

## ΠΡΟΣΘΕΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

### Ισορροπία σε διαλύματα

Οι ιδιότητες των αραιών διαλυμάτων που εξαρτώνται από τον αριθμό των μορίων της διαλελυμένης ουσίας και όχι από το είδος τους, ονομάζονται προσθετικές ιδιότητες, και είναι: η ταπείνωση της τάσεως ατμών, η ταπείνωση του σημείου τήξεως, η ανύψωση του σημείου ζέσεως και η ωσμωτική πίεση. Οι ιδιότητες αυτές έχουν το κοινό χαρακτηριστικό, ότι δεν εξαρτώνται από το είδος της διαλελυμένης ουσίας, αλλά μόνο από τον αριθμό των μορίων της.

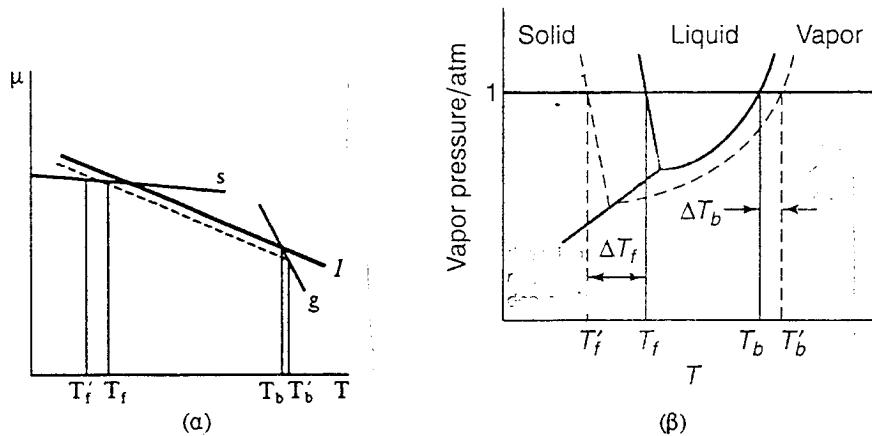
Η διαμόρφωση των τιμών των ιδιοτήτων αυτών βασίζεται στην ελάττωση του χημικού δυναμικού (μιας καθαράς ουσίας i), όταν διαλυθεί σ' αυτή κάποια άλλη, υπό σταθερή θερμοκρασία, σύμφωνα με την σχέση:

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

Από αυτήν προκύπτει ότι το χημικό δυναμικό μιας καθαρής ουσίας ελαττώνεται κατά την ποσότητα  $RT \ln x_i$ .

Οι θερμοδυναμικές εκφράσεις που προκύπτουν και αφορούν τις προσθετικές ιδιότητες ωχύνουν με τις εξής προϋποθέσεις: (α) Η διαλυόμενη ουσία δεν είναι πτητική, (β) Η ουσία διαλύεται μόνο στην υγρά, και όχι στην στερεά φάση του διαλύτη.

Η ελάττωση του χημικού δυναμικού και η ελάττωση της τάσεως ατμών μιας καθαράς ουσίας, κατά την διάλυση σ' αυτή στερεάς μη πτητικής ουσίας, παριστάνεται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας στα διαγράμματα 1α και 1β. Εφόσον η διαλελυμένη ουσία δεν είναι πτητική, δεν εμφανίζεται στην αέριο φάση. Η τιμή του χημικού δυναμικού της καθαρής υγρής ουσίας (διαλύτης), ελαττούται κατά την ποσότητα  $-RT \ln x$ , η δε στερεά φάση, θεωρούμε ότι αποτελείται μόνο από τον διαλύτη. Οι εστιγμένες γραμμές παριστούν την κατάσταση του διαλύματος, ενώ οι συνεχείς την κατάσταση του καθαρού διαλύτη. Στα διαγράμματα αυτά είναι εμφανής η μετατόπιση των σημείων τομής, της καμπύλης της υγράς φάσεως με αυτές της στερεάς και της αερίου. Υπάρχει επομένως αύξηση του  $\Sigma Z$  του καθαρού διαλύτη από  $T_b$  σε  $T_b'$  και ελάττωση του  $\Sigma P$  από  $T_f$  σε  $T_f'$ .

