



**Ιωάννης Πούλιος, Καθηγητής  
Εργ. Φυσικοχημείας**

**Α.Π.Θ.**

**Τηλ. 2310-997785**

**[poulios@chem.auth.gr](mailto:poulios@chem.auth.gr)**

**[photocatalysisgroup.web.auth.gr](http://photocatalysisgroup.web.auth.gr)**



## Διαλύματα και Συστήματα υγρών Διαμόρφωση μαθήματος

### Θεωρία/Ασκήσεις

Τρίτη	13.00-15.00
Πέμπτη	10.30-11.30
Παρασκευή	14.00-15.00

Εκπαιδευτικό Υλικό  
**ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΦΧ II**  
στη διεύθυνση

[photocatalysisgroup.web.auth.gr](http://photocatalysisgroup.web.auth.gr)



## Διαλύματα και Συστήματα υγρών

Προαπαιτούμενα, Κεφάλαιο 5, Atkins,

- Μερικά γραμμομοριακά μεγέθη
- Τάση ατμών, Νόμος του Dalton
- Ελεύθερη ενέργεια κατά Gibbs, Χημικό δυναμικό, εξίσωση Gibbs-Duhem



### Συστήματα Διασποράς

Η ανάμειξη δύο ή περισσότερων ουσιών, οι οποίες δεν αντιδρούν μεταξύ τους, δημιουργούν μείγματα τα οποία ονομάζονται **συστήματα διασποράς**. Τα συστήματα αυτά μπορεί να είναι το αποτέλεσμα της ανάμειξης αερίων, υγρών ή στερεών σε όλους τους δυνατούς συνδυασμούς. Από αυτά για εκπαιδευτικούς σκοπούς ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα δυαδικά συστήματα, στα οποία διακρίνουμε την ουσία που βρίσκεται σε διασπορά και την διασπείρουσα ουσία (μέσο διασποράς).

Τα συστήματα αυτά, ανάλογα με τις διαστάσεις της ουσίας που βρίσκεται σε διασπορά, χωρίζονται σε *Αδρομερή*, *Κολλοειδή* και *Μοριακά ή αλλιώς διαλύματα*.

Από τα προαναφερθέντα συστήματα το μεγαλύτερο ενδιαφέρον έχουν τα μοριακά συστήματα ή αλλιώς **διαλύματα** και πιο συγκεκριμένα αυτά στα οποία το μέσο διασποράς είναι το νερό. Στα συστήματα αυτά το μέσο διασποράς ονομάζεται **διαλύτης**, ενώ η ουσία που βρίσκεται σε διασπορά ονομάζεται **διαλυμένη ουσία**.

**Διαλύματα ονομάζονται γενικά τα ομογενή μονοφασικά συστήματα χημικών ουσιών (αέρια, υγρά ή στερεά), τα οποία έχουν την ίδια χημική σύσταση και ιδιότητες σε οποιοδήποτε μέρος τους.**



### Μονάδες συγκέντρωσης

Κατά την ποσοτική μελέτη των διαλυμάτων είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε τη σύσταση του διαλύματος, δηλαδή τη ποσότητα του διαλύτη και της διαλυμένης ουσίας σ' αυτό.

#### **Σύσταση κατά βάρος (W/W, %) και κατά όγκον (W/V, %)**

Η έκφραση %W/W δίνει τα μέρη βάρους της διαλυμένης ουσίας σε 100 μέρη βάρους διαλύματος (π.χ. 20% κ.β. διάλυμα καλαμοσακχάρου σημαίνει 20 gr καλαμοσακχάρου σε 100 gr διαλύματος). Αντίστοιχα η % W/V σύσταση δίνει τα μέρη βάρους σε 100 mL (0.1 L) διαλύματος.

#### **Μοριακότητα κατά βάρος, molality, m**

Είναι ο αριθμός των moles ενός συστατικού ανά 1000 g ενός άλλου που θεωρείται διαλύτη. Χρησιμοποιείται σε εκείνες τις περιπτώσεις όπου θέλουμε να εξαλείψουμε την επίδραση της θερμοκρασίας.

#### **Μοριακότητα κατ' όγκον, molarity, M**

Εκφράζει τον αριθμό των moles ενός συστατικού ανά λίτρο διαλύματος (1 L).

#### **Γραμμομοριακά κλάσματα, N ή X**

Ως γραμμομοριακό κλάσμα μιας ουσίας  $J$  σε ένα διάλυμα ορίζεται ο λόγος του αριθμού των moles της ουσίας  $n_j$ , ως προς το σύνολο των moles, όλων των ουσιών που απαρτίζουν το διάλυμα. Η γενική σχέση δίνεται από

$$N_j = \frac{n_j}{\sum_j n_j}$$

$$\sum_j N_j = 1$$



### Μερικά γραμμομοριακά μεγέθη

Για τη μελέτη των συστημάτων που αποτελούνται από περισσότερα του ενός συστατικά, χρησιμοποιούμε **τα μερικά γραμμομοριακά μεγέθη**, τα οποία περιγράφουν τις θερμοδυναμικές ιδιότητες των συστατικών του συστήματος (μίγμα, διάλυμα), καθώς και τη συνεισφορά του κάθε συστατικού στο εκάστοτε θερμοδυναμικό μέγεθος (π.χ. όγκος, εντροπία, ελεύθερη ενέργεια).

Οι ιδιότητες ενός μίγματος μόνο σε πολύ σπάνιες περιπτώσεις μπορούν να περιγραφούν ως απλές προσθετικές συναρτήσεις των ιδιοτήτων των επί μέρους συστατικών. Αυτό συμβαίνει όταν τα διαλύματα συμπεριφέρονται **ιδανικά**, δηλαδή οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συστατικών του διαλύματος είναι ίδιες μεταξύ τους, ανεξάρτητα από το είδος των μορίων. Έτσι π.χ. σε μίγμα αερίων που συμπεριφέρεται ιδανικά η ολική πίεση είναι ίση με τις μερικές πιέσεις των συμμετεχόντων στο αέριο μίγμα αερίων, γεγονός το οποίο όμως δεν ισχύει στις περιπτώσεις των πραγματικών αερίων, όπου οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαφορετικών μορίων οδηγούν σε μεγάλες αποκλίσεις και σε μη προσθετικές εξαρτήσεις, από τις ποσότητες των συστατικών του μίγματος.



Στην περίπτωση **των ιδανικών διαλυμάτων** ισχύουν αυστηρά οι προσθετικές ιδιότητες, με αποτέλεσμα κάθε **γραμμομοριακή ιδιότητα X** του ιδανικού διαλύματος να δίνεται από τη γενική σχέση

$$X = \sum_{j=1} \bar{X}_j n_j$$

Όπου  $\bar{X}_j$  η **μερική γραμμομοριακή ιδιότητα** (π.χ. V, H, S, G) και  $n_j$  ο αριθμός των γραμμομορίων του συστατικού j στο διάλυμα.

Από τη διαίρεση της εξίσωσης με το συνολικό αριθμό των γραμμομορίων του συστήματος προκύπτει το θερμοδυναμικό μέγεθος ανά mole, το οποίο ονομάζεται **μέση γραμμομοριακή ιδιότητα X**

$$X_m = \sum_{j=1} \bar{X}_j N_j \quad X = n_{ολ} X_m$$

**X** εκτατική ιδιότητα  
**X<sub>m</sub>** εντατική ιδιότητα

$N_j$  το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού j στο διάλυμα  
Για δυαδικό σύστημα ισχύει

$$X = n_A \bar{X}_A + n_B \bar{X}_B \quad X_m = N_A \bar{X}_A + N_B \bar{X}_B$$



## Παράδειγμα

Όταν 1 mole  $\text{CH}_3\text{OH}$  που καταλαμβάνει όγκο  $40.45 \text{ cm}^3$  (γραμμομοριακός όγκος) προστεθεί σε μια μεγάλη ποσότητα καθαρής μεθυλικής αλκοόλης ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), ο όγκος της θα αυξηθεί κατά  $40.45 \text{ cm}^3$  (ιδανική συμπεριφορά). Αν όμως, κάτω από τις ίδιες συνθήκες, το 1 mole  $\text{CH}_3\text{OH}$  προστεθεί σε διάλυμα σύστασης π.χ.  $0.8 \text{ H}_2\text{O}/0.2 \text{ CH}_3\text{OH}$ , τότε ο όγκος του διαλύματος αυξάνεται μόνο κατά  $37.65 \text{ cm}^3$ . Άρα ο γραμμομοριακός όγκος της μεθανόλης θα είναι  $40.45 \text{ cm}^3$ , ενώ ο μερικός γραμμομοριακός όγκος στις προαναφερθείσες συνθήκες, θα είναι  $37.65 \text{ cm}^3$ . *Η προσθήκη ενός mole  $\text{CH}_3\text{OH}$  σε διαλύματα  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$  διαφορετικών αναλογιών οδηγεί σε διαφορετικούς μερικούς γραμμομοριακούς όγκους.*

$$\bar{V}_A = \left( \frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{P,T,n_B} \quad \bar{V}_B = \left( \frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{P,T,n_A}$$





## Μερικός Γραμμομοριακός Όγκος

Στην περίπτωση του δυαδικού συστήματος A και B, ο συνολικός όγκος του διαλύματος θα είναι συνάρτηση των μεγεθών P, T,  $n_A$  και  $n_B$

$$V = V(P, T, n_A, n_B)$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T, n_A, n_B} dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P, n_A, n_B} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial n_A}\right)_{T, P, n_B} dn_A + \left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{T, P, n_A} dn_B$$
$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A}\right)_{T, P, n_B} dn_A + \left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{T, P, n_A} dn_B$$

Ο **μερικός γραμμομοριακός όγκος** του A σε μια τυχαία σύσταση ορίζεται, σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση και εκφράζει το ρυθμό μεταβολής του συνολικού όγκου του διαλύματος κατά την προσθήκη ποσότητας του συστατικού A.

