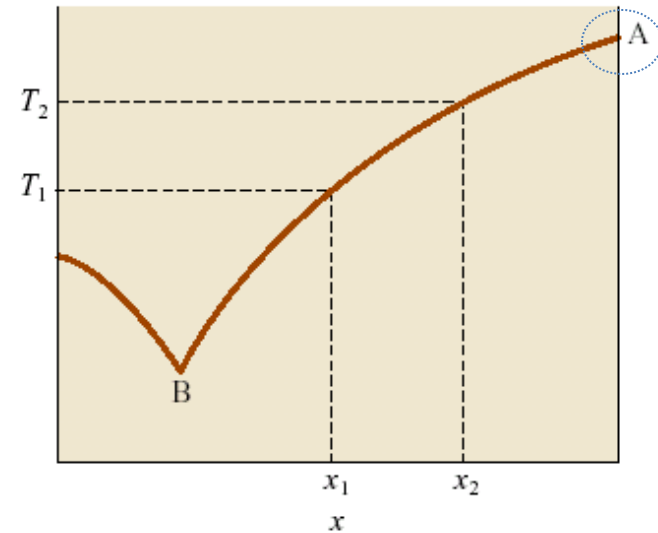
$$\left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial T} \right)_p = \frac{L_i}{RT^2} \quad \text{όπου} \quad L_i = \bar{h}_i - h_i^{\text{στ}}$$

δίνει τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της διαλυτότητας ως συνάρτηση της θερμότητας διάλυσης

με ολοκλήρωση ($L_i \neq f(T)$) $\ln \frac{x_1}{x_2} = \frac{L}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

διαλυτότητες σε T_1, T_2

Εάν η σχέση ισχύει έως $x = 1$ (καθαρή ουσία ως υγρό, σημείο A, σε ισορροπία με στερεό στην $T_{\text{τηξ}}$)



Ιδανική διαλυτότητα αερίων και στερεών σε υγρά - 3

$$\ln x = \frac{L}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{τηξ}}} - \frac{1}{T} \right)$$

Ιδανική διαλυτότητα στερεών σε υγρά

x : διαλυτότητα της στερεάς ουσίας σε θερμοκρασία T

$T_{\text{τηξ}}$: σημείο τήξης στερεάς ουσίας

L : ενθαλπία διάλυσης (ίση με την θερμότητα τήξης της ουσίας)

$$\ln x = \frac{L}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{τηξ}}} - \frac{1}{T} \right)$$

- η διαλυτότητα αυξάνεται με αύξηση της T
- η διαλυτότητα ενός στερεού θα είναι μεγαλύτερη όσο χαμηλότερη είναι η $T_{\text{τηξ}}$ του και όσο μικρότερη είναι η θερμότητα τήξης του

Παράδειγμα

Να υπολογιστεί η ιδανική διαλυτότητα του ναφθαλένιου στους 20°C. Το σημείο τήξης του είναι 80.05°C και η θερμότητα τήξης 18580 J mol⁻¹.

Λύση:

$$\ln x = \frac{L}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{τηξ}}} - \frac{1}{T} \right) \rightarrow \text{δίνει την ιδανική διαλυτότητα ανεξάρτητα από το ποιός είναι ο διαλύτης}$$

$$\ln x = \frac{18580}{8.314} \left(\frac{1}{353.2} - \frac{1}{293.15} \right) \Rightarrow \ln x = -1.296 \Rightarrow x = 0.273$$

Άσκηση

Εκτιμήστε την ιδανική διαλυτότητα του μολύβδου στο βισμούθιο σε 280 °C με δεδομένα: $T_{\text{τηξ}}=327\text{ }^{\circ}\text{C}$ και $L_{\text{τηξ}}=5.2\text{ kJ mol}^{-1}$.