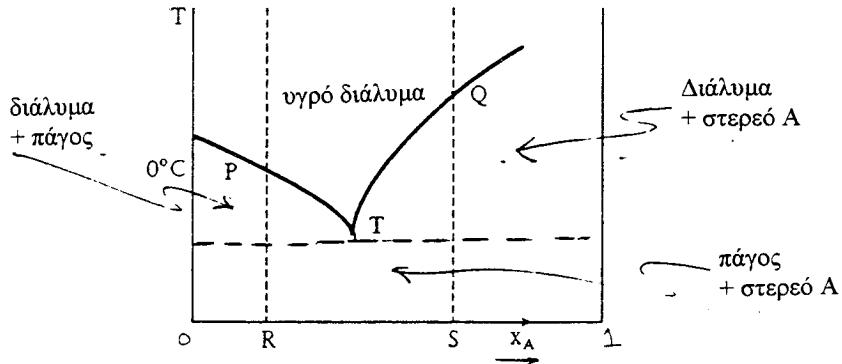


**Σχήμα 1.** Προσθετικές ιδιότητες.

Από το διάγραμμα του σχ. 1α, φαίνεται ότι η ανύψωση του ΣΖ είναι μικρότερη από ότι η ταπείνωση του ΣΠ προκειμένου για διάλυμα της αυτής συγκεντρώσεως. Οι μεταβολές των ΣΖ και ΣΠ του καθαρού διαλύτη φαίνονται και στο συνήθες διάγραμμα φάσεων P-T (σχήμα 1β), όπου και πάλι είναι σαφής η μεγαλύτερη μετατόπιση του ΣΠ από αυτήν του ΣΖ, (για την αυτή συγκέντρωση της ουσίας).

#### *Iσορροπία μεταξύ ιδανικού διαλύματος και καθαρής κρυσταλλικής ουσίας*

Σε ένα υδατικό διάλυμα μιας κρυσταλλικής ουσίας A, στο οποίο δεν σχηματίζεται στερεό διάλυμα της ουσίας A, η γραφική απεικόνιση του διαλύματος, όταν βρίσκεται σε ισορροπία με την στερεά φάση του διαλύτη ( $H_2O$ ) ή τη στερεά φάση της ουσίας (A), δινεται στο σχ. (2).



Σχήμα 2. Ισορροπία μεταξύ καθαρού στερεού και του διαλύματός του.

Κατά την ψύξη διαλύματος συγκεντρώσεως R, θα αποχωρισθεί πάγος στη θερμοκρασία P, ενώ κατά την ψύξη διαλύματος συγκεντρώσεως S θα αποχωρισθεί ουσία A, στη θερμοκρασία Q.

Η καμπύλη P-T ονομάζεται καμπύλη ψύξεως του διαλύτη, ενώ η καμπύλη Q-T ονομάζεται καμπύλη διαλυτότητας της εν διαλύσει ουσίας. Η σημασία της διερευνήσεως αυτής έγκειται στο ότι η εφαπτομένη της καμπύλης που αναφέρεται στην ουσία A, δίνει το θερμικό συντελεστή της διαλυτότητας, ενώ η εφαπτομένη που αναφέρεται στο διαλύτη δίνει, μετά από ολοκλήρωση, την ταπείνωση του σημείου πήξεως.

### Ταπείνωση του σημείου πήξεως

Εάν το συστατικό 1 (διαλύτης) ενός ιδανικού διαλύματος, υφίσταται και σαν στερεό, τότε η συνθήκη ισορροπίας προϋποθέτει ότι:

$$\mu_{i(T,P,x)}^I = \mu_{i(T,P)}^S \quad (1)$$

αλλά για ιδανικό διάλυμα ισχύει (βλ. σελ. 114):

$$\mu_{i(T,P,x)}^I = \mu_{i(T,P)}^{*I} + RT \ln x_1 \quad (2)$$

και

$$\mu_{i(T,P)}^S = \mu_{i(T,P)}^{*I} + RT \ln x_1 \quad (3)$$

(όπου  $\mu_{i(T,P)}^S = \mu_{(s)}^*$ ).

'Ομως

$$\mu_1^{*l} - \mu_1^s = \mu_1^{*l} - \mu_1^{*s} = \Delta G_f^* \quad (5)$$

(όπου  $\Delta G_f^*$ , είναι η μεταβολή της ελεύθερης ενθαλπίας Gibbs, ενός πολ Καθαρού διαλύτη σε θερμοκρασία  $T$ , κατά την τήξη). Τότε η εξίσωση (4) γίνεται:

$$\ln x_1 = -\frac{\Delta G_f}{RT} \quad (6)$$

Για να ευρεθεί η εξάρτηση της  $T$  από την συγκέντρωση, διαφορίζεται, (υπό  $P$ , σταθερά) η εξίσωση (6).

$$\left( \frac{\partial \ln x_1}{\partial T} \right)_P = -\frac{1}{R} \left( \frac{\partial \Delta G_f}{\partial T} \right)_P \quad (7)$$

Η εξ. Gibbs-Helmholtz όμως είναι

$$\left[ \frac{\partial \left( \frac{\Delta G}{T} \right)}{\partial T} \right]_P = -\frac{\Delta H_f}{T^2} \quad (8)$$

Από τις εξισώσεις (7, 8) προκύπτει:

$$\left( \frac{\partial \ln x_1}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H_f}{RT^2} \quad (9)$$

(όπου  $\Delta H_f$ , η θερμότης τήξεως του καθαρού διαλύτη στη θερμοκρασία  $T$ ). Η εξίσωση (9) μετατρέπεται:

$$\frac{dx_1}{x_1} = \frac{\Delta H_f}{RT^2} dT \quad (10)$$

Η εξίσωση (10) ολοκληρώνεται από την τιμή  $x_1 = 1$  (καθαρός διαλύτης) και το σημείο πήξεως  $T^*$  έως την συγκέντρωση  $x$  και το

