



Απόσταξη με υδρατμούς

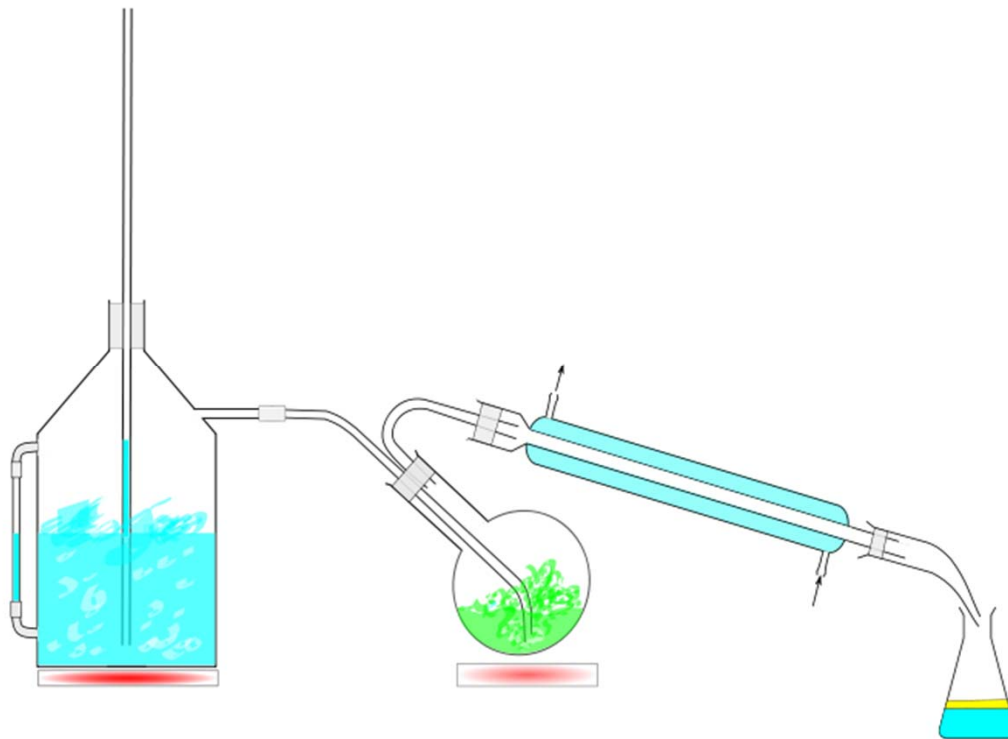
Η απόσταξη υγρών ουσιών που δεν αναμιγνύονται με το νερό χρησιμοποιείται πολύ συχνά τόσο στο εργαστήριο όσο και στην βιομηχανία για τον διαχωρισμό και καθαρισμό υγρών που έχουν πολύ υψηλό σ.ζ. ή που αποσυντίθενται όταν θερμανθούν μέχρι το κανονικό σ.ζ. τους. Παρουσία νερού επιτυγχάνεται απόσταξη σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 100 °C γεγονός με μεγάλο οικονομικό ενδιαφέρον. Το βάρος της ουσίας στο απόσταγμα δεν εξαρτάται μόνο από την τάση των ατμών, αλλά και από τη γραμμομοριακή μάζα της ουσίας.

$$\frac{w_{ουσίας}}{w_{νερου}} = \frac{P_{ουσίας}}{P_{νερου}} \frac{M_{ουσίας}}{M_{νέρου}}$$

