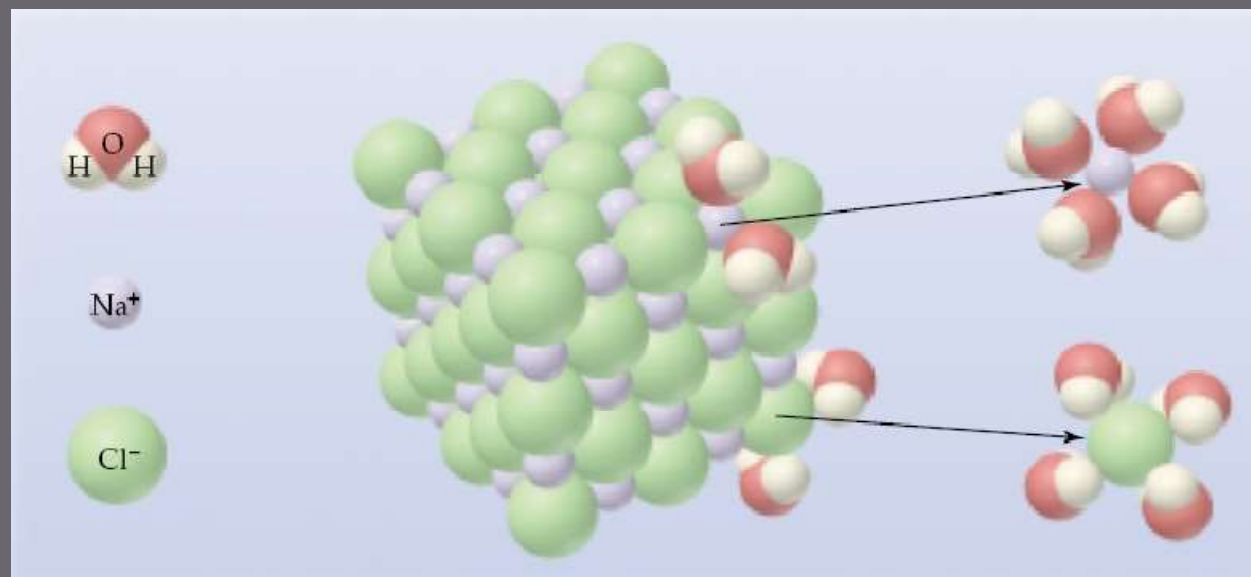


Ενότητα 10^η: Διαλύματα & Οι Ιδιότητές Τους



Διαλύματα

2

Τα ομοιογενή μίγματα μπορούν να ταξινομηθούν σύμφωνα με το μέγεθος των συστατικών τους σωματιδίων σε *διαλύματα* ή *κolloειδή*.

Τα διαλύματα, η πιο σημαντική τάξη ομοιογενών μιγμάτων, περιέχουν σωματίδια με διαμέτρους **0.1 – 2 nm** (το μέγεθος ενός τυπικού ιόντος ή ενός μικρού μορίου).

Τα κolloειδή (γάλα, ομίχλη) περιέχουν σωματίδια με διαμέτρους **2 – 500 nm**.

Υπάρχουν και μίγματα που περιέχουν μεγαλύτερα σωματίδια από τα κolloειδή και ονομάζονται *εναιωρήματα*. Τα εναιωρήματα δεν είναι ομοιογενή μίγματα, γιατί με την πάροδο του χρόνου διαχωρίζονται σε διακριτές φάσεις.

Τύποι Διαλυμάτων

- Ανάλογα με τη φυσική κατάσταση υπό την οποία εμφανίζονται σε συνηθισμένες συνθήκες, τα διαλύματα διακρίνονται σε **αέρια (ή αεριώδη), στερεά και υγρά**.
- **Αεριώδη διαλύματα:** Μη δραστικά αέρια ή ατμοί μπορούν να αναμιγνύονται σε κάθε αναλογία και να δίνουν αεριώδη μίγματα. Ο αέρας ο οποίος είναι μίγμα οξυγόνου, αζώτου και μικρών ποσοτήτων άλλων αερίων, είναι ένα παράδειγμα αεριώδους διαλύματος.
- **Υγρά διαλύματα:** Σχηματίζονται με διάφορους τρόπους, όπως είναι η ανάμιξη δύο υγρών (π.χ. νερό και αιθανόλη), η διάλυση ενός στερεού σε υγρό (π.χ. NaCl σε νερό) και η διάλυση ενός αερίου σε υγρό (π.χ. αμμωνία σε νερό).
- **Στερεά διαλύματα:** Σπουδαιότερα είναι τα κράματα, τα οποία λαμβάνονται με σύντηξη δύο ή περισσότερων μετάλλων (π.χ. ο ορείχαλκος ή μπρούντζος: κράμα Cu/Zn).

Παραδείγματα Διαλυμάτων

4

Κατάσταση διαλύματος	Κατάσταση διαλύτη	Κατάσταση διαλυμένης ουσίας	Παράδειγμα
Αέριο	Αέριο	Αέριο	Αέρας (O ₂ , N ₂ , Ar κ.λπ.)
Υγρό	Υγρό	Αέριο	Οξυγόνο σε νερό
Υγρό	Υγρό	Υγρό	Αλκοόλη σε νερό
Υγρό	Υγρό	Στερεό	NaCl σε νερό
Υγρό	Στερεό	Στερεό	Κάλιο και νάτριο
Στερεό	Στερεό	Αέριο	Υδρογόνο σε παλλάδιο
Στερεό	Στερεό	Στερεό	Άργυρος σε χρυσό

Τόσο το κάλιο όσο και το νάτριο είναι στερεά σε θερμοκρασία δωματίου όμως όταν το μίγμα περιέχει από 10% έως 50% νάτριο τότε προκύπτει υγρό διάλυμα (ταπείνωση σημείου πήξεως)

Διαλύματα

5

Για διαλύματα στα οποία ένα αέριο ή στερεό είναι διαλυμένο σε υγρό, το αέριο ή το στερεό ονομάζεται **διαλυμένη ουσία** και το υγρό **διαλύτης**.

Σε άλλες περιπτώσεις η διαλυμένη ουσία είναι το συστατικό με τη μικρότερη αναλογία και ο διαλύτης το συστατικό με τη μεγαλύτερη αναλογία.

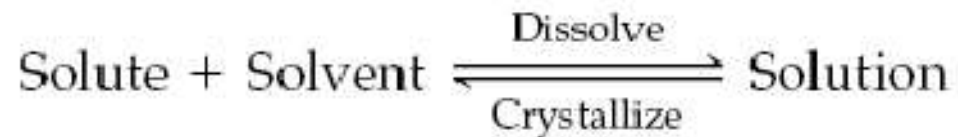
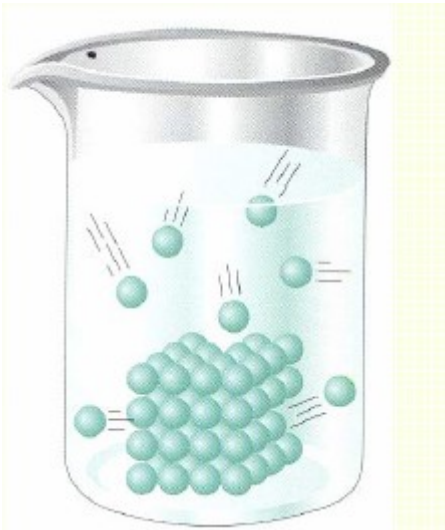
10% αιθανόλη / 90% νερό: Ο διαλύτης είναι το νερό

90% αιθανόλη / 10% νερό: Ο διαλύτης είναι η αιθανόλη

Διαλυτότητα και η Διαδικασία Διάλυσης

6

Ας υποθεθεί ότι γίνεται συνεχής προσθήκη NaCl σε νερό. Το άλας αρχικά διαλύεται αλλά από κάποιο σημείο και μετά η διάλυση παύει. Σ' αυτό το σημείο έχει αποκατασταθεί μια δυναμική ισορροπία και όσα ιόντα Na⁺ και Cl⁻ αποσπώνται από τον κρύσταλλο για να ενσωματωθούν στο διάλυμα, τόσα επιστρέφουν ξανά στον κρύσταλλο. Τότε το διάλυμα καθίσταται **κορεσμένο**.



Διαλυτότητα και η Διαδικασία Διάλυσης

7

Διαλυτότητα: η μάζα μιας ουσίας που διαλύεται σε ορισμένη ποσότητα διαλύτη (π.χ. νερού) και σε δεδομένη θερμοκρασία για να προκύψει ένα κορεσμένο διάλυμα.

Διαλυτότητα NaCl = 36,0 g / 100 mL νερού

Αν σε 100 mL νερού (20°C) προσθέσουμε 40 g NaCl, η μέγιστη ποσότητα που μπορεί να διαλυθεί είναι όση η διαλυτότητα του NaCl, δηλαδή 36,0 g.

