

ΧΗΜ 201-ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι

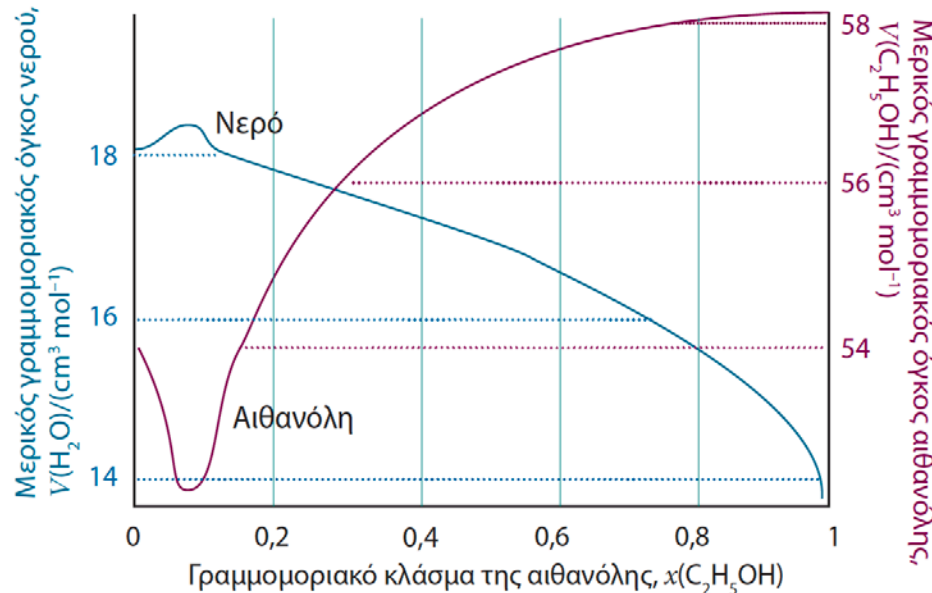
2^ο Εξάμηνο - 4^ο Εξάμηνο

**Θερμοδυναμική περιγραφή των μειγμάτων και
ιδιότητες των διαλυμάτων**

**Δρ. Πέτρος Γκίκας, Καθηγητής
Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος,
Πολυτεχνείο Κρήτης**

Μερικός γραμμομοριακός όγκος (1/5)

- Ο μερικός γραμμομοριακός όγκος μιας ουσίας A σε ένα μείγμα είναι η μεταβολή του όγκου ανά mole του A που προστίθεται σε μεγάλο όγκο του μείγματος.



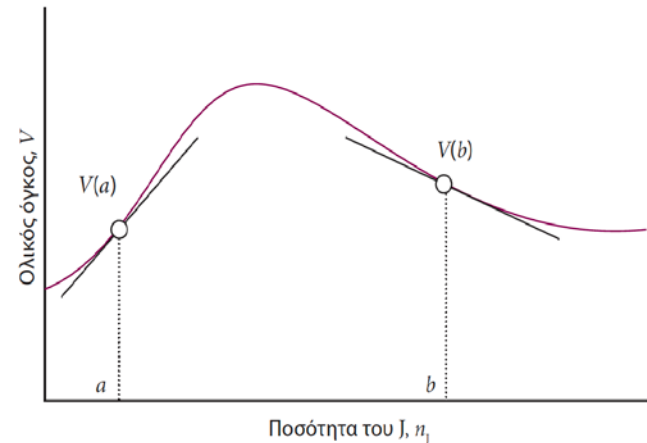
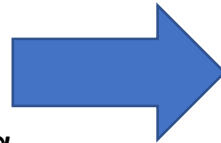
- Οι μερικοί γραμμομοριακοί όγκοι των συστατικών ενός μείγματος μεταβάλλονται με τη σύσταση.
- Το μεταβαλλόμενο μοριακό περιβάλλον και η συνακόλουθη τροποποίηση των δυνάμεων που δρουν μεταξύ των μορίων έχουν ως αποτέλεσμα τη μεταβολή των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων ενός μείγματος καθώς μεταβάλλεται η σύσταση του.

Μερικός γραμμομοριακός όγκος (2/5)

- Ο μερικός γραμμομοριακός όγκος, V_J , μιας ουσίας J σε κάποια τυχαία σύσταση ορίζεται αυστηρά ως εξής:

$$V_J = \left(\frac{\partial V}{\partial n_J} \right)_{p, T, n'}$$

- Ο δείκτης n' δηλώνει ότι οι ποσότητες όλων των άλλων ουσιών του μείγματος είναι σταθερές.
- Ο μερικός γραμμομοριακός όγκος είναι η κλίση της γραφικής παράστασης του ολικού όγκου καθώς μεταβάλλεται η ποσότητα του J , με την πίεση, τη θερμοκρασία και τις ποσότητες των όλων των άλλων συστατικών να είναι σταθερές.



Μερικός γραμμομοριακός όγκος (3/5)

- Όταν η σύσταση του μείγματος μεταβάλλεται με την προσθήκη ποσότητας d_{nA} από το συστατικό A και d_{nB} από το B, τότε ο ολικός όγκος του μείγματος μεταβάλλεται κατά:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{p,T,n_B} dn_A + \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{p,T,n_A} dn_B = V_A dn_A + V_B dn_B$$

- Υπό την προϋπόθεση ότι ο λόγος των ποσοτήτων των συστατικών παραμένει σταθερός καθώς αυξάνονται οι ποσότητες των A και B (οπότε οι γραμμομοριακοί όγκοι V_A και V_B παραμένουν σταθεροί), ο συνολικός όγκος ισούται με:

$$V = V_A \int_0^{n_A} dn_A + V_B \int_0^{n_B} dn_B = V_A n_A + V_B n_B$$

- Μια μέθοδος μέτρησης του μερικού γραμμομοριακού όγκου είναι η μέτρηση της εξάρτησης του όγκου από τη σύσταση και η προσαρμογή του παρατηρούμενου όγκου σε μια συνάρτηση της ποσότητας της ουσίας. Έτσι, παραγωγίζοντας τη συνάρτηση βρίσκεται η κλίση της σε οποιαδήποτε σύσταση.

Μερικός γραμμομοριακός όγκος (4/5)

Παράδειγμα: Μία πολυωνυμική προσαρμογή στις μετρήσεις του ολικού όγκου ενός μείγματος νερού/αιθανόλης στους 25°C που περιέχει 1,000 kg νερού είναι:

$$v = 1002,93 + 54,6664 z - 0,36394 z^2 + 0,028256 z^3$$

Όπου $v = V/\text{cm}^3$, $z = n_A/\text{mol}$, και n_A είναι η ποσότητα της υπάρχουσας $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Προσδιορίστε τον μερικό γραμμομοριακό όγκο της αιθανόλης.

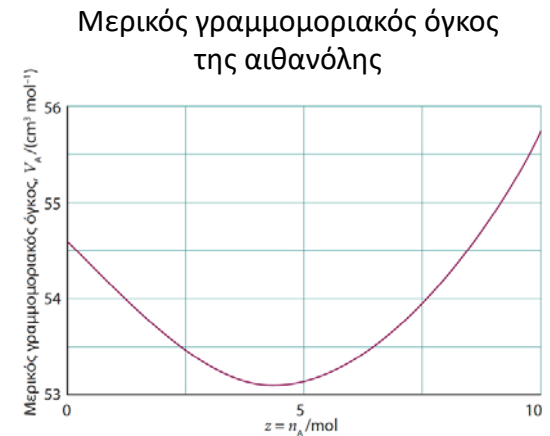
Λύση

Ο μερικός γραμμομοριακός όγκος της αιθανόλης, V_A , είναι:

$$V_A = \left(\frac{\partial v}{\partial n_A} \right)_{p,T,n_w} = \left(\frac{\partial (V/\text{cm}^3)}{\partial (n_A/\text{mol})} \right)_{p,T,n_w} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} = \left(\frac{\partial v}{\partial z} \right)_{p,T,n_w}$$

$$\text{Τότε, επειδή } \frac{\partial v}{\partial z} = 54,664 - 2(0,36394)z + 3(0,028256)z^2$$

$$\text{Συνεπάγεται ότι: } V_A/(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}) = 54,6664 - 0,72788z + 0,084768z^2$$



Μερικός γραμμομοριακός όγκος (5/5)

Οι γραμμομοριακοί όγκοι είναι πάντα θετικοί αλλά οι τιμές των μερικών γραμμομοριακών μεγεθών δεν είναι απαραίτητα θετικές.