σημείο πήξεως  $T$ . Εάν η τιμή της  $\Delta H_f$  θεωρηθεί ανεξάρτητος της θερμοκρασίας, η ολοκλήρωση οδηγεί στις εξισώσεις:

$$\int_{x_1=1}^{x_1} \frac{dx_1}{x_1} = \int_{T^*}^T \frac{\Delta H_f}{RT^2} dT \quad (11)$$

$$-lnx_1 = \frac{\Delta H_f}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \quad (12)$$

Η εξισωση (12) συνδέει το  $\Sigma P$  ενός ιδανικού διαλύματος με το  $\Sigma P$ , τη συγκέντρωση και τη θερμότητα πήξεως του καθαρού διαλύτη. Εάν το διάλυμα είναι αραιό (οπότε θα είναι  $x_2$  πολύ μικρό,  $T \approx T^*$ ), η σχέση μεταξύ του  $\Sigma P$  και της συγκεντρώσεως μπορεί να απλουστευθεί αρκετά. Από την εξισωση (12), αναπτύσσοντας τον όρο  $-ln(1-x_2)$  σε σειρά McLaurin, προκύπτει:

$$-lnx_1 = -ln(1-x_2) \approx x_2$$

Άρα

$$x_2 = \frac{\Delta H_f}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \quad (13)$$

και

$$x_2 = \frac{\Delta H_f}{R} \frac{T^* - T}{TT^*} \quad (14)$$

θέτοντας, ( $\Delta T_f = T^* - T$ ), προκύπτει ότι

$$x_2 = \frac{\Delta H_f}{R} \frac{\Delta T_f}{T^{*2}} \quad (15)$$

Η εξισωση (15) παρέχει την εξάρτηση της πτώσεως του  $\Sigma P$ , από την συγκέντρωση της εν διαλύσει μη πιπερικής ουσίας του διαλύματος. Εφόσον πρόκεται για αραιό διάλυμα, θα ισχύει ότι,

$$x_2 = \frac{\beta_2 M_1}{\beta_1 M_2}$$

και από την εξίσωση (15) θέτοντας

$$\Delta h_f' = \frac{\Delta H_f}{M_1}$$

προκύπτει:

$$\Delta T_f = \frac{RT^{*2}}{\Delta H_f} \frac{\beta_2 M_1}{\beta_1 M_2} = \frac{RT^{*2}}{\Delta h_f} \frac{\beta_2}{\beta_1 M_2} \quad (16)$$

ή

$$\Delta T_f = \frac{RT^{*2}}{\Delta h_f 1000} \frac{1000 \beta_2}{\beta_1 M_2} \quad (17)$$

η εξίσωση

$$\frac{RT^{*2}}{\Delta h_f 1000} = K_f \quad (18)$$

ορίζεται κρυοσκοπική σταθερά  $K_f$ , και εξαρτάται μόνο από μεγέθη χαρακτηριστικά του διαλύτη. Η εξίσωση (17) γίνεται τότε,

$$\Delta T_f = K_f \cdot m_2 \quad (19)$$

Η εξίσωση (18) χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους ( $M_2$ ) ουσίας μη πτητικής, από αραιό διάλυμα της, από μετρήσεις της ταπεινώσεως του ΣΠ.

### *Iδανική διαλυτότης στερεών σε υγρά*

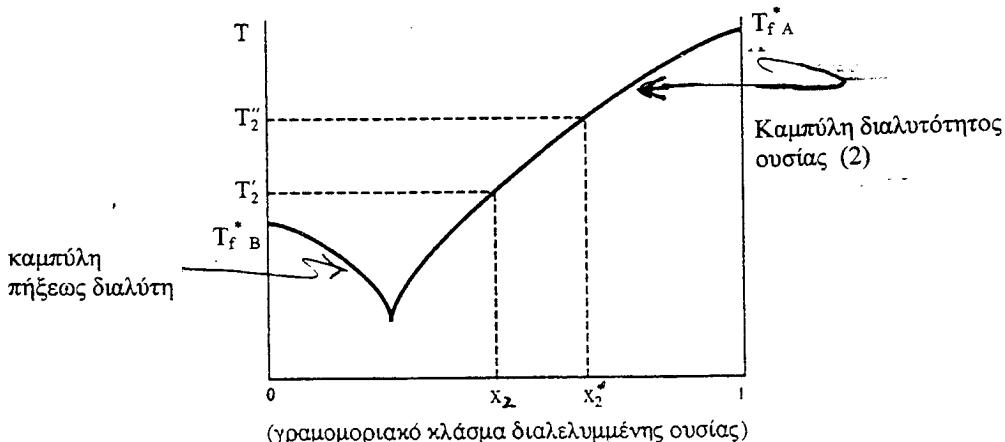
Εάν θεωρήσουμε ότι η εξίσωση (9) αναφέρεται στο τμήμα Q της καμπύλης του σχήματος 2, τότε η παράγωγος  $\left( \frac{\partial \ln x}{\partial T} \right)_P$  δεν είναι τίποτε άλλο από τον θερμικό συντελεστή της διαλυτότητας της