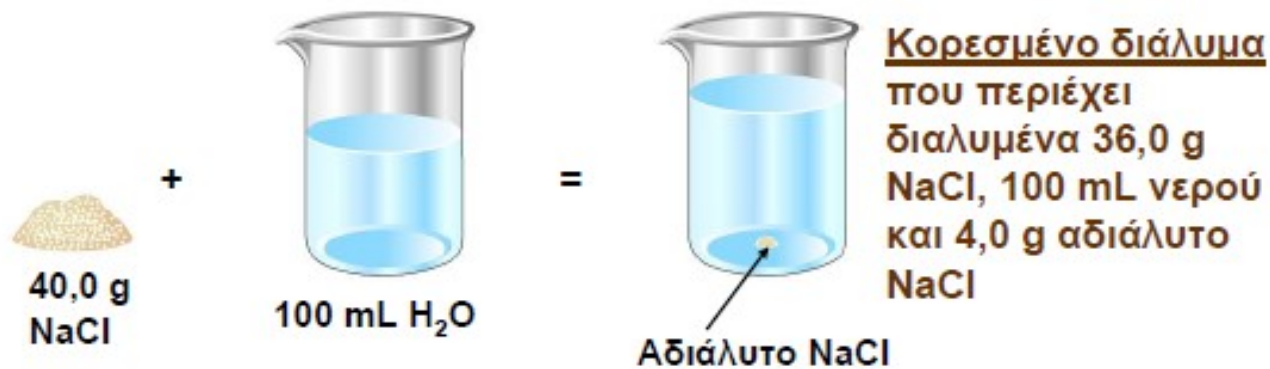
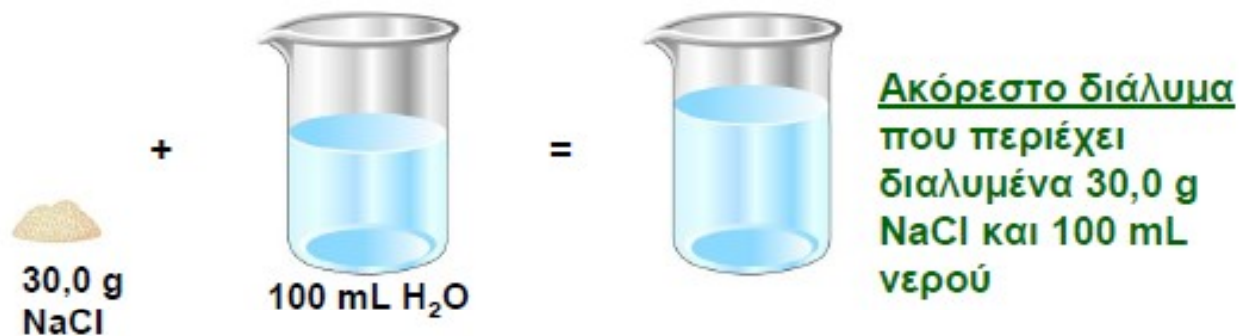
Τα υπόλοιπα (4,0 g) θα μείνουν αδιάλυτα στον πυθμένα του ποτηριού!

Ακόρεστο διάλυμα: το διάλυμα το οποίο, ως προς μια συγκεκριμένη διαλυμένη ουσία, δεν βρίσκεται σε ισορροπία και στο οποίο μπορεί να διαλυθεί επιπλέον ποσότητα ουσίας.

Αν π.χ. αναμίξουμε 30,0 g NaCl σε 100 mL νερού, θα διαλυθούν όλοι οι κρύσταλλοι και το διάλυμα θα είναι ακόρεστο.

Διαλυτότητα και η Διαδικασία Διάλυσης

8



Διαλυτότητα και η Διαδικασία Διάλυσης

Ουσίες που είναι πιο διαλυτές σε υψηλότερες θερμοκρασίες σχηματίζουν τα **υπέρκορα** διαλύματα, τα οποία περιέχουν ποσότητες διαλυμένης ουσίας πέραν της ισορροπίας. Αυτά τα διαλύματα δεν είναι σταθερά και η διαλυμένη ουσία τείνει να κρυσταλλώσει μόλις η θερμοκρασία επανέλθει σε χαμηλά επίπεδα.

Υπέρκορο διάλυμα: το διάλυμα που περιέχει περισσότερη διαλυμένη ουσία από ό,τι ένα κορεσμένο διάλυμα.

Διαλυτότητα $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ στους 100°C : 231 g / 100 mL

Διαλυτότητα $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ στους 20°C : 50 g / 100 mL

Βραδεία ψύξη διαλύματος $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ που στους 100°C περιέχει 231 g / 100 mL →

Καμία αποκρυστάλλωση $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ούτε στη θερμοκρασία των 20°C →

Το διάλυμα σε αυτή τη θερμοκρασία περιέχει πολύ μεγαλύτερη ποσότητα ουσίας εν διαλύσει από αυτή που προβλέπουμε βάσει της διαλυτότητάς της στους 20°C .

Ασταθής κατάσταση: με προσθήκη ενός κρυστάλλου $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ η επιπλέον ποσότητα (181 g) θα αποκρυσταλλωθεί αμέσως!

Κρυστάλλωση από ένα Υπέρκορο Διάλυμα Οξικού Νατρίου

10



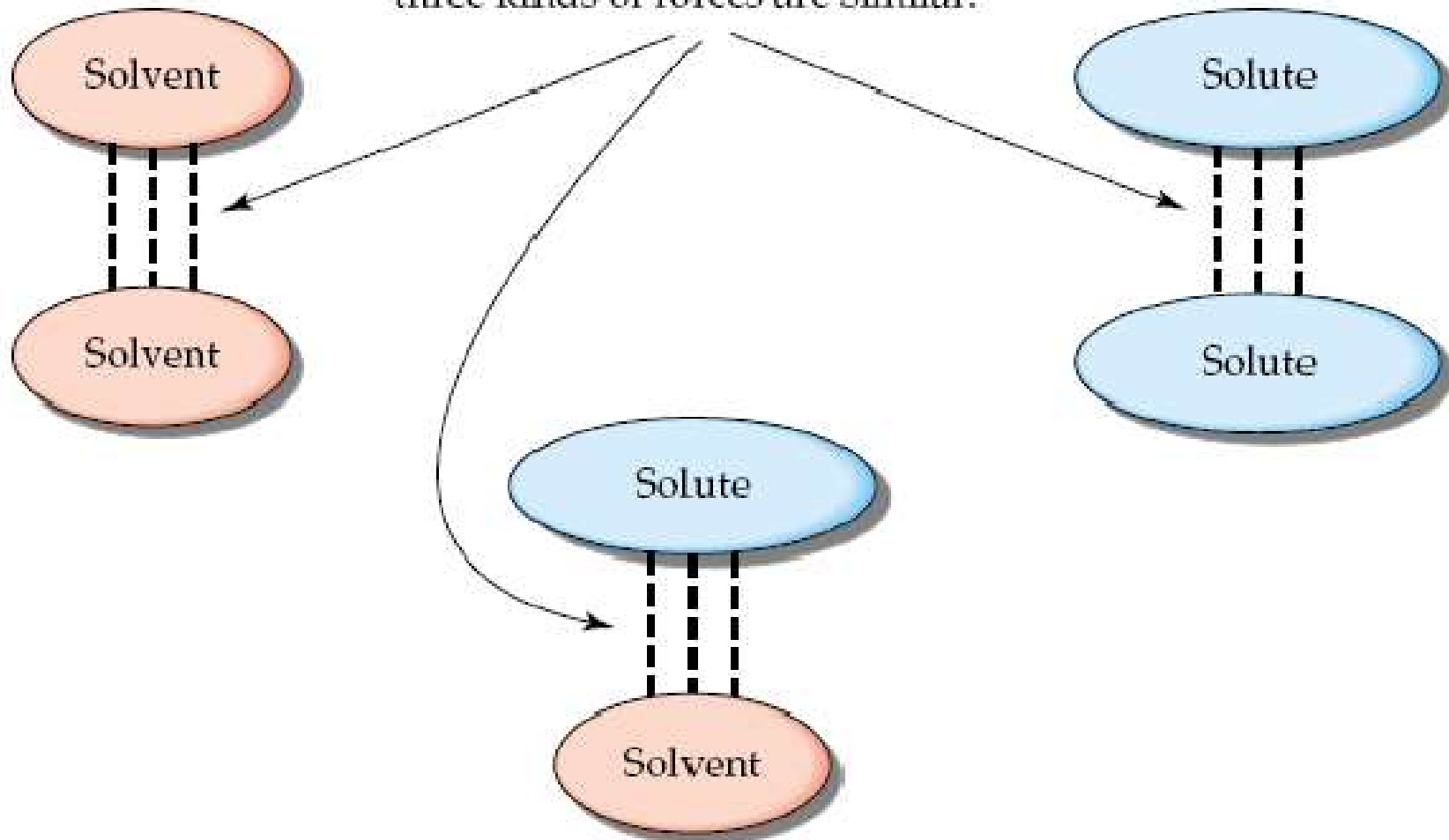
Αριστερά: Η κρυστάλλωση ξεκινά με την προσθήκη ενός μικρού κρυστάλλου οξικού νατρίου. **Κέντρο και δεξιά:** Μέσα σε δευτερόλεπτα, η ανάπτυξη των κρυστάλλων επεκτείνεται σε όλη τη μάζα του διαλύματος.

Διαδικασία Διάλυσης

Στα διαλύματα υπάρχουν τρεις τύποι αλληλοεπιδράσεων: αλληλοεπιδράσεις διαλύτη – διαλύτη, διαλύτη – διαλυμένης ουσίας και διαλυμένης ουσίας – διαλυμένης ουσίας. Ως εμπειρικός κανόνας ισχύει ότι «όμοιος διαλύει όμοιο». Αυτό σημαίνει ότι θα σχηματιστεί διάλυμα όταν οι παραπάνω αλληλεπιδράσεις είναι παρόμοιες σε είδος και μέγεθος.

Παράδειγμα: Το NaCl (ένα ιοντικό στερεό) διαλύεται στο νερό (ένας πολικός διαλύτης) εξαιτίας των ισχυρών αλληλοεπιδράσεων ιόντος – δίπολου μεταξύ των ιόντων Na^+ και Cl^- , και των πολικών μορίων νερού, οι οποίες είναι ίδιες σε μέγεθος με τις ισχυρές έλξεις δίπολου – δίπολου μεταξύ των μορίων νερού και τις ισχυρές έλξεις μεταξύ των ιόντων Na^+ και Cl^- .

Solutions form when these three kinds of forces are similar.



