

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ**  
**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ – ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ**  
**ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ**

**A**

**Επιμέλεια : I. Μολίνου – Προβιδάκη  
B. Χαβρεδάκη**

**ΑΘΗΝΑ 2006**

## **I. ΘΕΡΜΟΧΗΜΕΙΑ**

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΣ

Β. Χαβρεδάκη

## **II. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΑΕΡΙΩΝ**

ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ JOULE – THOMSON

Β. Χαβρεδάκη

## **III. ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΦΑΣΕΩΝ**

ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΦΑΣΕΩΝ ΚΑΘΑΡΗΣ ΟΥΣΙΑΣ

Β. Χαβρεδάκη

ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΦΑΣΕΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΠΟΛΛΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ

Β. Χαβρεδάκη

ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΟΥΣΙΑΣ ΜΕΤΑΞΥ ΔΥΟ ΜΗ ΜΕΙΓΝΥΟΜΕΝΩΝ

ΦΑΣΕΩΝ. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΤΑΘΕΡΑΣ ΙΟΣΟΡΟΟΠΙΑΣ

Β. Χαβρεδάκη

## **IV. ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ**

ΜΕΙΓΜΑΤΑ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ

I. Μολίνου – Προβιδάκη

ΠΡΟΣΘΕΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

I. Μολίνου – Προβιδάκη

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΟΣ

I. Μολίνου – Προβιδάκη

ΜΕΡΙΚΟΣ ΓΡΑΜΜΟΜΟΡΙΑΚΟΣ ΟΓΚΟΣ

I. Μολίνου – Προβιδάκη

## **V. ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΣΤΗ ΜΕΣΕΠΙΦΑΝΕΙΑ**

ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ

Β. Χαβρεδάκη

ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΕΩΣ

Β. Χαβρεδάκη

**ΠΙΝΑΚΑΣ ΒΑΣΙΚΩΝ ΜΟΝΑΔΩΝ  
ΔΙΕΘΝΟΥΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ (SI)**

<b>Φυσική ποσότητα</b>	<b>Μονάδα</b>	<b>Σύμβολα</b>
Μήκος	μέτρο	m
Μάζα	χιλιόγραμμο	kg
Χρόνος	δευτερόλεπτο	s
Ηλεκτρικό ρεύμα	ampere	A
Θερμοδυναμική θερμοκρασία	kelvin	K
Ποσότητα ουσίας	γραμμομόριο	mol
Φωτεινή ένταση	candela	cd

**ΠΙΝΑΚΑΣ ΚΥΡΙΟΤΕΡΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΜΟΝΑΔΩΝ  
ΤΟΥ ΔΙΕΘΝΟΥΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ (SI)**

<b>Φυσική ποσότητα</b>	<b>Μονάδα</b>	<b>Σύμβολα</b>	<b>Σύμβολα SI</b>
Δύναμη	newton	N	kg m/s <sup>2</sup> = J/m
Ενέργεια	joule	J	kg m <sup>2</sup> /s <sup>2</sup> = A Vs
Ηλεκτρική αγωγιμότητα	siemens	S	s <sup>3</sup> A <sup>2</sup> /kg m <sup>2</sup> = Ω <sup>-1</sup>
Ηλεκτρική αντίσταση	ohm	Ω	kg m <sup>2</sup> /s <sup>3</sup> A <sup>2</sup> = V/A
Ηλεκτρική διαφορά			
δυναμικού	volt	V	kg m <sup>2</sup> /s <sup>2</sup> A = J/As = J/C
Ηλεκτρικό φορτίο	coulomb	C	A s
Ισχύς	watt	W	kg m <sup>2</sup> /s <sup>2</sup> = J/s
Πίεση	pascal	Pa	kg/m s <sup>2</sup> = N/m <sup>2</sup> = J/m <sup>3</sup>

**ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΣΧΕΤΙΣΜΟΥ ΚΥΡΙΟΤΕΡΩΝ ΜΟΝΑΔΩΝ**

<b>Φυσική ποσότητα</b>	<b>Μονάδα</b>	<b>Σύμβολα</b>	<b>Συσχετισμός</b>
Διπολική ροπή	debye	D	$3.33564 \cdot 10^{-30}$
Δύναμη	δύνη	dyn	$10^{-5} N = 1 g \cdot cm/s^2$
Ενέργεια	έργιο	erg	$10^{-7} J = 1 g \cdot cm^2/s^2$
	θερμίδα	cal	4.18 J
	ηλεκτρονιοβόλτη	eV	$1.602 \cdot 7732 \cdot 10^{-19} J$
Iξώδες	poise	P	$1 g/cm \cdot s = 10^{-1} Pa \cdot s$
Mάζα	pound	lb	0.45359 kg
	τόννος	t	$10^3 kg$
Mήκος	angstrom	Å	$10^{-10} m = 10^{-8} cm = 100 pm$
	inch	in	2.54 cm
	micron	μ	$10^{-6} m$
Oγκος	λίτρο	l	$1 dm^3 = 1000 cm^3 = 10^{-3} m^3$
Πίεση	torr	Torr	$133.3224 Pa \approx 1 mm Hg$
	ατμόσφαιρα	atm	$1.01325 \cdot 10^5 Pa = 760 Torr = 1.01325 bar$
	bar	bar	$10^5 Pa = 10^6 dyn/cm^2$
Συγκέντρωση	molarity	M	$mol/l = mol/dm^3 = 10^{-3} mol/cm^3$
Επιφανειακή τάση	dyn cm <sup>-1</sup>	γ	$1 dyn \cdot cm^{-1} = 1 \cdot 10^{-3} J \cdot m^{-2}$

**ΠΙΝΑΚΑΣ ΚΥΡΙΟΤΕΡΩΝ ΦΥΣΙΚΩΝ ΣΤΑΘΕΡΩΝ**

Ταχύτητα φωτός στο κενό	c	$2.99792458 \cdot 10^8$ m/s
Φορτίο πρωτονίου	e	$1.60217733 \cdot 10^{-19}$
Σταθερά Faraday	F	96485.309 C/mol
Κανονική επιτάχυνση της βαρύτητας	g	9.80665 m/s <sup>2</sup>
Σταθερά Planck	h	$6.6260755 \cdot 10^{-34}$ J s
Σταθερά Boltzmann	k	$1.380658 \cdot 10^{-23}$ J/K
Σταθερά Avogadro	N	$6.0221367 \cdot 10^{23}$ mol <sup>-1</sup>
Σταθερά αερίων	R	8.314510 J/mol K
Θερμοκρασία σημείου πάγου	T <sub>i</sub>	273.15 K
Θερμοκρασία τριπλού σημείου ύδατος	T <sub>3</sub>	273.16 K
Ατομική μάζα (m <sub>C12 / 12</sub> )	u	$1.6605402 \cdot 10^{-27}$ kg
Γραμμομοριακός όγκος ιδανικού αερίου (273.15K, 1atm)	v <sub>m</sub>	22.4141 dm <sup>3</sup> /mol
Κανονική ατμόσφαιρα	atm	$1.01325 \cdot 10^5$ N/m <sup>2</sup>
Θερμοχημική θερμίδα	cal	4.184 J
Ηλεκτρονιοβόλτη	eV	$1.60217733 \cdot 10^{-19}$ J

**ΠΟΛΛΑΠΛΑΣΙΑ ΚΑΙ ΥΠΟΠΟΛΛΑΠΛΑΣΙΑ  
ΔΕΚΑΔΙΚΩΝ ΔΥΝΑΜΕΩΝ**

Δύναμη	Πρόθεμα	Σύμβολο	Δύναμη	Πρόθεμα	Σύμβολο
10	deca	da	$10^{-1}$	deci	d
$10^2$	ecto	h	$10^{-2}$	centi	c
$10^3$	kilo	k	$10^{-3}$	milli	m
$10^6$	mega	M	$10^{-6}$	micro	μ
$10^9$	giga	G	$10^{-9}$	nano	n
$10^{12}$	tera	T	$10^{-12}$	pico	p
			$10^{-15}$	femto	f
			$10^{-18}$	atto	a

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Πίνακας βασικών μονάδων του διεθνούς συστήματος (SI)	v
Πίνακας κυριοτέρων παραγώγων μονάδων	v
Πίνακας συσχετισμού κυριοτέρων μονάδων	vi
Πίνακας κυριοτέρων φυσικών σταθερών	vii
Πίνακας συμβολισμού πολλαπλασίων και υποπολλαπλασίων δεκαδικών δυνάμεων	vii

### I. ΘΕΡΜΟΧΗΜΕΙΑ

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΣ	1
Ενθαλπία και θερμοχωρητικότητα	1
Ενθαλπία αντιδράσεως	2
Θερμοχημικές αντιδράσεις	5
Κανονική ενθαλπία (θερμότητα) σχηματισμού χημικής ενώσεως	5
Υπολογισμός ενθαλπίας αντιδράσεως	6
Νόμος των σταθερών αθροισμάτων θερμότητας του Hess	7
Εξάρτηση της ενθαλπίας αντιδράσεων από την θερμοκρασία.	
Εξίσωση Kirchhoff	8
Βιβλιογραφία	9

### II. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΑΕΡΙΩΝ

ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ JOULE-THOMSON	10
Θεωρία	10
Βιβλιογραφία	18

### III. ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΦΑΣΕΩΝ

ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΦΑΣΕΩΝ ΚΑΘΑΡΗΣ ΟΥΣΙΑΣ	19
Ισορροπία και ευστάθεια φάσεων καθαρής ουσίας σε διάφορες συνθήκες	19
Εξίσωση Clausius-Clapeyron	26
Εξάρτηση της θερμότητας εξατμίσεως από την θερμοκρασία	30
Εξάρτηση της θερμότητας εξατμίσεως από την πίεση	32
Βιβλιογραφία	34
ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΦΑΣΕΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ	35
ΠΟΛΛΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ	35
Κανόνας των φάσεων	35
Συστήματα ενός συστατικού	37
Συστήματα δύο συστατικών	38
Διαγράμματα φάσεων υγρού-ατμού	38
Διαγράμματα φάσεων υγρού-υγρού	40
Διαγράμματα φάσεων υγρού-στερεού	43
Κανόνας μοχλού	46
Θερμική ανάλυση	49
Συστήματα τριών συστατικών	51

Διαγράμματα φάσεων συστημάτων τριών υγρών συστατικών Βιβλιογραφία	54 59
<b>ΣΤΑΘΕΡΑ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΔΙΑ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ</b>	
ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ	60
Θεωρία	60
Βιβλιογραφία	64
<b>IV. ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ</b>	
<b>ΜΕΙΓΜΑΤΑ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ.</b>	
<b>ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΣΗΜΕΙΟΥ ΖΕΣΕΩΣ – ΣΥΝΘΕΣΕΩΣ</b>	65
Ιδανικά διαλύματα	65
Νόμοι Raoult και Henry	67
Αραιά ιδανικά διαλύματα	68
Πραγματικά διαλύματα	69
Θερμοδυναμικές ιδιότητες μείξεως ιδανικών και πραγματικών διαλυμάτων	70
Ιδιότητες μείξεως σε ιδανικά διαλύματα	70
Πραγματικά διαλύματα	71
Μεταβολές της συναρτήσεως Gibbs σε πραγματικά διαλύματα	72
Πρόσθετες θερμοδυναμικές ιδιότητες	72
Διαγράμματα τάσεων ατμών-συνθέσεως	73
Ερμηνεία διαγραμμάτων τάσεως ατμών-συνθέσεως	75
Αποκλίσεις από τον νόμο Raoult	76
Ερμηνεία διαγραμμάτων σημείου ζέσεως-συνθέσεως	79
Κλασματική απόσταξη	80
Βιβλιογραφία	84
<b>ΠΡΟΣΘΕΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ</b>	85
Ισορροπία σε διαλύματα	85
Ισορροπία μεταξύ ιδανικού διαλύματος και καθαράς κρυσταλλικής ουσίας	86
Ταπείνωση του σημείου πήξεως	87
Ιδανική διαλυτότης στερεών σε υγρά	90
Ανύψωση του σημείου ζέσεως	93
Πραγματικά διαλύματα. Προσδιορισμός ενεργότητας σε μη ηλεκτρολυτικά διαλύματα από προσθετικές ιδιότητες	95
Εξίσωση Gibbs – Duhem	97
Προσδιορισμός ενεργότητας σε ηλεκτρολυτικά διαλύματα από προσθετικές ιδιότητες	97
Ωσμωτικός συντελεστής	100
Προσθετικές ιδιότητες και συντελεστής van't Hoff	101
Βιβλιογραφία	101

<b>ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΟΣ</b>	102
Ενεργότητες ιόντων σε διάλυμα. Συντελεστής ενεργότητος.	
Καταστάσεις αναφοράς.	102
Ιοντικά διαλύματα. Θεωρία Debye-Hückel	104
Διερεύνηση της εξισώσεως Debye-Hückel	108
Υπολογισμός της σταθεράς του γινομένου διαλυτότητος	109
Επίδραση άλατος με κοινό ιόν στην διαλυτότητα	110
Επίδραση άλατος χωρίς κοινό ιόν στην διαλυτότητα	110
Βιβλιογραφία	111
<b>ΜΕΡΙΚΟΣ ΓΡΑΜΜΟΜΟΡΙΑΚΟΣ ΟΓΚΟΣ</b>	117
Μέθοδοι προσδιορισμού μερικού γραμμομοριακού όγκου	119
Βιβλιογραφία	124
<b>V. ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΣΤΗ ΜΕΣΕΠΙΦΑΝΕΙΑ</b>	
<b>ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ</b>	125
Επιφανειακή τάση υγρών	125
Φαινόμενα σε καμπύλες επιφάνειες ή μεσεπιφάνειες	129
Μέθοδοι προσδιορισμού επιφανειακής τάσεως υγρών	133
Κατάσταση και δομή της επιφάνειας ή μεσεπιφάνειας υγρού	135
Θερμοδυναμική της επιφάνειας καθαρής ουσίας	137
Εξάρτηση της επιφανειακής τάσεως από την θερμοκρασία	139
Εξάρτηση της επιφανειακής τάσεως από την πίεση	140
Επιφανειακή τάση διαλυμάτων	140
Θερμοδυναμική της επιφάνειας διαλύματος	144
Βιβλιογραφία	150
<b>ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΕΩΣ</b>	151
Φυσική και χημική προσρόφηση	151
Αλ.ηλεπιδράσεις αερίου-στερεού στην φυσική προσρόφηση	153
Ισόθερμες προσροφήσεως	157
Θερμοδυναμική της προσροφήσεως	158
Ισόθερμη προσροφήσεως Gibbs	163
Ισόθερμη προσροφήσεως Langmuir	163
Ισόθερμη προσροφήσεως BET	166
Ισόθερμη προσροφήσεως Freundlich	166
Υπολογισμός ισοστερικής ενθαλπίας προσροφήσεως	167
Υπολογισμός ειδικής επιφάνειας στερεού	168
Προσρόφηση από διαλύματα	169
Βιβλιογραφία	170
Πίνακας συμβόλων	171

## ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΣ

### Εισαγωγή

Η θερμοχημεία ασχολείται με τις θερμικές μεταβολές που συνοδεύουν τις χημικές αντιδράσεις ως αποτέλεσμα της μετατροπής της χημικής ενέργειας σε θερμότητα ή φυσικοχημικές μεταβολές (μεταβολές φάσεων, διάλυση κ.α.). Πολλές ουσιαστικής σημασίας μεταβολές θερμοδυναμικών ιδιοτήτων μπορούν να υπολογισθούν από θερμιδομετρικές μετρήσεις όπως η μεταβολή της ενθαλπίας (άμεσος προσδιορισμός), της εντροπίας, ελεύθερης ενθαλπίας (ή ελεύθερης ενέργειας κατά Gibbs) σε μία φυσικοχημική διεργασία. Ο υπολογισμός της ενεργειακής μεταβολής κατά την σύνθεση μιας χημικής ενώσεως από τα συστατικά της η οποία παραπέρα μπορεί να δώσει στοιχεία για την χημική συμπεριφορά της ουσίας και ιδιαίτερα την σταθερότητα της

### Ενθαλπία και θερμοχωρητικότητα

Σε μια απειροστή μεταβολή που πραγματοποιείται σε θερμοδυναμικό σύστημα, ο πρώτος θερμοδυναμικός νόμος γράφεται :

$$dU = dq + dw \quad (1)$$

όπου  $dq$  και  $dw$  τα απειροστά ποσά θερμότητας και έργου που υπεισέρχονται στην διεργασία αυτή και τα οποία υπενθυμίζεται δεν είναι τέλεια διαφορικά, γεγονός που υποδηλώνει ότι εξαρτώνται από την διαδρομή που ακολουθεί το σύστημα κατά την διεργασία και δεν εξαρτώνται από την αρχική και τελική κατάσταση του συστήματος. Στην περίπτωση οιονεί στατικών διεργασιών σε υδροστατικό σύστημα το έργο, που συμβολίζεται  $w_s$ , δίνεται από την εξίσωση :

$$dw_s = -PdV \quad (2)$$

οπότε η εξίσωση (1) γράφεται :

$$dU = dq - PdV \quad (3)$$

Στις οιονεί στατικές διεργασίες όπου εκτός από το παραγόμενο υπό του συστήματος έργο  $w_s$ , υπεισέρχεται και επιπρόσθετο έργο  $w^*$  (π.χ. προσφέρεται ηλεκτρικό έργο), δηλ.  $w = w_s + w^*$ , η εξίσωση (1) γράφεται :

$$dU = dq + dw_s + dw^* \quad (4)$$

Η εισαγωγή της έννοιας της ενθαλπίας  $H$ , πού ορίζεται από την εξίσωση :

$$H = U + PV \quad (5)$$

στην σχέση (3) δίνει την :

$$dH = dq + VdP \quad (6)$$

Εάν κατά την διάρκεια της διεργασίας, η πίεση διατηρείται σταθερή, έχομε :

$$dH = dq \quad (7)$$

δηλ. μόνον σε ισοβαρείς διεργασίες, η μεταβολή της ενθαλπίας του συστήματος ισούται με την απορροφούμενη από το σύστημα θερμότητα.

Μία πολλή σημαντική σχέση προκύπτει από τις εξισώσεις (2), (4), (6) :

$$dH = dq + dw^* \quad (8)$$

Εάν η διεργασία διεξάγεται όχι μόνον ισοβαρώς αλλά και αδιαβατικά, η εξίσωση

(8) γράφεται :

$$dH = dw^* \quad (9)$$

Οι εξισώσεις (7) και (9) αποτελούν την βάση της θερμιδομετρίας και χρησιμοποιούνται στην μέτρηση της θερμότητας στις διάφορες μεταβολές.

Σε κλειστό ομοιογενές και σταθερής συνθέσεως σύστημα θερμοκρασίας Τ που υπόκειται σε απειροστή οινεί στατική διεργασία κατά την οποία ανταλλάσσεται ποσόν θερμότητας  $dq$ , η θερμοχωρητικότητα του συστήματος  $C_z$  ορίζεται από την εξίσωση:

$$C_z = (dq/dT)_z \quad (10)$$

όπου  $z$  θερμοδυναμική ιδιότητα του συστήματος.

Η θερμοχωρητικότητα, όπως φαίνεται από την εξίσωση (10), είναι εκτατική ιδιότητα και συνεπώς εξαρτάται από την μάζα  $m$  και τον αριθμό των γραμμομορίων  $n$  του συστήματος (και έχει μονάδες  $J/K$  ή  $kcal/K$ ).

Οι εξισώσεις :

$$c_z = (C_z/m) \quad (11)$$

$$c_z = (C_z/n) \quad (12)$$

ορίζουν την ειδική και την γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα αντίστοιχα που είναι εντατικές ιδιότητες του συστήματος.

Στα υδροστατικά συστήματα χρησιμοποιούνται : η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο  $C_V$ ,

$$C_V = (dq/dT)_V \quad (13)$$

και η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερά πίεση  $C_P$ ,

$$C_P = dq/dT_P \quad (14)$$

Για τις συνθήκες ισχύος των εξισώσεων (13) και (14), έχομε αντίστοιχα:

$$C_V = (dU/dT)_V \quad (15)$$

$$C_P = (dH/dT)_P \quad (16)$$

Οι θερμοχωρητικότητες  $C_V$  και  $C_P$  προσδιορίζονται από τις σχέσεις (15) και (16) με σχετικά απλές πειραματικές διατάξεις ή αντιστρόφως εφόσον είναι γνωστές οι θερμοχωρητικότητες υπολογίζονται οι ενεργειακές μεταβολές, π.χ

$$dU = C_V dT \quad \text{και} \quad dH = C_P dT. \quad (16')$$

εφόσον τα πειράματα πραγματοποιούνται υπό σταθερό όγκο ή πίεση αντίστοιχα.

### Ενθαλπία αντιδράσεως

Εστω η αντίδραση :

$$v_1 A_1 + v_2 A_2 + \dots = \dots + v_{k-1} A_{k-1} + v_k A_k \quad (17)$$

όπου  $v_i$  στοιχειομετρικός αριθμός που δείχνει τον αριθμό των γραμμομορίων χημικού είδους  $A_i$  που συμμετέχει στην αντίδραση. Συμβατικά ορίζεται το πρόσημο των στοιχειομετρικών συντελεστών ως αρνητικό και των προϊόντων ως θετικό.

Η μεταβλητή προόδου της αντιδράσεως  $\xi$  ορίζεται από την σχέση :

$$d\xi = dn_i / v_i \quad (18)$$

όπου  $dn_i$  η αύξηση (ή ελάττωση) του αριθμού των γραμμομορίων του χημικού είδους  $A_i$  κατά μία απειροστή διεργασία.

Η ξ είναι εκτατική ιδιότητα που έχει διαστάσεις ποσού ουσίας και η τιμή της κυμαίνεται μεταξύ  $0 < \xi < n_i^0/v_i$ .

Όπως προκύπτει από την (18), ο αριθμός των γραμμομορίων των αντιδρώντων χημικών ειδών σε χρόνο  $t$  δίνεται από την σχέση

$$n_i = n_i^0 + v_i \Delta \xi \quad (19)$$

όπου  $n_i^0$  ο αριθμός γραμμομορίων σε χρόνο  $t = 0$ .

Βάσει της εξισώσεως (18), οι θεμελιώδεις διαφορικές εξισώσεις των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων  $S, U, H, F, G$  σε σύστημα που πραγματοποιείται χημική αντίδραση γράφονται :

$$dS = 1/TdU + P/TdV - 1/T \sum v_i \mu_i d\xi \quad (20)$$

$$dU = TdS - PdV + \sum v_i \mu_i d\xi \quad (21)$$

$$dH = TdS + VdP + \sum v_i \mu_i d\xi \quad (22)$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum v_i \mu_i d\xi \quad (23)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum v_i \mu_i d\xi \quad (24)$$

Υπό συνθήκες σταθερότητας των μεγεθών που εκφράζουν την θεμελιώδη εξίσωση των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων  $S, U, H, F, G$  δηλ. σταθερότητα των  $(U, V)$ ,  $(S, V)$ ,  $(S, P)$ ,  $(T, V)$ ,  $(T, P)$  αντίστοιχα, θα πρέπει στην κατάσταση ισορροπίας να ισχύει για τις παραπάνω εξισώσεις αντίστοιχα:

$$dS = 0, \quad dU = 0, \quad dH = 0, \quad dF = 0, \quad dG = 0 \quad (25)$$

Συνεπώς από όλες τις εξισώσεις (20) έως (24) στις καταστάσεις ισορροπίας έχομε :

$$\sum v_i \mu_i d\xi = 0 \quad (26)$$

και δεδομένου ότι  $d\xi = 0$ , έχομε:

$$\sum v_i \mu_i = 0 \quad (27)$$

Οι συναρτήσεις  $U, H, F, G$  χαρακτηρίζονται από ελάχιστον και στις αυθόρμητες διεργασίες ισχύει:

$$\sum v_i \mu_i d\xi < 0 \quad (28)$$

και δεδομένου ότι σε αντιδράσεις που οδεύουν προς τα δεξιά έχομε  $d\xi > 0$ , θα πρέπει:

$$\sum v_i \mu_i < 0 \quad (29)$$

Από τις εξισώσεις (20) έως (25) προκύπτει ότι οι μερικές παράγωγοι των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων ως προς την μεταβλητή προόδου υπό σταθερές τις μεταβλητές της αντίστοιχης θεμελιώδους συναρτήσεως ισούται προς το άθροισμα  $\sum v_i \mu_i$  δηλ.

$$-T(\partial S/\partial \xi)_{U,V} = (\partial U/\partial \xi)_{S,V} = (\partial H/\partial \xi)_{S,P} = (\partial F/\partial \xi)_{T,V} = (\partial G/\partial \xi)_{T,P} = \sum v_i \mu_i \quad (30)$$

Στις πειραματικές συνθήκες που πραγματοποιούνται οι χημικές αντιδράσεις, η πλέον εύχρηστη θεμελιώδης θερμοδυναμική συνάρτηση είναι η  $G = G(P,T,\xi)$  δεδομένου ότι η πίεση και η θερμοκρασία διατηρούνται σταθερές. Συνεπώς από την εξίσωση (24) έχουμε:

$$(\partial G/\partial \xi)_{P,T} = \sum v_i \mu_i = g_r \quad (31)$$

Η παράγωγος  $(\partial G/\partial \xi)_{P,T}$  αποτελεί την **διαφορική ελεύθερη ενθαλπία αντιδράσεως**  $g_r$  που είναι προφανώς εντατική ιδιότητα.

Εάν και τα υπόλοιπα θερμοδυναμικά εκτατικά μεγέθη εκφρασθούν συναρτήσει των  $[P,T,\xi]$  λαμβάνονται οι αντίστοιχες **διαφορικές ιδιότητες αντιδράσεως**, π.χ.

$$(\partial S/\partial \xi)_{P,T} = s_r \quad (\partial H/\partial \xi)_{P,T} = h_r \quad (\partial V/\partial \xi)_{P,T} = v_r \quad (32)$$

οι οποίες είναι επίσης εντατικές ιδιότητες.

Από τις αντίστοιχες διαφορικές εξισώσεις των  $S, U, V$  υπό σταθερά  $P, T$  έχουμε:

$$dS = (\partial S/\partial \xi)_{P,T} d\xi = s_r d\xi = \sum (\partial S/\partial n_i)_{P,T,nj} dn_i = \sum s_i dn_i \quad (33\alpha)$$

$$dH = (\partial H/\partial \xi)_{P,T} d\xi = h_r d\xi = \sum (\partial H/\partial n_i)_{P,T,nj} dn_i = \sum h_i dn_i \quad (33\beta)$$

$$dV = (\partial V/\partial \xi)_{P,T} d\xi = v_r d\xi = \sum (\partial V/\partial n_i)_{P,T,nj} dn_i = \sum v_i dn_i \quad (33\gamma)$$

όπου  $s_i, h_i, v_i$  οι **μερικές γραμμομοριακές ιδιότητες** των συστατικών που συμμετέχουν στην αντίδραση σύμφωνα με τις σχέσεις ορισμού:

$$(\partial S/\partial n_i)_{P,T,nj} = s_i \quad (\partial H/\partial n_i)_{P,T,nj} = h_i \quad (\partial V/\partial n_i)_{P,T,nj} = v_i \quad (34)$$

Από τις εξισώσεις (33) έχουμε:

$$s_r = \sum s_i v_i \quad h_r = \sum h_i v_i \quad v_r = \sum v_i v_i \quad (35)$$

Ανάλογες εξισώσεις ισχύουν και για τα άλλα θερμοδυναμικά μεγέθη.

**Η ολοκληρωτική ιδιότητα αντιδράσεως**  $\Delta Z_r$  ορίζεται από την εξίσωση :

$$\Delta Z_r = \int (\partial Z/\partial \xi)_{P,T} d\xi = \int z_r d\xi \quad (36)$$

δηλ. η  $z_r$  είναι η μεταβολή της ιδιότητας  $z$  κατά την πρόοδο της αντιδράσεως κατά 1 mol ( $\Delta \xi = \xi^+ - \xi^- = 1 \text{ mol}$ ).

Σύμφωνα με αυτά η ολοκληρωτική ενθαλπία αντιδράσεως  $\Delta H_r$  αποτελεί την θερμότητα που εκλύεται σε μία αντίδραση και δίνεται από την σχέση :

$$\Delta H_r = \int (\partial H/\partial \xi)_{P,T} d\xi = \int h_r d\xi = h_r \xi^+ \quad (37)$$

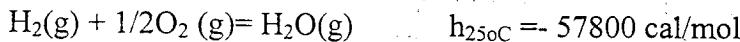
και έχει μονάδες ενέργειας (π.χ. J ή cal) ενώ η διαφορική ενθαλπία αντιδράσεως  $h_r$  αποτελεί την μεταβολή της ενθαλπίας μεταξύ προιόντων και αντιδρώντων όταν ο βαθμός προόδου της αντιδράσεως είναι μονάδα ή κατά τον σχηματισμό 1 mol ουσίας και έχει μονάδες J/mol ή cal/mol.

## Θερμοχημικές αντιδράσεις

Η θερμότητα η οποία εκλύεται σε μια αντίδραση εξαρτάται όχι μόνον από τις συνθήκες υπό τις οποίες πραγματοποιείται η αντίδραση (πίεση και θερμοκρασία) αλλά και από τις ποσότητες των αντιδρώντων σωμάτων και την κατάσταση στην οποία ευρίσκονται τα αντιδρώντα σώματα. Οι μεταβολές στην πίεση ελάχιστα επιδρούν στην τιμή της  $\Delta H_r$  (ή της ανηγμένης ανά mol,  $h_r$ ) εν αντιθέσει προς την θερμοκρασία η οποία ως εκ τούτου θα πρέπει να αναγράφεται ως δείκτης στον συμβολισμό της  $\Delta H_r$  (ή  $h_r$ ). Η θερμοκρασία όμως επηρεάζει και την κατάσταση υπό την οποία τα αντιδρώντα ή τα προϊόντα συμμετέχουν στην αντίδραση. Κατά την αντίδραση για παράδειγμα  $H_2$  και  $O_2$  προς σχηματισμό ύδατος στους  $25^\circ C$ , τα μεν  $H_2$  και  $O_2$  ευρίσκονται στην αέρια φάση(g), ενώ το  $H_2O$  στην υγρή(1). Οι πληροφορίες αυτές αναφέρονται σε μια θερμοχημική αντίδραση, η οποία σύμφωνα μ' αυτά γράφεται :



Εάν το σχηματιζόμενο  $H_2O$  είναι στην αέρια φάση, η θερμοχημική αντίδραση γράφεται:



όπου η διαφορά των 10520 cal αφορά την θερμότητα εξατμίσεως ενός mol  $H_2O$  στους  $25^\circ C$ . Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ο συμβολισμός  $h_{250C}$  αφορά στην διαφορά της ενθαλπίας 1mol υγρού ύδατος και του αθροίσματος των ενθαλπιών 1 mol αερίου  $H_2$  και 0,5 mol αερίου  $O_2$  στους  $25^\circ C$ , δηλ.:

$$\Delta H_{250C} = H_{H_2O(l)} - H_{[H_2(g) + 1/2 O_2(g)]} \quad (38)$$

όπου η αρνητική τιμή υποδηλώνει ότι κατά τον σχηματισμό του ύδατος από τα στοιχεία του εκλύεται θερμότητα. Πολλές φορές δεν γίνεται διάκριση μεταξύ της ολοκληρωτικής και της διαφορικής ενθαλπίας αντιδράσεως οι οποίες σε πολλές περιπτώσεις ονομάζονται εν συντομίᾳ «ενθαλπία αντιδράσεως» ή «θερμότητα αντιδράσεως» (του όρου αναφερόμενου συνήθως στην διαφορική ενθαλπία αντιδράσεως) αλλά στην περίπτωση αυτή αναγνωρίζονται από τις μονάδες.

## Κανονική ενθαλπία (θερμότητα) σχηματισμού χημικής ενώσεως

Η ενθαλπία σχηματισμού ενώσεως  $h_f$  (πολλές φορές αναφέρεται ως γραμμομοριακή ενθαλπία σχηματισμού) αφορά την αντίδραση σχηματισμού 1 mol της ενώσεως από τα στοιχεία της. Η ενθαλπία σχηματισμού  $h_f$  εξαρτάται από την πίεση και την θερμοκρασία σύμφωνα με την συνάρτηση  $h_f(P,T)$ , συνθήκες οι οποίες καθορίζουν την αρχική κατάσταση των αντιδρώντων συστατικών και την τελική των προϊόντων της αντιδράσεως. Οι τιμές των  $P,T$  στις αντιδράσεις είναι πολλές φορές διαφορετικές μεταξύ αρχικής και τελικής κατάστασης εκτός εάν πραγματοποιούνται ισοθέρμως (σε θερμοστάτη) και υπό την ατμοσφαιρική πίεση. Είναι απαραίτητο λοιπόν να ληφθούν κάποιες καταστάσεις αναφοράς ως προς τις οποίες θα συγκρίνονται οι ενθαλπίες των χημικών ενώσεων ή στοιχείων και οι οποίες ονομάζονται **κανονικές καταστάσεις**.

Οι κανονικές καταστάσεις στοιχείου ή χημικής ενώσεως επιλέγονται :

- (i) να αντιστοιχούν σε πίεση 1 bar (=1 kPa) όσον αφορά στερεά και υγρά ενώ τα αέρια στην πίεση αυτή θα πρέπει να συμπεριφέρονται ιδανικά. Η αναφορά της θερμοκρασίας (298.15 ή άλλης) ως δείκτη στην  $\Delta H_r$  ή  $h_r$  είναι επιβεβλημένη όχι

όμως και της πιέσεως δεδομένου ότι η εξάρτηση από την θερμοκρασία είναι σημαντική ενώ η εξάρτηση από την πίεση είναι μικρή και αναφέρεται μόνον σε περιορισμένες περιπτώσεις. Η ενθαλπία μιας χημικής ενώσεως στην κανονική της κατάσταση (που συμβολίζεται  $h_f^0$ ) είναι συνεπώς συνάρτηση της θερμοκρασίας και μόνον,  $h_f^0 = h_f^0(T)$ .

(ii) Κάθε στοιχείο στην σταθερότερη μορφή που εμφανίζει υπό πίεση 1 bar έχει γραμμομοριακή ενθαλπία μηδέν και ονομάζεται **κανονική γραμμομοριακή ενθαλπία του στοιχείου**, δηλ.

$$h_f^0(298.15) = 0 \quad (39)$$

Οι περισσότερες κανονικές γραμμομοριακές ενθαλπίες των στοιχείων ή ενώσεων αναφέρονται στους 298.15 K, όμως αυτό δεν είναι απαραίτητο και η κατάσταση αναφοράς μπορεί να επιλεγεί σε άλλη θερμοκρασία.

Οι υπολογισμοί διευκολύνονται εάν θεωρηθεί ότι οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται στα εξής τρία υποθετικά στάδια:

(i) Τα καθαρά συστατικά υπό τις αρχικές σταθερές καταστάσεις ισορροπίας τους αναμιγνύονται στις συνθήκες της αντιδράσεως (ii) Πραγματοποίηση της αντιδράσεως (iii) Τα προϊόντα απομακρύνονται από την αντίδραση και φέρονται στις σταθερές καταστάσεις τους.

Συνεπώς κατόπιν συμβάσεως : (i) οι ενθαλπίες των στοιχείων **στην κανονική τους κατάσταση** είναι μηδέν (ii) η μεταβολή της ενθαλπίας όταν 1 mole χημικής ενώσεως προκύπτει από τα στοιχεία του ονομάζεται **κανονική (γραμμομοριακή) ενθαλπία σχηματισμού**  $h_f^0$ , εφόσον τα αντιδρώντα συστατικά και τα προϊόντα της αντιδράσεως είναι στην κανονική τους κατάσταση.

### Υπολογισμός ενθαλπίας αντιδράσεως

Η ενθαλπία αντιδράσεως είναι η μεταβολή του αθροίσματος των ενθαλπιών σχηματισμού των προιόντων από αυτό των αντιδρώντων.

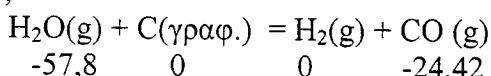
$$h_r^0 = \sum h_f^0(\text{προιόντα}) - \sum h_f^0(\text{αντιδρώντα}) \quad (40)$$

Συνεπώς η κανονική ενθαλπία αντιδράσεως  $h_r^0$  είναι το άθροισμα των γινομένων των στοιχειομετρικών συντελεστών επί τις κανονικές ενθαλπίες σχηματισμού των στοιχείων ή των ενώσεων που συμμετέχουν στην αντίδραση, δηλ.

$$h_r^0 = \sum v_i h_i^0 \quad (41)$$

*Παράδειγμα 1:*

Στην αντίδραση,



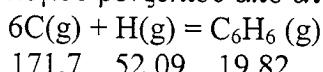
όπου οι τιμές κάτω από την αντίδραση είναι οι κανονικές ενθαλπίες των στοιχείων και των χημικών ενώσεων στους 25 °C, η ενθαλπία αντιδράσεως είναι:

$$h_r^0 = [-24,42 - (-57,8)] \text{ kcal} = 31,38 \text{ kcal/mol}$$

Το παραπάνω αποτέλεσμα αναφέρεται στους 25 °C και δείχνει ότι στην θερμοκρασία αυτή η αντίδραση είναι ενδόθερμη ( η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται στους 600°C με την διοχέτευση θερμών υδρατμών υπεράνω γραφίτη).

*Παράδειγμα 2:*

Στην αντίδραση σχηματισμού βενζολίου από άτομα άνθρακα και υδρογόνου,

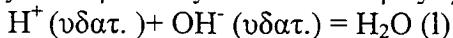


όπου οι τιμές κάτω από την αντίδραση είναι οι κανονικές ενθαλπίες των στοιχείων και των χημικών ενώσεων στους 25 °C. Συνεπώς η ενθαλπία αντιδράσεως σύμφωνα με την εξίσωση (41), είναι:

$$h_r^0 = (19,82 - 6 * 171,7 - 6 * 52,09) \text{ kcal} = -1322,92 \text{ kcal/mol}$$

### Παράδειγμα 3:

Στην αντίδραση εξουδετερώσεως  $H^+$  και  $OH^-$  προς σχηματισμό ύδατος,



$$0 \quad -54,96 \quad -68,32$$

όπου οι τιμές κάτω από την αντίδραση είναι οι κανονικές ενθαλπίες των στοιχείων και των χημικών ενώσεων στους  $25^\circ C$ , η ενθαλπία αντιδράσεως είναι:

$$h_r^\circ = (-68,32 + 54,96) \text{ kcal} = -13,36 \text{ kcal/mol}$$

Στην ιδιαίτερη αυτή περίπτωση η ενθαλπία αντιδράσεως αποτελεί **την ενθαλπία εξουδετερώσεως**.

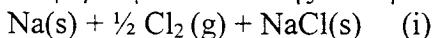
Στα τρία προηγούμενα παραδείγματα, οι υπολογισθείσες ενθαλπίες είναι διαφορικές ενθαλπίες αντιδράσεως και αναφέρονται στην πρόοδο των αντιδράσεων κατά 1 mol.

### Νόμος των σταθερών αθροισμάτων θερμότητας του Hess

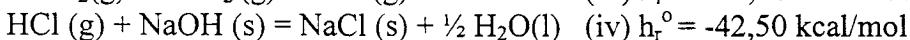
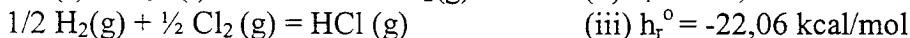
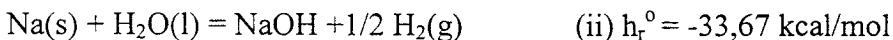
Η ενθαλπία ως συνάρτηση της καταστάσεως συστήματος είναι ανεξάρτητη της διαδρομής που το σύστημα ακολουθεί για να οδηγηθεί από δεδομένη αρχική σε τελική κατάσταση. Το ίδιο ισχύει και για την ενθαλπία αντιδράσεως η οποία έχει την ίδια τιμή ανεξάρτητα του τρόπου και των ενδιάμεσων σταδίων που οδηγούμεθα από τα αντιδρώντα στα προιόντα της αντιδράσεως. Η διαπίστωση αυτή εκφράστηκε από τον νόμο του Hess και απορρέει από τον α' θερμοδυναμικό νόμο. Σύμφωνα με τον νόμο του Hess η ενθαλπία μιας αντιδράσεως υπολογίζεται από το αλγεβρικό άθροισμα των ενθαλπιών αντιδράσεως των επί μέρους χημικών αντιδράσεων από τις οποίες μπορεί να προκύψει η υπό μελέτη αντίδραση διά προσθέσεως ή αφαιρέσεως των αντιδρώντων και προιόντων όλων των αντιδράσεων.

### Παράδειγμα 1.

Να υπολογισθεί η διαφορική ενθαλπία της αντιδράσεως:



Η αντίδραση αυτή θα μπορούσε να προκύψει από το άθροισμα των ακολούθων αντιδράσεων:



Το άθροισμα των αντιδράσεων (ii), (iii), (iv), παρέχει την (i) της οποίας η διαφορική ενθαλπία αντιδράσεως είναι το άθροισμα των τιμών των  $h_r^\circ$ , δηλ.

$$h_r^\circ (\text{i}) = (-33,67) + (-22,06) + (-42,50) = -98,23 \text{ kcal/mol}$$

### Παράδειγμα 2.

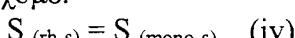
Να υπολογισθεί η διαφορική ενθαλπία της αντιδράσεως μετατροπής του μονοκλινούς θείου σε ρομβικό, όταν είναι γνωστές οι αντιδράσεις καύσεως



Αντιστρέφοντας την εξίσωση (i) έχομε:



Προσθέτοντας τις (ii) και (iii) έχομε:



$$\text{όπου } h_r^\circ (\text{iv}) = h_r^\circ (\text{ii}) + h_r^\circ (\text{iii}) = 0,090 \text{ kcal/mol}$$

Η  $h_r^\circ$  (iv) εκφράζει την ενθαλπία μετατροπής μιάς αλλοτροπικής μορφής σε άλλη, αντίδραση πολύ αργή που ο άμεσος υπολογισμός της δεν είναι εφικτός.

Η συμβολή του νόμου του Hess στην μελέτη των θερμοχημικών αντιδράσεων είναι σημαντική ιδιαίτερα στον υπολογισμό της ενθαλπίας αντιδράσεων που δεν είναι δυνατόν να μελετηθούν απ' ευθείας ή είναι πολύ βραδείες.

### Εξάρτηση της ενθαλπίας αντιδράσεων από την θερμοκρασία . Εξίσωση Kirchhoff

Η ενθαλπία αντιδράσεως είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και της πίεσης αλλά, όπως αναφέρθηκε επηρεάζεται κυρίως από την θερμοκρασία. Εάν παραγωγίσομε την εξίσωση (35β) ως προς την θερμοκρασία έχομε:

$$(\partial h_r / \partial T)_P = \sum v_i (\partial h_i / \partial T)_P \quad (42)$$

η οποία βάσει της (16) γράφεται:

$$(\partial h_r / \partial T)_P = \sum v_i C_{iP} = \Delta C_{iP} \quad (43)$$

όπου  $C_{iP}$  η μερική γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα του συστατικού i υπό σταθερή πίεση.

Η σχέση αυτή ονομάζεται **εξίσωση Kirchhoff** και επιτρέπει τον υπολογισμό της ενθαλπίας αντιδράσεως σε οποιαδήποτε θερμοκρασία όταν είναι γνωστή η τιμή της σε μία μόνον θερμοκρασία με ολοκλήρωση της εξισώσεως (43). Δεδομένου όμως ότι η θερμοχωρητικότητα εξαρτάται από την θερμοκρασία θα πρέπει να γνωρίζουμε την συνάρτηση  $c_p = f(T)$ , εκτός εάν πρόκειται για μικρή περιοχή θερμοκρασιών όπου η εξάρτηση είναι αμελητέα.

*Παράδειγμα.*

Να υπολογισθεί στους 1000 °C η θερμότητα της αντιδράσεως,



εάν  $c_p(H_2) = a_1 + b_1T + c_1T^2$  όπου  $a_1 = 6.9469$   $b_1 = -0.199 * 10^{-3}$   $c_1 = 4,808 * 10^{-7}$   
 $c_p(Cl_2) = a_2 + b_2T + c_2T^2$  όπου  $a_2 = 7,575$   $b_2 = 2,424 * 10^{-3}$   $c_2 = -9,650 * 10^{-7}$   
 $c_p(HCl) = a_3 + b_3T + c_3T^2$  όπου  $a_3 = 6.732$   $b_3 = -0.432 * 10^{-7}$   $c_3 = 3,697 * 10^{-7}$   
(με τις παραπάνω τιμές των παραμέτρων a,b,c οι θερμοχωρητικότητες εκφράζονται σε cal/mol K).

Από την σχέση :

$$\int_1^{1000} dh_r = \int_1^{1000} \Delta C_{iP} dT$$

Αλλά  $\Delta C_{iP} = c_p(HCl) - c_p(H_2) - c_p(Cl_2) = A + BT + CT^2$   
όπου  $A = a_1 + a_2 + a_3$ ,  $B = b_1 + b_2 + b_3$ ,  $C = c_1 + c_2 + c_3$

$$\int_1^{1000} dh_r = \int_1^{1000} A dT + \int_1^{1000} BT dT + \int_1^{1000} CT^2 dT$$

και δι' ολοκληρώσεως και αντικαταστάσεως των τιμών έχομε,  $h_r = -22,685 \text{ kcal/mol}$ .

### Προσδιορισμός θερμότητας εξουδετερώσεως

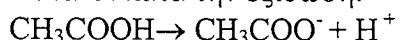
Η θερμότητα κατά την αντίδραση εξουδετερώσεως διαλύματος οξέος από βάση προσδιορίζεται σύμφωνα με την εξίσωση (16'):

$$q = mc_p \Delta T$$

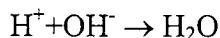
(όπου  $C_p = mc_p$ ), από την μεταβολή της θερμοκρασίας που επέρχεται κατά την αντίδραση και την θερμοχωρητικότητα του όλου συστήματος, εφόσον η αντίδραση πραγματοποιείται ισοβαρώς. Η θερμότητα αυτή εκλύεται κατά την αντίδραση των υδρογονοιόντων με τα υδροξυλιόντα προς σχηματισμό του ελάχιστα διϋστάμενου ύδατος. Αποτελεί δηλ. την θερμότητα σχηματισμού του ύδατος. Η ενθαλπία εξουδετερώσεως ισχυρού οξέος από ισχυρή βάση που διϊστανται πλήρως στα διαλύματα τους είναι ανεξάρτητη από τον τύπο του οξέος ή της βάσεως διότι απλά οφείλεται στην αντίδραση των υδρογονοιόντων με τα υδροξυλιόντα για τον σχηματισμό του  $H_2O$



Αντίθετα κατά την εξουδετέρωση ασθενούς οξέος ή βάσεως παρατηρούνται αποκλίσεις από την τιμή αυτή που οφείλονται στην πρόσθετη θερμική συνεισφορά για την διάσταση των μορίων του οξέος ή της βάσεως. Στην περίπτωση αυτή το ασθενές οξύ π.χ.  $CH_3COOH$  δίσταται κατά την εξίσωση:



(που χαρακτηρίζεται από την ενθαλπία ιοντισμού  $\Delta H_{ion}$ ) και ακολουθεί η αντίδραση εξουδετερώσεως:



Συνεπώς,

$$\Delta H_{ion} = \Delta H_r - \Delta H_f$$

### Βιβλιογραφία

1. «Χημική Θερμοδυναμική» Θ.Ν.Γιαννακόπουλος (1974)
2. “Chemical Thermodynamics” I.Klotz,R.Rosenberg, 4<sup>th</sup> Edition  
(Benjamin/Cummings Publ.Co.Inc. 1986)

## ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ JOULE THOMSON

### Θεωρία

Το πείραμα Joule αποτέλεσε μία από τις πρώτες διερευνήσεις θερμοδυναμικών προβλημάτων. Αποσκοπούσε στην εύρεση της επιδράσεως της μεταβολής του όγκου στην θερμοκρασία του συστήματος κατά την ελεύθερη εκτόνωση αερίου υπό αδιαβατικές συνθήκες. Υπό τις συνθήκες αυτές  $\Delta U=0$  δεδομένου ότι  $w=0$  (ελεύθερη εκτόνωση) και  $q=0$  (αδιαβατική διεργασία). Συνεπώς, η διεργασία είναι ισοενεργειακή και περιγράφεται από τον συντελεστή Joule που ορίζεται από την σχέση:

$$\mu_J = \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U \quad (1)$$

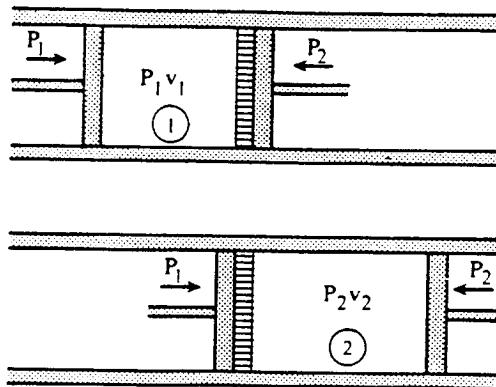
Τα πειράματα έδειξαν ότι στα αέρια που προσεγγίζουν την συμπεριφορά ιδανικού αερίου είναι  $\mu_J = 0$ .

Ανάλογο πρόβλημα αποτελεί η διερεύνηση της μεταβολής της θερμοκρασίας με την μείωση της πιέσεως κατά την εκτόνωση αερίου υπό αδιαβατικές συνθήκες. Όπως αποδεικνύεται στο πείραμα αυτό η ενθαλπία δεν μεταβάλλεται. Η μεταβολή της θερμοκρασίας ως προς την πίεση υπό σταθερή ενθαλπία εκφράζεται από τον συντελεστή Joule-Thomson δηλ.,

$$\mu_{JT} = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \quad (2)$$

ο οποίος αποτελεί επίσης μέτρον της αποκλίσεως του αερίου από την ιδανική συμπεριφορά δεδομένου ότι σε ιδανικό αέριο  $\mu_{JT} = 0$ .

Το πείραμα Joule - Thomson πραγματοποιείται εντός σωλήνα με αδιαβατικά τοιχώματα που κλείεται από τα δύο άκρα με αδιαβατικά μονωμένα έμβολα. Μεταξύ των δύο εμβόλων παρεμβάλλεται πορώδες διάφραγμα που παρεμποδίζει την διάχυση του αερίου μεταξύ των δύο χώρων και επιτρέπει την διατήρηση σταθερής πιέσεως στον καθένα από αυτούς (σχήμα 1).



Σχήμα 1. Σχηματική διάταξη του πειράματος Joule - Thomson.

Έστω ότι αρχικά 1 πολ αερίου περιλαμβάνεται στον χώρο 1 υπό την σταθερή πίεση  $P_1$  ( $v_1$ ,  $u_1$ : γραμμομοριακός όγκος και γραμμομοριακή εσωτερική ενέργεια αντίστοιχα). Αυξάνοντας την πίεση κατά  $dP$ , το αέριο αναγκάζεται να περάσει στον χώρο 2 που η πίεση  $P_2$  διατηρείται σταθερή ( $P_1 > P_2$ ). Η συμπίεση στον χώρο 1 και η ταυτόχρονη εκτόνωση στον χώρο 2 εκτελούνται με κατά το δυνατόν αντιστρεπτές διεργασίες (αν και το πείραμα στο σύνολό του δεν είναι αντιστρεπτό). Αντί των εμβόλων η διατήρηση σταθερής πιέσεως στις δύο πλευρές του διαφράγματος μπορεί να επιτευχθεί με διοχετευση αερίου υπό σταθερή παροχή στον χώρο 1. Το αέριον εκτυνώνται μέσω του διαφράγματος (ή στραγγαλιστικής βαλβίδας) στον χώρο 2 που είναι αποθήκη όγκου (δηλ. χώρος που διατηρεί σταθερή πίεση π.χ. ατμοσφαιρική).

Κατά την διεργασία αυτή το παραγόμενο έργο είναι,

$$w = \int_{v_1}^0 P dv + \int_0^{v_2} P dv = P_2 v_2 - P_1 v_1 \quad (3)$$

Εφόσον η διεργασία είναι αδιαβατική,

$$\Delta U = -w \quad (4)$$

12

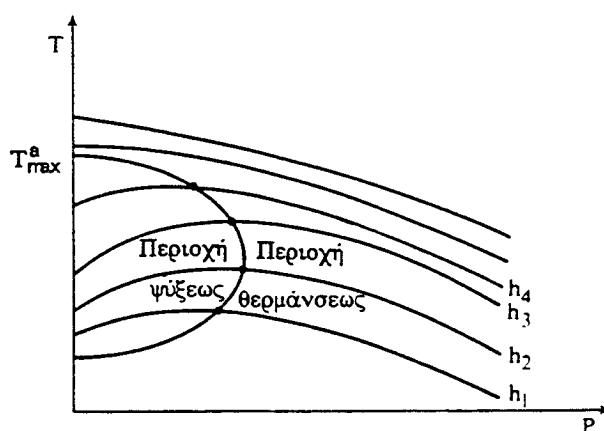
δηλ.

$$\begin{aligned} u_2 - u_1 &= -(P_2 v_2 - P_1 v_1) = P_1 v_1 - P_2 v_2 \\ \text{ή} \\ u_2 + P_2 v_2 &= u_1 + P_1 v_1 \\ h_1 &= h_2 \text{ και } \Delta h = 0 \end{aligned} \quad (5)$$

Σύμφωνα με την παραπάνω εξίσωση το πειράμα Joule - Thomson είναι ισοενθαλπικό και θεωρώντας  $h = h(P, T)$  έχομε,

$$h(P_1, T_1) = h(P_2, T_2)$$

Δηλ. εκ των τεσσάρων μεταβλητών  $P_1, T_1, P_2, T_2$  η μία είναι εξαρτημένη και καθορίζεται από τις τιμές των υπολοίπων. Επομένως μεταβάλλοντας την τιμή της  $P_2$  σε μια σειρά πειραμάτων όπου μετρείται η  $T_2$  και φυσικά είναι γνωστές οι αρχικές τιμές των μεγεθών  $P_1, T_1$ , προσδιορίζεται μια σειρά ισοενθαλπικών καμπυλών (σχήμα 2).



Σχήμα 2. Γραφική παράσταση ισοενθαλπικών καμπυλών πειράματος Joule-Thomson.

Προφανώς η ισοενθαλπική καμπύλη δεν αποτελεί μία ισοενθαλπική διεργασία αλλά απλά αποτελεί τον γεωμετρικό τόπο ισοενθαλπικών καταστάσεων.

Ο συντελεστής Joule - Thomson όπως ορίστηκε με την εξίσωση (1) αποτελεί την κλίση των ισοενθαλπικών καμπυλών  $T=f(P)$  σε κάθε σημείο τους. Οι πειραματικές καμπύλες του σχήματος 2 παρουσιάζουν σε μάλλον χαμηλές πιέσεις ( $P \rightarrow 0$ ) και για περιορισμένη περιοχή θερμοκρασιών, μέγιστο. Στο σημείο αυτό η κλίση είναι μηδέν ( $\mu_J = 0$ ) η δε θερμοκρασία στην οποία αντιστοιχεί ονομάζεται θερμοκρασία αναστροφής  $T^{\alpha}$  γεωμετρικός τύπος των σημείων όπου  $\mu_J = 0$  ονομάζεται καμπύλη αναστροφής. Η περιοχή που περικλείεται από την καμπύλη αναστροφής και τον άξονα  $T$  ονομάζεται περιοχή ψύξεως, τα δε τμήματα των ισοενθαλπικών καμπυλών που περικλείει έχουν θετική κλίση, δηλ. θετικούς συντελεστές  $\mu_J$ . Η περιοχή στην οποία ο συντελεστής  $\mu_J$  είναι αρνητικός ονομάζεται περιοχή θερμάνσεως. Η μέγιστη θερμοκρασία αναστροφής  $T_{\max}^{\alpha}$ , είναι εκείνη όπου η καμπύλη αναστροφής τέμνει τον άξονα  $T$  (σχήμα 2) και είναι χαρακτηριστική για κάθε αέριο (πίνακας 1).