διαλελυμένης ουσίας, εκφραζόμενο ως προς την θερμότητα τήξεώς της ( $\Delta H_f$ ). Εάν η εξίσωση (9) ολοκληρωθεί, υπό  $P = \text{σταθερά}$ , και με την προϋπόθεση ότι η  $\Delta H$  είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας, θα προκύψει η εξίσωση (12)

$$-\ln x_2 = \frac{\Delta H_f}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_2^*} \right) \quad (20)$$

όπου  $x_2$  είναι η διαλυτότητα στην αντίστοιχη θερμοκρασία  $T_2$

Εάν υποτεθεί ότι η εξίσωση αυτή εξακολουθεί να ισχύει μέχρι και την συγκέντρωση 1, τότε προκύπτει ως συμπέρασμα, ότι το σημείο  $x_2 = 1$ , αντιστοιχεί στο σημείο A (σχ.3), όπου η καθαρά, υγρά, διαλελυμένη ουσία βρίσκεται σε ισορροπία με την στερεά φάση της, στο ΣΠΙ.



**Σχήμα 3. Ιδανική διαλυτότης στερεάς ουσίας. Ισορροπία διαλύματος με στερεό διαλύτη ή ουσία.**

Για να εκφρασθεί η μεταβολή της διαλυτότητος (ως αναλογία γραμμομοριακών κλασμάτων), μέ την θερμοκρασία, θεωρούμε την εξίσωση 20, για μια μικρή μεταβολή  $\Delta T$ .

Εάν  $X_2'$  είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του κορεσμένου διαλύματος σε μία θερμοκρασία  $T$  και  $X_2'$  σε μία θερμοκρασία  $T'$ , τότε δια αφαιρέσεως εξισώσεων της μορφής (20) προκύπτει

$$\ln \frac{X_2'}{X_2} = -\frac{\Delta H_f}{R} \left( \frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right) \quad (21)$$

Εάν  $T \sim T'$  και  $\Delta T \sim T - T'$  προκύπτει ότι,

$$\ln \frac{X_2'}{X_2} = -\frac{\Delta H_f}{RT^2} (\Delta T) \quad (22)$$

Από την εξίσωση 20 παρατηρείται ότι η διαλυτότης της ουσίας 2, ελαττούται εκθετικά, όταν η θερμοκρασία είναι μικρότερη του σημείου τήξεως. Επί πλέον παρατηρείται ότι, διαλελυμμένες ουσίες με μεγάλο σημείο τήξεως και μεγάλες τιμές ενθαλπίας τήξεως, έχουν – σε συνήθεις θερμοκρασίες – χαμηλές διαλυτότητες.

Ο νόμος της διαλυτότητας δεν εφαρμόζεται με ακρίβεια για τις περιπτώσεις όπου η θερμοκρασία βρίσκεται μακριά από το σημείο τήξεως.

του στερεού και τούτο διότι δεν θα τηρείται η προύποθεση ότι η  $\Delta H_f$  είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας. Ο νόμος δεν έχει ακριβεια για ιοντικά υδατικά διαλύματα, δεδομένου ότι τα κορεσμένα διαλύματα αυτών απέχουν πολύ από την ιδανικότητα και επί πλέον βρίσκονται πολύ μακριά από τα σημεία πήξεως τους.

### **Ανύψωση του σημείου ζέσεως**

Εάν η τάση ατμών ενός διαλύματος μιας μη πτητικής ουσίας, βρίσκεται σε ισορροπία με την τάση ατμών του καθαρού διαλύτη, η συνθήκη ισορροπίας προϋποθέτει ότι:

$$\mu_{1(T,P,x)}^I = \mu_{1(T,P)}^g \quad (24)$$

και για ιδανικό διάλυμα

$$\mu_{1(T,P)}^g = \mu_{1(T,P)}^{*I} + RT \ln x_1 = \mu_{1(T,P)}^{*g} \quad (25)$$

και

$$\ln x_1 = \frac{\mu_1^v - \mu_{1(T,P)}^{*I}}{RT} \quad (26)$$

όμως

$$\mu_{1(T,P)}^g - \mu_{1(T,P)}^{*I} = \mu_{1(T,P)}^{*g} - \mu_{1(T,P)}^{*I} = \Delta G_e \quad (27)$$

όπου  $\Delta G_e$  είναι η μεταβολή της ελεύθερης ενθαλπίας Gibbs, ενός πολ καθαρού διαλύτη σε θερμοκρασία T κατά την εξάτμισή του.