$$\bar{V}_A = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A}\right)_{P, T, n_B}$$
$$dV = \bar{V}_A dn_A + \bar{V}_B dn_B$$
$$V = \int_0^{n_A} \bar{V}_A dn_A + \int_0^{n_B} \bar{V}_B dn_B$$
$$V = \bar{V}_A n_A + \bar{V}_B n_B$$

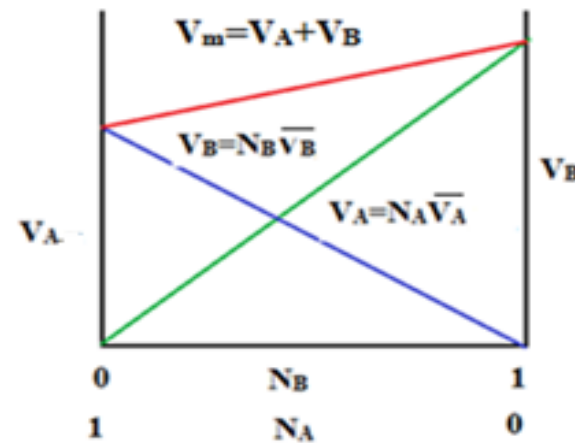


Μερικός γραμμομοριακός όγκος ιδανικού διαλύματος

$$V_m = V_A + V_B = N_A \bar{V}_A + N_B \bar{V}_B$$

$$N_A + N_B = 1$$

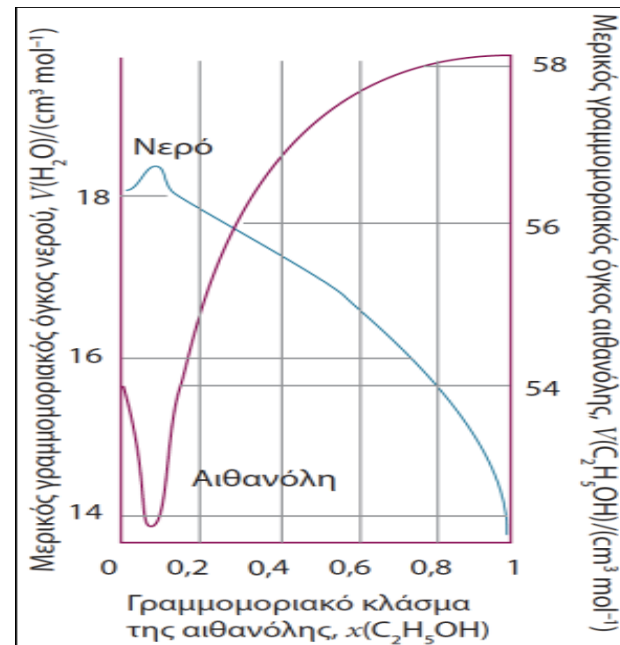
$$V_m = \bar{V}_A + N_B (\bar{V}_B - \bar{V}_A)$$





## Μερικός γραμμομοριακός όγκος πραγματικού διαλύματος

Εξάρτηση από τη σύσταση των μερικών γραμμομοριακών όγκων του νερού και της αιθανόλης στους 25 °C και πίεση 1 bar





## Μερικά γραμμομοριακά μεγέθη

Με αντίστοιχο τρόπο, με αυτόν του υπολογισμού του μερικού γραμμομοριακού όγκου, μπορούν, σε διαλύματα που συμπεριφέρονται ιδανικά, να ορισθούν και τα μερικά γραμμομοριακά μεγέθη της εσωτερικής ενέργειας, της ενθαλπίας, της εντροπίας και της ελεύθερης ενέργειας

$$\bar{X}_j = \left( \frac{\partial X}{\partial n_j} \right)_{T, P, n_i \neq j}$$

$$X = U, S, V, G, H$$

$$\bar{X}_j = \bar{U}_j, \bar{S}_j, \bar{V}_j, \bar{G}_j, \bar{H}_j$$

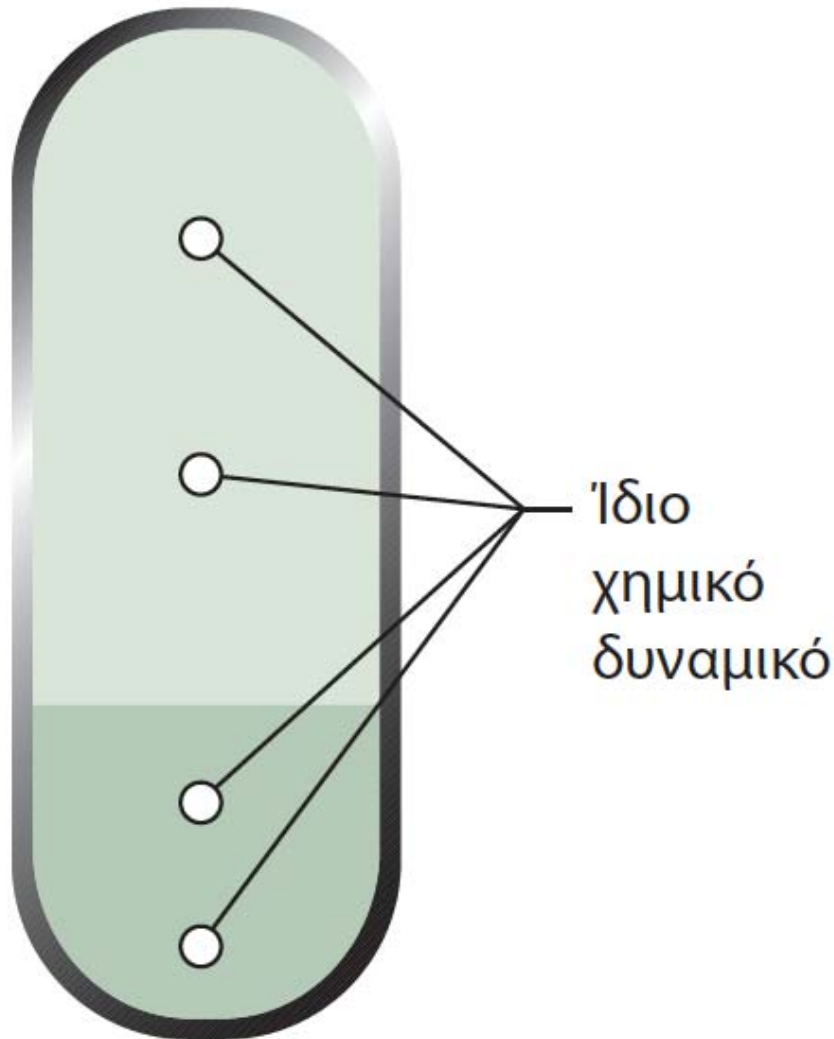
$$X = n_A \bar{X}_A + n_B \bar{X}_B$$

$$X_m = N_A \bar{X}_A + N_B \bar{X}_B$$

Τα μερικά γραμμομοριακά μεγέθη επιτρέπουν τον προσδιορισμό των εκτατικών ιδιοτήτων ενός διαλύματος πολλών συστατικών



## Χημικό δυναμικό υγρών



Το **χημικό δυναμικό** είναι το μέτρο του δυναμικού (τάσης) της ουσίας να υποστεί μεταβολή (φυσική ή χημική)

### Σύστημα 1 συστατικού

Το **χημικό δυναμικό** της ουσίας  $\mu$  είναι το ίδιο με τη **γραμμομοριακή ενέργεια Gibbs  $G_m$**

$$G_m = \mu$$

Στην **ισορροπία**, το χημικό δυναμικό μιας ουσίας είναι το ίδιο σε όλη την έκταση του δείγματος, ανεξαρτήτως αριθμού φάσεων

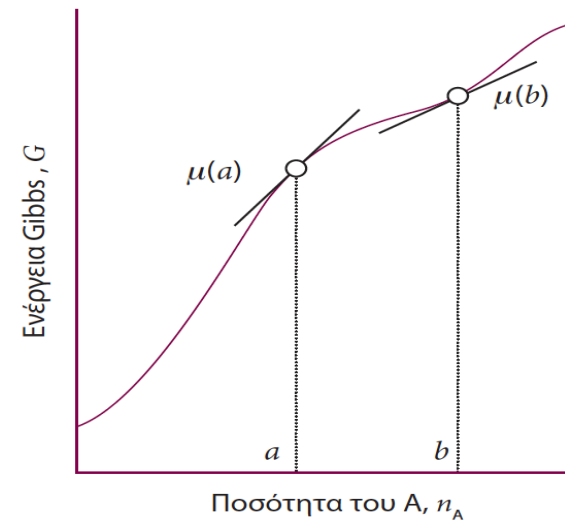
$$G_m = G_m^o + RT \ln \frac{P}{P^o}$$



## Χημικό δυναμικό υγρών

Όταν η πίεση, η θερμοκρασία, καθώς και η σύσταση των υπολοίπων συστατικών του διαλύματος παραμένουν σταθερά, το χημικό δυναμικό  $\mu_j$  του συστατικού  $j$  εκφράζει το ρυθμό μεταβολής της συνολικής ελεύθερης ενέργειας  $G$  του διαλύματος κατά την προσθήκη ποσότητας του συστατικού  $j$ .

$$\mu_j = \left( \frac{dG}{dn_j} \right)_{P,T,\dots,n_i}$$



Το χημικό δυναμικό μιας ουσίας σε ένα ιδανικό μίγμα δίνει τη συνεισφορά της ουσίας στην ολική ενέργεια Gibbs του συστήματος (διαλύματος).

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



## Χημικό δυναμικό υγρών

Για μια ουσία  $j$  σε ένα μείγμα, το χημικό δυναμικό  $\mu_j$  ορίζεται ως η μερική γραμμομοριακή ενέργεια Gibbs και αποτελεί τη συνεισφορά της ουσίας  $j$  στην ολική ενέργεια Gibbs του μείγματος.

$$\mu_j = \left( \frac{dG}{dn_j} \right)_{P,T,\dots,n_i}$$

Για καθαρή ουσία το χημικό δυναμικό είναι η γραμμομοριακή ενέργεια Gibbs.