**Πίνακας 1.** Μέγιστη θερμοκρασία  $T_{\max}^{\alpha}$ , κρίσιμη θερμοκρασία  $T_c$  και κανονικό σημείο ζέσεως  $T_b$  διαφόρων αερίων.

Αέριον	$T_{\max}^{\alpha}$ (K)	$T_c$ (K)	$T_b$ (K)
He	40	5.2	4.6
Ne	231	44.4	27.3
Ar	723	150.7	87.3
H <sub>2</sub>	202	33.0	20.7
N <sub>2</sub>	348	126.2	77.4
O <sub>2</sub>	764	154.8	90.2
CO <sub>2</sub>	1500	304.2	194.7
αέρας	603		

Εφόσον κατά το πείραμα Joule - Thomson η ενθαλπία διατηρείται σταθερή έχομε,

$$dh = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial h}{\partial P} \right)_T dP = 0 \quad (6)$$

δηλ.

$$\left( \frac{\partial h}{\partial P} \right)_T = - \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_P \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_h$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_h = - \left( \frac{\partial h}{\partial P} \right)_T \left( \frac{\partial T}{\partial h} \right)_P$$

ή

$$\mu_{JT} = - \frac{1}{c_P} \left( \frac{\partial h}{\partial P} \right)_T \quad (7)$$

Από την  $dh = Tds + vdp$  προκύπτει,

$$\left( \frac{\partial h}{\partial P} \right)_T = v - T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \quad (8)$$

Επομένως η εξίσωση (3) γράφεται,

$$\mu_{JT} = \frac{1}{c_P} \left[ T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P - v \right] \quad (9)$$

Εισάγοντας τον συντελεστή διαστολής  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$  έχουμε,

$$\mu_{JT} = \frac{v}{c_P} (\alpha T - 1) \quad (10)$$

Η εξίσωση (9) είναι σημαντική διότι επιτρέπει τον ύμμεσο προσδιορισμό του συντελεστή Joule - Thomson μέσω της παραγώγου  $\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$  είτε πειραματικά είτε από την καταστατική εξίσωση που περιγράφει την συμπεριφορά του αερίου (ιδανικού, van der Waals, Virial κλπ).

Είναι φανερό από την εξίσωση (9) ότι ο συντελεστής Joule - Thomson είναι μηδέν σε ιδανικό αέριο και επομένως η αριθμητική

τιμή του συνδέεται άμεσα με τις αποκλίσεις των αερίων από την ιδανική συμπεριφορά.

Στην περίπτωση αερίου του οποίου η συμπεριφορά περιγράφεται από την καταστατική εξίσωση van der Waals,

$$\left( P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT \quad (11)$$

έχομε:

$$Pv = RT - \frac{a}{v} + bP + \frac{ab}{v^2} \quad (12)$$

Εάν η πίεση δεν είναι αρκετά μεγάλη, ο όρος  $ab/v^2$  είναι αμελητέος.  
Επομένως:

$$v = \frac{RT}{P} - \frac{a}{Pv} + b \quad (13)$$

Χωρίς σημαντικά σφάλματα μπορεί να θεωρηθεί ότι  $Pv=RT$ , οπότε η (13) γράφεται:

$$v = \frac{RT}{P} - \frac{a}{RT} + b \quad (14)$$

και παραγγίζοντας,

$$\left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P} + \frac{a}{RT^2} \quad (15)$$

Η εξίσωση (9) βάσει της (15) γράφεται,

$$\mu_{JT} = \frac{1}{c_P} \left( \frac{RT}{P} + \frac{a}{RT} - v \right) \quad (16)$$

και αντικαθιστώντας τον όγκο από την εξίσωση (14) έχομε,

$$\mu_{JT} = \frac{1}{c_p} \left( \frac{2a}{RT} - b \right) \quad (17)$$

Επομένως ο συντελεστής Joule-Thomson υπολογίζεται από τις σταθερές  $a$ ,  $b$  της εξισώσεως van der Waals και της θερμοχωρητικότητας  $c_p$  για δεδομένη θερμοκρασία. Στον πίνακα 2 δίνονται οι πειραματικές τιμές του συντελεστή  $\mu_{JT}$  διαφόρων αερίων και αυτές που υπολογίζονται από την εξίσωση (17). Η συμφωνία ή μη των δύο τιμών έχει προφανώς άμεση σχέση με τις παραδοχές για την περιγραφή της συμπεριφοράς του κάθε αερίου από την εξίσωση van der Waals.

**Πίνακας 2.** Συντελεστής Joule-Thomson  $\mu_{JT}$ , σταθερές  $a$ ,  $b$  van der Waals και θερμοχωρητικότητα  $c_p$  διαφόρων αερίων.

Αέριο	$a$ $\text{m}^2 \text{atm mol}^{-2}$	$b \cdot 100$ $\text{l mol}^{-1}$	$c_p^*$ $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$\mu_{JT}^{-1}$ $\text{K atm}^{-1}$ (πειρ.)	$\mu_{JT}^{-1}$ $\text{K atm}^{-1}$ (van der Waals)
He	0.034	2.370	20.79		-0.06
Ne	0.211	2.709	20.79		
Az	1.345	3.219	20.79		
H <sub>2</sub>	0.244	2.661	28.84	-0.017	-0.03
N <sub>2</sub>	1.390	3.913	29.12		0.25
O <sub>2</sub>	1.360	3.183	29.37	0.29	0.31
CO <sub>2</sub>	3.592	4.267	37.12	0.73	1.30
αέρας			42.10		

\* σε θερμοκρασία 25°C και πίεση 1 atm.

Από την εξ.(17) έχομε ότι στη θερμοκρασία αναστροφής ( $\mu_{JT}=0$ ) θα πρέπει,

$$\frac{2a}{RT^a} = b \quad (18)$$

δηλ

$$T^\alpha = \frac{2a}{Rb} \quad (18\alpha)$$

Εάν το αέριον περιγράφεται από την εξισωση Virial,

$$Pv = RT \left( 1 + \frac{BP}{RT} + \dots \right) \quad (19)$$

όπου  $B$  ο δεύτερος συντελεστής Virial που εξαρτάται μόνον από την θερμοκρασία (οι ανώτερης τάξεως όροι της σειράς θεωρούνται αμελητέοι). Ο συντελεστής  $\mu_{JT}$  για 1 γραμμομόριο αερίου βάσει των εξισώσεων (9) και (19) δίνεται από την

$$\mu_{JT} = \frac{1}{c_P} \left( T \frac{dB}{dT} - B \right) \quad (20)$$

Τιμές του δεύτερου συντελεστή Virial συναρτήσει της θερμοκρασίας δίνεται στον πίνακα 3.

**Πίνακας 3.** Δεύτερος συντελεστής Virial  $B$  ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ) αερίων σε διάφορες θερμοκρασίες (K).

Αέριον	$T = 273.15$ (K)	$T = 373.15$ (K)
He	12	11.3
Ne	10.4	12.3
A <sub>2</sub>	-21.7	-4.2
H <sub>2</sub>	13.7	15.6
N <sub>2</sub>	-10.5	6.2
CO <sub>2</sub>	-149.7	-72.2
αέρας	-13.5	3.4

Η σημασία του πειράματος Joule-Thomson οφείλεται στο μεγάλο τεχνολογικό ενδιαφέρον των εφαρμογών του στην ψύξη και την υγροποίηση των αερίων. Η γνώση του συντελεστή  $\mu_{JT}$  και των καμπυλών αναστροφής είναι καθοριστική για την επιλογή των αερίων

προς επίτευξη χαμηλών θερμοκρασιών με στραγγαλιστική εκτόνωση ή υγροποίηση χαμηλών σημείων ζέσεως αερίων (ψυκτική μηχανή Linde).

Όπως προκύπτει από το σχήμα 2 οι μεσοενθαλπικές καμπύλες που βρίσκονται εκτός της περιοχής ψύξεως είναι σταθερά φθίνουσες και αέρια που βρίσκονται αρχικά σε θερμοκρασία μεγαλύτερη της  $T_{\max}^{\alpha}$  υφιστάμενα εκτόνωση υπό τις συνθήκες πειράματος Joule-Thomson, θερμαίνονται. Εάν η  $T_{\max}^{\alpha}$  αερίου είναι υψηλότερη αυτής του περιβάλλοντος δεν είναι δυνατόν να ψυχθεί με εκτόνωση αν δεν έχει προηγηθεί ψύξη με άλλη μέθοδο.

Τα αέρια των οποίων η κρίσιμη θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη των  $-218^{\circ}\text{C}$  ψύχονται κατά την εκτόνωση τους σε θερμοκρασία δωματίου, εκτός από τα αέρια  $\text{He}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{Ne}$  που θερμαίνονται, π.χ. ο αέρας θερμοκρασίας  $52^{\circ}\text{C}$  και υπό  $P = 200 \text{ atm}$  κατά την εκτόνωσή του σε πίεση 1 atm ψύχεται στους  $23^{\circ}\text{C}$  ενώ το αέριο  $\text{He}$  θερμοκρασίας  $52^{\circ}\text{C}$  και υπό πίεση 200 atm εκτονούμενο στην ατμόσφαιρα θερμαίνεται στους  $64^{\circ}\text{C}$ . Το πείραμα Joule-Thomson αποτελεί μέθοδο υγροποιήσεως των αερίων και κυρίως αυτών με χαμηλό σημείο ζέσεως. Για την υγροποίηση του  $\text{H}_2$ , το αέριον  $\text{H}_2$  προψύχεται με υγρό  $\text{N}_2$  ενώ για την υγροποίηση του  $\text{He}$ , χρησιμοποιείται υγρό  $\text{H}_2$  και ακολουθιόν διαδοχικές εκτονώσεις χρησιμοποιώντας το προηγουμένως εκτονωθέν αέριο (ανακύκλωση αερίου με σταδιακή ταπείνωση της θερμοκρασίας).

### Βιβλιογραφία

1. "Χημική Θερμοδυναμική" Θ. Γιαννακόπουλου, Αθήνα 1974
2. "Heat and Thermodynamics" M.W. Zemansky, Mc Graw Hill, 5th ed. 1968.
3. "Experimental Physical Chemistry" G.P. Mattheus, Clarendon Press, Oxford, 1985.
4. "Physical Chemistry" G. W. Castellan, Addison-Wesley Publ. Co., 2<sup>nd</sup> ed, 1971.
5. "Thermodynamics - An Introduction" R. Battino and S. Wood, Academic Press, 1968.

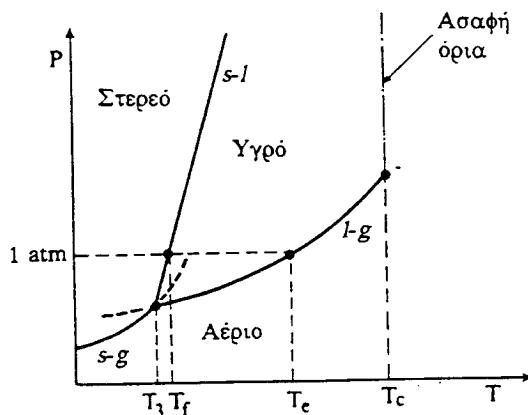
**III.****ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΦΑΣΕΩΝ****ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΦΑΣΕΩΝ ΚΑΘΑΡΗΣ ΟΥΣΙΑΣ**

**Ισορροπία και ευστάθεια φάσεων καθαρής ουσίας σε διάφορες συνθήκες**

Μια καθαρή ουσία όπως είναι γνωστό από την εμπειρία εμφανίζεται υπό τρεις διαφορετικές φυσικές καταστάσεις (φάσεις) την στερεά, την υγρά και την αέρια ανάλογα με τις συνθήκες πλέσεως και θερμοκρασίας που επικρατούν. Σε δεδομένες συνθήκες πλέσεως και θερμοκρασίας "μία" κατάσταση της ουσίας είναι σταθερή, υπό συγκεκριμένες όμως προϋποθέσεις είναι δυνατόν να υπάρξει σε ισορροπία οι δύο ή και οι τρεις (το μέγιστον) καταστάσεις, όπως προκύπτει από τον κανόνα των φάσεων (βλ. "Ισορροπία φάσεων συστήματος πολλών συστατικών", σελ. 38). Το κριτήριον της ισορροπίας των φάσεων είναι η ισότητα των χημικών δυναμικών των φάσεων δηλ. για να συνυπάρχουν και οι τρεις φάσεις ταυτόχρονα πρέπει,

$$\mu_s(P, T) = \mu_l(P, T) = \mu_g(P, T) \quad (1)$$

όπου οι δείκτες  $s$ ,  $l$ ,  $g$  αναφέρονται αντίστοιχα στην στερεά, την υγρά και την αέρια φάση. Υπό τον όρο φάση εννοείται κάθε ομοιογενής και φυσικά διακριτή του συστήματος η οποία χωρίζεται από τα άλλα μέρη του συστήματος με σαφείς οριακές επιφάνειες και στην οποία κάθε εντατική ιδιότητα έχει την ίδια τιμή σ' όλη της την έκταση. Επομένως σ' ένα διάγραμμα  $P = f(T)$  μιας καθαρής ουσίας θα υπάρχουν τρεις διαφορετικές περιοχές όπου στην κάθε μια θα ευνοείται η ύπαρξη της μιας μόνον καταστάσεως και ονομάζεται "διάγραμμα φάσεων" (σχήμα 1).



**Σχήμα 1.** Διάγραμμα φάσεων καθαρής ουσίας ( $T_3$  - τριπλό σημείο,  $T_c$  - κρίσιμο σημείο,  $T_f$  - σημείο πήξεως,  $T_e$  - σημείο ζέσεως).

Από την μελέτη του διαγράμματος φάσεων διαπιστώνεται ότι όταν υπάρχει μία μόνον φάση, οι μεταβλητές  $P$  και  $T$  μεταβάλλονται ανεξάρτητα σε ευρεία περιοχή τιμών χωρίς να επέρχεται αλλαγή φάσεως (διμετάβιολο σύστημα). Όταν δύο φάσεις είναι σε ισορροπία (καταστάσεις επί των καμπυλών) μία μόνον μεταβλητή μεταβάλλεται ανεξάρτητα (μονομετάβιολο σύστημα) δηλ. σε δεδομένη θερμοκρασία όπου συνυπάρχουν δύο φάσεις η πίεση δεν είναι δυνατόν παρά να έχει μία μόνον συγκεκριμένη τιμή και αντιστρόφως. Όταν συνυπάρχουν οι τρεις φάσεις, ουδεμία των μεταβλητών έχει δυνατότητα μεταβολής (αμετάβιολο σύστημα). Η διαπιστωση αυτή οδηγεί στο συμπέρασμα ότι υπάρχει σχέση μεταξύ του αριθμού των φάσεων  $f$  που βρίσκονται σε ισορροπία και του αριθμού των ανεξαρτήτων μεταβλητών που καθορίζει τον "βαθμό ελευθερίας"  $f$  του συστήματος δεδομένου ότι ο αριθμός των ανεξαρτήτων μεταβλητών περιορίζεται κατά την συνύπαρξη των φάσεων λόγω των δεσμευτικών εξισώσεων που προκύπτουν από την εξισ. (1) (βλ. "Ισορροπία φάσεων συστήματος πολλών συστατικών" σελ 38).

Η σχέση αυτή εκφράζεται από τον κανόνα των φάσεων

$$f = c - p + 2 \quad (2)$$

όπου  $c$  ο αριθμός των συστατικών του συστήματος που εδώ είναι  $c = 1$ .

Στο απλό σύστημα μιας καθαρής ουσίας η εξίσωση είναι,

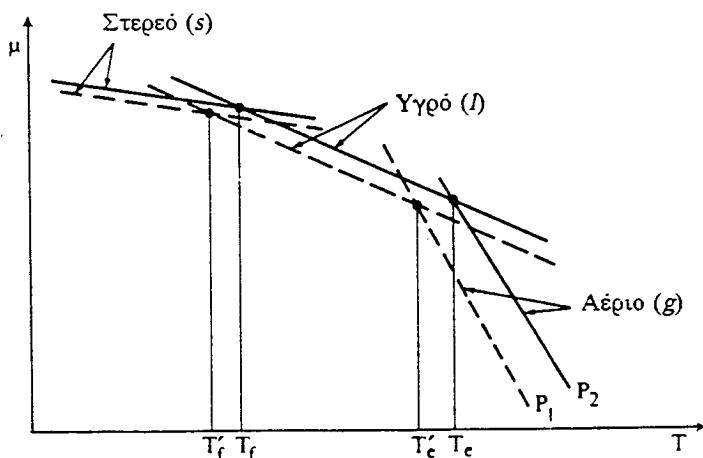
$$f = 3 - p$$

που επαληθεύεται σε όλες τις προηγούμενες περιπτώσεις.

Μεταβάλλοντας την πίεση ή/και την θερμοκρασία η ουσία θα χεί σε μεγαλύτερη τιμή εντροπίας όπως απαιτεί το βασικό κριτήριο της θερμοδυναμικής για την κατεύθυνση των φυσικών διεργασιών. Η μεταβολή του χημικού δυναμικού δίνεται από την εξίσωση:

$$d\mu = - s dT + v dP \quad (3)$$

όπου  $s$  και  $v$  οι γραμμομοριακές ποσότητες εντροπίας και όγκου αντίστοιχα. Αυξάνοντας επομένως την θερμοκρασία υπό σταθερή πίε-



**Σχήμα 2.** Μεταβολή χημικού δυναμικού με την θερμοκρασία σε διαφορετικές πιέσεις (πλήρης γραμμή - υψηλή πίεση, διακεκομένη - χαμηλή πίεση,  $P_1 < P_2$ ).

ση το χημικό δυναμικό ελαττώνεται, όπως φαίνεται στο σχήμα 2, σύμφωνα με την εξίσωση

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P = -s \quad (4)$$

δεδομένου ότι η εντροπία είναι πάντα θετική.

Η μεταβολή του χημικού δυναμικού συναρτήσει της θερμοκρασίας και υπό σταθερή πίεση είναι συνεχής σε καθορισμένη περιοχή θερμοκρασιών, στην οποία ευνοείται η ύπαρξη μιας μόνον σταθερής φυσικής καταστάσεως (φάσεως). Σε συγκεκριμένη θερμοκρασία παρατηρείται απότομη μεταβολή της κλίσεως  $(\partial \mu / \partial T)_P$  που αντιστοιχεί σε μετάβαση από την μία φάση σε άλλη. Στην θερμοκρασία αυτή τα χημικά δυναμικά των δύο φάσεων είναι ίσα π.χ. κατά την μετατροπή της στερεάς φάσεως στην υγρά έχομε,

$$\mu_s(P, T_f) = \mu_l(P, T_f) \quad (5)$$

όπου  $T_f$  η θερμοκρασία τήξεως (ή σημείο τήξεως). Στην περιοχή θερμοκρασιών  $T_f$  έως  $T_e$  είναι σταθερή η υγρά φάση που χαρακτηρίζεται από μικρότερο χημικό δυναμικό από ότι η στερεά. Στην θερμοκρασία εξατμίσεως  $T_e$  (ή σημείο εξατμίσεως ή σημείο ζέσεως) η υγρά φάση μετατρέπεται σε αέρια και ισχύει η εξίσωση

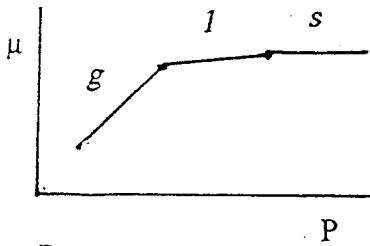
$$\mu_l(P, T_e) = \mu_g(P, T_e) \quad (6)$$

Επομένως στις θερμοκρασίες  $T_f$  και  $T_e$  συνυπάρχουν η στερεά με την υγρά φάση και η υγρά με την αέρια αντίστοιχα. Σε δεδομένη θερμοκρασία η φάση με την μικρότερη τιμή χημικού δυναμικού είναι η σταθερότερη φάση. Η απόλυτη τιμή των κλίσεων των ευθειών  $g$ ,  $l$ ,  $s$  βαίνει αυξανόμενη δεδομένου ότι σε κάθε θερμοκρασία  $s_g > s_l > s_s$ . Στην πραγματικότητα οι συναρτήσεις  $\mu = f(T)$  δεν παριστούν ευθείες και οι γραμμές  $g$ ,  $l$ ,  $s$  καμπυλώνονται ελαφρά προς τον άξονα  $T$ .

Μεταβάλλοντας την πίεση υπό σταθερή θερμοκρασία η συμπεριφορά της φάσεως περιγράφεται από την σχέση

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = v \quad (7)$$

Η μεταβολή του χημικού δυναμικού με την πίεση παρουσιάζεται στο σχήμα 2 α.

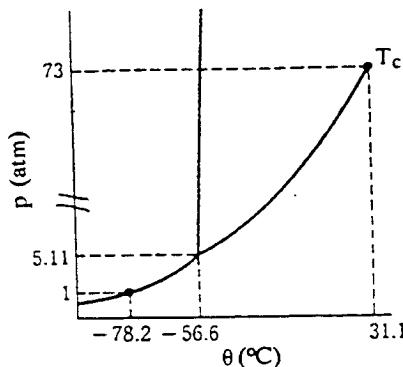


Σχήμα 2 α.

δηλ. αυξάνοντας την πίεση έχουμε αύξηση του χημικού δυναμικού δεδομένου ότι ο γραμμομοριακός όγκος είναι πάντα θετικός. Συνεπώς η καμπύλη της μεταβολής  $\mu = \mu(T)$  σε μεγαλύτερη πίεση  $P_2$  κείται υπεράνω αυτής που αντιστοιχεί σε πίεση  $P_1$  ( $P_2 > P_1$ ), (σχήμα 2). Η

μεταβολή του χημικού δυναμικού με την πίεση είναι πολύ μικρή στην στερεά και υγρά φάση λόγω της μικρής τιμής των γραμμομοριακών όγκων  $v_s$  και  $v_f$  αντιθέτως προς την μεταβολή  $(\partial \mu / \partial P)_T$  στην αέρια φάση όπου  $v_g >> v_f$ . Προφανώς η επιδραση της πιέσεως στην μεταβολή του χημικού δυναμικού επηρεάζει και τις θερμοκρασίες μετατροπής φάσεως (σημείο τήξεως  $T_f$ , σημείο ζέσεως  $T_e$ , σημείο εξαχνώσεως  $T_s$ ) οι οποίες αυξάνονται με την πίεση (Σχήμα 2).

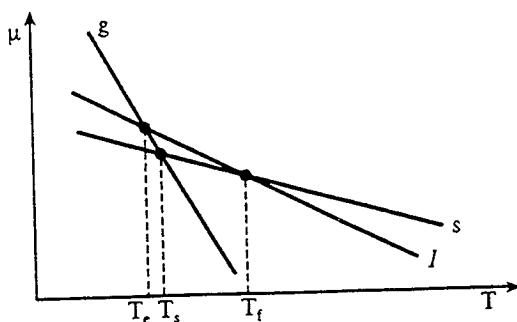
Παράλληλα παρατηρούμε ότι όσο μειώνεται η πίεση, τόσο περιορίζεται η περιοχή θερμοκρασιών όπου είναι σταθερή η υγρά φάση. Σε πολύ χαμηλές τιμές πιέσεως, το σημείο ζέσεως του υγρού βρίσκεται κάτω του σημείου τήξεως του στερεού, δηλ. δεν υπάρχει θερμοκρασία όπου η υγρά φάση να έχει σταθερότητα και η ουσία σε δεδομένη θερμοκρασία (θερμοκρασία ή σημείο εξαχνώσεως  $T_s$ ) μεταβαίνει κατευθείαν στην αέρια φάση (εξάχνωση) χωρίς να προηγηθεί η υγρά, όπως π.χ. συμβαίνει στο  $\text{CO}_2$  (σχήμα 3). Οι θερμοκρασίες μετατροπής φάσεως που αντιστοιχούν σε πίεση 1 atm ονομάζονται κανονικό σημείο τήξεως, ζέσεως, εξαχνώσεως (σχήμα 1).



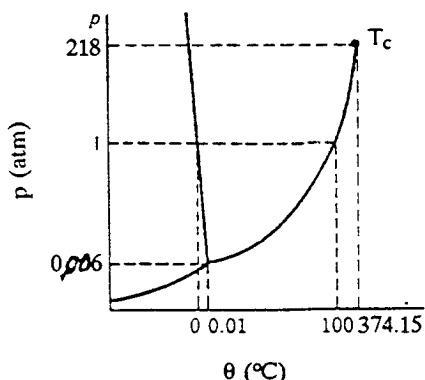
Σχήμα 3. Διάγραμμα φάσεων  $\text{CO}_2$  (η βαθμολόγηση της τεταγμένης ως προς την πίεση είναι ενδεικτική).

Η συγκεκριμένη συμπεριφορά μιας ουσίας (π.χ. εάν εξαχνώνεται ή όχι), εξαρτάται και μόνον από τις ιδιαίτερες ιδιότητες της. Όσο υψηλότερο είναι το σημείο τήξεως μιας ουσίας, με μικρή

διαφορά από το σημείο ζέσεως υπό πίεση 1 atm, τόσο η πίεση στην οποία η ουσία εξαχνώνεται είναι μεγαλύτερη (σχήμα 4). Το  $H_2O$  (πάγος) π.χ. εξαχνώνεται σε πίεση μικρότερη από 0.006 atm (σχήμα 5).



**Σχήμα 4.** Χημικό δυναμικό ουσίας που εξαχνώνεται συναρπήσει της θερμοκρασίας.

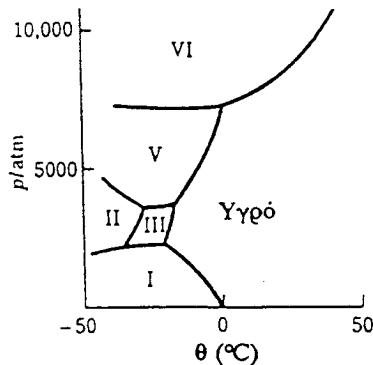


**Σχήμα 5.** Διάγραμμα φάσεων  $H_2O$  (η βαθμολόγηση των αξόνων είναι είναι ενδεικτική).

Είναι εμφανές ότι υπάρχει μία τιμή πιέσεως για την ίδια θερμοκρασία, στην ουσία οι τρεις γραμμές  $g$ ,  $l$ ,  $s$  (σχήμα 2) ή οι καμπύλες  $l-g$ ,  $s-l$ ,  $s-g$  (σχήμα 1) τέμνονται στο ίδιο σημείο που ονομάζεται τριπλό σημείο ( $T_3$ ). Το σημείο αυτό καθορίζεται από συγκεκριμένες τιμές πιέσεως και θερμοκρασίας και οι τρεις φάσεις

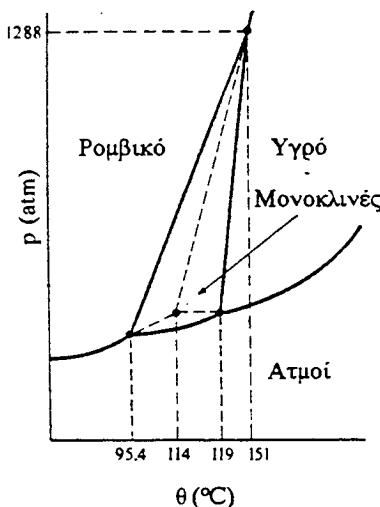
συνυπάρχουν σ' αυτό σε ισορροπία. Η καμπύλη  $I-g$  του διαγράμματος φάσεων (σχήμα 1), έχει ένα συγκεκριμένο ανώτατο όριο, το κρίσιμο σημείο  $T_c$ , που χαρακτηρίζεται δηλ. από συγκεκριμένη τιμή πιέσεως  $P_c$  και θερμοκρασίας  $T_c$  πέραν των οποίων οι δύο φάσεις (υγρά, αέρια) δεν διακρίνονται αμοιβαίως.

Μια καθαρή ουσία εμφανίζεται υπό μία μόνον ομοιογενή αέρια ή υγρά φάση, ενώ έχει παρατηρηθεί για την ίδια ουσία (όσον αφορά την χημική σύνθεση) σημαντικός αριθμός διαφορετικών μορφών στερεάς καταστάσεως (αλλοτροπικές μορφές). Στις ουσίες αυτές οι θερμοκρασίες μετατροπής φάσεων αυξάνονται δεδομένου ότι οι ισορροπίες φάσεων είναι περισσότερες λόγω της συμμετοχής και των αλλοτροπικών μορφών. Το  $H_2O$  εμφανίζεται σε στερεά κατάσταση υπό πολλές διαφορετικές κρυσταλλικές μορφές. Σε χαμηλές θερμοκρασίες και χαμηλές έως σχετικά υψηλές πιέσεις (218 atm) εμφανίζεται υπό την γνωστή κρυσταλλική μορφή του πάγου (πάγος I), σε υψηλότερες πιέσεις εμφανίζεται και σε άλλες κρυσταλλικές μορφές (II, III, IV, V). Σε πολύ υψηλές πιέσεις το  $H_2O$  εμφανίζεται σε στερεά κατάσταση και σε θερμοκρασία υψηλότερη των  $0^{\circ}C$ , ακόμη και στους  $100^{\circ}C$  υπάρχει "πάγος" (μορφή II) σε πίεση όμως 25000 atm (σχήμα 6).



Σχήμα 6. Διάγραμμα φάσεων  $H_2O$  σε υψηλές πιέσεις.

Το διάγραμμα φάσεων του S (σχήμα 7) παρουσιάζει επίσης ενδιαφέρον διότι εμφανίζει τρία τριπλά σημεία σε συνθήκες ευκόλως εφικτές πειραματικά.



Σχήμα 7. Διάγραμμα φάσεων θείου.

Υπό συνήθεις θερμοκρασίες η σταθερή κρυσταλλική μορφή του S είναι το ρομβικό. Σε δεδομένη πίεση το ρομβικό S θερμαινόμενο μεταπίπτει σε μονοκλινές και σε υψηλότερη θερμοκρασία σε υγρό. Εάν το ρομβικό S θερμανθεί απότομα στους  $114^{\circ}\text{C}$  τήκεται. Η θερμοκρασία αυτή αντιστοιχεί στο κοινό σημείο τομής των προεκτάσεων των τριών καμπυλών ισορροπίας φάσεως και η μετάβαση από το ρομβικό θείο στο υγρό είναι μια μετασταθής ισορροπία.

#### *Εξίσωση Clausius - Clapeyron*

'Όπως είδαμε κατά την ισορροπία δύο φάσεων μιας καθαρής ουσίας έχομε ισότητα των χημικών δυναμικών της ουσίας στις δύο φάσεις (εξ. 1). Η εξίσωση αυτή επιβάλλει ότι σε δεδομένη πίεση υπάρχει μία και μόνον τιμή της θερμοκρασίας, όπου οι δύο φάσεις βρίσκονται σε ισορροπία και αντιστρόφως. Εάν οι μεταβλητές  $P$ ,  $T$  λάβουν διαφορετικές τιμές, το χημικό δυναμικό των δύο φάσεων, π.χ.  $\alpha$ ,  $\beta$ , θα μεταβληθεί ώστε στην ισορροπία της νέας καταστάσεως να έχομε πάλι ισότητα των χημικών δυναμικών, δηλ. θα πρέπει

$$d\mu_{\alpha} = d\mu_{\beta} \quad (8)$$

Σύμφωνα με την εξίσωση (3) έχομε,

$$d\mu_\alpha = -s_\alpha dT + v_\alpha dP \quad \text{και} \quad d\mu_\beta = -s_\beta dT + v_\beta dP \quad (9)$$

και επομένως

$$-s_\alpha dT + v_\alpha dP = -s_\beta dT + v_\beta dP$$

ή

$$(s_\beta - s_\alpha)dT = (v_\beta - v_\alpha)dP$$

ή

$$\frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{dP}{dT} \quad (10)$$

όπου Δs η μεταβολή της γραμμομοριακής εντροπίας της ουσίας κατά την μετατροπή της φάσεως και Δv η αντίστοιχη μεταβολή όγκου. Η εξίσωση αυτή είναι σημαντική και διέπει την ισορροπία σε κάθε μετατροπή φάσεως μιας καθαρής ουσίας, είναι δε γνωστή ως εξίσωση Clausius - Clapeyron.

'Ολες οι μετατροπές φάσεως μιας καθαρής ουσίας στην θερμοκρασία μετατροπής (θερμοκρασία ισορροπίας) είναι αντιστρεπτές διεργασίες και δεδομένου ότι η πίεση διατηρείται σταθερά έχομε,

$$\Delta s_m = \frac{\Delta h_m}{T} \quad (11)$$

όπου T η θερμοκρασία μετατροπής και  $\Delta s_m$ ,  $\Delta h_m$  η μεταβολή της γραμμομοριακής εντροπίας και ενθαλπίας μεταξύ των δύο φάσεων αντίστοιχα κατά την μετατροπή φάσεως, δηλ. κατά την τήξη στερεού προς υγρό, την εξάτμιση υγρού προς αέριο, την εξάχνωση στερεού προς αέριο (και αντιστρόφως) ή ακόμη και την μετατροπή αλλοτροπικής μορφής σε άλλη, οπότε η  $\Delta h_m$  αποτελεί αντίστοιχα την γραμμομοριακή ενθαλπία  $\Delta h_f$ , την γραμμομοριακή ενθαλπία εξατμίσεως  $\Delta h_e$ , την γραμμομοριακή ενθαλπία εξαχνώσεως  $\Delta h_s$ . Επομένως η εξίσωση Clausius-Clapeyron μετασχηματίζεται στην

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h}{T\Delta v} \quad (12)$$

Κατά την μετατροπή της υγράς στην αέρια φάση, η μεταβολή της ενθαλπίας κατά την εξάτμιση  $\Delta h_e = h_g - h_l$  ονομάζεται θερμότητα εξατμίσεως, δεδομένου ότι η μετατροπή πραγματοποιείται ισοβαρώς, και είναι θετική εφόσον πάντα  $\Delta S_e = S_g - S_l > 0$ . Η μεταβολή του όγκου  $\Delta v = V_g - V_l$  είναι επίσης πάντα θετική και επομένως η κλίση της  $P = f(T)$  είναι θετική. Σε κανονικές συνθήκες πιέσεως και θερμοκρασίας, η μεταβολή  $dP/dT$  είναι της τάξεως των  $0.04 \text{ atm/K}$  κατά την εξάτμιση όπου η μεταβολή  $\Delta v$  για  $1\text{mol}$  είναι περίπου  $0.02 \text{ m}^3$ .

Σε χαμηλές πιέσεις  $P$  ( $P \ll P_c$  όπου  $P_c$  η κρίσιμη πιέση), ο όγκος  $v_l$  είναι πολύ μικρότερος του  $v_g$  ώστε  $v_g - v_l = v_g$  και δεχόμενοι ότι το αέριο συμπεριφέρεται ιδανικά έχομε,

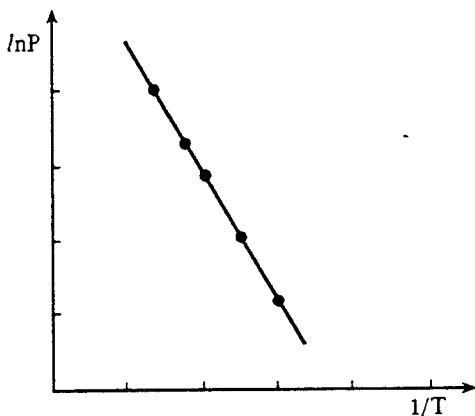
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h_e}{RT^2} \quad (13)$$

αν δεχθούμε ότι η  $\Delta h_e$  είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας σε στενή περιοχή πιέσεων ολοκληρώνοντας την (13) έχομε,

$$\ln P = -\frac{\Delta h_e}{R} \left( \frac{1}{T} \right) + C \quad (14)$$

όπου  $C$  σταθερά ολοκληρώσεως.

Η γραφική παράσταση  $\ln P = f(1/T)$  είναι ευθεία για στενή περιοχή πιέσεων (σχήμα 8), ενώ σε ευρύτερη αποκλίνει λόγω της εξαρτήσεως της θερμότητας εξατμίσεως από την θερμοκρασία. Από την κλίση και την τεταγμένη επί την αρχή υπολογίζεται αντίστοιχα η θερμότητα εξατμίσεως  $\Delta h_e$  (κλίση =  $-\Delta h_e/R$ ) και η σταθερά ολοκληρώσεως  $C$ , ενώ επί την προεκβολή της ευθείας προς χαμηλότερες πιέσεις προσδιορίζεται το κανονικό σημείο ζέσεως. Το σημείο ζέσεως που προσδιορίζεται κατά τον τρόπο αυτό είναι χαμηλότερο του κανονικού επειδή η  $\ln P = f(1/T)$  είναι ελαφρώς καμπύλη λόγω της εξάρτησης της  $\Delta h_e$  από την θερμοκρασία.



Σχήμα 8. Προσδιορισμός θερμότητας εξατμίσεως  $\Delta h_e$  από την  $\ln P = f(1/T)$ .

Κατά την μετατροπή της στερεάς σε αέρια φάση ισχύει προφανώς η γενική εξίσωση (12) από την οποία προκύπτει αναλόγως η εξίσωση (13), όπου η μεταβολή ενθαλπίας των δύο φάσεων αποτελεί την θερμότητα εξαχνώσεως του στερεού  $\Delta h_s$ . Στις περιπτώσεις εξατμίσεως και εξαχνώσεως η μεταβολή του όγκου για 1 mol είναι σχεδόν ίσες, ενώ  $\Delta h_s > \Delta h_e$  δεδομένου ότι  $\Delta h_s = \Delta h_f + \Delta h_e$  με αποτέλεσμα η κλίση της  $P = f(T)$  στην εξάχνωση να είναι μεγαλύτερη απ' ότι στην εξάτμιση (σχήμα 1).

Αντιθέτως κατά την τήξη στερεού προς υγρό η εξίσωση Clausius-Clapeyron γράφεται

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h_f}{T \Delta v_f} \quad (15)$$

όπου  $\Delta h_f$  η θερμότητα τήξεως και  $\Delta v_f = v_f - v_s > 0$  στις περισσότερες ουσίες. Σε λίγες ουσίες όπως στο  $H_2O$  που διαστέλλονται κατά την πήξη, έχουμε  $\Delta v_f < 0$ . Σε κανονικές συνθήκες πιέσεως και θερμοκρασίας κατά την τήξη 1 mol ουσίας, η μεταβολή του όγκου είναι  $\Delta v = \pm (1 \text{ έως } 10) \text{ cm}^3$  και η αντίστοιχη μεταβολή της εντροπίας  $\Delta s = (8 \text{ έως } 25) \cdot 10^{-3} \text{ J}$ , δηλ. η διαφορά των  $v_s$  και  $v_f$  είναι πολύ μικρή, ώστε η κλίση  $dP/dT$  να είναι πολύ μεγάλη (μεγαλύτερη από αυτήν που αντιστοιχεί στην εξάτμιση).

**Εξάρτηση της θερμότητας εξατμίσεως από την θερμοκρασία**

Η μεταβολή της γραμμομοριακής ενθαλπίας μετατροπής φάσεως είναι επίσης συνάρτηση των  $P$ ,  $T$ , δηλ.  $\Delta h_m = \Delta h(P, T)$  και διαφοριζόντας έχουμε,

$$d\Delta h_m = \left( \frac{\partial \Delta h_m}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial \Delta h_m}{\partial P} \right)_T dP \quad (16)$$

ή

$$d\Delta h_m = \left[ \frac{\partial (h_\beta - h_\alpha)}{\partial T} \right]_P dT + \left[ \frac{\partial (h_\beta - h_\alpha)}{\partial P} \right]_T dP$$

ή

$$d\Delta h_m = (c_p(\beta) - c_p(\alpha))dT + \left[ \frac{\partial (h_\beta - h_\alpha)}{\partial P} \right]_T dP$$

όπου  $h_\alpha$ ,  $h_\beta$  οι ενθαλπίες και  $c_p(\alpha)$ ,  $c_p(\beta)$  οι θερμοχωρητικότητες που χαρακτηρίζουν αντίστοιχα τις φάσεις  $\alpha$  και  $\beta$  κατά την μετατροπή  $\alpha \rightarrow \beta$ . Από την εξίσωση

$$d\Delta H = Td\Delta S + \Delta VdP$$

παίρνομε

$$\left( \frac{\partial \Delta h_m}{\partial P} \right)_T = -T \left( \frac{\partial \Delta v}{\partial T} \right)_P + \Delta v$$

και

$$d\Delta h_m = \Delta c_p dT + \left( \Delta v - T \left( \frac{\partial \Delta v}{\partial T} \right)_P \right) dP \quad (17)$$

Οι μεταβολές όμως  $dT$  και  $dP$  στην εξίσωση (17) δεν μπορεί να είναι τυχαίες εφόσον αφορούν στην θερμότητα εξατμίσεως, αλλά καθορίζονται από την εξίσωση Clausius-Clapeyron δηλ.

$$\begin{aligned}\frac{d\Delta h_m}{dT} &= \Delta c_p + \left[ \Delta v - T \left( \frac{\partial \Delta v}{\partial T} \right)_P \right] \frac{\Delta h_m}{T \Delta v} \\ \frac{d\Delta h_m}{dT} &= \Delta c_p + \frac{\Delta h_m}{T} - \Delta h_m \left( \frac{\partial \ln \Delta v}{\partial T} \right)_P\end{aligned}\quad (18)$$

Η εξίσωση (18) είναι γενική και ισχύει για όλες τις μετατροπές φάσεως δηλ. τήξη, εξάτμιση, εξάγνωση ή μετάβαση μιας στερεάς φάσεως σε αλλοτροπική της μορφή.

Στην περίπτωση μετατροπής υγράς σε αέρια φάση, όπου η τελευταία δεχόμεθα ότι συμπεριφέρεται ιδανικά, δεδομένου ότι  $\Delta v = v_g - v_l \approx v_g$  έχομε,

$$\left( \frac{\partial \ln RT/P}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{T} \quad (19)$$

Επομένως η εξ. (18) δίνει,

$$\frac{d\Delta h_e}{dT} = \Delta c_p \quad (20)$$

Ολοκληρώνοντας έχομε,

$$\Delta h_e = \Delta h_{eo} + \int_{T=T_0}^{T=T} \Delta c_p dT \quad (21)$$

όπου  $\Delta h_{eo}$  αντιστοιχεί στην θερμοκρασία  $T_0$ . Η σχέση (21), με αντικατάσταση της  $\Delta h_e$  σύμφωνα με την εξίσωση Clausius-Clapeyron, γράφεται,

$$\Delta h_{eo} = - \int_{T=T_0}^{T=T} \Delta c_p dT + \frac{RT^2 d \ln P}{dT} \quad (22)$$

Στα περισσότερα υγρά η θερμότητα εξατμίσεως κυμαίνεται από 10 έως 100 KJ/mol και έχει ευρεθεί ότι το σημείο ζέσεως που αντιστοιχεί στις τιμές αυτές μεταβάλλεται κατά τρόπον ώστε η μεταβολή της εντροπίας να είναι σταθερή σύμφωνα με την σχέση,

$$\Delta S = \frac{\Delta h_m}{T} = 21 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (23)$$

που αποτελεί τον εμπειρικό κανόνα του Trouton. Ο κανόνας του Trouton απεδείχθει πολύ χρήσιμος, δεδομένου ότι επιτρέπει τον υπολογισμό της τάσεως ατμών μιας ουσίας όταν γνωρίζουμε το σημείο ζέσεώς της και μόνο.

### Εξάρτηση της θερμότητας εξατμίσεως από την πίεση

Στην περίπτωση όπου δύο φάσεις π.χ. υγρά-αέρια βρίσκονται σε ισορροπία και η εξασκούμενη πίεση σε κάθε φάση είναι διαφορετική, οι μεταβολές των χημικών δυναμικών των δύο φάσεων που θα οδηγήσουν στην νέα κατάσταση ισορροπίας είναι ίσες, δηλ.

$$-s_g dT + v_g dP_g = -s_l dT + v_l dP_l \quad (24)$$

οπότε

$$\Delta s = v_g \frac{dP_g}{dT} - v_l \frac{dP_l}{dT}$$

$$\Delta h_e = (v_g dP_g - v_l dP_l) T/dT \quad (25)$$

Εφόσον η αέρια φάση συμπεριφέρεται ιδανικά η εξίσωση (25) μετατρέπεται στην

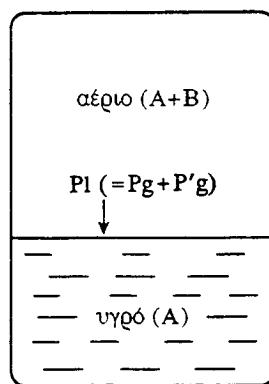
$$\Delta h_e = RT^2 \frac{dP_g}{PdT} - v_l \frac{TdP_l}{dT} \quad (26)$$

Εάν η πίεση επί της υγράς φάσεως διατηρείται σταθερά, δηλ.  $dP_l = 0$ , έχομε,

$$\left( \frac{\partial \ln P_g}{\partial T} \right)_{P_l} = \frac{\Delta h_e}{RT^2} \quad (27)$$

Παράδειγμα συστήματος όπου η πίεση επί της υγράς φάσεως είναι διαφορετική από την επικρατούσα στην αέρια είναι σύστημα

πτητικού υγρού Α σε ισορροπία με αέρια φάση αποτελούμενη από τους ατμούς του υγρού Α και αέριο Β μη διαλυόμενο στο υγρό (σχήμα 9)



Σχήμα 9. Σύστημα υγράς-αέριας φάσεως υπό διαφορετική πίεση.

Στην περίπτωση αυτή η πίεση επί του υγρού  $P_I$  είναι το άθροισμα της τάσεως ατμών του υγρού  $P_g$  και της μερικής πιέσεως του αερίου Β,  $P'_g$  δηλ.,

$$P_I = P_g + P'_g \quad (28)$$

Εάν η θερμοκρασία στο σύστημα διατηρείται σταθερή από την εξίσωση (24) έχομε,

$$RT \frac{dP_g}{P_g} = v_I dP_I$$

και

$$\left( \frac{\partial \ln P_g}{\partial P_I} \right)_T = \frac{v_I}{RT} \quad (29)$$

δηλ. η τάση ατμών του υγρού Α εξαρτάται από την πίεση επί του υγρού για σταθερή ποσότητα του αερίου Β.

**Βιβλιογραφία**

1. "Χημική Θερμοδυναμική", Θ. Γιαννακόπουλου, Αθήναι, 1974.
2. "Physical Chemistry", P.W. Atkins, Oxford University Press, 2nd ed., 1984.
3. "Physical Chemistry", G. Castellan, Addison-Wesley, Publ. Co., 3rd. ed., 1983.
4. "Experiments in Physical Chemistry", D. Shoemaker, C. Garland, J. Nibler. Mc Graw Hill Int, ed., 5th ed., 1989.

## ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΦΑΣΕΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΠΟΛΛΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ

Στην θερμοδυναμική ένα σύστημα είναι σε ισορροπία όταν όλες οι πειραματικά μετρήσιμες μακροσκοπικές ιδιότητές του δεν μεταβάλλονται με τον χρόνο και οι εντατικές μεταβλητές που αποτελούν θερμοδυναμικά δυναμικά όπως η πίεση, η θερμοκρασία, το χημικό δυναμικό έχουν την ίδια τιμή σε όλη την έκταση του συστήματος με εξαίρεση συστήματα εντός βαρυτικού ή φυγοκεντρικού πεδίου. Υπό την προϋπόθεση αυτή δεν υπάρχει δυνατότητα μεταφοράς στο σύστημα, έργου, θερμότητας ή μάζας. Ποιός όμως είναι ο ελάχιστος αριθμός θερμοδυναμικών μεταβλητών που καθορίζουν την ισορροπία ενός συστήματος; Σε σύστημα από ένα συστατικό (βλ. "Ισορροπία φάσεων καθαρής ουσίας", σελ. 24) ο αριθμός των μεταβλητών που καθορίζει την ισορροπία μιας φάσεως είναι δύο (πίεση, θερμοκρασία), δύο φάσεων είναι μια (δεδομένης της τιμής της άλλης μεταβλητής) και ουδεμία στην ισορροπία τριών φάσεων. Το μέγεθος (π.χ. όγκος) του συστήματος ή της κάθε μιας φάσεως δεν επιδρά στις τιμές της πιέσεως και θερμοκρασίας υπό τις οποίες το σύστημα ισορροπεί, δηλ. η ισορροπία καθορίζεται μόνο από εντατικές μεταβλητές. Σε πολυπλοκότερα συστήματα που αποτελούνται από περισσότερα του ενός συστατικά η κατάσταση ισορροπίας καθορίζεται εκτός από την πίεση και θερμοκρασία και από την σύνθεση του συστήματος. Παρατηρείται δηλ. η ύπαρξη σχέσεως μεταξύ του αριθμού των συστατικών και του αριθμού των ανεξαρτήτων εντατικών μεταβλητών (θερμοδυναμικών δυναμικών) που καθορίζουν την ισορροπία φάσεων σ' ένα σύστημα και η οποία αποτελεί τον κανόνα των φάσεων.

### **Κανόνας των φάσεων**

Σε συστήματα που αποτελούνται από περισσότερες της μιας φάσεως η κατάσταση ισορροπίας περιγράφεται από ισότητα θερμοκρασιών, πιέσεων και χημικών δυναμικών μεταξύ των φάσεων του συστήματος. Επομένως σ' ένα σύστημα που αποτελείται από ρ φάσεις

όπου η κάθε μία περιέχει συστατικά τα οποία δεν αντιδρούν μεταξύ τους, έχομε,

$$T^\alpha = T^\beta = \dots = T^p \quad (1\alpha)$$

$$P^\alpha = P^\beta = \dots = P^p \quad (1\beta)$$

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta = \dots = \mu_1^p \quad (1\gamma)$$

.....

$$\mu_c^\alpha = \mu_c^\beta = \dots = \mu_c^p$$

Ο αριθμός των ανεξαρτήτων μεταβλητών  $f$  του συστήματος, όπου στην ισορροπία φάσεων ονομάζονται βαθμοί ελευθερίας του συστήματος, προκύπτει δι' αφαιρέσεως από τον συνολικό αριθμό μεταβλητών (ελαττωμένων κατά τον αριθμό των μεταβλητών που προκύπτουν από τις δεσμευτικές σχέσεις μεταξύ των χημικών δυναμικών) του αριθμού των εξισώσεων που ισχύουν κατά την ισορροπία μεταξύ των  $P$ ,  $T$ ,  $\mu$  δηλ.,

$$\begin{aligned} f &= p(c + 1) - (p - 1)(c + 2) \\ \text{ή} \quad f &= c - p + 2 \end{aligned} \quad (2)$$

Η εξισωση αυτή εκφρασθείσα υπό του J.W. Gibbs αποτελεί τον κανόνα των φάσεων.

Από την μελέτη των φυσικών μεταβολών των συστημάτων και την διερεύνηση του κανόνα των φάσεων προκύπτουν τα διαγράμματα φάσεων τα οποία είναι συνήθως (σε συστήματα με περισσότερα του ενός συστατικά) διαγράμματα συνθέσεως ως προς την θερμοκρασία δεδομένου ότι οι περισσότερες φυσικές μεταβολές πραγματοποιούνται υπό την σταθερή ατμοσφαιρική πίεση.

Σύμφωνα με τον ορισμό της φάσεως ως της ομοιογενούς περιοχής του συστήματος με σαφείς οριακές επιφάνειες, σε κάθε σύστημα με περισσότερα του ενός συστατικά, μια είναι η αέρια φάση ακόμη κι αν όλα τα συστατικά συμμετέχουν σ' αυτή. Ο αριθμός των υγρών φάσεων θα είναι το μέγιστο όσο τα υγρά συστατικά του συστήματος (σε περίπτωση που δεν διαλύονται αμοιβαία). Ο Hildebrand αναφέρει σύστημα από επτά διαφορετικές υγρές φάσεις σε

ισορροπία που αποτελείται από υδράργυρο, γάλλιο, φώσφορο, υπερφθοροκερασίνη, ανιλίνη, ύδωρ, εξάνιο. Δεδομένου όμως του σημαντικού αριθμού υγρών με πλήρη αμοιβαία διαλυτότητα τα περισσότερα υγρά συστήματα αποτελούνται από υγρές φάσεις λιγότερες του συνόλου των υγρών συστατικών. Τέλος, ο αριθμός των στερεών φάσεων ισούται τουλάχιστον με τον αριθμό των στερεών ουσιών δεδομένου ότι μια ουσία (χημική ένωση) εμφανίζεται με περισσότερες της μιας κρυσταλλικές μορφές, υπό την προϋπόθεση ότι καμία στερεά ουσία δεν διαλύεται σε υπάρχουσα υγρά φάση.

Όσον αφορά τον αριθμό των συστατικών ενός συστήματος πρέπει να σημειωθεί ότι είναι ο ελάχιστος αριθμός ανεξαρτήτως μεταβαλλομένων χημικών ανεξαρτήτων ειδών που περιγράφουν την σύνθεση όλων των φάσεων του συστήματος. Εάν μεταξύ των συστατικών υπάρχει χημική αντιδραση μειώνεται κατά μια μονάδα ο αριθμός των συστατικών. Για τον λόγο αυτό ετέθη αρχικά αυτός ο περιορισμός στην εξαγωγή του κανόνα των φάσεων. Με την άρση του περιορισμού ο κανόνας των φάσεων γράφεται,

$$f = c - p + 2 - i \quad (3)$$

όπου  $i$  ο αριθμός των χημικών αντιδράσεων ή ισορροπιών μεταξύ των  $c$  συστατικών του συστήματος.

### **Συστήματα ενός συστατικού**

Σε σύστημα ενός συστατικού, όπου  $c = 1$ , ο κανόνας των φάσεων (εξ. 2) δίνει

$$f = 3 - p \quad (4)$$

Ο μέγιστος επομένως αριθμός φάσεων υπό τις οποίες μία καθαρή ουσία μπορεί να υπάρξει στην φύση, προκύπτει όταν  $f = 0$  δηλ.  $p = 3$ , γεγονός που συμφωνεί με την εμπειρία από τον φυσικό κόσμο. Επομένως, όταν  $p = 3$  έχομε μηδέν βαθμούς ελευθερίας  $f = 0$ , δηλ. το σύστημα αυτοκαθορίζεται στο τριπλό σημείο. 'Όταν  $p = 2$  έχομε ένα βαθμό ελευθερίας  $f = 1$  δηλ. μία ανεξαρτήτως μεταβαλλόμενη

μεταβλητή, ενώ όταν  $p = 1$  έχομε δύο βαθμούς ελευθερίας  $f = 2$  δηλ. και οι δύο μεταβλητές  $P, T$  μεταβάλλονται ανεξάρτητως.