Λύση: Αφετηρία μας είναι η σχέση: $\ln x = \frac{L}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{τηξ}}} - \frac{1}{T} \right)$

$$\Rightarrow \ln x = \frac{5200}{8.314} \left(\frac{1}{600} - \frac{1}{553} \right) = -0.0886 \Rightarrow x = 0.915$$

Το αποτέλεσμα αυτό μπορούμε τώρα να μετατρέψουμε σε αναλογία βαρών:

$$x = \frac{n_{Pb}}{n_{Pb} + n_{Bi}} \Rightarrow n_{Pb} = \frac{x}{1-x} n_{Bi}$$

Αρα σε 1 kg Bi ($1000/209 = 4.8\text{ mol}$) έχουμε:

$$n_{Pb} = \left(\frac{0.915}{1-0.915} \right) \times 4.8 = 51.7 \quad \longrightarrow \quad 11\text{ kg}$$

Πραγματικά διαλύματα και συντελεστές ενεργότητας - 1

Συμβάσεις για το συντελεστή ενεργότητας

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

Για να τηρήσουμε μια ανάλογη συστηματική, εισάγουμε έναν καθαρό αριθμό, τον *συντελεστή ενεργότητας* που όταν πολλαπλασιαστεί με το x_i καθιστά εφαρμόσιμη τη σχέση (1) για μη ιδανικά διαλύματα

Πραγματικά διαλύματα και συντελεστές ενεργότητας - 2

Ορισμός **συντελεστή ενεργότητας**, γ_i

Το γ_i ορίζεται έτσι ώστε η $\mu_i = \mu_i^* + RT \ln \gamma_i x_i$
να ισχύει ανεξάρτητα από το μέτρο της
απόκλισης από την ιδανικότητα

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

$$\gamma_i = f(T, p, x_i)$$

Πότε όμως θα έχουμε $\gamma_i \rightarrow 1$?

Όπως έχουμε δει ένα συστατικό προσεγγίζει την ιδανική συμπεριφορά
όταν $x_i \rightarrow 1$
και $x_i \rightarrow 0$

Συμβάσεις - 1

Σύμβαση I

Εφαρμόζεται όταν όλα τα συστατικά είναι υγρά στις καθαρές τους καταστάσεις στις p, T του διαλύματος

$$\text{Για κάθε συστατικό} \quad \mu_i = \mu_i^* + RT \ln \gamma_i x_i \quad \left\{ \begin{array}{l} \gamma_i \rightarrow 1 \\ x_i \rightarrow 1 \end{array} \right. \quad \text{όταν}$$

Συμβάσεις - 2

Σύμβαση II

Εφαρμόζεται όταν κάποια από τα συστατικά είναι *στερεά* ή *αέρια* στις καθαρές τους καταστάσεις στις p, T του διαλύματος (π.χ. ζάχαρη σε νερό, οξυγόνο σε νερό)

Ο διαλύτης είναι σε περίσσεια και το κλάσμα του (x_0) μπορεί να φθάσει τη μονάδα χωρίς να γίνει μετασχηματισμός φάσης

Για το διαλύτη:
(όπως Σύμβαση I)

$$\mu_0 = \mu_0^* + RT \ln \gamma_0 x_0$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \gamma_0 \rightarrow 1 \\ x_0 \rightarrow 1 \end{array} \right. \quad \text{όταν}$$

Για τη διαλυμένη ουσία:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln \gamma_i x_i$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \gamma_i \rightarrow 1 \\ x_i \rightarrow 0 \end{array} \right. \quad \text{όταν}$$

σε άπειρη αραίωση

Ο συντελεστής ενεργότητας και οι Νόμοι Raoult και Henry - 1

Θεωρούμε ένα πραγματικό διάλυμα σε ισορροπία με τους ατμούς του.
για το συστατικό i :

$$\mu_i^* + RT \ln \gamma_i x_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i \quad \longrightarrow$$

Ιδανικό αέριο
μείγμα

$$\frac{\mu_i^* - \mu_i^0}{RT} = \ln \frac{p_i}{\gamma_i x_i} \Rightarrow \frac{p_i}{\gamma_i x_i} = K_i \quad \text{με} \quad K_i = \exp\left[\frac{\mu_i^* - \mu_i^0}{RT}\right]$$