Για παράδειγμα, ο οριακός μερικός γραμμομοριακός όγκος του MgSO_4 στο νερό είναι $-14 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ που σημαίνει ότι προσθήκη 1 mol MgSO_4 σε μεγάλο όγκο νερού έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του όγκου κατά 14 cm^3 . Αυτό οφείλεται στο ότι το άλας διασπά την ανοιχτή δομή του νερού λόγω ενυδάτωσης των ιόντων Mg^{2+} και SO_4^{2-} .

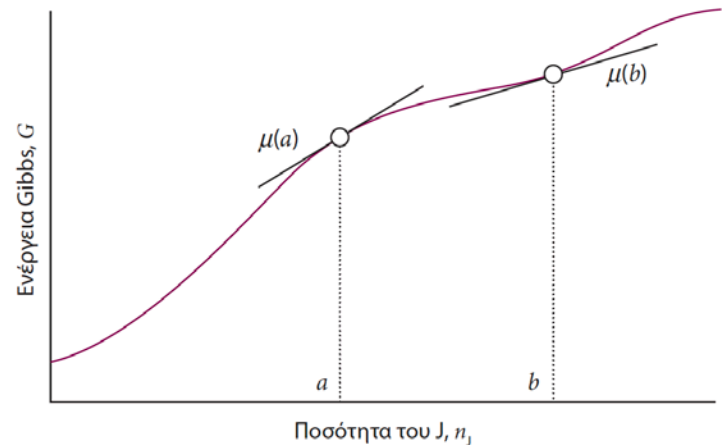
Μερική γραμμομοριακή ενέργεια Gibbs (1/2)

- Για μια ουσία σε ένα μείγμα, το χημικό δυναμικό ορίζεται ως η μερική γραμμομοριακή ενέργεια Gibbs:
- Το μ_J είναι η κλίση της γραφικής παράστασης της ενέργειας Gibbs ως προς την ποσότητα του συστατικού J, με την πίεση, τη θερμοκρασία και τις ποσότητες των άλλων ουσιών να διατηρούνται σταθερές.
- Η ολική ενέργεια Gibbs ενός δυαδικού μείγματος είναι:

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B$$

Όπου μ_A και μ_B είναι τα χημικά δυναμικά στη σύσταση του μείγματος.

$$\mu_J = \left(\frac{\partial G}{\partial n_J} \right)_{p,T,n'}$$



Το χημικό δυναμικό μιας ουσίας σε ένα μείγμα είναι η συνεισφορά αυτής της ουσίας στην ολική ενέργεια Gibbs του μείγματος.

Μερική γραμμομοριακή ενέργεια Gibbs (2/2)

- Τα χημικά δυναμικά εξαρτώνται από τη σύσταση (και την πίεση και τη θερμοκρασία), η ενέργεια Gibbs ενός μείγματος μπορεί να μεταβάλλεται όταν αλλάζουν αυτές οι μεταβλητές, οπότε για ένα σύστημα με συστατικά A, B, ...

η εξίσωση: $dG = Vdp - SdT$ γίνεται:

Θεμελιώδης εξίσωση χημικής θερμοδυναμικής

$$dG = Vdp - SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots$$

Ισχύει ότι: $dG = dw_{\pi\rho, \max}$



Για $p, T = \text{σταθ.}$

$$dw_{\pi\rho, \max} = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots$$

- Συνεπώς, από τη μεταβολή της σύστασης ενός συστήματος μπορεί να προκύψει πρόσθετο έργο (μη εκτόνωσης) ($w_{\pi\rho}$).
- Παράδειγμα** το ηλεκτρικό έργο που εκτελεί ένα ηλεκτροχημικό κελί λόγω της αλλαγής της σύστασης, απότοκο των αντιδράσεων που συμβαίνουν στα δυο ηλεκτρόδια.

Η ευρύτερη έννοια του χημικού δυναμικού

- Το χημικό δυναμικό δεν δείχνει μόνο πώς μεταβάλλεται το G με τη σύσταση. Επειδή $G = U + pV - TS$, και επομένως $U = -pV + TS + G$, για γενική απειροστή μεταβολή της U για ένα σύστημα μεταβαλλόμενης σύστασης ισχύει ότι:

$$\begin{aligned} dU &= -pdV - Vdp + SdT + TdS + dG = \\ &= -pdV - Vdp + SdT + TdS + (Vdp - SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots) \\ &= -pdV + TdS + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots \end{aligned}$$

- Υπό σταθερό όγκο και εντροπία προκύπτει ότι:

$$dU = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$$

$$\mu_J = \left(\frac{\partial U}{\partial n_J} \right)_{S, V, n'}$$

- Το χημικό δυναμικό δείχνει πώς μεταβάλλεται η εσωτερική ενέργεια με τη σύσταση (υπό διαφορετικές συνθήκες). Με τον ίδιο τρόπο εξάγεται ότι:

$$\mu_J = \left(\frac{\partial H}{\partial n_J} \right)_{S, p, n'}$$

$$\mu_J = \left(\frac{\partial A}{\partial n_J} \right)_{T, V, n'}$$

Το μ_J δείχνει πως εξαρτώνται από τη σύσταση όλες οι εκτακτικές θερμοδυναμικές ιδιότητες, U , H , A και G .

Εξίσωση Gibbs-Duhem

- Όταν οι συστάσεις μεταβάλλονται απειροστά αναμένεται η ενέργεια Gibbs ενός δυαδικού συστήματος να μεταβάλλεται κατά:

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + n_A d\mu_A + n_B d\mu_B$$

- Υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία ισχύει ότι: $n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0$
- Η παραπάνω εξίσωση είναι μια ειδική περίπτωση της εξίσωσης **Gibbs-Duhem**:

$$\sum_j n_j d\mu_j = 0 \quad (\text{για σταθερά } p, T)$$

- Το χημικό δυναμικό ενός συστατικού ενός μείγματος δεν μπορεί να μεταβληθεί ανεξάρτητα από τα χημικά δυναμικά των άλλων συστατικών. Έτσι για δυαδικό μείγμα, αύξηση του ενός χημικού δυναμικού οδηγεί αναγκαστικά στη μείωση του άλλου συστατικού.

Η θερμοδυναμική της ανάμειξης (1/2)

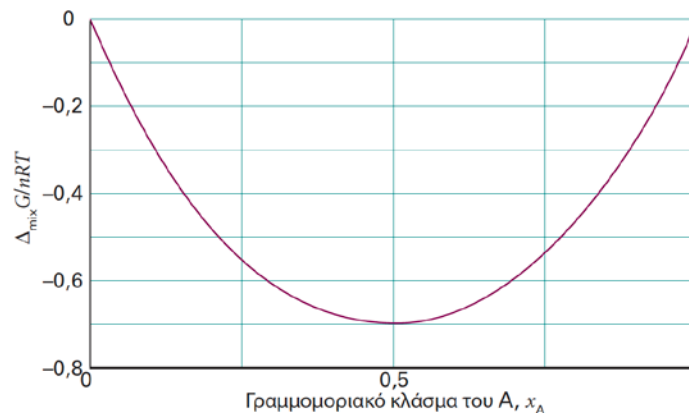
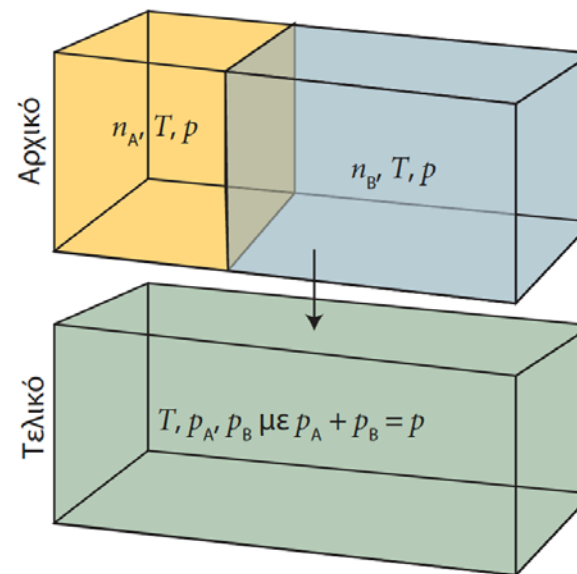
- Έστω ότι οι ποσότητες δυο τέλειων αερίων (A & B) σε δυο δοχεία είναι n_A και n_B , και τα δυο αέρια βρίσκονται σε θερμοκρασία T και πίεση p . Το χημικό δυναμικό του κάθε αερίου υπολογίζεται ως:

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus}$$

- Απομακρύνοντας το ενδιάμεσο τοίχωμα (και γράφοντας $n_i = x_i n$) τα δύο δοχεία ενοποιούνται και προκύπτει ότι η ενέργεια Gibbs ανάμειξης μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση:

$$\Delta_{\text{mix}} G = nRT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

- Επειδή τα γραμμομοριακά κλάσματα των δύο αερίων στο μείγμα $x_A < 1$ και $x_B < 1$, οι λογάριθμοι σε αυτή την εξίσωση είναι αρνητικοί. Άρα, $\Delta_{\text{mix}} G < 0$



Η θερμοδυναμική της ανάμειξης (2/2)

- Παράδειγμα: Ένα δοχείο είναι χωρισμένο σε δύο ίσα μέρη. Το ένα περιέχει 3,0 mol H_2 (g) ενώ το άλλο περιέχει 1,0 mol N_2 (g) στους 25 °C. Υπολογίστε την ενέργεια Gibbs ανάμειξης όταν αφαιρεθεί το χώρισμα. Θεωρήστε τέλεια συμπεριφορά.

Λύση

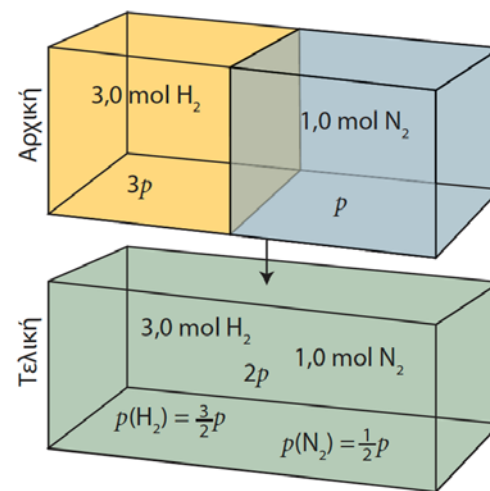
Δεδομένου ότι η πίεση του αζώτου είναι p , η πίεση του υδρογόνου θα είναι $3p$. Επομένως, η αρχική ενέργεια Gibbs είναι:

$$G_i = (3 \text{ mol}) \left\{ \mu^\ominus (\text{H}_2) + RT \ln \frac{3}{2} p \right\} + (1 \text{ mol}) \left\{ \mu^\ominus (\text{N}_2) + RT \ln \frac{1}{2} p \right\}$$

Η ενέργεια Gibbs ανάμειξης είναι η διαφορά αυτών των δύο ποσοτήτων:

$$\Delta_{\text{mix}} G = (3 \text{ mol}) RT \ln \frac{\frac{3}{2} p}{3p} + (1 \text{ mol}) RT \ln \frac{\frac{1}{2} p}{p} =$$

$$-(3 \text{ mol}) RT \ln 2 - (1 \text{ mol}) RT \ln 2 = -(4 \text{ mol}) RT \ln 2 = -6,9 \text{ kJ}$$



Άλλες θερμοδυναμικές συναρτήσεις ανάμειξης τέλειων αερίων

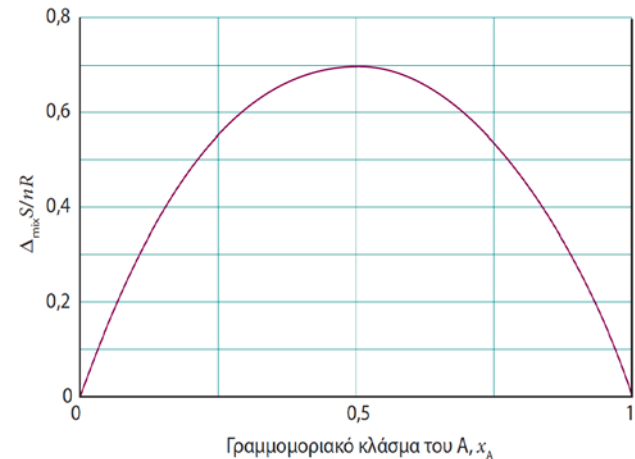
- Για μείγμα τέλειων αερίων που βρίσκονται αρχικά στην ίδια πίεση, η εντροπία ανάμειξης $\Delta_{\text{mix}}S$, είναι:

$$\Delta_{\text{mix}}G = - \left(\frac{\partial \Delta_{\text{mix}}G}{\partial T} \right)_p = -nR (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

- Το $\ln x_i < 0$, επομένως η εντροπία ανάμειξης $\Delta_{\text{mix}}S > 0$ για όλες τις συστάσεις.



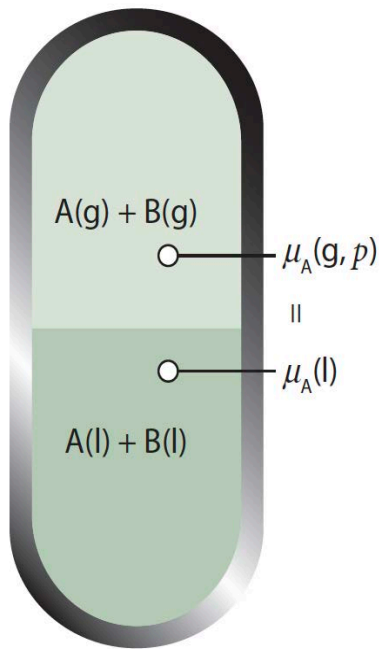
Εντροπία ανάμειξης τέλειων αερίων



- Υπό σταθερές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, η ενθαλπία ανάμειξης, $\Delta_{\text{mix}}H$, υπολογίζεται μέσω της σχέσης: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ και ισούται με $\Delta_{\text{mix}}H = 0$.

Τα χημικά δυναμικά των υγρών (1/5)

- Για τη μελέτη των ιδιοτήτων ισορροπίας των υγρών μειγμάτων χρειάζεται να γνωρίζουμε πως μεταβάλλεται η ενέργεια Gibbs ενός υγρού με τη σύσταση.



- Σε κατάσταση ισορροπίας, το χημικό δυναμικό της αέριας μορφής μιας ουσίας A είναι ίσο με το χημικό δυναμικό της υγρής φάσης της.
- Η ισότητα διατηρείται και παρουσία της διαλυμένης ουσίας.
- Το χημικό δυναμικό του A στον ατμό εξαρτάται από τη μερική πίεση των ατμών του, άρα το χημικό δυναμικό του υγρού A μπορεί να συσχετιστεί με τη μερική πίεση των ατμών του.

Τα χημικά δυναμικά των υγρών (2/5)

- Στην ισορροπία, το μ μιας καθαρής ουσίας A τόσο στην υγρή όσο και την αέρια φάση δίνεται από την εξίσωση:

$$\mu_A^*(l) = \mu_A^\ominus(g) RT \ln p_A^*$$

- Όταν στην A διαλυθεί μικρή ποσότητα B, το μ_A δίνεται από την εξίσωση:

$$\mu_A(l) = \mu_A^\ominus RT \ln p_A$$

Όπου: p_A^* = τάση ατμών καθαρού συστατικού A (σε ισορροπία με την υγρή φάση)
 p_A = μερική τάση ατμών συστατικού A

- Συνδυάζοντας τις παραπάνω εξισώσεις καταλήγουμε στην εξίσωση:

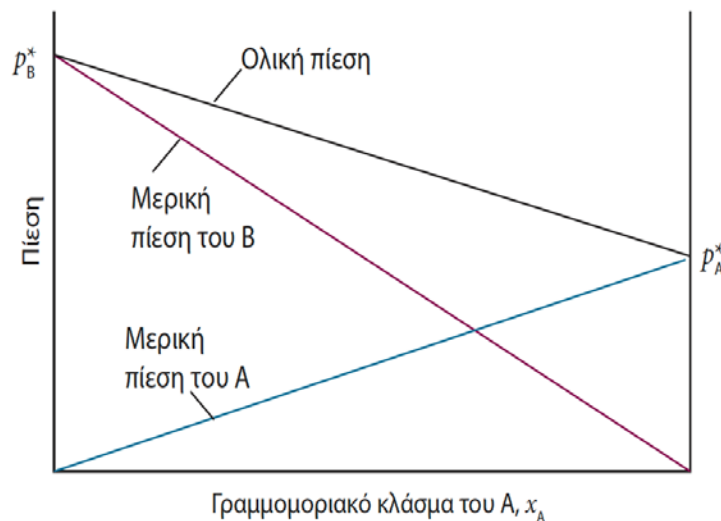
$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) - RT \ln p_A^* + RT \ln p_A = \mu_A^*(l) + RT \ln \frac{p_A}{p_A^*}$$

- Λαμβάνοντας υπόψη την πειραματική σχέση που είναι γνωστή ως **Νόμος του Raoult**:

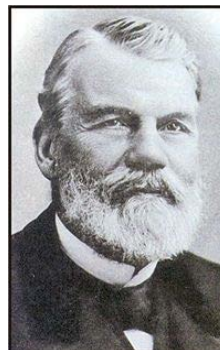
$$p_A = x_A p_A^*$$

- Για ιδανικό διάλυμα ισχύει ότι:

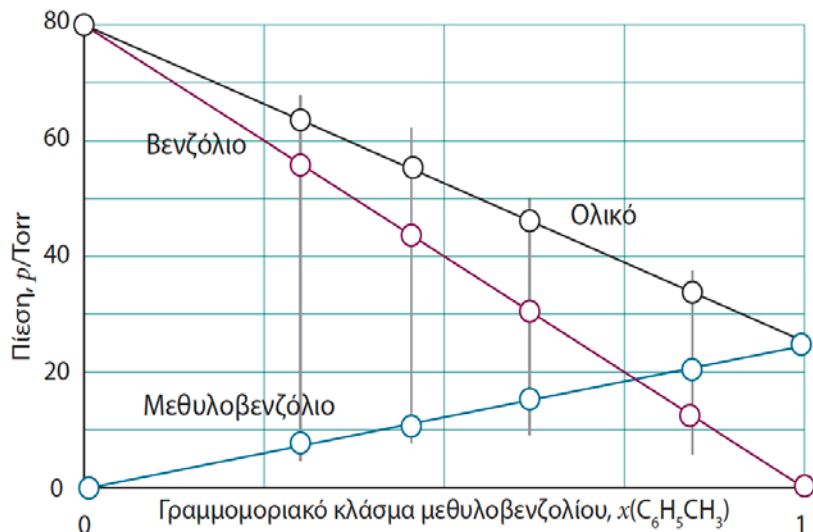
$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A$$



Τα χημικά δυναμικά των υγρών (3/5)

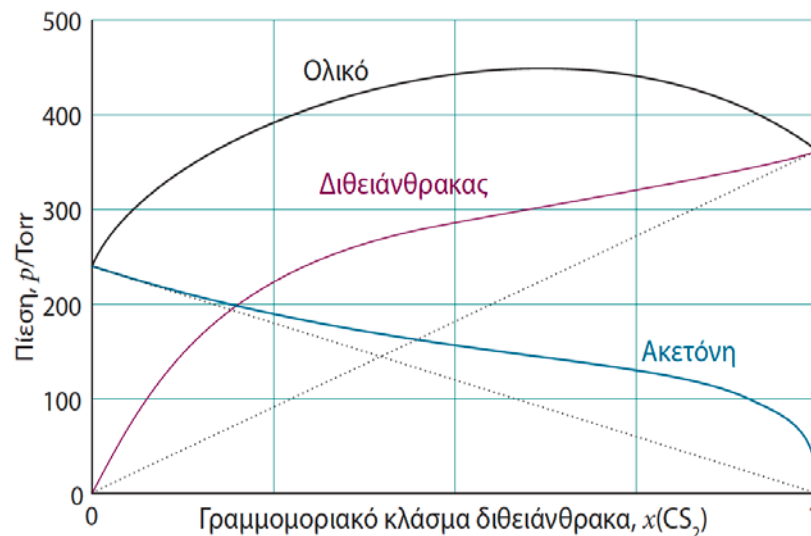


François-Marie Raoult
1830-1901



- Το βενζόλιο και το μεθυλοβενζόλιο παρουσιάζουν σχεδόν ιδανική συμπεριφορά, και η μεταβολή των τάσεων ατμών τους με τη σύσταση είναι παρόμοια με εκείνη ενός ιδανικού διαλύματος.

- Μερικά διαλύματα αποκλίνουν αρκετά από το **Νόμο του Raoult** (διακεκομμένες γραμμές).
- Ο νόμος εμφανίζεται αυξανόμενη ισχύ για το συστατικό σε περίσσεια (τον διαλύτη) καθώς το γραμμομοριακό του κλάσμα τείνει στη μονάδα.



Τα χημικά δυναμικά των υγρών (4/5)

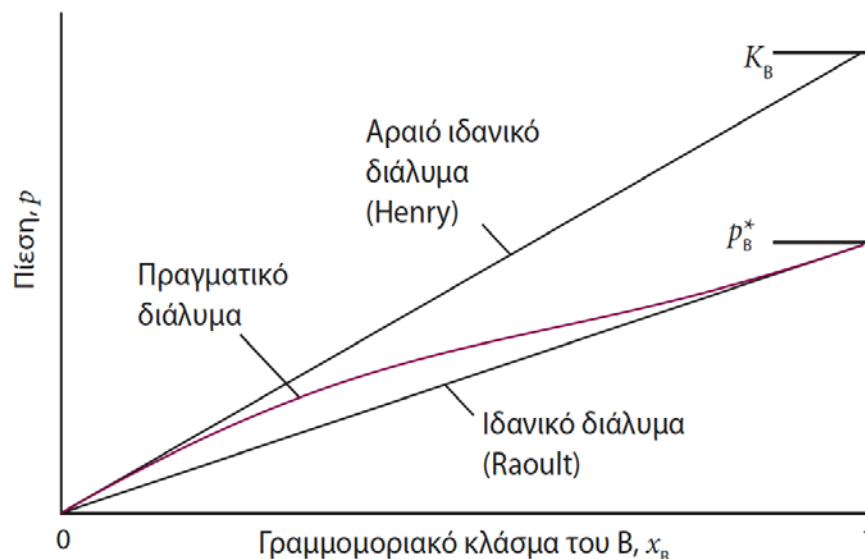
- Ο **William Henry** απέδειξε ότι για πραγματικά διαλύματα σε χαμηλές συγκεντρώσεις, η τάση ατμών της διαλυμένης ουσίας είναι ανάλογη του γραμμομοριακού κλάσματος x_B της διαλυμένης ουσίας και μιας εμπειρικής σταθεράς, K_B . Η μαθηματική έκφραση του **νόμου του Henry** είναι:

$$p_B^* = x_B K_B$$



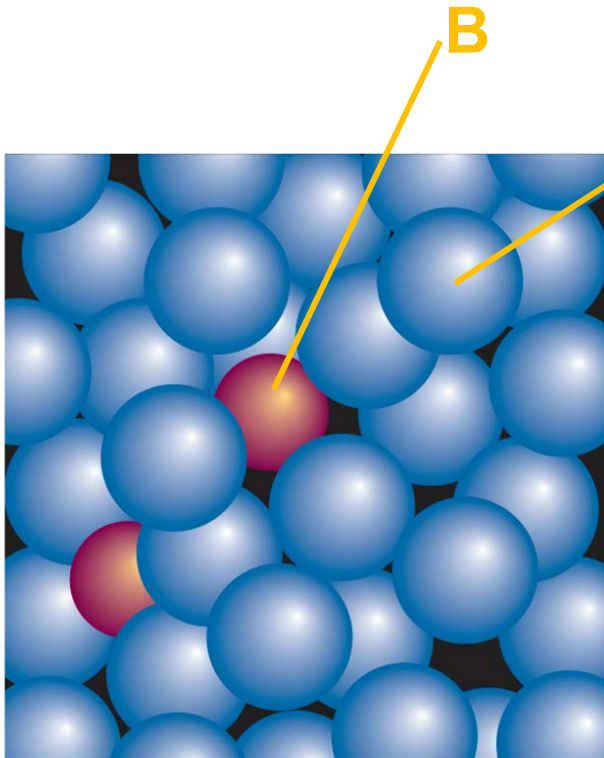
William Henry
1774-1836

- Όταν ένα συστατικό είναι σχεδόν καθαρό, έχει τάση ατμών **ανάλογη** του γραμμομοριακού του κλάσματος, με κλίση p_B^* .
- Όταν είναι το συστατικό με τη μικρότερη συγκέντρωση (η διαλυμένη ουσία) η τάση ατμών εξακολουθεί να είναι **ανάλογη** του γραμμομοριακού κλάσματος, αλλά η σταθερά αναλογίας είναι ίση με K_B



Τα χημικά δυναμικά των υγρών (5/5)

- Μείγματα για τα οποία η διαλυμένη ουσία υπακούει στο Νόμο του Henry ($p_B^* = x_B K_B$) και ο διαλύτης υπακούει στο Νόμο του Raoult ($p_A = x_A p_A^*$) ονομάζονται **αραιά ιδανικά διαλύματα**.