Άρα η εξίσωση (26) γίνεται

$$\ln x_1 = \frac{\Delta G_e}{RT} \quad (28)$$

Η εξίσωση (28) έχει την ίδια μορφή με την εξίσωση (6), αλλά αντίθετο πρόσημο.

Με παρόμοιους συλλογισμούς όπως στην εξίσωση (12), προκύπτει η τελική μορφή, η οποία είναι:

$$\ln x_1 = \frac{\Delta H_e}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \quad (29)$$

Και για αραιό διάλυμα, (οπότε  $x_2 \rightarrow 0$  και  $T \approx T^*$ ), προκύπτει η εξίσωση:

$$-x_2 = \frac{\Delta H_e}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \quad (30)$$

και

$$x_2 = \frac{\Delta H_e}{R} \frac{\Delta T_b}{T^{*2}} \quad (31)$$

Από αυτήν, εφόσον ισχύει ότι:

$$x_2 = \frac{\beta_2 M_1}{\beta_1 M_2}$$

προκύπτει θέτοντας,

$$\Delta h_e = \frac{\Delta H_e}{M_1}$$

η εξίσωση

$$\Delta T_e = \frac{RT^{*2}}{\Delta h_e 1000} \frac{1000 \beta_2}{\beta_1 M_2} \quad (32)$$

Ο λόγος

$$\frac{RT^{*2}}{\Delta h_e 1000} = K_e \quad (33)$$

ονομάζεται ζεσεοσκοπική σταθερά και εξαρτάται από μεγέθη που χαρακτηρίζουν τον διαλύτη. Γενικά, για κάθε υγρό ισχύει ότι  $K_b < K_f$ .

Από τις εξισώσεις (32), (33), εάν τεθεί  $m_2$ , η κατά βάρος γραμμομοριακή συγκέντρωση, προκύπτει η

$$\Delta T_e = K_e \cdot m_2 \quad (34)$$

η οποία αντιστοιχεί στην εξίσωση (19) και δίνει τρόπο υπολογισμού του μοριακού βάρους μιάς ουσίας από την ανύψωση του σημείου ζέσεως του διαλύματός της.

*Πραγματικά διαλύματα. Προσδιορισμός ενεργότητας σε μη ηλεκτρολυτικά διαλύματα από προσθετικές ίδιοτητες*

Ο προσδιορισμός της ενεργότητας από μετρήσεις των προσθετικών ιδιοτήτων διαλυμάτων, αποτελεί μία πολύ καλή προσέγγιση του προβλήματος ακόμη και για τις περιπτώσεις όπου τα διαλύματα είναι αραιά, οπότε η μέθοδος της μετρήσεως τάσεως ατμών (που αποτελεί εναν άλλο τρόπο προσδιορισμό της ενεργότητας) μειονεκτεί.

Εάν το διάλυμα δεν είναι ιδανικό, οι συλλογισμοί που διέπουν την ισορροπία φάσεων διαλυμάτων είναι παρόμοιοι με τους προηγουμένους, όμως θα πρέπει να ληφθεί υπ'όψιν και η ενεργότητα του διαλυματος. Κατά την ισορροπία ενός διαλύματος στο σημείο τήξεώς του, θεωρούμε την περίπτωση όπου αποχωρίζεται ως στερεό ο καθαρός διαλύτης.

Όταν ο στερεός διαλύτης βρίσκεται σε ισορροπία με το υγρό διάλυμα στο σημείο τήξεως, το χημικό δυναμικό του θα είναι το ίδιο και στις δύο φάσεις.

$$\mu_1^l = \mu_{1(T,P)}^{*,l} + RT \ln \alpha_1 = \mu_{1(T,P)}^{*,s} \quad (35)$$

όμως

$$\mu_{1,T}^{*,l} - \mu_{1,T}^{*,s} = \Delta G_f^*$$

$$\ln \alpha_1 = -\frac{\Delta G_f^*}{RT} \quad (36)$$

Με ανάλογη επεξεργασία (βλ.σελ.88), προκύπτουν οι εξισώσεις:

$$\frac{d \ln \alpha_1}{dT} = \frac{\Delta H_f^*}{RT^2} \quad (37a)$$

και

$$-\ln \alpha_1 = \frac{\Delta H_f^*}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \quad (37)$$

η οποία είναι ανάλογος της εξισώσεως (12) η οποία αναφέρεται σε ιδανικό διάλυμα. Η εξίσωση αυτή επιτρέπει τον υπολογισμό της ενεργότητας ( $\alpha_1$ ) του διαλύτη, από μετρήσεις των σημείων τήξεως του διαλύτη και του διαλύματος.