Διαδικασία Διάλυσης

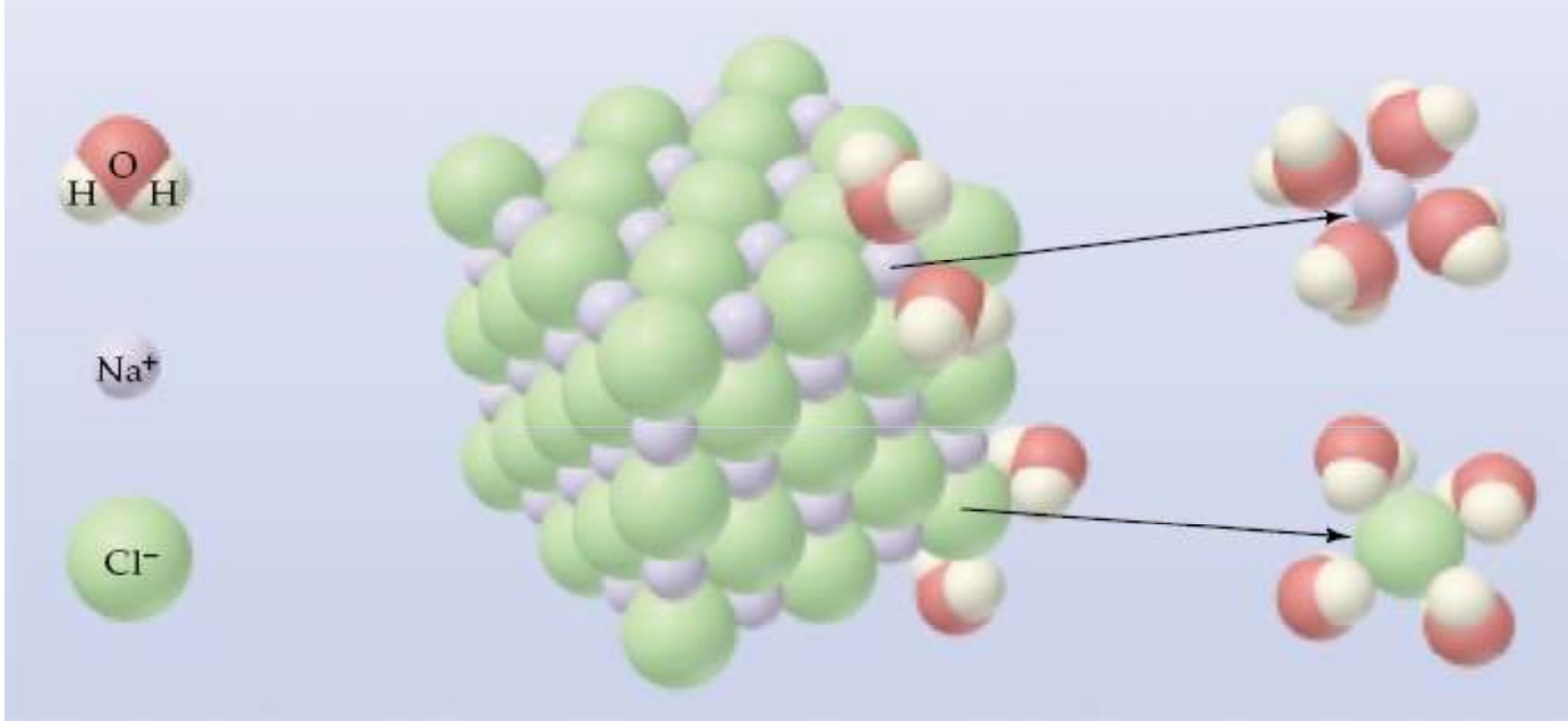
Ιοντικές ενώσεις

13

Όταν στερεό NaCl προστίθεται σε νερό, τα ιόντα που συγκρατούνται χαλαρά επειδή βρίσκονται σε γωνίες του κρύσταλλου εκτίθενται στα μόρια νερού. Τότε μπορεί να συμβεί αποκόλληση κάποιου ιόντος λόγω συγκρούσεων με τα μόρια του νερού.

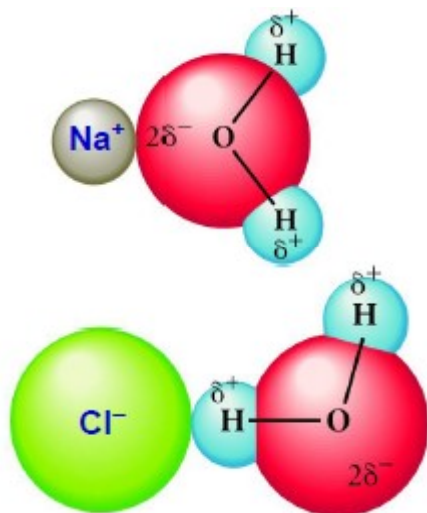
Όταν ένα ιόν αποκολληθεί από τον κρύσταλλο, συστοιχίζονται τριγύρω του μόρια νερού λόγω έλξεων δίπολου – ιόντος και το σταθεροποιούν. Η διαδικασία αυτή συνεχίζεται έως ότου όλος ο κρύσταλλος έχει διαλυθεί.

Θεωρείται ότι τα ιόντα σε διάλυμα είναι **υδατωμένα** (όταν διαλύτης είναι το νερό), επειδή περιβάλλονται και σταθεροποιούνται από μια διατεταγμένη στοιβάδα μορίων νερού.



Έλξη ιόντων από μόρια νερού λόγω δυνάμεων ιόντος – διπόλου (= υδάτωση)

15



Η άκρη O του μορίου H_2O προσανατολίζεται προς το κατιόν, ενώ ένα άτομο H προσανατολίζεται προς το ανιόν.

!!! Η διαλυτότητα ενός ιοντικού στερεού στο νερό εξαρτάται από την ενέργεια υδάτωσης (έλξη μορίων H_2O από ιόντα) και την ενέργεια πλέγματος. Η ενέργεια πλέγματος δρα αντίθετα προς τη διαδικασία διάλυσης.

Η ενέργεια υδάτωσης, είναι το ποσόν θερμότητας, (ΔH), που απελευθερώνεται κατά την υδάτωση των ιόντων και (όπως και η ενέργεια πλέγματος), εξαρτάται από την ακτίνα το και το φορτίο των ιόντων

Διαδικασία Διάλυσης

Ιοντικές ενώσεις

Η τιμή της θερμότητας διάλυσης μιας ουσίας είναι αποτέλεσμα συνδυασμού των τριών αλληλεπιδράσεων που αναφέρθηκαν παραπάνω:

- *Αλληλεπιδράσεις διαλύτη – διαλύτη*: Απαιτείται ενέργεια (θετική ΔH) για να υπερνικηθούν οι διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ των μορίων του διαλύτη, γιατί τα μόρια πρέπει να διαχωριστούν έτσι ώστε να υπάρξει χώρος για τα μόρια της διαλυμένης ουσίας.
- *Αλληλεπιδράσεις διαλυμένης ουσίας – διαλυμένης ουσίας*: Απαιτείται ενέργεια (θετική ΔH) για να υπερνικηθούν οι διαμοριακές δυνάμεις που συγκρατούν τα σωματίδια της ουσίας στον κρύσταλλο. Για ένα ιοντικό στερεό, αυτή είναι η ενέργεια πλέγματος. Ουσίες με υψηλή ενέργεια πλέγματος τείνουν να είναι λιγότερο διαλυτές.

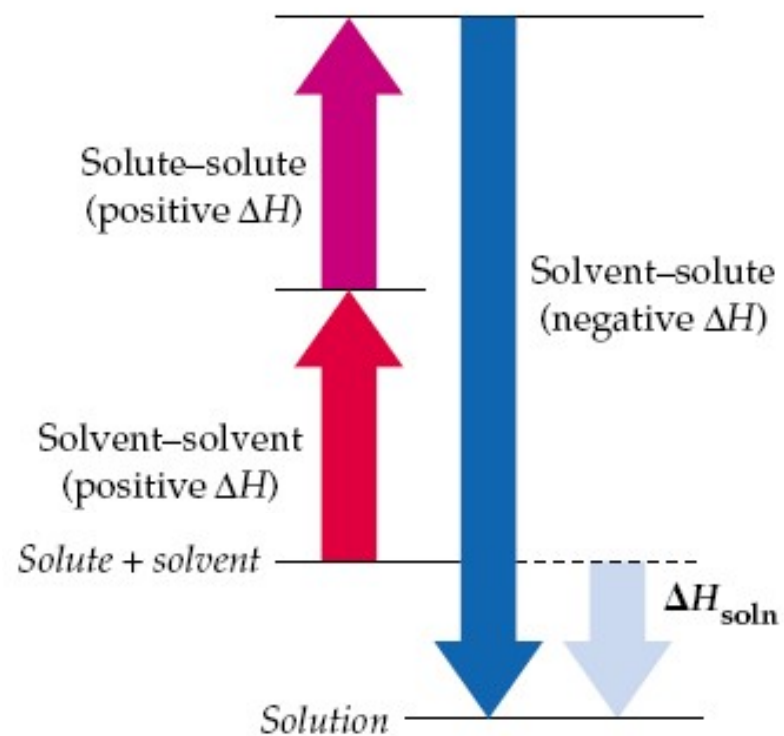
Διαδικασία Διάλυσης

Ιοντικές ενώσεις

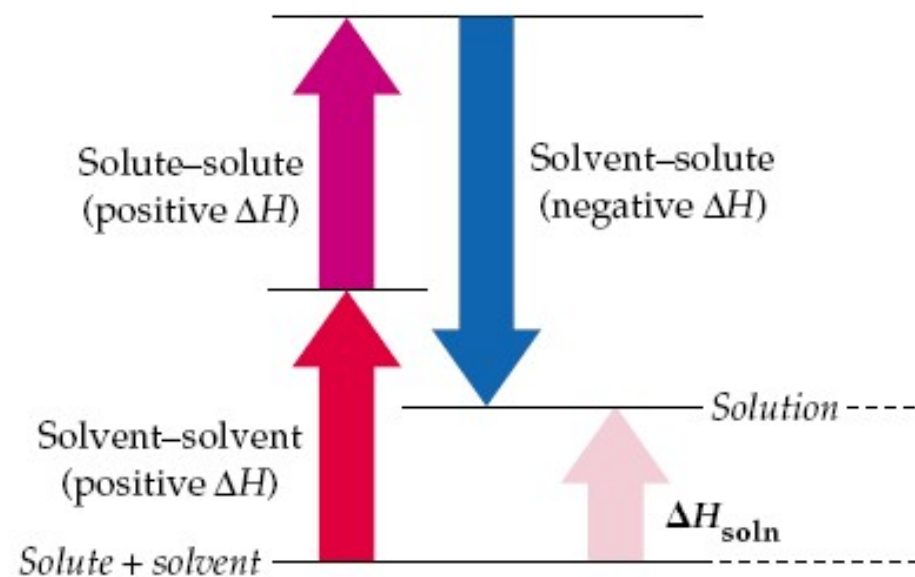
17

- *Αλληλεπιδράσεις διαλύτη – διαλυμένης ουσίας:* Απελευθερώνεται ενέργεια (αρνητική ΔH) όταν τα μόρια του διαλύτη συστοιχίζονται γύρω από τα από τα σωματίδια της διαλυμένης ουσίας και τα υδατώνουν. Για ιοντικές ουσίες διαλυμένες σε νερό, η ποσότητα της ενέργειας υδάτωσης που απελευθερώνεται είναι γενικώς μεγαλύτερη για μικρά κατιόντα, γιατί τα μόρια του νερού μπορούν να προσεγγίσουν τους θετικούς πυρήνες των μικρών ιόντων εγγύτερα και άρα υπάρχει δυνατότερη έλξη.