- Σε ένα αραιό διάλυμα, τα μόρια του διαλύτη (A) (μπλε σφαίρες) βρίσκονται σε περιβάλλον που διαφέρει ελάχιστα από εκείνο του καθαρού διαλύτη.
- Τα μόρια της διαλυμένης ουσίας (B) (κόκκινες σφαίρες) βρίσκονται σε ένα περιβάλλον εντελώς διαφορετικό από εκείνο της καθαρής διαλυμένης ουσίας.

Ιδανικά διαλύματα (1/2)

- Η ενέργεια Gibbs ανάμειξης δύο υγρών που σχηματίζουν ιδανικό διάλυμα υπολογίζεται ομοίως όπως για ανάμειξη δυο τέλειων αερίων. Συνεπώς, Gibbs η ενέργεια ανάμειξης είναι:

$$G_i = n_A \mu_A^* + n_B \mu_B^*$$

Πριν την ανάμειξη

$$G_f = n_A (\mu_A^* + RT \ln x_A) + n_B (\mu_B^* + RT \ln x_B)$$

Μετά την ανάμειξη



$$\Delta_{\text{mix}} G = nR T (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

Όπου $n = n_A + n_B$

- Η ιδανική εντροπία ανάμειξης δυο υγρών που σχηματίζουν ιδανικό διάλυμα είναι:

$$\Delta_{\text{mix}} S = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

- Επειδή $\Delta_{\text{mix}} G = \Delta_{\text{mix}} H - T \Delta_{\text{mix}} S = 0$, η ιδανική ενθαλπία ανάμειξης, $\Delta_{\text{mix}} H$, καθώς επίσης και ο ιδανικός όγκος ανάμειξης, $\Delta_{\text{mix}} V$, είναι μηδέν.

Ιδανικά διαλύματα (2/2)

- Σε ένα **τέλειο αέριο** δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων.
- Στα **ιδανικά διαλύματα** υπάρχουν αλληλεπιδράσεις, αλλά η μέση ενέργεια των αλληλεπιδράσεων A–B στο μείγμα είναι ίδια με τη μέση ενέργεια αλληλεπιδράσεων A–A και B–B στα καθαρά υγρά.
- Τα **πραγματικά διαλύματα** αποτελούνται από σωματίδια (μόρια ή/και ιόντα) για τα οποία οι αλληλεπιδράσεις A–A, A–B και B–B είναι όλες διαφορετικές.
- Γι' αυτό στα πραγματικά διαλύματα εκτός του ότι μπορεί $\Delta_{\text{mix}}H \neq 0$ και $\Delta_{\text{mix}}V \neq 0$, μπορεί να υπάρχει επιπλέον συνεισφορά στην εντροπία εξαιτίας της πιθανής συσσώρευσης των μορίων της μιας ουσίας και όχι της ελεύθερης ανάμειξης τους με εκείνα της άλλης. Σε τέτοιες περιπτώσεις τα υγρά μπορεί να είναι **μη αναμείξιμα** ή **μερικώς αναμείξιμα**.



Συναρτήσεις περίσσειας και κανονικά διαλύματα (1/5)

- Οι θερμοδυναμικές ιδιότητες των πραγματικών διαλυμάτων εκφράζονται μέσω των **συναρτήσεων περίσσειας, X^E** .
- Η **συνάρτηση περίσσειας** είναι η διαφορά μεταξύ της παρατηρούμενης τιμής της θερμοδυναμικής συνάρτησης ανάμειξης και της τιμής της για ιδανικό διάλυμα:

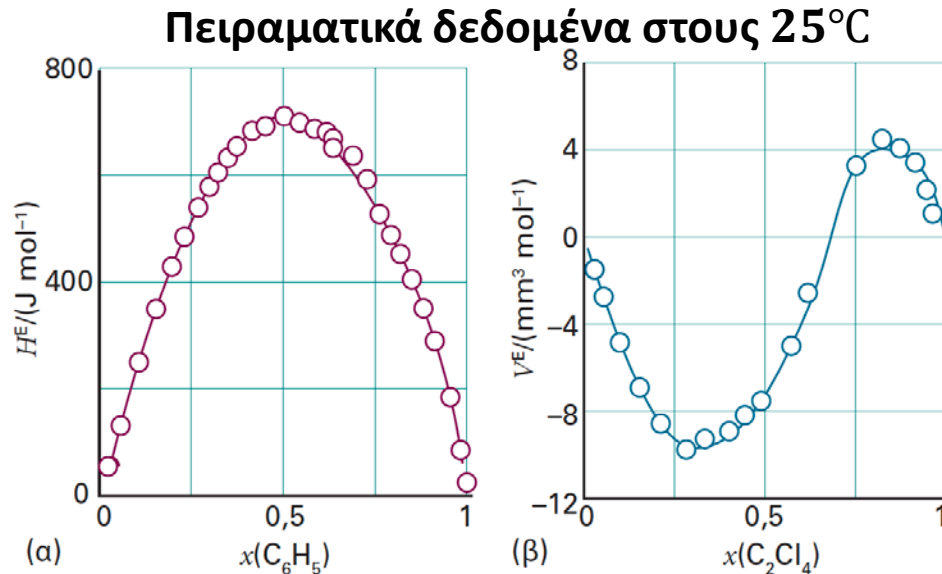
$$X^E = \Delta_{\text{mix}} X - \Delta_{\text{mix}} X^{\text{ιδανικού}}$$

- Η **εντροπία περίσσειας, S^E** , για παράδειγμα, ορίζεται ως

$$S^E = \Delta_{\text{mix}} S - \Delta_{\text{mix}} S^{\text{ιδανικού}}$$

- Η **ενθαλπία περίσσειας H^E και όγκος περίσσειας V^E** ισούνται αντίστοιχα με $\Delta_{\text{mix}} H$ και $\Delta_{\text{mix}} V$, διότι οι αντίστοιχες ιδανικές τιμές είναι μηδέν.

Συναρτήσεις περίσσειας και κανονικά διαλύματα (2/5)



α) Ενδόθερμη ανάμειξη ($\Delta_{\text{mix}}H > 0$) για μείγμα βενζολίου-κυκλοεξανίου).

β) Ελάττωση του όγκου περίσσειας (V^E) για μείγμα τετραχλωροαιθενίου (C_2Cl_4) – κυκλοπεντανίου: Σε μικρά γραμμομοριακά κλάσματα C_2Cl_4 , παρατηρείται μείωση ($\Delta_{\text{mix}}V < 0$) και αύξηση σε μεγάλα κλάσματα ($\Delta_{\text{mix}}V > 0$).