Με ανάλογους υπολογισμούς προκύπτει και η εξίσωση που αφορά τον υπολογισμό της ενεργότητας από μετρήσεις των σημείων ζέσεως διαλύτη και διαλύματος (εξ. 38)

$$\ln \alpha_1 = \frac{\Delta H_f^*}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \quad (38)$$

Προκειμένου να υπολογισθεί η ενεργότητα ( $\alpha_2$ ) της διαλυμμένης ουσίας, η εξίσωση 37α, συνδυάζεται με την εξίσωση Gibbs-Duhem της μορφής

$$n_2 d \ln \alpha_2 = n_1 d \ln \alpha_1 \quad (39)$$

και προκύπτει η,

$$d \ln \alpha_2 = \frac{n_1}{n_2} \frac{\Delta H_f}{RT^2} d\Delta T \quad (40)$$

Εάν  $m$  είναι η molality του διαλύματος τότε:  $n_1$  ισούται με  $1000/M$  (όπου  $M$ , το MB του διαλύτη) και  $n_2$  ισοδυναμεί με την συγκέντρωση εκφρασμένη ως  $m$ . Άρα η εξ. (40) γίνεται,

$$dl \alpha_2 = \frac{1000}{MRT^2} \Delta H_f \frac{d\Delta T}{m} = \frac{1000}{RT^2} \Delta h_f \frac{d\Delta T}{m} \quad (41)$$

$$d \ln \alpha_2 = \frac{d\Delta T}{K_f m} \quad (42)$$

Εάν είναι γνωστή η μεταβολή της  $\Delta T$  με  $m$ , μπορεί να υπολογισθεί με γραφική ολοκλήρωση, η ενεργότητα ( $\alpha_2$ ) της ουσίας.

Αντίστοιχοι υπολογισμοί γίνονται για μετρήσεις σημείων ζέσεως.

### *Eξίσωση Gibbs-Duhem*

Οι προσθετικές ιδιότητες των πραγματικών διαλυμάτων οι οποίες έχουν εκφρασθεί ως προς την συγκέντρωση του διαλύτη, είναι δυνατόν να συσχετισθούν με τις ενεργότητες της εν διαλύσει ουσίας, βάσει της εξίσωσεως Gibbs-Duhem. Τα χημικά δυναμικά εκφράζονται, ως γνωστόν,

$$\text{Διαλύτης} : \mu_1 = \mu_1^* + RT \ln \alpha_1$$

$$\text{Ουσία} : \mu_2 = \mu_2^* + RT \ln \alpha_2$$

και από την εξίσωση Gibbs-Duhem προκύπτει ότι

$$d\mu_1 = -\frac{n_2}{n_1} d\mu_2 \quad (\text{P, T, σταθερά})$$

και διαφορίζοντας τις τιμές  $\mu_1$  και  $\mu_2$  προκύπτει:

$$d \ln \alpha_1 = -\frac{n_2}{n_1} d \ln \alpha_2$$

Όμως

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{Mm}{1000} \quad (59)$$

(M: μοριακό βάρος του διαλύτη, m: molarity της εν διαλύσει ουσίας). Τελικά προκύπτει ότι:

$$d \ln \alpha_1 = -\frac{Mm}{1000} d \ln \alpha_2 \quad (60)$$

Η σχέση αυτή συνδέει την ενεργότητα διαλύτη και διαλελυμμένης ουσίας.

*Προσδιορισμός ενεργότητας σε ηλεκτρολυτικά διαλύματα από προσθετικές ιδιότητες.*

Έχοντας υπ' όψη τις προηγούμενες παραγράφους μπορεί να προσδιορισθεί ο μέσος ιοντικός συντελεστής ενεργότητας από μετρήσεις της ταπεινώσεως του σημείου τήξεως. Από την εξίσωση (42) προκύπτει:

$$d \ln \alpha_2 = \frac{d(\Delta T)}{K_f m}$$

και γνωρίζοντας ότι :

$$d\ln \alpha_2 = v d\ln m + v d\ln \gamma^{\pm} \quad (61)$$

λαμβάνεται η:

$$v \frac{dm}{m} + v d\ln \gamma^{\pm} = \frac{d(\Delta T)}{K_f m} \quad (62)$$

Για ιδανικό διάλυμα θα είναι  $\gamma^{\pm} = 1$  οπότε η εξίσωση (62) γίνεται

$$d(\Delta T) = v K_f dm$$

ή

$$\Delta T = v K_f m \quad (63)$$

Από την εξίσωση αυτή είναι δυνατός ο προσδιορισμός του αριθμού ν των ιόντων που παράγονται κατά τη διάσταση ενός ηλεκτρολύτη.

Προκειμένου όμως για πολύ αραιά διαλύματα ο ωσμωτικός συντελεστής για το ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Θα είναι Ορίζεται μία συνάρτηση  $j$  από την εξίσωση

$$j = 1 - \Delta T / v m K_f \quad (64)$$

έτσι ώστε η  $j$  να μηδενίζεται σε άπειρη αραίωση, όταν η  $\Delta T$  θα ισούται με  $v m K_f$ .