Τα πρώτα δύο είδη αλληλεπιδράσεων είναι ενδόθερμα και απαιτούν προσφορά ενέργειας. Μόνο η τρίτη αλληλεπίδραση είναι εξώθερμη. Το άθροισμα αυτών των τριών αλληλεπιδράσεων καθορίζει εάν η ΔH_{soln} είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη.



(a) Negative ΔH_{soln}



(b) Positive ΔH_{soln}

Διαδικασία Διάλυσης

Ιοντικές ενώσεις

19

Στην Ιατρική χρησιμοποιούνται συχνά στιγμιαία επίθεματα:

Στιγμιαίο ψυχρό επίθεμα

Εσωτερικό σακίδιο με NH_4NO_3 .

Εξωτερικό σακίδιο με νερό.

Σπάσιμο εσωτερικού σακιδίου →

Διαδικασία διάλυσης ενδόθερμη

(απορρόφηση θερμότητας →

ψύξη)

Στιγμιαίο θερμό επίθεμα

Εσωτερικό σακίδιο με CaCl_2 .

Εξωτερικό σακίδιο με νερό.

Σπάσιμο εσωτερικού σακιδίου →

Διαδικασία διάλυσης εξώθερμη

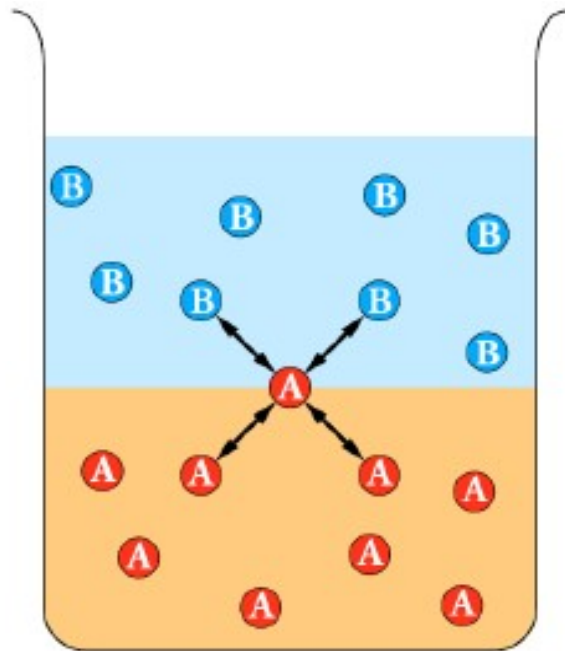
(έκλυση θερμότητας →

θέρμανση)

Διαδικασία Διάλυσης

Μοριακά Διαλύματα

20



Εξήγηση μη αναμιξιμότητας υγρών

Υποθέτουμε ότι ένα μόριο *A* κινείται από το υγρό *A* στο υγρό *B*. Αν η διαμοριακή έλξη μεταξύ δύο μορίων *A* είναι πολύ ισχυρότερη από τη διαμοριακή έλξη μεταξύ ενός μορίου *A* και ενός μορίου *B*, η καθαρή ελκτική δύναμη τείνει να τραβήξει το μόριο *A* πίσω στο υγρό *A*.

Έτσι, το υγρό *A* δεν θα είναι αναμίξιμο με το υγρό *B*.

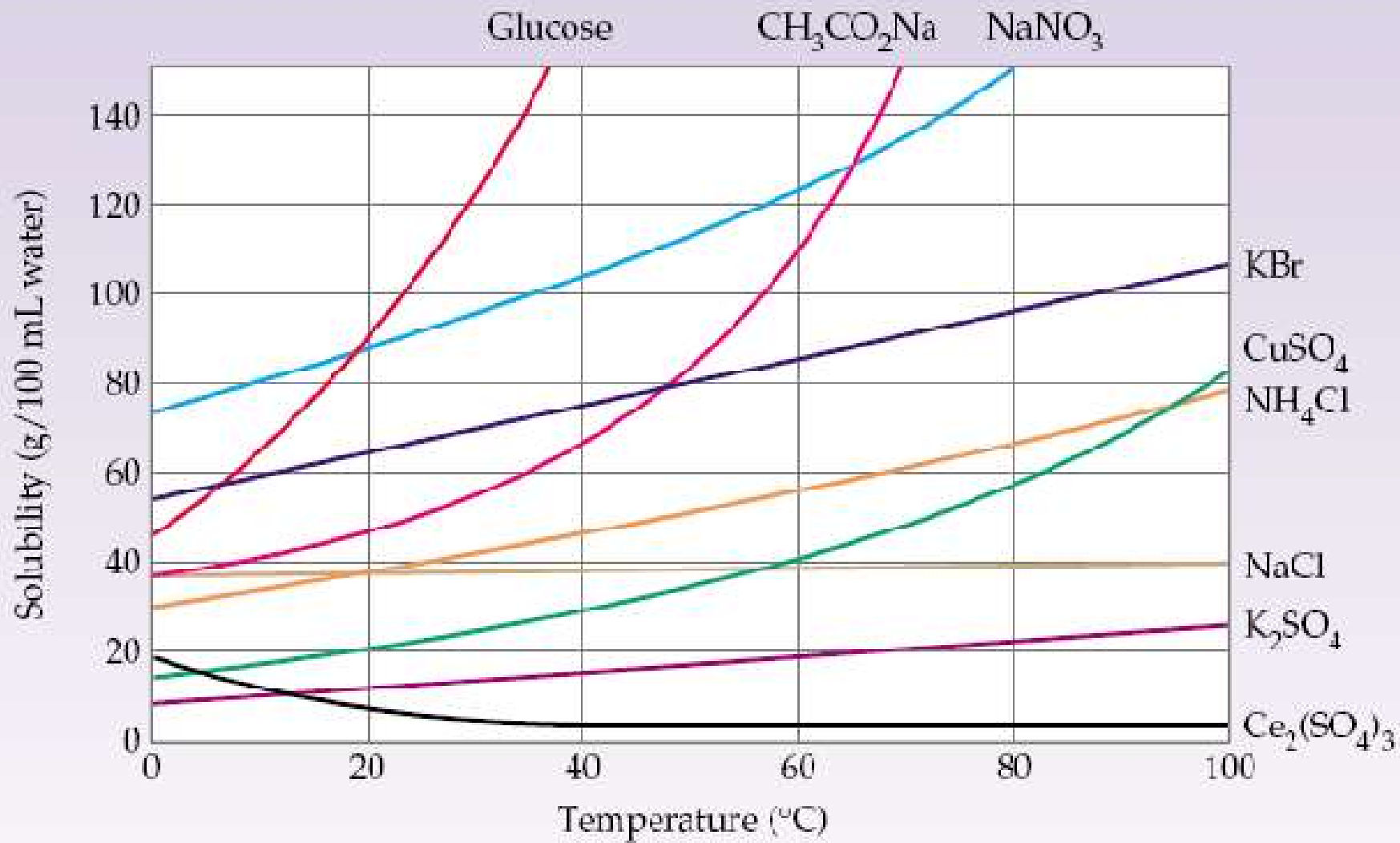
Διάλυμα οκτανίου / επτανίου → Διαμοριακές έλξεις ίδιας ισχύος (Δυνάμεις London) → Δεν υπάρχουν έλξεις που να ευνοούνται → Αναμίξιμα

Διάλυμα οκτανίου / νερού → Διαμοριακές έλξεις διαφορετικής ισχύος (Δυνάμεις London – Δεσμοί Υδρογόνου) → Μη Αναμίξιμα

Επίδραση της Θερμοκρασίας στη Διαλυτότητα

Οι διαλυτότητες είναι εξαρτώμενες από τη θερμοκρασία και η μέτρηση της διαλυτότητας μιας ουσίας θα πρέπει πάντα ν' αναφέρεται σε συγκεκριμένη θερμοκρασία.

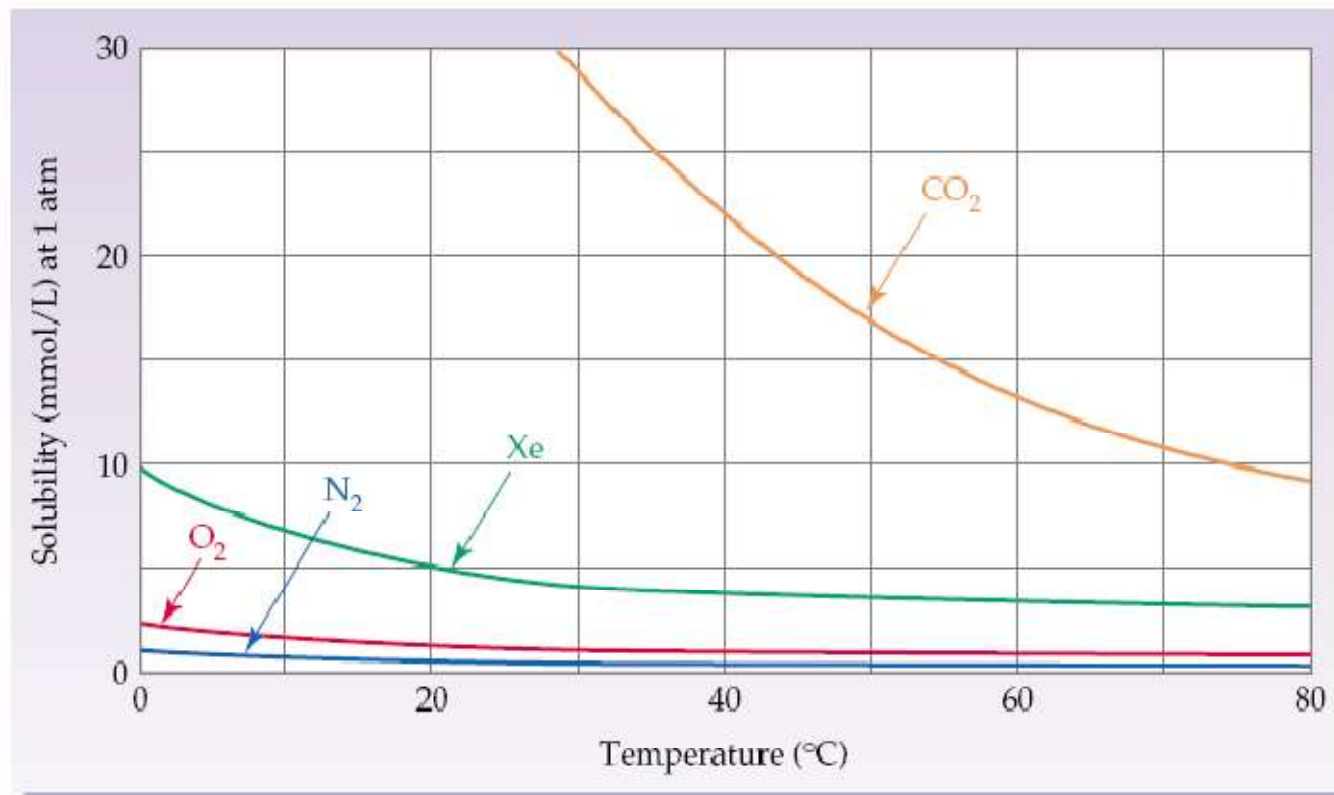
Γενικά, δεν υπάρχει εμφανής συσχέτιση μεταξύ δομής – διαλυτότητας ή διαλυτότητας – θερμοκρασίας. Για ιοντικά στερεά, συνήθως αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει τη διαλυτότητα, αλλά μπορεί να ισχύει και το αντίθετο.