Η ολική ενέργεια Gibbs ενός δυαδικού συστήματος είναι

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

$$\sum_j n_j d\mu_j = 0$$

$$n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0$$

### Εξίσωση Gibbs-Duhem

Το χημικό δυναμικό ενός συστατικού ενός μίγματος δεν μπορεί να μεταβληθεί ανεξάρτητα από τα χημικά δυναμικά των άλλων συστατικών του μίγματος



## Χημικό Δυναμικό

Το χημικό δυναμικό δείχνει πώς μεταβάλλεται με τη σύσταση όχι μόνο η ελεύθερη ενέργεια του συστήματος, αλλά κάτω από διαφορετικές συνθήκες και οι υπόλοιπες εκτατικές του ιδιότητες. Η σημασία του χημικού δυναμικού στις χημικές διεργασίες είναι ιδιαίτερα σημαντική και ο ρόλος του στη Χημεία κεντρικός.

$$\mu_j = \left( \frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{P,T,n_{i \neq j}} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_j} \right)_{S,P,n_{i \neq j}} = \left( \frac{\partial E}{\partial n_j} \right)_{S,V,n_{i \neq j}}$$



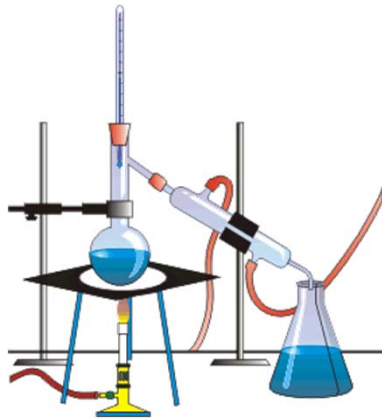


**Διαλύματα και Συστήματα υγρών**  
Εκπαιδευτικό Υλικό  
Atkins, Κεφάλαιο 5, σελίδες 145-192 και  
στη διεύθυνση  
**ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΦΧ II**

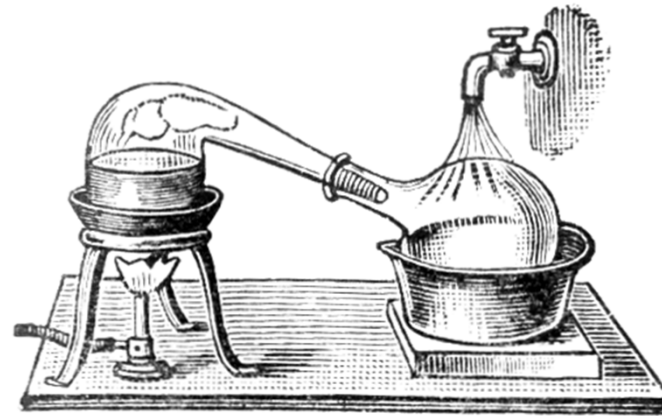
1. Διαλύματα πλήρως αναμειγνυόμενων υγρών.
2. Διαλύματα μερικώς αναμειγνυόμενων υγρών.
3. Συστήματα μη αναμειγνυόμενων υγρών, νόμος της κατανομής.
4. Διαλύματα στερεών σε υγρά (προσθετικές ιδιότητες).
5. Κράματα
6. Τριαδικά συστήματα



## Διαλύματα και Συστήματα υγρών Εφαρμογές



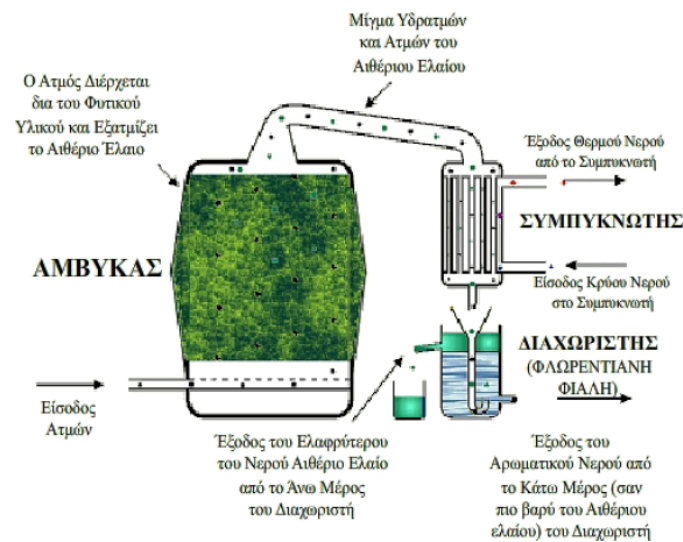
Απόσταξη



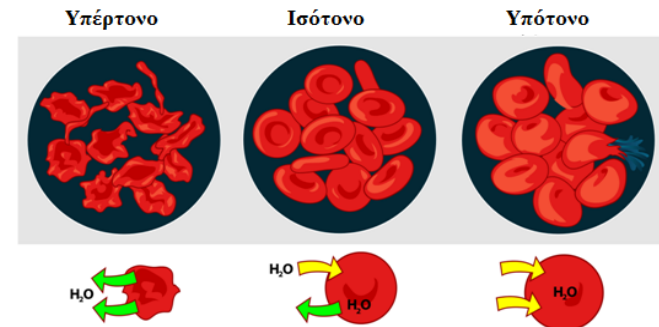
Κρυσκοπία



Κλασματική Απόσταξη



Απόσταξη με υδατμούς



Ώσμωση



## Διαλύματα υγρών

- Διαλύματα ονομάζονται γενικά τα ομογενή μοναφασικά συστήματα χημικών ουσιών, τα οποία έχουν την ίδια χημική σύσταση και ιδιότητες σε οποιοδήποτε μέρος τους.
- **Η αμοιβαία διαλυτότητα δύο ουσιών είναι μεγαλύτερη σε συγγενέστερες από χημικής άποψης ουσίες.**
- **Ιδανικά συμπεριφερόμενα διαλύματα:** Κατά την ανάμιξη δύο ουσιών που αναμιγνύονται πλήρως, η ελεύθερη ενέργεια του μίγματος είναι μικρότερη του αθροίσματος των ελεύθερων ενεργειών των δύο ουσιών και η αντίστοιχη εντροπία μεγαλύτερη. ( $\Delta G < 0$ ,  $\Delta S > 0$ ). **(Αυθόρμητη διεργασία)**
- **Ιδανικά συμπεριφερόμενα διαλύματα:** Οι μεταξύ των μορίων ασκούμενες δυνάμεις είναι μικρές και ίσες, ανεξαρτήτως αν τα μόρια είναι όμοια ή ανόμοια. Τα ιδανικά διαλύματα έχουν αυστηρά προσθετικές ιδιότητες (γραμμοριακός όγκος, δείκτης διάθλασης, ρευστότητα, τάση ατμών, κ.α.). Κάθε ιδιότητα  $X$  δίνεται από τη σχέση ( $N_i$  γραμμομοριακό κλάσμα)

$$X = n_A \bar{X}_A + n_B \bar{X}_B$$

$$X_m = N_A \bar{X}_A + N_B \bar{X}_B$$



## Διαλύματα πλήρως αναμειγνυόμενων υγρών

- Η διάλυση ενός συστατικού μέσα στο άλλο έχει σαν αποτέλεσμα σε πολλές περιπτώσεις την αλλοίωση των δυνάμεων συνοχής μεταξύ των μορίων του κάθε συστατικού και τη δημιουργία δυνάμεων μεταξύ των ετεροειδών μορίων.
- Διακρίνουμε τρεις διαφορετικές περιπτώσεις σε ένα δυαδικό σύστημα A και B  
Ιδανικά συμπεριφερόμενο διάλυμα ( $\Delta G < 0$ ,  $\Delta S > 0$ ,  $\Delta H = 0$ )

$$F_{A-B} \cong \sqrt{F_{A-A} F_{B-B}}$$

Ισχύει ο νόμος του Raoult

Μη Ιδανικά συμπεριφερόμενο διάλυμα (αποκλίσεις από το Νόμο του Raoult)

Ισχυρές ελκτικές δυνάμεις, συζεύγματα

A-B

- $$F_{A-B} > \sqrt{F_{A-A} F_{B-B}}$$

$$F_{A-B} < \sqrt{F_{A-A} F_{B-B}}$$

Ασθενείς ελκτικές δυνάμεις



## Διαλύματα πλήρως αναμειγνυόμενων υγρών

- Σημαντικές παράμετροι είναι η ολική τάση ( $P_{ολ}$ ) των ατμών και οι μερικές τάσεις ( $P_i$ ) των ατμών των δύο συστατικών. Μπορεί να καθορισθεί η ποσοτική σύσταση του κάθε συστατικού στην υγρή και την αέρια φάση.
- Ο πλέον πρόσφορος τρόπος έκφρασης της σύστασης μιας φάσεως είναι τα γραμμομοριακά κλάσματα. Συνήθως τα γραμμομοριακά κλάσματα των συστατικών στην υγρή φάση παρίστανται με  $N$  ή  $X$  και στην αέρια με  $N'$  ή  $X'$ .