Ακολουθώντας παρόμοια επεξεργασία με αυτην της προηγούμενης παραγράφου έχομε την εξής πορεία:  
Διαφορίζεται η εξίσωση (64)

$$d\Delta T = v K_f [(1-j)dm - mdj] \quad (65)$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (41, 61, 65) προκύπτει

$$\begin{aligned} d\ln \gamma^{\pm} + \frac{dm}{m} &= \frac{d\Delta T}{v m K_f} = (1 - j) \frac{dm}{m} - dj \\ d\ln \gamma^{\pm} &= -j \frac{dm}{m} - dj \end{aligned} \quad (66)$$

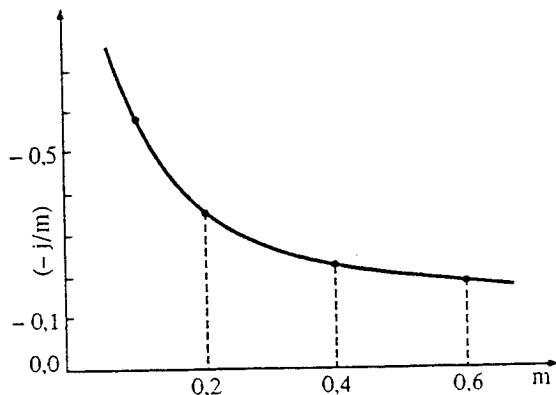
Ολοκληρώνοντας από  $m = 0$  έως  $m$ , οπότε θα είναι  $\gamma_2 = 1$  και  $j = 0$ , προκύπτει:

$$\ln \gamma_2 = -j - \int_0^m \left( \frac{j}{m} \right) dm \quad (67)$$

$$\int_0^{\ln \gamma_2} d \ln \gamma_2 = - \int_0^j dj - \int_0^m \left( \frac{j}{m} \right) dm$$

Από πειραματικές τιμές των  $m$  και  $\Delta T$  υπολογίζεται η τιμή  $j$  (εξισώση 64).

Η γραφική παράσταση  $-j/m = f(m)$  δίνει τον υπολογισμό του ολοκληρώματος της εξισώσεως (67), ως το εμβαδόν της επιφανείας που ορίζει η καμπύλη (Σχήμα 5). Η ακρίβεια περιορίζεται από τις παραδοχές ότι η τιμή  $\Delta H_f$  είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας, και ότι πρέπει  $\Delta T \ll T$ .



Σχήμα 5. Ολοκλήρωση του όρου της εξισώσεως (67).

Οι συντελεστές ενεργότητος μπορούν να υπολογισθούν με την μέθοδο της ταπεινώσεως του ΣΠ, σε θερμοκρασία  $25^\circ C$ . Για αραιά διαλύματα οι συντελεστές, οι οποίοι καθορίζουν την μεταβολή της ενεργότητας με τη θερμοκρασία είναι μικροί, και τα αποτελέσματα στους  $0^\circ C$  είναι πολύ κοντά σε αυτά των  $25^\circ C$ .

Σε πυκνά όμως διαλύματα, αυτό δεν ισχύει. Επιπλέον η  $K_f$ , αλλάζει αρκετά με την θερμοκρασία. Η διόρθωση γίνεται χρησιμοποιώντας μία εξελιγμένη εξισώση Clausius-Clapeyron, ενώ η επίδραση της θερμοκρασίας στον συντελεστή ενεργότητος μπορεί να υπολογισθεί από

εξίσωση, η οποία προκύπτει από την μορφή της εξισώσεως Gibbs-Helmholtz

$$\frac{d \ln \gamma_2}{dT} = -\frac{\Delta H_f}{RT^2}$$

Όλες οι προσθετικές ιδιότητες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό των συντελεστών ενεργότητας μιας διαλελυμμένης ουσίας, είτε αυτή είναι ηλεκτρολύτης, είτε όχι. Η ταπείνωση του ΣΠ, χρησιμοποιείται περισσότερο, γιατί το πειραματικό μέρος είναι κάπως απλούστερο. Έχει το μειονέκτημα όμως ότι οι τιμές αναφέρονται σε θερμοκρασίες πλησίον του ΣΠ, μόνο.

### Ωσμωτικός συντελεστής

Ο ωσμωτικός συντελεστής, χρησιμοποιείται κατά την μελέτη διαλυμάτων, αναφέρεται στον διαλύτη και είναι μία λογαριθμική συνάρτηση του συντελεστή ενεργότητος.

Ο (ορθολογικός) ωσμωτικός συντελεστής ενεργότητος ( $g$ ) ορίζεται από την εξίσωση

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT g \ln x_i \quad (68)$$

όπου  $g \rightarrow 1$  όταν  $x_i \rightarrow 1$ .

Η σχέση μεταξύ  $g$  και  $\gamma$  δίνεται από συνδιασμό των εξισώσεων 41, και 42

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \gamma_i \quad (69)$$

(η εξ.42, εκφράζει το χημικό δυναμικό του συστατικού 1, σε πραγματικό διάλυμα).

Τελικά προκύπτει η,

$$\ln \gamma_i = (g-1) \ln x_i \quad (70)$$

όπου  $g=f(P, T, x)$ .