Επίδραση της Θερμοκρασίας στη Διαλυτότητα

23

Η επίδραση της θερμοκρασίας στη διαλυτότητα των αερίων είναι πιο προβλέψιμη απ' ότι η διαλυτότητα των στερεών. Τα περισσότερα αέρια καθίστανται λιγότερο διαλυτά στο νερό καθώς αυξάνει η θερμοκρασία.



Επίδραση της Πίεσης στη Διαλυτότητα

24

Η πίεση δεν έχει πρακτικά καμιά επίδραση στη διαλυτότητα των στερεών και των υγρών, αλλά έχει μεγάλη επίδραση στη διαλυτότητα των αερίων. Σύμφωνα με το νόμο του *Henry*, η διαλυτότητα ενός αερίου σ' ένα υγρό σε συγκεκριμένη θερμοκρασία είναι ευθέως ανάλογη της μερικής πίεσης του αερίου πάνω από το υγρό.

$$\text{HENRY'S LAW} \quad \text{Solubility} = k \cdot P$$

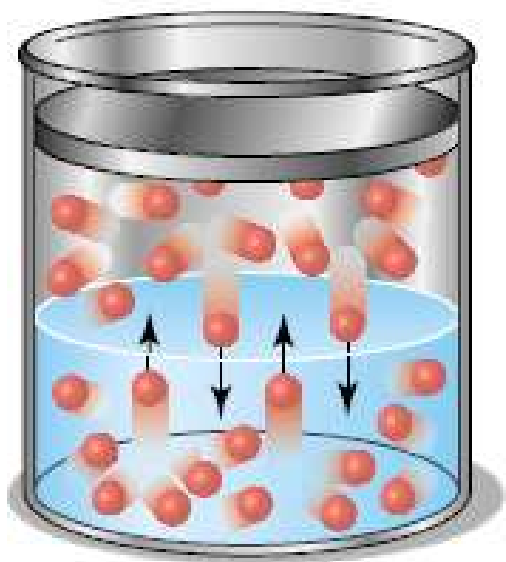
Η σταθερά k είναι χαρακτηριστική του κάθε αερίου και P είναι η μερική πίεση του αερίου πάνω από το υγρό. Οι μονάδες των σταθερών k είναι mol/(L·atm).

Χαρακτηριστικό παράδειγμα του νόμου του Henry είναι το άνοιγμα αναψυκτικών.

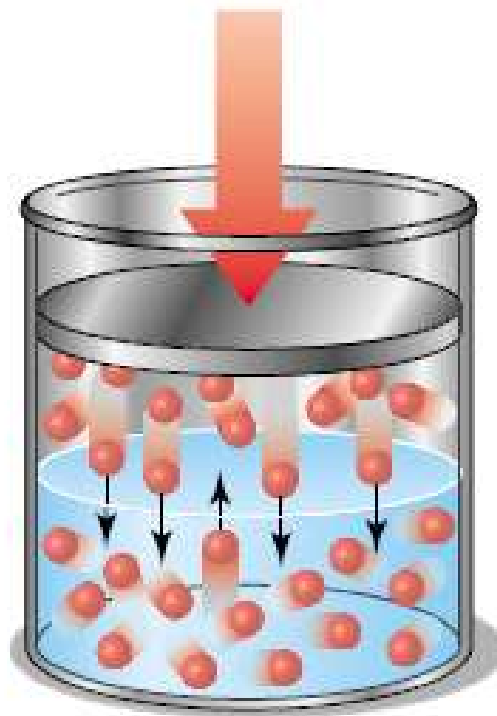
Επίδραση της Πίεσης στη Διαλυτότητα

Σε μοριακό επίπεδο, η αύξηση της διαλυτότητας ενός αερίου λόγω της αύξησης πίεσης οφείλεται στη μετατόπιση της ισορροπίας μεταξύ του διαλυμένου και αδιάλυτου αερίου.

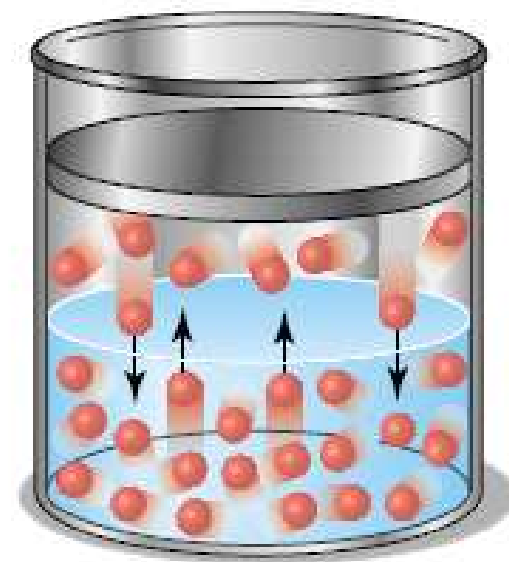
Σε συγκεκριμένη πίεση, υπάρχει μια ισορροπία στην οποία ίσοι αριθμοί σωματιδίων αερίου εισέρχονται και εξέρχονται από το διάλυμα. Εντούτοις, όταν η πίεση αυξηθεί, περισσότερα σωματίδια ωθούνται στο διάλυμα απ' ότι αυτά που το εγκαταλείπουν, οπότε αυξάνεται η διαλυτότητα μέχρις ότου επέλθει μια νέα ισορροπία.



(a) Equilibrium



(b) Pressure increase



(c) Equilibrium restored

Φυσική Συμπεριφορά των Διαλυμάτων: Προσθετικές Ιδιότητες

27

Η συμπεριφορά των διαλυμάτων είναι ποιοτικώς όμοια με αυτή των διαλυτών που τα απαρτίζουν, αλλά ποσοτικώς διαφορετική. Οι προσθετικές ιδιότητες των διαλυμάτων εξαρτώνται από την ποσότητα της διαλυμένης ουσίας, αλλά όχι από τη χημική φύση της.

In comparing the properties of a pure solvent with those of a solution...

Colligative properties

Vapor pressure of solution is lower.
Boiling point of solution is higher.
Freezing point of solution is lower.
Osmosis, the migration of solvent molecules through a semipermeable membrane, occurs when solvent and solution are separated by the membrane.

Μονάδες Συγκέντρωσης

28

Μοριακότητα (molarity – M)

Αριθμός των mol μιας διαλυμένης ουσίας ανά λίτρο διαλύματος (mol/L).

$$\text{Molarity (M)} = \frac{\text{Moles of solute}}{\text{Liters of solution}}$$

Μοριακό κλάσμα (mole fraction – X)

Ο αριθμός των mol μιας διαλυμένης ουσίας δια τον συνολικό αριθμό των mol των ουσιών που απαρτίζουν το διάλυμα. Για παράδειγμα, ένα διάλυμα 1 mol μεθανόλης σε 5 mol νερού έχει μοριακό κλάσμα μεθανόλης $1/(1+5) = 0.167$. Το μοριακό κλάσμα δεν έχει μονάδες (απαλείφονται).

$$\text{Mole fraction (X)} = \frac{\text{Moles of component}}{\text{Total moles making up the solution}}$$

Μονάδες Συγκέντρωσης

29

Εκατοστιαία περιεκτικότητα κατά μάζα (% μάζα)

Είναι η μάζα της ουσίας δια τη συνολική μάζα του διαλύματος επί 100.

$$\text{Mass percent} = \frac{\text{Mass of component}}{\text{Total mass of solution}} \times 100\%$$

Για παράδειγμα, διάλυμα 10 g γλυκόζης σε 100 g νερό:

$$\text{Mass \% glucose} = \frac{10.0 \text{ g}}{10.0 \text{ g} + 100.0 \text{ g}} \times 100\% = 9.09 \text{ mass \%}$$

Μονάδες Συγκέντρωσης

30

Για πολύ αραιά διαλύματα, χρησιμοποιούνται και οι εκφράσεις μέρη ανά εκατομμύριο (ppm) και μέρη ανά δισεκατομμύριο (ppb).

$$\text{Parts per million (ppm)} = \frac{\text{Mass of component}}{\text{Total mass of solution}} \times 10^6$$

$$\text{Parts per billion (ppb)} = \frac{\text{Mass of component}}{\text{Total mass of solution}} \times 10^9$$

Συγκέντρωση 1 ppm σημαίνει ότι 1 kg διαλύματος περιέχει 1 mg διαλυμένης ουσίας.

Για αραιά υδατικά διαλύματα, όπου 1 kg = 1 L, 1 ppm = 1 mg/L.

Μονάδες Συγκέντρωσης

31

Molality (m)

Είναι ο αριθμός των mol της διαλυμένης ουσίας ανά kg διαλύτη (mol/kg).

$$\text{Molality } (m) = \frac{\text{Moles of solute}}{\text{Mass of solvent (kg)}}$$

Για παράδειγμα, 1 m KBr σημαίνει ότι 1 mol του άλατος περιέχεται σε 1 kg νερού.