### Συστήματα δύο συστατικών

Σε σύστημα δύο συστατικών, ο κανόνας των φάσεων δίνει,

$$f = 4 - p \quad (5)$$

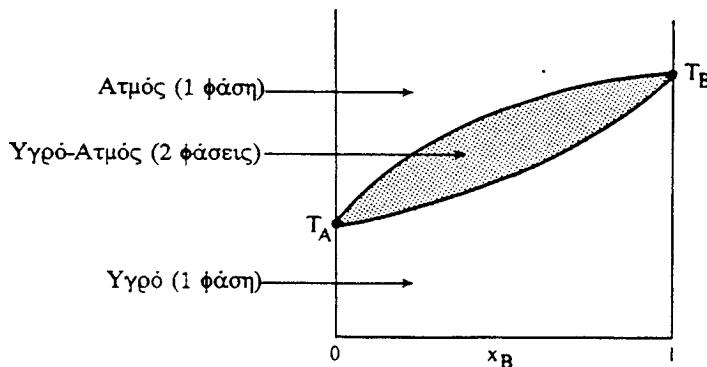
Εάν  $p = 1, f = 3$  δηλ. έχομε τρεις ανεξάρτητες μεταβλητές, διατηρώντας δε την πιεση σταθερή, οι βαθμοί ελευθερίας μεταπίπτουν σε δύο

$$f' = 3 - p = 2 \quad (6)$$

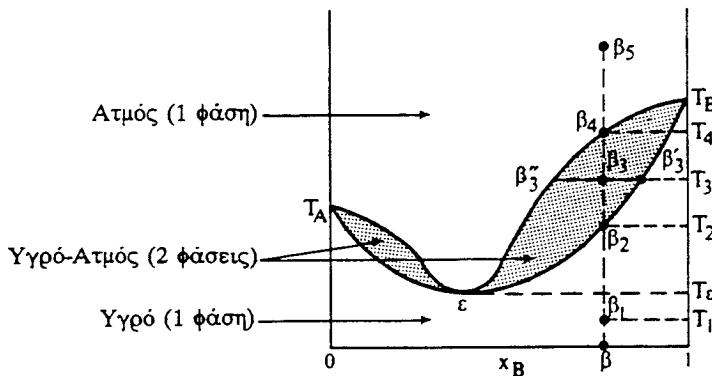
την θερμοκρασία και την σύνθεση (γραμμομοριακό κλάσμα του ενός συστατικού δεδομένου ότι  $x_A + x_B = 1$ ).

### Διαγράμματα φάσεων υγρού - ατμού

Εάν τα δύο υγρά συστατικά αναμιγνύονται πλήρως, το διάγραμμα συνθέσεως συναρτήσει της θερμοκρασίας παρουσιάζεται στα σχήματα 1 και 2.



**Σχήμα 1.** Διάγραμμα συνθέσεως - θερμοκρασίας πλήρως μιγνυμένων υγρών ( $T_A, T_B$  σημεία ζέσεως καθαρών συστατικών)



**Σχήμα 2.** Διάγραμμα συνθέσεως - θερμοκρασίας δύο πλήρως μιγνυομένων υγρών που σχηματίζουν αζεοτροπικό μίγμα ελαχίστου.

Μελετώντας το διάγραμμα του σχήματος 2 βλέπομε ότι στην θερμοκρασία  $T_\epsilon$  υπάρχει ελάχιστο στις καμπύλες συνυπάρξεως υγρού-ατμού στο σημείο  $\epsilon$ . Η σύνθεση του μίγματος στο σημείο  $\epsilon$  αποτελεί αζεοτροπικό μίγμα ("α-ζεο-τροπικό" δηλ. μίγμα του οποίου η σύνθεση δεν μεταβάλλεται "δια ζέσεως") και επομένως με θέρμανση μεταπίπτει από την ομοιογενή υγρά φάση στην αέρια (βλ. "Διαγράμματα ζέσεως - συνθέσεως", σελ. 114).

'Εστω μίγμα του οποίου η κατάσταση περιγράφεται από το σημείο  $\beta_1$  (Σχήμα 2) που αντιστοιχεί σε θερμοκρασία  $T_1$  και σύνθεση  $x_B = \beta$ , όπου τα δύο υγρά αποτελούν μία φάση ( $p = 1$ ,  $f' = 2$ ). Αυξάνοντας τη θερμοκρασία, το σύστημα παραμένει σε μια φάση. Στην θερμοκρασία  $T_2$  οι δύο φάσεις (υγρά - αέρια) συνυπάρχουν, η δε κατάσταση παριστάνεται από το σημείο  $\beta_2$ . Μεταξύ των θερμοκρασιών  $T_2$  έως  $T_4$  οι δύο φάσεις συνυπάρχουν, η δε σύνθεση της υγράς φάσεως είναι  $\beta_3'$  και της αέριας  $\beta_3''$  ως προς το συστατικό B στην θερμοκρασία  $T_3$ . Σύμφωνα με την εξίσωση 6 στην περιοχή αυτή θα έχομε,

$$f' = 3 - p = 1$$

δηλ. σε δεδομένη θερμοκρασία  $T_3$  ( $T_2 < T_3 < T_4$ ) οι δύο φάσεις βρίσκονται σε ισορροπία υπό συγκεκριμένη σύνθεση. Σε θερμοκρασία

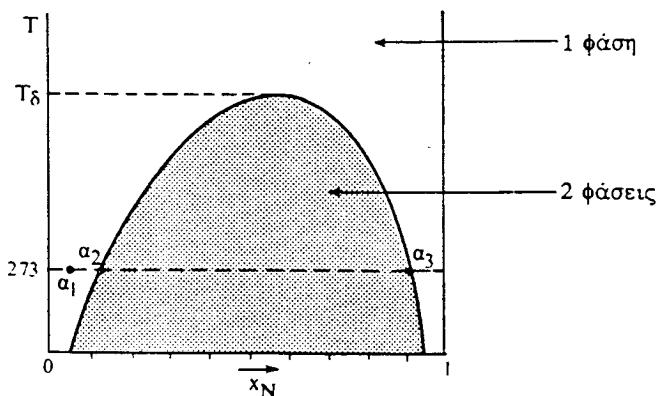
μεγαλύτερη από  $T_4$ , το σύστημα συνθέσεως β μεταπίπτει σε μία μόνο φάση που είναι τώρα αέρια και  $f' = 2$ .

#### Διαγράμματα φάσεων υγρού - υγρού

Εάν τα δύο υγρά συστατικά αναμιγνύονται μερικώς μόνον, η δε τάση ατμών τους είναι περιορισμένη ο κάνονας των φάσεων σε δύο συστατικά ( $f = 4 - p$ ) υπό σταθερή ατμοσφαιρική πίεση δίνει,

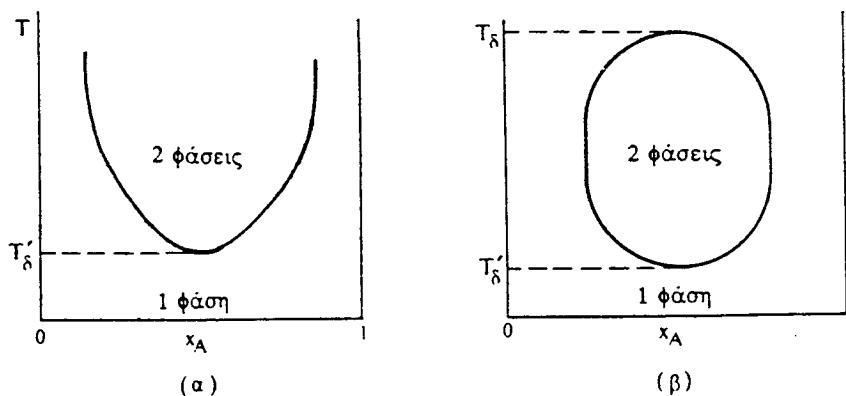
$$f' = 3 - p \quad (7)$$

Περίπτωση συστήματος μερικώς μιγνυομένων υγρών αποτελεί μίγμα νιτροβενζολίου και π-εξανίου. Κατά την προσθήκη νιτροβενζολίου στο π-εξάνιο σε θερμοκρασία 273 K (σχήμα 3), το νιτροβενζόλιο διαλύεται πλήρως στο π-εξάνιο (π.χ. σημείο  $a_1$ ). Όταν έχει προστεθεί πισσότητα που αντιστοιχεί σε γραμμομοριακό κλάσμα  $x_N = a_2$ , το νιτροβενζόλιο δεν διαλύεται πλέον και αρχίζει να σχηματίζει μια δεύτερη φάση. Κατά την συνεχή προσθήκη του νιτροβενζολίου, η δεύτερη φάση εμπλουτίζεται σε π-εξάνιο που διαλύεται αμοιβαία στο νιτροβενζόλιο έως ότου η σύνθεση αντιστοιχεί σε γραμμομοριακό κλάσμα  $x_N = a_3$  οπότε η συνέχιση της προσθήκης νιτροβενζολίου οδηγεί σε μία φάση.



Σχήμα 3. Διάγραμμα συνθέσεως-θερμοκρασίας δύο μερικώς μιγνυομένων υγρών (π-εξανίου, νιτροβενζολίου)

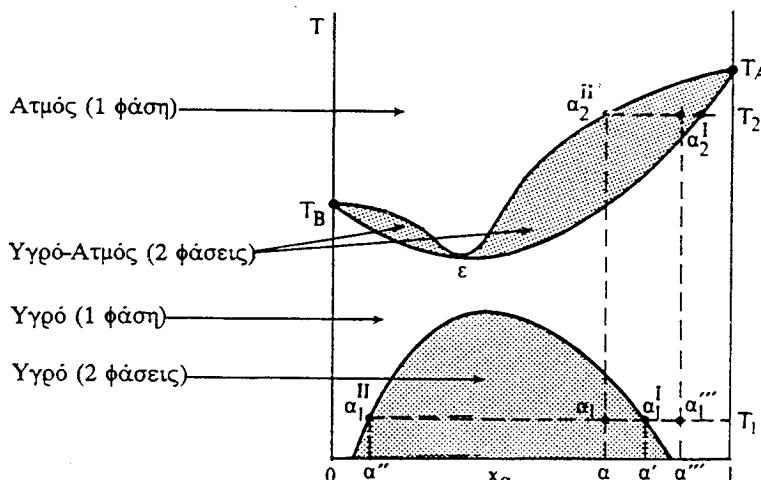
Αυξάνοντας την θερμοκρασία μεταβάλλονται και οι συνθέσεις οι οποίες περιγράφουν την μετάβαση του συστήματος από την μία φάση σε δύο φάσεις με γενικό χαρακτηριστικό την αύξηση της διαλυτότητας των δύο συστατικών. Στην θερμοκρασία  $T_\delta$  που ονομάζεται θερμοκρασία συνδιαλυτότητας, έχουμε μία μόνον φάση σε κάθε σύνθεση μίγματος αλλά και για κάθε θερμοκρασία  $T > T_\delta$ . Τα περισσότερα συστήματα παρουσιάζουν ανώτερη θερμοκρασία συνδιαλυτότητας αλλά έχουν παρατηρηθεί και συστήματα που εμφανίζουν κατώτερη θερμοκρασία συνδιαλυτότητας (ύδωρ - τριαινυλαμίνη) ή συστήματα με ανώτερη και κατώτερη θερμοκρασία συνδιαλυτότητας (ύδωρ - νικοτίνη, σχήμα 4). Η ύπαρξη ανώτερης θερμοκρασίας συνδιαλυτότητας αποδίνεται στην αύξηση της θερμικής κινήσεως των μορίων με την αύξηση της θερμοκρασίας με αποτέλεσμα να υπερνικώνται οι δυνάμεις που συγκρατούν τα μόρια της ίδιας ουσίας σε ιδιαίτερη φάση. Η κατώτερη θερμοκρασία συνδιαλυτότητας αποδίνεται στην ανάπτυξη δυνάμεων μεταξύ των ανομοίων μορίων σε χαμηλή θερμοκρασία με συνέπεια τον σχηματισμό μιας φάσεως ενώ σε υψηλότερη θερμοκρασία ευνοείται η σύνδεση με ομοιειδή μόρια.



Σχήμα 4. Διάγραμμα συνθέσεως-θερμοκρασίας δύο μερικώς μιγνυομένων υγρών α) ύδωρ - τριαινυλαμίνη β) ύδωρ - νικοτίνη.

Κατά την θέρμανση μίγματος μερικώς μιγνυομένων υγρών σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες της ανώτερης θερμοκρασίας συνδιαλυτότητας παίρνομε διαγράμματα φάσεων, όπως αυτό του σχήματος 5, τα οποία σε χαμηλές θερμοκρασίες εμφανίζουν την χαρακτηριστική

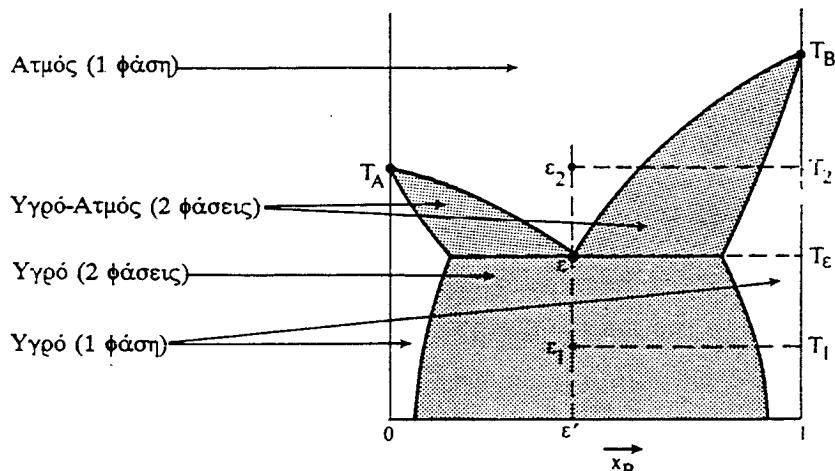
καμπύλη των μερικώς μιγνυομένων υγρών, σε υψηλότερες δε, που αντιστοιχούν στην απόσταξη του μίγματος μιας φάσεως, εμφανίζουν την χαρακτηριστική καμπύλη των αζεοτροπικών μιγμάτων. Εάν το προς απόσταξη μίγμα των δύο μερικώς μιγνυομένων υγρών έχει στο σημείο  $\alpha_1''$  υπό θερμοκρασία  $T_1$  αρχική σύνθεση  $\alpha''$ , σύμφωνα με το σχήμα 5, θα αποτελεί μια ομοιογενή φάση. Θερμαινόμενο σταδιακά στην θερμοκρασία  $T_2$  θα έχει σύνθεση υγρής φάσεως  $\alpha_2^I$  και αερίου  $\alpha_2^{II}$ . Εάν συμπυκνώσουμε το αερίο από την κατάσταση  $\alpha_2^{II}$  στην αρχική θερμοκρασία  $T_1$  η κατάσταση του θα περιγράφεται από το σημείο  $\alpha_1$  στο οποίο συνυπάρχουν οι δύο υγρές φάσεις και η συνολική σύνθεση του μίγματος είναι  $\alpha$  ενώ η σύνθεση κάθε μιας από τις δύο υγρές φάσεις (φάση του A κεκορεσμένη σε υγρό  $B \rightarrow \alpha_1^I$ , φάση του B κεκορεσμένη σε υγρό  $A \rightarrow \alpha_1^{II}$ ) βρίσκεται από τον κανόνα του μοχλού (βλ. σελ. 49).



**Σχήμα 5.** Διαγράμματα φάσεων μίγματος δύο μη μιγνυομένων υγρών κατά την θέρμανσή του μέχρι την εξάτμιση.

Στην κατηγορία αυτή υπάρχει σημαντικός αριθμός συστημάτων στα οποία η καμπύλη που περιλαμβάνει την περιοχή των δύο υγρών φάσεων δεν ολοκληρώνεται σε κλειστή γραμμή στην ανώτερη θερμοκρασία συνδιαλυτότητας διότι η απόσταξη του υγρού μίγματος και η δημιουργία συστήματος υγράς-αέριας φάσεως αρχίζει σε

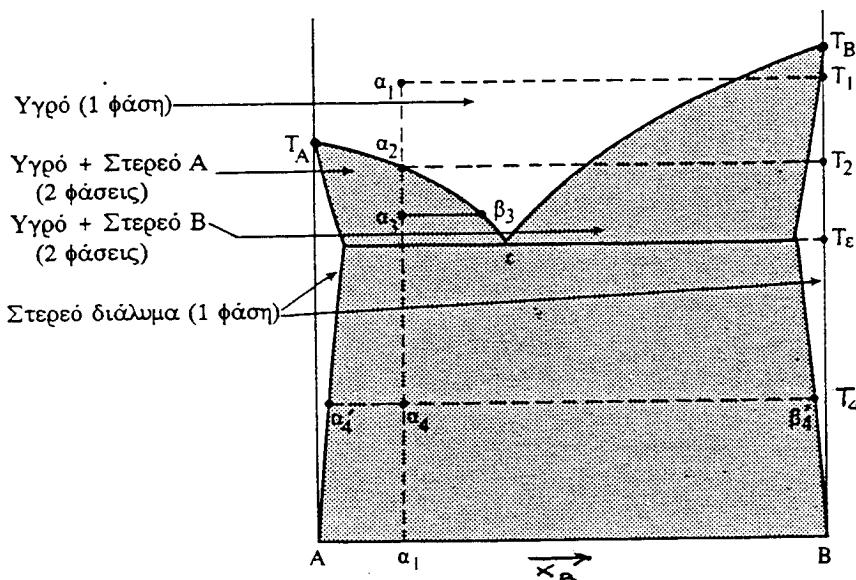
χαμηλότερες θερμοκρασίες. Το διάγραμμα φάσεων ενός τέτοιου συστήματος παρουσιάζεται στο σχήμα 6, στο οποίο όπως φαίνεται σχηματίζεται από μερική υπερκάλυψη των περιοχών συνυπάρξεως δύο φάσεων του σχήματος 5. Και εδώ το σημείο  $\epsilon$  αντιστοιχεί σε αζεοτροπικό μίγμα. Μίγμα συνθέσεως  $\epsilon'$  και θερμοκρασίας  $T_1$  βρίσκεται στην κατάσταση  $\epsilon_1$  όπου σχηματίζονται δύο φάσεις. Θερμαινόμενο ανέρχεται στην θερμοκρασία  $T_\epsilon$  όπου το σύστημα μεταπίπτει κατ' ευθείαν από τις δύο φάσεις στην αέρια φάση που έχει την ίδια σύνθεση με το μίγμα. Επομένως στο  $\epsilon$  έχομε  $p = 3$ ,  $c = 2$  και  $f = 1$ , υπό σταθερή δε πίεση  $f' = 0$ , το σύστημα δηλ. του αζεοτροπικού μίγματος είναι αμετάβολο.



**Σχήμα 6.** Διάγραμμα φάσεων δύο μερικώς μιγνυομένων υγρών με υπερκάλυψη των περιοχών δύο φάσεων.

#### Διαγράμματα φάσεων υγρού - στερεού

Μίγματα στερεών θερμαινόμενα τήκονται μεταπίπτοντας στην υγρά φάση. Τα διαγράμματα φάσεων τέτοιων συστημάτων είναι διαγράμματα ισορροπίας υγρών - στερεών (σχήματα 7 και 11α), τα οποία ομοιάζουν μ' αυτά υγρών - αερίων (σχήμα 6).

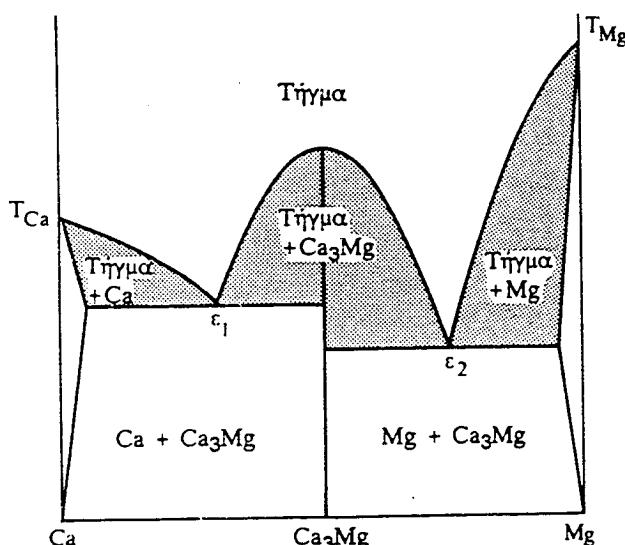


Σχήμα 7. Διάγραμμα φάσεων μίγματος δύο στερεών A, B.

Έστω τήγμα δύο μετάλλων θερμοκρασίας  $T_1$  και συνθέσεως  $\alpha_1$  το οποίο αποτελεί μία ομοιογενή υγρή φάση. Ψύξη του τήγματος στην θερμοκρασία  $T_2$  οδηγεί στην κατάσταση  $\alpha_2$  όπου εμφανίζεται το μέταλλο A σε στερεά κατάσταση. Μεταξύ των θερμοκρασιών  $T_2$  και  $T_e$  (για την σύνθεση  $\alpha$ ) το τήγμα συνεχώς εμπλουτίζεται σε μέταλλο B. Στην κατάσταση  $\alpha_3$ , η σύνθεση του τήγματος περιγράφεται από το σημείο  $\beta_3$  που είναι πλουσιότερο στο συστατικό B, ενώ η αναλογία των δύο μετάλλων στα σημεία  $\alpha_3$  της περιοχής υγρό+στερεό A δίνεται από τον κανόνα του μοχλού (σελ. 49). Στην θερμοκρασία  $T_e$  η σύνθεση του τήγματος είναι αυτή της καταστάσεως ε, ενώ σε θερμοκρασία μικρότερη της  $T_e$  π.χ. στην  $T_4$  έχομε δύο στερεές φάσεις που περιλαμβάνουν σχεδόν καθαρά μέταλλα A και B συνθέσεως  $\alpha'_4$  και  $\beta'_4$ . Μίγμα των μετάλλων A, B συνθέσεως αντιστοιχούστης στο σημείο ε ονομάζεται ευτηκτικό μίγμα ("ευ-τηκτικό" δηλ. μίγμα που τήκεται εύκολα δεδομένου ότι τήκεται σε θερμοκρασία μικρότερη αυτής των μετάλλων από τα οποία αποτελείται) και η συμπεριφορά του είναι ανάλογη αυτής των αζεοτροπικών μιγμάτων, δηλ. η μετάβαση από την υγρά στην στερεά φάση είναι άμεση χωρίς μεταβολή της συνθέσεως, η δε θερμοκρασία τήξεως (ή πήξεως) στην ευτηκτική σύνθεση είναι

η χαμηλότερη θερμοκρασία όπου το τήγμα των δύο μετάλλων στερεοποιείται. Οι καμπύλες  $T_A$ -ε και  $T_B$ -ε παριστούν την ελάττωση του σημείου τήξεως των καθαρών συστατικών με την προσθήκη του άλλου.

Μίγματα συνθέσεως αριστερά του ευτηκτικού σημείου ψυχόμενα αποβάλλουν το μέταλλο A ενώ μίγματα δεξιά του ευτηκτικού σημείου ψυχόμενα αποβάλλουν το μέταλλο B. Τα στερεοποιημένα τήγματα συνθέσεων εκτός αυτής του ευτηκτικού σημείου ονομάζονται στερεά διαλύματα. Εφόσον η διαλυτότητα του ενός στερεού συστατικού στο άλλο είναι περιορισμένη, τα στερεά διαλύματα εμφανίζουν διαγράμματα φάσεων της μορφής του σχήματος 7, ενώ όταν η διαλυτότητά τους είναι μικρή όπως συμβαίνει κυρίως σε οργανικά συστήματα τα διαγράμματα έχουν την μορφή του σχήματος 11α.



Σχήμα 8. Διάγραμμα φάσεων μίγματος Ca-Mg.

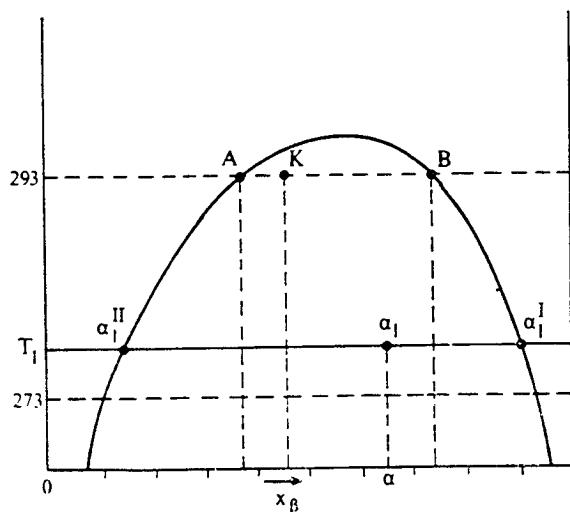
Στην περίπτωση διαγραμμάτων υγρών-στερεών αναφέρονται και άλλες μορφές διαγραμμάτων φάσεως συστημάτων αποτελούμενων από στερεά που σχηματίζουν ενώσεις σε διάφορες αναλογίες των συστατικών. Η μορφή των διαγραμμάτων αυτών αποτελείται από επαναληπτική σύνθεση διαγραμμάτων της μορφής του σχήματος 7.

Χαρακτηριστικόν παράδειγμα είναι το σύστημα Ca και Mg το οποίο σε αναλογία 55% κ.β. Ca σχηματίζει την ένωση  $\text{Ca}_3\text{Mg}$  (σχήμα 8).

### Κανόνας του μοχλού

Η σύνθεση κάθε μιας από τις δύο υγρές φάσεις στο μίγμα δύο μερικώς μιγνυομένων υγρών και γενικά η σύνθεση κάθε μιας από τις δύο φάσεις που συνυπάρχουν σε δεδομένη θερμοκρασία σε σύστημα από δύο συστατικά βρίσκεται δι' εφαρμογής του κανόνα του μοχλού (βλ. επίσης "Διαγράμματα σημείου ζέσεως - συνθέσεως".

Έστω σύστημα το οποίο αποτελείται από  $n_\alpha$  moles του συστατικού A και  $n_\beta$  moles του συστατικού B και το οποίο υπό τις αναλογίες αυτές εμφανίζει δύο φάσεις I και II. Στην συνολική του σύνθεση το μίγμα περιγράφεται από τα γραμμομοριακά κλάσματα  $x_\alpha$  και  $x_\beta$ . Έστω ότι η σύνθεση αυτή αποδίδεται στο σχήμα 9 από το σημείο  $a$ . Στην θερμοκρασία  $T_1$  η συνολική σύνθεση α παραμένει ίδια και απλά απεικονίζεται από το σημείο  $a_1$ . Ο συνολικός αριθμός των n moles των συστατικών A, B παραμένει ίδιος ενώ μεταβάλλεται μόνον



Σχήμα 9. Εφαρμογή του κανόνα του μοχλού σε διάγραμμα φάσεων δύο μερικώς αναμιγνυόμενων υγρών

η κατανομή τους στις δύο φάσεις I, II, ισχύουν δηλ. οι εξισώσεις

$$n = n_\alpha + n_\beta \quad (8)$$

$$n_\alpha = n_\alpha^I + n_\alpha^{II} \quad (9\alpha)$$

και  $n_\beta = n_\beta^I + n_\beta^{II} \quad (9\beta)$

όπου  $n_\alpha^I$ ,  $n_\alpha^{II}$  (ή  $n_\beta^I$ ,  $n_\beta^{II}$ ) ο αριθμός των moles του συστατικού A (ή B) στις φάσεις I και II αντίστοιχα.

Εάν  $n^I$ ,  $n^{II}$  είναι ο αριθμός των moles και των δύο συστατικών (A, B) που υπάρχουν στις φάσεις I, II αντίστοιχα μεταξύ των οι εξισώσεις,

$$n = n^I + n^{II} \quad (10)$$

$$n^I = n_\alpha^I + n_\beta^I \quad (10\alpha)$$

και  $n^{II} = n_\alpha^{II} + n_\beta^{II} \quad (10\beta)$

Επίσης, εάν συμβολίσομε ως:

$x_\alpha$ , το γραμμομοριακό κλάσμα του A στο συνολικό σύστημα

$x_\alpha^I$ , » » » του A στην φάση I

$x_\alpha^{II}$ , » » » του A στην φάση II

τότε τα τμήματα  $\alpha_1 \alpha_1^I$  και  $\alpha_1 \alpha_1^{II}$  της συνδετικής γραμμής  $\alpha_1^I \alpha_1 \alpha_1^{II}$  παριστούν τις διαφορές των γραμμομοριακών κλασμάτων:

$$\alpha_1 \alpha_1^{II} = x_\alpha - x_\alpha^{II} = \frac{n_\alpha}{n} - \frac{n_\alpha^{II}}{n^{II}} \quad (11)$$

$$\alpha_1 \alpha_1^I = x_\alpha^I - x_\alpha = \frac{n_\alpha^I}{n^I} - \frac{n_\alpha}{n} \quad (12)$$

Επομένως πολλαπλασιάζοντας τους όρους των εξισώσεων (11), (12) επί  $n^I$  και  $n^{II}$  αντίστοιχα και διαιρώντας κατά μέλη έχομε,

$$\frac{\alpha_1 \alpha_1^{\text{II}}}{\alpha_1 \alpha_1^{\text{I}}} = \frac{n^{\text{I}} \left( \frac{n_{\alpha}}{n} - \frac{n_{\alpha}^{\text{II}}}{n^{\text{II}}} \right) n^{\text{II}}}{n^{\text{II}} \left( \frac{n_{\alpha}^{\text{I}}}{n^{\text{I}}} - \frac{n_{\alpha}}{n} \right) n^{\text{I}}}$$

Αντικαθιστώντας τα  $n_{\alpha}$ ,  $n$  από τις εξισώσεις (9) και (11) έχομε,

$$\frac{\alpha_1 \alpha_1^{\text{II}}}{\alpha_1 \alpha_1^{\text{I}}} = \frac{n^{\text{I}}}{n^{\text{II}}} \quad (14)$$

Δηλ. ο λόγος του αριθμού των γραμμομορίων (και των δύο συστατικών) που υπάρχουν στην φάση I δια του αριθμού των γραμμομορίων της φάσεως II σε δεδομένη θερμοκρασία  $T_1$  ισούται προς τον λόγο των τμημάτων που διαιρείται η συνδετική γραμμή ( $\alpha_1^{\text{I}} \alpha_1^{\text{II}}$ ) στην θερμοκρασία  $T_1$  από το σημείο που αντιστοιχεί στο γραμμομοριακό κλάσμα που εκφράζει την συνολική σύνθεση του συστήματος (και των δύο φάσεων). Η σχέση (14) αποτελεί τον κανόνα του μοχλού.

### Παράδειγμα

Μίγμα από δύο μερικώς μιγνύομενα υγρά A, B έχει σύνθεση που εκφράζεται από τα γραμμομοριακά κλάσματα των συστατικών του  $x_A = 0,53$  και  $x_B = 0,47$  σε θερμοκρασία 293 K. Να ευρεθεί η αναλογία του αριθμού των γραμμομορίων που υπάρχει σε κάθε φάση εφόσον είναι γνωστή η καμπύλη διαλυτότητας (σχήμα 9) σε διάγραμμα φάσεων, συνθέσεως -θερμοκρασίας των δύο αυτών συστατικών.

Από το διάγραμμα του σχήματος 9 προκύπτει ότι στη σύνθεση  $x_B = 0,47$  και στην θερμοκρασία 293 K, τα δύο συστατικά σχηματίζουν μίγμα δύο φάσεων (σημείο K) όπου μία φάση (II) από το συστατικό A σε περίσσεια περιγράφεται από το σημείο A και έχει σύνθεση στην οποία  $x_B = 0,38$  (συνολικά  $n^{\text{II}}$  moles των A και B), η δε άλλη φάση (II) από το συστατικό B σε περίσσεια περιγράφεται από το σημείο B και έχει σύνθεση στην οποία  $x_B = 0,75$  (συνολικά  $n^{\text{I}}$  moles των A και B).

Δι' εφαρμογής του κανόνα του μοχλού έχομε,

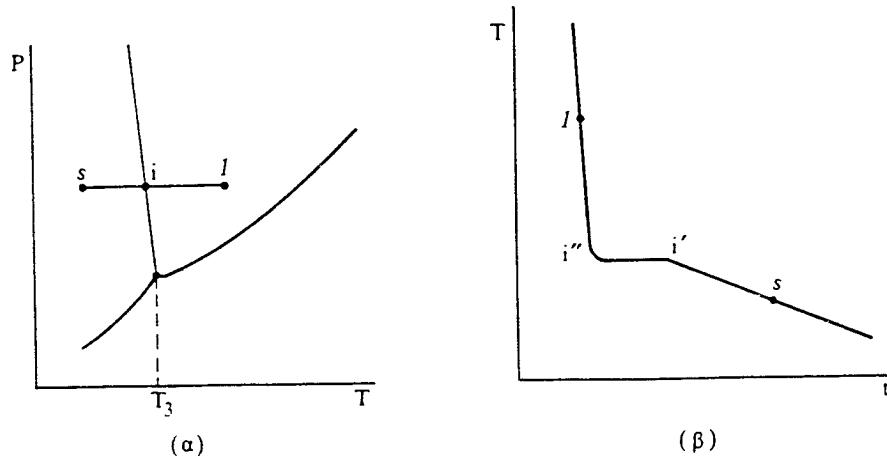
$$\frac{KA}{KB} = \frac{0.47 - 0.38}{0.75 - 0.47} = \frac{n^{\text{II}}}{n^{\text{I}}} \quad \text{ή} \quad \frac{n^{\text{II}}}{n^{\text{I}}} = \frac{0.09}{0.28}$$

δηλ. στην φάση όπου έχομε περίσσεια του συστατικού A περιέχονται 0.09 moles των A και B και στην φάση με περίσσεια του συστατικού B περιέχονται 0.28 moles των A και B.

### Θερμική ανάλυση

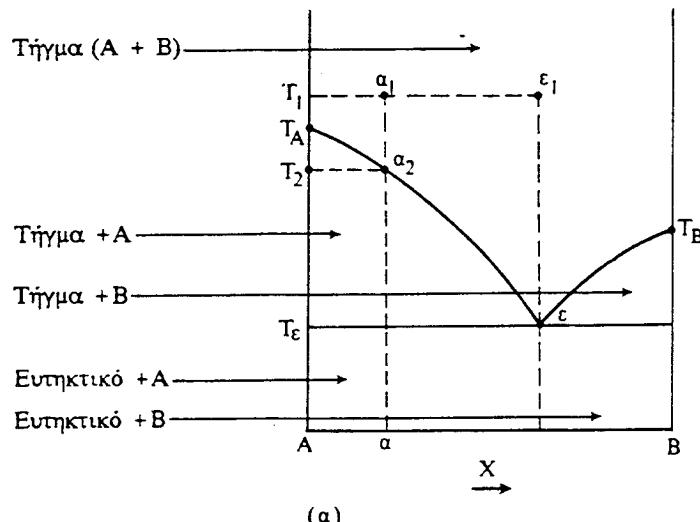
Η θερμική ανάλυση αποτελεί μέθοδο μελέτης των διαγραμμάτων φάσεων και στηρίζεται στην μεταβολή της ενθαλπίας μιας ουσίας κατά την πρώτης τάξεως μεταβολή φάσεως. Στην μέθοδο αυτή η ουσία αρχικά θερμαίνεται και ακολούθως αφήνεται να ψυχθεί ενώ λαμβάνονται μετρήσεις της θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου υπό σταθερή πίεση.

Στην περίπτωση συστήματος ενός συστατικού, ισοβαρής ψύξης από την κατάσταση I της υγράς φάσεως στην κατάσταση s της στερεάς (σχήμα 10α) αντιστοιχεί στην μεταβολή li"i's στο διάγραμμα T = f(t) (σχήμα 10β). Κατά την μεταβολή φάσεως στο σημείο i εκλύε-

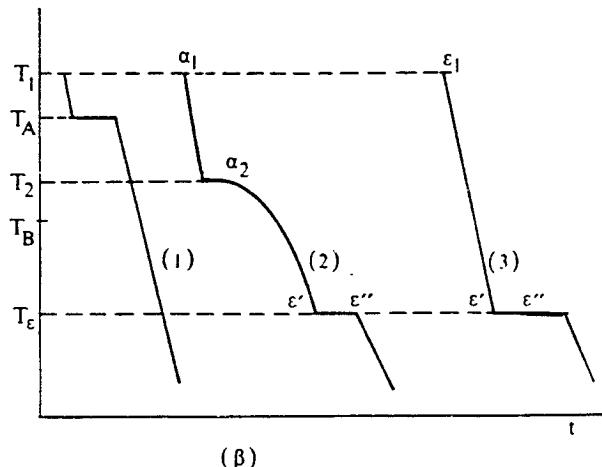


Σχήμα 10. α) Διάγραμμα φάσεων καθαρής ουσίας  
β) Καμπύλη ψύξεως

ται θερμότητα. Έως ότου συμπληρωθεί η μεταβολή και οι δύο φάσεις συνυπάρχουν στην ίδια θερμοκρασία, γεγονός που αποδίνεται με το ευθύγραμμο τμήμα  $i'i'$  της  $T = f(t)$ .



(a)



(b)

**Σχήμα 11.** α) Διάγραμμα φάσεων μίγματος δύο στερεών ουσιών  
β) Καμπύλες ψύξεως

Σε σύστημα δύο συστατικών (περίπτωση διαγράμματος φάσεων υγρού-στερεού), η ψύξη τηγμάτων συνθέσεως α και ε παρουσιάζεται στο σχήμα 11. Κατά την ψύξη τήγματος συνθέσεως α (σχήμα 11β) από την θερμοκρασία  $T_1$  ως την θερμοκρασία  $T_2$  θα βρίσκεται στην υγρά φάση (διεργασία  $a_1a_2$ ). Η θερμοκρασία  $T_2$  στην οποία αρχίζει η πήξη του συστατικού Α ονομάζεται θερμοκρασία (σημείο) μεταπτώσεως. Η ταχύτητα ψύξεως (καμπύλη (2) - σχήμα 11β) ελαττώνεται εν σχέσει μ' αυτή του καθαρού συστατικού (καμπύλη (1) - σχήμα 11β) ως αποτέλεσμα της εκλύσεως της θερμότητας πήξεως. Στο σημείο ε το μίγμα του "τήγματος + Α" στερεοποιείται πλήρως στην θερμοκρασία  $T_e$  που ονομάζεται ευτηκτική. Το ευθύγραμμο τμήμα  $\varepsilon'\varepsilon$ " (σχήμα 11β) οφείλεται στον χρόνο που απαιτείται για την στερεοποίηση του μίγματος δηλ. για την μετάβαση της φάσεως "τήγμα + Α" → ευτηκτικό + Α" που πραγματοποιείται υπό σταθερή θερμοκρασία  $T_e$ , και ονομάζεται "ευτηκτική στάση".

Η μελέτη των ευτηκτικών μιγμάτων συμβάλλει σημαντικά στην παρασκευή και στις ιδιότητες κυρίως των κραμάτων, αλλά και άλλων μιγμάτων όπως η ευτηκτικό μίγμα άλατος και ύδατος.

### Συστήματα τριών συστατικών

Ο νόμος των φάσεων σε σύστημα τριών συστατικών δίνει τέσσερεις βαθμούς ελευθερίας, δεδομένου ότι  $c = 3$  και όταν  $p = 1$  τουλάχιστον, έχομε,

$$f = 3 - 1 + 2 = 4$$

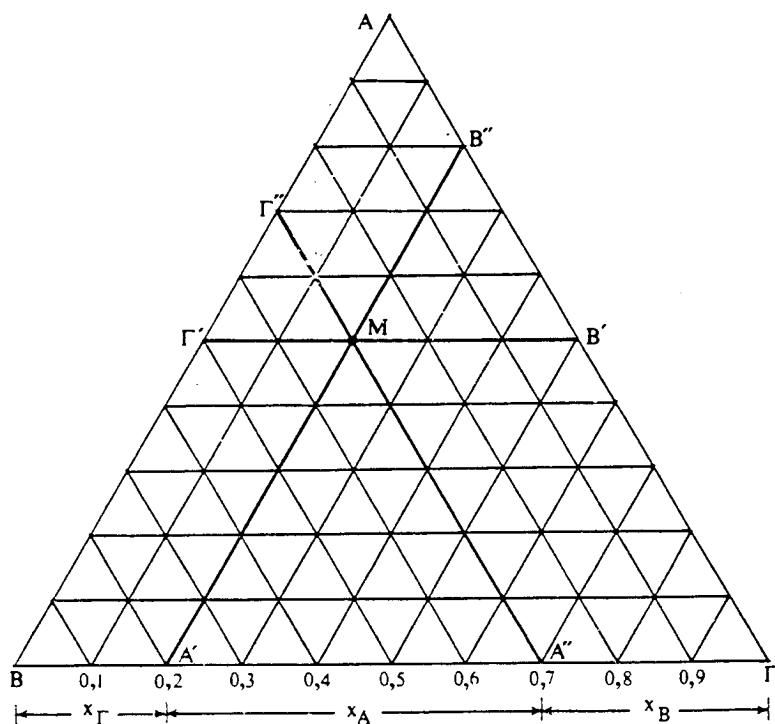
Οι ανεξάρτητες μεταβλητές είναι επομένως η πίεση, η θερμοκρασία και τα γραμμομοριακά κλάσματα των δύο μόνον εκ των τριών συστατικών Α, Β, Γ δεδομένου ότι,

$$x_A + x_B + x_\Gamma = 1 \quad (15)$$

Εάν η πίεση και η θερμοκρασία διατηρούνται σταθερές απαιτείται για τον χαρακτηρισμό του συστήματος μόνον η σύνθεση του μίγματος.

Το διάγραμμα φάσεων που θα απεικονίζει τις μεταβολές της συνθέσεως του μίγματος των τριών συστατικών παριστάνεται σε

τριγωνικό σύστημα συντεταγμένων το οποίο θα πρέπει να ικανοποιεί την συνθήκη (15). Ένα τέτοιο σύστημα αποτελεί ισόπλευρο τρίγωνο του οποίου οι κορυφές παριστάνουν τα καθαρά συστατικά και το μήκος των πλευρών του θεωρείται μονάδα. Τα σημεία που βρίσκονται στις πλευρές του τριγώνου παριστάνουν μίγματα των συστατικών που κατέχουν τις κορυφές της αντίστοιχης πλευρᾶς δηλ., το τρίτο συστατικό δεν περιέχεται στο μίγμα. Σημείο στο εσωτερικό του τριγώνου απεικονίζει σύνθεση του μίγματος και εκ των τριών συστατικών (σχήμα 12).



Σχήμα 12. Τριγωνικό σύστημα συντεταγμένων προς απεικόνιση διαγράμματος φάσεων τριών συστατικών.

Έστω σημείο  $M$  στο εσωτερικό του τριγώνου. Το άθροισμα των ευθυγράμμων τμημάτων  $MA'$ ,  $MB'$ ,  $M\Gamma'$  που φέρονται από το σημείο αυτό παράλληλα προς τις πλευρές, σύμφωνα με την γεωμετρία, ισούται με την πλευρά του ισοπλεύρου τριγώνου δηλ. με μονάδα,

$$MA' + MB' + MG' = 1$$

Τα τμήματα  $MA'$ ,  $MB'$ ,  $MG'$  παριστάνουν αντίστοιχα τα γραμμομοριακά κλάσματα των συστατικών  $A$ ,  $B$ ,  $G$  δηλ. το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού  $A$  στο μίγμα ισούται προς το τμήμα της απέναντι του  $A$  πλευράς που ορίζεται μεταξύ των παραλλήλων που φέρονται από το σημείο  $M$  που παριστά το σύστημα, προς τις πλευρές που έχουν κορυφή το  $A$ , δηλ.,

$$x_A = A'A'', \quad x_B = B'B'', \quad x_G = G'G''$$

ή λόγω των ομοίων τριγώνων,

$$x_A = A'A'', \quad x_B = A''G, \quad x_G = BA'$$

Αντιθέτως αν γνωρίζουμε τα γραμμομοριακά κλάσματα  $x_A$ ,  $x_B$ ,  $x_G$  των τριών συστατικών βρίσκομε το σημείο που απεικονίζει την σύνθεση του μίγματος στο εσωτερικό του τριγώνου. Συγκεκριμένα, στην πλευρά  $BG$  αρχίζοντας από το  $B$  ορίζομε τμήμα ίσο με το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού  $G$ , ομοίως στην ίδια πλευρά  $BG$  αρχίζοντας από το  $G$  ορίζομε τμήμα ίσο με το γραμμομοριακό κλάσμα του  $B$ , το υπόλοιπο δε τμήμα της  $BG$  (μεσαίο) αποτελεί το γραμμομοριακό κλάσμα του  $A$ .

Αν από την κορυφή  $A$  φέρομε την ευθεία που διέρχεται από το σημείο  $M$  και καταλήγει στην απέναντι πλευρά στο σημείο  $A''$  (σχήμα 13) παρατηρούμε ότι όλα τα σημεία της ευθείας αυτής παριστούν συνθέσεις όπου ο λόγος των ποσοτήτων των συστατικών  $B$ ,  $G$  είναι σταθερός ενώ μεταβάλλεται η ποσότητα του τρίτου συστατικού  $A$ . Το συμπέρασμα αυτό προκύπτει γεωμετρικά από τις ιδιότητες των σχηματιζομένων ομοίων τριγώνων. Από το σχήμα 13 βλέπομε ότι, στο σημείο  $A'$ :

$$x_G = BB', \quad x_B = GG', \quad x_A = B'G'$$

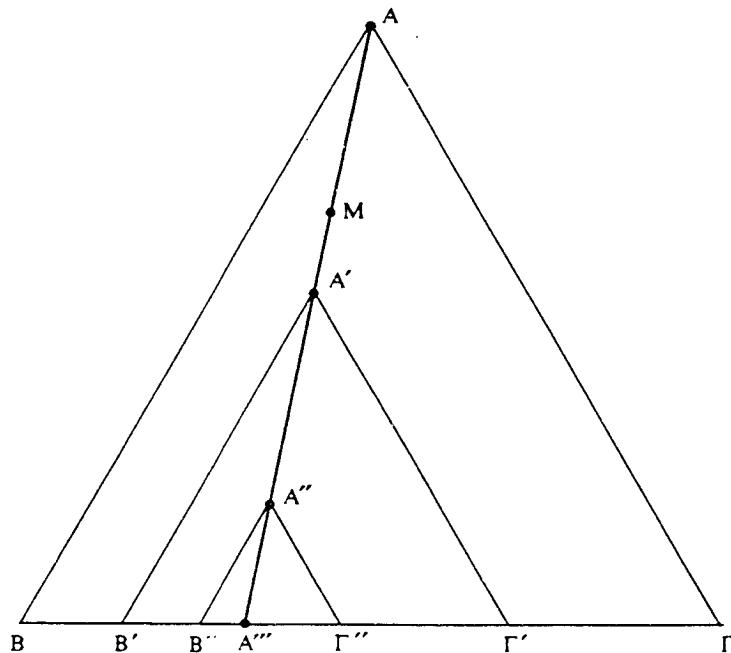
στο σημείο  $A''$ :

$$x_G = BB'', \quad x_B = GG'', \quad x_A = B''G''$$

Επομένως

$$\frac{BB'}{\Gamma\Gamma'} = \frac{BB''}{\Gamma\Gamma''} = \frac{BA'''}{\Gamma A'''}$$

Από το σημείο  $A''$  προς το  $A'$  η αναλογία των γραμμομοριακών κλασμάτων  $x_B, x_\Gamma$  παραμένει σταθερή ενώ αυξάνεται το γραμμομοριακό κλάσμα  $x_A$ . Αντίθετα κάθε σημείο της παράλληλης προς τη βάση  $B\Gamma$  απεικονίζει σύστημα με σταθερή ποσότητα (περιεκτικότητα) από το συστατικό  $A$  και μεταβλητές ποσότητες από τα δύο άλλα συστατικά.



**Σχήμα 13.** Τριγωνικό σύστημα συντεταγμένων που δείχνει σταθερή αναλογία των  $x_B, x_\Gamma$  των σημείων επί της  $AA''$ .

**Διαγράμματα φάσεων συστημάτων τριών υγρών συστατικών**

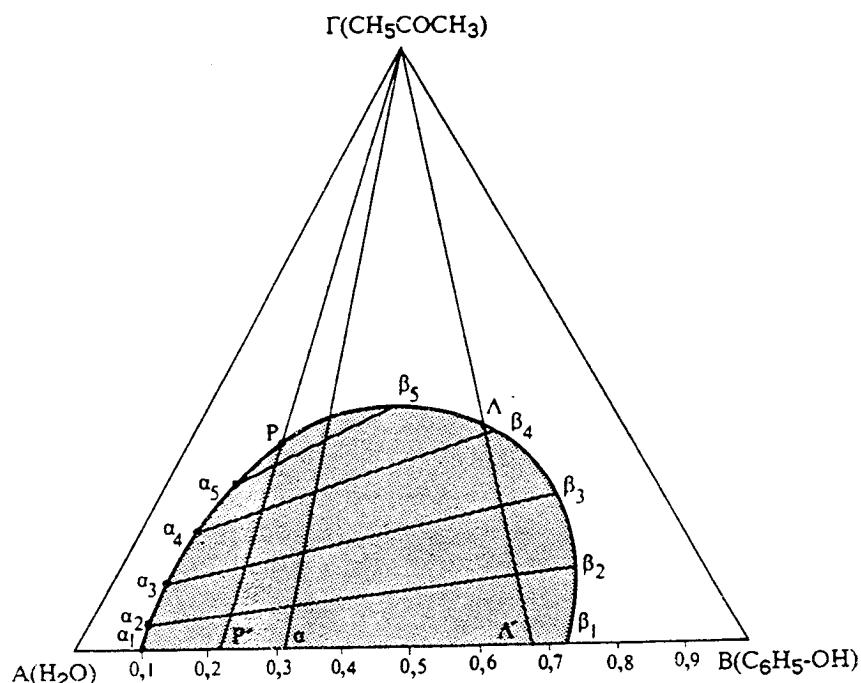
Από τα διαγράμματα φάσεων συστημάτων τριών συστατικών θα αναφερθούμε μόνο στην απλή περίπτωση τριών υγρών συστατικών.

Ανάλογα με την διαλυτότητα (πλήρη ή περιορισμένη) που παρουσιάζουν τα υγρά μεταξύ τους, διακρίνομε τις εξής περιπτώσεις:

α) Ένα ζεύγος υγρών περιορισμένης διαλυτότητας

Στην περίπτωση αυτή ανήκει το σύστημα ύδωρ, φαινόλη, ακετόνη. Τα συστατικά ακετόνη-ύδωρ και ακετόνη-φαινόλη διαλύονται σε κάθε αναλογία ενώ τα συστατικά φαινόλη-ύδωρ παρουσιάζουν περιορισμένη διαλυτότητα σε θερμοκρασίες κάτω της κρίσιμης θερμοκρασίας διαλύσεως.

Κατά την ανάμιξη ύδατος και φαινόλης σε θερμοκρασία  $30^{\circ}\text{C}$  και εφόσον οι ποσότητες της υπερβαίνουν την αμοιβαία τους διαλυτότητα σχηματίζονται δύο συζυγείς φάσεις από τις οποίες η υδατική περιέχει 92% ύδωρ και 8% φαινόλη, η δε φαινολική περιέχει 30% ύδωρ και 70% φαινόλη (σχήμα 14).



Σχήμα 14. Διάγραμμα φάσεων συστήματος  $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{COCH}_3-\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ .

Στο σχήμα 14 τα συστατικά που διαλύονται μερικώς μεταξύ τους ( $H_2O-C_6H_5OH$ ) έχουν τοποθετηθεί στις κορυφές της βάσεως του τριγώνου (κορυφές A, B αντίστοιχα) ενώ το συστατικό που διαλύεται πλήρως ( $CH_3COCH_3$ ) και στα δύο άλλα υγρά έχει τοποθετηθεί στην απέναντι της βάσεως κορυφή Γ.

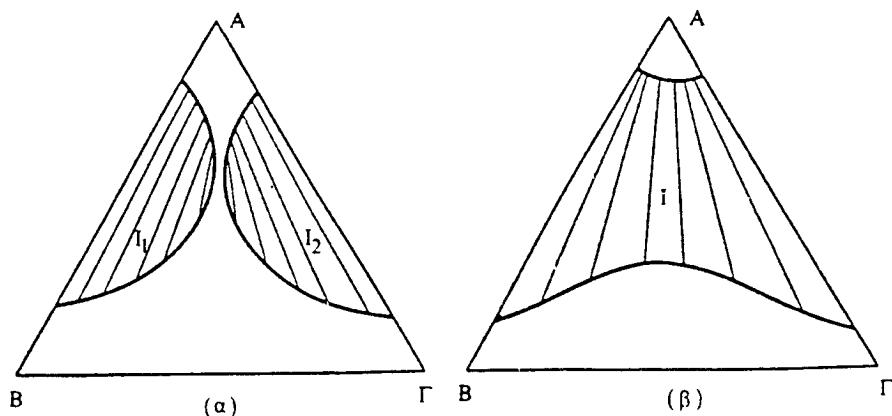
Προσθέτοντας ακετόνη στο διάλυμα με τις δύο αυτές φάσεις, του οποίου η συνολική σύνθεση περιγράφεται από το σημείο α (σχήμα 14) ενώ η σύνθεση κάθε στοιβάδας βρίσκεται δι' εφαρμογής του κανόνα του μοχλού, αυξάνεται η διαλυτότητα της φαινόλης στην υδατική φάση καθώς και η διαλυτότητα του ύδατος στην φαινόλη, ενώ η ακετόνη κατανέμεται ασύμμετρα στις δύο φάσεις. Η αύξηση της διαλυτότητας που προκαλείται από την ακετόνη εξαρτάται από την σχετική αναλογία των τριών συστατικών. Κατά τη συνεχή προσθήκη ακετόνης θα έλθει στιγμή όπου οι δύο φάσεις εξαφανίζονται και το διάλυμα γίνεται ομοιογενές. Αν η συνολική αρχική σύνθεση μίγματος ύδατος-φαινόλης είναι διαφορετική από αυτήν του σημείου α, η προσθήκη ακετόνης θα οδηγήσει στην πλήρη ανάμειξη των δύο φάσεων και την δημιουργία μιας φάσεως σε διαφορετική αναλογία των τριών συστατικών που θα παριστάνεται από διαφορετικό σημείο εντός του διαγράμματος. Τα σημεία όπου οι δύο φάσεις μεταπίπτουν σε μία ορίζουν την καμπύλη διαλυτότητας. Σημεία εντός της καμπύλης παριστούν συνθέσεις μίγματος που αποτελείται από δύο φάσεις ενώ σημεία εκτός της καμπύλης παριστούν συνθέσεις μιας φάσεως. Η σύνθεση των δύο φάσεων κατά την προσθήκη ακετόνης στο μίγμα συνθέσεως α, μεταβάλλεται κατά την αλληλουχία των ευθειών  $\alpha_1\beta_1$ ,  $\alpha_2\beta_2$ ,  $\alpha_3\beta_3$  κλπ που ονομάζονται συζυγείς ευθείες και οι οποίες δεν είναι παράλληλες εφόσον η ακετόνη κατανέμεται ασύμμετρα στις δύο φάσεις, έως ότου τελικά εμφανισθεί μία μόνον φάση στο σημείο P (σχήμα 14), το οποίο ονομάζεται "κρίσιμο ισόθερμο σημείο" του συστήματος. Αν από την κορυφή του τριγωνικού διαγράμματος Γ φέρομε την GP, το σημείο τομής με την βάση P' καθορίζει την αναλογία υπό την οποία τα συ-στατικά  $H_2O-C_6H_5OH$  αποτελούν την σύνθεση στο κρίσιμο σημείο. Αν σχηματίσουμε μίγμα από τα δύο συστατικά ( $H_2O$  και  $C_6H_5OH$ ) υπό την αναλογία P' θα έχουμε προφανώς δύο φάσεις. Προσθήκη  $CH_3COCH_3$  από μίγμα αυξάνει τον όγκο και των δύο φάσεων οι οποίες συνεχώς συνυπάρχουν έως το σημείο P όπου εξαφανίζονται ταυτόχρονα και εμφανίζεται μια μόνο

φάση. Αντίθετα αν σχηματίσουμε μίγμα από τα συστατικά  $H_2O$ ,  $C_6H_5OH$  σε άλλες αναλογίες εκτός της P' (πχ. σύνθεση Λ'), προσθήκη  $CH_3COCH_3$  οδηγεί στην μείωση της μιας φάσεως, έως ότου στο σημείο Λ παραμείνει η άλλη.

Αυξανόμενης της θερμοκρασίας το εμβαδόν που περικλείεται από την καμπύλη διαλυτότητας ελαττώνεται και στην θερμοκρασία όπου τα μερικά μιγνύόμενα υγρά αναμιγνύονται πλήρως (κρίσιμη θερμοκρασία διαλύσεως) η καμπύλη διαλυτότητας έχει ένα μόνο κοινό σημείο επί της πλευράς που παριστά την σύνθεση ύδατος-φαινόλης. Σε ακόμη μεγαλύτερες θερμοκρασίες η καμπύλη διαλυτότητας εκφυλίζεται σε σημείο.