Η ποσότης ( $g-1$ ), αποτελεί το μέτρο της αποκλίσεως διαλύματος από την ιδανική συμπεριφορά. Ο ωσμωτικός συντελεστής αποτελεί ευαίσθητο μέσο από πλευράς διαλύτη, για την εξακρίβωση της μη ιδανικότητας του διαλύματος. Ετσι σε αρκετά αραιή περιοχή, ο συντελεστής ενεργότητας του διαλύτη ( όχι όμως και της εν διαλύσει ουσίας), δυνατόν να βρίσκεται τόσο κοντά στη μονάδα, ώστε το διάλυμα να μπορεί να χαρακτηρισθεί αραιό ιδανικό., όμως ο ωσμωτικός συντελεστής μπορεί να διαφέρει σημαντικά από τη μονάδα, οπότε αποδεικνύεται έτσι ότι το διάλυμα δεν ανήκει στην κατηγορία των αραιών ιδανικών.

*Προσθετικές ιδιότητες και συντελεστής van't Hoff.*

Εάν θεωρηθεί ν ο αριθμός των ιόντων στα οποία δύσταται ένας ηλεκτρολύτης, τότε σε ένα διάλυμα που περιέχει η μόρια σε δοθέντα όγκο, και όπου ο βαθμός διαστάσεως είναι α τότε στο διάλυμα θα υπάρχουν  $n(1-\alpha)$  αδιάστατα μόρια, και (van) ιόντα. Ο συνολικός αριθμός των σωματιδίων θα είναι :  $n(1-\alpha + v\alpha)$ .

Ο συντελεστής van't Hoff αφορά τα πειράματα στην ωσμωτική πίεση των ιδανικών διαλυμάτων, Κάθε απόκλιση από την ιδανικότητα, αντιμετοπίσθηκε προσαρμόζοντας στην εξίσωση του van't Hoff τον συντελεστή i,

$$\Pi V = iRT$$

(Π, η ωσμωτική πίεση του διαλύματος και V ο μερικός γραμμομοριακός όγκος του).

Ο συντελεστής αυτός θα ορίζεται ως:  $i = [n(1-\alpha+v\alpha) / n]$ .

Η τιμή i είναι δυνατόν να υπολογισθεί από μετρήσεις των προσθετικών ιδιοτήτων του διαλύματος, και από την τιμή αυτή να υπολογισθεί ο βαθμός διαστάσεως του ηλεκτρολύτη.

Σύμφωνα με τα ανωτέρω ο συντελεστής i θα ορίζει τον μέσο αριθμό σωματιδίων που παράγονται από ένα «τυπικό» μόριο ηλεκτρολύτη. (Φιλο το NaCl είναι περίπου 2 και για το CH<sub>3</sub>COOH σε διαλύτη βενζόλιο περίπου 0.5).

Αν και η έννοια αυτή είναι υπεραπλουστευμένη δίνει όμως έμφαση στο γεγονός ότι οι προσθετικές ιδιότητες βασίζονται στον αριθμό των σωματιδίων.

**ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ :** (α). Προκειμένου για τον υπολογισμό του MB ισχυρού ηλεκτρολύτη (πλήρης διάσταση στον μελετώμενο διαλύτη), πρέπει να ληφθεί υπόψιν, ότι η παρατηρουμένη ταπείνωση του ΣΠ (ή ανύψωση του ΣΖ) οδηγεί στον προσδιορισμό του φαινόμενου MB, (δεν έχει υπολογισθεί ο πραγματικός αριθμός των σωματιδίων αλλά θεωρήθηκε ότι το μόριο είναι αδιάστατο). Το πηλίκο του πραγματικού MB προς το φαινόμενο δίνει τον αριθμό των σωματιδίων. ( $M/M_{φαι}$ )= αριθμός σωματιδίων. Είναι λοιπόν δυνατόν να υπολογισθεί ο αριθμός των ιόντων στα οποία δύσταται ένα άλας, εάν δοθεί το πραγματικό MB και υπολογισθεί το φαινόμενο από τις προσθετικές ιδιότητες.

(β). Προκειμένου για ασθενή ηλεκτρολύτη ο οποίος παρουσιάζει κάποια διάσταση, ο προσδιορισμός του φαινόμενου MB οδηγεί στον προσδιορισμό του φαινόμενου βαθμού διαστάσεως του ηλεκτρολύτη βάσει του συντελεστή i, και γνωστού όντος του MB, οπότε υπολογίζεται αρχικά το φαινόμενο MB και τελικά ο βαθμός διαστάσεως του ηλεκτρολύτη.

### Βιβλιογραφία

1. "Χημική Θερμοδυναμική" Θ. Γιαννακόπουλου (1974).
2. "Textbook of Physical Chemistry" S. Gladstone (1960).
3. "Physical Chemistry" P. Atkins (W. Freeman 1978).
4. "Principle of Physical Chemistry" S. Maron, J. Lando (MacMillan Co. 1974).
5. "The Principles of chemical Equilibrium" K. Denbigh (Cambridge Univ. Press 1981).