Ελάττωση της Τάσης Ατμών των Διαλυμάτων: Ο Νόμος του Raoult

Εάν η διαλυμένη ουσία είναι μη-πτητική και δεν παρουσιάζει σημαντική τάση ατμών (διαλύματα στερεών), τότε η τάση ατμών του διαλύματος είναι πάντα μικρότερη από την τάση ατμών του καθαρού διαλύτη.

Εάν η διαλυμένη ουσία είναι πτητική και παρουσιάζει σημαντική τάση ατμών, όπως συμβαίνει συχνά σε μίγματα δύο υγρών, τότε η τάση ατμών του μίγματος είναι ενδιάμεση των τάσεων ατμών των δύο καθαρών υγρών.

Ελάττωση της Τάσης Ατμών των Διαλυμάτων: Ο Νόμος του Raoult

33

Διαλύματα με μη-πτητικές διαλυμένες ουσίες

Σύμφωνα με το νόμο του Raoult, η τάση ατμών ενός διαλύματος που περιέχει μη-πτητική διαλυμένη ουσία είναι ίση με την τάση ατμών του καθαρού διαλύτη επί το γραμμομοριακό κλάσμα του διαλύτη.

$$P_{\text{soln}} = P_{\text{solv}} \times X_{\text{solv}}$$

Όπου P_{soln} είναι η τάση ατμών του διαλύματος, P_{solv} η τάση ατμών του διαλύτη στη ίδια θερμοκρασία και X_{solv} το γραμμομοριακό κλάσμα του διαλύτη στο διάλυμα.

Ελάττωση της Τάσης Ατμών των Διαλυμάτων: Ο Νόμος του Raoult

34

Παράδειγμα

Διάλυμα 1 mol γλυκόζης σε 15 mol νερού στους 25 °C.

Η τάση ατμών του καθαρού νερού στους 25 °C είναι 23.76 mm Hg. Το γραμμομοριακό κλάσμα του νερού στο διάλυμα είναι $15/(15 + 1) = 0.938$. Άρα:

$$P_{\text{soln}} = P_{\text{solv}} \times X_{\text{solv}} = 23.76 \text{ mm Hg} \times \frac{15.0 \text{ mol}}{1.00 \text{ mol} + 15.0 \text{ mol}} = 22.3 \text{ mm Hg}$$

$$\Delta P_{\text{soln}} = P_{\text{solv}} - P_{\text{soln}} = 23.76 \text{ mm Hg} - 22.3 \text{ mm Hg} = 1.5 \text{ mm Hg}$$

Ελάττωση της Τάσης Ατμών των Διαλυμάτων: Ο Νόμος του Raoult

35

Για ιοντικές ουσίες, όπως το NaCl, πρέπει να υπολογιστεί το γραμμομοριακό κλάσμα με βάση τη συνολική συγκέντρωση των σωματιδίων (ιόντων) της διαλυμένης ουσίας.

$$X_{\text{water}} = \frac{15.0 \text{ mol H}_2\text{O}}{1.00 \text{ mol Na}^+ + 1.00 \text{ mol Cl}^- + 15.0 \text{ mol H}_2\text{O}} = 0.882$$

$$P_{\text{soln}} = P_{\text{solv}} \times X_{\text{solv}} = 23.76 \text{ mm Hg} \times 0.882 = 21.0 \text{ mm Hg}$$

Ο νόμος του Raoult έχει εφαρμογή μόνο σε ιδανικά διαλύματα και παρατηρούνται σημαντικές αποκλίσεις όταν η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας αυξάνει. Η εφαρμογή του νόμου έχει βέλτιστη προσέγγιση σε αραιά διαλύματα και όταν στα σωματίδια της διαλυμένης ουσίας και του διαλύτη ασκούνται όμοιες διαμοριακές δυνάμεις.

Ελάττωση της Τάσης Ατμών των Διαλυμάτων: Ο Νόμος του Raoult

Όταν οι διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ των σωματιδίων της διαλυμένης ουσίας και των μορίων του διαλύτη είναι ασθενέστερες αυτών μεταξύ των μορίων του διαλύτη, τότε τα μόρια του διαλύτη συγκρατούνται πιο χαλαρά στο διάλυμα και η τάση ατμών είναι μεγαλύτερη απ' ό τι προβλέπει ο νόμος του Raoult. Όταν ισχύει το αντίστροφο, η τάση ατμών είναι μικρότερη.

Πιο συγκεκριμένα, διαλύματα ιοντικών ενώσεων έχουν συχνά χαμηλότερη τάση ατμών απ' την προβλεπόμενη, γιατί οι δυνάμεις ιόντος – δίπολου μεταξύ των διαλυμένων ιόντων και των μορίων νερού είναι πολύ ισχυρές.

Ελάττωση της Τάσης Ατμών των Διαλυμάτων: Ο Νόμος του Raoult

37

Μια περεταίρω επιπλοκή είναι ότι οι ιοντικές ουσίες σπάνια δίστανται πλήρως, κι έτσι ένα διάλυμα μιας ιοντικής ένωσης περιέχει λιγότερα σωματίδια απ' αυτά που προβλέπονται από τον χημικό τύπο της ένωσης.

Η πραγματική έκταση της διάστασης μπορεί να εκφραστεί ως ο **παράγοντας van't Hoff (i)**:

$$\text{VAN'T HOFF FACTOR } i = \frac{\text{moles of particles in solution}}{\text{moles of solute dissolved}}$$

Για παράδειγμα, υπολογίζεται ότι για ένα διάλυμα NaCl 0.05 m , το $i = 1.9$. Αυτό σημαίνει ότι το κάθε mol NaCl δίνει 1.9 mol σωματιδίων (ιόντων) και όχι 2 mol, όπως προβλέπεται. Συνεπώς, η τάση ατμών είναι μικρότερη από την προβλεπόμενη.

Ελάττωση της Τάσης Ατμών των Διαλυμάτων: Ο Νόμος του Raoult

Διαλύματα με πτητική διαλυμένη ουσία

Σύμφωνα με το νόμο του Dalton, η συνολική τάση ατμών P_{total} ενός μίγματος δύο πτητικών υγρών A και B είναι το άθροισμα των τάσεων ατμών των δύο ξεχωριστών ουσιών, P_A και P_B .

$$P_{\text{total}} = P_A + P_B$$

Οι ξεχωριστές πιέσεις P_A και P_B υπολογίζονται από το νόμο του Raoult. Δηλαδή η συνολική πίεση μπορεί να εκφραστεί ως:

$$P_{\text{total}} = P_A + P_B = (P^\circ_A \cdot X_A) + (P^\circ_B \cdot X_B)$$

Ελάττωση της Τάσης Ατμών των Διαλυμάτων: Ο Νόμος του Raoult

39

Για παράδειγμα, δίνεται ένα ισομοριακό μίγμα (αναλογία mol 1:1) βενζολίου / τολουενίου. Στους 25 °C, η τάση ατμών των δύο αυτών ουσιών είναι 96 και 30.3 mm Hg, αντίστοιχα. Αφού το μίγμα είναι ισομοριακό, για κάθε ένωση θα ισχύει $X = 0.5$.

$$\begin{aligned}P_{\text{total}} &= (P^{\circ}_{\text{benzene}})(X_{\text{benzene}}) + (P^{\circ}_{\text{toluene}})(X_{\text{toluene}}) \\ &= (96.0 \text{ mm Hg} \times 0.500) + (30.3 \text{ mm Hg} \times 0.500) \\ &= 48.0 \text{ mm Hg} + 15.2 \text{ mm Hg} = 63.2 \text{ mm Hg}\end{aligned}$$

Αυτό που παρατηρείται είναι ότι η τάση ατμών του μίγματος έχει τιμή ενδιάμεση των τιμών των δύο ξεχωριστών συστατικών ουσιών.

Μερικές Χρήσεις των Προσθετικών Ιδιοτήτων

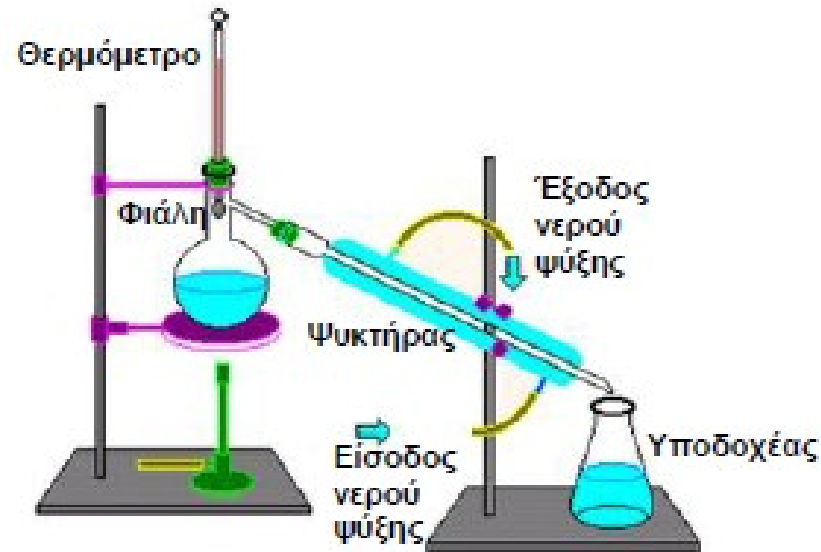
Κλασματική απόσταξη υγρών μιγμάτων

40

Απλή Απόσταξη

Το διάλυμα στη σφαιρική φιάλη απόσταξης θερμαίνεται μέχρι βρασμού. Ο ατμός περνά από τον ψυκτήρα, όπου συμπυκνώνεται προς υγρό (πτητικό διαλύτη), το οποίο συλλέγεται στη φιάλη υποδοχέα.

Τελικά, στη φιάλη απόσταξης παραμένει η μη πτητική ουσία.



Τυπική εργαστηριακή διάταξη απλής απόσταξης

Μερικές Χρήσεις των Προσθετικών Ιδιοτήτων Κλασματική απόσταξη υγρών μιγμάτων

Η κλασματική απόσταξη μπορεί να εφαρμοστεί όταν έρθει σε θερμοκρασία ζέσεως μίγμα πτητικών υγρών και κατόπιν συμπυκνωθούν οι ατμοί.