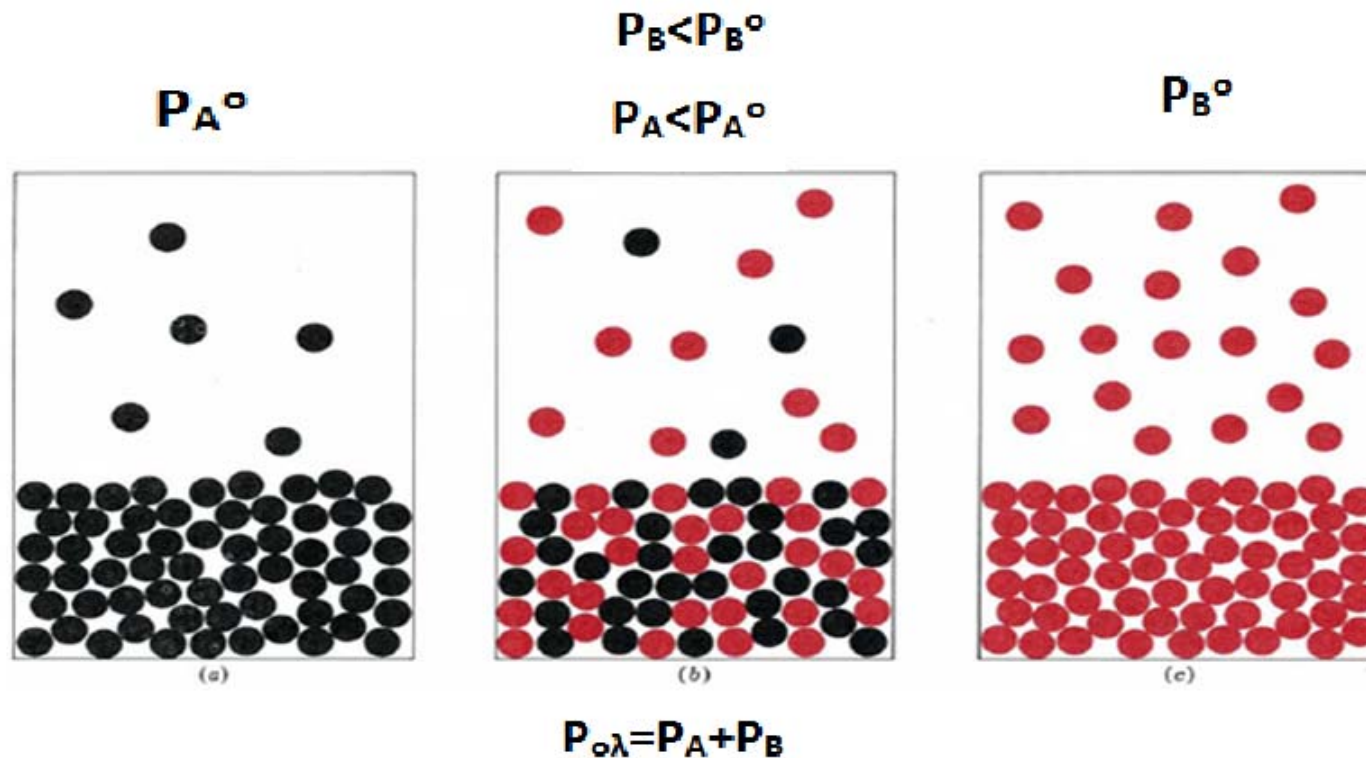


Έστω ένα δυαδικό σύστημα, αποτελούμενο από τα υγρά A και B. Γνωρίζουμε ήδη, ότι κάθε καθαρό υγρό σε συγκεκριμένη θερμοκρασία, που βρίσκεται σε ισορροπία με τους υπερκείμενους ατμούς του, έχει μια τάση ατμών  $P^0$  χαρακτηριστική για το υγρό. Κατά την ανάμειξη δύο υγρών A και B προς δημιουργία ενός διαλύματος, η τάση ατμών του συστήματος μετά την αποκατάσταση της θερμοδυναμικής ισορροπίας, είναι αποτέλεσμα της συνεισφοράς των μερικών πιέσεων και των δύο συστατικών.



**Ιδανικά συμπεριφερόμενα διαλύματα υγρών**  
**Νόμος της αμοιβαίας ταπεινώσεως της τάσης των ατμών**

Η μερική τάση των ατμών κάθε συστατικού στην υπερκείμενη του διαλύματος αέρια φάση σε ορισμένη θερμοκρασία είναι πάντοτε μικρότερη της τάσης των ατμών του αντίστοιχου συστατικού σε καθαρή κατάσταση ( $T = \text{const}$ ).





**Ιδανικά συμπεριφερόμενα διαλύματα υγρών  
Αέρια φάση, Νόμος του Dalton**

$$P_A + P_B = P_{ολ}$$

$$P_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} P_{ολ}$$

$$P_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} P_{ολ}$$

$$P_A = N'_A P_{ολ}$$

$$P_B = N'_B P_{ολ}$$





## Ιδανικά συμπεριφερόμενα διαλύματα υγρών Υγρή φάση, Νόμος του Rault

Η μερική τάση των ατμών ενός συστατικού στην αέρια φάση εξαρτάται από τη συγκέντρωση του στο διάλυμα και τη θερμοκρασία.

### Νόμος του Rault

Σε υδανικά συμπεριφερόμενο διάλυμα δύο συστατικών A και B η μερική τάση των ατμών  $P_A$  και  $P_B$  κάθε συστατικού είναι ανάλογη προς το γραμμοριακό κλάσμα αυτού στο διάλυμα

$$P_A = N_A P_A^o$$

$$P_B = N_B P_B^o$$

$$P_A^o \quad P_B^o$$

Τάσεις των ατμών των καθαρών συστατικών στη συγκεκριμένη θερμοκρασία



## Ιδανικά συμπεριφερόμενα διαλύματα υγρών

**Νόμος Raoult:** Επίδραση της διαλυμένης ουσίας στην εντροπία του διαλύματος.

**Καθαρός διαλύτης:** Τα μόρια έχουν ορισμένη αταξία και αντίστοιχη εντροπία. Η τάση των ατμών αντιπροσωπεύει τη προσπάθεια του υγρού και του περιβάλλοντος για μετάβαση σε μεγαλύτερη εντροπία.

**Διαλυμένη ουσία:** Η παρουσία της, δημιουργεί **μεγαλύτερη αταξία στο διάλυμα**, άρα μεγαλύτερη εντροπία σε σχέση με το καθαρό διαλύτη. Αυτό συνεπάγεται μικρότερη προσπάθεια για μετάβαση σε μεγαλύτερες τιμές εντροπίας (αταξίας) μέσω εξάτμισης, άρα η τάση των ατμών θα είναι μικρότερη σε σχέση με το καθαρό διαλύτη.



## Χημικό δυναμικό υγρών κατά την δημιουργία ιδανικού διαδικτού διαλύματος

Χημικό δυναμικό της ουσίας στην αέρια φάση = χημικό δυναμικό στην υγρή φάση

$$\mu_{A,l}^* = \mu_{A,g}^*$$

$$\mu_{A,l}^* = \mu_{A,g}^* = \mu_{A,g}^o + RT \ln \frac{P_A^*}{P^o = 1 \text{ bar}}$$

$$\mu_{A,l} = \mu_{A,g} = \mu_{A,g}^o + RT \ln \frac{P_A}{P^o = 1 \text{ bar}}$$

$$\mu_{A,l} = \mu_{A,l}^* - RT \ln \frac{P_A^*}{P^o = 1 \text{ bar}} + RT \ln \frac{P_A}{P^o = 1 \text{ bar}} = \mu_{A,l}^* + RT \ln \frac{P_A}{P_A^*}$$

$$\mu_{A,l} = \mu_{A,l}^* + RT \ln \frac{P_A}{P_A^*} = \mu_{A,l}^* + RT \ln N_A$$

$$\mu_{A,l} = \mu_{A,l}^* + RT \ln N_A$$

$$\mu_{B,l} = \mu_{B,l}^* + RT \ln N_B$$

**Rault**

$$P_A = N_A P_A^*$$

$\mu_{A,l}^*, \mu_{B,l}^*$  : Χημικά δυναμικά των A και B σε καθαρή κατάσταση



## Παράβολη της ελεύθερης ενέργειας ανάμιξης ιδανικού δυαδικού διαλύματος

$$\Delta G_{\text{ανάμιξης}} = G_{\text{μίγματος}} - (G_A^o + G_B^o) \quad G_B^o = n_B \mu_B^* \quad \mu = \mu^* + RT \ln N$$
$$G_{\text{μίγματος}} = n_A \mu_A + n_B \mu_B \quad G_A^o = n_A \mu_A^*$$

$\mu_A, \mu_B$  χημικό δυναμικό στο μείγμα  
 $\mu_A^*, \mu_B^*$  χημικό δυναμικό σε καθαρή κατάσταση

$G^o$  ελεύθερη ενέργεια του συστατικού σε καθαρή κατάσταση

$$\Delta G_{\text{αναμ.}} = n_A \mu_A + n_B \mu_B - n_A \mu_A^* - n_B \mu_B^* = n_A (\mu_A - \mu_A^*) + n_B (\mu_B - \mu_B^*)$$

$$\Delta G_{\text{αναμ.}} = n_A RT \ln N_A + n_B RT \ln N_B < 0$$

$$n_A, n_B > 1 \quad N_A, N_B < 1$$

Η ανάμιξη δύο συστατικών προς δημιουργία ιδανικού διαλύματος συνοδεύεται με ελάττωση της ελεύθερης ενέργειας και αποτελεί αυθόρμητη διεργασία.



## Μεταβολή των θερμοδυναμικών μεγεθών κατά την δημιουργία ιδανικού δυαδικού διαλύματος

Μεταβολή της εντροπίας

Αυθόρμητη διεργασία

$$\Delta S = \left( \frac{dG_{\text{αναμ.}}}{dT} \right)_P = -R(n_A \ln N_A + n_B \ln N_B) \quad \Delta S > 0$$

$$\Delta H_{\text{αναμ.}} = \Delta G_{\text{αναμ.}} + T \Delta S_{\text{αναμ.}}$$

$$\Delta H_{\text{αναμ.}} = n_A RT \ln N_A + n_B RT \ln N_B + T(-R(n_A \ln N_A + n_B \ln N_B)) = 0$$

$$\Delta H_{\text{αναμ.}} = 0$$

Ο σχηματισμός ιδανικού διαλύματος δεν συνοδεύεται με μεταβολή του θερμικού περιεχομένου



### Χημικά δυναμικά πραγματικών διαλυμάτων

Στις περισσότερες περιπτώσεις τα διαλύματα δεν συμπεριφέρονται ιδανικά, με αποτέλεσμα οι προηγούμενες σχέσεις να μην μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μελέτη τους. Η απόρριψη όμως της έννοιας του χημικού δυναμικού θα οδηγούσε σε κατάρρευση του οικοδομήματος της Χημικής Θερμοδυναμικής και γι' αυτό το λόγο η μόνη εκλογή, που απομένει, **είναι η αντικατάσταση της συγκέντρωσης του κάθε συστατικού με την αντίστοιχη ενεργότητα**, δηλαδή τη **δρώσα συγκέντρωση** (σε αναλογία με την πτητικότητα στα αέρια διαλύματα).