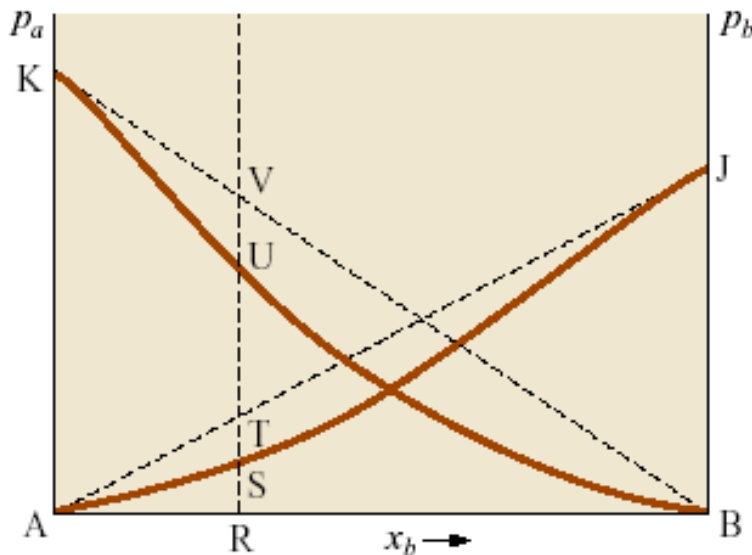
$K_i \neq f(x_i)$

- εάν $\gamma_i \rightarrow 1$ όταν $x_i \rightarrow 1$ (Σύμβαση I)
τότε: $K_i = p_i^*$

αρα $p_i = p_i^* \gamma_i x_i$

Η έκταση της διαφοράς του γ από τη μονάδα είναι το μέτρο της απόκλισης από το Νόμο του Raoult

Εάν $\gamma_i < 1$, λέμε ότι έχουμε αρνητικές αποκλίσεις από το N. Raoult



Ο συντελεστής ενεργότητας και οι Νόμοι Raoult και Henry - 2

Θεωρούμε μια σύσταση x_b (σημείο R).

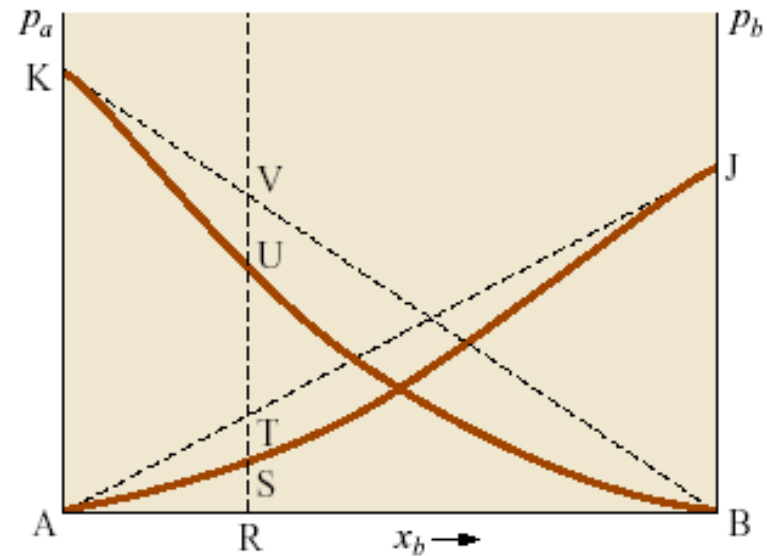
Εάν το διάλυμα ήταν ιδανικό:

$$p_b = p_b^* x_b \quad (\text{μήκος RT})$$

αρα

$$\eta \quad p_i = p_i^* \gamma_i x_i \quad \text{δίνει} \quad \gamma_b = \frac{p_b}{p_b^* x_b} = \frac{RS}{RT}$$

$$\text{όμοια:} \quad \gamma_a = \frac{p_a}{p_a^* x_a} = \frac{RU}{RV}$$



Δηλ. εάν $\gamma_i \rightarrow 1$ όταν $x_i \rightarrow 1$ τα γ ερμηνεύονται σαν το πηλίκο της πραγματικής μερικής πίεσης προς την πίεση που προβλέπει ο N.Raoult