### β) Δύο ζεύγη υγρών περιορισμένης διαλυτότητας

Εάν από τα τρία συστατικά το ζεύγος B-Γ αναμιγνύεται πλήρως ενώ τα ζεύγη A-B και B-Γ αναμιγνύονται μερικώς το τριγωνικό διάγραμμα έχει την μορφή του σχήματος 15.

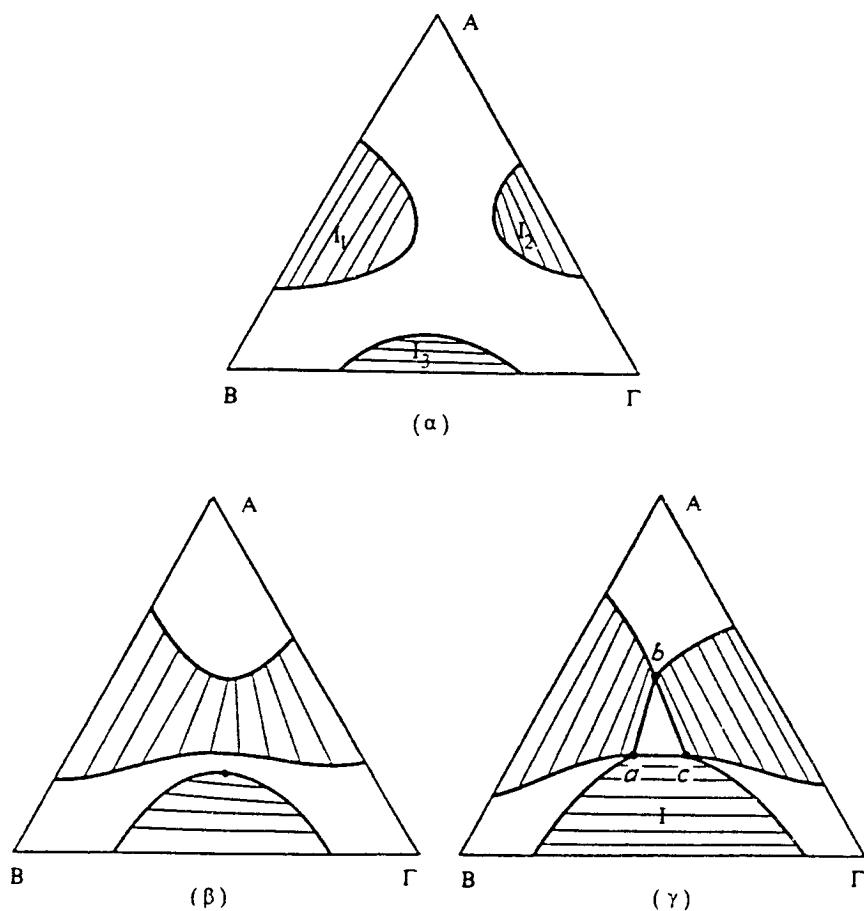


**Σχήμα 15.** Τριγωνικό διάγραμμα φάσεων τριών συστατικών όπου δύο ζεύγη είναι περιορισμένης διαλυτότητας A-B και B-Γ. α) σε θερμοκρασία  $T_1$  β) σε θερμοκρασία  $T_2$  όπου  $T_1 > T_2$ .

Στις περιοχές που περικλείονται μεταξύ των πλευρών του τριγώνου και των καμπυλών διαλυτότητας  $I_1, I_2$  συνυπάρχουν δύο φάσεις. Εκτός των καμπυλών διαλυτότητας τα σημεία παριστούν συνθέσεις που

αποτελούν μια φάση. Αν μειωθεί η θερμοκρασία, η διαλυτότητα μειώνεται και οι δύο περιοχές που συνυπάρχουν οι δύο φάσεις διευρυνόμενες σχηματίζουν μία ενιαία περιοχή I. Διάγραμμα φάσεων της μορφής αυτής εμφανίζει το σύστημα ηλεκτρικού νιτριλίου (Α), ύδατος (Β), αιθυλικής αλκοόλης (Γ).

γ) Τρία ζεύγη υγρών περιορισμένης διαλυτότητας.



**Σχήμα 16.** Τριγωνικό διάγραμμα φάσεων τριών συστατικών όπου τρία ζεύγη είναι περιορισμένης διαλυτότητας κατά την σταδιακή ελάττωση της θερμοκρασίας  $T_1 > T_2 > T_3$ . α) σε  $T_1$  β) σε  $T_2$  γ) σε  $T_3$ .

Στην περίπτωση όπου και τα τρία υγρά παρουσιάζουν περιορισμένη αμοιβαία διαλυτότητα το τριγωνικό διάγραμμα φάσεων παρουσιάζει την μορφή του σχήματος 16.

Στις περιοχές που περικλείονται μεταξύ των πλευρών του τριγώνου και των καμπυλών διαλυτότητας  $I_1$ ,  $I_2$ ,  $I_3$  συνυπάρχουν δύο φάσεις. Η περιοχή εκτός των καμπυλών διαλυτότητας αποτελείται από σημεία που απεικονίζουν συνθέσεις μιας φάσεως. Αν μειωθεί η θερμοκρασία, τα εμβαδά που περικλείονται από τις καμπύλες διαλυτότητας αυξάνονται λόγω μειώσεως της διαλυτότητας με αποτέλεσμα τα τρία εμβαδά να τέμνονται και η εσωτερικά αποκοπτόμενη περιοχή να αποτελεί περιοχή υπάρξεως τριών φάσεων.

### Βιβλιογραφία

- 1) "Χημική Θερμοδυναμική" Θ. Γιαννακόπουλου Αθήνα, 1974.
- 2) "Physical Chemistry" G.W. Castellan, Addison-Wesley Publ. Co., 2nd ed., 1990.
- 3) "Physical Chemistry" P.W. Atkins, Oxford University Press, 4th ed., 1981.
- 4) "Επιλογή Εργαστηριακών Ασκήσεων Φυσικοχημείας" Θ. Γιαννακόπουλου, Αθήνα 1951.
- 5) "Laboratory Manual of Physical Chemistry" W.J. Popiel, The English Universities Press Ltd., 1964.
- 6) "Experiments in Physical Chemistry" D. Shoemaker, C. Garland and J. Nibler, Mc Graw Hill Int. Ed., 5th ed., 1989.

## ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΟΥΣΙΑΣ ΜΕΤΑΞΥ ΔΥΟ ΜΗ ΜΙΓΝΥΟΜΕΝΩΝ ΦΑΣΕΩΝ. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΤΑΘΕΡΑΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ

### Θεωρία

Όταν μία ουσία προστίθεται σε μίγμα δύο μη μιγνυομένων (ή μερικώς μιγνυομένων) διαλυτών στους οποίους διαλύεται, θα κατανεμηθεί όταν αποκατασταθεί ισορροπία σύμφωνα με συγκεκριμένη αναλογία που εξαρτάται από την θερμοκρασία της ισορροπίας.

Η κατανομή της ουσίας και η ισορροπία που ακολουθεί καθορίζεται από την ισότητα των χημικών δυναμικών της ουσίας στους δύο διαλύτες υπό καθορισμένη πίεση και θερμοκρασία, δηλ.,

$$\mu_{s,1} = \mu_{s,2} \quad (1)$$

όπου  $s$  συμβολίζει την διαλυόμενη ουσία και 1,2 τα δύο μη μιγνύομενα υγρά.

Συνεπώς,

$$\mu_{s,1}^0 + RT \ln a_{s,1} = \mu_{s,2}^0 + RT \ln a_{s,2} \quad (2)$$

όπου  $\mu_{s,1}^0, \mu_{s,2}^0$  το κανονικό χημικό δυναμικό της ουσίας στον διαλύτη 1 και 2 αντίστοιχα που εξαρτάται από την πίεση και την θερμοκρασία αλλά όχι από το ποσό της ουσίας,  $a_{s,1}, a_{s,2}$  η ενεργότητα της ουσίας στον διαλύτη 1 και 2 αντίστοιχα. (Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η αυθόρμητη διεργασία προς αποκατάσταση της ισορροπίας οδεύει από την φάση με το μεγαλύτερο χημικό δυναμικό προς το μικρότερο.)

Από την (2) προκύπτει η:

$$\ln \frac{\alpha_{s,1}}{\alpha_{s,2}} = \frac{1}{RT} (\mu_{s,2}^0 - \mu_{s,1}^0) \quad (3)$$

ή

$$\Delta G^\circ = RT \ln \frac{\alpha_{s,1}}{\alpha_{s,2}} \quad (4)$$

σχέση ανάλογη με αυτήν που συνδέει την κανονική ελεύθερη ενέργεια Gibbs με την σταθερά αντιδράσεως.

Η κατανομή της ουσίας μεταξύ δύο μη μιγνυομένων υγρών εκφράζεται από τον συντελεστή κατανομής  $K$  με την σχέση:

$$K = \frac{\alpha_{s,1}}{\alpha_{s,2}} \quad (5)$$

που αποτελεί τον νόμο κατανομής του Nernst και η σταθερά  $K$  ονομάζεται συντελεστής κατανομής.

Συμβατικά, η ενεργότητα της ουσίας στον διαλύτη με την μικρότερη πυκνότητα αποτελεί τον αριθμητή στην σχέση ορισμού των συντελεστή κατανομής.

Σε αραιά διαλύματα οι ενεργότητες προσεγγίζονται από τις συγκεντρώσεις, οπότε η (5) γράφεται :

$$K_c = \frac{c_{i,1}}{c_{i,2}} \quad (6)$$

ενώ στην περίπτωση που οι δύο φάσεις (διαλύτες) κορέννυνται από την προστιθέμενη ουσία, ο συντελεστής κατανομής ισούται προς τον λόγο των διαλυτοτήτων.

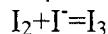
Εάν η διαλυμένη ουσία διίσταται στον ένα ή και στους δύο διαλύτες, τότε η μορφή της υποσίας που καθορίζει τον λόγο των συγκεντρώσεων είναι η αρχική.

Παροντία άλλων διαλυμένων ουσιών η κάθε μία κατανέμεται ως εάν δεν υπήρχαν οι άλλες.

Η απλούστερη περίπτωση μελέτης του συντελεστή κατανομής είναι όταν η ουσία δεν αλληλεπιδρά με τα μόρια των δύο διαλυτών και διαλύεται πλήρως σ' αυτούς.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα κατανομής ουσίας σε δύο μη μιγηνόμενους διαλύτες είναι η προσθήκη  $\text{Br}_2$  στο μίγμα  $\text{H}_2\text{O}-\text{CCl}_4$ . Εάν αραιό υδατικό διάλυμα  $\text{Br}_2$  προστεθεί σε  $\text{CCl}_4$  και ανακινηθεί καλώς, η ποσότητα του  $\text{Br}_2$  κατανέμεται στους δύο διαλύτες έως ότου τα χημικά δυναμικά του  $\text{Br}_2$  στους δύο διαλύτες εξισωθούν και η σχέση (6) μεταξύ των συγκεντρώσεων ικανοποιηθεί.

Παρόμοια περίπτωση είναι αυτή της προσθήκης  $\text{I}_2$  σε μίγμα  $\text{H}_2\text{O}-\text{CCl}_4$  που το ενδιαφέρον της έγκειται στην ύπαρξη της χημικής ισορροπίας :



Στον υπολογισμό της σταθεράς ισορροπίας της αντιδράσεως συμβάλλει η γνώση του συντελεστή κατανομής που εύκολα υπολογίζεται με ογκομέτρηση δειγμάτων από τις δύο φάσεις λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι η αντίδραση αυτή λόγω διαστάσεως του  $\text{I}_2$  πραγματοποιείται μόνον στην υδατική φάση.

Πολλά χημικά προβλήματα σχετίζονται με την κατανομή ουσίας σε δύο διαλύτες. Η ύπαρξη σχέσης κατανομής μιας ουσίας μεταξύ δύο διαλυτών συμβάλλει στην αντιμετώπιση βασικών προβλημάτων της οργανικής σύνθεσης, όπως στην εκχύλιση ουσίας από υδατικά διαλύματα για την παραλαβή της με την χρήση κατάλληλου διαλύτη μη διαλυτού με το νερό, π.χ. αιθέρας, τετραχλωράνθρακας, εξάνιο που χρησιμοποιούνται ευρέως στην οργανική σύνθεση. Στην περίπτωση αυτή η ποσοτική παραλαβή της ουσίας επιτυγχάνεται με διαδοχικές εκχυλίσεις. Όμως η εξίσωση (6) στις πειραματικές εξισώσεις εκχύλισης και παραλαβής ουσίας στο εργαστήριο δεν ικανοποιείται επειδή η συγκέντρωση της ουσίας είναι αρκετά μεγάλη και τα διαλύματα δεν είναι ιδανικά, ή επειδή τα μόρια της ουσίας μπορεί να διίστανται ή να συζεύγηνται.

Σημαντική είναι επίσης η κατανομή στην κατανομή φαρμάκων μεταξύ λυπιδίων και υγρών του ανθρώπινου οργανισμού, στις διαδικασίες καθαρισμού, στην χρωματογραφία.

*Προσδιορισμός σταθεράς ισορροπίας*

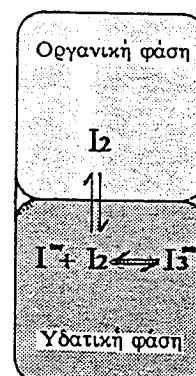
Το  $I_2$  είναι ελάχιστα διαλυτό στο νερό, αλλά διαλύεται εύκολα σε υδατικά διαλύματα KI λόγω του σχηματισμού ιόντων  $I_3^-$  σύμφωνα με την ισορροπία:

$$I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$$

Η σταθερά ισορροπίας δίνεται από την σχέση :

$$K = \frac{[I_3^-]}{[I_2][I^-]} \quad (7)$$

Μία απλή μέθοδος προσδιορισμού της σταθεράς ισορροπίας της αντιδράσεως αυτής είναι μέσω του συντελεστή κατανομής του  $I_2$  σε δύο μη μιγνυόμενους διαλύτες δεδομένου ότι το  $I_2$  κατανέμεται στο νερό και στον οργανικό διαλύτη, ενώ τα ιόντα,  $I^-$  και  $I_3^-$  βρίσκονται μόνον στην υδατική στιβάδα και όχι στην οργανική (Σχήμα 1).



Σχήμα 1. Σχηματική απεικόνιση κατανομής ουσίας ( $I_2$ ) σε δύο φάσεις

Οι συγκεντρώσεις  $I_2$ ,  $I^-$  και  $I_3^-$  στο νερό προσδιορίζονται βάσει της ακόλουθης πορείας:

Από την τιτλοδότηση της στιβάδας των εξανίου βρίσκεται η συγκέντρωση του  $[I_2]_E$  στην στιβάδα αυτή. Υπολογίζεται η συγκέντρωση του  $[I_2]_W$  στην υδατική στιβάδα από την σχέση:

$$K_c = [I_2]_E / [I_2]_W \quad (8)$$

όπου ο συντελεστής κατανομής  $K_c$  έχει ευρεθεί από ιδιαίτερο πείραμα (όπως προαναφέρθηκε, η συγκέντρωση  $[I_2]_W$  δεν επηρεάζεται από την παρουσία των άλλων ιόντων  $I^-$  και  $I_3^-$ ).

Από την τιτλοδότηση της υδατικής στιβάδας (με διάλυμα  $Na_2S_2O_3$ ) υπολογίζεται η συνολική συγκέντρωση που είναι δυνατόν να ογκομετρηθεί (συμβολίζεται ως  $\Sigma[I_2]_W$ ) και αποτελείται από το μοριακό  $I_2$  της υδατικής στιβάδας και το  $I_3^-$ :

$$\Sigma[I_2]_W = [I_2]_W + [I_3^-] \quad (9)$$

Από την άλλη πλευρά τα ιόντα  $I^-$  που προκύπτουν από την διάσταση του KI σχηματίζουν με το μοριακό  $I_2$  τα ιόντα  $I_3^-$  ενώ κάποια παραμένουν «ελεύθερα» υπό την μορφή  $I^-$ . Συνεπώς η συγκέντρωση του KI που αρχικά προστίθεται  $\Sigma[I^-]$  αποτελείται από το άθροισμα:

$$\Sigma[I^-] = [I^-] + [I_3^-] \quad (10)$$

Από την επίλυση του συστήματος των τριών εξισώσεων (8), (9), (10) βρίσκονται οι τιμές των τριών αγνώστων  $\Sigma[I_2]_w$ ,  $[I^-]$ ,  $[I_3^-]$ . Σύμφωνα με τις εξισώσεις αυτές η (7) γράφεται:

$$K = \frac{[I_3^-]}{(\Sigma[I^-] - [I_3^-])([I_2]_E / K_c)} \quad (11)$$

### Βιβλιογραφία

1. "Experiments in Physical Chemistry", J.M. Wilson, R.J. Newcombe, A.R. Denaro and R.M.W. Rickett. Pergamon Press, London, 1968.
2. "Experiments in Physical Chemistry", D. Shoemaker, C.W. Garland and J. Nibler. Mc Graw Hill, Int. Ed, 5th ed., 1989.



Μεγάλο τμήμα της χημείας και της βιοχημείας αφορά τα διαλύματα. Διάλυμα είναι ένα ομογενές μείγμα. δηλαδή ένα μονοφασικό σύστημα με περισσότερα του ενός συστατικά. Η φάση μπορεί να είναι στερεή, υγρή ή αέριος. Αντικείμενο του κεφαλαίου αυτού είναι τα υγρά διαλύματα όμως πολλές από τις εξισώσεις που αναφέρονται ισχύουν για όλες τις μορφές τους. Βάση της μελέτης των διαλυμάτων αποτελούν οι εξής καταστάσεις. Τα ιδανικά (τα οποία είναι οριακές καταστάσεις των απειροελαχίστων διαφορών των ιδιοτήτων των συστατικών του διαλύματος), τα αραιά ιδανικά (τα οποία εμφανίζονται στο όριο των πολύ αραιών διαλυμάτων) και τα πραγματικά ή μη ιδανικά. Η σύνθεση ενός διαλύματος μπορεί να εκφρασθεί ως γραμμομοριακό κλάσμα,  $x_i$ , ως μοριακή συγκέντρωση,  $c_i$  ως molality,  $m$  ως % κατά βάρος, ως κλάσμα βάρους  $w_B / w$ . Σημειώνεται ότι οι molalities και το γραμμομοριακό κλάσμα είναι εκφράσεις που δεν εξαρτώνται από την  $P$  και  $T$ .

## 6. ΜΕΙΓΜΑΤΑ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΣΗΜΕΙΟΥ ΖΕΣΕΩΣ – ΣΥΝΘΕΣΕΩΣ

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφεται η επίδραση της θερμοκρασίας και της πίεσης στην ισορροπία υγράς και αερίου φάσεως μείγματος δύο πτητικών συστατικών που δεν αντιδρούν μεταξύ τους. Σύμφωνα με τον νόμο των φάσεων, η συνύπαρξη υγράς-αερίου φάσεως περιγράφεται από δύο βαθμούς ελευθερίας, που μπορεί να είναι η πίεση και η σύνθεση ή η θερμοκρασία και η σύνθεση. Η σχέση μεταξύ των μεταβλητών αυτών καθορίζεται από τον νόμο του Raoult, η ισχύς του οποίου προϋποθέτει την ύπαρξη ιδανικών διαλυμάτων. Επειδή όμως λίγα συστήματα παρουσιάζουν ιδανική συμπεριφορά, εξετάζονται και τρόποι μελέτης πραγματικών διαλυμάτων. Οι ιδιότητες των πραγματικών διαλυμάτων προσδιορίζονται πειραματικά και όχι θεωρητικά, τα δε διαγράμματα θερμοκρασίας – συνθέσεως παρουσιάζουν πρακτικό ενδιαφέρον που αφορά την δυνατότητα κλασματικής αποστάξεως για τον διαχωρισμό πτητικών ουσιών.

### Ιδανικά διαλύματα

Ενα διάλυμα χαρακτηρίζεται ως ιδανικό, εάν το χημικό δυναμικό καθε συστατικού του είναι γραμμική συνάρτηση του λογαρίθμου του γραμμομοριακού κλάσματος του σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\mu_i^1(P,T,x_i) = \mu_i^{*1}(P,T) + RT\ln x_i \quad (1)$$

όπου το  $\mu_i^*$  είναι συνάρτηση μόνο της θερμοκρασίας και πίεσης και αφορά το καθαρό συστατικό ( $x_i = 1$ ).

(Σημειώνεται ότι είναι δυνατόν ένα διάλυμα να πλησιάζει την ιδανική συμπεριφορά σε μία περιοχή μόνο και όχι σε όλη την έκταση του διαλύματος).

Εάν θεωρήσουμε το υγρό συστατικό 1 σε ισορροπία με τους ατμούς του, θα ισχύει ότι:

$$\mu_i^I(P,T) = \mu_i^g(P,T) \quad (2)$$

Εάν θεωρηθεί ότι η αέριος φάση, πάνω από την επιφάνεια του διαλύματος, συμπεριφέρεται ιδανικά, τότε θα ισχύει η εξίσωση:

$$\mu_i^g(P,T) = \mu_i^\theta(T) + RT \ln P_i \quad (3)$$

όπου  $\mu_i^\theta$ : το χημικό δυναμικό του συστατικού i στην αέριο φάση και σε πίεση ίση προς 1 atm.

Από την συνθήκη ισορροπίας, εξισώσεις (2,3) προκύπτει:

$$\mu_i^I(P,T) = \mu_i^g(P,T) = \mu_i^{\theta g}(T) + RT \ln P_i \quad (4)$$

Κατά την ισορροπία του καθαρού υγρού με τους ατμούς του (εάν θεωρηθεί ότι στο διάλυμα υπάρχει μόνο το συστατικό i), η εξίσωση (4), γίνεται:

$$\mu_i^{*I}(P,T) = \mu_i^{\theta g}(T) + RT \ln P_i^* \quad (5)$$

Από τις εξισώσεις (4, 5) προκύπτει ότι:

$$\mu_i^I(P,T) = \mu_i^{*I}(P,T) + RT \ln \frac{P_i}{P_i^*} \quad (6)$$

Η εξίσωση αυτή ισχύει πάντοτε με μόνη προϋπόθεση την ιδανική συμπεριφορά της αερίου φάσεως, εκφράζει δε το χημικό δυναμικό ενός υγρού συστατικού i σε μείγμα, ως προς το χημικό δυναμικό του ίδιου συστατικού σε καθαρή κατάσταση, και τις αντίστοιχες τάσεις ατμών στις καταστάσεις αυτές. Ο Raoult παρατήρησε ότι υπάρχει κάποια γραμμικότητα στον λόγο αυτό ως προς την συγκέντρωση και κατέληξε ότι:

$$P_i = x_i P_i^* \quad (7)$$

Η εξίσωση αυτή είναι γνωστή ως νόμος του Raoult και εκφράζει την τάση ατμών ( $P_i$ ) του συστατικού i σ' ένα διάλυμα, ως προς το

γραμμομοδιακό κλάσμα του στην υγρή φάση,  $x_i$ , και την τάση ατμών του σε καθαρή κατάσταση ( $P_i^*$ ).

### Nόμοι Raoult και Henry

Εάν συνδυαστούν οι εξισώσεις (1, 3) με την εξισωση (2) καταλήγομε σε ενδιαφέροντα συμπεράσματα ως προς τη συμπεριφορά των διαλυμάτων στις διάφορες περιοχές συγκεντρώσεων. Η εξισωση η οποία προκύπτει είναι:

$$\mu_i^{*I} + RT \ln x_i = \mu_i^{\theta g} + RT \ln P_i \quad (8)$$

και

$$\frac{(\mu_i^{*I} - \mu_i^{\theta g})}{RT} = \ln \frac{P_i}{x_i} \quad (9)$$

όπου

$$\frac{P_i}{x_i} = k_i \quad (10)$$

και

$$k_i = \exp \left\{ \frac{(\mu_i^{*I} - \mu_i^{\theta g})}{RT} \right\} \quad (11)$$

Από τον ορισμό των  $\mu_i^*$  και  $\mu_i^\theta$  φαίνεται ότι η σταθερά  $k_i$  είναι ανεξάρτητη της συγκεντρώσεως.

Στην περίπτωση κατά την οποία η εξισωση (10) εφαρμόζεται μέχρι την τιμή  $x_i = 1$ , είναι προφανές ότι η  $k_i$  ταυτίζεται με την  $P_i^*$ , οπότε η εξισωση (10) εκφράζει τον νόμο του Raoult. Σε άλλες περιοχές συγκεντρώσεων η εξισωση εκφράζει απλώς μια αναλογική σχέση μεταξύ  $P_i$  και  $x_i$  και τότε ταυτίζεται με τον νόμο του Henry,

$$P_i = k_i x_i \quad (12)$$

Μερικά διαλύματα υπακούουν πολύ καλά στο νόμο του Raoult, κυρίως εκείνα των οποίων τα συστατικά είναι παρόμοιας χημικής συνθέσεως. Διαλύματα που υπακούουν στον νόμο του Raoult σε όλη

την έκταση της συγκέντρωσής τους λέγονται **ιδανικά**. Διαλύματα των οποίων τα συστατικά δεν έχουν χημική ομοιότητα, αποκλίνουν αρκετά από τον νόμο του Raoult.

### **Αραιά ιδανικά διαλύματα**

Τα ιδανικά διαλύματα είναι το όριο καταστάσεων όπου οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων είναι όμοιες. Ενα διαφορετικό όριο είναι όταν υπάρχει μεγάλη αραιότητα, οπότε το γραμμομοριακό κλάσμα του διαλύτη πλησιάζει το 1. Η κατηγορία των διαλυμάτων αυτών αποτελεί τα **αραιά ιδανικά** (ή **ιδανικώς αραιά**). Στα τόσο αραιά διαλύματα, τα μόρια της διαλελυμένης ουσίας περιβάλλονται ουσιαστικά μόνο από μόρια του διαλύτη και επομένως βρίσκονται σε ομοιόμορφο περιβάλλον (ουσιαστικά όμοιες αλληλεπιδράσεις).

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν μη ηλεκτρολυτικά διαλύματα. (στα ηλεκτρολυτικά οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων της ουσίας είναι ισχυρές ακόμη και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις).

Ενα διάλυμα δύο υγρών συστατικών το οποίο ανήκει στην κατηγορία των αραιών ιδανικών, ουσιαστικά είναι πραγματικό και συμπεριφέρεται ιδανικά μόνο σε οριακές καταστάσεις, στις οποίες ισχύουν οι νόμοι Raoult και Henry μόνο σε οριακές καταστάσεις.

Στο σχ.1 παριστάνονται οι καμπύλες μερικής και ολικής τάσεως ατμών μείγματος ουσιών A και B. Το σύστημα αυτό παρουσιάζει θετικές αποκλίσεις από τον νόμο του Raoult. Θεωρώντας την καμπύλη της μερικής τάσεως ατμών μόνο της ουσίας A (σχ.1β), παρατηρούνται τά εξής:

Στην περιοχή όπου  $x_A=1$  (όταν A είναι ο διαλύτης) η καμπύλη της μερικής τάσεως ατμών εφάπτεται στην ευθεία που προβλέπει ο νόμος Raoult.

Στην περιοχή όπου  $x_A=0$  (όταν A είναι η διαλελυμένη ουσία και βρίσκεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις) τότε η καμπύλη της μερικής τάσεως ατμών παρουσιάζει γραμμικότητα σύμφωνα με την εξίσωση Henry,  $P_A = k_A x_A$ . Αντιστοιχα συμπεράσματα προκύπτουν και για την ουσία B

Οι ιδιότητες των αραιών ιδανικών διαλυμάτων μπορεί να συνοψισθούν στις εξισώσεις:

$$\begin{aligned} \text{Διαλύτης (νόμος Raoult)} \quad P_i &= x_i P_i^* \\ \text{Διαλελυμένη ουσία (νόμος Henry)} \quad P_i &= k_i x_i \end{aligned}$$

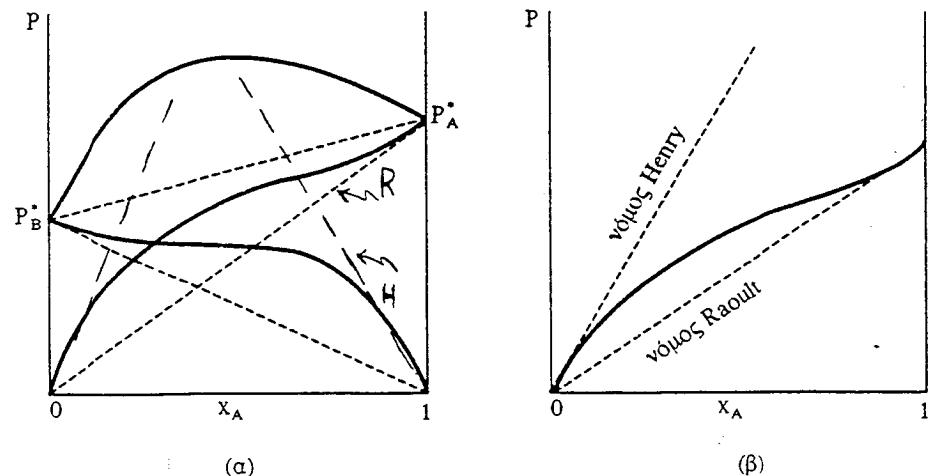
### **Καταστάσεις αναφοράς**

Το χημικό δυναμικό των ουσιών A και B για αραιό ιδανικό διάλυμα στην περιοχή όπου  $x_A \rightarrow 1$  και  $x_B \rightarrow 0$  θα είναι :

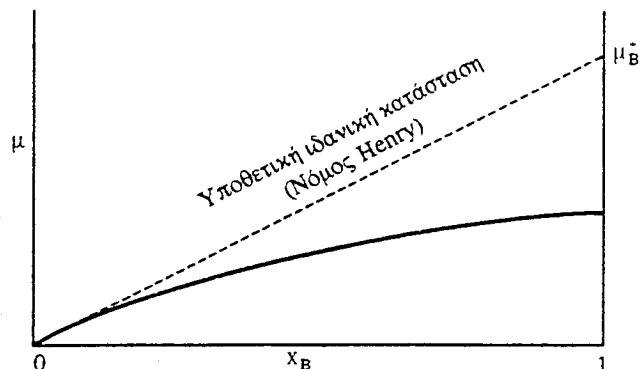
$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A \quad (13)$$

$$\mu_B = \mu_B^+ + RT \ln X_B \quad (14)$$

όπου  $\mu_A^*$  το χημικό δυναμικό του καθαρού συστατικού A στην πίεση και θερμοκρασία του διαλύματος. Για το εν διαλύσει συστατικό όμως, το χημικό δυναμικό δεν έχει αντίστοιχη φυσική σημασία. Ως  $\mu_B^+$  ορίζεται το χημικό δυναμικό που θα είχε η ουσία B σε υποθετική, απείρως αραιά κατάσταση ( $x_B=0$ ), εάν όμως ο νόμος Henry ισχυε για όλη την περιοχή συγκεντρώσεων από  $x_B=0$  έως  $x_B=1$ . Η έννοια της υποθετικής κατάστασης  $\mu_B^+$  φαίνεται στο σχ.2.



**Σχήμα 1.** (α) Σύστημα που παρουσιάζει θετικές αποκλίσεις από τον νόμο του Raoult. (β) Περιοχές ισχύος των νόμων Raoult και Henry, για το συστατικό A.



**Σχήμα 2.** Ορισμός της υποθετικής κατάστασης αναφοράς της ουσίας  $B$ , ( $x_B = 0$ ), βάσει του νόμου του Henry.

## *Πραγματικά διαλύματα*

Στα ιδανικά διαλύματα το χημικό δυναμικό εκφράζεται ως  $\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i$  για τα μη ιδανικά, τα οποία και αποκλίνουν από τον νόμο του Raoult, εισάγεται η ενεργότης η οποία και ορίζεται, ως

$$\alpha_i = \exp[(\mu_i^* - \mu_i)/RT] \quad (15)$$

για κάθε διάλυμα ιδανικό και μη.

Το χημικό δυναμικό για ένα μη ιδανικό διάλυμα θα εκφράζεται τότε ως

$$\mu_i^1 = \mu_i^{*,1} + RT \ln \alpha_i \quad (16)$$

Σε συνδιασμό με την εξίσωση (6) θα προκύψει ότι

$$\alpha_i = \frac{P_i}{P_i^*} \quad (17)$$

Η εξίσωση αυτή αποτελεί και έναν από τους βασικούς τρόπους υπολογισμού του συντελεστή ενεργότητος μιας πτητικής ουσίας).

Θεωρώντας ένα διάλυμα που αποτελείται από δύο πτητικά συστατικά A και B, η εξίσωση 16 θα γίνει για το συστατικό A

$$\mu_A^l = \mu_A^{*,l} + RT \ln \alpha_A \quad (18)$$

και αντίστοιχα για το B

$$\mu_B^l = \mu_B^{*,l} + RT \ln \alpha_B \quad (18^a)$$

Θέτοντας  $\gamma_i \equiv \frac{\alpha_i}{x_i}$  προκύπτει ότι

$$\mu_A^l = \mu_A^{*,l} + RT \ln x_A + RT \ln \gamma_A \quad (19)$$

Αντίστοιχη έκφραση προκύπτει για το συστατικό B.

Το πλεονέκτημα της εξισώσεως αυτής είναι ότι όλες οι αποκλίσεις από την ιδανικότητα περιλαμβάνονται στο γινόμενο  $RT \ln \gamma_i$ , οπότε ο υπολογισμός του όρου αυτού μπορεί να δώσει πληροφορίες για την απόκλιση ενός συγκεκριμένου διαλύματος από την ιδανική κατάσταση.

### Θερμοδυναμικές ιδιότητες μείζεως.

Ο σχηματισμός ενός διαλύματος συνοδεύεται από μεταβολές των εκτατικών ιδιοτήτων (M) οι οποίες εκφράζονται ως η διαφορά  $\Delta M_M$ . Οι μεταβολές  $\Delta V_M$ ,  $\Delta U_M$ ,  $\Delta H_M$ ,  $\Delta C_{P,M}$  οφείλονται κυρίως σε μεταβολές των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων (ενεργειακές και δομικές), όμως οι διαφορές  $\Delta S_M$ ,  $\Delta A_M$ ,  $\Delta G_M$  προκύπτουν και από την αναπόφευκτη αύξηση της εντροπίας που συνοδεύει την, υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία, ανάμειξη των συστατικών. Ακόμη και αν οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συστατικών στο διάλυμα είναι ίδιες με αυτές προ της ανάμειξης και δεν μεταβάλλονται κατά την ανάμειξή τους (τούτο συμβαίνει στην περίπτωση των ιδανικών διαλυμάτων), οι τιμές  $\Delta S_M$  και  $\Delta G_M$  θα είναι διάφορες του μηδενός.

Ως θερμοδυναμική συνάρτηση μείζεως  $\Delta M_M$  ορίζεται η διαφορά μεταξύ της τιμής της συνάρτησης στο μείγμα και του ίδιου μεγέθους στα μη αναμεμηγμένα συστατικά (υπό P,T σταθ).

Επομένως σε ένα διάλυμα με 1,2,...n, συστατικά ως  $\Delta M_M$  ορίζεται η διαφορά,  $\Delta M_M = (M_1 + M_2 + \dots)_{\text{μετά την μείξη}} - (M_1 + M_2 + \dots)_{\text{προ της μείξεως}}$

### Ιδιότητες μείζεως σε ιδανικά διαλύματα.

Στα ιδανικά διαλύματα οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων A – A, B – B, A – B, είναι ομοιες. Τα διαλύματα χαρακτηρίζονται βεβαίως από αύξηση της εντροπίας όμως οι τιμές της  $\Delta H_M$  και  $\Delta V_M$  είναι μηδέν.

Θεωρώντας διάλυμα που αποτελείται από τα συστατικά A και B προκύπτουν τα εξής. Η τιμή της συνάρτησης Gibbs για τα συστατικά αυτά χωριστά, πριν την ανάμειξη δίνεται ως (ο αστερίσκος στην περίπτωση αυτή συμβολίζει το καθαρό συστατικό)

$$G^* = n_A \mu_A^* + n_B \mu_B^* \quad (20)$$

Εάν το διάλυμα είναι ιδανικό, λαμβάνοντας υπόψιν την εξίσωση 1, (σελ.65) θα είναι

$$G_A = n_A \mu_A = n_A (\mu_A^* + RT \ln x_A) \quad (21)$$

και

$$G_B = n_B \mu_B = n_B (\mu_A^* + RT \ln x_B) \quad (21a)$$

(Εάν ως  $G_i^{\delta} = G_A + G_B$  θεωρηθεί η τιμή της  $G$  μετά την ανάμειξη) θα ισχύει οτι

$$G_i^{\delta} = n_A \mu_A + n_B \mu_B = n_A (\mu_A^* + RT \ln x_A) + n_B (\mu_B^* + RT \ln x_B) \quad (22)$$

Η μεταβολή της συνάρτησης Gibbs κατά την ανάμειξη θα δίνεται ως  
 $\Delta G_M^{\delta} = G_i^{\delta} - G^*$  και

$$\Delta G_M^{\delta} = n_A RT \ln x_A + n_B RT \ln x_B \quad \text{ή} \quad (23)$$

$$\text{Ή γενικά} \quad \Delta G_M^{\delta} = RT \sum n_i \ln x_i \quad (24)$$

$$\text{Και} \quad \Delta G_M^{\delta} = n RT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (25)$$

διότι  $(n_A/n) = x_A$ , ( $n = n_A + n_B$ ). Στις εξισώσεις αυτές παρατηρείται ότι η  $\Delta G_M$  είναι αρνητικό μέγεθος.

Αντίστοιχα για την εντροπία προκύπτει από την παραγώγιση της  $\Delta G_M^{\delta}$  ως προς  $T$ , ότι

$$\Delta S_M^{\delta} = -n_A R \ln x_A - n_B R \ln x_B \quad \text{ή} \quad (26)$$

$$\text{Και γενικά} \quad \Delta S_M^{\delta} = -R \sum n_i \ln x_i \quad (27)$$

$$\Delta S_M^{\delta} = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (28)$$

Στις εξισώσεις αυτές παρατηρείται ότι η εντροπία είναι θετικό μέγεθος.

Από την εξίσωση  $\Delta G_M = \Delta H_M - T \Delta S_M$  και συνδιάζοντας τις προηγούμενες εξισώσεις προκύπτει ότι  $\Delta H_M = 0$

Η μεταβολή του όγκου κατά τον σχηματισμού ενός ιδανικού διαλύματος προκύπτει ως

$$\left( \frac{\partial \Delta G_M}{\partial P} \right)_T = \Delta V_M$$

Όμως η  $\Delta G_M$  για ιδανικό διάλυμα δεν εξαρτάται από την πίεση, άρα  $\Delta V_M = 0$ . Από τα προηγούμενα προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα: (α) Ο σχηματισμός ιδανικού διαλύματος είναι αυθόρμητη μη αντιστρεπτή διεργασία, είτε διεξάγεται ισόθερμα είτε αδιαβατικά. (β) Κατά τον σχηματισμό ενός ιδανικού διαλύματος δεν εμφανίζεται μεταβολή του όγκου ούτε της ενθαλπίας.

Στο σχήμα 3. απεικονίζονται οι συναρτήσεις κατά τον σχηματισμό ιδανικού διαλύματος σε 25°C.

### Πραγματικά διαλύματα

Στα πραγματικά διαλύματα οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων A – A, B – B και A – B είναι διαφορετικές και για τον λόγο αυτό ορισμένα συστατικά δεν σχηματίζουν ομογενές διάλυμα.

Σε ένα διάλυμα των ουσιών A και B εάν οι αλληλεπιδράσεις A – A, B – B ευνοούνται περισσότερο από τις A – B, τότε η  $\Delta H_M$  είναι θετική και η συμμετοχή της στην  $\Delta G_M$  (στην εξίσωση  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ ) μπορεί να υπερβεί τον όρο της εντροπίας, η μεταβολή  $\Delta G$  να είναι θετική και τα υγρά να μην αναμειχθούν.

Μεταβολή της συναρτήσεως Gibbs σε πραγματικά διαλύματα.

Εάν το διάλυμα δεν είναι ιδανικό, ισχύει, για τα συστατικά προ της αναμείξεως, η εξίσωση (1), όμως για κάθε συστατικό του διαλύματος θα ισχύει η εξίσωση 16.  
Η συνάρτηση  $G$  για κάθε συστατικό μετά την ανάμειξη θα δίνεται

$$G_A = n_A \mu_A = n_A (\mu_A^* + RT \ln \alpha_A) \quad (29)$$

$$G_B = n_B \mu_B = n_B (\mu_B^* + RT \ln \alpha_B) \quad (29\alpha)$$

Και  $G_i^{\text{πραγμ.}} = G_A + G_B = n_A \mu_A + n_B \mu_B = n_A (\mu_A^* + RT \ln \alpha_A) + n_B (\mu_B^* + RT \ln \alpha_B)$

Η μεταβολή κατά την ανάμειξη θα δίνεται ως  $\Delta G_M^{\text{πραγμ.}} = G_i^{\text{πραγμ.}} - G^*$  και

$$\Delta G_M^{\text{πραγμ.}} = n_A RT \ln \alpha_A + n_B RT \ln \alpha_B \quad (30)$$

$$\Delta G_M^{\text{πραγμ.}} = nRT(x_A \ln \alpha_A + x_B \ln \alpha_B) \quad (30\alpha)$$

Και  $\Delta G_M^{\text{πραγμ.}} = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + x_A \ln \gamma_A + x_B \ln \gamma_B) \quad (31)$

Στα πραγματικά διαλύματα ισχύει ότι  $\Delta H_M \neq 0$   $\Delta V_M \neq 0$

Ετσι ενώ η  $\Delta S_M$  είναι πάντοτε θετική, όμως η μεταβολή των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων μπορεί να είναι είτε θετική είτε αρνητική και μάλιστα πολλές φορές, αρκετά αρνητική ώστε να εξισοροπήσει την θετική συμμετοχή της αύξησης του όγκου στην εντροπία. Θεωρώντας την εξίσωση  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , μπορεί η τιμή της  $\Delta G$  που θα προκύψει να είναι θετική με αποτέλεσμα τα συστατικά να μην αναμειγνύονται.

### Πρόσθετες ιδιότητες

Οι θερμοδυναμικές ιδιότητες διαλυμάτων δύο υγρών εκφράζονται συχνά και με τις πρόσθετες συναρτήσεις.

Μία πρόσθετη θερμοδυναμική ιδιότητα  $M^E$  ορίζεται ως η διαφορά μεταξύ της πταγματικής τιμής της ιδιότητος αυτής και της τιμής της για ένα ιδανικό διάλυμα της ίδιας πίεσης, θερμοκρασίας και συγκεντρώσεως. Ως  $M$  μπορεί να θεωρηθεί οποιοδήποτε από τα θερμοδυναμικά μεγέθη,  $V$ ,  $U$ ,  $H$ ,  $C_p$ ,  $S$ ,  $A$ ,  $G$ .

Η πρόσθετη ιδιότητα θα εκφράζεται ως

$$M^E = \Delta M - \Delta M^\delta$$

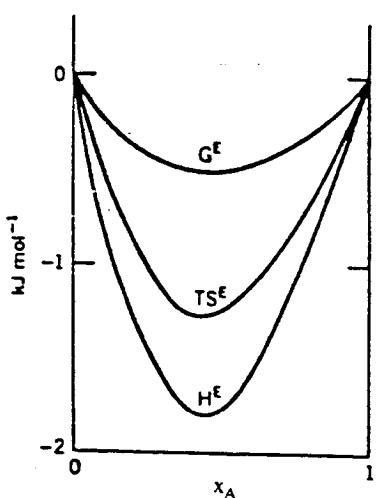
Όπου  $\Delta M$ ,  $\Delta M^\delta$  είναι οι αντίστοιχες τιμές της ιδιότητας κατά την ανάμειξη για σχηματισμό πραγματικού ( $\Delta M$ ) και ιδανικού ( $\Delta M^\delta$ ) διαλύματος.

Εάν θεωρήσουμε την περίπτωση υπολογισμού της  $GE$  θα ισχύουν, βάσει των προηγουμένων εξισώσεων, οι εξής συλλογισμοί.

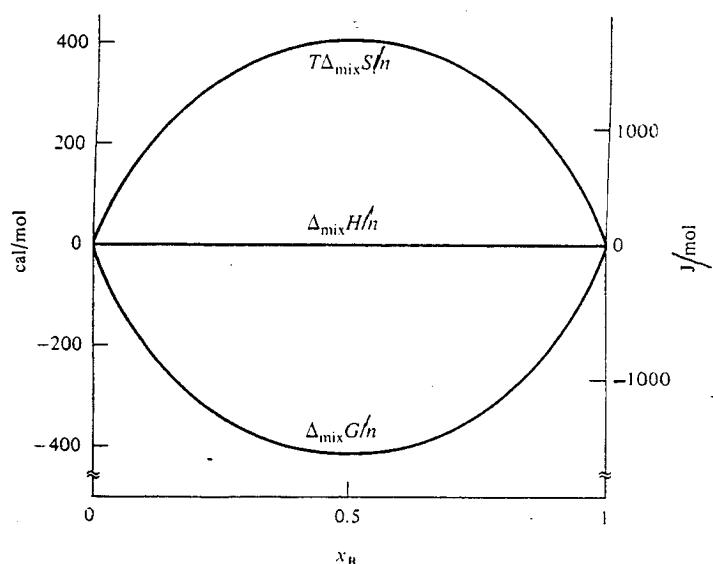
$$G^E = \Delta G_M^{\text{πραγμ.}} - \Delta G_M^{\text{idav.}} = nRT (x_A \ln \gamma_A + x_B \ln \gamma_B) \quad (32)$$

Με παρόμοιους συλλογισμούς εκφράζεται και η  $S^E$ .

Οι πρόσθετες θερμοδυναμικές συναρτήσεις διαλυμάτων απεικονίζονται ως προς την συγκέντρωση στο σχήμα 3α.



**Σχήμα 3α** Πρόσθετες θερμοδυναμικές συναρτήσεις του διαλύματος ακετόνη (Α) – χλωροφόρμιο (Β) σε 50°C, που παρουσιάζουν αρνητικές αποκλίσεις από την ιδανικότητα.



**Σχήμα 3** Θερμοδυναμικές ιδιότητες μείξεως ιδανικών διαλυμάτων

### Διαγράμματα τάσεως ατμών - συνθέσεως

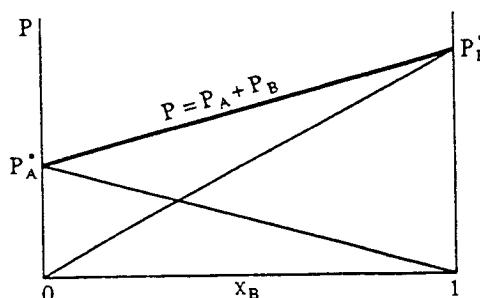
Σε ένα ιδανικό διάλυμα των πτητικών συστατικών Α και Β, η ολική τάση ατμών  $P$  του διαλύματος, δίνεται, από το άθροισμα των μερικών τάσεων ατμών  $P_A^*$ ,  $P_B^*$  των συστατικών Α και Β, όπως προκύπτει από τον νόμο του Raoult.

$$P = P_A + P_B = P_A^* x_A + P_B^* x_B \quad (33)$$

και εφόσον ισχύει ότι  $x_A + x_B = 1$ ,

$$P = P_B^* + (P_A^* - P_B^*) x_A = P_A^* + (P_B^* - P_A^*) x_B \quad (34)$$

Η γραφική απεικόνιση της εξισώσεως αυτής παρουσιάζεται στο σχήμα 4.



**Σχήμα 4.** Εξάρτηση της τάσεως ατμών ενός ιδανικού μείγματος από τη σύνθεση της υγράς φάσεως ( $x_B$ ) ( $T$  = σταθερά).

Ενώ ο νόμος Raoult συνδέει τα γραμμομοριακά κλάσματα (x) των ουσιών A, B στην υγρή φάση με τις τάσεις ατμών τους, ο νόμος του Dalton, συνδέει τα γραμμομοριακά κλάσματα (y) των ουσιών A, B στην αερια φάση, με τις τάσεις ατμών τους, σύμφωνα με τις εξισώσεις:

$$y_A = \frac{P_A}{P} \quad \text{και} \quad y_B = \frac{P_B}{P} \quad (35)$$

Από συνδυασμό των εξισώσεων Raoult και Dalton προκύπτει ότι:

$$x_A = \frac{P_A}{P_A^*} = \frac{y_A P}{P_A^*} \quad (36)$$

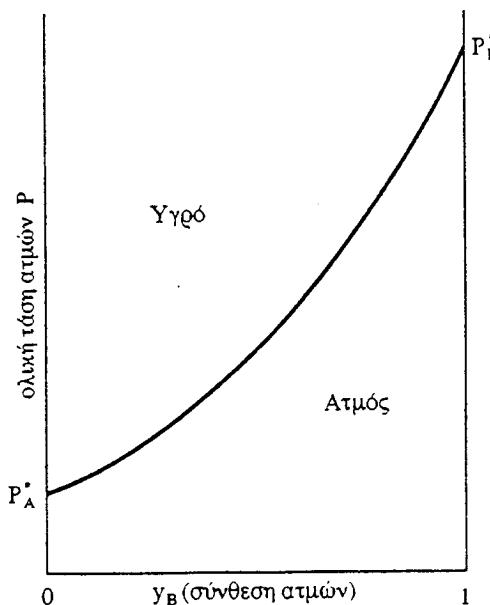
Αντικαθιστώντας την εξισωση (31) στην εξισωση (29) προκύπτει,

$$P = P_B^* + (P_A^* - P_B^*) \frac{y_A P}{P_A^*} \quad (37)$$

και

$$P = \frac{P_A^* P_B^*}{P_B^* + (P_A^* - P_B^*) y_B} \quad (38)$$

Η γραφική παράσταση της εξισώσεως (38) παρουσιάζεται στο σχήμα 5.

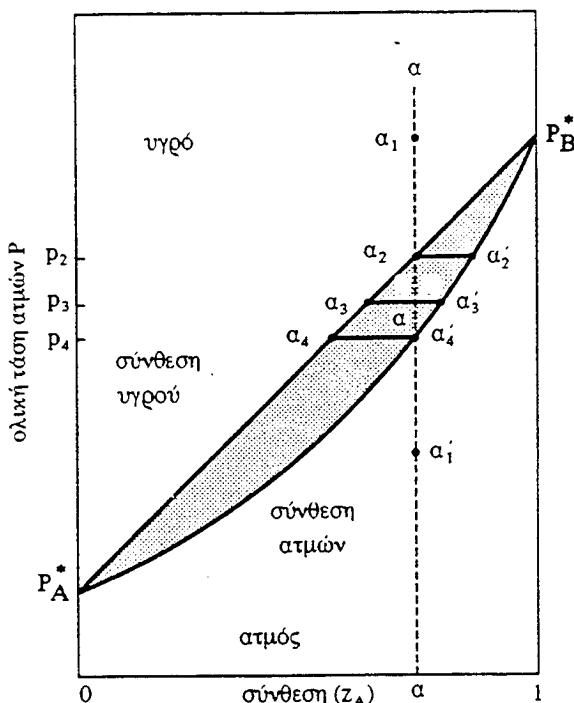


Σχήμα 5. Εξάρτηση της τάσεως ατμών μείγματος πιπερικών συστατικών A, B, από την σύνθεση της αεριού φάσεως y<sub>B</sub> (T = σταθ.).

Τα διαγράμματα των σχημάτων 4 και 5, είναι διαγράμματα φάσεων και παριστούν το όριο μεταξύ σταθερών καταστάσεων. Κατά την μελέτη ενός συστήματος, οι δύο καμπύλες εμφανίζονται μαζί (σχήμα 6). Στις γραφικές αυτές παραστάσεις, ως z, αναφέρεται η ολική σύνθεση του μείγματος, άλλοτε της υγράς φάσεως (x), και άλλοτε της αεριού (y).

### Ερμηνεία διαγραμμάτων τάσεως ατμών - συνθέσεως

Η επιφάνεια μεταξύ των δύο οριακών γραμμών, (σχήμα 6) εμφανίζει την συνύπαρξη της υγράς και της αερίου φάσεως. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η διερεύνηση των μεταβολών που υφίσταται ένα μείγμα ουσιών A και B, συνθέσεως  $\alpha$ , όταν περνά από καταστάσεις συνεχώς ελαττουμένης πιέσεως ( $a_1$  έως  $a_1'$ ), με  $T = \text{σταθερά}$  (σχήμα 6).



**Σχήμα 6.** Εξάρτηση της ολικής τάσεως ατμών μείγματος, από τη σύνθεση υγράς αερίου φάσεως ( $T = \text{σταθ.}$ ).

Το σύστημα στο σημείο  $a_1$ , βρίσκεται σε υγρά κατάσταση και χαρακτηρίζεται από τρεις βαθμούς ελευθερίας:  $P$ ,  $T$ , συγκέντρωση. Κρατώντας την  $T$  σταθερά, μεταβλητές είναι η  $P$  και η συγκέντρωση. Όταν η πίεση φθάσει στην τιμή  $P_2$ , εμφανίζονται τα πρώτα ίχνη ατμών. Η υγρά φάση έχει σύνθεση  $a_2$  και ο ατμός  $a_2'$ . Ελαττουμένης της πιέσεως, το υγρό έχει σύνθεση  $a_3$  και ο ατμός  $a_3'$ , όμως η συνολική συγκέντρωση του μείγματος είναι η  $a$ . Το σύστημα είναι πλέον διφασικό, και οι βαθμοί ελευθερίας είναι δύο. Εφ' όσον η

θερμοκρασία διατηρείται σταθερά, αρκεί να ορισθεί μόνο η πίεση, οπότε οι φάσεις θα ορίζονται από τα άκρα της ευθείας  $\alpha_3$ ,  $\alpha'_3$ . Σε χαμηλότερη πίεση, η σύνθεση του υγρού γίνεται  $\alpha_4$  και του ατμού  $\alpha'_4 = \alpha$ . Περαιτέρω ελάττωση της πιέσεως φέρνει το σύστημα στην αέριο φάση (σημείο  $\alpha'_1$ ), και η συγκέντρωση του ατμού είναι πλέον  $\alpha$ .

Σύμφωνα με τα προηγούμενα, ένα σημείο ευρισκόμενο στη γραμμοσκιασμένη περιοχή του διαγράμματος, αφορά την συνύπαρξη των δύο φάσεων, υγράς - αερίου, δίνει όμως πληροφορίες και για τις σχετικές ποσότητες κάθε μιας. Οι αναλογίες αυτές δίδονται από τον κανόνα του μοχλού. Αν η ολική σύνθεση του σημείου που ορίζεται από την πίεση  $P_3$ , είναι  $\alpha$ , τότε οι δύο φάσεις ορίζονται από την ευθεία  $\alpha_3$   $\alpha'_3$ . Εάν  $n$  η ποσότης της υγράς φάσεως και  $n'$  η ποσότης της αερίου, τότε θα ισχύει, σύμφωνα με τον κανόνα του μοχλού, ότι: οι σχετικές ποσότητες των φάσεων είναι αντιστρόφως ανάλογοι των αποστάσεων των γραμμών των φάσεων από την συνολική συγκέντρωση. Θα ισχύει ότι:

$$\frac{n}{n'} = \frac{\alpha'_3 \alpha}{\alpha_3 \alpha} = \frac{l'}{l}$$

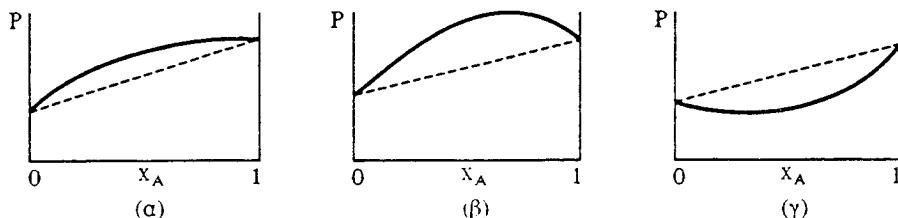
από όπου φαίνεται ότι στην πίεση  $P_3$ , υπάρχουν περίπου ίσα ποσά υγράς και αερίου φάσεως, στην πίεση  $P_2$ , δεν υπάρχει ατμός, διότι  $l = \alpha_2 \alpha \approx 0$  και στην πίεση  $P_4$ , δεν υπάρχει υγρό, διότι  $l = \alpha'_4 \alpha \approx 0$ .