Έτσι και στην περίπτωση ενός μη ιδανικού διαλύματος που αποτελείται από το διαλύτη A και τη διαλυμένη ουσία B, το χημικό δυναμικό του κάθε συστατικού μπορεί να δοθεί από τις σχέσεις

$$\mu_{A,l} = \mu_{A,l}^* + RT \ln \alpha_A$$

$$\mu_{B,l} = \mu_{B,l}^* + RT \ln \alpha_B$$



## Χημικά δυναμικά πραγματικών διαλυμάτων

Στις περιπτώσεις που η σύσταση του διαλύματος εκφράζεται μέσω των γραμμομοριακών κλασμάτων  $N$ , η **ενεργότητα** για το συστατικό A δίνεται από την παρακάτω σχέση

$$\alpha_A = \gamma_{N_A} N_A$$

όπου **ο συντελεστής ενεργότητας γραμμομοριακού κλάσματος** του συστατικού A στο διάλυμα. Το ίδιο ισχύει και για το συστατικό B.

Με ανάλογο τρόπο μπορούν να ορισθούν οι συντελεστές ενεργότητας, όταν, αντί για τα γραμμομοριακά κλάσματα, χρησιμοποιηθούν οι μοριακότητες κατά όγκο (molarity) ή κατά βάρος (molality).

$$\alpha_A = \gamma_{m_A} m_A$$

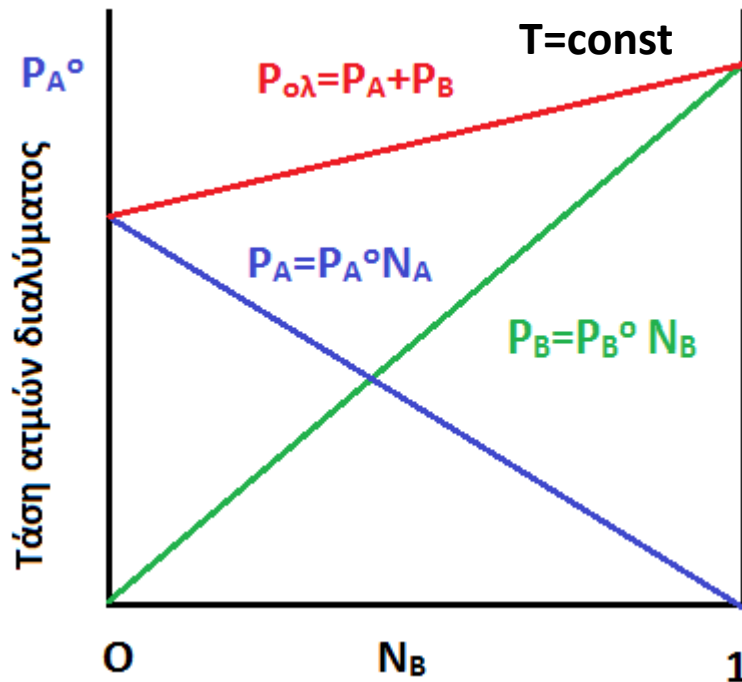
$$\alpha_A = \gamma_{C_A} C_A$$

Η τιμή του συντελεστή ενεργότητας για τα καθαρά συστατικά, καθώς και για διαλύματα που συμπεριφέρονται ιδανικά, είναι ίση με τη μονάδα.



Απλά διαγράμματα τάσης ατμών-σύστασης ιδανικών διαλυματων

$$P_A = N_A P_A^o \quad P_B = N_B P_B^o \quad P_A + P_B = P_{ολ}$$



$$P_{ολ} = N_A P_A^o + N_B P_B^o$$

$$N_A + N_B = 1$$

$$P_{ολ} = P_A^o + N_B (P_B^o - P_A^o)$$

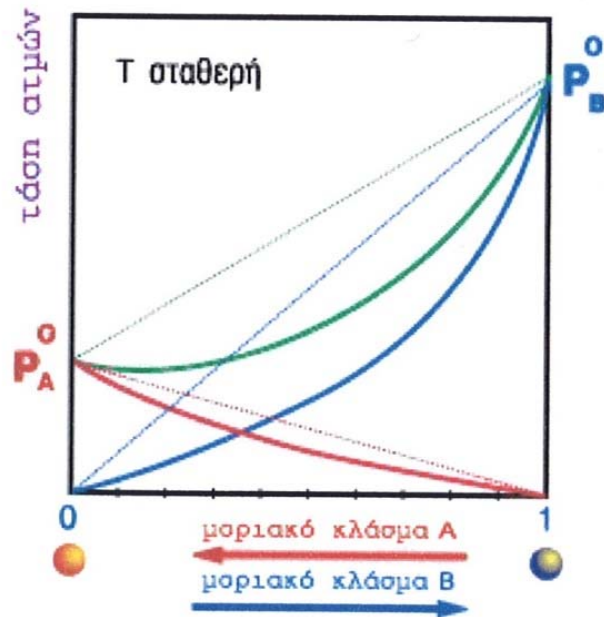
Οι μεταξύ των μορίων ασκούμενες δυνάμεις είναι ίσες, ανεξαρτήτως αν τα μόρια είναι όμοια ή όχι





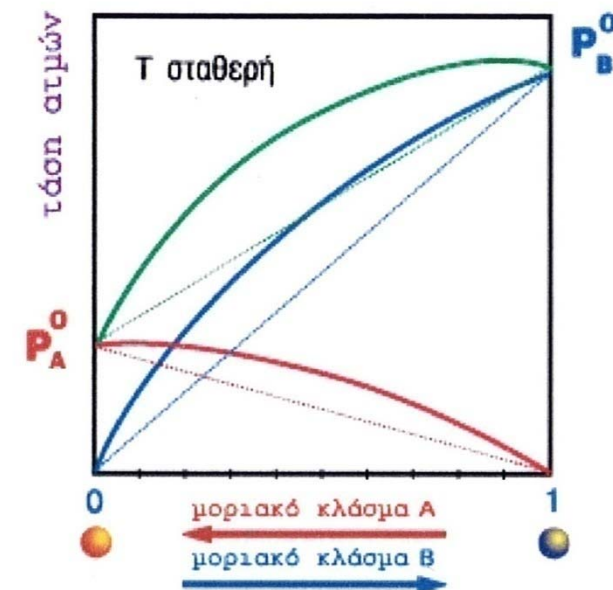
Απλά διαγράμματα τάσης ατμών-σύστασης μη ιδανικών διαλυμάτων