Για ιδανικό διάλυμα θα ήταν: $\Delta_{\text{mix}}H = 0$ και $\Delta_{\text{mix}}V = 0$

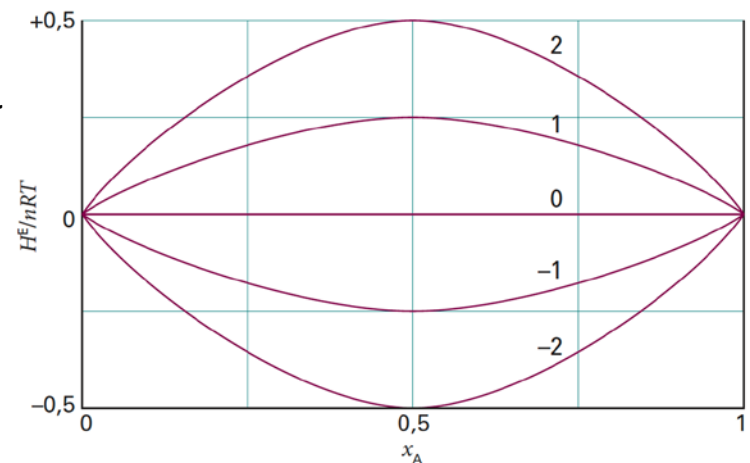
Οι αποκλίσεις των ενεργειών περίσσειας από το μηδέν είναι ένα μέτρο της απόκλισης ενός διαλύματος από την ιδανική κατάσταση.

Συναρτήσεις περίσσειας και κανονικά διαλύματα (3/5)

- **Κανονικό διάλυμα:** ένα διάλυμα για το οποίο $H^E \neq 0$ αλλά $S^E = 0$.
- Σε ένα κανονικό διάλυμα τα δυο είδη μορίων είναι κατανεμημένα τυχαία (όπως στο ιδανικό διάλυμα), αλλά έχουν διαφορετικές ενέργειες αλληλεπίδρασης το ένα με το άλλο.
- Σε ένα κανονικό διάλυμα η H^E εξαρτάται από τη σύσταση ως εξής:

$$H^E = n\xi RTx_Ax_B$$

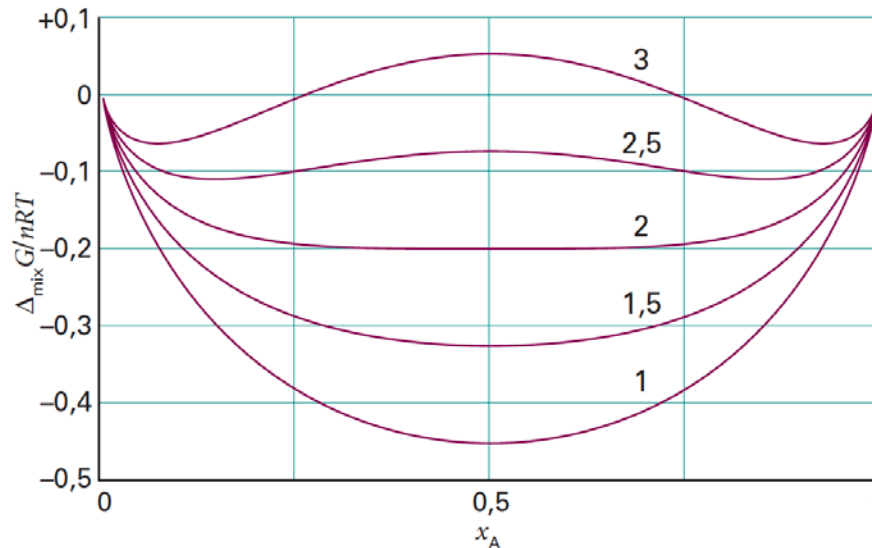
- Όπου ξ μία αδιάστατη παράμετρος που αποτελεί μέτρο της ενέργειας αλληλεπιδράσεων A-B σε σχέση με εκείνη των αλληλεπιδράσεων A-A και B-B.
- Αν $\xi < 0$, η ανάμειξη είναι **εξώθερμη** και οι αλληλεπιδράσεις A-B είναι ισχυρότερες σε σχέση με τις αλληλεπιδράσεις A-A και B-B.
- Αν $\xi > 0$, η ανάμειξη είναι **ενδόθερμη**.



Συναρτήσεις περίσσειας και κανονικά διαλύματα (4/5)

- Σε ένα κανονικό διάλυμα η $S^E = 0$, οπότε $G^E = H^E$.
Επομένως η $\Delta_{\text{mix}}G$ δίνεται από τη σχέση:

$$\Delta_{\text{mix}}G = nRT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + \xi x_A x_B)$$



- Για $\xi > 2$ η γραφική παράσταση παρουσιάζει δυο ελάχιστα. Αυτό σημαίνει ότι για $\xi > 2$ το σύστημα θα διαχωριστεί αυθόρμητα σε δυο φάσεις με συστάσεις που αντιστοιχούν στα δυο ελάχιστα.

Συναρτήσεις περισσειας και κανονικά διαλύματα (5/5)

- Παράδειγμα:** Βρείτε την τιμή της παραμέτρου ξ που θα ήταν κατάλληλη για τη μοντελοποίηση ενός μείγματος βενζολίου και κυκλοεξανίου στους 25 °C, και εκτιμήστε την ενέργεια Gibbs ανάμειξης για μείγμα ίσων ποσοτήτων (σε mole).

Λύση

Στα πειραματικά δεδομένα το μέγιστο εμφανίζεται κοντά στο $x_A = x_B$ και η τιμή είναι περίπου 701 J mol^{-1} .

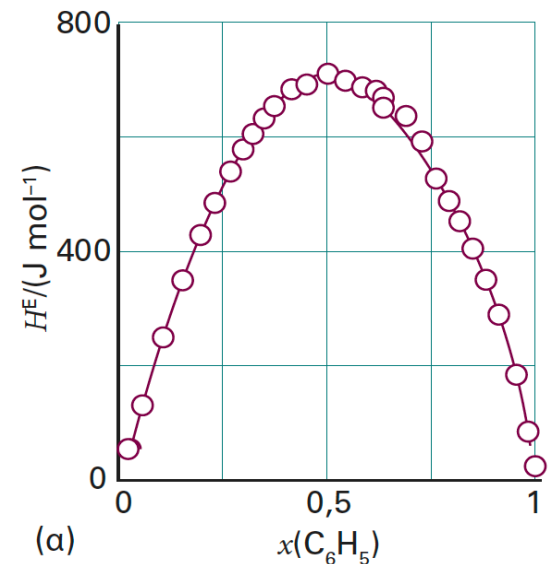
$$\xi = \frac{H^E}{RTx_Ax_B} = \frac{701 \text{ J mol}^{-1}}{(8,3145 \text{ J mol}^{-1}) \times 298 \text{ (K)} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2}} = 1,13$$

Η ολική ενέργεια Gibbs ανάμειξης για την επίτευξη της αναφερόμενης σύστασης είναι:

$$\Delta_{\text{mix}} G/n = \frac{1}{2} RT \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{2} RT \ln \frac{1}{2} + 701 \text{ J mol}^{-1} =$$

$$-RT \ln 2 + 701 \text{ J mol}^{-1} = -1,72 \text{ kJ mol}^{-1} + 0,701 \text{ kJ mol}^{-1} =$$

$$-1,02 \text{ kJ mol}^{-1}$$

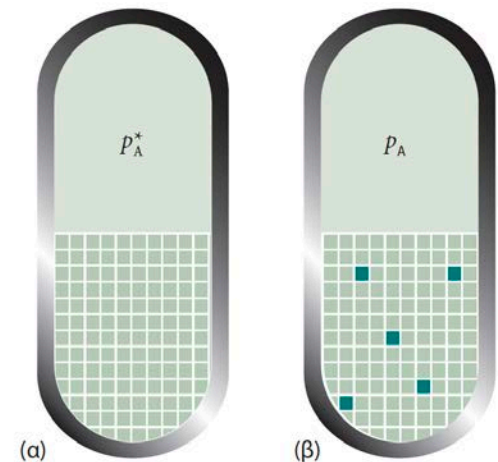
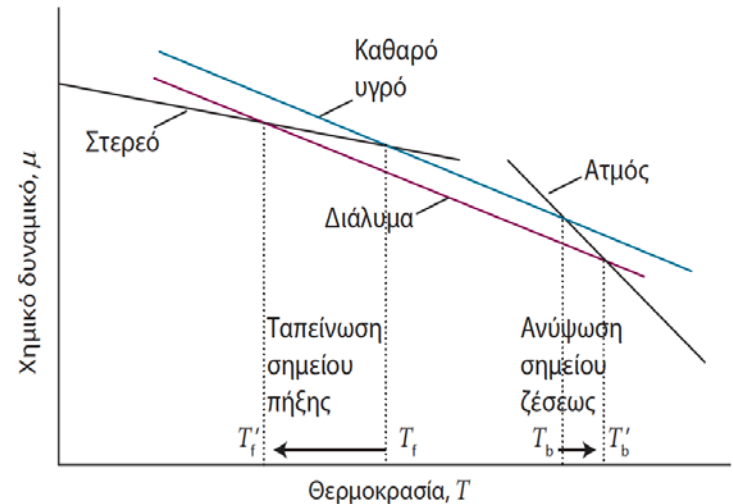