Επειδή ο ατμός είναι εμπλουτισμένος με την ουσία που έχει την υψηλότερη τάση ατμών, σύμφωνα με το νόμο του Raoult, οι συμπυκνωμένοι ατμοί είναι επίσης εμπλουτισμένοι σ' αυτήν την ουσία, κι έτσι επιτυγχάνεται μερικός διαχωρισμός. Εάν η διαδικασία επαναληφθεί αρκετές φορές, επιτυγχάνεται πρακτικά και διαχωρισμός.

Μερικές Χρήσεις των Προσθετικών Ιδιοτήτων

42

Παράδειγμα κλασματικής απόσταξης

Ας υποτεθεί ότι ένα ισομοριακό (1:1) μίγμα βενζολίου και τολουενίου πρόκειται να διαχωριστεί με κλασματική απόσταξη.

Ο βρασμός του μίγματος θα συμβεί όταν το άθροισμα των τάσεων ατμών εξισωθεί με την ατμοσφαιρική πίεση. Δηλαδή:

$$X \cdot P^{\circ}_{\text{benzene}} + X \cdot P^{\circ}_{\text{toluene}} = 760 \text{ mm Hg};$$

Μερικές Χρήσεις των Προσθετικών Ιδιοτήτων

43

Η μέτρηση δείχνει ότι ο βρασμός συμβαίνει στους 92.2 °C, όπου:

$$P^{\circ}_{\text{benzene}} = 1084 \text{ mm Hg and } P^{\circ}_{\text{toluene}} = 436 \text{ mm Hg}$$

Δηλαδή:

$$\begin{aligned} P_{\text{mixt}} &= X \cdot P^{\circ}_{\text{benzene}} + X \cdot P^{\circ}_{\text{toluene}} \\ &= (0.5000)(1084 \text{ mm Hg}) + (0.5000)(436 \text{ mm Hg}) \\ &= 542 \text{ mm Hg} + 218 \text{ mm Hg} \\ &= 760 \text{ mm Hg} \end{aligned}$$

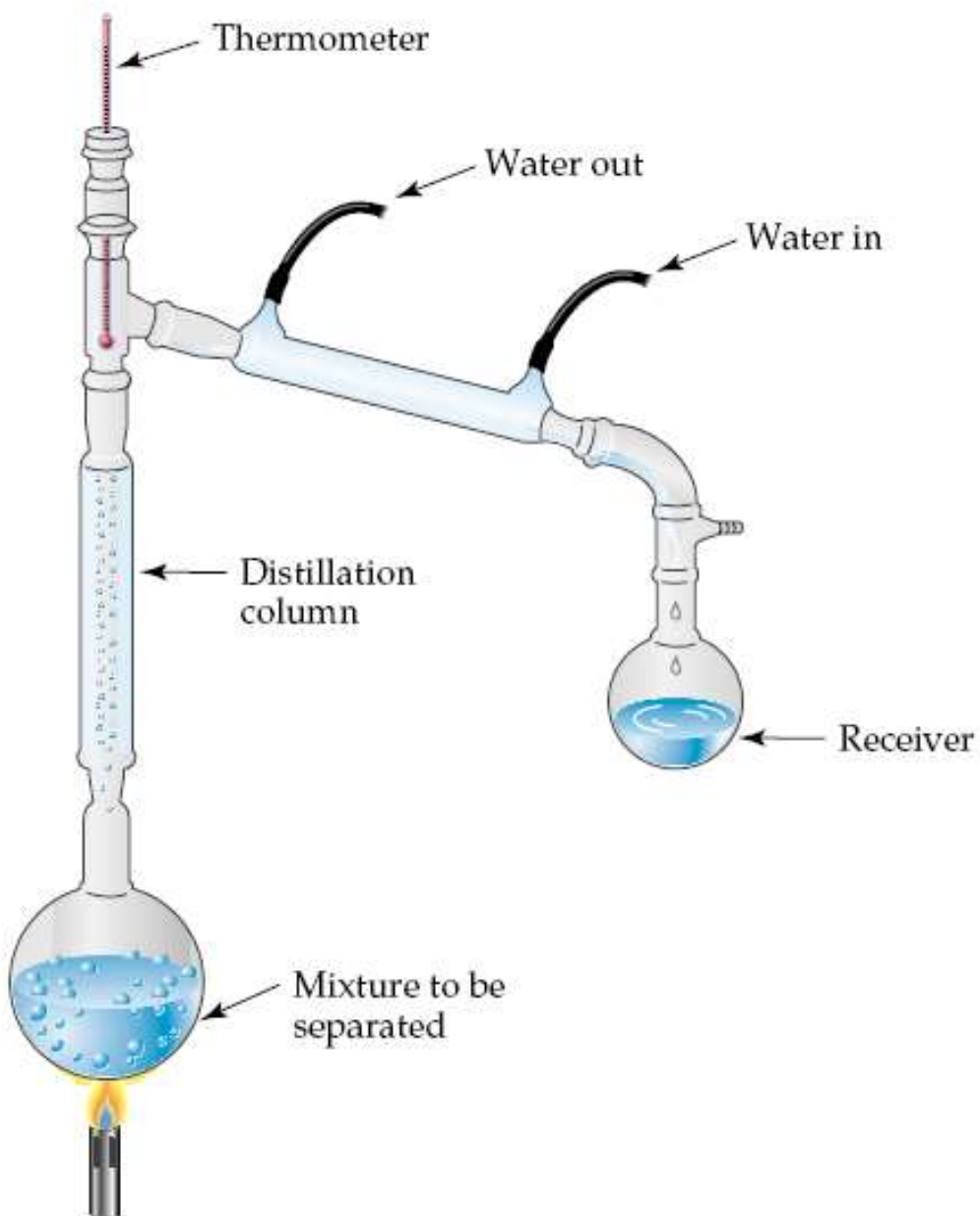
Μερικές Χρήσεις των Προσθετικών Ιδιοτήτων

44

Έτσι, αν και το αρχικό μίγμα είχε αναλογία 1:1, οι ατμοί έχουν αναλογία $(542/760) \times 100 = 71.3\%$ βενζόλιο και $(218/760) \times 100 = 28.7\%$ τολουόλιο.

Στην πράξη, η κλασμάτωση συμβαίνει μέσα σε ειδικές στήλες που χρησιμοποιούνται στις αποστακτικές συσκευές κι έτσι δεν υπάρχει η ανάγκη απομόνωσης των μιγμάτων σε ενδιάμεσα στάδια.

Εφαρμογές: Βιομηχανία πετρελαίου, αποσταγμάτων



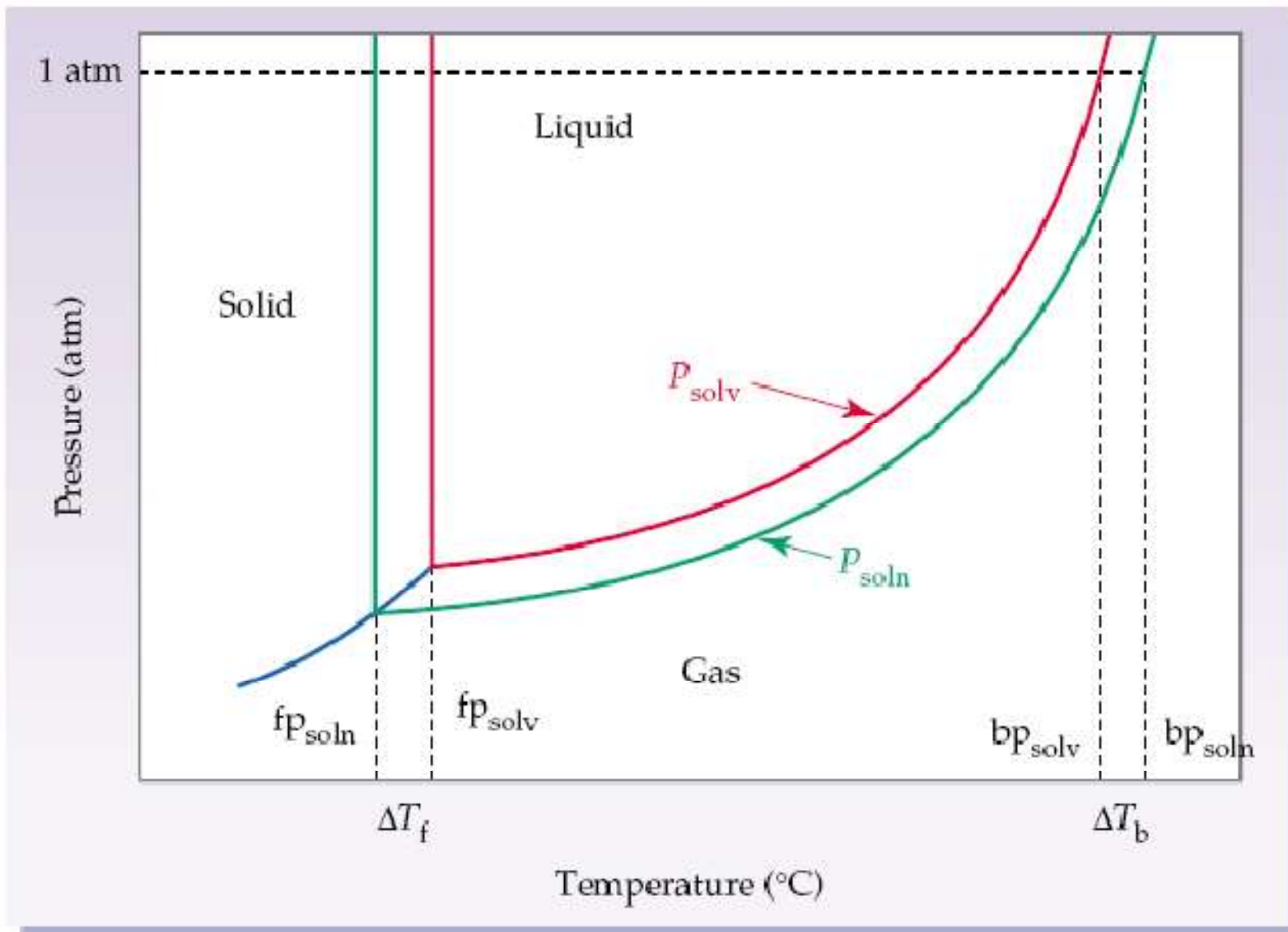
Μια τυπική εργαστηριακή συσκευή κλασματικής απόσταξης διαλυμάτων υγρών που χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό και την παραλαβή των καθαρών υγρών συστατικών

Η στήλη κλασμάτωσης περιέχει ένα υλικό πλήρωσης (π.χ. γυάλινους δακτυλίους) πάνω στους οποίους συμπυκνώνεται ο ατμός και επαναποστάζει.