Αρνητική απόκλιση από Raoult



$$F_{A-B} > \sqrt{F_{A-A} F_{B-B}}$$

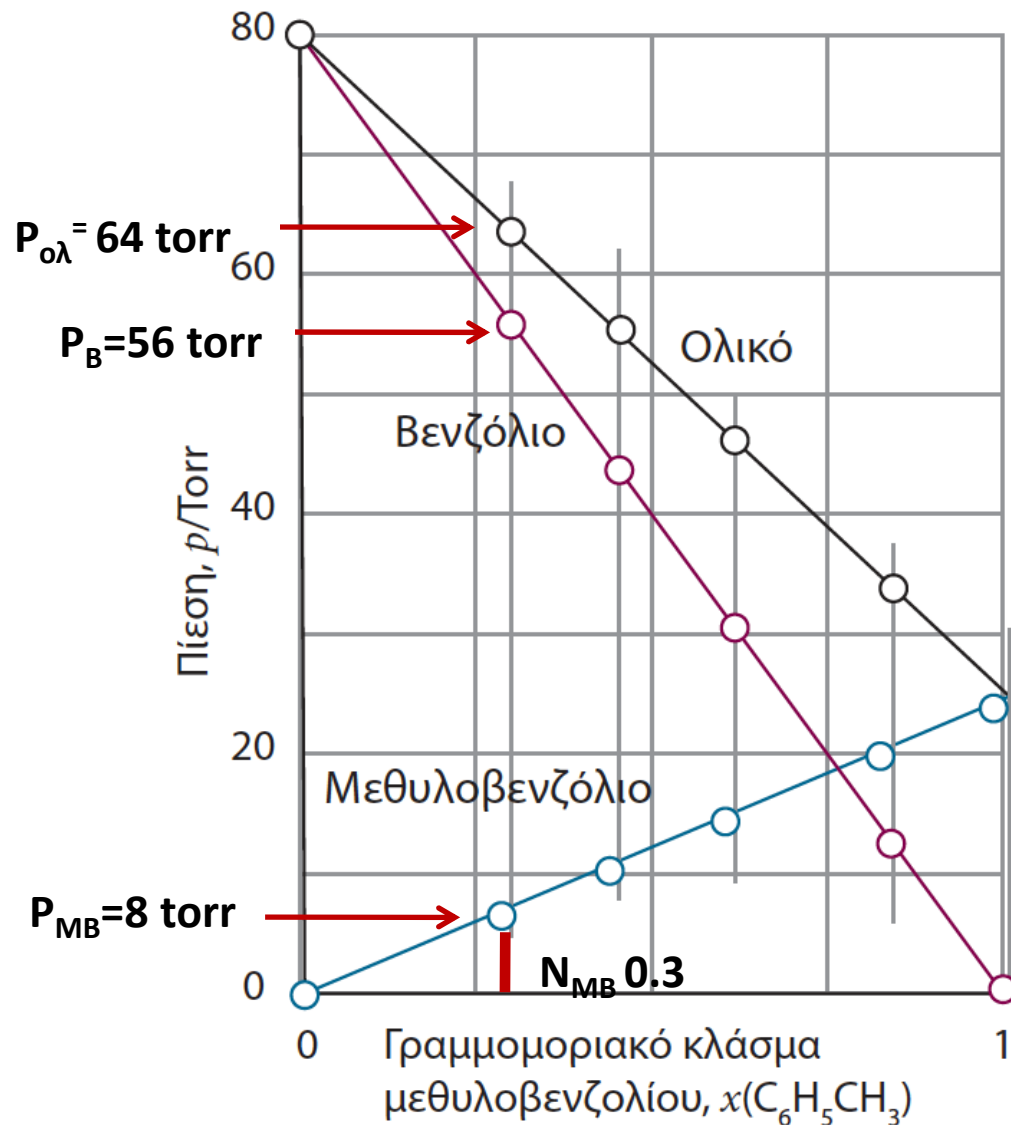
Θετική απόκλιση από Raoult



$$F_{A-B} < \sqrt{F_{A-A} F_{B-B}}$$



Ιδανικά συμπεριφερόμενο διάλυμα, υπακούει στο νόμο του Raoult



$N_B$  0.7

$N_{MB}$  0.3

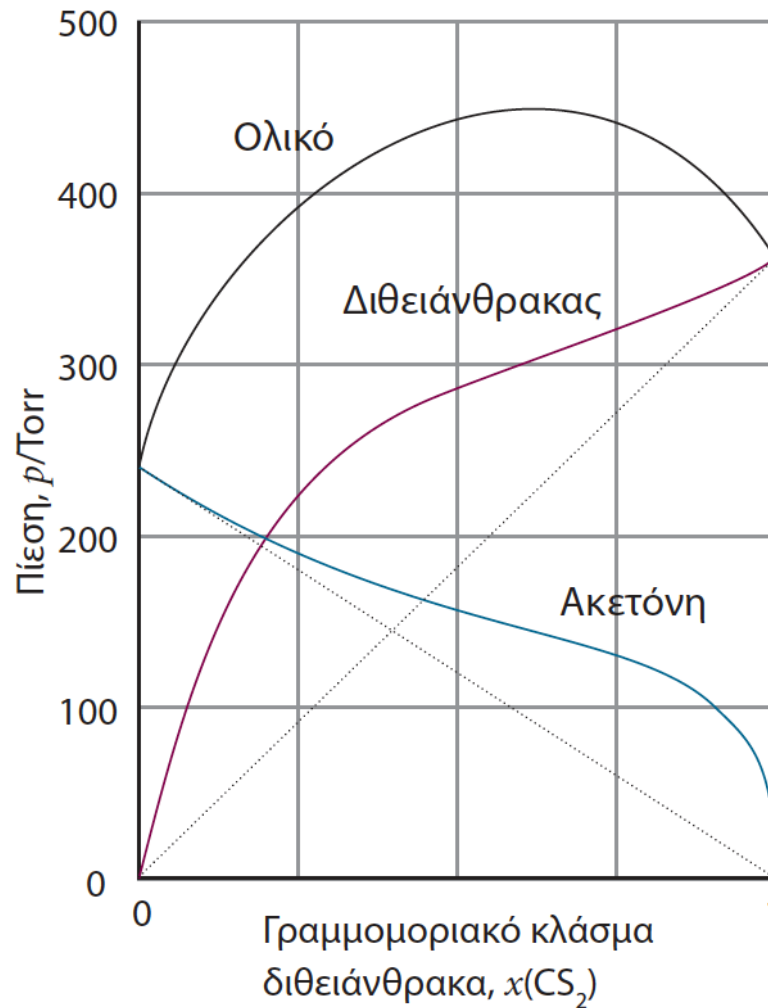
$$F_{A-B} \cong \sqrt{F_{A-A} F_{B-B}}$$

$$P_B + P_{MB} = P_{ολ}$$

$$P_{ολ} = P_B^o + N_{MB} (P_{MB}^o - P_B^o)$$



Θετική απόκλιση από το Νόμο του Raoult, Εμφάνιση μέγιστου



$$F_{A-B} < \sqrt{F_{A-A} F_{B-B}}$$



Τύπος I	Τύπος II	Τύπος III
$F_{A-B} \cong \sqrt{F_{A-A}F_{B-B}}$	$F_{A-B} > \sqrt{F_{A-A}F_{B-B}}$	$F_{A-B} < \sqrt{F_{A-A}F_{B-B}}$
Βενζόλιο-Τολουόλιο	Πυριδίνη-Μυρμηκικό Οξύ	Χλωροφόρμιο-Αιθυλική Αλκοόλη
Αιθυλική Αλκοόλη-Μεθυλική Αλκοόλη	Πυριμιδίνη-Οξικό Οξύ	Βενζόλιο-Μεθυλική Αλκοόλη
κ-Εξάνιο-κ-Επτάνιο	Χλωροφόρμιο-Ακετόνη	Βενζόλιο-Αιθυλική αλκοόλη
Χλωροβενζόλιο-Βρώμοβενζόλιο	Χλωροφόρμιο-Οξικός αιθυλεστέρας	Ακετόνη-Διθειάνθρακας



## Νόμος του Raoult και του Henry

- Σε μη ιδανικά διαλύματα ο **Νόμος του Raoult** ισχύει ικανοποιητικά για τον **διαλύτη** όταν η συγκέντρωσή του τείνει στη μονάδα (πολύ αραιό διάλυμα).
- Η **διαλυμένη ουσία** στα ιδανικά διαλύματα υπακούει στο νόμο του Raoult, δηλαδή η τάση των ατμών της είναι ανάλογη του γραμμομοριακού κλάσματος και της τάσης των ατμών της καθαρής ουσίας (κλίση της ευθείας).

$$P_A = N_A P_A^o$$

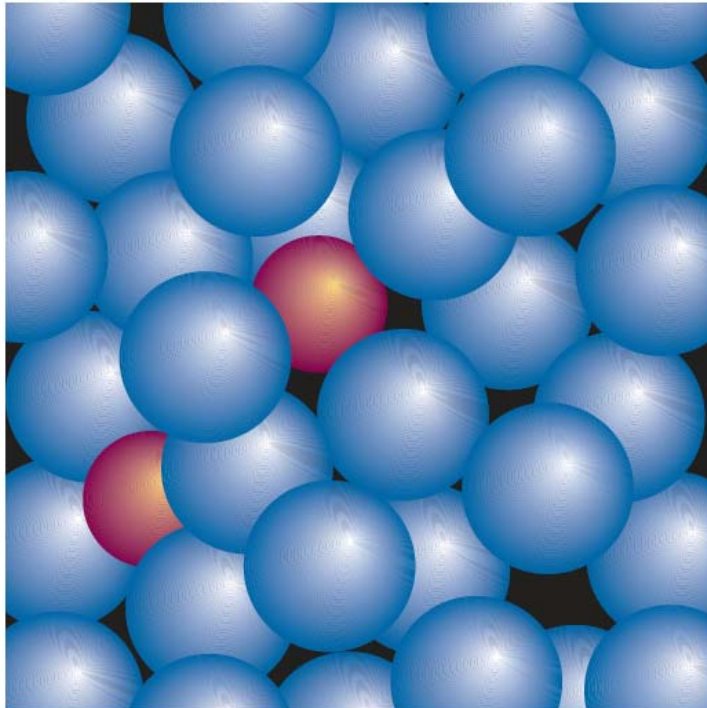
- Στα πραγματικά διαλύματα αν και υπάρχει γραμμική σχέση της τάσης των ατμών της με το γραμμομοριακού κλάσμα, η κλίση της ευθείας είναι διαφορετική (**αραιά ιδανικά διαλύματα**) **Νόμος του Henry**