### **Αποκλίσεις από τον νόμο του Raoult**

'Όπως ήδη έχει αναφερθεί, πολύ λίγα διαλύματα εμφανίζουν ιδανική συμπεριφορά, (τέλεια διαλύματα). Τα περισσότερα συστήματα, αποκλίνουν από το νόμο του Raoult σε μικρότερο ή μεγαλύτερο βαθμό. Παρουσιάζονται θετικές, και σπανιότερα αρνητικές αποκλίσεις, το είδος των οποίων καθορίζεται από τις αλληλεπιδράσεις των μορίων. Έτσι, θετικές αποκλίσεις εμφανίζονται, όταν τα δύο συστατικά τουμείγματος διαφέρουν στην ενδοπίεση, στην πολικότητα, και στο μήκος της αλύσσου του άνθρακα (προκειμένου για οργανικές ουσίες). Εάν τα δύο συστατικά είναι τέτοια, ώστε να υφίστανται

ισχυρές έλξεις μεταξύ των μορίων των ουσιών A και B και υπάρχει μερικός σχηματισμός κάποιας ενώσεως στην υγρή κατάσταση, μεταξύ των A και B, τότε η τάση ατμών κάθε συστατικού μπορεί να είναι μικρότερη απ' ότι απαιτεί ο νόμος Raoult, οπότε εμφανίζονται αρνητικές αποκλίσεις. Οι παράγοντες όμως στους οποίους οφείλονται οι θετικές αποκλίσεις αποσβένουν την επιδραση της έλξεως μεταξύ A και B και έτσι είναι σπάνια η εμφάνιση διαλυμάτων με αρνητικές αποκλίσεις.

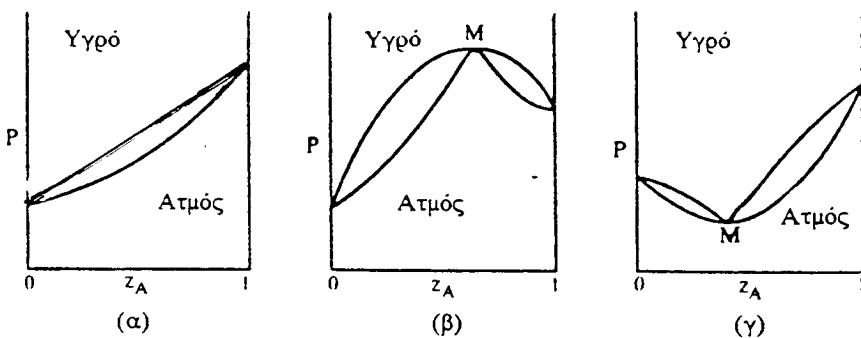
Ανάλογα με το είδος των αποκλίσεων του κάθε συστήματος, διακρίνονται, (α) Συστήματα όπου η ολική τάση ατμών βρίσκεται σε ενδιάμεσες τιμές από αυτές των καθαρών συστατικών, (β) συστήματα όπου, η ολική τάση ατμών παρουσιάζει μέγιστο, (γ) συστήματα όπου η ολική τάση ατμών παρουσιάζει ελάχιστο (σχ. 7α,β,γ). Οι αντίστοιχες του σχήματος 4 καμπύλες, όπου η ολική τάση ατμών δίνεται ως συνάρτηση του γραμμομοριακού κλάσματος της υγράς φάσεως  $x_A$  (υπό  $T = \text{στ.}$ ) είναι:



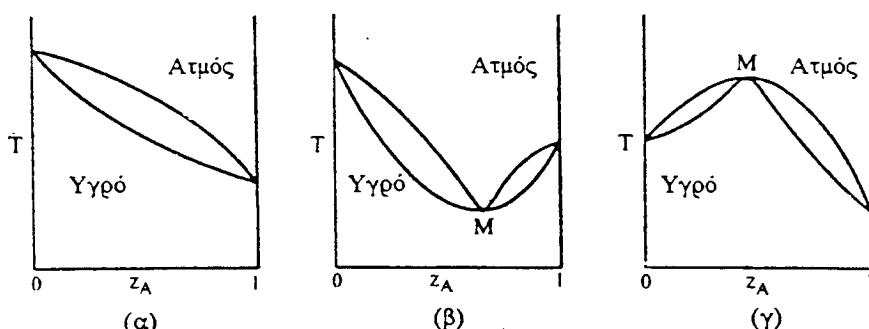
**Σχήμα 7.** Τάση ατμών μειγμάτων, τα οποία παρουσιάζουν θετικές (α, β) ή αρνητικές (γ) αποκλίσεις από τον νόμο Raoult, ως προς το γραμμοκό κλάσμα της υγράς φάσεως ( $x_A$ ). ( $T = \text{σταθερά}$ ).

και λαμβάνοντας υπ' όψιν το γραμμομοριακό κλάσμα της αερίου φάσεως  $y_A$ , καταλήγουν στις μορφές του σχήματος 7.

Από πρακτικής πλευράς είναι προτιμότερη η γραφική απεικόνιση της μεταβολής του ΣΖ ενός μειγματος ως προς τη σύνθεση (υπό  $P = \text{σταθερά}$ ), και τα αντίστοιχα διαγράμματα του σχήματος 8, παρουσιάζονται στο σχήμα 9.



**Σχήμα 8.** Ολική τάση ατμών ως προς την σύνθεση υγράς, αερίου φάσεως συστημάτων που υπακούουν (α) ή παρουσιάζουν θετικές (β) ή αρνητικές αποκλίσεις από τον νόμο Raoult (γ) ( $T = \text{σταθερά}$ ).



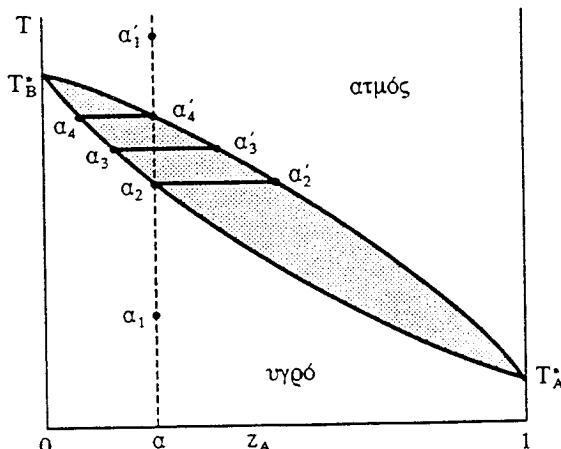
**Σχήμα 9.** Αντίστοιχα διαγράμματα του σχήματος 8. Θερμοκρασία ως προς την σύνθεση υγράς-αερίου φάσεως. ( $P = \text{σταθερά}$ ).

Παρατηρείται ότι στα σχήματα (β) και (γ) οι καμπύλες υγράς και αερίου φάσεως συναντώνται σ' ένα ακρότατο σημείο  $M$ , αζεοτροπικό σημείο, όπου η υγρά και η αέριος φάση έχουν την ίδια σύνθεση. Τα μείγματα αυτά λέγονται αζεοτροπικά και δεν αποτελούν χημικές ενώσεις. Έτσι, όταν αλλάξει η πίεση υπό την οποία γίνεται ο βρασμός, τότε μεταβάλλεται η θερμοκρασία αλλά και η σύνθεση του αζεοτροπικού μείγματος. Το αζεοτροπικό σημείο είναι χαρακτηριστικό του ζεύγους των ουσιών που σχηματίζουν το διάλυμα. Το ΣΖ και η σύνθεση του μείγματος είναι σταθερά και βρίσκεται πάντοτε σε θέση μεγίστου ή ελαχίστου.

Τα διαγράμματα του σχήματος 8 αναφέρονται σε συνθήκες σταθεράς θερμοκρασίας. Η πίεση του συστήματος είναι συνάρτηση του γραμμοδριακού κλάσματος  $z$  και οι τάσεις ατμών των καθαρών συστατικών είναι καθορισμένες για κάθε θερμοκρασία, όπως προκύπτει από την εξίσωση Clausius-Clapeyron. Εάν θεωρήσουμε την πίεση σταθερά, τότε από τις εξισώσεις (27) και (28) φαίνεται ότι θα προκύψει σχέση μεταξύ  $\Sigma Z$  και συγκεντρώσεως. Οι αντίστοιχες καμπύλες παριστάνονται στο σχήμα 9, και παρατηρείται ότι δεν παρουσιάζεται ευθύγραμμο τμήμα, διότι η τάση ατμών δεν είναι γραμμική συνάρτηση του  $\Sigma Z$ .

#### Ερμηνεία διαγραμμάτων σημείου ζέσεως - συνθέσεως

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η διερεύνηση των μεταβολών που υφίσταται ένα μείγμα ουσιών A και B συνθέσεως  $a$ , όταν περνά από καταστάσεις συνεχώς αυξανομένης θερμοκρασίας, (από  $a_1$  έως  $a_1'$ ) με  $P = \text{σταθερά}$  (σχήμα 10).



**Σχήμα 10.** Επίδραση της θερμοκρασίας στην αναλογία υγράς-αερίου φάσεως μείγματος ( $P = \text{σταθερά}$ ).

Η ερμηνεία, είναι παρόμοια με αυτήν του σχήματος 6.

Το σύστημα παραμένει υγρό έως ότου η θερμοκρασία φθάσει την τιμή  $T = a_2$ , όπου αρχίζει η εμφάνιση ιχνών ατμού. Η υγρά φάση

έχει σύνθεση  $\alpha_2$  και η αέριος  $\alpha'_2$ . Ο ατμός  $\alpha_2$  είναι πλουσιότερος στο περισσότερο πτητικό συστατικό A, ενώ το υγρό που μένει είναι πλουσιότερο στο λιγότερο πτητικό συστατικό B. Έτσι δικαιολογείται η συνεχής αύξηση θερμοκρασίας που παρατηρείται κατά την απόσταξη.

Με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας (οπότε το σημείο α κινείται στον ενδιάμεσο χώρο της συνυπάρξεως των δύο φάσεων) η αέριος φάση έχει συγκέντρωση  $\alpha'_3$  και η υγρά  $\alpha_3$ . Η συνολική συγκέντρωση του μείγματος είναι συνεχώς α. Όμως το σημείο αυτό βρίσκεται στο χώρο συνυπάρξεως υγράς-αερίου φάσεως, δεν είναι "πραγματικό", διότι το μείγμα βρίσκεται ουσιαστικά σε δύο φάσεις με συγκέντρωση  $\alpha_3$ ,  $\alpha'_3$ . Τούτο σημαίνει ότι εάν σε ένα δοχείο τοποθετηθεί (υπό P = σταθ.) μείγμα υγρών A, B συνθέσεως α σε μια θερμοκρασία  $T_3$ , τότε στο δοχείο θα υπάρχει ατμός, συγκεντρώσεως  $\alpha_3 = y_A$ , και υγρό συγκεντρώσεως  $\alpha'_3 = x_A$ .

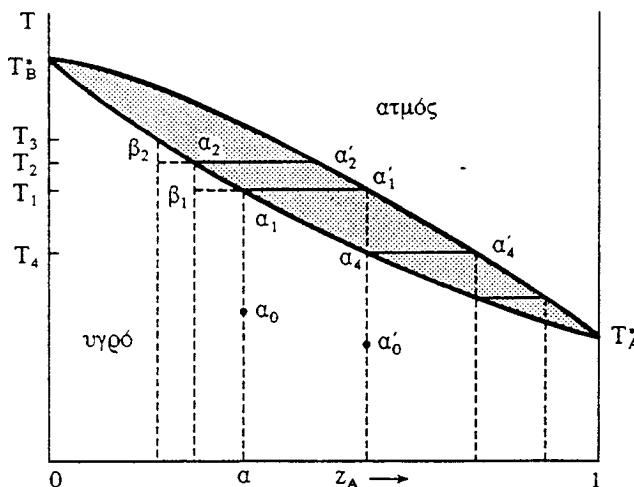
Αυξανόμενης της θερμοκρασίας, φθάνομε στο σημείο  $\alpha'_4$  όπου ο ατμός έχει σύνθεση,  $\alpha'_4 \approx \alpha$  και το υγρό,  $\alpha_4$ . Με ελάχιστη πλέον αύξηση της θερμοκρασίας, το σύστημα θα αποτελείται μόνο από αέριο φάση.

Για τον υπολογισμό της αναλογίας υγράς-αερίου φάσεως ισχύει ο κανόνας του μοχλού.

### Κλασματική απόσταξη

Η διερεύνηση του μείγματος της μορφής του σχήματος 10, αφορά ένα πείδαμα, κατά το οποίο οι ατμοί δεν απομακρύνονται από το σύστημα αλλά βρίσκονται σε ισορροπία με αυτό.

Στην περίπτωση όμως, κατά την οποία η ατμοί απομακρύνονται και συμπυκνώνονται σε άλλο δοχείο, τότε η συνθήκη ισορροπίας δεν είναι εφικτή, και η σύνθεση της υγράς φάσεως αλλάζει διαδοχικά, ενώ το ΣΖ μεταβάλλεται αντίστοιχα. Η διεργασία αυτή αφορά την κλασματική απόσταξη.



Σχήμα 11. Κλασματική απόσταξη διαλυμάτων.

(i) Απόσταξη μείγματος συστατικών  $A$ ,  $B$  τα οποία δεν σχηματίζουν αζεοτροπικό μείγμα. Θεωρούμε μείγμα των συστατικών  $A$  και  $B$ , συνθέσεως  $\alpha$ , το οποίο αρχικά βρίσκεται στην υγρά κατάσταση, έστω στο σημείο  $\alpha_0$ . Τούτο θερμαίνεται μέχρι βρασμού, ο οποίος αρχίζει στη θερμοκρασία ( $T_1$ ) που προσδιορίζεται από το σημείο  $\alpha_1$ . Στη θέση αυτή, το υγρό έχει σύνθεση  $\alpha_1$  και ο ατμός  $\alpha'_1$ . Εφ' όσον ο ατμός είναι πλουσιότερος στο πτητικότερο συστατικό  $A$ , το υγρό που παραμένει θα είναι πλουσιότερο στο λιγώτερο πτητικό συστατικό  $B$ , και η σύνθεσή του  $\alpha_1$  θα έχει πάρει την τιμή, έστω  $\beta_1$ . Το υγρό όμως της συνθέσεως  $\beta_1$  δεν θα ζέει παρά μόνον εάν φθάσει τη θερμοκρασία  $T_2$ , η οποία είναι υψηλότερη της  $T_1$ . Αντίστοιχα ο ατμός που θα προκύψει από τον βρασμό του υγρού, συνθέσεως  $\beta_1$ , θα έχει σύνθεση  $\alpha'_2$  και θα είναι πλουσιότερος σε συστατικό  $B$ . Το υγρό υπόλειμμα θα έχει εκ νέου εμπλουτισθεί σε συστατικό  $B$ , έχοντας νέα σύνθεση  $\beta_2$ . Πάλι η θερμοκρασία θα αυξηθεί μέχρι της τιμής  $T_3$ , ώστε να είναι δυνατός ο βρασμός. Εάν συνεχιστεί η διεργασία αυτή, το ΣΖ του διαλύματος θα φθάσει μέχρι την τιμή  $T_B^*$  και θα ληφθεί στον κλασματήρα το καθαρό συστατικό  $B$ .

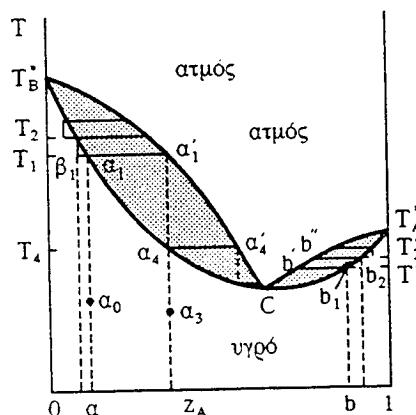
Παρόμοια επεξεργασία υφίστανται και οι ατμοί. Η σύνθεση των ατμών του αρχικού διαλύματος ήταν  $\alpha'_1$ . Εάν υποστούν συμπύκνω-

ση, θα φθάσουν στη σύνθεση έστω  $a'_0$ . Εάν θερμανθούν μέχρι βρασμού, θα φθάσουν στην σύνθεση  $a_4$  και σε θερμοκρασία  $T_4$ , όπου η σύνθεση του απόσταγματος θα είναι πλέον  $a'_4$ . Το απόσταγμα είναι πλουσιότερο στο συστατικό A, από ότι ήταν το αρχικό μείγμα ( $a_4$ ).

Εάν συνεχιστεί η διεργασία συμπυκνώσεως-απόσταξης είναι προφανές ότι θα ληφθεί τελικά απόσταγμα απότελουμένο από καθαρό συστατικό A. Από τα ανωτέρω συμπεράσματα ότι, μείγματα συστατικών που ανταποκρίνονται στη μορφή των διαγραμμάτων 8a, 9a, μπορούν να διαχωρισθούν με κλασματική απόσταξη στα καθαρά συστατικά τους.

(ii) Απόσταξη μείγματος συστατικών A, B τα οποία σχηματίζουν αζεοτροπικό μίγμα σε θέση ελαχίστου. Θεωρούμε ένα σύστημα συστατικών που εμφανίζει ελάχιστο, και περιγράφεται στο σχήμα 12.

Αρχικά το μείγμα έχει σύνθεση  $\alpha$ , και βρίσκεται στην υγρά κατάσταση, έστω στο σημείο  $a_0$ . Θερμαίνεται μέχρι θερμοκρασίας  $T_1$ , οπότε η υγρά φάση λαμβάνει την τιμή  $a_1$ , ενώ ο ατμός έχει σύνθεση  $a'_1$  και είναι πλουσιότερος στο συστατικό A. Το υπόλειμμα θα είναι πλουσιότερο στο συστατικό B, οπότε το σημείο  $a_1$  θα μετακινηθεί έστω στο σημείο  $\beta_1$ . Για να γίνει δυνατός ο βρασμός του μείγματος  $\beta_1$ , θα πρέπει η θερμοκρασία να ανέβει από  $T_1$  σε  $T_2$ . Σύμφωνα με τους



Σχήμα 12. Κλασματική απόσταξη διαλυμάτων με αζεοτροπικό σημείο σε θέση ελαχίστου.

ιδιους συλλογισμούς, εάν συνεχισθεί η απόσταξη, θα ληφθεί σαν υπόλοιπο στο δοχείο βρασμού, το καθαρό συστατικό B, όταν η θερμοκρασία θα έχει τελικά φθάσει την τιμή  $T_B^*$ .

Θεωρούμε τώρα τους ατμούς συγκεντρώσεως  $a_1'$  που προκύπτουν από το αρχικό διάλυμα συγκεντρώσεως  $a$ . Οι ατμοί λαμβάνονται σε χωριστό δοχείο και συμπυκνώνονται (ψύχονται), έστω μέχρι το σημείο  $a_3$ . Στη συνέχεια θερμαίνονται μέχρι τη θερμοκρασία  $T_4$ , οπότε η σύνθεση προσδιορίζεται από το σημείο  $a_4$ . Το διάλυμα ζέει και εμφανίζεται ατμός συνθέσως  $a_4'$ . Εάν η διαδικασία συνεχισθεί είναι προφανές ότι η διεργασία θα σταματήσει, όταν η θερμοκρασία φθάσει στην καθοριζόμενη από το αζεοτροπικό σημείο. Τότε το απόσταγμα θα έχει την συγκέντρωση C και δεν είναι δυνατόν να διαχωρισθεί πλέον στα καθαρά συστατικά του, εφ' όσον οι ατμοί  $9a$  έχουν την ίδια σύνθεση με το διάλυμα.

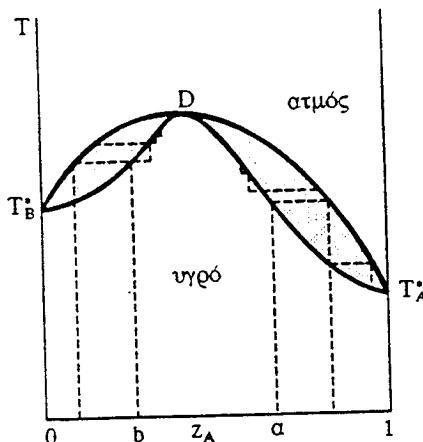
Θεωρούμε ένα υγρό μείγμα των συστατικών A, B, του οποίου η σύνθεση βρίσκεται μεταξύ της αζεοτροπικής C και του καθαρού συστατικού A, στο σημείο b.

Εάν το μείγμα θερμανθεί μέχρι  $T_1'$  στο σημείο  $b_1$ , τότε εμφανίζεται ατμός συνθέσεως  $b'$  (πλουσιότερος σε συστατικό B) ενώ το υγρό μείγμα που παραμένει αποκτά συγκέντρωση μεγαλύτερης περιεκτικότητας σε συστατικό A, που αντιστοιχεί στο σημείο  $b_1'$ . Εάν αυτό θερμανθεί από τη θερμοκρασία  $T_1'$  μέχρι έστω την θερμοκρασία  $T_2$ , θα εμφανισθεί ατμός συνθέσεως  $b''$ , και υγρό συνθέσεως  $b_2$ . Εάν η διεργασία συνεχισθεί, θα ληφθεί καθαρό συστατικό A. Αντίστοιχη διαδικασία ακολουθείται για την επεξεργασία της αερίου φάσεως  $b'$ . Ψύχοντας διαδοχικά τον ατμό  $b'$ , θα ληφθεί τελικά, σαν απόσταγμα το αζεοτροπικό μείγμα συνθέσεως C. Σύμφωνα με τα προηγούμενα, συμπεραίνεται ότι, συστήματα με αζεοτροπικό σημείο σε θέση ελαχίστου, δίνουν, κατά την κλασματική απόσταξη, ως απόσταγμα, μείγμα αζεοτροπικής συνθέσεως C, και ως υπόλειμμα, το καθαρό συστατικό A, ή B ανάλογα με την αρχική σύσταση του μείγματος. (Εάν η αρχική σύνθεση είναι μεταξύ του καθαρού A και του αζεοτροπικού μείγματος, λαμβάνεται το συστατικό A, εάν μεταξύ καθαρού B και αζεοτροπικού, το συστατικό B).

(iii) Απόσταξη μείγματος συστατικών A, B τα οποία σχηματίζουν αζεοτροπικό μείγμα σε θέση μεγίστου. Συστήματα με αζεοτροπικό

σημείο σε θέση μεγίστου, δίνουν κατά την κλασματική απόσταξη, ως υπόλειψη μείγμα μείγμα αζεοτροπικής συνθέσεως D, και ως απόσταγμα, το καθαρό συστατικό A ή B, ανάλογα με την αρχική σύνθεση του μείγματος.

(Εάν η αρχική σύνθεση είναι a, τότε θα ληφθεί το καθαρό συστατικό A, εάν είναι b, θα ληφθεί το καθαρό συστατικό B).



**Σχήμα 13.** Κλασματική απόσταξη διαλυμάτων με αζεοτροπικό σημείο σε θέση μεγίστου.

Ο διαχωρισμός των συστατικών ενός μείγματος σύμφωνα με τα προηγούμενα, θα ήταν πολύ επίπονος, γιατί θα έπρεπε να γίνονται συνεχείς αποστάξεις και συμπυκνώσεις. Το ίδιο αποτέλεσμα επιτυγχάνεται όμως με τη χρήση αποστακτικών στήλων. Στις στήλες αυτές οι προαναφερθείσες αποστάξεις γίνονται διαδοχικά, χάρις σε μια σειρά επιθεμάτων που υπάρχουν στην στήλη, οπότε τελικά, το πτητικό συστατικό εμφανίζεται στο άνω τμήμα και το λιγότερο πτητικό στο κατώτερο τμήμα της στήλης.

### Βιβλιογραφία

1. "Physical Chemistry" P.W. Atkins (W.Freeman 1978)
2. "Electrolytic Solutions" R.A.Robinson, R.H.Stokes (Butterworths 1959)
3. "Physical Chemistry" I.N.Levine (McGraw Hill 2001)
4. "Physical Chemistry" G.W.Castellan (Addison-Wesley 1990)

## 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.

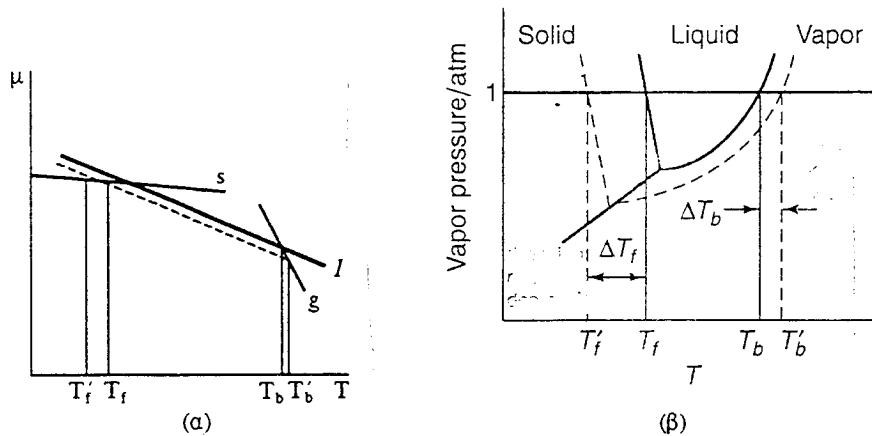
Η διαμόρφωση των τιμών των ιδιοτήτων αυτών βασίζεται στην ελάττωση του χημικού δυναμικού (μιας καθαράς ουσίας i), όταν διαλυθεί σ' αυτή κάποια άλλη, υπό σταθερή θερμοκρασία, σύμφωνα με την σχέση:

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

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  $T'_f$ .

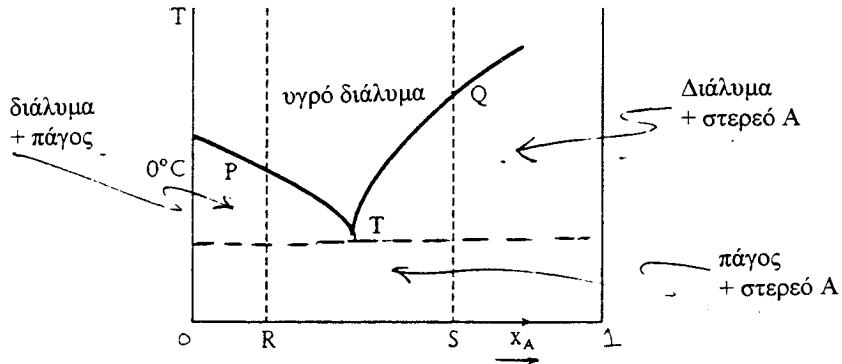


**Σχήμα 1.** Προσθετικές ιδιότητες.

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*

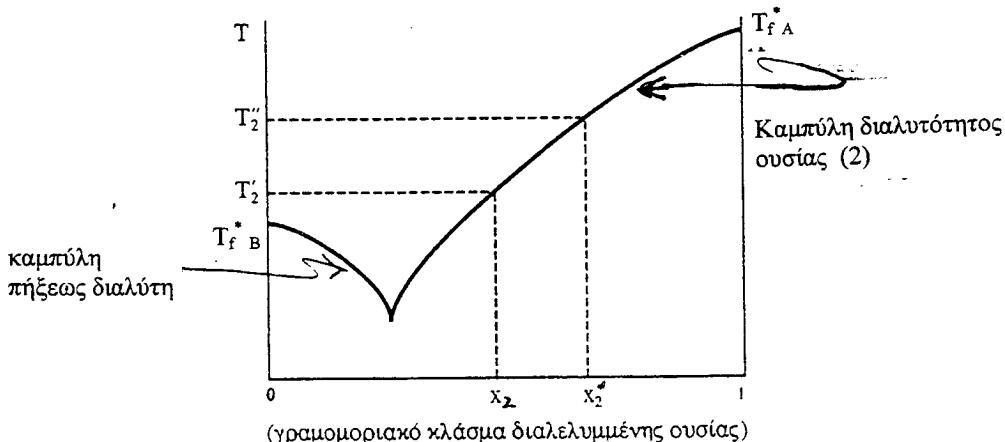
Εάν θεωρήσουμε ότι η εξίσωση (9) αναφέρεται στο τμήμα Q της καμπύλης του σχήματος 2, τότε η παράγωγος  $\left( \frac{\partial \ln x}{\partial T} \right)_P$  δεν είναι τίποτε άλλο από τον θερμικό συντελεστή της διαλυτότητας της

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

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

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

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

$$\begin{aligned} d(\Delta T) &= v K_f dm \\ \text{ή} \\ \Delta T &= v K_f m \end{aligned} \quad (63)$$

Από την εξίσωση αυτή είναι δυνατός ο προσδιορισμός του αριθμού  $v$  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  $vmK_f$ .

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

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

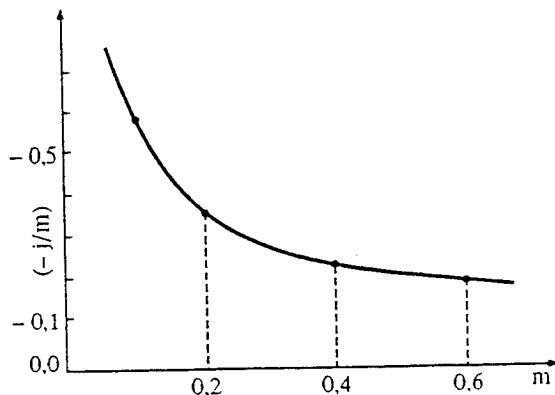
Ολοκληρώνοντας από  $m = 0$  έως  $m$ , οπότε θα είναι  $\gamma_2 = 1$  και  $j = 0$ , προκύπτει:

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

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

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).

## ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΟΣ

Στο προηγούμενο θέμα εξετάσαμε τις συνθήκες για την ισορροπία φάσεων μεταξύ ιδανικών ή ιδανικώς αραιών διαλυμάτων και των ατμών τους (νόμοι Raoult και Henry) καθώς και τις διαφορές μεταξύ των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων ενός ιδανικού διαλύματος και των ιδιοτήτων των καθαρών συστατικών ( $\Delta H_M$ ,  $\Delta V_M$ ,  $\Delta S_M$ ,  $\Delta G_M$ ). Ομως όλα τα διαλύματα στην πραγματικότητα είναι μη ιδανικά. Οι αποκλίσεις από την ιδανικότητα πολλές φορές είναι μεγάλες και πρέπει να ληφθούν υπ'όψιν ώστε τα αποτελέσματα να είναι αξιόπιστα.

Στα πραγματικά διαλύματα τα χημικά δυναμικά εκφράζονται ως προς την ενεργότητα.

**Ενεργότητες ιόντων στο διάλυμα. Συντελεστής ενεργότητος. Καταστάσεις αναφοράς**

Τα χημικά δυναμικά είναι οι θερμοδυναμικές ιδιότητες – “κλειδιά” – για τον υπολογισμό όλων των άλλων θερμοδυναμικών ιδιοτήτων.

Η θερμοδυναμική κατάσταση των συστατικών ενός διαλύματος εκφράζεται με το χημικό δυναμικό. Η εξάρτηση της ενεργότητος ενός σωματιδίου  $i$  από το χημικό δυναμικό δίνεται ως

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln \alpha_i \quad \text{ή} \quad \mu_i = \mu_i^* + RT \ln \gamma_i x_i \quad (1)$$

Η κατάσταση αναφοράς  $\mu_i^*$  ορίζεται ανάλογα με το σύστημα που μελετάται και βασίζεται στο γεγονός ότι ένα συστατικό, σε πραγματικό διάλυμα, πλησιάζει την ιδανική συμπεριφορά είτε στην κατάσταση  $x_i \rightarrow 1$  είτε στην  $x_i \rightarrow 0$ . Υιοθετούνται επομένως οι εξής δύο παραδοχές :

Η πρώτη παραδοχή αναφέρεται σε διαλύματα (μείγματα υγρών συστατικών) όπου η συγκέντρωση  $x_i$  είναι δυνατόν να παίρνει τιμές από 0 έως 1 για οποιοδήποτε από τα δύο συστατικά. (π.χ. διάλυμα νερού – αιθανόλης). Τότε η κατάσταση  $\mu_i^*$  αφορά το καθαρό συστατικό στην ίδια πίεση και θερμοκρασία με το διάλυμα. Για κάθε συστατικό θα ισχύει ότι  $\gamma_i \rightarrow 1$  όταν  $x_i \rightarrow 1$ .

Η δεύτερη παραδοχή αναφέρεται σε διαλύματα όπου το ένα συστατικό (συμβολίζεται ως 1), βρίσκεται σε περίσσεια (διαλύτης) και η τιμή του γραμμομοριακού κλάσματος του πλησιάζει την μονάδα, ενώ το δεύτερο συστατικό (συμβολίζεται ως 2) βρίσκεται σε πολύ μικρή ποσότητα (π.χ. διαλύματα στερεών ή αερίων σε υγρά). Η κατάσταση αναφοράς για τον διαλύτη (1) είναι αυτή του καθαρού συστατικού,  $\mu_1^*$  στην ίδια πίεση και θερμοκρασία και σύμφωνα με τα προηγούμενα θα ισχύει για αυτόν ότι  $\gamma_1 \rightarrow 1$  όταν  $x_1 \rightarrow 1$ .

Όμως για την ουσία (2), η κατάσταση αναφοράς είναι μία υποθετική κατάσταση (η ίδια με αυτήν που ορίσθηκε στα ιδανικώς αραιά διαλύματα σελ. 68, 69), όπου ισχύει ο νόμος του Henry και η οποία ορίζεται από την κατάσταση της απείρου αραιώσεως της ουσίας αυτής, που ισχύει ότι  $\gamma_2 \rightarrow 1$  όταν  $x_1 \rightarrow 1$ . (βλ. Σχήμα 2, σελ. 69).

Τα διαλύματα των ηλεκτρολυτών παρουσιάζουν σημαντικές αποκλίσεις από την ιδανική κατάσταση ακόμη και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις όπου ένα μη ηλεκτρολυτικό διάλυμα θα συμπεριφερόταν ιδανικά

Εστω ηλεκτρολύτης ι της μορφής  $M_{v+}X_{v-}$  (όπου  $M_{v+}X_{v-} \leftrightarrow v_+M^{z+} + v_-X^{z-}$ ) σε  $n_A$  moles διαλύτη.

Εφ'όσον οι τιμές  $\mu_+$  και  $\mu_-$  δεν είναι δυνατόν να προσδιορισθούν πειραματικά ορίζεται το χημικό δυναμικό του ηλεκτρολύτη στο διάλυμα ως

$$\mu_+ \equiv \left( \frac{\partial G}{\partial n_+} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

Και αντίστοιχα για το  $\mu_-$  (όπου  $G$  η ενέργεια Gibbs του διαλύματος). Εφ'όσον όμως τα μεγέθη αυτά δεν είναι μετρήσιμα ορίζεται το χημικό δυναμικό του ηλεκτρολύτη στο διάλυμα ( $\mu_i$ ) ως

$$\mu_i \equiv \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_A}$$

Η εξάρτηση του χημικού δυναμικού του άλατος θα δίνεται από την εξίσωση  $\mu_i = v_+ \mu_+ + v_- \mu_-$  όπου  $v = v_+ + v_-$  είναι ο ολικός αριθμός των ιόντων που παράγονται από 1 mol ηλεκτρολύτη και προκύπτει η

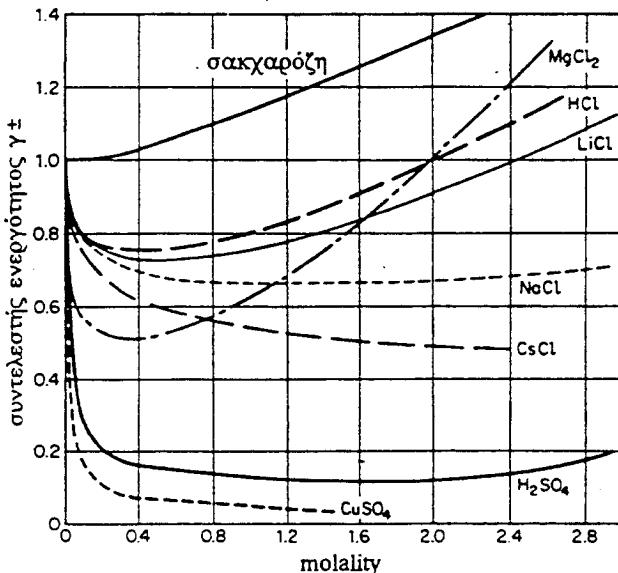
$$\mu_i = (v_+ \mu_+^* + v_- \mu_-^*) + v R T \ln \alpha_{\pm} \quad (2)$$

όπου  $\alpha_{\pm}$  ο μέσος συντελεστής ενεργότητος που ορίζεται ως  $\alpha_{\pm} = (\alpha_+^{v+} \alpha_-^{v-})^{1/v}$  αντίστοιχα ορίζεται και ο μέσος συντελεστής ενεργότητος και η μέση ιοντική molality, οπότε ισχύει ότι  $\alpha_{\pm} = m_{\pm} \gamma_{\pm}$ .

Ο προσδιορισμός των συντελεστών ενεργότητος μπορεί να γίνει με διαφόρους μεθόδους, μερικές από τις οποίες είναι, η μέτρηση της τάσεως ατμών, του σημείου τήξεως, της διαλυτότητος καθώς επίσης και από μετρήσεις της ΗΕΔ. Ενδεικτικά δίνονται πειραματικές τιμές του συντελεστή ενεργότητος για διάφορες ουσίες στον πίνακα 1 και αποδίδονται γραφικά στο σχήμα 1

**Πίνακας 1:** Μέσοι συντελεστές ενεργότητος υδατικών διαλυμάτων ηλεκτρολυτών σε 25°C.

Molality	HCl	NaCl	KCl	HBr	NaOH	CaCl <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ZnSO <sub>4</sub>	LaCl <sub>3</sub>	In <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
0.001	0.966	0.966	0.966	—	—	0.888	0.881	—	0.734	0.853	—
0.005	0.930	0.928	0.927	0.930	—	0.789	0.767	0.643	0.477	0.716	0.16
0.01	0.906	0.903	0.902	0.906	0.899	0.732	0.708	0.545	0.337	0.637	0.11
0.02	0.878	0.872	0.869	0.879	0.860	0.669	0.642	0.455	0.298	0.552	0.08
0.05	0.833	0.821	0.816	0.838	0.805	0.584	0.556	0.341	0.202	0.417	0.035
0.10	0.798	0.778	0.770	0.805	0.759	0.524	0.502	0.266	0.148	0.356	0.025
0.20	0.763	0.732	0.719	0.782	0.719	0.491	0.448	0.210	0.104	0.298	0.021
0.50	0.769	0.679	0.652	0.790	0.681	0.510	0.376	0.155	0.063	0.303	0.014
1.00	0.811	0.656	0.607	0.871	0.667	0.725	0.325	0.131	0.044	0.387	—
1.50	0.898	0.655	0.586	—	0.671	—	0.290	—	0.037	0.533	—
2.00	1.011	0.670	0.577	—	0.685	1.554	—	0.125	0.035	0.954	—
3.00	1.31	0.719	0.572	—	—	3.384	—	0.142	0.041	—	—



**Σχήμα 1.** Μέσος συντελεστής ενεργότητος υδατικών διαλυμάτων διαφόρων ηλεκτρολυτών ως συνάρτηση της συγκεντρώσεως ( $\theta = 25^\circ\text{C}$ ). Η σακχαρόζη εμφανίζεται για σύγκριση.

Από τις καμπύλες του σχήματος 1 φαίνεται ότι σε χαμηλές συγκεντρώσεις η μέσος συντελεστής ενεργότητος πλησιάζει την μονάδα για όλες τους τύπους ηλεκτρολυτών. Οσο αυξάνει η συγκέντρωση παρουσιάζονται αποκλίσεις οι οποίες είναι τόσο μεγαλύτερες όσο μεγαλύτερο είναι το γινόμενο των σθενών του ηλεκτρολύτη. Η εξάρτηση του  $\gamma \pm$  από τη συγκέντρωση αναπτύσσεται στη θεωρία Debye-Hückel.

Οι Lewis και Randall (1921) εισήγαγαν την *ιοντική ισχύ* ( $I$ ) με σκοπό την καλυτερη απεικόνηση της μεταβολής των συντελεστών ενεργότητος με την συγκέντρωση, ειδικά στις περιπτώσεις ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων. Η ιοντική ισχύς είναι μέτρο της εντάσεως του ηλεκτρικού πεδίου και οφείλεται στην παρουσία κάθε ιόντος του διαλύματος ορίζεται δε ως

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$

(Κατά τον υπολογισμό της ιοντικής ισχύος πρέπει να χρησιμοποιούνται οι πραγματικές συγκεντρώσεις).

### Ιοντικά διαλύματα-θεωρία Debye- Hückel.

Σε αντίθεση με τα μη ηλεκτρολυτικά διαλύματα, τα περισσότερα ηλεκτρολυτικά εμφανίζουν μη ιδανική συμπεριφορά.. Οι διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ των αφορτίστων σωματιδίων εξαρτώνται γενικά από το  $1/r^7$ , όπου  $r$  η μεταξύ τους απόσταση. Ετσι ένα μη ηλεκτρολυτικό διάλυμα  $0.1\text{m}$  θεωρείται ιδανικό. Όμως σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα όπου εξασκούνται δυνάμεις Coulomb μεταξύ των σωματιδίων, αυτές θα είναι συνάρτηση του  $1/r^2$ . Τούτο σημαίνει ότι ακόμη και σε πολύ αραιό διάλυμα ( $0.05\text{m}$ ) οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις είναι αρκετά μεγάλες ώστε να προκαλέσουν αποκλίσεις από την ιδανική συμπεριφορά. Ετσι στις περισσότερες περιπτώσεις αντικαθίσταται συγκέντρωση με την ενεργότητα.

Επομένως αλληλεπιδράσεις υπάρχουν ακόμα και σε αρκετά αραιά διαλύματα.. Στην διερεύνηση των αλληλεπιδράσεων που εμφανίζονται σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα μεταξύ του ιόντος αναφοράς και των ιόντων που το περιβάλλουν, συμβάλλει η θεωρία των Debye- Hückel (1923).

Σύμφωνα με την θεωρία αυτή, τα ιόντα αντιμετωπίζονται ως σημειακά φορτία και ο διαλύτης ως συνεχές διηλεκτρικό μέσο με διηλεκτρική σταθερά, ίση με  $\epsilon$ . Τα ιόντα σε ένα διάλυμα δεν είναι ομοιόμορφα κατανεμημένα αλλά περιβάλλονται από ιόντα

αντιθέτου φορτίου. Το διάλυμα στο σύνολό του θα είναι ουδέτερο, κάθε ιόν όμως βρίσκεται στο κέντρο μιας σφαίρας και περιβάλλεται από ιόντα αντιθέτου φορτίου, συνεχώς κινούμενα. Σχηματίζεται επομένως μία «ιοντική ατμόσφαιρα».

Η προσέγγιση του προβλήματος γίνεται ως εξής: Θεωρούμε μία υποθετική κατάσταση αναφοράς, εκείνη στην οποία τα ιόντα, αρχικά, κατέχουν μεν τις ίδιες θέσεις στο διάλυμα, όμως δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις από το περιβάλλον. (Τέτοια είναι η κατάσταση της απείρου αραιώσεως). Στη συνέχεια θεωρούμε ότι εμφανίζονται αλληλεπιδράσεις. Η διεργασία μετάβασης από την αρχική κατάσταση όπου δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις σε τελική κατάσταση όπου υπάρχουν, απεικονίζει ουσιαστικά τις αλληλεπιδράσεις ενός ιόντος αναφοράς  $i$ , με τον ιοντικό του περίγυρο  $I$  και θα ισούται με τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs για την μετάβαση αυτή,  $\Delta G_{i,I}$ . Όμως σε συνθήκες σταθερής πίεσης και θερμοκρασίας η  $\Delta G$  ισούται με το έργο  $w$ , το οποίο είναι οποιοδήποτε έργο πλην του έργου εκτονώσεως. Το έργο στην προκειμένη περίπτωση αφορά την μεταφορά ενός mole ιόντων από την άπειρη αραίωση έως τη συγκεκριμένη συγκέντρωση στον ίδιο διαλύτη και δεν είναι άλλο από το έργο που καταναλώθηκε για την φόρτιση του συστήματος,  $\Delta G_{i,I} = w$ .

Θεωρώντας την γραμμομοριακή τιμής της ενέργειας Gibbs, το χημικό δυναμικό,  $\mu$ , το πρόβλημα ανάγεται στον υπολογισμό του έργου φορτίσεως σύμφωνα με την εξίσωση

$$\Delta \mu_{i,I} = wN \quad (N, \text{αριθμός Avogadro}) \quad (3)$$

Η διαφορά των χημικών δυναμικών ταυτίζεται με την διαφορά της ελεύθερης ενθαλπίας μεταξύ της ιδανικής υποθετικής κατάστασης (αφόρτιστης) και της πραγματικής (φορτισμένης).

Σε ιδανικό διάλυμα ισχύει για κάθε ιόν  $i$  (εκφράζοντας την συγκέντρωση ως molality) ότι,

$$\mu_{\text{idav}} = \mu_i^* + RT \ln m_I \quad (4)$$

ενώ για πραγματικό,

$$\mu_{\text{pragm}} = \mu_i^* + RT \ln a_i \quad (4a)$$

Η διαφορά των εξισώσεων για την πραγματική και ιδανική κατάσταση δίνει οτι

$$\Delta \mu_{i,I} = \mu_{\text{pragm}} - \mu_{\text{idav}} = \mu_i^* + RT \ln \gamma_I \quad (5)$$

άρα

$$\Delta \mu_{i,I} = w_e N = RT \ln \gamma_I \quad (5a)$$

Το πρόβλημα ανάγεται στον υπολογισμό του έργου που απαιτείται για τη φόρτιση 1 mole ιόντων, από την κατάσταση μηδενικού φορτίου μέχρι τη θέση την οποία κατέχουν στο διάλυμα, όπου το φορτίο είναι  $z_i e_o$ .

Θεωρώντας το ιόν με την ατμοσφαιρά του, ως σφαίρα ακτίνας  $r$ , το έργο για τη φόρτισή της θα ορίζεται από την

$$w = \int_0^{q=z_i e} \psi dq = \int_0^{z_i e} \frac{q}{\epsilon r} dq = \frac{(z_i e)^2}{2 \epsilon r} \quad (6)$$

( $\epsilon$ : διηλεκτρική σταθερά)

Επομένως το έργο για τη φόρτιση 1 mole ιόντων θα είναι

$$w = N \int_0^{q=z_i e} \psi dq = N \int_0^{z_i e} \frac{q}{\varepsilon r} dq = N \frac{(z_i e)^2}{2 \varepsilon r} = N \frac{z_i e}{2} \frac{z_i e}{\varepsilon r} \quad (7)$$

όμως το ηλεκτροστατικό δυναμικό ( $\psi$ ) στην επιφάνεια μιας σφαίρας ισούται με  $q/\varepsilon r$  και τελικά

$$\psi = z_i e / \varepsilon r \quad (8)$$

Προκύπτει επομένως από την εξ. 7 ότι

$$\Delta \mu_{i-I} = \frac{z_i e}{2} N \psi \quad (9)$$

και το πρόβλημα ανάγεται στον υπολογισμό του ηλεκτροστατικού δυναμικού  $\psi$  που παράγεται στην επιφάνεια του ιοντος αναφοράς, από τα υπόλοιπα ιόντα του διαλύματος. Ουσιαστικά απαιτείται η διερεύνηση της κατανομής του φορτίου γύρω από το ίον κάτι που θα ήταν εφικτό αν ήταν γνωστή η κατά μέσο χρόνο κατανομή των ιόντων γύρω από αυτό. Το πρόβλημα αντιμετωπίστηκε από τους Debye –Hückel με τα εξής αποτελέσματα:

Τα ιόντα κατανέμονται σφαιρικά γύρω από το ίον αναφοράς φορτίου  $z_i e$ , σχηματίζοντας ένα «νεφος», με φορτίο ίσο προς ( $-z_i e$ ), (κάτι που αναμένονταν για λόγους ηλεκτροουδετερότητας). Το φορτίο αυτό εμφανίζεται ότι «εκδηλώνεται» σε συγκεκριμένη απόσταση από το ίον αναφοράς εξαρτώμενη από τον διαλύτη και το είδος των ιόντων (φορτίο). Η απόσταση αυτή ονομάζεται πάχος ή ακτίνα της ιοντικής ατμόσφαιρας ή αντίστροφο μήκος Debye- Hückel, γράφεται ως  $\kappa^{-1}$  και ορίζεται από τη σχέση

$$\kappa^{-1} = \frac{\varepsilon K T}{4 \pi} \frac{1}{\sum_i n_i^o z_i^2 e} \quad (7)$$

(όπου  $K$ , η σταθερά Boltzmann,  $n_i^o$  ιόντα ανά μονάδα όγκου σε απόσταση όπου δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις)

Αποδεικνύεται με κατάλληλη επεξεργασία των ανωτέρω εξισώσεων, ότι το ηλεκτροστατικό δυναμικό, στην επιφάνεια μιας φορτισμένης σφαίρας (ιόντος), που οφείλεται στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ αυτου του ιόντος και των άλλων που το περιβάλλουν, εκφράζεται από την εξίσωση,

$$\psi_{cloud} = - \frac{z_i e}{\varepsilon \kappa^{-1}} \quad (8)$$

και είναι ανεξάρτητο από την ακτίνα του ιοντος αναφοράς. Η εξίσωση αυτή εκφράζει ότι το ιοντικό νέφος ισοδυναμεί προς φορτίο, ίσο προς ( $-z_i e$ ), που βρίσκεται σε απόσταση  $\kappa^{-1}$  από το κεντρικό ίον (ιόν αναφοράς). Από την εξίσωση 9 προκύπτει, θέτοντας  $\psi = \psi_{νεφονς}$  και  $w = N(z_i e / 2) \psi$  ότι,

$$\Delta \mu_{i-I} = N \frac{z_i e}{2} \left( - \frac{z_i e}{\varepsilon \kappa^{-1}} \right) \quad (9)$$

και

$$\Delta \mu_{i-I} = - \frac{(z_i e)^2}{2 \varepsilon \kappa^{-1}} N \quad (10)$$

επομένως από τον συνδιασμό των εξ. 5 και 9 προκύπτει

$$\Delta \mu_{i-I} = RT \ln \gamma_i = - \frac{(z_i e)^2}{2 \varepsilon \kappa^{-1}} N \quad (11)$$

απ' όπου προκύπτει η σχέση

$$\log \gamma_{\pm} = -A z_i^2 I^{1/2} \quad (12)$$

Η εκφραση αυτή αποτελεί τον οριακό νόμο Debye-Hückel. Η μορφή αυτή εφαρμόζεται για διαλύματα μέχρι 0.01M. Για μεγαλύτερες τιμές, έως 0.1M παρουσιάζονται αποκλίσεις μεταξύ των πειραματικών τιμών και αυτών που προβλέπει ο οριακός νόμος όπως φαίνεται και από την καμπύλη I του σχήματος 2. Για πολλούς ηλεκτρολύτες η εξάρτηση του  $\log \gamma_{\pm}$  για μικρές τιμές ιοντικής ισχύος είναι γραμμική και δίνει την σωστή κλίση. (για τον λόγο αυτό η εξίσωση αυτή ονομάζεται και οριακός νόμος). Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ο  $\log \gamma_{\pm}$  γίνεται σημαντικά λιγότερο αρνητικός από ότι προβλέπει ο οριακός νόμος (σχήμα 2 καμπύλη II) και σε αρκετά μεγάλες τιμές ιοντικής ισχύος, μπορεί να πάρει και θετικές τιμές (καμπύλη III). Η σημασία αυτών των αποκλίσεων, σε συνδιασμό με την διαλυτότητα των αλάτων δίνεται στη σελ. 110

Έχουν διατυπωθεί πολλές θεωρίες για την ερμηνεία των αποκλίσεων από τον οριακό νόμο. Πρέπει να σημειωθούν λοιπόν τα εξής: Κατά την διατύπωση του οριακού νόμου έχει αγνοηθεί ότι τα ιόντα δεν είναι «αμελητέων» διαστάσεων και δεν έχει ληφθεί υπ' όψιν πόσο κοντά μπορούν να πλησιάσουν, επίσης δεν έχει ληφθεί υπ' όψιν ότι η διηλεκτρική σταθερά του διαλύτη εμφανίζει «τοπικές» διακυμάνσεις λόγω της επιδράσεως του διαλύτη με τα ιόντα (η επιδιαλύτωση των ιόντων δεν είχε περιληφθεί στη διατύπωση της θεωρίας). Θεωρώντας ότι τα κέντρα των ιόντων δεν μπορούν να πλησιάσουν περισσότερο από μία απόσταση  $d$ , διατυπώνεται η εξίσωση

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{Az_+|z_-|I^{1/2}}{1+BdI^{1/2}} \quad (13)$$

Η τιμή  $d$  είναι μέγεθος υπολογιζόμενο πειραματικά και ονομάζεται απόσταση ελαχίστης προσέγγισης. Η εξίσωση δεν ερμηνεύει τις θετικές τιμές που εμφανίζονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις (σχ.2 καμπύλη III). Στις περιπτώσεις αυτές πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν και ο προσανατολισμός των μορίων του διαλύτη γύρω από κάθε ιόν. Το αποτέλεσμα του προσανατολισμού αυτού είναι η ελάττωση της διηλεκτρικής σταθεράς στην περιοχή κοντά στο κεντρικό ιόν αναφοράς. Θεωρώντας ότι η αύξηση είναι ανάλογος της ιοντικής συγκέντρωσης εισάγεται ένας επί πλέον όρος  $CI$ , όπου  $C$  σταθερά.

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{Az_+|z_-|I^{1/2}}{1+BdI^{1/2}} + CI \quad (14)$$

Σε μεγάλες συγκεντρώσεις ο όρος αυτός υπερισχύει και ο  $\log \gamma_{\pm}$  δίνει γραμμικότητα ως προς την  $I$ . Η συσσώρευση των μορίων του διαλύτη στην περιοχή κοντά στο ιόν είναι ο παράγων που οδηγεί στο φαινόμενο της εξαλατώσεως. Ο όρος  $CI$  ονομάζεται σταθερά εξαλατώσεως.