Ανύψωση Σημείου Ζέσεως & Ταπείνωση Σημείου Πήξεως των Διαλυμάτων

Επειδή ένα διάλυμα μιας μη-πτητικής διαλυμένης ουσίας έχει χαμηλότερη τάση ατμών απ' ό,τι ο διαλύτης, το διάλυμα θα πρέπει να θερμανθεί σε υψηλότερη θερμοκρασία για να πραγματοποιηθεί βρασμός.

Επιπλέον, η χαμηλή τάση ατμών του διαλύματος σημαίνει ότι η γραμμή μετάβασης υγρού / ατμού σ' ένα διάγραμμα φάσης είναι χαμηλότερα για το διάλυμα απ' ό,τι για τον καθαρό διαλύτη. Συνεπώς, η θερμοκρασία τριπλού σημείου (T_t) είναι χαμηλότερη για το διάλυμα και η γραμμή μετάβασης στερεού / υγρού μετατοπίζεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία για το διάλυμα. Άρα, το διάλυμα θα πρέπει να ψυχθεί σε χαμηλότερη θερμοκρασία για να γίνει η πήξη.



Ανύψωση Σημείου Ζέσεως & Ταπείνωση Σημείου Πήξεως των Διαλυμάτων

48

Η μεταβολή στο σημείο ζέσεως (ΔT_b) για ένα διάλυμα εκφράζεται ως:

$$\Delta T_b = K_b \cdot m$$

Όπου m είναι η συγκέντρωση του διαλύματος σε molality και K_b η σταθερά ανύψωσης σημείου ζέσεως, η οποία εξαρτάται μόνο από τον διαλύτη.

Ομοίως, η μεταβολή στο σημείο πήξεως (ΔT_f) για ένα διάλυμα εκφράζεται ως:

$$\Delta T_f = K_f \cdot m$$

Όπου m είναι η συγκέντρωση του διαλύματος σε molality και K_f η σταθερά ταπείνωσης σημείου πήξεως, η οποία εξαρτάται μόνο από τον διαλύτη

Ανύψωση Σημείου Ζέσεως & Ταπείνωση Σημείου Πήξεως των Διαλυμάτων

49

Όπως και με την τάση ατμών, η ανύψωση του σημείου ζέσεως και η ταπείνωση του σημείου πήξεως σε ιοντικά διαλύματα εξαρτώνται από την έκταση διάστασης της ιοντικής ουσίας, όπως αυτή δίνεται από τον παράγοντα van't Hoff.

$$\Delta T_b = K_b \cdot m \cdot i$$

$$\Delta T_f = K_f \cdot m \cdot i$$

where m is the molal concentration of *formula units*
and i is the van't Hoff factor

Όσμωση & Οσμωτική Πίεση

Υπάρχουν υλικά, όπως οι **κυτταρικές μεμβράνες**, τα οποία φέρουν πόρους, μέσω των οποίων μπορούν να διαπερνούν μόρια νερού και άλλα μικρά μόρια, αλλά δεν μπορούν να διέλθουν μακρομόρια. Αυτά τα υλικά ονομάζονται **ημιπερατά**.

Όταν ένα διάλυμα και καθαρός διαλύτης (ή δύο διαλύματα διαφορετικής συγκέντρωσης) διαχωρίζονται με ημιπερατό υλικό (μεμβράνη), τότε μόρια διαλύτη διακινούνται μέσω του υλικού, ένα φαινόμενο που ονομάζεται **όσμωση**.

Ως αποτέλεσμα, η πλευρά του διαλύματος εμπλουτίζεται σε μόρια διαλύτη και η συγκέντρωση του διαλύματος μειώνεται.

Όσμωση & Οσμωτική Πίεση

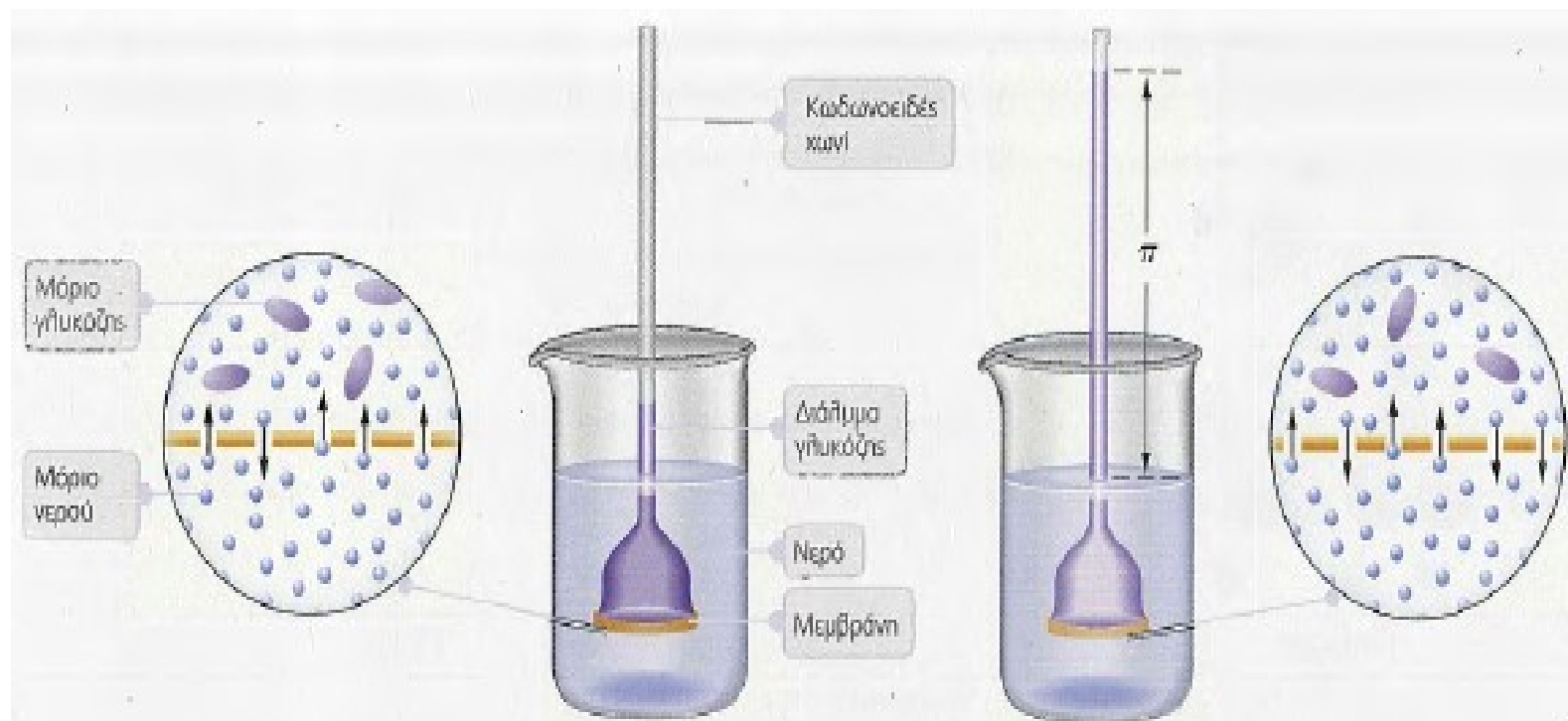
Οσμωτική πίεση (Π) είναι η πίεση που πρέπει ν' ασκηθεί σ' ένα διάλυμα, έτσι ώστε ν' ανασταλεί το φαινόμενο της όσμωσης.

Η οσμωτική πίεση μεταξύ του διαλύματος και του καθαρού διαλύτη εξαρτάται από τη συγκέντρωση των σωματιδίων της διαλυμένης ουσίας, σύμφωνα με τον τύπο:

$$\Pi = MRT$$

Όπου M είναι η μοριακή συγκέντρωση (molarity) των σωματιδίων της διαλυμένης ουσίας, R η σταθερά των αερίων [$0.08206 \text{ (L}\cdot\text{atm)/(K}\cdot\text{mol)}$] και T η θερμοκρασία σε kelvin. Για παράδειγμα, 1 M διαλύματος γλυκόζης στους 300 K θα έχει οσμωτική πίεση:

$$\Pi = MRT = 1.00 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0.08206 \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \times 300 \text{ K} = 24.6 \text{ atm}$$



Πριν την προσέγγιση ισορροπίας

Π Πριν την προσέγγιση ισορροπίας, μόρια νερού περνούν μέσω της μεμβράνης στο διάλυμα της γλυκόζης, που βρίσκεται στο ανεστραμμένο κωνί, με ταχύτητα μεγαλύτερη από την ταχύτητα επιστροφής (ώσμωση). Αυτό γίνεται αιτία να ανέβει η στάθμη του υγρού στο κωνί.

Μετά την προσέγγιση ισορροπίας

Π Η στάθμη του υγρού φθάνει τελικά σε αρκετό ύψος, ώστε να ασκεί μια υδροστατική πίεση, π (ωσμωτική πίεση), η οποία αναγκάζει τις ταχύτητες των μορίων του νερού που εισέρχονται και εξέρχονται από το διάλυμα της γλυκόζης να εξισωθούν. Από τη στιγμή που η ωσμωτική πίεση π έχει προσεγγιστεί, η ώσμωση σταματά και η στάθμη του υγρού στο κωνί έχει φθάσει στο μέγιστο ύψος της.

Μερικές Χρήσεις των Προσθετικών Ιδιοτήτων

Αφαλάτωση θαλασσινού νερού με ανάστροφη όσμωση

Όταν καθαρό και θαλασσινό νερό διαχωριστούν με ημιπερατή μεμβράνη, τα μόρια του καθαρού νερού περνούν στην πλευρά του θαλασσινού και η ισορροπία αποκαθίσταται στις 30 atm, στους 25 °C.

Εάν ασκηθεί πίεση μεγαλύτερη των 30 atm, τότε παρατηρείται το ανάστροφο φαινόμενο, κι έτσι λαμβάνεται νερό απαλλαγμένο από τις διαλυμένες ουσίες που περιέχονται στο θαλασσινό.