$$P_A = N_A K_A \quad K_A, \text{ Σταθερά Henry}$$

**Αραιά ιδανικά διαλύματα:** Ο νόμος του Raoult ισχύει για το διαλύτη και ο νόμος του Henry για τη διαλυμένη ουσία



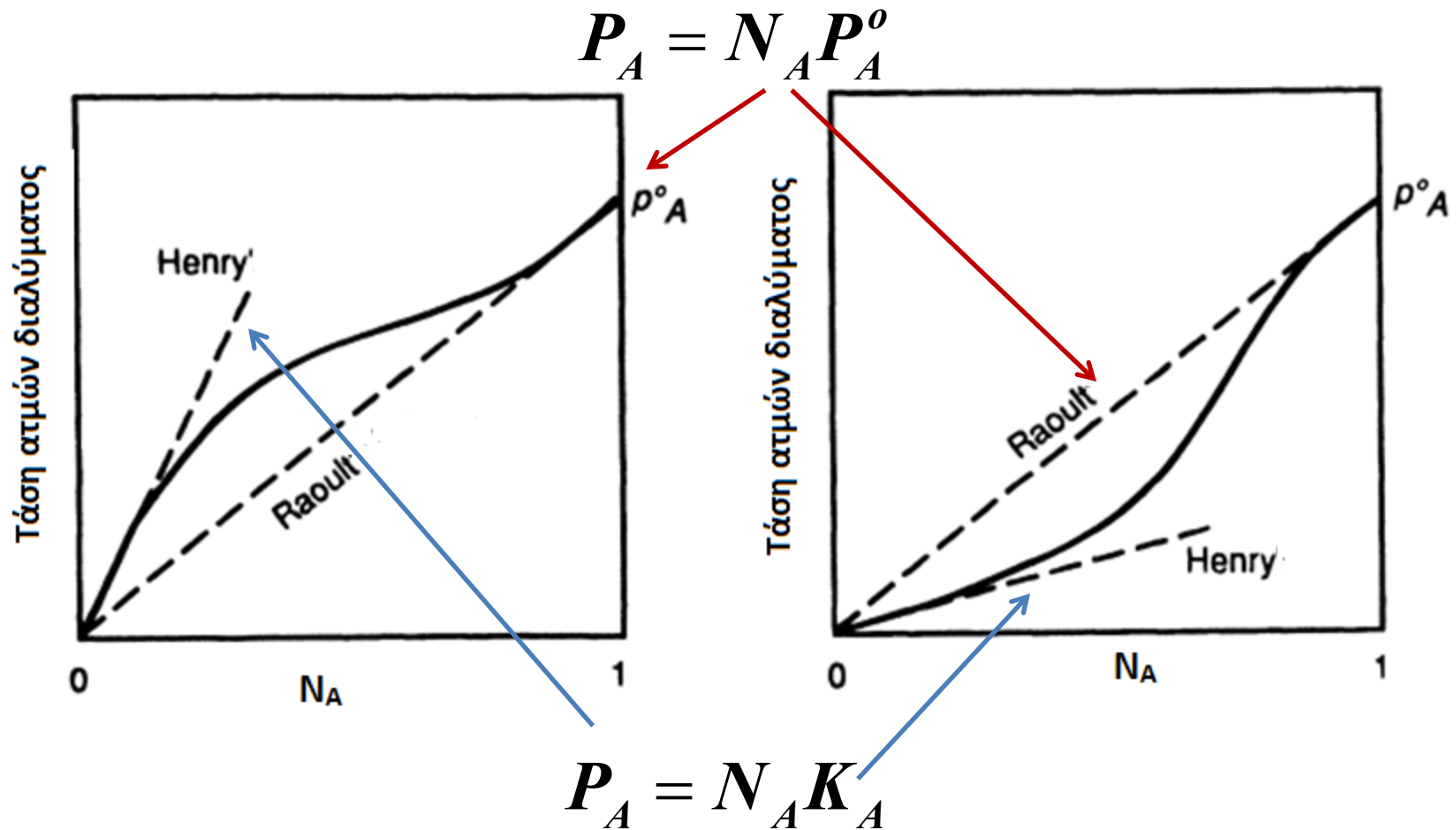
## Νόμος του Raoult και του Henry

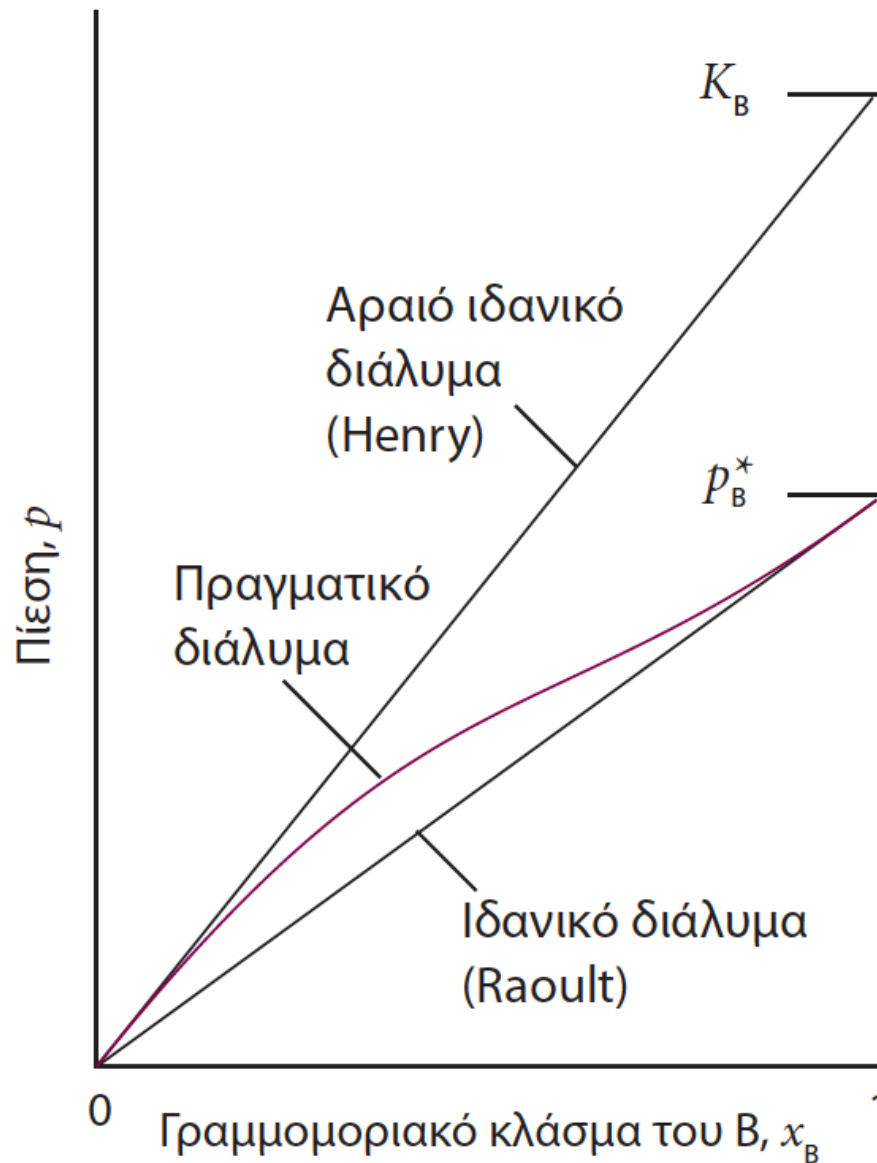


**Σχ. 5.15** Σε ένα αραιό διάλυμα, τα μόρια του διαλύτη (οι μπλε σφαίρες) βρίσκονται σε περιβάλλον που διαφέρει ελάχιστα από εκείνο του καθαρού διαλύτη. Τα μόρια της διαλυμένης ουσίας, όμως, βρίσκονται σε περιβάλλον εντελώς διαφορετικό από αυτό της καθαρής ουσίας.



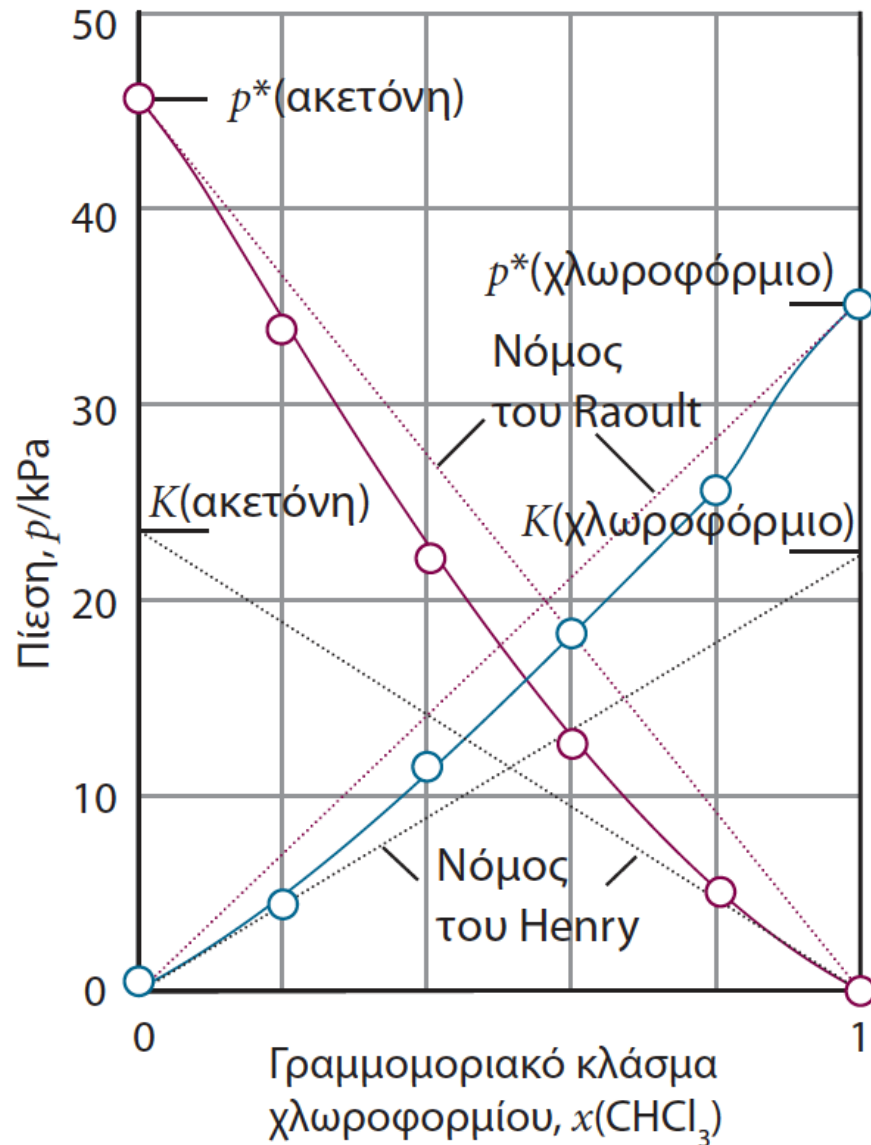
## Νόμος του Raoult και του Henry





**Σχ. 5.14** Όταν ένα συστατικό (ο διαλύτης) είναι σχεδόν καθαρό, έχει τάση ατμών ανάλογη του γραμμομοριακού του κλάσματος, με κλίση  $p_B^*$  (νόμος του Raoult). Όταν είναι το συστατικό με τη μικρότερη συγκέντρωση (η διαλυμένη ουσία) η τάση ατμών του εξακολουθεί να είναι ανάλογη του γραμμομοριακού του κλάσματος, αλλά η σταθερά αναλογίας είναι τώρα  $K_B$  (νόμος του Henry).





## Χλωροφόρμιο/Ακετόνη

**Σχ. 5.16** Οι πειραματικές μερικές τάσεις ατμών ενός μείγματος χλωροφορμίου (τριχλωρομεθανίου) και ακετόνης (προπανόνης) με βάση τα δεδομένα από το Παράδειγμα 5.3. Οι τιμές των  $K$  προκύπτουν προεκτείνοντας τις τάσεις ατμών του αραιού διαλύματος όπως εξηγείται στο Παράδειγμα.