Δυνατότητα εύρεσης του Μοριακού Βάρους ουσίας αδιάλυτης στο νερό

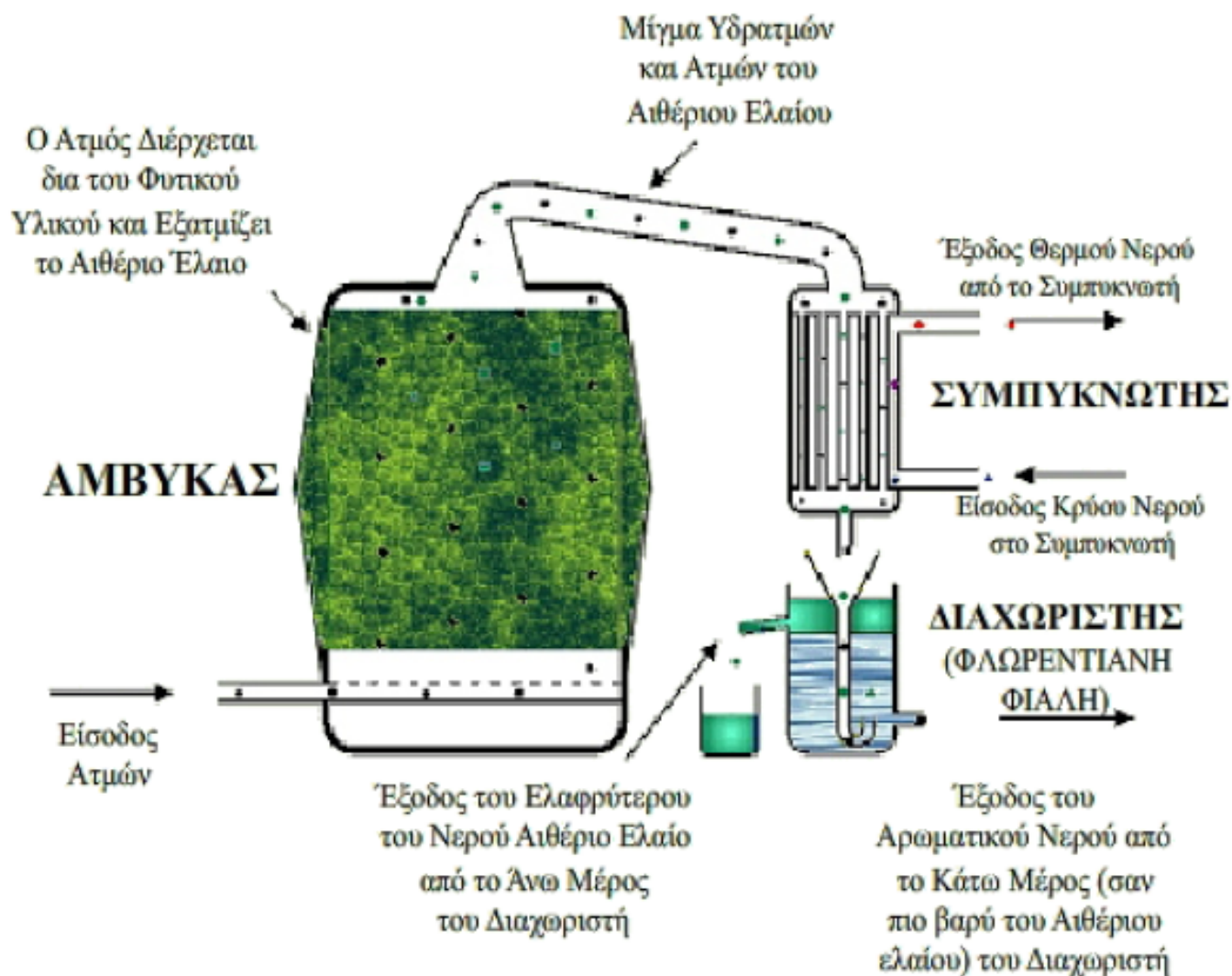


Απόσταξη με υδρατμούς





Απόσταξη αιθερίων ελαίων με υδρατμούς





Απόσταξη με υδρατμούς





Νόμος της κατανομής

Αν μία ουσία είναι διαλυτή σε δύο υγρά που πρακτικά δεν αναμειγνύονται, τότε ο λόγος των συγκεντρώσεων της ουσίας στις δύο φάσεις του συστήματος των δύο αυτών υγρών μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας είναι σταθερός για ορισμένη σταθερή θερμοκρασία. Η πρόταση αυτή αποτελεί το γνωστό **νόμο της κατανομής (Nernst)**, με την προϋπόθεση ότι η μοριακή κατάσταση της ουσίας στις δύο φάσεις είναι ίδια και δεν αλλοιώνει τη διαλυτότητα του ενός υγρού στο άλλο. Αν συνεπώς οι συγκεντρώσεις της ουσίας που κατανέμεται στα δύο υγρά A και B μετά την αποκατάσταση της θερμοδυναμικής ισορροπίας της κατανομής είναι αντίστοιχα C_A και C_B , τότε θα έχουμε

$$K = \frac{C_A}{C_B} = \frac{N_A}{N_B} = e^{-\frac{\Delta G^o}{RT}}$$

Η σταθερά K για σταθερή θερμοκρασία λέγεται **συντελεστής κατανομής** της συγκεκριμένης ουσίας ανάμεσα στο A και στο B υγρό **και είναι αυστηρά θερμοδυναμικό μέγεθος**. Σύμφωνα με τα παραπάνω, αν η ουσία που κατανέμεται είναι ηλεκτρολύτης και στο υγρό A παθαίνει **διάσταση** όχι όμως και στο υγρό B, τότε ο νόμος της κατανομής θα ισχύει για τα αδιάστατα μόρια της μετά την αποκατάσταση και της ισορροπίας της διάστασής της στο υγρό αυτό.

Η σταθερά K μπορεί να υπολογισθεί βάσει της ισότητας του χημικού δυναμικού της ουσίας στις δύο φάσεις.