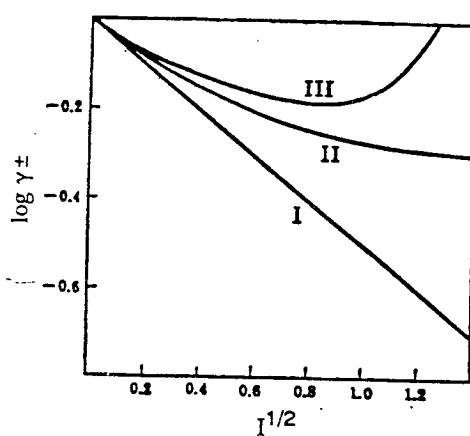
Οι τιμές των σταθερών  $A$  και  $B$  αποδίδονται από τις εξισώσεις 15,16 και εξαρτώνται από τη θερμοκρασία και τον διαλύτη.

$$A = \frac{e^2}{2.303(\varepsilon KT)^{3/2}} \left[ \frac{2\pi N}{1000} \right]^{1/2} \quad (15)$$

$$B = \left[ \frac{8\pi Ne^2}{1000 \varepsilon KT} \right]^{1/2} \quad (16)$$

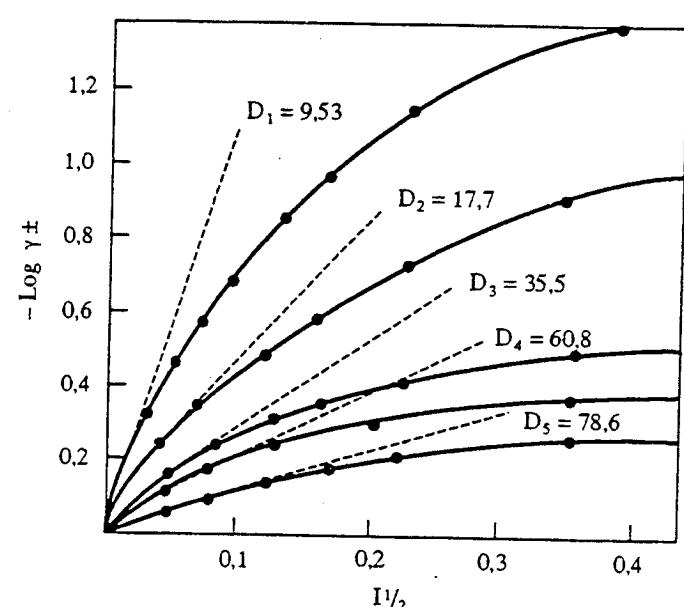
### Διερεύνηση της εξισώσεως Debye - Hückel

Οι εξισώσεις Debye-Hückel δεν αφορούν μόνο διαλύματα ισχυρών ηλεκτρολυτών αλλά έχουν γενική εφαρμογή και ο μόνος περιορισμός είναι ότι οι συγκεντρώσεις πρέπει να είναι οι ενεργές. Για μη πλήρως διασταμένους ηλεκτρολύτες πρέπει να είναι γνωστός ο βαθμός διαστάσεώς τους επειδή όμως συνήθως δεν είναι γνωστός με αρκετή ακρίβεια, οι αποκλίσεις που παρατηρούνται σε ηλεκτρολύτες μεγάλου σθένους οφείλονται στην ατελή διάστασή τους. Στο σχ.3 φαίνονται οι οριακές κλίσεις που έχουν υπολογισθεί θεωρητικά και οι οποίες πρέπει να έχουν την τιμή ( $Z \cdot Z_A$ ). Η επίδραση του σθένους στην εξάρτηση του συντελεστή ενεργότητος από τη συγκέντρωση είναι σε συμφωνία με την θεωρία (σχ.3). Παρατηρείται επίσης ότι για ηλεκτρολύτες με τον ίδιο τύπο σθένους η οριακή κλίση υπό σταθερή θερμοκρασία είναι αντιστρόφως ανάλογη της διηλεκτρικής σταθεράς του διαλύτη. (σχ.4) εξ.15,16



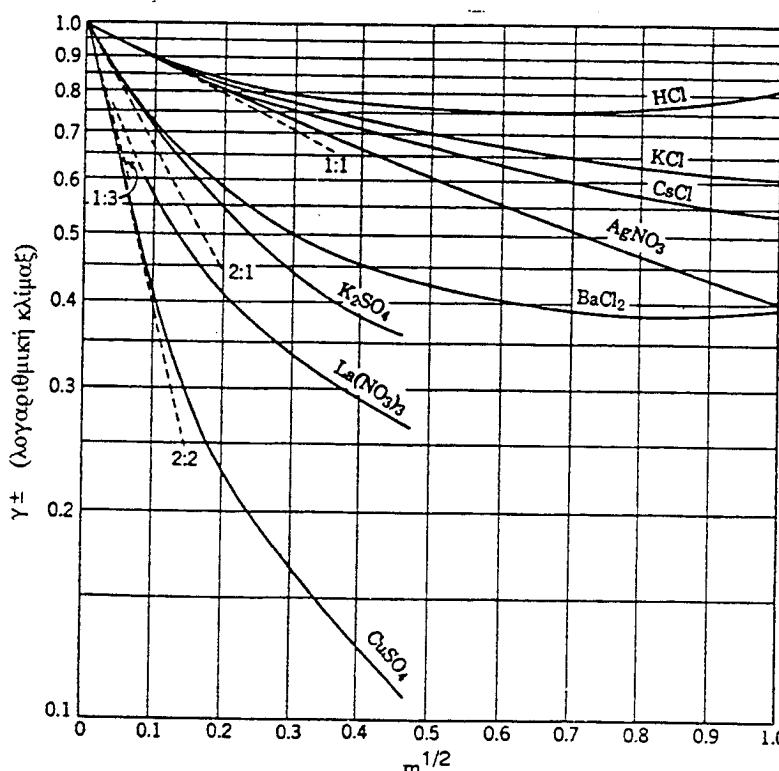
Απλή (I) και εκτεταμένη (II, III) μορφή της εξισώσεως Debye-Hückel.

Σχήμα 2.



Σχήμα 4.

Οριακή εξισώση Debye-Hückel για το HCl, σε διαλύτες διετικών διηλεκτρικών σταθερών.



Σχήμα 3. Έλεγχος της ισχύος της οριακής εξισώσεως Debye-Hückel.

## Γινόμενο διαλυτότητος

Οταν ένα διάλυμα κορεσθεί από ένα άλας, το χημικό δυναμικό του άλατος στο διάλυμα θα ισούται με το χημικό δυναμικό της στερεάς φάσης του άλατος αυτού, το οποίο όμως είναι σταθερό για ορισμένη πίεση και θερμοκρασία. Αποτέλεσμα είναι το χημικό δυναμικό του άλατος στο διάλυμα, να έχει σταθερά τιμή. Η ισορροπία αυτή αποκαθίσταται μεταξύ των ιόντων που βρίσκονται στο κρυσταλλικό πλέγμα (στερεά φάση) και των ιόντων που βρίσκονται στο διάλυμα.

Σύμφωνα με τα προηγούμενα, για ένα μόριο μιας δυσδιαλύτου ουσίας, της μορφής  $M_{v+}A_{v-}$  που διίσταται κατά το σχήμα  $M_{v+}A_{v-} = v_+ M^+ + v_- A^-$  θα ισχύει ότι

$$\mu_{M_{v+}A_{v-}} = v_+ \mu_{M^+} + v_- \mu_{A^-} = v_+ (\mu_{M^+}^o + RT \ln \alpha_{M^+}) + v_- (\mu_{A^-}^o + RT \ln \alpha_{A^-})$$

εφ' όσον όμως  $v_+ \mu_{M^+}^o + v_- \mu_{A^-}^o = \mu_{M_{v+}A_{v-}}^o$  προκύπτει ότι στο κορεσμένο διάλυμα

θα είναι  $v_+ \ln \alpha_{M^+} + v_- \ln \alpha_{A^-} = \text{σταθερο}$  και

$$(\alpha_{M^+})^{v_+} (\alpha_{A^-})^{v_-} = K_{sp} \quad (17)$$

Η σταθερά  $K_{sp}$  ονομάζεται θερμοδυναμική σταθερά γινομένου διαλυτότητος και εξαρτάται από την θερμοκρασία. Η εξίσωση αυτή γράφεται

$$K_{sp} = (m_{+} \gamma_{+})^{v_+} (m_{-} \gamma_{-})^{v_-} \quad (18)$$

Αν  $s$  είναι η διαλυτότητα του άλατος σε mol kg<sup>-1</sup> τότε ισχύει ότι  $m_+ = v_+ s_+$  και  $m_- = v_- s_-$  οπότε η εξίσωση (18) γίνεται

$$K_{sp} = (v_{+}^{v_+} v_{-}^{v_-}) s^v \gamma_{\pm}^v \quad (19)$$

Η θερμοδυναμική σταθερά του γινομένου διαλυτότητας για άλας της μορφής 1:1 δίνεται ως  $K_{sp} = s^2 \gamma_{\pm}^2$  (  $s$ : διαλυτότης,  $\gamma_{\pm}$  : μέσος συντελεστής ενεργότητος ) ή εκφράζοντας την διαλυτότητα ως molality  $K_{sp} = \alpha_+ \alpha_- = m_+ m_- \gamma_{\pm}^2$  και ορίζοντας ως

φαινόμενο γινόμενο διαλυτότητος, την τιμή  $K'_{sp}$  από την εξίσωση  $K'_{sp} = m_+ m_-$  προκύπτει η θερμοδυναμική τιμή της σταθεράς του γινομένου διαλυτότητος ως

$$K_{sp} = K'_{sp} \gamma_{\pm}^2 \quad (20)$$

Η διαλυτότης ενός άλατος στο νερό μπορεί να επηρεασθεί από την παρουσία άλλων ηλεκτρολυτών εξ αιτίας : της επιδρασης κοινού ιόντος, κάποιας χημικής αντίδρασης στην οποία θα συμμετέχει κάποιο από τα ιόντα ή της μεταβολής των συντελεστών ενεργότητος των ιόντων του άλατος ( η οποία προκαλείται από μεταβολή της ιοντικής ισχύος του διαλύματος ).

**Υπολογισμός της σταθεράς του γινομένου διαλυτότητος και των συντελεστών ενεργότητος δυσδιαλύτου άλατος.**

Η μέθοδος που περιγράφεται είναι κατάλληλη για τη μελέτη της μεταβολής του συντελεστή ενεργότητος σε ένα ελαφρώς διαλυτό άλας σε διάλυμα μεικτού ηλεκτρολύτη. Η ακρίβειά της εξαρτάται κυρίως από την ακρίβεια των αναλύσεων για τον προσδιορισμό της διαλυτότητος .

Λογαριθμίζοντας την εξίσωση (4) προκύπτουν αρχικά οι εξισώσεις

$$\log K_{sp} = \log K'_{sp} + 2 \log \gamma_{\pm} \quad (21)$$

είτε

$$\log K'_{sp} = \log K_{sp} - 2 \log \gamma_{\pm} \quad (22)$$

Εάν η ιοντική ισχύς του διαλύματος έχει μικρές τιμές (έως 0.01M) ώστε να είναι δυνατή η εφαρμογή της εξισώσεως (12), τότε από τις εξισώσεις (22, 22a), προκύπτει ότι

$$\log K'_{sp} = \log K_{sp} + 2A |z_+ z_-| I^{1/2} \quad (23)$$

ενώ για μεγαλύτερες τιμές συγκεντρώσεων

$$\log K'_{sp} = \log K_{sp} + \frac{2AI^{1/2}}{1 + BdI^{1/2}} \quad (24)$$

Η γραφική απεικόνιση του  $\log K_{sp}$  ως προς την τετραγωνική ρίζα της ιοντικής ισχύος (εξ.23), θα δώσει σύμφωνα με τον οριακό νόμο, ομαλή καμπύλη με οριακή προέκταση σε μηδενική ιοντική ισχύ, όπου η τεταγμένη θα δώσει την θερμοδυναμική σταθερά  $K_{sp}$ . Εάν οι συγκεντρώσεις είναι μεγάλες, η εφαρμογή της εξισώσεως (24) θα δώσει καμπύλη με καλύτερη γραμμικότητα πράγμα που διευκολύνει τον ακριβέστερο προσδιορισμό της σταθεράς  $K_{sp}$ . Οταν υπολογισθεί η σταθερά  $K_{sp}$  οι μέσοι συντελεστές ενεργότητος του δυσδιαλύτου άλατος μπορούν να υπολογισθούν για κάθε συγκέντρωση, εφαρμόζοντας την εξίσωση (21). Με τον τρόπο αυτό υπολογίζεται οι πειραματικοί συντελεστές ενεργότητος. Ο θεωρητικός υπολογισμός τους γίνεται εφαρμόζοντας κάποια από τις εξισώσεις Debye – Hueckel.

Η ανάλυση των αποτελεσμάτων μπορεί να γίνει και εκφράζοντας την διαλυτότητα του άλατος σύμφωνα με την παρακάτω σειρά εξισώσεων.

$$K_{sp} = m^2 \gamma_{\pm}^2 = \alpha_+ \alpha_- = K'_{sp} \gamma_{\pm}^2$$

$$\log K_{sp} = \log [K^+] [IO_4^-] + 2 \log \gamma_{\pm} = \log s^2$$

$$\log [K^+] [IO_4^-] = \log K_{sp} - 2 \log \gamma_{\pm}$$

$$s = [K^+] = [IO_4^-]$$

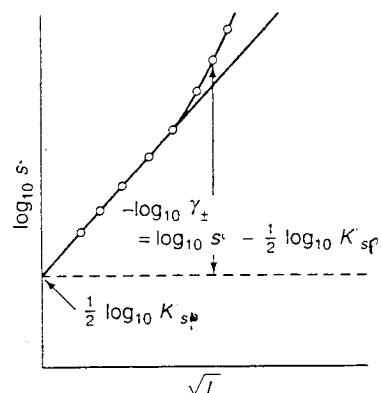
$$\log s^2 = \log K_{sp} - 2 \log \gamma_{\pm}$$

$$\log s = \frac{1}{2} \log K_{sp} - \log \gamma_{\pm} \quad \text{και}$$

$$\log s = \frac{1}{2} \log K_{sp} + A |z_+ z_-| I^{1/2}$$

(Από την εξίσωση 21 παρατηρείται ότι η διαλυτότης αυξάνεται εκθετικά με την ιοντική ισχύ)  
Από τη γραφική παράσταση  $\log s = f(I^{1/2})$  και την τεταγμένη επί την αρχή υπολογίζεται η σταθερά  $K_{sp}$ . (Σχ.4)

Σχήμα 5



### Επίδραση άλατος με κοινό ιόν στην διαλυτότητα

Εάν σε διάλυμα δυσδιαλύτου άλατος, προστεθεί άλας με κοινό ανιόν συγκεντρώσεως  $x$  ( $\text{mol kg}^{-1}$ ), το οποίο διίσταται πλήρως, τότε η διαλυτότητα του άλατος θα ελαττωθεί (από  $s$  θα γίνει  $s'$ ). Οι συγκεντρώσεις των κατιόντων θα είναι  $s'$  και των ανιόντων  $(s' + x)$ , οπότε θα ισχύει ότι

$$K_{sp} = s' (s' + x) = s^2 \quad (25)$$

και

$$s' = -\frac{1}{2}x + \left(\frac{1}{4}x^2 + s^2\right)^{1/2} \quad (26)$$

Από την εξίσωση αυτή (ή από αντίστοιχες εάν δεν πρόκειται για ηλεκτρολύτες της μορφής 1:1) μπορεί να υπολογισθεί η διαλυτότητα  $s'$  ενός μετρίως διαλυτού άλατος, παρουσία κοινού ιόντος, γνωστής συγκεντρώσεως  $x$ , με την προυπόθεση ότι είναι γνωστή η τιμή της διαλυτότητος  $s$ .

### **Επίδραση άλατος χωρίς κοινό ιόν στην διαλυτότητα**

Ενας αδρανής ηλεκτρολύτης θεωρείται ότι δεν περιέχει κοινό ιόν με το μελετώμενο άλας αλλά και δεν περιέχει ιόν που θα περιέπλεκε την κατάσταση στο διάλυμα σχηματίζοντας ίζημα με κάποιο από τα ιόντα. Γενικά η προσθήκη του αδρανούς ηλεκτρολύτη δεν θα οδηγεί σε καμμία χημική διεργασία. Η επίδραση που θα έχει στο διάλυμα προκύπτει μόνο από την ιοντική ισχύ. (Η επίδραση της  $I$  στον συντελεστή ενεργότητας ενός ιόντος φαίνεται στην εξίσωση του οριακού νόμου).

Στο Σχ.2 παρατηρείται ότι ενώ σε χαμηλές συγκεντρώσεις η εξίσωση 12 αποδίδει ικανοποιητικά την μείωση του  $\gamma_{\pm}$  που παρατηρείται σε μικρές συγκεντρώσεις, όμως σε μεγάλες συγκεντρώσεις, υπάρχουν έντονες αποκλίσεις και ο συντελεστής  $\gamma_{\pm}$  λαμβάνει και τιμές μεγαλύτερες της μονάδας.

Από την συμπεριφορά αυτή προκύπτει ότι διακρίνονται δύο, ποιοτικά διαφορετικές, επιδράσεις της ιοντικής ισχύος στη διαλυτότητα του άλατος. Η μία σε χαμηλές τιμές  $I$ , όπου ο  $\gamma_{\pm}$  μειώνεται με την αύξηση της  $I$  και η άλλη όταν αυξάνεται ο  $\gamma_{\pm}$ , με την αύξηση της  $I$ .

Ετσι σε χαμηλές  $I$  το γινόμενο  $[Ag^+][Cl^-]$  αυξάνεται με την αύξηση της  $I$  διότι το γινόμενο  $[Ag^+][Cl^-] \gamma_{\pm}^2$  παραμένει σταθερό και ο  $\gamma_{\pm}$  ελαττώνεται. Αποτέλεσμα είναι η αύξηση της διαλυτότητας, και αιτία, η αύξηση της ιοντικής ισχύος. (Στην περίπτωση αυτή η προσθήκη του άλατος παρατηρείται ότι αύξησε την διαλυτότητα). Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται εναλάτωση (*salting in*).

Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις ο  $\gamma_{\pm}$  αυξάνεται με την αύξηση της  $I$  και το γινόμενο  $[Ag^+][Cl^-]$  ελαττώνεται. Προκύπτει τότε ελάττωση της διαλυτότητας. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται εξαλάτωση (*salting out*).

Η εξαλάτωση εξηγείται εάν ληφθεί υπ' όψιν η επιδιαλύτωση η οποία σταθεροποιεί κατά κάποιον τρόπο, τα ιόντα στο διάλυμα. Σε υψηλές ιοντικές συγκεντρώσεις τα ελεύθερα (μη δεσμευμένα στη σφαίρα επιρροής των ιόντων) μόρια νερού έχουν ελαττωθεί, οπότε και η διαλυτότητα των ιοντικών συστατικών ελαττώνεται. Και οι δύο περιπτώσεις συναντώνται στην μελέτη των μορίων πρωτεινών και έχουν μεγάλη πρακτική σημασία.

Το φαινόμενο της εξαλατώσεως παρατηρείται ιδιαιτέρως στη μελέτη των πρωτεινών των οποίων η διαλυτότητα, λόγω της μεγάλης επιφάνειας που παρουσιάζει το μόριο, εξαρτάται πολύ από την ιοντική ισχύ του διαλύματος.

### **Βιβλιογραφία**

1. «Physical Chemistry for the Chemical and Biological Sciences» R. Chang (ed:Univ.Science Books 2000)
2. «Physical Chemistry» Ira Levine (ed.McGraw Hill 2001)
3. “Electrolytic solutions” R.A.Robinson R.H.Stokes (Butterworths 1959)
4. “Modern Electrochemistry” J.O’M.Bockris.A.K.N.Reddy (Plenum Press 1972)

### ΜΕΡΙΚΟΣ ΓΡΑΜΜΟΜΟΡΙΑΚΟΣ ΟΓΚΟΣ

Οι εκτατικές θερμοδυναμικές ιδιότητες ομογενών μειγμάτων, μπορούν να εκφρασθούν ως συναρτήσεις των  $P$ ,  $T$  και των γραμμομορίων των διαφόρων συστατικών. Αν και υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συστατικών, είναι πολύ χρήσιμη η έκφραση της συμμετοχής του κάθε συστατικού στη διαμόρφωση της τελικής τιμής της εκτατικής ιδιότητας, όταν η πίεση και η θερμοκρασία διατηρούνται σταθερές.

Εάν  $X$  είναι μια εκτατική ιδιότητα, ανοικτής φάσεως, ισχύει γενικά:

$$X = f(P, T, n_1 \dots n_c)$$

και για απειροστή μεταβολή, προκύπτει:

$$dX = \left( \frac{\partial X}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \left( \frac{\partial X}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \sum_1^c \left( \frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j \neq n_i} dn_i \quad (1)$$

Η ποσότης  $X_i$  ονομάζεται μερική γραμμομοριακή ιδιότης του συστατικού  $i$ , παριστάνεται από την εξίσωση,

$$X_i = \left( \frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j \neq n_i} \quad (2)$$

και φανερώνει την ανά γραμμομόριο συμμετοχή του συστατικού  $i$  στην ιδιότητα  $X$  του συστήματος. Είναι εντατική ιδιότης. Είναι δυνατόν να ορίσουμε μερικές γραμμομοριακές ιδιότητες για κάθε εκτατική καταστατική συνάρτηση όπως:

$$G_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j \neq n_i}, \quad S_i = \left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j \neq n_i}$$

$$A_i = \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j \neq n_i}, \quad U_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j \neq n_i}, \quad V_i = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j \neq n_i} \quad (3)$$

Το κεφάλαιο αυτό αναφέρεται στον μερικό γραμμομοριακό όγκο. Όλοι όμως οι συλλογισμοί μπορούν να εφαρμοστούν και για τις άλλες θερμοδυναμικές ιδιότητες.

'Όταν για την παρασκευή ενός μείγματος αναμειχθούν διάφορα συστατικά, ο ολικός όγκος του είναι συνήθως διαφορετικός από το άθροισμα των επί μέρους όγκων των συστατικών. Αυτή η σμίκρυνση ή διόγκωση του διαλύματος οφείλεται στις διαφορετικής ισχύος, διαμοριακές έλξεις που υπάρχουν μεταξύ ομοίων και ανομοίων μορίων, είναι δε ιδιαιτέρως εμφανής όταν τα συστατικά του μείγματος είναι υγρά. Η έννοια του όρου "μερικός γραμμομοριακός όγκος" δίνει την έκταση της μεταβολής αυτής του όγκου, γίνεται δε κατανοητή με το εξής παράδειγμα: Εάν σε ένα πολύ μεγάλο όγκο νερού προστεθεί ακόμη 1 mol νερού, ο όγκος αυξάνεται κατά 18 ml. Η ποσότης αυτή αποτελεί τον μοριακό όγκο του νερού. Εάν σε ένα μεγάλο όγκο αιθανόλης προστεθεί 1 mol νερού, τότε ο όγκος θα αυξηθεί κατά 14 ml μόνο. Τούτο συμβαίνει διότι ο όγκος που καταλαμβάνει 1 mol εξαρτάται από τα μόρια που το περιβάλλουν. Στο παράδειγμα αυτό, υπάρχει πολλή αλκοόλη και ελάχιστο νερό, οπότε κάθε μόριο νερού περιβάλλεται από καθαρή αιθανόλη. Ο όγκος των 14 ml είναι ο όγκος που καταλαμβάνει 1 mol νερού όταν κάθε μόριο νερού περιβάλλεται από ένα ακαθόριστο, μεγάλο αριθμό μορίων αιθανόλης. Ο όγκος αυτός είναι ο μερικός γραμμομοριακός όγκος του νερού στην αιθανόλη.

Ως μερικός γραμμομοριακός όγκος συστατικού ί σε ένα μείγμα, μπορεί να ορισθεί η μεταβολή του όγκου του συστήματος που προκύπτει, αν προστεθεί (υπό P, T σταθερά), 1mol του συστατικού ί σε τόσο μεγάλη ποσότητα του συστήματος, ώστε να μην υπάρξει αξιόλογη μεταβολή στη συγκέντρωση. Η τιμή του μερικού γραμμομοριακού όγκου  $V_i$ , μπορεί να αλλάζει, με την συγκέντρωση του συστατικού ί στο μείγμα, ισχύει επομένως ότι:

$$V = f(P, T, n_1, n_2) \quad (4)$$

Σε ορισμένη πίεση και θερμοκρασία ο όγκος ενός ομογενούς μείγματος δύο συστατικών θα εξαρτάται από τον αριθμό των γραμμομορίων  $n_1, n_2$  των συστατικών

$$V = f(n_1, n_2) \quad (4\alpha)$$

Εάν σχηματισθεί ένα απλό μείγμα (στην ίδια πίεση και θερμοκρασία), που αποτελείται όμως από  $kn_1$  και  $kn_2$  γραμμομόρια, ο όγκος του διαλύματος θα εκφράζεται

$$kV = f(kn_1, kn_2) \quad (5)$$

όπου  $k$ , μια σταθερά. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι ο όγκος  $V$  του διαλύματος είναι ομογενής συνάρτηση πρώτου βαθμού, ως προς τον αριθμό των γραμμομορίων. Σύμφωνα τότε με το θεώρημα του Euler, θα ισχύει:

$$V = n_1 \left( \frac{\partial V}{\partial n_1} \right) + n_2 \left( \frac{\partial V}{\partial n_2} \right) \quad (6)$$

ή

$$V = n_1 V_1 + n_2 V_2 \quad (7)$$

όπου  $V_1$  και  $V_2$  είναι οι γραμμομοριακοί όγκοι των συστατικών 1 και 2.

$$V_1 = \left( \frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{P, T, n_2} \quad \text{και} \quad V_2 = \left( \frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{P, T, n_1} \quad (8)$$

Η εξίσωση (7) αναφέρεται στην ανά γραμμομόριο συμμετοχή των συστατικών 1 και 2 στην τιμή του όγκου  $V$ .

Οι ποσότητες  $V_1$  και  $V_2$  είναι εντατικές ιδιότητες και εξαρτώνται από την πίεση και τη θερμοκρασία. Ορίζεται ο μέσος γραμμομοριακός όγκος  $V_m$  από την εξίσωση:

$$V_m = \frac{n_1}{n_1 + n_2} V_1 + \frac{n_2}{n_1 + n_2} V_2 = X_1 V_1 + X_2 V_2$$

Σύμφωνα με την εξισώση (7) για διάλυμα ι συστατικών, η τιμή της θερμοδυναμικής ιδιότητας  $V$  θα εκφράζεται ως εξής:

$$V = \sum n_i V_i \quad (9)$$

και αντίστοιχα για τα άλλα θερμοδυναμικά μεγέθη:

$$\begin{aligned} H &= \sum n_i H_i, \quad U = \sum n_i U_i, \quad S = \sum n_i S_i, \quad A = \sum n_i A_i \\ G &= \sum n_i G_i = \sum n_i \mu_i \end{aligned} \quad (10)$$

Διαφορίζοντας την εξισώση (4a) (υπό  $P, T$  σταθερά) προκύπτει

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{P,T,n_2} dn_1 + \left( \frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{P,T,n_1} dn_2 \quad (11)$$

και

$$dV = V_1 dn_1 + V_2 dn_2 \quad (12)$$

Με ολοκλήρωση της σχέσεως αυτής, η φυσική σημασία της οποίας έχει την έννοια της αύξησης του όγκου του διαλύματος χωρίς τη μεταβολή της συνθέσεως, προκύπτει η εξισώση (7):

$$V = n_1 V_1 + n_2 V_2$$

Διαφορίζοντας προκύπτει:

$$dV = n_1 dV_1 + n_2 dV_2 + V_1 dn_1 + V_2 dn_2 \quad (13)$$

(Η έννοια της διαφορίσεως είναι, ότι αλλάζοντας ελάχιστα τις συγκεντρώσεις, αλλάζει ο όγκος, διότι μεταβάλλεται και ο αριθμός των γραμμομορίων και οι μερικοί γραμμομοριακοί όγκοι  $V_1, V_2$  ως συναρτήσεις των  $n_1$  και  $n_2$ ).

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (12) και (13) προκύπτει μια μορφή της εξισώσεως Gibbs-Duhem:

$$n_1 dV_1 + n_2 dV_2 = 0 \quad (14)$$

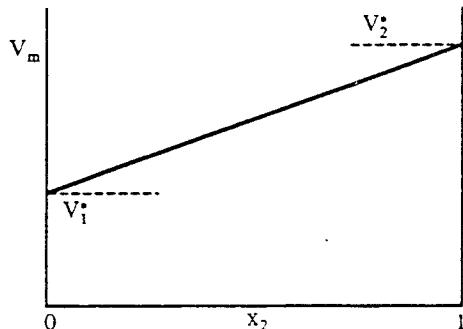
και διαιρώντας με  $(n_1 + n_2)$ , προκύπτει η εξισωση,

$$x_1 dV_1 + x_2 dV_2 = 0 \quad (15)$$

η οποία δείχνει ότι οι μερικοί γραμμομοριακοί όγκοι ενός διαλύματος δεν μεταβάλλονται ανεξάρτητα.

Σε ένα ιδανικό μείγμα η τιμή του γραμμομοριακού όγκου του συστατικού  $i$ , είναι η ίδια με αυτή του μοριακού όγκου,  $V_i^*$ , του καθαρού συστατικού  $i$  στην ίδια πίεση και θερμοκρασία. Τότε ο όγκος ενός τολ του διαλύματος μεταβάλλεται γραμμικά ως προς την συγκέντρωση (σχήμα 1) και ακολουθεί την εξισωση

$$V_m = x_1 V_1^* + x_2 V_2^* \quad (16)$$

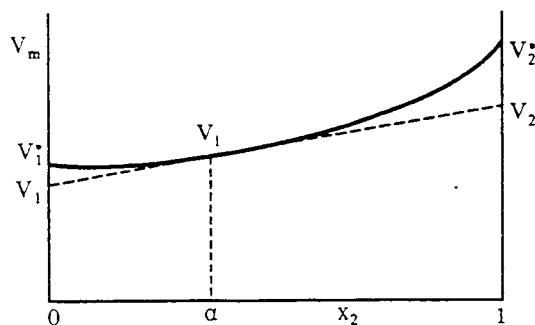


**Σχήμα 1.** Γραμμική εξάρτηση του γραμμομοριακού όγκου ιδανικού διαλύματος από την συγκέντρωση.

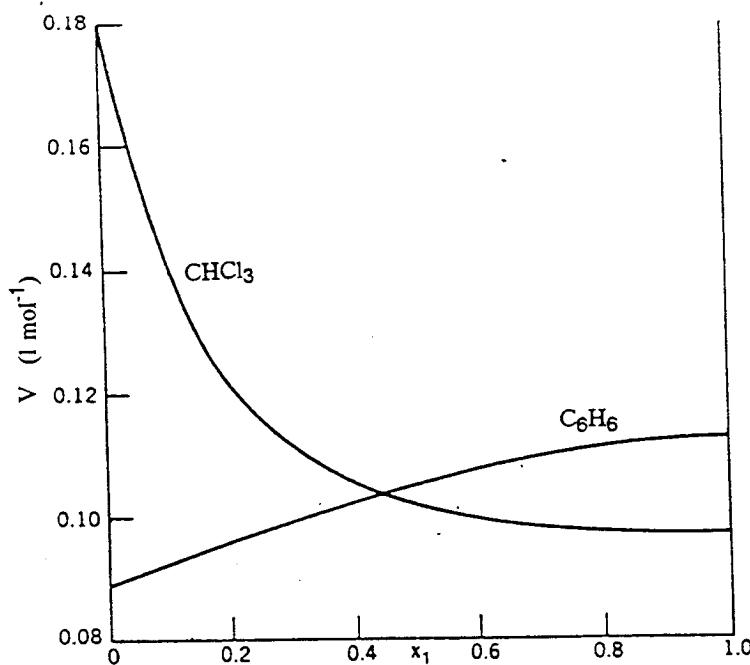
Για τους περισσότερους οργανικούς διαλύτες, ο μέσος γραμμομοριακός όγκος  $V_m$  μεταβάλλεται σχεδόν γραμμικά με την συγκέντρωση. Έτσι στο σύστημα χλωροφόρμιο-ακετόνη η μεταβολή του όγκου κατά την

ανάμειξη, είναι ελάχιστη. Ο γραμμομοριακός όγκος της ακετόνης είναι  $72,740 \text{ ml mol}^{-1}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) και ο μερικός γραμμομοριακός όγκος αυξάνει ελάχιστα με την προσθήκη του χλωροφορίου, σε  $73,993 \text{ ml mol}^{-1}$ .

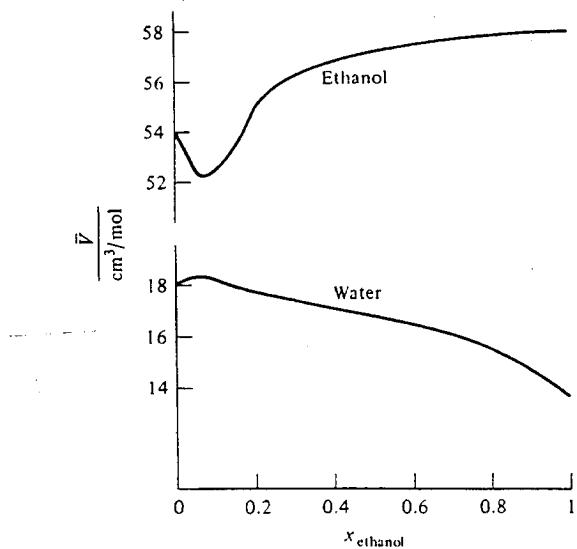
Τα υδατικά διαλύματα έχουν συνήθως ανώμαλη συμπεριφορά. Υπάρχει μια μεταβολή όγκου περίπου της τάξεως 3%, σ' ένα διάλυμα νερού-αιθανόλης, ενώ μια έντονη συρρίκνωση του όγκου μπορεί να παρατηρηθεί όταν διαλυθεί ηλεκτρολύτης σε νερό. Τούτο οφείλεται στην έλξη που εξασκούν τα ιόντα στα μόρια του νερού, η οποία είναι τόσο έντονη, ώστε να εξισορροπείται η αύξηση του όγκου που θα προέκυπτε από την προσθήκη των ιόντων αυτών. Πρέπει να σημειωθεί ότι σε περιπτώσεις ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων παρατηρούνται και αρνητικές τιμές. Έτσι ο γραμμομοριακός όγκος του στερεού  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  είναι  $42 \text{ ml mol}^{-1}$ , ενώ σε υδατικό διάλυμα είναι  $6,7 \text{ ml mol}^{-1}$ . Από τα παραδειγματα γίνεται εμφανής η εξάρτηση που υπάρχει μεταξύ του όγκου της ουσίας και των τυχόν αλληλεπιδράσεων των μορίων, ουσίας-διαλύτη, η οποία και παριστάνεται στο σχήμα 2, όπου φαίνεται η διαφορά μεταξύ γραμμομοριακού όγκου ( $V_1$ ) σε συγκέντρωση  $x_2 = \alpha$  και μοριακού όγκου ( $V_1^*$ ) της κάθε ουσίας.



**Σχήμα 2.** Γραμμομοριακός όγκος διαλύματος δύο συστατικών, ως προς το γραμμομοριακό κλάσμα. Οι τεταγμένες της εστιγμένης γραμμής δίνουν τους μερικούς γραμμομοριακούς όγκους σε συγκέντρωση  $x_2 = \alpha$ . Οι γραμμομοριακοί όγκοι των καθαρών συστατικών 1 και 2, δίνονται ως  $V_1$  και  $V_2$ .



Σχήμα 3. Μερικοί γραμμομοριακοί όγκοι σε διάλυμα χλωροφορμίου (1) – βενζολίου (2) σε 25 °C.



Σχήμα 4. Μερικοί γραμμομοριακοί όγκοι σε διάλυμα νερού (1) – αιθανόλης (2) σε 20 °C.

Στα σχήματα 3, και 4 δίνονται οι μερικοί γραμμομοριακοί όγκοι διαλυμάτων υγρών ουσιών.

### **Μέθοδοι προσδιορισμού μερικού γραμμομοριακού όγκου**

Αναφέρονται μερικές μέθοδοι προσδιορισμού των μερικών γραμμομοριακών ποσοτήτων, από πειραματικά δεδομένα.

#### *1. Μέθοδος των τεταγμένων*

Ορίζεται ο μέσος μοριακός όγκος  $V_m$  διαλύματος των συστατικών 1 και 2,

$$V_m = \frac{V}{n_1 + n_2} \quad (17)$$

Ο μερικός γραμμομοριακός όγκος,  $V_1$  του συστατικού 1, θα είναι (εξισώσεις 8, 17)

$$V_1 = \left( \frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{n_2} = (n_1 + n_2) \left( \frac{\partial V_m}{\partial n_1} \right)_{n_2} + V_m \quad (18)$$

και μετατρέποντας την παράγωγο ως προς το γραμμομοριακό κλάσμα της ουσίας 2,

$$\left( \frac{\partial V_m}{\partial n_1} \right)_{n_2} = \frac{d V_m}{d x_2} \left( \frac{\partial x_2}{\partial n_1} \right)_{n_2} \quad (19)$$

όμως,  $x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$

άρα

$$\left( \frac{\partial x_2}{\partial n_1} \right)_{n_2} = - \frac{n_2}{(n_1 + n_2)^2} \quad (20)$$

και η εξίσωση (19) γίνεται

$$\left( \frac{\partial V_m}{\partial n_1} \right)_{n_2} = - \frac{dV_m}{dx_2} \frac{n_2}{(n_1 + n_2)^2} \quad (21)$$

οπότε η εξίσωση (18) καταλήγει:

$$V_1 = V_m - \frac{n_2}{n_1 + n_2} \frac{dV_m}{dx_2} \quad (22)$$

ή

$$V_m = V_1 + x_2 \frac{dV_m}{dx_2} \quad (23)$$

Η εξίσωση (23) έχει μια απλή γεωμετρική ερμηνεία. Εάν παρασταθεί γραφικά ο  $V_m$  ως προς το γραμμομοριακό κλάσμα, τότε  $dV_m/dx_2$  είναι η κλίση της εφαπτομένης στη σύνθεση  $x_2$ , η δε τεταγμένη στην τιμή  $x_2 = 0$  δίνει το  $V_1$ .

Εφόσον η εξίσωση είναι συμμετρική, η τεταγμένη στην τιμή  $x_2 = 1$  δίνει τον  $V_2$ . Η γραφική παράσταση  $V_m = f(x_2)$  δίνεται στο σχήμα 2. Πρέπει να σημειωθεί ότι για τον υπολογισμό του  $V_2$ , μπορεί να χρησιμοποιηθεί και η εξίσωση (15), εάν είναι γνωστή η τιμή της  $V_1$  ως συνάρτηση της συγκεντρώσεως.

## 2. Φαινόμενος γραμμομοριακός όγκος

Ο φαινόμενος γραμμομοριακός όγκος  $v_i$  ενός συστατικού  $i$  του διαλύματος, είναι ο όγκος  $V$  του διαλύματος, εάν αφαιρεθεί από αυτόν, ο όγκος του ιδίου διαλύματος, στο οποίο δεν υπάρχει το συστατικό  $i$ , και η διαφορά διαιρεθεί με τον αριθμό των γραμμομορίων του συστατικού  $i$ .

Σε ένα διάλυμα με  $n_1, n_2, n_3 \dots n_j \dots n_i$ , γραμμομόρια, ο όγκος είναι  $V$ . Εάν από αυτόν αφαιρεθούν  $n_i$  γραμμομόρια, ο όγκος του διαλύματος γίνεται  $V'$ . Ο φαινόμενος μοριακός όγκος  $v_i$  του συστατικού  $i$  θα είναι:

$$\bar{v}_i = \frac{V - V'}{n_i} \quad (24)$$

Για την περίπτωση διαλύματος δύο συστατικών 1, 2, ο φαινόμενος μοριακός όγκος του συστατικού 2, θα είναι

$$\tilde{v}_2 = \frac{V - n_1 V_1^*}{n_2} \quad (25)$$

και

$$n_2 \tilde{v}_2 = V - n_1 V_1^* \quad (26)$$

Διαφορίζοντας ως προς  $n_2$  με  $n_1$  σταθερά (οπότε το γινόμενο  $n_1 V_1^*$  είναι σταθερό), θα προκύψει η εξίσωση:

$$\tilde{v}_2 + n_2 \left( \frac{\partial \tilde{v}_2}{\partial n_2} \right)_{n_1} = \left( \frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{n_1} \quad (27)$$

$$V_2 = \tilde{v}_2 + \left( \frac{\partial \tilde{v}_2}{\partial \ln n_2} \right)_{n_1} \quad (28)$$

Εάν  $n_2$  είναι ο αριθμός των γραμμομορίων σε καθορισμένο ποσό διαλύτη (1kg), τότε  $n_2 = m_2$ , οπότε η εξίσωση (26) γράφεται:

$$m_2 \tilde{v}_2 = V - n_1 V_1^* = V - \frac{1000}{M_1} \cdot V_1^* \quad (29)$$

και οι εξισώσεις (27, 28) γίνονται

$$V_2 = \left( \frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{n_1} = \tilde{v}_2 + m_2 \left( \frac{\partial \tilde{v}_2}{\partial m_2} \right)_{n_1} = \tilde{v}_2 + \frac{m^{1/2} \partial \tilde{v}_2}{2 \partial m^{1/2}} \quad (30)$$

$$V_2 = \tilde{v}_2 + \left( \frac{\partial \tilde{v}_2}{\partial \ln m_2} \right)_{n_1} \quad (31)$$

Ο υπολογισμός του φαινομένου μοριακού όγκου είναι δυνατός από την εξίσωση (29), γνωστού όντος του όγκου  $V$  του διαλύματος καθώς και του όγκου  $V_1^*$  του καθαρού συστατικού. Από τις εξισώσεις (30) ή (31)

(για σταθερές τιμές του  $n_1$ ) υπολογίζεται ο μερικός γραμμομοριακός όγκος του συστατικού 2. Ο υπολογισμός του μερικού γραμμομοριακού όγκου του συστατικού 1 γίνεται ως εξής: Από τις εξισώσεις (7), (25) και (31) προκύπτει η εξίσωση:

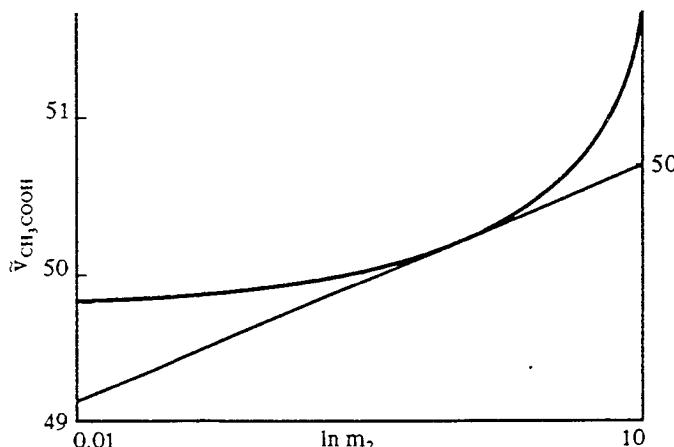
$$n_1 V_1 = V - n_2 V_2 = n_1 V_1^* + n_2 \bar{v}_2 - n_2 V_2 \quad (33)$$

$$V_1 = V_1^* + \frac{n_2}{n_1} \bar{v}_2 - \frac{n_2}{n_1} V_2 = V_1^* + \frac{n_2}{n_1} (\bar{v}_2 - V_2) \quad (33)$$

$$V_1 = V_1^* + \frac{n_2}{n_1} \left( -m_2 \frac{\partial \bar{v}_2}{\partial m_2} \right)_{n_1} \quad (34)$$

και τελικά

$$V_1 = V_1^* - \frac{n_2}{n_1} m_2 \left( \frac{\partial \bar{v}_2}{\partial m_2} \right)_{n_1} = V_1^* - \frac{m_2^2}{m_1} \left( \frac{\partial \bar{v}_2}{\partial m_2} \right)_{n_1} \quad (35)$$



**Σχήμα 5.** Φαινόμενος γραμμομοριακός όγκος του οξεικού οξέως (2) ως προς  $\ln m_2$ . Προσδιορισμός της κλίσεως για ορισμένη συγκέντρωση.

3. Υπολογισμός μερικού γραμμομοριακού όγκου από τον πρόσθετο όγκο του διαλύματος  
Ο πρόσθετος όγκος  $V^E$  σε ένα διάλυμα ορίζεται, ως η διαφορά του όγκου του διαλύματος ( $\Delta V_M^r$ ), που εμφανίζεται κατά την ανάμειξη των συστατικών υπό πραγματικές συνθήκες και του αντίστοιχου όγκου ( $\Delta V_M^{id}$ ), υπό ιδανικές συνθήκες σύμφωνα με την παρακάτω σχέση,

$$V^E = \Delta V_M^r - \Delta V_M^{id} \quad (36)$$

Ομως κατά την ανάμειξη ουσιών υπό ιδανικές συνθήκες η μεταβολή του όγκου είναι μηδέν. Η εξίσωση λοιπόν καταλήγει στην

$$V^E = \Delta V_M^r \quad (36a)$$

αλλά ο  $\Delta V_M^r$  αντιστοιχεί στον ολικό όγκο ( $V$ ) του μείγματος μείον τον όγκο κάθε συστατικού προ της αναμείξεως σύμφωνα με την εξίσωση,

$$\Delta V_M^r = V - (n_1 V^*_{1} + n_2 V^*_{2}) \quad (37)$$

Συνδιάζοντας τις εξισώσεις (36α) και (37) προκύπτει ότι

$$V^E = V - (n_1 V^*_{1} + n_2 V^*_{2})$$

και παραγωγίζοντας την σχέση αυτή ως προς τα γραμμομόρια του ενός συστατικού θα ισχύει

$$\left( \frac{\partial V^E}{\partial n_1} \right)_{n_2} = \left( \frac{\partial (V - n_1 V^*_{1} - n_2 V^*_{2})}{\partial n_1} \right)_{n_2} = \left( \frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{n_2} - V^*_{1} = V_{1} - V^*_{1} \quad (37\alpha)$$

Η γραφική παράσταση του  $V^E$  ως προς τα γραμμομόρια  $n_1$  δίνει καμπύλη, η κλίση της οποίας ισούται με τη διαφορά του μερικού γραμμομοριακού όγκου του συστατικού 1 μείον τον γραμμομοριακό όγκο του καθαρού συστατικού 1.

#### 4. Υπολογισμός μερικού γραμμομοριακού όγκου από τον φαινόμενο όγκο του διαλόματος

Ο φαινόμενος γραμμομοριακός όγκος ( $\tilde{v}_2$ ), του συστατικού (2), ορίζεται σύμφωνα με την εξ. 25, ως

$$\tilde{v}_2 = \frac{V - n_1 V^*_{1}}{n_2}$$

όπου  $V^*$  είναι ο γραμμομοριακός όγκος του καθαρού διαλύτη). Οι μερικοί γραμμομοριακοί όγκοι προσδιορίζονται ως εξής :

Μετασχηματίζοντας την προηγουμένη εξίσωση έχομε,

$$V = n_2 \tilde{v}_2 + n_1 V^*_{1}$$

$$V_2 = \left( \frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{P,T,n_1} = \tilde{v}_2 + n_2 \left( \frac{\partial \tilde{v}_2}{\partial n_2} \right)_{P,T,n_1}$$

Ο μερικός γραμμομοριακός όγκος του διαλύτη δίνεται με συνδυασμό των εξισώσεων 7, 25 και 26,

$$V_2 = \frac{V - n_2 V^*_{2}}{n_1} = \frac{1}{n_1} \left\{ n_1 V^*_{1} - n_2^2 \left( \frac{\partial \tilde{v}_2}{\partial n_2} \right)_{P,T,n_1} \right\} \quad (35)$$

Ο φαινόμενος γραμμομοριακός όγκος της ουσίας μπορεί να υπολογισθεί από την πυκνότητα του διαλύματος,

Βιβλιογραφία

1. *Χημική Θερμοδυναμική*, Θ.Γιαννακόπουλου (1974)
2. *Textbook of Physical Chemistry*, S Gladstone (McMillan and Co. 1960)
3. *Physical Chemistry*, N. J. Moore (Longman, 1981)
4. *Chemical Thermodynamics* I. M. Klotz ( Benjamin Inc. !964).

### ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ

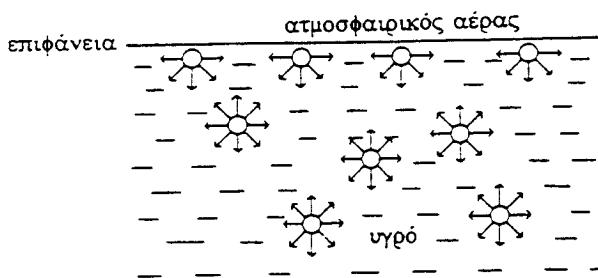
Μία πεπερασμένη ποσότητα φάσεως εμφανίζει στα όριά της διαφορετικές ιδιότητες απ' ότι στο εσωτερικό της. Η οριακή αυτή περιοχή αποτελεί την επιφάνεια της φάσεως της οποίας οι ιδιότητες εξαρτώνται από την φύση των άλλων φάσεων με τις οποίες "συνορεύει". Συνήθως ο όρος επιφάνεια μιας φάσεως αναφέρεται στην περίπτωση όπου η άλλη φάση με την οποία έρχεται σε επαφή είναι ο ατμοσφαιρικός αέρας. Στην περίπτωση επαφής αερίου-υγρού, αερίου-στερεού, υγρού-υγρού (μη μιγνυομένων), υγρού-στερεού (μη διαλυομένου), στερεού-στερεού, η επιφάνεια επαφής των δύο φάσεων ονομάζεται μεσεπιφάνεια.

Στο κεφάλαιο αυτό θα εξετασθούν τα φαινόμενα στην επιφάνεια και μεσεπιφάνεια υγράς-αερίας και υγράς-υγράς φάσεως (για τα συστήματα στερεάς-αερίας και στερεάς-υγράς φάσεως βλ. "Φαινόμενα Προσροφήσεως").

#### Επιφανειακή τάση υγρών

Τα φαινόμενα που εμφανίζονται στην επιφάνεια των φάσεων είναι αποτέλεσμα της μη εξισορροπήσεως των ελκτικών δυνάμεων Van der Waals που εξασκούνται μεταξύ των μορίων (σχήμα 1). Στο εσωτερικό της υγράς φάσεως κάθε μόριο υφίσταται την επιδραση ο ελκτικών δυνάμεων από τα περιβάλλοντα μόρια οι οποίες εξισορροπούνται. Τα μόρια της επιφάνειας υφίστανται αντιθέτως την μονόπλευρη επιδραση ελκτικών δυνάμεων από τα μόρια του εσωτερικού του υγρού από τις οποίες προκύπτει μια συνισταμένη δύναμη που δρα σε κάθε μόριο της επιφάνειας. Συνεπώς η επιφάνεια του υγρού εμφανίζει μια τάση περιορισμού της εκτάσεως της, η οποία είναι εμφανής σε κάθε προσπάθεια επεκτάσεως της (όπως συμβαίνει κατά την θραύση

λεπτού υμένα υγρού που σχηματίζεται στο επίπεδο ενός δακτυλίου) και στην τάση μικρών ποσοτήτων υγρού να ελαχιστοποιήσουν την επιφάνειά τους (δημιουργία σφαιρικών σταγόνων).



**Σχήμα 1.** Σχηματική παράσταση των δυνάμεων που εξασκούνται επί των μορίων της επιφάνειας και στο εσωτερικό υγράς φάσεως σε επαφή με ατμοσφαιρικό αέρα

Ο αρχικός όρος που διατυπώθηκε για να εκφράσει το μέτρο των ελκτικών δυνάμεων που ασκούνται επί των μορίων της επιφάνειας είναι η επιφανειακή τάση  $\gamma$ , η οποία ορίζεται ως η δύναμη  $\delta F$  που ασκείται καθέτως επί απειροστού τμήματος  $\delta l$  της επιφάνειας δηλ.

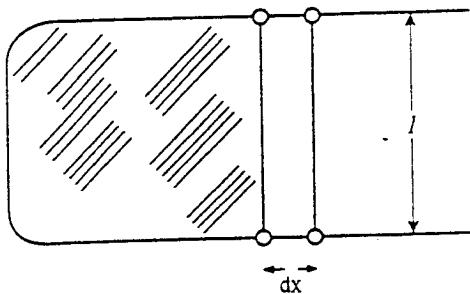
$$\gamma = \frac{\delta F}{\delta l} \quad (1)$$

και έχει μονάδες  $\text{dyn/cm}$  ή  $\text{N/m}$ .

Έστω ότι λεπτό συρμάτινο πλαίσιο του οποίου η μια πλευρά είναι κινητή βυθίζεται σε υγρό (σχήμα 2). Κατά την απομάκρυνση του από το υγρό παρατηρείται μετακίνηση του κινητού στελέχους, ώστε η σχηματισθείσα μεμβράνη (υμένιο) υγρού εντός του πλαισίου να καταλαμβάνει την μικρότερη δυνατή επιφάνεια.

Στο κινητό στέλεχος μήκους  $l$  εφαρμόζεται δύναμη  $F$ , ώστε τούτο να μετακινηθεί κατά  $\Delta x$  δαπανώντας έργο

$$w = Fdx \quad (2)$$



Σχήμα 2. Σχηματισμός λεπτής μεμβράνης υγρού επί πλαισίου.

Εάν ακολούθως το κινητό στέλεχος αφεθεί ελεύθερο θα επανέλθει στην αρχική θέση του, ενώ η μεμβράνη παράγει έργο δίνεται συναρτήσει της μεταβολής της επιφάνειας της μεμβράνης  $dA$  κατά την επάνοδο της στο αρχικό της εμβαδόν, δηλ.

$$w = \gamma dA \quad (3)$$

όπου ο όρος  $\gamma$  αποτελεί την επιφανειακή ενέργεια του υγρού ανά μονάδα επιφάνειας, δεδομένου ότι υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία το παραγόμενο έργο ισοδυναμεί με την μεταβολή της επιφανειακής ενέργειας της μεμβράνης. Ο όρος  $\gamma$  στην περίπτωση αυτή έχει μονάδες  $\text{erg/cm}^2$  ή  $\text{J/m}^2$ .

Από τις εξισώσεις (2) και (3) έχομε,

$$\gamma dA = Fdx \quad (4)$$

και είναι εμφανής από αυτές η ισοδυναμία των εκφράσεων επιφανειακή τάση (ανά μονάδα μήκους) και επιφανειακή ελεύθερη ενέργεια (ανά μονάδα επιφάνειας) για τον συντελεστή  $\gamma$ . Συνεχώς γίνεται ευρύτερη η χρησιμοποίηση του ορισμού της επιφανειακής τάσεως και επιφανειακής ενέργειας ως το έργου που απαιτείται για να αυξηθεί το εμβαδόν μιας επιφάνειας ισόθερμα και αντιστρεπτά κατά μονάδα επιφάνειας.

Η επιφανειακή τάση έλκει τον ορισμό της στην αρχική θεώρηση της επιφάνειας ή μεσεπιφάνειας ως μια λεπτότατη μεμβράνη.

νη. Αύξηση της επιφάνειας θα μπορούσε εσφαλμένα να νοηθεί ως ένα "τέντωμα" των μορίων σ' αυτήν ενώ αντίθετα ο όρος επιφανειακή ελεύθερη ενέργεια καλύπτει την έννοια ότι έργο απαιτείται μόνον για την αύξηση της επιφάνειας. Στις εξισώσεις (3), (4) η αύξηση της επιφάνειας συμβολίζεται απλά ως  $dA$  που θυμως ισούται προς

$$dA = 2(l dx)$$

δεδομένου ότι η "επιφάνεια" έχει δύο πλευρές. Επομένως,

$$2l\gamma dx = F dx$$

και

$$\gamma = \frac{F}{2l} \quad (2)$$

Οι ίδιες θεωρήσεις εφαρμόζονται και στην περίπτωση μεσεπιφάνειας μεταξύ δύο μη μιγνούμενων υγρών. Οι τιμές των μεσε-

Πίνακας 1. Επιφανειακή τάση υγρών στον αέρα στους 20°C.

Ουσία	$\gamma$ dyn/cm
$H_2O$	72.88
$C_6H_6$	28.88
$C_6H_5CH_3$	27.12
$CCl_4$	26.8
$CHCl_3$	27.04
$CH_3COOH$	27.59
$CH_3CH_2COOH$	26.69
$CH_3OH$	22.45
$CH_3CH_2OH$	22.39
$CH_3CH_2CHOH$	23.71
$CH_3CH(OH)CH_3$	28.32
$CH_3(CH_2)_2CHOH$	25.38
Hg	470.0

πιφανειακών τάσεων συνήθως κυμαίνονται μεταξύ των τιμών των επιφανειακών τάσεων των δύο εν επαφή υγρών. Τιμές επιφανειακής και μεσεπιφανειακής τάσεως διαφόρων υγρών αναφέρονται στον πίνακα 1.