Ποσοτική σύσταση ατμών και διαλύματος δύο ιδανικώς συμπεριφερομένων υγρών

Νόμος Raoult

$$P_{ολ} = P_A^o + N_B (P_B^o - P_A^o)$$

Νόμος Dalton

$$P_B = N'_B P_{ολ}$$

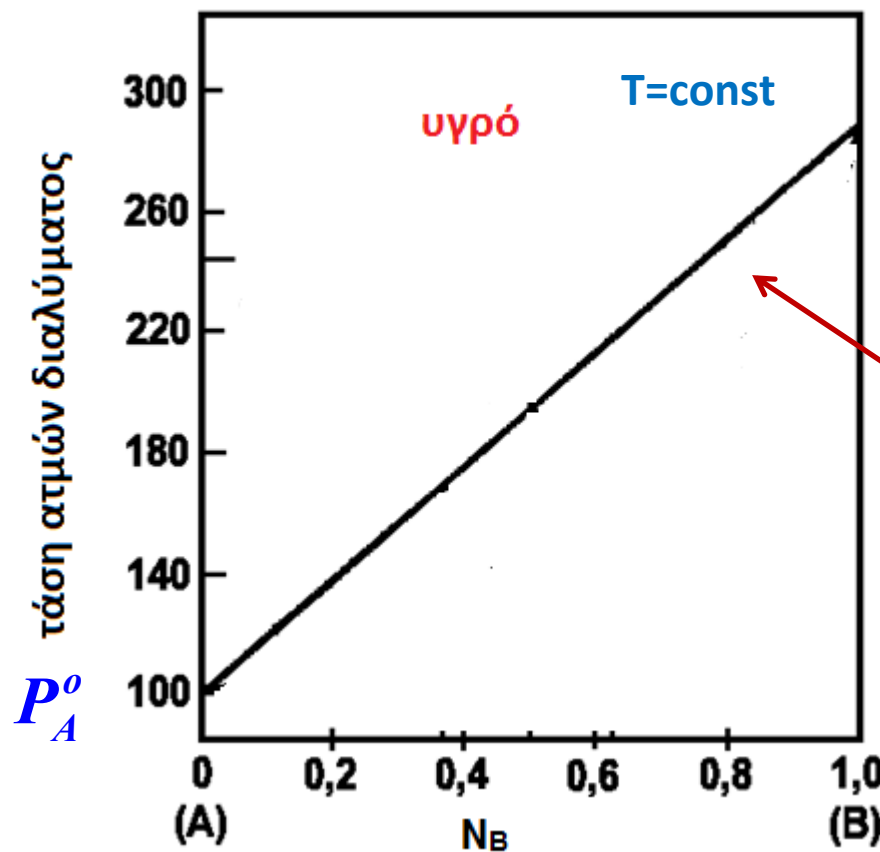
$$N'_B = \frac{N_B P_B^o}{P_A^o + (P_B^o - P_A^o) N_B}$$

Σε κάθε σύσταση του διαλύματος  $N_B$  αντιστοιχεί μία μόνο σύσταση της αέριας φάσης  $N'_B$  που είναι, ωστόσο, διαφορετική από τη σύσταση της υγρής φάσης.

$$P_B = N'_B P_{ολ} \quad P_B = N_B P_B^o \quad \longrightarrow \quad P_{ολ} = \frac{P_A^o P_B^o}{P_B^o + (P_A^o - P_B^o) N'_B}$$



Διάγραμμα τάσης ατμών-σύστασης υγρού ενός ιδανικού διαλύματος

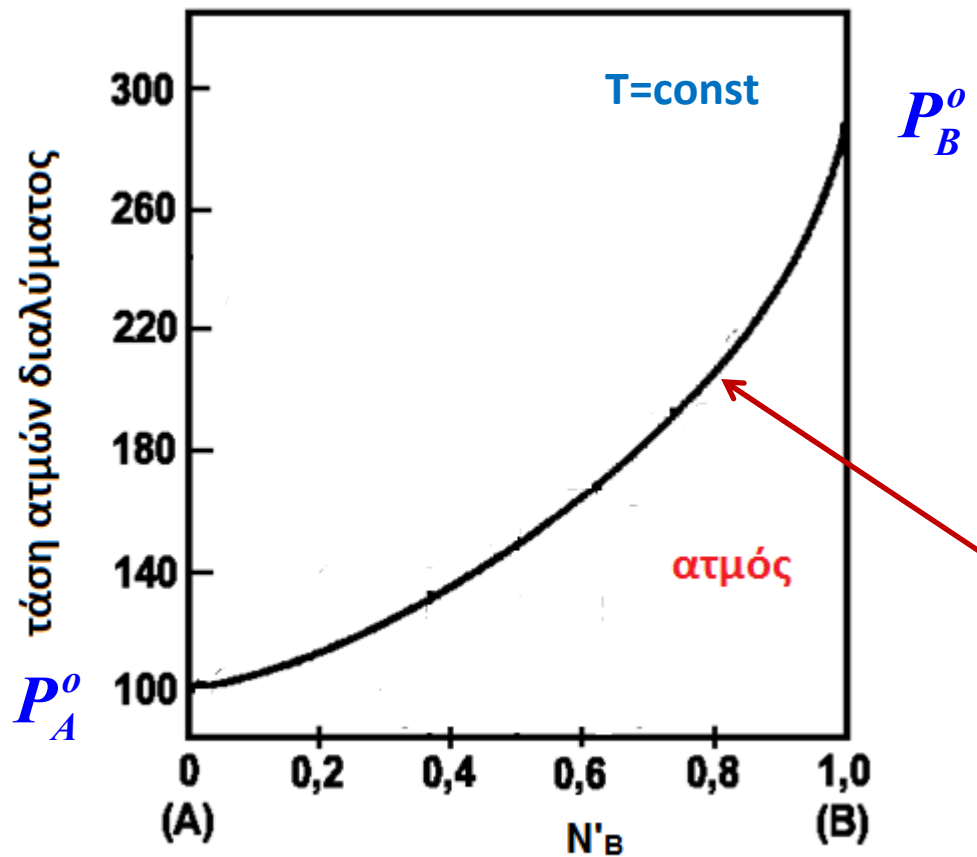


$$P_{ολ} = P_A^o + N_B (P_B^o - P_A^o)$$

Εξάρτηση της ολικής πίεσης από τη σύσταση της υγρής φάσης



## Διάγραμμα τάσης ατμών-σύστασης ατμού ενός ιδανικού διαλύματος

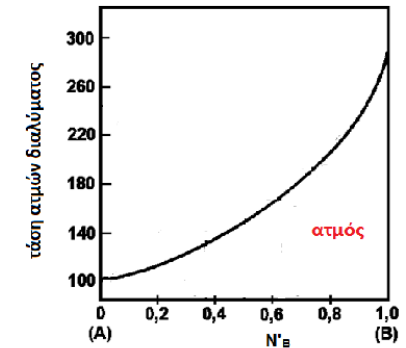
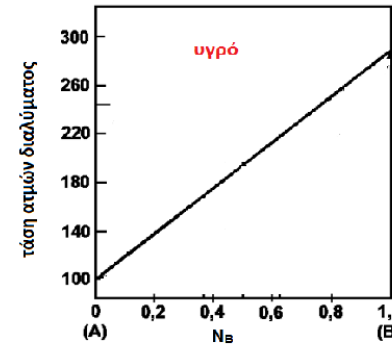
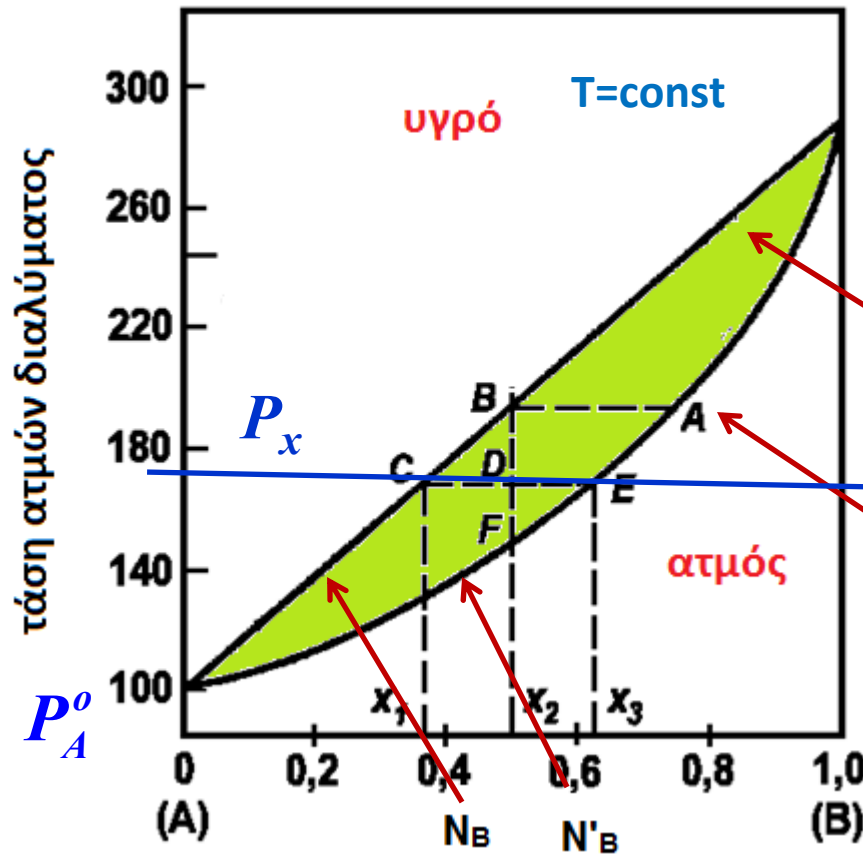


$$P_{ολ} = \frac{P_A^0 P_B^0}{P_B^0 + (P_A^0 - P_B^0) N'_B}$$

Εξάρτηση της ολικής πίεσης από τη σύσταση της αέριας φάσης



Διπλά διαγράμματα τάσης ατμών-σύστασης ιδανικών διαλυμάτων, Ισόθερμη απόσταξη



$$P_{ολ} = P_A^0 + N_B (P_B^0 - P_A^0)$$

$$P_{ολ} = \frac{P_A^0 P_B^0}{P_B^0 + (P_A^0 - P_B^0) N'_B}$$

Κανόνας του μοχλού

$$\frac{\text{ποσότητα υγρού}}{\text{ποσότητα ατμού}} = \frac{CD}{DE}$$



## Μονάδες Πίεσης

- $1 \text{ bar} = 0.987 \text{ atm} = 10^5 \text{ Pascal (Pa)} = 750 \text{ Torr} = 750 \text{ mmHg} = 10^5 \text{ Nm}^{-2} = 10^6 \text{ dyn cm}^{-2}$