Ο συντελεστής ενεργότητας και οι Νόμοι Raoult και Henry - 3

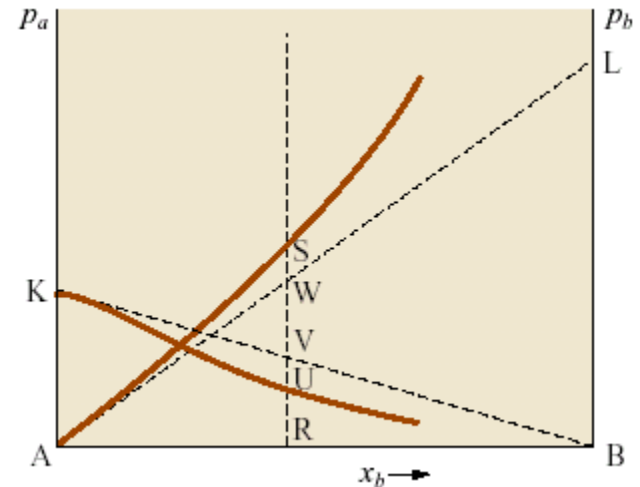
- εάν $\gamma_i \rightarrow 1$ όταν $x_i \rightarrow 0$
(Σύμβαση II για διαλυμένη ουσία)

το K_i είναι η κλίση της $p_i = f(x_i)$

για $x_i \rightarrow 0$

Η έκταση της διαφοράς του γ από τη μονάδα είναι το μέτρο της απόκλισης από το Νόμο του Henry

(για τη διαλυμένη ουσία, παίρνουμε σαν κριτήριο ιδανικότητας το Νομο του Henry)



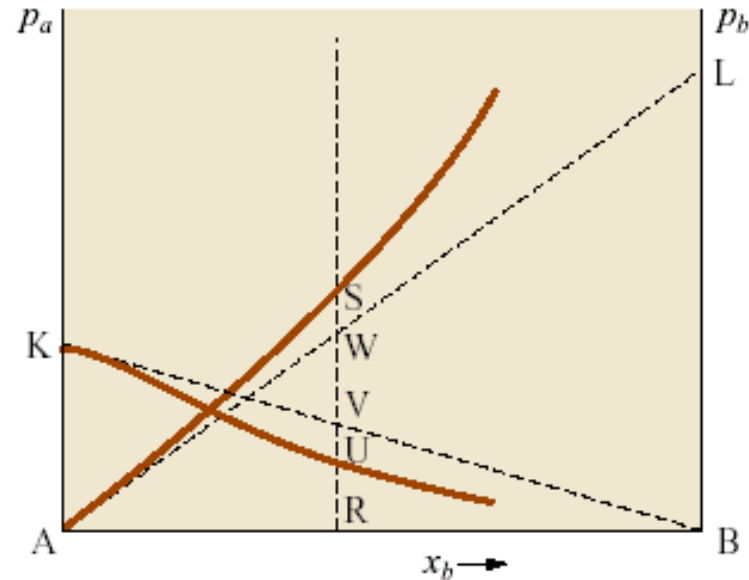
Ο συντελεστής ενεργότητας και οι Νόμοι Raoult και Henry - 4

Θεωρούμε μια σύσταση x_b (σημείο R).
Εάν το διάλυμα ήταν ιδανικό (Νόμος Henry):

$$p_b = K_b x_b \quad (\text{μήκος RW})$$

Αλλά η πίεση δίνεται από το τμήμα RS

$$\rightarrow \gamma_b = \frac{p_b}{K_b x_b} = \frac{RS}{RW}$$



Και πάλι το γ είναι το πηλίκο της πραγματικής μερικής πίεσης προς την «ιδανική» μερική πίεση, μόνο που αυτή έχει ως κριτήριο τώρα το Νόμο του Henry

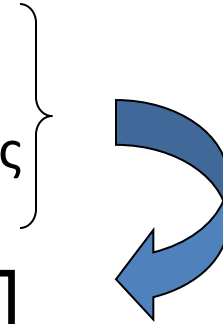
Φυσικά, για το διαλύτη ισχύει το κριτήριο του N. Raoult (Συμβαση I)

$$\gamma_a = \frac{p_a}{p_a^* x_a} = \frac{RU}{RV}$$

Προσδιορισμός των συντελεστών ενεργότητας

Στα προηγούμενα, δείξαμε σχέσεις που αφορούσαν στα ιδανικά διαλύματα.