Αθροιστικές ιδιότητες

- **Αθροιστική ιδιότητα** είναι μία φυσική ιδιότητα που εξαρτάται από τον σχετικό αριθμό των υπαρχόντων μορίων διαλυμένης ουσίας αλλά όχι από τη χημική τους ταυτότητα.
- **Χαρακτηριστικά παραδείγματα:** η ελάττωση της τάσης ατμών, η ανύψωση του σημείου ζέσεως, η ταπείνωση του σημείου πήξεως και η εμφάνιση ωσμωτικής πίεσης. Σε αραιά διαλύματα εξαρτώνται μόνο από τον αριθμό των υπαρχόντων μορίων διαλυμένης ουσίας και όχι από το είδος τους.
- Η μελέτη των αθροιστικών ιδιοτήτων θα βασιστεί σε δυο παραδοχές. Θεωρείται ότι:
 - η διαλυμένη ουσία δεν είναι πτητική, έτσι δεν συνεισφέρει στην αέρια φάση.
 - η διαλυμένη ουσία δεν δίσταται στη στερεή φάση του διαλύτη, δηλαδή, όταν το διάλυμα παγώνει, διαχωρίζεται ο καθαρός διαλύτης.

Τα κοινά χαρακτηριστικά των αθροιστικών ιδιοτήτων

- Όλες οι αθροιστικές ιδιότητες πηγάζουν από την ελάττωση του χημικού δυναμικού του υγρού διαλύτη ως αποτέλεσμα της παρουσίας της διαλυμένης ουσίας.
- Για ιδανικό διάλυμα, το χημικό δυναμικό ελαττώνεται από μ_A^* για τον καθαρό διαλύτη σε $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A$ (υπενθυμίζεται ότι $\ln x_A < 0$).
- Η ελάττωση του χημικού δυναμικού του διαλύτη συνεπάγεται ότι η ισορροπία υγρού – ατμού συμβαίνει σε υψηλότερη θερμοκρασία και η ισορροπία στερεού – υγρού συμβαίνει σε χαμηλότερη θερμοκρασία.
- Για την ποσοτική μελέτη της ανύψωσης του σημείου ζέσεως και την ταπείνωση του σημείου πήξεως αναζητείται η θερμοκρασία στην οποία, σε 1 atm, μια φάση έχει το ίδιο χημικό δυναμικό με τον διαλύτη στο διάλυμα.



Η ανύψωση του σημείου ζέσεως (1/2)

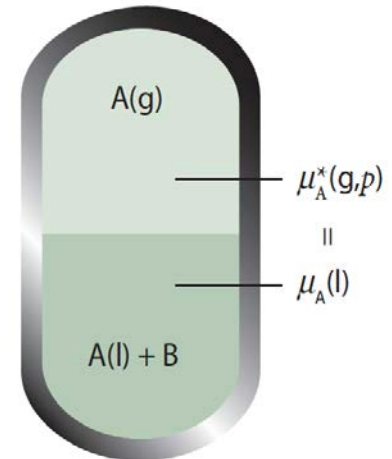
- Η ετερογενής ισορροπία που μας ενδιαφέρει όταν μελετάμε το βρασμό είναι μεταξύ των ατμών του διαλύτη και του υγρού διαλύτη στο διάλυμα στη 1 atm.
- Συμβολίζοντας το διαλύτη με A και τη διαλυμένη ουσία με B, η ισορροπία αποκαθίσταται σε μια θερμοκρασία για την οποία:

$$\mu_A^*(g) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A$$

- Η παρουσία της διαλυμένη ουσίας B σε γραμμομοριακό κλάσμα x_B προκαλεί αύξηση του κανονικού σημείου ζέσεως από T^* σε $T^* + \Delta T$, όπου:

$$\Delta T = K x_B$$

$$K = \frac{RT^{*2}}{\Delta_{\text{vap}} H}$$



Η ανύψωση του σημείου ζέσεως είναι αθροιστική ιδιότητα (δεν εξαρτάται από το είδος της διαλυμένης ουσίας, αλλά από το γραμμομοριακό της κλάσμα)

Η ανύψωση του σημείου ζέσεως (2/2)

- Το γραμμομοριακό κλάσμα του Β είναι ανάλογο της γραμμομοριακότητας του κατά βάρος, b , στο διάλυμα (αριθμό των moles της διαλυμένης ουσίας ανά χιλιόγραμμο διαλύτη) και ισχύει ότι:

$$\Delta T_b = K_b b$$

- Όπου K_b είναι η εμπειρική σταθερά σημείου ζέσεως του διαλύτη.

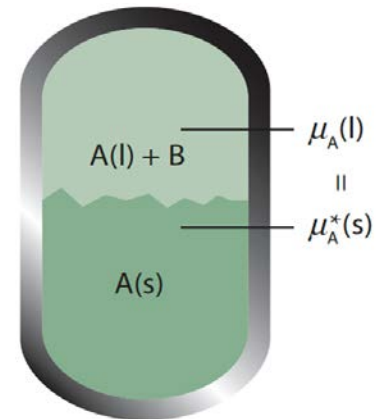
Σταθερές σημείων πήξεως, K_f και σημείων ζέσεως (K_b)*

	$K_f/(\text{K kg mol}^{-1})$	$K_b/(\text{K kg mol}^{-1})$
Βενζόλιο	5,12	2,53
Καμφορά	40	
Φαινόλη	7,27	3,04
Νερό	1,86	0,51

Η ταπείνωση του σημείου πήξεως

- Η ετερογενής ισορροπία που μας ενδιαφέρει όταν μελετάμε την πήξη είναι μεταξύ του καθαρού στερεού διαλύτη A και του διαλύτη στο διάλυμα, παρουσία διαλυμένης ουσίας σε γραμμομοριακό κλάσμα x_B .
- Στο σημείο πήξεως, τα χημικά δυναμικά των δυο φάσεων του A είναι ίσα:

$$\mu_A^*(s) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A$$



- Όπου $\mu_A^*(s)$ το χημικό δυναμικό του καθαρού στερεού A.

$$\Delta T_f = K' x_B$$

$$K' = \frac{RT^{*2}}{\Delta_{fus}H}$$

- Όπου T^* το σημείο πήξης του καθαρού υγρού, ΔT_f η ταπείνωση του σημείου πήξης, $T^* - T$ και $\Delta_{fus}H$ η ενθαλπία τήξης του διαλύτη.

- Μεγάλη ταπείνωση του σημείου πήξεως παρατηρείται σε διαλύτες με χαμηλή $\Delta_{fus}H$ και υψηλό σημείο τήξης. Όταν το διάλυμα είναι αραιό, το x_B είναι ανάλογο της γραμμομοριακότητας κατά βάρος της διαλυμένης ουσίας, b , και ισχύει ότι:

$$\Delta T_f = K_f x_B$$

όπου K_f είναι η **εμπειρική σταθερά σημείου πήξεως** του διαλύτη.

Διαλυτότητα

Η διαλυτότητα δεν αποτελεί αθροιστική ιδιότητα, καθώς εξαρτάται από το είδος της διαλυμένης ουσίας.