### Φαινόμενα σε καμπύλες επιφάνειες ή μέσεπιφάνειες

Εκτός των επιπέδων επιφανειών ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη καμπύλων επιφανειών όπως αυτής υγρού σε τριχοειδή σωλήνα, σταγόνων υγρού ή φυσαλίδων. Εδώ θα πρέπει να επισημανθεί ότι σταγόνα είναι σφαιριδιό υγρού σε ισορροπία με τους ατμούς του ενώ φυσαλίδα είναι σφαιριδιό από λεπτότατη μεμβράνη υγρού που περιέχει αέρα ή/και ατμούς του υγρού.

Η επιφανειακή ελεύθερη ενέργεια σταγόνας ή φυσαλίδας ισούται προς  $4\pi r^2 \gamma$  όπου  $r$  η ακτίνα. Για την ελάττωση της ακτίνας κατά  $dr$  απαιτείται έργο, το οποίο εφόσον η σταγόνα είναι σφαιρική ( $A = 4\pi r^2$ ) έχομε,

$$w = \gamma dA = 8\pi r \gamma dr \quad (6)$$

Το έργο αυτό ισοδυναμεί με την μεταβολή της επιφανειακής ελεύθερης ενέργειας, η οποία συνεπάγεται αύξηση της πίεσεως στο εσωτερικό της σταγόνας κατά  $\Delta P$ . Η διαφορά  $\Delta P$  αντιστοιχεί στο παραγόμενο έργο που αντισταθμίζει την μείωση της επιφανειακής ελεύθερης ενέργειας δηλ.,

$$w = \Delta P dV = \Delta P (4\pi r^2) dr \quad (7)$$

Επομένως

$$8\pi r \gamma dr = \Delta P (4\pi r^2) dr$$

ή

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad (8)$$

από την σχέση αυτή συμπεραίνεται ότι όσον μικρότερη είναι η ακτίνα της σταγόνας τόσο μεγαλύτερη είναι η πίεση στο εσωτερικό της  $P_i$  δεδομένου ότι  $\Delta P = P_i - P_e$  όπου  $P_e$  η πίεση στο εξωτερικό της σταγόνας.

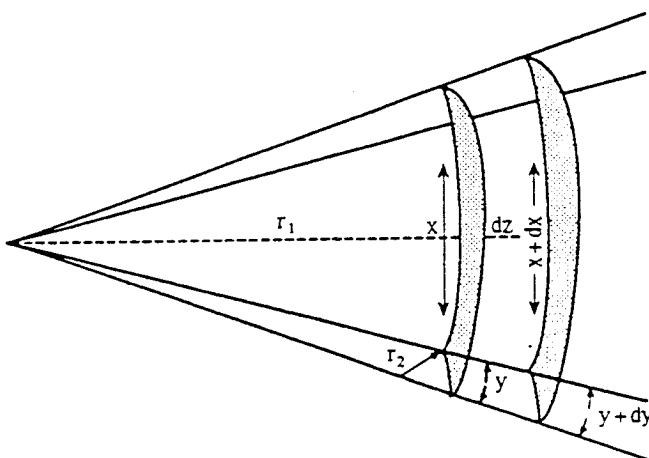
Γενικότερα η βασική εξίσωση της καμπυλότητας επιφανειών διατυπώθηκε από τους Young και Laplace, μελετώντας μια καμπύλη επιφάνεια όπως αυτή του σχήματος 3, που γενικά έχει δύο ακτίνες καμπυλότητας  $r_1, r_2$ .

Έστω ένα μικρό τμήμα της επιφάνειας ώστε οι ακτίνες  $r_1, r_2$  να θεωρούνται σταθερές για το συγκεκριμένο μέγεθος. Εάν το τμήμα αυτό της επιφάνειας αυξηθεί κατά  $dA$  μετατοπιζόμενο προς τα έξω, η μεταβολή  $dA$  δίνεται από την σχέση,

$$dA = (x+dx)(y+dy) - xy = xdy + ydx$$

Το έργο που απαιτείται για τη δημιουργία της επιπλέον επιφάνειας είναι

$$w_1 = \gamma(xdy + ydx) \quad (9)$$



Σχήμα 3. Τμήμα καμπύλης επιφάνειας.

Η μεταβολή της πιέσεως που εξασκείται επί της επιφανείας αντιστοιχεί σε έργο που δίνεται από την σχέση,

$$w_2 = \Delta Pxydz \quad (10)$$

Στην κατάσταση ισορροπίας τα δύο ποσά έργου  $w_1, w_2$  είναι ίσα.  
Βάσει των σχέσεων

$$\frac{dx}{x} = \frac{2}{r_1} \quad \text{και} \quad \frac{dy}{y} = \frac{2}{r_2}$$

που προκύπτουν από την σύγκριση των ομοίων τριγώνων, οι εξισώσεις (9), (10) δίνουν την

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (11)$$

Η σχέση (11) αποτελεί την εξίσωση Young-Laplace η οποία περιγράφει την κατάσταση στις καμπύλες επιφάνειες. Η εξίσωση αυτή στην περίπτωση σφαίρας όπου  $r_1 = r_2$  μεταπέντει στην (8), ενώ στην περίπτωση επίπεδης επιφάνειας όπου  $r_1 = r_2 = \infty$  η μεταβολή της πιέσεως  $\Delta P = 0$ .

*Μεταβολή της τάσεως ατμών σε καμπύλες επιφάνειες*

Η θεμελιώδης διαφορική εξίσωση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs για μία επιφάνεια είναι :

$$dG^s = -S^s dT + V^s dP + \gamma dA + \mu^s dn^s$$

(όπου το σύμβολο  $s$  χαρακτηρίζει τα θερμοδυναμικά μεγέθη της επιφάνειας), η οποία υπό σταθερή θερμοκρασία, επιφάνεια και αριθμό γραμμομορίων δίνει:

$$dG = VdP \quad (12)$$

δηλ. αύξηση της πιέσεως αντιστοιχεί σε αύξηση της ελεύθερης ενθαλπίας. Η αύξηση αυτή της πιέσεως που αναπτύσσεται σε καμπύλη επιφάνεια όπως π.χ. με την δημιουργία σταγόνων του υγρού προβλέπεται από την εξίσωση Young-Laplace. Αν θεωρήσω γραμμομοριακή ποσότητα υγρού η εξίσωση (12) γράφεται

$$d\mu_l = v_l dP \quad (13)$$

Στην ισορροπία τα χημικά δυναμικά υγρού  $\mu_l$  και αερίου  $\mu_g$  είναι ίσα και σε οποιαδήποτε μεταβολή που καταλήγει σε ισορροπία θα ισχύει

$$d\mu_l = d\mu_g \quad (14)$$

Επομένως

$$v_l dP_g = v_l dP_l$$

Θεωρώντας ότι οι ατμοί του υγρού συμπεριφέρονται ιδανικά έχομε,

$$RT \frac{dP_g}{P_g} = v_1 dP_1$$

Εάν ο γραμμομοριακός όγκος του υγρού  $V_1$  θεωρηθεί σταθερός στην περιοχή πιέσεων των ορίων ολοκληρώσεως,

$$\int_{P^*}^{P_g} d \ln P_g = \frac{v_1}{RT} \int_{P^*}^{P_1} dP_1 \quad (15)$$

ή

$$\ln \frac{P_g}{P^*} = \frac{v_1}{RT} (P_1 - P^*) \quad (16)$$

όπου  $P^*$  η κανονική τάση ατμών του υγρού. Στην περίπτωση σφαιρικής σταγόνας βάσει της εξισώσεως Young-Laplace έχομε,

$$\Delta P = P_1 - P^* = \frac{2\gamma}{r} \quad (17)$$

οπότε η εξισώση (16) γράφεται

$$P_g = P^* \exp \frac{2\gamma v_1}{r RT} \quad (18)$$

όπου  $P_g$  είναι η τάση ατμών πάνω από μια σφαιρική επιφάνεια υγρού (π.χ. σταγόνα) και  $P^*$  η τάση ατμών πάνω από επίπεδη επιφάνεια του ίδιου υγρού. Η σχέση (18) αποτελεί την εξισώση Kelvin.

Οι εξισώσεις Young-Laplace και Kelvin είναι οι σημαντικότερες στην περιγραφή της καταστάσεως των καμπύλων επιφανειών.

Σε υγρές σταγόνες η διαφορά  $\Delta P = P_1 - P^*$  είναι θετική και η τάση ατμών αυξάνεται υπεράνω των σφαιρικών σταγόνων απ' ότι υπεράνω επίπεδης επιφάνειας. Έτσι σε μικρή σταγόνα ύδατος ακτίνος  $10^{-4}$  cm,  $P/P^* = 1.001$  ενώ όταν  $r = 10^{-6}$  cm,  $P/P^* = 1.114$ . Οι διαπιστώσεις αυτές ερμηνεύουν την δημιουργία υπέροχων ατμών που θα έπρεπε από θερμοδυναμική άποψη να έχουν συμπυκνωθεί προς υγρό στην θερμοκρασία αυτή. Η διεργασία συμπυκνώσεως περιλαμβάνει συσσώρευση πλήθους υγρών μορίων που θα σχηματίσουν λεπτότατα σταγονίδια. Όμως τα σταγονίδια αυτά αντί να αυξηθούν (ως προς τον όγκο) και να υγροποιηθούν εξατμίζονται πάλι λόγω της μεγάλης τάσεως ατμών στο εξωτερικό τους.

### **Μέθοδοι προσδιορισμού επιφανειακής τάσεως υγρών**

Τα φαινόμενα στα οποία η επιφανειακή τάση επιδρά είναι πολλά και αποτελούν την αρχή των μεθόδων που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της επιφανειακής τάσεως υγρών. Στα φαινόμενα αυτά η επιδραση της επιφανειακής τάσεως αφορά είτε στην μορφή που λαμβάνει η επιφάνεια κατά την ισορροπία είτε στην κίνηση της υγράς επιφάνειας και ανάλογα προς αυτά οι πειραματικές μέθοδοι διακρίνονται σε δύο κατηγορίες.

Οι μέθοδοι που περιλαμβάνουν ισορροπία στην επιφάνεια (στατικές) βασίζονται:

- i) στην ανύψωση υγρού σε τριχοειδή σωλήνα
- ii) στο σχήμα σταγόνων ή φυσσαλίδων (μέτρηση ακτίνων καμπυλότητας).
- iii) στον σχηματισμό στάσιμης σταγόνας στο άκρο τριχοειδούς σωλήνα.

Οι μέθοδοι που περιλαμβάνουν κίνηση της υγράς επιφάνειας (δυναμικές) βασίζονται:

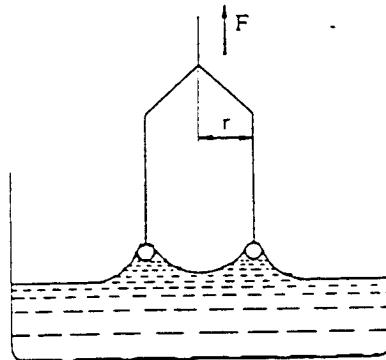
- i) στη μέτρηση της μέγιστης πιέσεως που απαιτείται για τον σχηματισμό φυσσαλίδας ελαχίστης διαμέτρου κατά τη διαβίβαση αερίου σε τριχοειδή σωλήνα βυθισμένο στο υγρό (εφαρμογή εξισώσεως  $\Delta P = 2\gamma/r$ ).
- ii) στην μέτρηση του βάρους ή όγκου σταγόνων που αποσπώνται από τριχοειδή σωλήνα (μέθοδος σταλαγμόμετρου)
- iii) στην μέτρηση της δυνάμεως που απαιτείται για την απόσπαση κυκλικού δακτυλίου από το υγρό (μέθοδος δακτυλίου ή ζυγού στρέψεως du Noüy).
- iv) στην τριχοειδή έλξη πλάκας επί του υγρού (μέθοδος Wilhelmy). Ανάλογα με τον τρόπο διεξαγωγής του πειράματος η τελευταία μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως στατική μέθοδος.

Οι μέθοδοι που αναφέρθησαν στηρίζονται στις σημαντικότερες εφαρμογές της επιφανειακής ή μεσεπιφανειακής τάσεως. Πολλές από αυτές χρησιμοποιούνται σε διάφορες παραλλαγές τους, αλλά υπάρχουν και πολλές άλλες ανάλογα με τις ιδιαιτερότητες του μελετούμενου υγρού.

Η πλέον εύχρηστη μέθοδος είναι η μέθοδος του δακτυλίου που αναπτύσσεται ακολούθως:

### Μέθοδος δακτυλίου (Ζυγός στρέψεως)

Σύμφωνα με την μέθοδο αυτή προσδιορίζεται η δύναμη που απαιτείται για την απόσπαση κυκλικού δακτυλίου εκ σύρματος από την επιφάνεια υγρού (σχήμα 6). Ο δακτύλιος κρεμάται στο άκρον της φάλαγγας ζυγού ή ζυγού στρέψεως (du Nouy) και βυθίζεται σε μικρή απόσταση από την επιφάνεια. Μετρείται η δύναμη που απαιτείται για



**Σχήμα 4.** Απεικόνιση της διατάξεως της μεθόδου του δακτυλίου (ζυγού στρέψεως).

την απόσπαση του δακτυλίου από την επιφάνεια και η οποία ισούται προς την έλξη που ασκεί η επιφάνεια στον δακτύλιο. Η επιφανειακή τάση δίνεται από την σχέση,

$$\gamma = \frac{fF}{4\pi r} \quad (19)$$

όπου  $r$  η ακτίνα του δακτυλίου και  $f$  διορθωτικός συντελεστής που είναι συνάρτηση του όγκου  $V$  του σχηματιζόμενου μηνίσκου, της ακτίνας  $r$  του δακτυλίου και του πάχους του σύρματος  $d$ , δηλ.,

$$f = f \left( \frac{r^3}{V}, \frac{d/2}{r} \right)$$

Στους παραγοντες που επηρεάζουν την επιφανειακή τάση αναφέρεται και η πυκνότητα του υγρού που σχετίζεται άμεσα με τον όγκο του συμπαρασυρόμενου υγρού.

Η μέθοδος αυτή έχει βελτιωθεί σημαντικά και η ακριβεία των μετρήσεων φθάνει το 0,25%. Ο ακριβής προσδιορισμός της επιφανειακής τάσεως απαιτεί προσοχή στην πειραματική εργασία. Ο δακτύλιος πρέπει να είναι απόλυτα καθαρός, όλα τα σημεία του δακτυλίου να κείνται στο ίδιο οριζόντιο επίπεδο. Απόκλιση κατά 1° από το οριζόντιο εισάγει σφάλμα 0,5% και γενικά το σφάλμα είναι ανάλογο του τετραγώνου της γωνίας κλίσεως του δακτυλίου. Σημειωτέον ότι η

μέτρηση πρέπει να πραγματοποιείται αργά, ώστε η επιφάνεια του υγρού να είναι ήρεμη.

### **Κατάσταση και δομή της επιφάνειας ή μεσεπιφάνειας υγρού**

Όπως είδαμε στην εισαγωγή του κεφαλαίου αυτού, ένα μόριο στο εσωτερικό του υγρού υφίσταται την επίδραση συμμετρικών δυνάμεων από τα μόρια που το περιβάλλουν των οποίων η συνισταμένη είναι μηδέν, ενώ αντίθετα η συνισταμένη των δυνάμεων που ασκούνται σε μόριο της επιφάνειας είναι διάφορη του μηδενός. Το "πάχος" της επιφάνειας ή μεσεπιφάνειας του υγρού εξαρτάται κυρίως από το μέγεθος των ενδομοριακών δυνάμεων όπου οι σημαντικότερες είναι τύπου Van der Waals εκτός φυσικά εάν πρόκειται για ιοντικό διάλυμα. Η δύναμη αυτού του τύπου ελαττώνεται ανάλογα προς την έβδομη δύναμη της ενδομοριακής αποστάσεως και συνεπώς οι αλληλεπιδράσεις είναι σημαντικές μόνον στο πάχος των πρώτων γειτονικών επιπέδων των μορίων. Επομένως η επιφάνεια ή μεσεπιφάνεια δεν είναι μία σημειακή γεωμετρική επιφάνεια αλλά έχει πάχος περίπου  $10^{-6} \text{ cm}$ , στην οποία οι τιμές των φυσικών ιδιοτήτων μεταβάλλονται συνεχώς μεταξύ των τιμών των δύο φάσεων.

Θα πρέπει ακόμη να επισημανθεί ότι η ισορροπία στην επιφάνεια είναι φαινομενική. Η επιφάνεια εμφανίζεται ήρεμη, αλλά από την κινητική θεωρία υποφαίνεται ότι σε μοριακή κλίμακα πρόκειται για κατάσταση μεγάλων ανακατατάξεων και έντονης κινητικότητας. Μόρια του υγρού εξατμίζονται από την επιφάνεια, ενώ ταυτόχρονα μόρια από την αέρια συμπυκνώνονται στην επιφάνεια. Από την κινητική θεωρία προβλέπεται ότι ο αριθμός των μορίων  $n_s$  που προσπίπτουν σε  $1 \text{ cm}^2$  επιφανείας είναι,

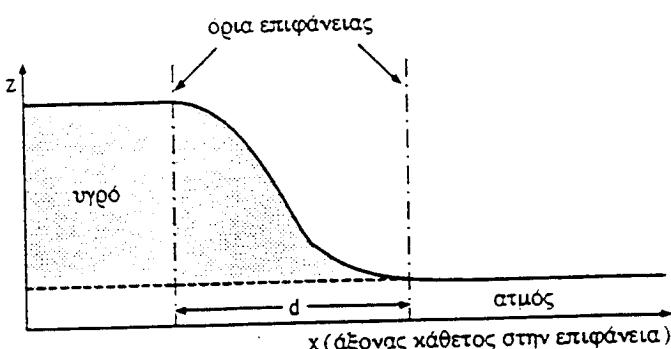
$$n_s = P \left( \frac{1}{2\pi M RT} \right)^{1/2}$$

(  $P$  : τάση ατμών )

ο οποίος στην περίπτωση που ο ατμός πάνω από την επιφάνεια του υγρού είναι κεκορεσμένος είναι  $1.2 \times 10^{22} \text{ μόρια/cm}^2\text{s}$ , δηλ. σε  $1 \text{ s} = 10^{22} \text{ μόρια προσπίπτουν σε } 1 \text{ cm}^2 \text{ επιφανείας}$ . Ταυτόχρονα όμως τα μόρια της περιοχής της επιφάνειας λόγω της θερμικής κινήσεως εναλλάσσονται με αυτά της μάζας του υγρού με ρυθμό που καθορίζεται από τον συντελεστή διαχύσεως. Υπολογίζεται ότι ανά  $10^{-6} \text{ s}$  ένα μόριο

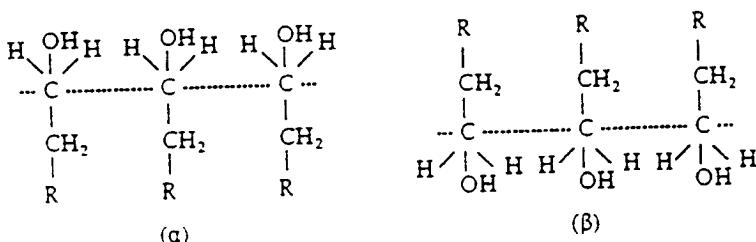
διέρχεται την μεσεπιφάνεια δηλ σε μοριακό επίπεδο η επιφάνεια είναι συνεχώς διαταραγμένη.

Μία ιδιότητα Ζ δεν μεταβάλλεται απότομα από την μια φάση (υγρό) στην άλλη (ατμός) αλλά περίπου όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 5.



Σχήμα 5. Μεταβολή ιδιοτήτων κάθετα στην επιφάνεια ( $d$  = πάχος επιφάνειας).

Εφόσον τα μόρια που καταλαμβάνουν θέση στην επιφάνεια ή μεσεπιφάνεια είναι μη συμμετρικά έχει ευρεθεί ότι παρουσιάζουν συγκεκριμένο προσανατολισμό. Ανάλογα με την δομή των μορίων και την πολικότητά τους τα μόρια "προσανατολίζονται" στην επιφάνεια κατά τρόπο ώστε η αμοιβαία ενέργεια αλληλεπιδράσεων να είναι μεγιστη. Επομένως η μορφή της επιφάνειας μιας αλκοόλης θα μπορούσε να αποδοθεί με το σχήμα (6<sup>a</sup>) ή (6<sup>b</sup>).



Σχήμα 6. Πιθανοί προσανατολισμοί μορίων αλκοόλης στην επιφάνεια.

Συγκρίνοντας την επιφανειακή ενέργεια  $U^s$  της αλκοόλης μ' αυτήν του αντιστοιχου υδρογονάνθρακα βλέπομε ότι οι τιμές προσεγγίζουν σημαντικά όπως κι αυτές των επιφανειακών τάσεων (πίνακας 2). Ο Langmuir και αργότερα ο Harkins και άλλοι ερευνητές, βασιζόμενοι σε άλλα δεδομένα διετύπωσαν την άποψη ότι οι επιφάνειες πρέπει να είναι όμοιες, δηλ. η φύση της επιφάνειας της αλκοόλης ομοιάζει μ' αυτήν του υδρογονάνθρακα και επομένως θα αντιστοιχεί σ' αυτήν του σχήματος (6β).

Πίνακας 2. Τιμές επιφανειακής τάσεως και επιφανειακής ενέργειας στους 20°C.

$\sigma\sigma\sigma\alpha$	$\gamma$ $\text{erg/cm}^2$	$U^S$ $\text{erg/cm}^2$
$\text{H}_2\text{O}$	72.75	118.0
$n\text{-C}_8\text{H}_{18}$	21.80	50.7
$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$	27.53	50.7

### **Θερμοδυναμική της επιφάνειας καθαρής ουσίας**

Σύμφωνα με τα θερμοδυναμικά κριτήρια ισορροπίας σ' ένα ομοιογενές σύστημα μιας καθαρής ουσίας η κατάσταση ισορροπίας θα είναι αυτή της μικρότερης ελεύθερης ενθαλπίας κατά Gibbs. Η μεταβολή της ελεύθερης ενθαλπίας της επιφάνειας δίνεται από την σχέση,

$$dG^s = -S^s dT + V^s dP + \gamma dA + \mu^s dn^s \quad (20)$$

Υπό σταθερή θερμοκρασία  $T$ , πίεση  $P$  και αριθμό γραμμομορίων του συστήματος έχουμε,

$$dG^s = \gamma dA \quad (21)$$

δηλ. η μεταβολή της ελεύθερης ενθαλπίας της επιφάνειας ισούται με το μέγιστο έργο που πραγματοποιείται από αυτήν.

Εάν  $\dot{G}^s$  είναι η επιφανειακή ελεύθερη ενθαλπία ανά μονάδα επιφανείας τότε η επιφανειακή ελεύθερη ενθαλπία είναι  $G^s = A\dot{G}^s$  και δεδομένου ότι στην περίπτωση συστήματος ενός συστατικού η  $\dot{G}^s$  εξαρτάται μόνον από την διάταξη των μορίων στην επιφάνεια δηλ. από την φύση του υγρού έχομε,

$$d\dot{G}^s = 0 \quad (23)$$

Επομένως,

$$G^s = A\dot{G}^s$$

$$dG^s = d(A\dot{G}^s) = \dot{G}^s dA + Ad\dot{G}^s$$

ή

$$\left( \frac{\partial G^s}{\partial A} \right)_{P,T,n} = \dot{G}^s + A \left( \frac{\partial \dot{G}^s}{\partial A} \right)_{P,T,n}$$

από την (21) και (22) προκύπτει ότι,

$$\gamma = \dot{G}^s$$

Σύμφωνα με την εξισώση (20), η επιφανειακή εντροπία ανά μονάδα επιφανείας είναι,

$$\left( \frac{\partial \dot{G}^s}{\partial T} \right)_{P,A,n} = \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{P,A,n} = -\dot{S}^s \quad (24)$$

Τέλος, από τις εξισώσεις

$$H^s = G^s + TS^s$$

$$U^s = F^s + TS^s$$

βάσει της (23) έχομε

$$U^s = \gamma - T \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{P,A,n} \quad (25)$$

όπου  $U^s$  είναι η επιφανειακή ενέργεια των μορίων ανά  $1 \text{ cm}^2$  επιφανείας υγρού επιπλέον της ενέργειας που θα είχε ο ίδιος αριθμός μορίων στο εσωτερικό του υγρού.

*Εξάρτηση της επιφανειακής τάσεως από την θερμοκρασία*

Η επιφανειακή τάση όλων σχεδόν των υγρών ελαττώνεται αυξανομένης της θερμοκρασίας κατά γραμμικό τρόπο (εκτός ορισμένων τηγμάτων μετάλλων) και σχεδόν μηδενίζεται στην περιοχή της κρίσιμης θερμοκρασίας όπου οι ενδομοριακές δυνάμεις είναι αμελητέες. Διάφορες εμπειρικές εξισώσεις έχουν διατυπωθεί για να περιγράψουν την εξάρτηση αυτή. Από τις σημαντικότερες εξισώσεις είναι αυτή των Ramsay-Shields

$$\gamma v^{2/3} = k(T_c - T - 6) \quad (26)$$

όπου  $v$  ο γραμμομοριακός όγκος,  $T_c$  η κρίσιμη θερμοκρασία και  $k$  σταθερά. Η εξισ. (26) γράφεται

$$\gamma \left( \frac{M}{\rho} \right)^{2/3} = k(T_c - T - 6)$$

όπου  $M$  μοριακό βάρος και  $\rho$  πυκνότητα του υγρού. Οι εξισώσεις αυτές προέρχονται από την εξίσωση του Eötvos

$$\gamma v^{2/3} = k(T_c - T) \quad (27)$$

μετά την παρατήρηση ότι η επιφανειακή τάση δεν μηδενίζεται στην κρίσιμη θερμοκρασία αλλά σε χαμηλότερες.

Ο Katayama προτείνει την εξίσωση

$$\gamma \left( \frac{M}{\rho_l - \rho_g} \right)^{2/3} = k(T_c - T) \quad (28)$$

όπου  $\rho_l$  και  $\rho_g$  οι πυκνότητες του υγρού και των ατμών του αντίστοιχα στην θερμοκρασία  $T$  σύμφωνα με την οποία όμως  $\gamma = 0$  όταν  $T = T_c$ . Η σταθερά  $k$  έχει περίπου την τιμή  $2.1 \text{ erg/K}$  για μια μεγάλη ομάδα υγρών όπως υδρογονάνθρακες και άλλα υγρά των οποίων τα μόρια δεν πολυμερίζονται. Αντίθετα υγρά όπως το νερό, κατώτερα λιπαρά οξέα και αλκοόλες, αμίνες, φαινόλες, έχουν τιμές  $k$  αρκετά χαμηλότερες ( $1-1.7 \text{ erg/K}$ ). Στον πίνακα 3 αναγράφονται οι τιμές επιφανειακής τάσεως ουσιών σε διάφορες θερμοκρασίες.

Πίνακας 3. Τιμές επιφανειακής τάσης  $\gamma$  (σε  $\text{dyn/cm}$ ) ορισμένων υγρών σε διάφορες θερμοκρασίες.

$\theta(\text{°C})$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CCl}_4$	$\text{C}_6\text{H}_6$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{COOH}$
0	75.64	29.0	31.6	24.0	29.5
25	71.97	26.1	28.2	21.8	27.1
50	67.97	23.1	25.0	10.8	24.6
75	63.50	20.2	21.9	-	22.0

### *Εξάρτηση της επιφανειακής τάσεως από την πίεση*

Στο σύστημα μιας καθαρής ουσίας ο αριθμός των γραμμομορίων διατηρείται σταθερός και υπό την προϋπόθεση ότι η θερμοκρασία διατηρείται επίσης σταθερά από την εξισωση (20) έχουμε,

$$\left( \frac{\partial \gamma}{\partial P} \right)_{A,T,n} = \left( \frac{\partial V}{\partial A} \right)_{P,T,n}$$

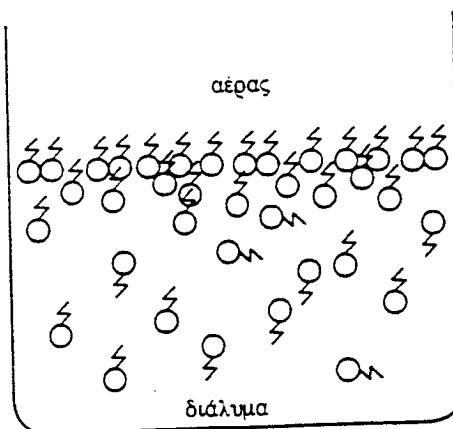
Επομένως η επίδραση της πιέσεως στην επιφανειακή τάση συνδέεται κατά τον ίδιο τρόπο ως η επίδραση της μεταβολής της επιφάνειας (κατά την μετάβαση μορίου από το εσωτερικό του υγρού στην επιφάνεια) στον γραμμομοριακό όγκο. Αύξηση της πιέσεως συνεπάγεται αύξηση της επιφανειακής τάσεως και πραγματοποιείται εάν ένα δεύτερο συστατικό εισαχθεί στο σύστημα π.χ. αδρανές αέριο.

### *Επιφανειακή τάση διαλυμάτων*

Το μεγαλύτερο ενδιαφέρον στη μελέτη της επιφανειακής τάσεως των διαλυμάτων παρουσιάζει η διερεύνηση της εξαρτήσεως της επιφανειακής τάσεως από την σύνθεση δεδομένου ότι η επίδραση άλλων παραγόντων όπως θερμοκρασία, πίεση ακολουθεί τις αντίστοιχες εξισώσεις που ισχύουν για καθαρή ουσία.

Η δομή στην επιφάνεια και η κατάσταση στο διαλύτη (βλ. σελ 135) μεταβάλλεται με την προσθήκη ουσίας που διαλύεται σ' αυτόν, όπως κατά την προσθήκη ισοπροπυλικής αλκοόλης στο  $H_2O$ . Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι μεν ομάδες -OH έχουν την τάση να εφιδατωθούν σε αντίθεση με τις υδρογονανθρακικές αλυσίδες  $C_3H_7$ , που "εκτοπίζονται" στους δεσμούς υδρογόνου των μορίων του  $H_2O$ . Τα μόρια των  $C_3H_7OH$  που φθάνουν στην επιφάνεια συνδέονται μέσω των ομάδων -OH με τα μόρια του  $H_2O$  ενώ οι υδρογονανθρακικές αλυσίδες διαφεύγουν προς την αέρια φάση (σχήμα 7). Τα μόρια της προπυλικής αλκοόλης αντίθετα προς τα μόρια του ύδατος έχουν την τάση να συγκεντρώνονται στην επιφάνεια σχηματίζοντας μια μονομοριακή

στιβάδα (βλ "Φαινόμενα Προσροφήσεως" σελ 156), στην οποία τα μόρια παίρνουν διάταξη σαφώς "προσανατολισμένη". Το φαινόμενο αυτό της δημιουργίας αυξημένης συγκεντρώσεως (προσροφήσεως) στην επιφάνεια ονομάζεται επιφανειακή ενεργοτητα.



Σχήμα 7.

Υδατικό διάλυμα  $C_3H_7OH$  που σχηματίζει μονομοριακή στιβάδα στην επιφάνεια. ( $O$  - πολική ομάδα  $-OH$ ,  $\delta$  - υδρογον-ανθρακική αλωσίδα  $C_3H_7-$ ).

Οι ουσίες οι οποίες παρουσιάζουν την συμπεριφορά αυτή (συνηθέστερα αναφερόμενοι στο  $H_2O$ ) ονομάζονται επιφανειακώς ενεργές ουσίες και αποτελούνται από μόρια που περιέχουν πολικό και μη πολικό τμήμα (αμφιφίλες ουσίες).

Η τάση των επιφανειακώς ενεργών ουσιών να συγκεντρώνονται στην επιφάνεια προκαλεί την διεύρυνση της, η οποία όμως εξισορροπείται από την τάση της επιφάνειας να συστέλλεται υπό την επιδραση των δυνάμεων επιφανειακής τάσεως, την τάση για πλήρη μίξη και την θερμική κίνηση των μορίων. Δημιουργείται δηλ. μία απωστική πίεση π από την "προσροφηθείσα" στιβάδα  $C_3H_7OH$  με αποτέλεσμα να ελασττώνεται η επιφανειακή τάση του ύδατος  $\gamma_0$ . Η πίεση π ονομάζεται επιφανειακή πίεση (ή πίεση εξαπλώσεως) και ισούται με

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (29)$$

όπου  $\gamma_0$ , γ η επιφανειακή τάση του διαλύτη και του διαλύματος αντίστοιχα στην ίδια θερμοκρασία. Η επιφανειακή τάση του  $H_2O$  σε διάφορες θερμοκρασίες παρουσιάζεται στον πίνακα 4.

Πίνακας 4. Επιφανειακή τάση  $H_2O$  σε διάφορες θερμοκρασίες.

$\theta$ °C	$\gamma$ dyn/cm
0	75.83
10	74.36
15	73.62
20	72.88
21	72.73
22	72.58
23	72.43
24	72.29
25	72.14
26	71.99
27	71.84
28	71.69
29	71.55
30	71.40
35	70.66
40	69.92
50	68.45
100	61.80

Σε αραιά διαλύματα οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων της επιφανειακώς ενεργής ουσίας είναι αμελητέες και η εξάρτηση της επιφανειακής τάσεως από την συγκέντρωση παρέχεται από την εξίσωση

$$\gamma = \gamma_0 - \beta_0 c \quad (30)$$

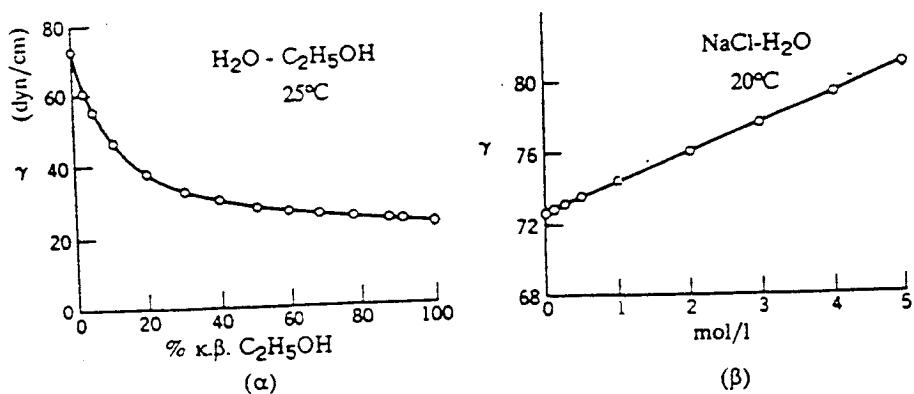
Εισάγοντας την (29) στην (30) έχομε,

$$\pi = \beta c \quad (31)$$

η οποία είναι αντίστοιχη της εξισώσεως Henry (βλ. "Φαινόμενα Προσδροφήσεως" σελ. 151).

Η ελάττωση της επιφανειακής τάσεως του ύδατος συναρτήσει της συγκεντρώσεως επιφανειακώς ενεργών ουσιών παρουσιάζεται στο σχήμα 8 α. Όσον μεγαλύτερη είναι η υδρογονανθρακική αλυσίδα τόσον μεγαλύτερη είναι η επιφανειακή ενεργότητα της ουσίας και επομένως η μείωση της επιφανειακής τάσεως. Στην περίπτωση δύο μερικώς μιγνυομένων υγρών η προσθήκη μιας επιφανειακώς ενεργής ουσίας μπορεί να μειώσει την μεσεπιφανειακή τάση, ώστε τελικά να επέλθει γαλακτοματοποίηση δηλ. διασπορά σε μικρά σωματίδια της τάξεως δεκάτων του 1 μ μιας ουσίας εντός της άλητης.

Σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρείται αύξηση της επιφανειακής τάσεως του διαλύτη όπως συμβαίνει κατά την προσθήκη πλεκτρολυτών ή σακχάρου στο  $H_2O$  (σχήμα 8β). Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στην τάση των μορίων των ενώσεων αυτών να απομακρύνονται από την επιφάνεια δεδομένου ότι οι ελκτικές δυνάμεις διαλύτουν διαλελυμένης ουσίας είναι μεγαλύτερες από τις δυνάμεις μεταξύ των μορίων του διαλύτη. Παρατηρείται δηλ. μια αρνητική προσδρόφηση.

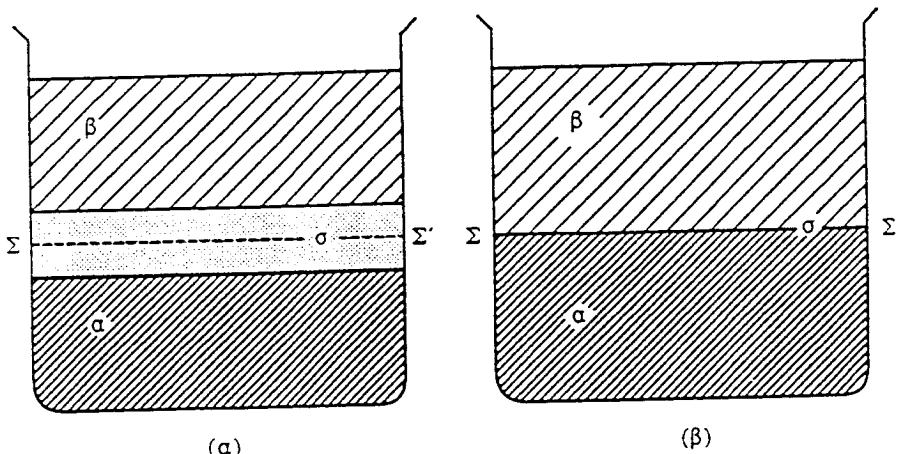


Σχήμα 8. Μεταβολή της επιφανειακής τάσεως συναρτήσει της συγκεντρώσεως.  
 α) επιφανειακάς ενεργής ουσίας ( $H_2O - C_2H_5OH$ ).  
 β) μη επιφανειακάς ενεργής ουσίας ( $H_2O - NaCl$ ). X

Το υδρόφιλο μέρος των περισσοτέρων επιφανειακών ενεργών ουσιών είναι ιοντικές ομάδες, οι οποίες αναπτύσσουν ισχυρές ηλεκτροστατικές δυνάμεις με τα μόρια του  $H_2O$ . Αναλόγως του φορτίου της υδρόφιλης ομάδας οι επιφανειακώς ενεργές ουσίες διακρίνονται σε ανιοντικές (στεαρικό  $Na:CH_3(CH_2)_{16}COO^-Na^+$ , δωδεκυλο θειϊκό  $Na:CH_3(CH_2)_{11}S O_4^-Na^+$ ), σε κατιοντικές (υδροχλωρική δωδεκυλαμίνη:  $CH_3(CH_2)_{11}NH_3^+Cl^-$ ), αλλά υπάρχουν και οι μη ιοντικές επιφανειακώς ενεργές ουσίες (οξείδια πολυαιθυλενίου:  $CH_3(CH_2)_{7}C_6H_4(OCH_2CH_2)_8OH$ ).

#### Θερμοδυναμική της επιφάνειας διαλύματος

Έστω σύστημα που αποτελείται από δύο φάσεις  $\alpha$ ,  $\beta$  που βρίσκονται σε ισορροπία. Κάθε μία από αυτές περιέχει ένα έως  $c$  συστατικά. Οπως αναφέρθηκε η μεσεπιφάνεια των δύο φάσεων δεν είναι μια γεωμετρική επιφάνεια, αλλά μια ιδιαίτερη περιοχή σ πάχους ολίγων μοριακών διαμέτρων (σχήμα (9 α)).



Σχήμα 9.

Παράσταση μεσεπιφάνειας φάσεων

- α) Πραγματική περιοχή μεσεπιφάνειας.
- β) Υποθετική γεωμετρική μεσεπιφάνεια.

Η θερμοδυναμική μελέτη της επιφάνειας ή μεσεπιφάνειας ενός διαλύματος και ο προσδιορισμός της αυξημένης συγκεντρώσεως της

διαλελυμένης ουσίας στην επιφάνεια από μετρήσεις επιφανειακής τάσεως βασιζονται κυρίως στις εργασίες του Gibbs.

Ο Gibbs εισάγει την έννοια της επιφανειακής περίσσειας για να εκφράσει την διαφορά της συγκεντρώσεως του εσωτερικού του διαλύματος από αυτήν της μεσεπιφάνειας ενώ αντίθετα ως επιφάνεια τή μεσεπιφάνεια θεωρεί ενα υποθετικό γεωμετρικό επίπεδο  $\Sigma'$  του οποίου βέβαια η ακριβής θέση μέσα στην πραγματική περιοχή της επιφάνειας ή μεσεπιφάνειας σ λαμβάνεται κατά τρόπο αυθαίρετο (σχήμα 9β). Ο αριθμός των γραμμομορίων του συστατικού i της μεσεπιφάνειας σ που είναι σ περίσσεια εκείνων που θα είχε ο χώρος της μεσεπιφάνειας αν οι φάσεις εκτείνονται έως το γεωμετρικό περίσσεια  $\Sigma'$  χωρίς μεταβολή της συνθέσεως  $n_i^o$ , δίνεται από την σχέση,

$$n_i^o = n_i - n_i^\alpha - n_i^\beta \quad (32)$$

όπου  $n_i^o$  ο συνολικός αριθμός των γραμμομορίων στο σύστημα και  $n_i^\alpha$ ,  $n_i^\beta$  ο αριθμός των γραμμομορίων του συστατικού i στις φάσεις α, β εάν θεωρηθεί ότι εκτείνονται έως το επίπεδο  $\Sigma'$ . Η επιφανειακή περίσσεια  $\Gamma_i$  του συστατικού i ορίζεται ως η ανά μονάδα επιφάνειας μεταβολή του αριθμού των γραμμομορίων  $n_i^o$  δηλ,

$$\Gamma_i = \frac{n_i^o}{A} \quad (33)$$

όπου A το εμβαδόν της μεσεπιφάνειας (του υποθετικού επιπέδου  $\Sigma'$ ) και έχει τιμές θετικές ή αρνητικές ανάλογα με την θέση που επιλέγεται για το επίπεδο  $\Sigma'$ . Στο σύνθετο αυτό σύστημα η εσωτερική ενέργεια  $U^o$  και η εντροπία  $S^o$  της μεσεπιφάνειας δίνονται από τις σχέσεις,

$$U^o = U - U_\alpha - U_\beta \quad (34)$$

$$S^o = S - S_\alpha - S_\beta \quad (35)$$

λόγω της προσθετικής ιδιότητας των εκτατικών μεγεθών U, S όπως ισχύει και για τα γραμμομόρια  $n_i^o$  (εξισ.(32)). Στις σχέσεις (34), (35) U, S είναι η συνολική εσωτερική ενέργεια και εντροπία του συστήμα-

τος αντίστοιχα ενώ  $U_\alpha$ ,  $U_\beta$  η εσωτερική ενέργεια και  $S_\alpha$ ,  $S_\beta$  η εντροπία των δύο ομοιογενών φάσεων  $\alpha$ ,  $\beta$  αντίστοιχα. Υπό την προϋπόθεση ότι οι επιφάνειες μεταξύ των φάσεων είναι σταθερές, διαθερμικές και περατές σε όλα τα συστατικά, οι συνθήκες ισορροπίας επιβάλλουν μεταβλητών  $T$ , μ δηλ.

$$T^\alpha = T^\beta = T^\sigma = T \quad (36\alpha)$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\sigma = \mu_i \quad (36\beta)$$

Επομένως η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας του συνθέτου συστήματος και των φάσεων  $\alpha$ ,  $\beta$  δίνονται από τις σχέσεις,

$$dU = TdS - PdV + \gamma dA + \sum \mu_i d n_i \quad (37)$$

$$dU^\alpha = TdS^\alpha - PdV^\alpha + \sum \mu_i d n_i^\alpha \quad (38)$$

$$dU^\beta = TdS^\beta - PdV^\beta + \sum \mu_i d n_i^\beta \quad (39)$$

Λι' αφαιρέσεως από την εξίσωση (37) των εξισώσεων (38), (39) και λαμβάνοντας υπόψη αφενός τις εξισώσεις (32), (34), (35) και αφετέρου την προϋπόθεση ότι οι επιφάνειες μεταξύ των φάσεων είναι σταθερές (δηλ. κάθε μεταβολή όγκου είναι μηδέν) έχομε,

$$dU^\sigma = TdS^\sigma + \gamma dA + \sum_1^i \mu_i d n_i^\sigma \quad (40)$$

Δι' ολοκληρώσεως της (40), έχομε

$$U^\sigma = TS^\sigma + \gamma A + \sum_1^c \mu_i n_i^\sigma \quad (41)$$

από την οποία λαμβάνομε

$$dU^\sigma = TdS^\sigma + S^\sigma dT + \gamma dA + Ad\gamma + \sum_1^c \mu_i d n_i + \sum_1^c n_i^\sigma d\mu_i$$

Από τις (40), (41) προκύπτει

$$S^\sigma dT + A d\gamma + \sum_1^c n_i^\sigma d\mu_i = 0 \quad (42)$$

η οποία βάσει της (36 α) δίνει,

$$A d\gamma = - \sum_1^c n_i^\sigma d\mu_i \quad (43)$$

Αν αναφερόμεθα στην μονάδα επιφανείας έχομε,

$$d\gamma = - \sum_1^c \frac{n_i^\sigma}{A} d\mu_i \quad (44)$$

η οποία βάσει της (32) γράφεται

$$d\gamma = - \sum_1^c \Gamma_i d\mu_i \quad (45)$$

Η εξίσωση (45) παρέχει την συνάρτηση της επιφανειακής τάσεως από την επιφανειακή περισσεια και επιτρέπει την εύρεση της  $\Gamma_i$  από μετρήσεις της επιφανειακής τάσεως. Η εξίσωση (45) είναι γνωστή ως εξίσωση Gibbs για τις μεσεπιφάνειες.

Στην περίπτωση συστήματος δύο συστατικών η εξίσωση (45) γράφεται

$$d\gamma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2 \quad (46)$$

Εάν η υποθετική επιφάνεια  $\Sigma'$ , της οποίας η θέση έχει ληφθεί αυθαιρετά, διέρχεται από θέση όπου  $\Gamma_1 = 0$  (συνήθως του διαλύτη) έχομε,

$$d\gamma = -\Gamma_{1,2} d\mu_2 \quad (47)$$

Δεδομένου ότι

$$d\mu_2 = RT d \ln \alpha_2 = RT d \ln f_2 x_2$$

όπου  $a_2$  ενεργότητα,  $f_2$  συντελεστής ενεργότητας,  $x_2$  γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού 2 (διαλελυμένη ουσία), η εξίσωση (7) για αραιά ιδανικά διαλύματα γράφεται,

$$dy = -\Gamma_{1,2} RT d \ln c_2 \quad (48)$$

ή

$$\Gamma_{1,2} = -\frac{1}{RT} \frac{dy}{d \ln c_2} \quad (49)$$

Η επιφανειακή περισσεια  $\Gamma_{1,2}$  συνεπώς είναι θετική ή αρνητική ανάλογα με το αν η ουσία μειώνει ( $dy < 0$ ) ή αυξάνει ( $dy > 0$ ) την επιφανειακή τάση του διαλύματος. Η επιφανειακή περισσεια που αντιστοιχεί σε κάθε συγκέντρωση ουσίας βρίσκεται από την κλίση  $dy/d \ln c_2$  σε διάγραμμα  $y = f(\ln c_2)$ .

Η εξίσωση (48) βάσει των (29) και (31) γράφεται,

$$Ad\pi = -n^\sigma RT d \ln c_2 \quad (50)$$

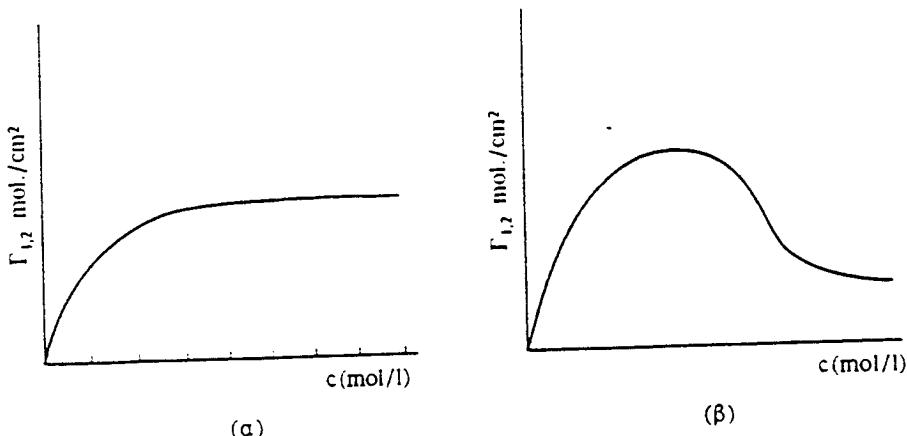
και αποτελεί την ισόθερμο του Gibbs της οποίας η αναλογία με την εξίσωση 11-37 είναι εμφανής.

Η γραφική παράσταση  $\Gamma_{1,2} = f(c_2)$  δίνει διαγράμματα της μορφής του σχήματος 9 α ή 9β. Από την οριακή τιμή της  $\Gamma_{1,2}$  που προσδιορίζεται από το διάγραμμα 9 α υπολογίζεται η επιφάνεια του υγρού ανά μόριο του θειϊκού δωδεκυλ-εστέρα, η οποία συμφώνει με την υπολογιζόμενη βάση των μοριακών διαστάσεων για μονοστιβάδα με πυκνή διάταξη.

Από την εξίσωση (31) έχομε ότι

$$\frac{d\pi}{dc} = \beta$$

οπότε η (50) γράφεται



Sigma 10

Μεταβολή της επιφανειακής περίσσειας Γ<sub>1,2</sub>

α) σε υδατικό διάλυμα θεύξικον δωδεκαλ.-εστέρα.  
 β) σε υδατικό διάλυμα αιθυλικής αλκοόλης.

$$\frac{\Gamma_{12}RT}{c} = k = \frac{\pi}{c}$$

$$\pi = \Gamma_{12}RT \quad (51)$$

Βάσει της (33), η (51) γράφεται,

$$\sigma = \sigma_{\text{RT}}^{\sigma} \quad (52)$$

$$\pi A = RT \quad (53)$$

$$\pi g = kT \quad (54)$$

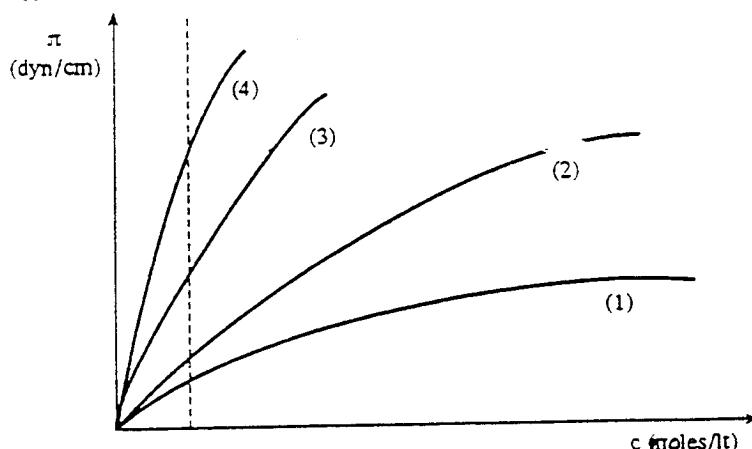
όπου  $A_m$ , σ οι επιφάνειες ανά mol και ανά μόριο επιφανειακώς ενεργειακής ουσίας αντιστοιχα και  $k$  η σταθερά Boltzman. Σημειώνεται ότι από τις εξισώσεις (33) και (51) προκύπτει ότι η  $1/\Gamma_{1,2}$  αποτελεί την επιφάνεια ανά mol ουσίας.

Οι εξισώσεις (52), (53), (54) είναι ανάλογες της καταστατικής εξισώσεως ιδιαίτερου αερίου. Στα αραιά διαλύματα η "προσροφημένη" στην επιφάνεια επιφανειακώς ενεργή ουσία ικανοποιεί μια καταστατι-

κή εξίσωση ανάλογη ενός "διδιάστατου" ιδανικού αερίου (βλ. "Φαινόμενο Προσροφήσεως". σελ 163).

Στο σχήμα 11 παρουσιάζεται η μεταβολή της επιφανειακής πιέσεως παραρτήσει της συγκεντρώσεως σε σειρά υδατικών διαλυμάτων αλκοολών, η οποία σε χαμηλές συγκεντρώσεις μεταβάλλεται γραμμικά σύμφωνα με την εξίσωση (31)

Η επιφάνεια ανά πολ ουσίας που διαλύεται στον διαλύτη ( $H_2O$ ) βρίσκεται από τις σχέσεις (49), (53). Αντίθετα η επιφάνεια ανά πολ ουσίας η οποία δεν διαλύεται αλλά σχηματίζει μια ιδιαίτερη στιβάδα, βρίσκεται από τον αριθμό των γραμμομορίων της ουσίας στην επιφάνεια και το εμβαδόν της στιβάδας υπολογίζεται από γεωμετρικά στοιχεία.



Σχήμα 11. Μεταβολή της επιφανειακής πιέσεως συναρτήσει της συγκεντρώσεως των π-βουτυλική (1), π-αμυλική (2), π-εξανική (3), π-επτανική αλκοόλη (4).

### Βιβλιογραφία

- 1) "Physical Chemistry of Surfaces". Adamson, J. Wiley & Sons, 3rd ed., 1976.
- 2) "Χημική Θερμοδυναμική". Θ. Γιαννακοπούλου, Αθήνα, 1974.
- 3) "Introduction to Colloid and Surface Chemistry". D.J. Shaw, Butterworths, 2nd ed., 1970.
- 4) "Laboratory Course in Physical Chemistry". H.W. Salzberg, J.I. Mottow, S.P. Cohen. Academic Press, 1966.
- 5) Lange's Handbook of Chemistry, Ed. J. Dean, Mc Graw - Hill Book Co., 13th ed., 1985.

## ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΕΩΣ

### Φυσική και χημική προσρόφηση

Σ' ένα ετερογενές σύστημα από δύο φάσεις π.χ. στερεού-αερίου παρατηρείται στην επιφάνεια του στερεού μία αυξημένη συγκέντρωση αερίου οφειλόμενη στις ελκτικές δυνάμεις των ατόμων (ή μορίων) του στερεού, δημιουργώντας έτσι μια ξεχωριστή διδιάστατη φάση της οποίας η συμπεριφορά είναι από θερμοδυναμική και φυσική άποψη διαφορετική από τις δύο άλλες. Η φάση αυτή ονομάζεται προσροφημένη φάση και το φαινόμενο προσρόφηση. Εάν τα μόρια της προσροφημένης φάσης συνδέονται με τα μόρια της στερεάς επιφάνειας (προσροφητής) με ασθενείς ηλεκτρομαγνητικές δυνάμεις, το φαινόμενο χαρακτηρίζεται ως φυσική προσρόφηση, ενώ εάν συνδέονται με χημικό δεσμό, το φαινόμενο χαρακτηρίζεται ως χημική προσρόφηση.

Η φυσική προσρόφηση διέπει τις περισσότερες διεργασίες διαχωρισμού αερίων, όπως αερίων παραφινών από κυκλικά ή διακλαδιζόμενα ισομερή (μέθιδος που υπερτερεί έναντι των δαπανηρότερων διεργασιών απόσταξης σε κλειστά συστήματα), καθαρισμού αερίων όπως αφαίρεση  $H_2S$  ή μερκαπτανών από το φυσικό αέριο, ξήρανση αερίων ή υγρών προιώντων. Η προοπτική ευρείας βιομηχανικής χρήσεως προκάλεσε την παρασκευή νέως προιόντων με μεγάλες προσροφητικές ικανότητες (οξείδια Al, Si και άλλων μετάλλων, συνθετικοί ζεόλιθοι, ενεργοποιημένοι άνθρακες). Πέραν αυτών η εδμηνεία και ανάλυση των δεδομένων φυσικής προσροφήσεως αποτελούν μέσον για τον χαρακτηρισμό των υλικών.