- μερικές πιέσεις
- θερμοδυναμικές ιδιότητες ανάμειξης
- ταπείνωση σημείου πήξεως/ανύψωση σημείου ζέσεως
- διαλυτότητα κλπ



Θέτοντας όπου x_i το $\gamma_i x_i$ παίρνουμε τις αντίστοιχες σχέσεις για τα πραγματικά διαλύματα

Παράδειγμα

Οι μερικές πιέσεις της CH_3OH (p_1) και C_6H_6 (p_2) είναι $p_1 = 0.231 \text{ atm}$ και $p_2 = 0.154 \text{ atm}$ πάνω από διάλυμα σύστασης $0.6 \text{ mol CH}_3\text{OH}$ και $0.4 \text{ mol C}_6\text{H}_6$ στους 35°C . Στην ίδια θερμοκρασία, οι τάσεις ατμών είναι $p_1^* = 0.27 \text{ atm}$ και $p_2^* = 0.195 \text{ atm}$. Να βρείτε το ΔG της ανάμειξης.

Λύση:
$$\Delta G^{mix} = RT \sum n_i \ln \gamma_i x_i \quad x_1 = 0.6$$

$$p_1 = p_1^* \gamma_1 x_1 \Rightarrow \gamma_1 = \frac{p_1}{p_1^* x_1} = \frac{0.231}{0.27 \times 0.6} = 1.426$$

$$p_2 = p_2^* \gamma_2 x_2 \Rightarrow \gamma_2 = \frac{p_2}{p_2^* x_2} = \frac{0.154}{0.195 \times 0.4} = 1.974$$

$$\begin{aligned} \Delta G^{mix} &= RT \sum n_i \ln \gamma_i x_i = \\ &= (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (308 \text{ K}) \{ [0.6 \ln(1.426 \times 0.6)] + [0.4 \ln(1.974 \times 0.4)] \} = \\ &= -481.6 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned}$$

Άσκηση

Η τάση ατμών και οι μερικές πιέσεις μείγματος ακετόνης (A) και χλωροφορμίου (C) μετρήθηκαν στους 35°C για διάφορες συστάσεις:

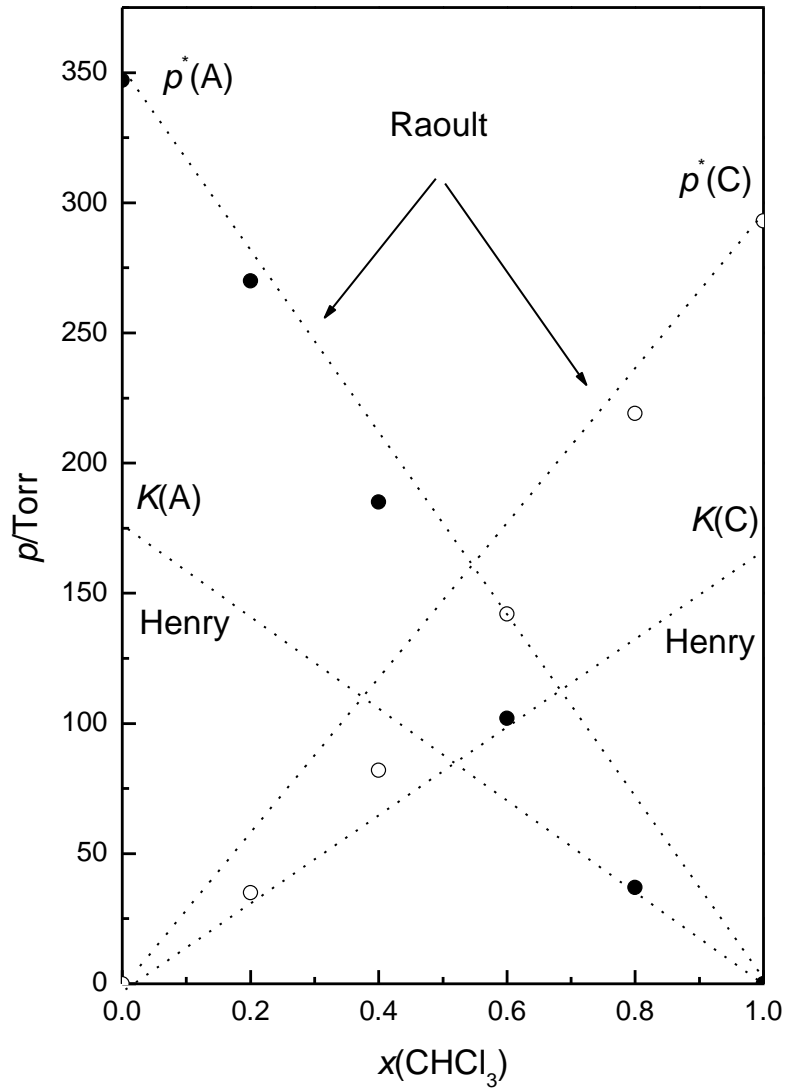
x_C	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
p_C / mmHg	0	35	82	142	219	293
p_A / mmHg	347	270	185	102	37	0