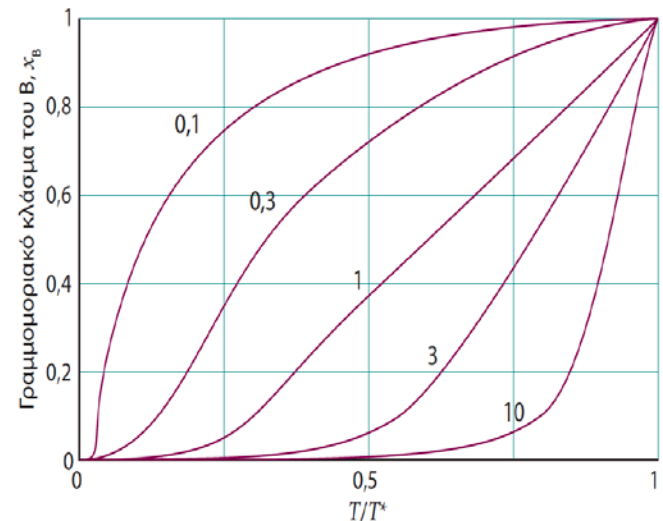
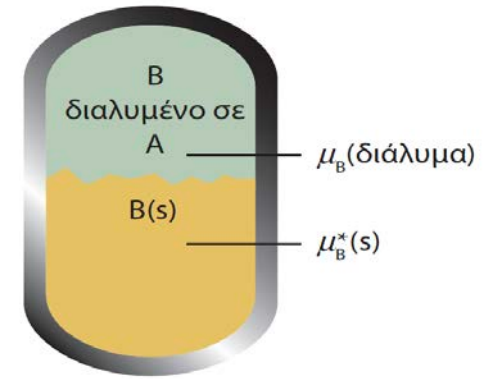
- Ο **κορεσμός** είναι μια κατάσταση ισορροπίας, όπου η αδιάλυτη στερεή ουσία είναι σε ισορροπία με αυτή που έχει διαλυθεί.
- Σε ένα κορεσμένο διάλυμα ισχύει ότι $\mu_B(s) = \mu_B^*(s)$. Αφού $\mu_B = \mu_B^*(l) + RT \ln x_B$, τότε ισχύει ότι:

$$\mu_B(s) = \mu_B^*(l) + RT \ln x_B$$

- Αν η ενθαλπία τήξης του B είναι σταθερή τότε, η ιδανική διαλυτότητα ισούται με:

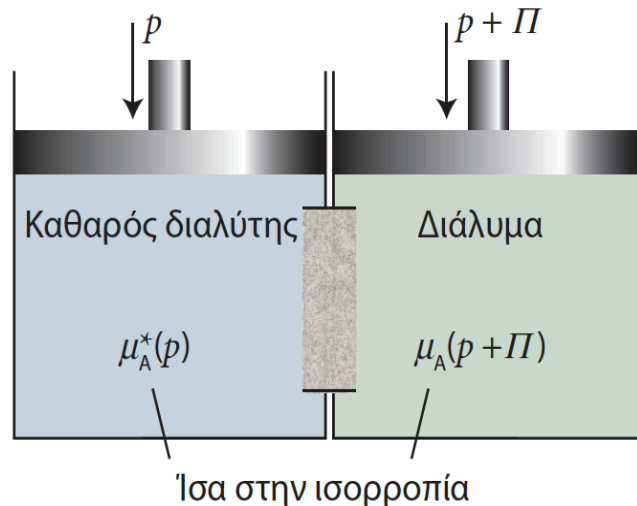
$$\ln x_B = \frac{\Delta_{fus}H}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T} \right)$$

- Ουσίες με χαμηλά σημεία τήξης και μεγάλες $\Delta_{fus}H$ έχουν χαμηλές διαλυτότητες σε συνήθεις θερμοκρασίες.



Ώσμωση (1/3)

- Η **ώσμωση** είναι το φαινόμενο κατά το οποίο καθαρός διαλύτης διεισδύει αυθόρμητα σε ένα διάλυμα, από το οποίο διαχωρίζεται με μια **ημιπερατή μεμβράνη** (μια μεμβράνη διαπερατή από το διαλύτη αλλά όχι από τη διαλυμένη ουσία).
- Η **ωσμωτική πίεση**, Π , είναι η πίεση που πρέπει να εφαρμοστεί στο διάλυμα για να διακοπεί η εισροή του διαλύτη.



- Η ισορροπία που υπεισέρχεται στον υπολογισμό της ωσμωτικής πίεσης, Π , είναι μεταξύ του καθαρού διαλύτη A, υπό πίεση p στη μία μεριά της ημιπερατής μεμβράνης, και του A ως συστατικού του μείγματος από την άλλη πλευρά της μεμβράνης, όπου η πίεση είναι $p + \Pi$.

- **Εφαρμογές:** μεταφορά υγρών μέσω κυτταρικών μεμβρανών, διαπίδυση και ωσμωμετρία (δηλαδή ο προσδιορισμός της γραμμομοριακής μάζας με τη μέτρηση της ωσμωτικής πίεσης).

Ώσμωση (2/3)

- Για την θερμοδυναμική μελέτη της ώσμωσης, το χημικό δυναμικό του διαλύτη πρέπει να είναι το ίδιο και στις δυο πλευρές της μεμβράνης.
- Το χημικό δυναμικό του διαλύτη ελαττώνεται από τη διαλυμένη ουσία, αλλά επανέρχεται στην «καθαρή» τιμή του με την εφαρμογή κατάλληλης **ωσμωτικής πίεσης**, Π , στην πλευρά του διαλύματος.
- Για αραιά διαλύματα η ωσμωτική πίεση δίνεται από την εξίσωση **van't Hoff**:

$$\Pi = [B] RT$$

Για ιδανικά διαλύματα

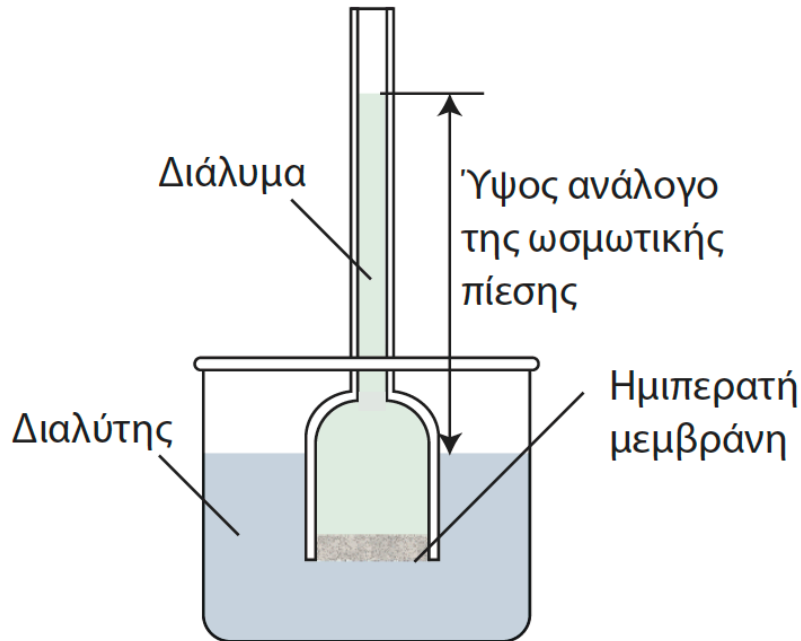
- Όπου $[B] = n_B/V \rightarrow$ η γραμμομοριακή συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας
- Εφαρμόζεται πολύ συχνά η ωσμομετρία για τον προσδιορισμό της γραμμομοριακής συγκέντρωσης μακρομορίων. Καθώς αυτά τα διαλύματα απέχουν πολύ από τα ιδανικά, θεωρείται ότι η εξίσωση **van't Hoff** είναι ο 1ος όρος ενός αναπτύγματος τύπου virial:

$$\Pi = [J]RT \{1 + B[J]\} + \dots$$

- όπου J η διαλυμένη ουσία και η εμπειρική σταθερά B ονομάζεται **ωσμωτικός συντελεστής virial**. Οι επιπλέον όροι λαμβάνουν υπόψη τη μη ιδανικότητα αυτών των διαλυμάτων.

Ώσμωση (3/3)

Διάταξη μέτρησης ωσμωτικής πίεσης



- Η αντιτιθέμενη πίεση προέρχεται από τη στήλη διαλύματος που δημιουργεί η ίδια η **ώσμωση**.
- Η ισορροπία επιτυγχάνεται όταν η υδροστατική πίεση της στήλης γίνει ίση με την ωσμωτική πίεση.
- Το μειονέκτημα αυτής της διάταξης είναι ότι η είσοδος διαλύτη στο διάλυμα το αραιώνει και έτσι είναι πιο δύσκολο να γίνει ανάλυση των αποτελεσμάτων.