Η χημική προσρόφηση είναι το κατ' εξοχήν φαινόμενο που διέπει την ετερογενή κατάλυση, από την οποία εξαρτώνται οι σημαντικότερες βιομηχανικές διεργασίες για την κατευθυνόμενη παρασκευή χημικών ουσιών ή την πραγματοποίηση υπό ευνοϊκότερες συνθήκες των χημικών αντιδράσεων. Σε βιομηχανική κλίμακα αρκεί ενδεικτικά ν' αναφερθούν οι καταλυτικές αντιδράσεις παρασκευής  $NH_3$ , από  $N_2$  και  $H_2$  μέσω προσροφήσεως επί οξειδίων του Co και Th, διασπάσεως υδρογονανθράκων από οξειδία του Al ή ακόμη αφυδρογονώσεως με καταλύτη Pt ή Ni.

Τα προσδροφημένα μόρια στην μεσεπιφάνεια δύο φάσεων θεωρείται ότι αποτελούν μία πρόσθετη διδιάστατη φάση με αποτέλεσμα στην ισορροπία να αριθμούμε τρεις φάσεις. Σ' ένα τέτοιο σύστημα, ο νόμος των φάσεων, λαμβάνοντας υπόψη τον αριθμό των μεσεπιφανειών  $i$ , γράφεται

$$f = c - p + 2 + i \quad (1)$$

όπου  $f$  οι βαθμοί ελευθερίας του συστήματος,  $p$  και  $c$  ο αριθμός των συστατικών και των φάσεων του συστήματος αντίστοιχα. Στην ισορροπία στερεού-αερίου έχουμε σύστημα δύο συστατικών και εφαρμογή του νόμου των φάσεων δίνει

$$f = 2 - 3 + 2 + 1 = 2 \quad (2)$$

δηλ. από τις τέσσερεις μεταβλητές πίεση  $P$ , θερμοκρασία  $T$ , συγκέντρωση του αερίου στην αέρια φάση  $C_g$ , συγκέντρωση του αερίου στην προσδροφημένη φάση  $C_s$ , δύο μόνο μεταβλητές απαιτούνται για τον καθορισμό του συστήματος. Εάν η πίεση και η θερμοκρασία καθορίστούν, αυτόματα καθορίζονται και οι συγκεντρώσεις στην αέρια και στην προσδροφημένη φάση. Η γραφική παράσταση της συγκεντρώσεως ενός συστατικού προς την συγκέντρωση του ίδιου στην προσδροφημένη φάση για συγκεκριμένη θερμοκρασία αποτελεί την ισόθερμη προσδροφήσεως του συστήματος.

Στην περίπτωση της χημικής προσδροφήσεως στην εξίσωση του νόμου των φάσεων θα πρέπει να ληφθούν υπόψη στον υπολογισμό του αριθμού των συστατικών αφενός τα προιόντα της αντιδράσεων, αφετέρου ο αριθμός των αντιδράσεων.

Από θερμοδυναμική άποψη η προσδροφήση είναι μία αυθόρμητη διεργασία και ως εκ τούτου συνοδεύεται από ελάττωση της ελεύθερης ενθαλπίας κατά Gibbs ( $\Delta G < 0$ ). Τα μόρια του αερίου μεταβαίνοντας από την αέρια στην προσδροφημένη φάση χάνουν βαθμούς ελευθερίας με αποτέλεσμα την ελάττωση της εντροπίας του συστήματος,  $\Delta S < 0$ . Από την γνωστή θερμοδυναμική εξίσωση,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3)$$

προκύπτει ότι η μεταβολή της ενθαλπίας θα πρέπει να είναι μικρότερη της τιμής  $T\Delta S$  ( $\delta\text{H} < T\Delta S < 0$ ) και επομένως η προσδόφηση είναι έντονα εξώθερμη διεργασία.

Τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά για την διάκριση της φυσικής από την χημική προσδόφηση είναι τα ακόλουθα:

Στην φυσική προσδόφηση,

- α) η θερμότητα προσδροφήσεως αερίου είναι μικρή συνήθως 2 έως 3 φορές μικρότερη από τη λανθάνουσα θερμότητα υγροποιήσεως και οπωσδήποτε  $< 20 \text{ kcal}$ .
- β) η διεργασία είναι αντιστρεπτή και ταχεία
- γ) ο αριθμός των προσδροφημένων μορίων είναι σημαντικός μόνον σε χαμηλές θερμοκρασίες
- δ) τα προσδροφημένα μόρια σχηματίζουν μονοστιβάδες σε χαμηλές συγκεντρώσεις και πολλαπλές στοιβάδες σε υψηλότερες
- ε) η διεργασία δεν είναι ειδική υπό την έννοια ότι ένα αέριο προσδροφάται σε διάφορα υποστρώματα (υλικά)
- στ) δεν έχομε μεταφορά ηλεκτρονίων ακόμη και αν το μόριο του αερίου υποστεί πόλωση από το στερεό

Αντιθέτως στην χημική προσδόφηση,

- α) η θερμότητα προσδροφήσεως αερίου είναι μεγάλη συνήθως 2 έως 3 φορές μεγαλύτερη από την λανθάνουσα θερμότητα υγροποιήσεως και οπωσδήποτε  $> 20 \text{ kcal}$ .
- β) η διεργασία είναι μη αντιστρεπτή και σχετικά αργή
- γ) ο αριθμός των προσδροφημένων μορίων δεν μεταβάλλεται σε ευρεία περιοχή θερμοκρασιών
- δ) τα προσδροφημένα μόρια σχηματίζουν μονοστιβάδα
- ε) η διεργασία είναι σε μεγάλο βαθμό ειδική, δηλ. η χημικώς προσδροφημένη ουσία προσδροφάται επιλεκτικά σε συγκεκριμένα υποστρώματα.
- στ) έχομε μεταφορά ηλεκτρονίων που οδηγεί στον σχηματισμό χημικού δεσμού αερίου-στερεού

#### Αλληλεπιδράσεις αερίου - στερεού στην φυσική προσδόφηση

Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ αερίου-στερεού στην φυσική προσδόφηση οφείλονται σε δυνάμεις Van der Waals που περιλαμβά-

νουν αφενός ελκτικές δυνάμεις διασποράς αφετέρου απωστικές δυνάμεις από την προσέγγιση των μορίων και δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσεως, που οφείλονται στην πόλωση των μορίων και στις μόνιμες διπολικές και τετραπολικές ροπές των πολικών μορίων.

Οι δυνάμεις διασποράς προέρχονται από προσωρινή διακύμανση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας των ατόμων με αποτέλεσμα την ανάπτυξη δυναμικής ενέργειας  $\varepsilon_D(r)$  που υπολογίστηκε αρχικά από τον London βάσει της κβαντομηχανικής θεωρίας διαταράξεως και η οποία για δύο άτομα σε απόσταση  $r$  παρέχεται από την σχέση,

$$\varepsilon_D(r) = -A_1 r^{-6} - A_2 r^{-8} - A_3 r^{-10} \quad (4)$$

όπου ο πρώτος όρος προκύπτει από την σύζευξη των εξ επαγωγής διπόλων, ενώ ο δεύτερος και ο τρίτος όρος προκύπτουν από τις εξ επαγωγής διπολικές - τετραπολικές και τετραπολικές - τετραπολικές αλληλεπιδράσεις. Παραλείποντας τους όρους ανωτέρας τάξεως που είναι αμελητέοι έχομε,

$$\varepsilon_D(r) = -A_1 r^{-6} \quad (5)$$

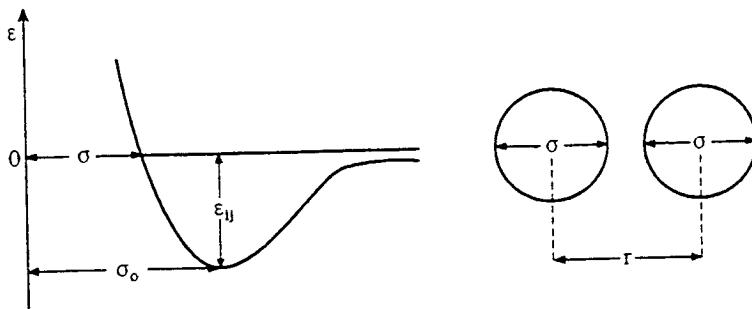
Οι απωστικές δυνάμεις (repulsive forces) που αναπτύσσονται κατά προσέγγιση σε μικρή απόσταση των ατόμων δημιουργούν μία δυναμική ενέργεια  $\varepsilon_R(r)$ , η οποία δίνεται από την εξίσωση,

$$\varepsilon_R(r) = Br^{-12} \quad (6)$$

Η συνολική δυναμική ενέργεια παρέχεται από την σχέση,

$$\varepsilon(r) = -A_1 r^{-6} + Br^{-12} \quad (7)$$

που είναι γνωστή ως δυναμικό Lennard-Jones και παριστάνεται γραφικά στο σχήμα 1.

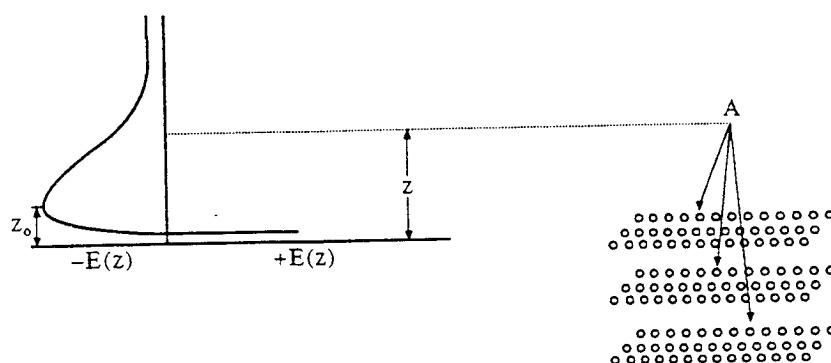


**Σχήμα 1.** Μεταβολή του δυναμικού Lennard-Jones συναρτήσει της αποστάσεως  $r$ .

Η δυναμική ενέργεια για το σύνολο των αλληλεπιδρώντων ατόμων ή μορίων αερίου και στερεού είναι το άθροισμα των κατά Lennard-Jones δυναμικών

$$E(z) = \sum \varepsilon_D(r_{ij}) + \sum \varepsilon_R(r_{ij}) \quad (8)$$

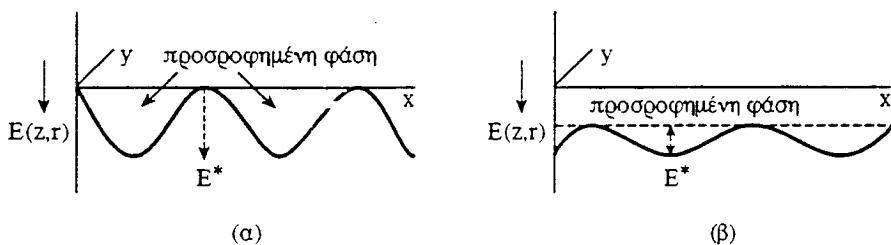
όπου  $\sum \varepsilon_D(r_{ij})$  και  $\sum \varepsilon_R(r_{ij})$  το άθροισμα των κατά Lennard-Jones δυναμικών από ελκτικές και απωστικές δυνάμεις αντίστοιχα. Στον υπολογισμό του άθροισματος της εξισώσεως (8) χρησιμοποιούνται εκτός των ατόμων του πρώτου και τα άτομα του δεύτερου και τρίτου επιπέδου του κρυσταλλικού πλέγματος του στερεού (σχήμα 2).



**Σχήμα 2.** Μεταβολή δυναμικού μορίου αερίου Α με την απόσταση από την επιφάνεια στερεού.

Εάν το στερεό περιέχει φορτισμένες ομάδες ή εάν τα μόρια του αερίου διαθέτουν μόνιμη διπολική ή τετραπολική ροπή αναπτύσσεται δυναμική ενέργεια αντίστοιχα, η οποία θα προστεθεί στην σχέση (8).

Όμως η συνολική δυναμική ενέργεια δεν εξαρτάται μόνο από την απόσταση  $z$  του μορίου του αερίου από την επιφάνεια, αλλά και από την θέση του στο επίπεδο χυ παράλληλα στην επιφάνεια σε απόσταση  $z$ . Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα άτομα της εξωτερικής στιβάδας του κρυσταλλικού πλέγματος δεν αποτελούν ένα συνεχές στημειακό επίπεδο και ως εκ τούτου η δυναμική ενέργεια να μεταβάλλεται ημιτονοειδώς παράλληλα προς την επιφάνεια (σχήμα 3). Η συνολική αυτή δυναμική ενέργεια αποτελεί την ενέργεια προσροφής εσως  $E(z,r)$ .



**Σχήμα 3.** Μεταβολή της ενέργειας προσδροφήσεως  $E(z,r)$  παράλληλα προς την επιφάνεια.

Σε συστήματα που η ενέργεια προσδοφήσεως μεταβάλλεται σύμφωνα με το σχήμα 3α, η δυναμική ισορροπία μεταξύ των προσδοφημένων και εκροφουμένων μορίων επιτυγχάνεται με πλήρη εκρόφηση των μορίων που διαθέτουν ενέργεια, ώστε να υπερβούν το φράγμα δυναμικού  $E^* = E(z,r)$ , ενώ σε συστήματα που η μεταβολή της ενέργειας προσδοφήσεως μεταβάλλεται σύμφωνα με το σχήμα 3β τα προσδοφημένα μόρια αλλάζουν θέση στην επιφάνεια χωρίς να εκροφηθούν, εφόσον διαθέτουν ενέργεια μεγαλύτερη του φράγματος δυναμικού, δηλ.  $E^* < E(z,r)$ .

Οι ημιτονοειδείς μεταβολές της ενέργειας προσδοφήσεως χαρακτηρίζουν ενεργειακά ομοιόμορφες επιφάνειες, οι οποίες ονομάζονται ομοιογενείς. Οι πραγματικές επιφάνειες χαρακτηρίζο-

νται συνήθως από ανομοιόμορφη κατανομή της ενέργειας προσδροφής· σεως και ονομάζονται ετερογενείς.

Όπως προαναφέρθηκε ·η ·ενέργεια ·προσδροφήςεως ·είναι μεγαλύτερη από την λανθάνουσα θερμότητα υγροποιήσεως, ώστε το μόριο του αερίου να συνδέεται ευκολότερα με την επιφάνεια απ' ότι με άλλο μόριο του αερίου. Το επόμενο μόριο που φθάνει στην επιφάνεια καταλαμβάνει μια άλλη θέση προσδροφήςεως. Όταν όλες οι θέσεις καταληφθούν έχει σχηματισθεί επί του διδιάστατου πλέγματος ατόμων της επιφάνειας μία μονοστιβάδα αερίου. Επί πλέον μόρια που προσέρχονται στην επιφάνεια σχηματίζουν δεύτερη στιβάδα και φυσικά σε υψηλές συγκεντρώσεις έχομε τον σχηματισμό πολλαπλών στιβάδων. Βέβαια στα πραγματικά συστήματα η κατάσταση είναι διαφοροποιημένη δηλ. συνήθως πριν σχηματισθεί μία πλήρης μονοστιβάδα τα μόρια καταλαμβάνουν θέση στην δεύτερη στιβάδα κ.ο.κ.

Η επιφάνεια που προσφέρουν τα πραγματικά στερεά δεν είναι μόνον η εξωτερική γεωμετρική τους επιφάνεια, αλλά και η επιφάνεια των πόρων που υπάρχουν στους κόκκους του στερεού ή σχηματίζονται μεταξύ των κόκκων κατά την συμπίεσή τους. Όσο αυξάνεται το πορώδες του στερεού, τόσον αυξάνεται η επιφάνεια προσδροφήςεως και επομένως η προσδροφητική του ικανότητα.

### *Ισόθερμες προσδροφήςεως*

Από τις πειραματικές μετρήσεις του όγκου του προσδροφημένου αερίου και της αντίστοιχης πιέσεως στην αέρια φάση υπό σταθερή θερμοκρασία κατά την ισορροπία προκύπτει η σχέση,

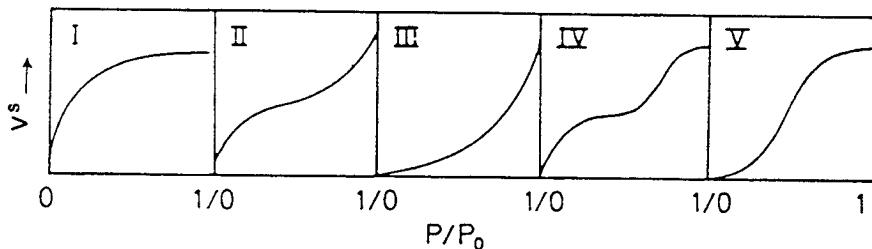
$$V = f(P)_T \quad (9)$$

η οποία αποτελεί την ισόθερμη προσδροφήςεως για δεδομένο σύστημα στερεού - αερίου υπό την προυπόθεση ότι η θερμοκρασία είναι μικρότερη της κρίσιμης για το συγκεκριμένο αέριο.

Η προηγούμενη εξίσωση γράφεται,

$$n_s = f(P/P_o) \quad (10)$$

όπου  $\pi_s$  ο αριθμός των γραμμομορίων του προσροφημένου στερεού ανά γ του στερεού και  $P_0$  η κεκορεσμένη τάση ατμών του αερίου. Στην βιβλιογραφία αναφέρονται εκατοντάδες ισοθέρμων που έχουν ληφθεί από μεγάλο επίσης αριθμό στερεών. Οι ισόθερμες καμπύλες κατατάσσονται ανάλογα με την μορφή τους σε πέντε τύπους σύμφωνα με την πρόταση των Brupauet, Emmett, Teller. Ο τύπος της ισοθέρμου αποτελεί σημαντική πληροφόρηση για τον χαρακτηρισμό του συστήματος. Ο τύπος I των ισοθέρμων αναφέρεται σε συστήματα όπου πραγματοποιείται μονομοριακή προσρόφηση (χαμηλές πιέσεις) σε ομοιογενή επιφάνεια σύμφωνα με το μοντέλο Langmuir, ενώ οι άλλοι τέσσερεις τύποι II, III, IV, V, αφορούν προσρόφηση διαφόρων άλλων τύπων συστημάτων (σχήμα 4).



Σχήμα 4. Τύποι ισοθέρμων προσροφήσεως κατά Brupauet.

#### Θερμοδυναμική της προσροφήσεως

Η θερμοδυναμική μελέτη της διδιάστατης προσροφημένης φάσεως κατά την ισορροπία της με την αέρια φάση στηρίζεται κυρίως στις εργασίες των Hill, Everett και Gibbs. Σύμφωνα με την άποψη του Gibbs εφαρμόζεται το κριτήριο ισορροπίας που περιλαμβάνει την ισότητα των χημικών δυναμικών του προσροφημένου αερίου στην αέρια και την προσροφημένη φάση, δηλ.

$$\mu_s = \mu_g \quad (11)$$

όπου ο δείκτης  $s$  αφορά την προσροφημένη και  $g$  την αέρια φάση.

Το χημικό δυναμικό της αέριας φάσεως εκφράζεται ως συνάρτηση  $\mu_g(P, T)$ , της δε προσροφημένης φάσεως ως συνάρτηση

$\mu_s(P, T, \theta)$  όπου  $\theta$  το ποσοστό της επιφάνειας που καταλαμβάνεται από προσροφημένο αέριο.

Εάν οι συνθήκες που επικρατούν μεταβληθούν, το σύστημα θα φθάσει σε μία νέα κατάσταση ισορροπίας, οι δε μεταβολές των χημικών δυναμικών θα είναι,

$$d\mu_g = d\mu_s \quad (12)$$

Επομένως

$$\left( \frac{\partial \mu_g}{\partial P} \right)_T dP + \left( \frac{\partial \mu_g}{\partial T} \right)_P dT = \left( \frac{\partial \mu_s}{\partial P} \right)_{T,\theta} dP + \left( \frac{\partial \mu_s}{\partial T} \right)_{P,\theta} dT + \left( \frac{\partial \mu_s}{\partial \theta} \right)_{P,T} d\theta$$

ή

$$\left[ \left( \frac{\partial \mu_g}{\partial P} \right)_T - \left( \frac{\partial \mu_s}{\partial P} \right)_{T,\theta} \right] dP = \left[ \left( \frac{\partial \mu_s}{\partial T} \right)_{P,\theta} - \left( \frac{\partial \mu_g}{\partial T} \right)_{P,\theta} \right] dT + \left( \frac{\partial \mu_s}{\partial \theta} \right)_{P,T} d\theta$$

ή

$$(V_g - V_s) dP = (S_g - S_s) dT + \left( \frac{\partial \mu_s}{\partial \theta} \right)_{P,T} d\theta \quad (13)$$

υπό σταθερή δε προσροφημένη συγκέντρωση, δηλ υπό σταθερό ποσοστό καλυμένης επιφάνειας  $\theta$ , έχομε,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_g - S_s}{V_g - V_s} = \frac{H_g - H_s}{T(V_g - V_s)} = \frac{-\Delta H_{st}}{T(V_g - V_s)} \quad (14)$$

όπου  $\Delta H_{st}$  η ισοστερική ενθαλπία προσροφήσεως που εκφράζει την διαφορά μεταξύ της γραμμομοριακής ενθαλπίας της μη προσροφημένης αέριας φάσης και της διαφορικής γραμμομοριακής ενθαλπίας της προσροφημένης υπό σταθερό ποσοστό καλύψεως,

Με σύμβαση στις μελέτες των φαινομένων προσροφήσεως, η θερμότητα που ελευθερώνεται κατά την προσρόφηση  $q_{st}$  λαμβάνεται ως θετική και η ισοστερική ενθαλπία προσροφήσεως αρνητική, στην εξώθερμη προσρόφηση. Ισχύει επομένως:  $q_{st} = -\Delta H_{st}$ . Ομοίως για κάθε μορφή θερμότητας προσροφήσεως θα πρέπει:  $q_{ads} = -\Delta H_{ads}$

Εάν θεωρήσουμε  $V_g \gg V_s$ , ώστε  $V_g - V_s = V_g$  και ότι το αέριο συμπεριφέρεται ιδανικά, η (14) γράφεται:

$$\left[ \frac{d \ln P}{dT} \right]_\theta = \frac{-\Delta H_{st}}{RT^2} = \frac{q_{st}}{RT^2} \quad (15)$$

Αναπτύσσοντας το χημικό δυναμικό της αέριας φάσεως συναρτήσει της πιέσεως για σταθερή θερμοκρασία έχομε,

$$\mu_g = \mu_s = \mu_g^0 + RT \ln \frac{P}{P_0} \quad (16)$$

όπου  $\mu_g^0$  το χημικό δυναμικό σε κατάσταση αναφοράς αντιστοιχούσα σε πίεση  $P_0$ .

Το χημικό δυναμικό της προσροφημένης φάσεως  $\mu_s$  εκφράζεται συναρτήσει της ενεργότητας του αερίου από εξίσωση ανάλογη της (16) δηλ.,

$$\mu_s = \mu_s^0 + RT \ln \frac{\alpha_s}{\alpha_s^0} \quad (17)$$

όπου  $\mu_s^0$  το χημικό δυναμικό σε κατάσταση αναφοράς αντιστοιχούσα σε ενεργότητα  $\alpha_s^0$  προσροφημένου αερίου και  $\alpha_s$  η ενεργότητα του προσροφημένου αερίου.

Αφαιρώντας την εξίσωση (16) από την (17) εφόσον ισχύει η (15) έχομε,

$$\mu_s^0 - \mu_g^0 = RT \ln \frac{P}{\alpha_s} \frac{\alpha_s^0}{P_0} \quad (18)$$

ή

$$\mu_s^0 - \mu_g^0 = RT \ln k' \quad (19)$$

όπου

$$k' = \frac{\alpha_s}{P} \frac{P_0}{\alpha_s^0} \quad (20)$$

Εάν ως κατάσταση αναφοράς ληφθεί η σε άπειρο αραιώση προσροφηθείσα φάση έχομε,

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{\alpha_s}{P} = k \quad (21)$$

δηλαδή για χαμηλές πιέσεις αερίου ο λόγος  $\alpha_s/P$  είναι σταθερός. Η εξίσωση

$$\alpha_s = k P \quad (22)$$

αποτελεί τον νόμο του Henry και εκφράζει την σχέση μεταξύ της ενεργότητας της προσδροφημένης φάσεως και της πιέσεως του αερίου σε δεδομένη θερμοκρασία, η οποία είναι γραμμική και έχει επαληθευθεί σε πλήθος συστημάτων.

Εάν θεωρήσουμε την προσδροφημένη φάση ως σύστημα  $n_s$  γραμμομορίων προσδροφημένου αερίου με  $n_a$  γραμμομορία προσδροφητή, η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας δίνεται από τη σχέση,

$$dU = TdS - PdV + \mu_a dn_a + \mu_s dn_s \quad (23)$$

Η μεταβολή όμως της εσωτερικής ενέργειας του προσδροφητή που αντιστοιχεί στην ίδια μεταβολή του αριθμού γραμμομορίων του προσδροφητή απονοτία του προσδροφημένου αερίου είναι,

$$dU_{oa} = TdS_{oa} - PdV_{oa} + \mu_{oa} dn_a \quad (24)$$

Αφαιρώντας την (24) από την (23) έχουμε,

$$\begin{aligned} dU_s &= TdS_s - PdV_s + (\mu_a - \mu_{oa}) dn_a + \mu_s dn_s \\ \text{ή} \\ dU_s &= TdS_s - PdV_s - \Phi dn_a + \mu_s dn_s \end{aligned} \quad (25)$$

όπου  $U_s = U - U_{oa}$ ,  $S_s = S - S_{oa}$ ,  $V_s = V - V_{oa}$ ,  $\Phi = -(\mu_a - \mu_{oa})$ . Τα μεγέθη  $U_s$ ,  $S_s$ ,  $V_s$ ,  $\Phi$  είναι θερμοδυναμικές ιδιότητες της προσδροφημένης φάσεως δεδομένου ότι κάθε συνεισφορά του προσδροφητή έχει αποκλεισθεί με την αφαίρεση.

Από την εξισωση (25) προκύπτει ότι,

$$\Phi = - \left( \frac{\partial U_s}{\partial n_a} \right)_{S_s, V_s, n_s} \quad (26)$$

Η εντατική θερμοδυναμική ιδιότητα  $\Phi$  ονομάζεται δυναμικό επιφανείας και εκφράζει την μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας των προσδροφημένων γραμμομορίων αερίου ανά μονάδα προσδροφητή που

οφείλεται στην επέκταση των προσδοφημένων μορίων στην επιφάνεια ή στον χώρο των πόρων του προσδοφητή.

Στην περίπτωση προσδοφήσεως σε επιφάνεια έχομε,

$$\Phi dn_a = \pi dA \quad (27)$$

όπου  $\pi$  η διδιάστατη πίεση επεκτάσεως και  $A$  η επιφάνεια ανά μονάδα όγκου του προσδοφητή, δηλ. η πίεση επεκτάσεως αντιστοιχεί στην διαφορά της επιφανειακής τάσεως της καθαρής επιφάνειας και της ίδιας καλυμμένης με προσδοφημένα μόρια. Επομένως,

$$\pi = - \left( \frac{\partial U_s}{\partial A} \right)_{S_s, V_s, n_s} \quad (28)$$

Από τις θεμελιώδεις διαφορικές εξισώσεις η πλέον εύχρηστη στην προσδοφηση είναι αυτή της ελεύθερης ενέργειας, δηλ.

$$dF_s = -S_s dT - P dV_s - \Phi dn_a + \mu_s dn_s \quad (29)$$

υπό συνθήκες δε σταθερής θερμοκρασίας και αμελητέου προσδοφημένου όγκου,

$$dF_s = -\Phi dn_a + \mu_s dn_s \quad (30)$$

Με ολοκλήρωση προκύπτει,

$$F_s = -\Phi n_a + \mu_s n_s \quad (31)$$

Διαφόριση της (31) δίνει,

$$dF_s = -\Phi dn_a - n_a d\Phi + \mu_s dn_s + n_s d\mu_s \quad (32)$$

Συγκρίνοντας τις εξισώσεις (30), (32) λαμβάνεται η δεσμευτική εξισώση,

$$-n_a d\Phi + n_s d\mu_s = 0 \quad (33)$$

Είναι προφανές ότι λόγω της εξισώσεως (27) με ανάλογη πορεία καταλήγομε στην,

$$n_a d\Phi = Ad\pi = n_s d\mu_s \quad (34)$$

### *Iσόθερμη προσροφήσεως Gibbs*

Από την εξισωση,

$$d\mu_s = RT d\ln P \quad (35)$$

πολλαπλασιάζοντας επί  $n_s$  έχομε,

$$n_s d\mu_s = n_s RT \frac{dP}{P} \quad (36)$$

Βάσει της εξισώσεως (34), η (36) γράφεται,

$$n_a d\Phi = Ad\pi = n_s RT \frac{dP}{P} \quad (37)$$

οπότε

$$n_a \left( \frac{\partial \Phi}{\partial P} \right) = A \left( \frac{\partial \pi}{\partial P} \right) = n_s \frac{RT}{P} \quad (38)$$

Οι εξισώσεις (38) αποτελούν τις ισόθερμες προσροφήσεως Gibbs και χρησιμοποιούνται ευρέως στην επεξεργασία πειραματικών δεδομένων προσροφήσεως.

Συγκρίνοντας την εξισωση (37) με την εξισωση (10.58) ή (10.60) που προέκυψε από την μελέτη επιφανειακών φαινομένων, η ομοιότητα είναι εμφανής και αναμενόμενη εφόσον πρόκειται για διαφορετική συμπεριφορά αναλόγων φαινομένων. Σημειώνεται και στις δύο περιπτώσεις η παρουσία της προσροφημένης μόνον ουσίας  $n_s$  στην προσροφημένη φάση και της επιφανειακής περίσσειας  $\Gamma_{1,2}$  της μιας μόνον φάσεως (2) στην μεσεπιφάνεια και όχι του προσροφητή ή του διαλύτη αντίστοιχα.

### *Iσόθερμη προσροφήσεως Langmuir*

Ο Langmuir (1916) έδωσε την πρώτη θεωρητική υποδομή για την εξαγωγή της μαθηματικής εκφράσεως της ισοθέρμου προσροφήσε-

ως. Οι παραδοχές που χρησιμοποιήθηκαν όσον αφορά το πρότυπο προσροφήσεως είναι οι ακόλουθες:

- i) η προσροφήθεισα φάση του αερίου σχηματίζει μονομοριακή στιβάδα
- ii) η αέρια φάση συμπεριφέρεται ιδανικά
- iii) η ενέργεια προσροφήσεως είναι ίδια σε κάθε σημείο της επιφάνειας
- iv) δεν υπάρχει αλληλεπίδραση των προσροφηθέντων μορίων
- v) τα προσροφηθέντα μόρια καταλαμβάνουν συγκεκριμένες θέσεις προσροφήσεως στην επιφάνεια (εντοπισμένη προσρόφηση).

Η ταχύτητα προσροφήσεως του αερίου δίνεται από την εξίσωση,

$$v_a = P \frac{N}{\sqrt{2\pi M RT}} f_1(1-\theta) \quad (39)$$

όπου  $N$  ο αριθμός των μορίων που προσπίπτουν σε  $1 \text{ cm}^2$  επιφάνειας ανά  $s$ ,  $f_1$  το ποσοστό του αριθμού των μορίων που παραμένουν στην επιφάνεια, ώστε να αποδόσουν την κινητική τους ενέργεια,  $1-\theta$  το ποσοστό της επιφάνειας  $1 \text{ cm}^2$  που δεν έχει καλυφθεί από προσροφημένα μόρια,  $M$  το μοριακό βάρος του αερίου και  $T$  η θερμοκρασία προσροφήσεως.

Η ταχύτητα εκροφήσεως των προσροφημένων μορίων δίνεται από την σχέση,

$$v_d = k_o \theta e^{-E/RT} \quad (40)$$

δηλ. είναι ανάλογη του ποσοστού της καλυμμένης επιφάνειας από προσροφημένα μόρια  $\theta$  και του ποσοστού του συνολικού αριθμού των προσροφημένων μορίων που έχουν ενέργεια, ώστε να υπερνικήσουν τις ελκτικές δυνάμεις της επιφάνειας, που εκφράζονται από την ενέργεια προσροφήσεως  $E$  (cal/mole).

Στην ισορροπία,

$$v_a = v_d \quad (41)$$

από την οποία έχομε,

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP} \quad (42)$$

όπου

$$b = \frac{f_1}{k_0} N (2\pi MRT)^{-1/2} e^{E/RT} \quad \text{ή} \quad b = A e^{E/RT} \quad (43)$$

Συναρτήσει του όγκου  $V$  (ή των γραμμομορίων  $n$ ) του προσδροφημένου αερίου το ποσοστό της καλυψμένης επιφάνειας υπό πίεση  $P$  στην ισορροπία προσδροφήσεως παρέχεται από την εξίσωση,

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{n}{n_m} \quad (44)$$

όπου  $V_m$  (ή  $n_m$ ) ο όγκος (ή τα γραμμομόρια) του αερίου που απαιτείται για τον σχηματισμό μιας πλήρους μονοστιβάδας. Όταν όλη η επιφάνεια του προσδροφητή είναι καλυψμένη από μονομοριακή στιβάδα προσδροφημένου αερίου,  $\theta = 1$ .

Επομένως,

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{n}{n_m} = \frac{bP}{1 + bP} \quad (45)$$

Η εξίσωση (45) αποτελεί την μαθηματική έκφραση της ισόθερμης Langmuir, η οποία περιγράφει ικανοποιητικά μεγάλο αριθμό συστημάτων στερεού-αερίου.

Για να διαπιστώσουμε την ισχύ της ισόθερμης Langmuir σε δεδομένο πείραμα η εξίσωση (46) μετασχηματίζεται στην,

$$\frac{P}{V} = \frac{P}{V_m} + \frac{1}{bV_m} \quad (46)$$

Η γραφική παράσταση  $P/V = f(P)$  όπου συνήθως η πίεση ισορροπίας εκφράζεται σε Torr και ο όγκος του προσδροφημένου αερίου σε  $cm^3$ , παριστά ευθεία της οποίας η κλίση ( $1/V_m$ ) παρέχει τον όγκο της μονομοριακής προσδροφημένης στιβάδας και η τεταγμένη επί την αρχή την σταθερά  $b$  που έχει διαστάσεις αντιστρόφου πιέσεως.

### *Iσόθερμη προσροφήσεως BET*

Στον προσδιορισμό της επιφάνειας προσροφήσεως η ικανοποιητικότερη θεωρία είναι αυτή των Brunauer, Emmett, Teller γνωστή ως BET. Η θεωρία αυτή χρησιμοποιεί μία επέκταση του μοντέλου μονοστιβάδας του Langmuir που καλύπτει την περίπτωση προσροφήσεως σε πολλαπλές στιβάδες κάνοντας σειρά παραδοχών που απλοποιούν το πρόβλημα. 'Όπως η θεωρία Langmuir δέχεται ότι η επιφάνεια αποτελείται από πλέγμα θέσεων προσροφήσεως ομοιόμορφης ενέργειας, αλλά τα προσροφημένα μόρια της πρώτης στιβάδας συμπεριφέρονται ως νέα κέντρα προσροφήσεως προς σχηματισμό άλλων στιβάδων στην κεκορεσμένη πίεση  $P_0$ . Δεχόμενοι ότι στην ισορροπία οι ταχύτητες συμπυκνώσεως και εξατμίσεως είναι ίσες και η ενέργεια προσροφήσεως σε στιβάδα ανώτερη της πρώτης ισούται με την θερμότητα υγροποιήσεως, μέσα από κινητική προσέγγιση του προβλήματος κατέληξαν στην εξίσωση,

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{cV_m} + \frac{c-1}{cV_m} \frac{P}{P_0} \quad (46)$$

όπου ο όγκος του προσροφημένου αερίου στην ισορροπία υπό σχετική πίεση  $P/P_0$ ,  $V_m$  ο όγκος που αποτελεί μία πλήρη μονοστιβάδα και  $c$  σταθερά εξαρτώμενη εκθετικά από την ενέργεια προσροφήσεως.

### *Iσόθερμη προσροφήσεως Freundlich*

Οι πρώτες προσπάθειες για να περιγραφούν οι ισόθερμες προσροφήσεως ήταν κατά βάσει εμπειρικές. Η σχέση που προτάθηκε είναι η γνωστή ως εξίσωση Freundlich,

$$n_s = KP^{1/n} \quad (47)$$

όπου  $n_s$  τα γραμμομόρια της προσροφημένης ουσίας ανά g προσροφήτη,  $P$  η πίεση της μη προσροφημένης ουσίας και  $K$ ,  $n$  σταθερές χαρακτηριστικές του συστήματος.

Η εξίσωση Freundlich περιγράφει ικανοποιητικά την προσρόφηση από υδατικά διαλύματα και έχει την μορφή,

$$n_s = K c_i^{1/n} \quad (48)$$

όπου  $c_i$  η συγκέντρωση της μη προσδοφημένης ουσίας στην ισορροπία.  
Η σχέση αυτή γράφεται,

$$\ln n_s = \ln K + \frac{1}{n} \ln c_i \quad (49)$$

Από την γραφική παράσταση  $\ln n_s = f(\ln c_i)$  υπολογίζονται οι σταθερές  $n$  και  $K$  από την κλίση και την τεταγμένη επί την αρχή αντίστοιχα.

### Υπολογισμός ισοστερικής ενθαλπίας προσδοφήσεως

Από τα αποτελέσματα στην ισορροπία της προσδοφήσεως και συγκεκριμένα του προσδοφημένου όγκου συναρτήσει της πιέσεως ισορροπίας  $P$  σε διάφορες θερμοκρασίες σχεδιάζονται οι γραφικές παραστάσεις των ισοθέρμων και βρίσκεται ο τύπος της ισοθερμής την οποία το σύστημα ακολουθεί. Εάν π.χ. το σύστημα ακολουθεί την ισόθερμο Langmuir

$$bP = \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (50)$$

και υπό σταθερή κάλυψη  $\theta$ , έχομε,

$$\ln b + \ln P = \text{σταθερά} \quad (51)$$

Από την εξίσωση (15) που δίνει την ισοστερική θερμότητα προσδοφήσεως, έχομε,

$$\left( \frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_\theta = - \left( \frac{\partial \ln b}{\partial T} \right)_\theta = \frac{-\Delta H_{st}}{RT^2} = \frac{q_{st}}{RT^2} \quad (52)$$

$$\left( \frac{\partial \ln P}{\partial (1/T)} \right)_\theta = \frac{\Delta H_{st}}{R} + C \quad (53)$$

όπου  $C$  σταθερά ολοκληρώσεως. Επομένως από την γραφική παράσταση  $\ln P = f(1/T)$  που παριστά ευθεία γραμμή, κλίσεως  $\Delta H_{st}/R$  υπολογίζεται η ισοστερική ενθαλπία  $\Delta H_{st}$  (ή η ισοστερική θερμότητα  $q_{st}$ ) προσδοφήσεως και από αυτήν η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας

κατά Gibbs  $\Delta G$  και η μεταβολή της εντροπίας προσροφήσεως  $\Delta S$ . Η πίεση ισορροπίας  $P$  αντιστοιχεί σε σταθερό ποσοστό καλύψεως  $\theta$ , συνήθως  $\theta=0,5$  όταν  $n_s=1/2n_m$ .

### Υπολογισμός ειδικής επιφάνειας στερεού

Ο υπολογισμός της ειδικής επιφάνειας  $A$  ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ) ενός στερεού προουποθέτει την λήψη της ισόθερμης. Από αυτή προσδιορίζεται ο όγκος  $V_m$  ανάλογα με την εξίσωση της ισόθερμης (Langmuir ή BET) που το σύστημα ακολουθεί. Ο αριθμός των μορίων  $n_m$  του αερίου που περιλαμβάνει ο όγκος  $V_m$  θα είναι,

$$n_m = \frac{NV_m}{22400} \quad (54)$$

όπου  $N$  η σταθερά Avogadro. Εάν ένα μόριο καταλαμβάνει επιφάνεια  $\sigma$ , ο αριθμός των μορίων που μπορούν να προσροφηθούν σ' ένα στερεό με ειδική επιφάνεια  $A$  καταλαμβάνοντας μία μονοστιβάδα είναι  $A/\sigma$ , δηλ.

$$A = N\sigma \frac{V_m}{22400} \quad (55)$$

'Όμως γενικά σε όλες τις περιπτώσεις προσροφήσεως η ειδική επιφάνεια του προσροφητή υπολογίζεται ( $\text{se m}^2/\text{g}$ ) από την σχέση,

$$A = N\sigma n_m \quad (56)$$

όπου  $n_m$  ο αριθμός των γραμμομορίων ανά  $g$  προσροφητή.

Η επιφάνεια  $\sigma$  σε  $\text{\AA}^2$  προσδιορίστηκε από τους Brunauer, Emmett με την παραδοχή ότι τα μόρια του αερίου στην μονοστιβάδα καταλαμβάνουν το ίδιο "εμβαδόν" όπως στην συμπυκνωμένη φάση σύμφωνα με την εξίσωση,

$$\sigma = 3,464 \cdot 10^{-8} \left( \frac{M}{4\sqrt{2}Nd} \right)^{2/3} \quad (57)$$

όπου  $M$  το μοριακό βάρος και  $d$  η πυκνότητα της συμπυκνωμένης φάσεως σε  $\text{g/cm}^3$ , η δε ποσότητα 3.464 έχει μονάδες  $\text{g}^{-1/3} \text{mol}^{-1/3} \text{cm}$ . Η επιφάνεια σ π.χ. για το  $\text{N}_2$ , λαμβάνοντας υπόψη την πυκνότητα στην υγρά φάση υπολογίστηκε σε  $\sigma = 1.162 \cdot 10^{-2} \text{ Å}^2$ .

### Προσρόφηση από διαλύματα

Εάν διάλυμα από δύο συστατικά (διαλύτης και διαλελυμένη ουσία) έλθει σε επαφή με στερεά ουσία το ένα ή και τα δύο συστατικά θα προσροφηθούν στην επιφάνεια του στερεού. Συνήθως ο διαλύτης έχει αμελητέα προσρόφηση στο στερεό εν σχέσει με την διαλελυμένη ουσία.

Η ισόθερμη του συστήματος είναι στην περίπτωση αυτή η συνάρτηση της μεταβολής της συγκεντρώσεως της διαλελυμένης ουσίας ως προς την συγκέντρωση του διαλύματος στην συγκεκριμένη θερμοκρασία. Οι εξισώσεις των ισοθέρμων που αναφέρθηκαν ισχύουν και στην προσρόφηση από διάλυμα, όπου η πίεση έχει αντικατασταθεί από τις συγκεντρώσεις των διαλυμάτων.

Οι πειραματικές μετρήσεις της προσροφήσεως από διάλυμα είναι σχετικά εύκολες και άμεσες, αλλά η ερμηνεία των αποτελεσμάτων λόγω της πολυπλοκότητας του συστήματος και την ύπαρξη του διαλύτη είναι δυσκολότερη απ' ότι στο σύστημα στερεό-αέριο.

Στην προσρόφηση από διάλυμα η εξίσωση Langmuir, εξισ. (45), γράφεται

$$\frac{n_s}{n_m} = \frac{bc_i}{1 + bc_i} \quad (58)$$

ή

$$\frac{c_i}{n_s} = \frac{1}{bn_m} + \frac{c_i}{n_m} \quad (59)$$

όπου  $c_i$  η συγκέντρωση του διαλύματος στην ισορροπία. Εάν η εξίσωση αυτή περιγράφει το μελετώμενο σύστημα η γραφική παράσταση  $c_i/n_s = f(c_i)$  δίνει ευθεία με κλίση  $1/n_m$ . Η κλίση δύο διαφορετικών ισοθέρμων θα πρέπει να είναι ίδια δεδομένου ότι ο

αριθμός των θέσεων προσροφήσεως δεν εξαρτάται από την θερμοκρασία. Αντιθέτως οι τεταγμένες επί την αρχή πρέπει να διαφέρουν εφόσον ισούνται με  $1/bn_m$  όπου η σταθερά b εξαρτάται από την θερμοκρασία.

Στα διαλύματα η μοστερική ενθαλπία προσροφήσεως υπολογίζεται σε δεδομένη συγκέντρωση  $c_i$  από σχέση ανάλογη της (52), δηλ.,

$$\frac{d \ln(1/bn_m)}{dT} = \left( \frac{\partial \ln c_i}{\partial T} \right)_{P,\theta} = \frac{-\Delta H_{st}}{RT^2} \quad (60)$$

Η ενέργεια προσροφήσεως υπολογίζεται συνήθως σε ποσοστό καλύψεως της επιφάνειας  $\theta = 0,5$  ( $n_s = 1/2 n_m$ ) από την γραφική παράσταση της εξισώσεως,

$$\left( \frac{\partial \ln c_i}{\partial 1/T} \right)_{\theta=0,5} = \frac{\Delta H_{st}}{R} + C \quad (61)$$

### Βιβλιογραφία

1. "On Physical Adsorption" S. Ross and J. Olivier. Interscience Publishers, 1964.
2. "Principles of Adsorption and Adsorption Processes" D.M. Ruthven, J. Wiley & Sons, 1984.
3. "Adsorption, Surface Area and Porosity" S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Academic Press, 1982.
4. "Physical Chemistry" P.W. Atkins, Oxford University Press, 2nd ed., 1981.
5. "Experiments in Physical Chemistry" D. Shoemaker, C. Garland and J. Steinfeld, McGraw Hill Book Company, 3rd ed., 1974.

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΜΒΟΛΩΝ

<b>A</b>	επιφάνεια επιφάνεια ανά μονάδα όγκου (ειδική επιφάνεια) σταθερά εξισώσεως Debye-Hückel
<b>A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub></b>	σταθερές εξισώσεως δυναμικής ενέργειας από δυνάμεις London
<b>a</b>	συντελεστής θερμικής διαστολής ενεργότητα
<b>a<sub>s</sub>, a<sub>s</sub><sup>0</sup></b>	ενεργότητα προσροφημένης φάσεως και σε κατάσταση αναφοράς αντίστοιχα
<b>a</b>	σταθερά εξισώσεως van der Waals σταθερά δυναμοσειράς θερμοχωρητικότητας
<b>B</b>	σταθερά εξισώσεως Debye-Hückel δεύτερος συντελεστής Virial
<b>β</b>	βάρος ουσίας
<b>b</b>	σταθερά εξισώσεως van der Waals σταθερά δυναμοσειράς θερμοχωρητικότητας σταθερά ισόθερμης Langmuir
<b>Γ<sub>1,2</sub></b>	επιφανειακή περίσσεια
<b>γ</b>	επιφανειακή ή μεσεπιφανειακή τάση συντελεστής ενεργότητας
<b>γ<sup>±</sup></b>	μέσος συντελεστής ενεργότητας
<b>γ<sub>0</sub></b>	επιφανειακή τάση διαλύτη
<b>C</b>	θερμοχωρητικότητα σταθερά ολοκληρώσεως
<b>c</b>	αριθμός συστατικών συγκέντρωση
<b>c</b>	σταθερά εξισώσεως BET
<b>c'</b>	σταθερά εξαλατώσεως (εξισωση Debye-Hückel)
<b>c<sub>i</sub></b>	συγκέντρωση στην ισορροπία
<b>c<sub>g</sub>, c<sub>s</sub></b>	συγκέντρωση αέριας και προσροφημένης φάσεως

$c_p, c_v, c_z$  γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα υπό σταθερά P, V και κατά τη διεργασία Z

d πάχος μεσεπιφάνειας

$E(z,r)$	ενέργεια προσδροφήσεως
$E$	φοράγμα δυναμικού προσδροφήσεως
	ενέργεια εκροφήσεως
$\epsilon$	διηλεκτρική σταθερά
$\epsilon(r)$	δυναμικό Lennard-Jones μεταξύ δύο ατόμων
$\epsilon_D(r)$	δυναμική ενέργεια από δυνάμεις διασποράς μεταξύ δύο ατόμων
$\epsilon_R(r)$	δυναμική ενέργεια από απωστικές δυνάμεις μεταξύ δύο ατόμων

$F$	δύναμη
$F$	ελεύθερη ενέργεια (Helmholtz)
$F^s$	ελεύθερη ενέργεια ανά μονάδα επιφανείας
$F_s$	ελεύθερη ενέργεια προσδροφήσεως
$f$	βαθμός ελευθερίας
$f$	διορθωτικός συντελεστής
$f_1$	ποσοστό αριθμού μορίων στην επιφάνεια

$G$	ελεύθερη ενθαλπία κατά Gibbs
$G^s$	ελεύθερη ενθαλπία ανά μονάδα επιφανείας
$G_s$	ελεύθερη ενθαλπία προσδροφήσεως
$\Delta G_M^E$	πρόσθετη ελεύθερη ενθαλπία μείζεως
$g$	επιτάχυνση βαρύτητας

$H$	ενθαλπία
$H^s$	ενθαλπία ανά μονάδα επιφανείας
$H_g, H_s$	ενθαλπία μορίων στην αέρια και την προσδροφημένη φάση αντίστοιχα
$\Delta H_s$	ισοστερική ενθαλπία προσδροφήσεως
$h$	ύψος
	γραμμομοριακή ενθαλπία
$\Delta h_e$	θερμότητα εξατμίσεως
$\Delta h_f$	θερμότητα τήξεως
$\Delta h_m$	θερμότητα μετατροπής φάσεως

$\Delta h_s$  θερμότητα εξαχνώσεως  
 $\Delta h_{soln}$  θερμότητα διαλύσεως

$\theta$  εμπειρική θερμοκρασία  
 ποσοστό επιφάνειας που καταλαμβάνεται από προσροφημένη φάση

I ιοντική ισχύς  
 i αριθμός μεσεπιφανειών  
 αριθμός χημικών αντιδράσεων ή ισορροπιών  
 τυχαίο συστατικό συστήματος (δείκτης)  
 ένταση ρεύματος

K σταθερά χημικής ισορροπίας (αντιδράσεως)  
 σταθερά εξισώσεως Freundlich

$K_a, K_c$  συντελεστής κατανομής από ενεργότητες και συγκεντρώσεις αντίστοιχα

$K_{sp}$  σταθερά γινομένου διαλυτότητας

k σταθερά Henry

$k$  σταθερά Boltzmann

βαθμός ελευθερίας μορίου

$k_o$  σταθερά εξισώσεως ταχύτητας εκροφήσεως

$k_p$  ισόθερμος συντελεστής συμπιεστότητας

l μήκος

M μοριακό βάρος

$\mu$  χημικό δυναμικό

$\mu^*$  κανονικό χημικό δυναμικό

$\mu^o$  χημικό δυναμικό σε κατάσταση αναφοράς

$\mu_i$  χημικό δυναμικό συστατικού i

$\mu_i^+$  χημικό δυναμικό καθαρού συστατικού i

$\mu_i^+$  χημικό δυναμικό καθαρού συστατικού i σε υποθετικό διάλυμα με συνθήκες απειρου αραιώσεως

$\mu_{i(l)}^e$  χημικό δυναμικό συστατικού i σε διάλυμα όπου  $m_i = 1$  με συνθήκες όμοιες με της απειρου αραιώσεως

$\mu_i^e(g)$	χημικό δυναμικό συστατικού i στην αέρια φάση, όπου $P_i = 1 \text{ atm}$ (η τιμή $\mu_i^e$ όταν $P_i = 1 \text{ atm}$ )
$\mu_a, \mu_0$	χημικό δυναμικό προσδροφητή με προσδροφημένο αέριο και απουσία προσδροφημένου αερίου αντίστοιχα
$\mu_g, \mu_g^o$	χημικό δυναμικό μη προσδροφημένης αέριας φάσεως και σε κατάσταση αναφοράς αντίστοιχα
$\mu_s, \mu_s^o$	χημικό δυναμικό προσδροφημένης φάσεως και σε κατάσταση αναφοράς αντίστοιχα
$\mu_J$	συντελεστής Joule
$\mu_{JT}$	συντελεστής Joule-Thomson
m	μάζα γραμμομοριακή συγκέντρωση κατά βάρος
N	σταθερά Avogadro
v	στοιχειομετρικός συντελεστής
n	αριθμός γραμμομορίων ουσίας σταθερά εξισώσεως Henry
$n_a$	αριθμός γραμμομορίων προσδροφητή που έχουν προσδροφήσει αέριο
$n_m$	αριθμός γραμμομορίων προσδροφημένης φάσεως που καλύπτει μία μονοστιβάδα
$n^\sigma$	αριθμός γραμμομορίων επιπλέον της κανονικής κατανομής στην μεσεπιφάνεια σ
$n_s$	αριθμός γραμμομορίων προσδροφημένης φάσεως αριθμός μορίων που προσπίπτουν σε $1 \text{ cm}^2$ επιφάνειας
$\Pi$	ωσμωτική πίεση
$\pi$	επιφανειακή πίεση (πίεση επεκτάσεως)
P	πίεση
$P^*$	κανονική τάση ατμών υγρού
$P_o$	κεκορεσμένη τάση ατμών
$P_c$	κρίσιμη πίεση
$P_i$	μερική τάση ατμών συστατικού i
$P_i$	τάση ατμών καθαρού συστατικού i
P	παραχωρικό
p	αριθμός φάσεων
q	θερμότητα

$\rho$	πυκνότητα
$R$	σταθερά εξισώσεως ιδανικού αερίου
$R$	απόσταση μεταξύ ουδετέρων μορίων ή φορτισμένων σωματιδίων
$r$	απόσταση μεταξύ ατόμων
	ακτίνα κύκλου ή σφαιράς
$r_i$	μέση απόσταση πλησιέστερης προσεγγίσεως ιόντων
$\sigma$	επιφάνεια προσροφητή που καταλαμβάνει ένα μόριο
$S$	εντροπία
$s$	γραμμομοριακή εντροπία
	διαλυτότης
$S^\sigma$	εντροπία στη μεσεπιφάνεια
$S^s$	εντροπία ανά μονάδα επιφανείας
$T$	θερμοκρασία
$T^\alpha, T_m^\alpha$	θερμοκρασία αναστροφής και μέγιστη θερμοκρασία αναστροφής αντίστοιχα
$T_3$	τριπλό σημείο
$T_c$	κρίσιμο σημείο
$T_\delta$	θερμοκρασία συνδιαλυτότητας
$T_e$	θερμοκρασία εξατμίσεως
$T_s$	θερμοκρασία εξαχνώσεως
$t$	χρόνος
$U$	εσωτερική ενέργεια
$U^\sigma$	εσωτερική ενέργεια στη μεσεπιφάνεια
$U^s$	εσωτερική ενέργεια ανά μονάδα επιφανείας
$u$	γραμμομοριακή εσωτερική ενέργεια
$\Phi$	δυναμικό επιφάνειας
$\phi$	φορτίο ηλεκτρικό
$V$	όγκος
$V_m$	όγκος μονομοριακής στοιβάδας
$V$	τάση
$v$	γραμμομοριακός όγκος
$\tilde{v}$	φαινόμενος γραμμομοριακός όγκος

$v^E$	πρόσθετος γραμμομοριακός όγκος
$v^*$	γραμμομοριακός όγκος καθαρού συστατικού
$w$	έργο
$w_e$	ηλεκτρικό έργο
$x$	γραμμομοριακό κλάσμα
$\psi$	ηλεκτρικό δυναμικό
$y$	γραμμομοριακό κλάσμα αέριας φάσεως
$z_i$	γραμμομοριακό κλάσμα συστατικού i στην υγρά ή την αέριο φάση
$z$	σθένος