Εξετάστε εάν το μείγμα υπακούει το Νόμο του Raoult για το συστατικό που είναι σε περίσσεια (διαλύτη) και στο Νόμο του Henry για το άλλο συστατικό. Βρείτε τις σταθερές του Henry.

Λύση:

Καταχωρούμε τα δεδομένα στο παρακάτω διάγραμμα όπου σχεδιάζουμε και τις ευθείες του Νόμου του Raoult. Οι σταθερές για το Νόμο του Henry προκύπτουν όπως φαίνεται στο διάγραμμα: $K_A=175 \text{ Torr}$ και $K_C=165 \text{ Torr}$.

Όπως φαίνεται, τα δεδομένα αποκλίνουν σημαντικά από το Νόμο του Raoult.



Άσκηση

Χρησιμοποιώντας τα δεδομένα και τα αποτελέσματα της προηγούμενης άσκησης, υπολογίστε το συντελεστή ενεργότητας του χλωροφορμίου σε ακετόνη στους 25°C, με βάση το Νόμο του Raoult και το Νόμο του Henry.

Λύση:

Για το συντελεστή ενεργότητας:

• με βάση το Νόμο του Raoult: $\gamma_x = \frac{p}{p^*}$ $p^* = 293 \text{ Torr}$

• με βάση το Νόμο του Henry: $\gamma_x = \frac{p}{K}$ $K = 165 \text{ Torr}$

με βάση το Νόμο του Raoult:

x	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
$\gamma x = \frac{p}{p^*}$	0	0.12	0.28	0.49	0.75	1
γ	-	0.60	0.70	0.82	0.94	1

Παρατηρούμε ότι: $\gamma \rightarrow 1$ καθώς $x \rightarrow 1$

με βάση το Νόμο του Henry:

x	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
$\gamma x = \frac{p}{K}$	0	0.21	0.50	0.86	1.33	1.78
γ	(1)	1.05	1.25	1.43	1.66	1.78

Παρατηρούμε ότι: $\gamma \rightarrow 1$ καθώς $x \rightarrow 0$

Αναφορές

Οι εικόνες στις διαφάνειες 7, 15 και 17 είναι από το βιβλίο Μπογοσιάν, Σ. (2008) Χημική Θερμοδυναμική, Πάτρα: ΕΑΠ, σ. 275, 279 και 280.



Τέλος Ενότητας

Χρηματοδότηση

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



Σημείωμα Ιστορικού Εκδόσεων Έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.0.



Σημείωμα Αναφοράς

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

Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:

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



Σημείωμα Αδειοδότησης

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



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

Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

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

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