Νόμος της κατανομής

Η σταθερά K είναι ένα θερμοδυναμικό μέγεθος και μπορεί να υπολογισθεί ως εξής:
Έστω μια ουσία X κατανέμεται σε δύο υγρές φάσεις A και B . Στην κατάσταση ισορροπίας τα χημικά δυναμικά μ της ουσίας X στα δύο υγρά είναι ίσα μεταξύ τους.

$$\mu_x^A = \mu_x^B$$

Στη περίπτωση των αραιών διαλυμάτων (ιδανική συμπεριφορά) θα ισχύει

$$\mu_x^{A,*} + RT \ln N_x^A = \mu_x^{B,*} + RT \ln N_x^B \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{N_x^A}{N_x^B} = -\frac{\mu_x^{A,*} - \mu_x^{B,*}}{RT} = -\frac{\Delta G^o}{RT}$$

Όπου $\mu_x^{A,*}$, $\mu_x^{B,*}$ τα κανονικά δυναμικά της ουσίας X στις δύο φάσεις. Η διαφορά τους είναι η μεταβολή της κανονικής ελεύθερης ενέργειας, όταν ένα mol ουσίας X μεταβαίνει από τη φάση A στη φάση B , δηλαδή ΔG^o

Για σταθερή θερμοκρασία θα ισχύει

$$\frac{N_x^A}{N_x^B} = e^{-\frac{\Delta G^o}{RT}} = K$$

Σε αραιά διαλύματα ο λόγος των γραμμομοριακών κλασμάτων ισούται με το λόγο των συγκεντρώσεων

$$\frac{C_x^A}{C_x^B} = e^{-\frac{\Delta G^o}{RT}} = K$$



Νόμος της κατανομής

Η κατανομή μιας ουσίας μεταξύ δύο υγρών φάσεων έχει πολύ σπουδαίες εφαρμογές, τόσο στο εργαστήριο, όσο και στη βιομηχανία. Χαρακτηριστικές περιπτώσεις είναι, οι μέθοδοι εκχύλισης για την απομόνωση και το χαρακτηρισμό χημικών ουσιών. Επίσης στην αρχή της κατανομής στηρίζονται οι περισσότερες **χρωματογραφικές μέθοδοι** διαχωρισμού, ανιχνεύσεως και προσδιορισμού οργανικών κυρίως ενώσεων.



ΠΡΟΣΘΕΤΙΚΕΣ Η ΑΘΡΟΙΣΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

- + Ελάττωση της τάσης των ατμών
- + Ανύψωση του σημείου ζέσεως
- + Ταπείνωση του σημείου πήξεως
- + Ωσμωτική πίεση

Παραδοχές

1. Η διαλυμένη ουσία δεν είναι πτητική, άρα δεν βρίσκεται στην αέρια φάση
2. Η διαλυμένη ουσία δεν διαλύεται στη στερεή φάση του διαλύτη

Κοινό χαρακτηριστικό

Όλες οι προσθετικές ιδιότητες πηγάζουν από τη ελάττωση του χημικού δυναμικού του υγρού διαλύτη, εξαιτίας της διαλυμένης ουσίας (μικρότερο αυτού του καθαρού διαλύτη).



Αραιά διαλύματα μη πτητικών υγρών και στερεών σε υγρά ΠΡΟΣΘΕΤΙΚΕΣ Η ΑΘΡΟΙΣΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Ισχύει ο νόμος του Raoult αλλά μόνο για τον διαλύτη

Η μερική τάση των ατμών του διαλύτη πάνω από το διάλυμα είναι ανάλογη του γραμμομοριακού κλάσματος αυτού στο διάλυμα

$$P_{\text{διαλύτη}} = N_{\text{διαλύτη}} P_{\text{διαλύτη}}^{\circ}$$

$$P_{\text{διαλύματος}} = P_{\text{διαλύτη}}$$

$$P_{\text{διαλύτη}} = P_{\text{διαλύματος}} < P_{\text{διαλύτη}}^{\circ}$$

Συνέπεια των παραπάνω είναι οι εξής ιδιότητες

1. Ελάττωση της τάσης των ατμών
2. Ανύψωση του σημείου ζέσεως
3. Ταπείνωση του σημείου πήξεως
4. Ώσμωση



Προσθετικές ιδιότητες

- Μία αθροιστική ιδιότητα, σε αραιά διαλύματα, εξαρτάται μόνο από τον αριθμό των σωματιδίων της διαλυμένης ουσίας και όχι από το είδος της.
- Όλες οι αθροιστικές ιδιότητες είναι αποτέλεσμα της μείωσης του χημικού δυναμικού του διαλύτη, λόγω της παρουσίας της διαλυμένης ουσίας.
- Η ανύψωση του σημείου ζέσεως και η ταπείνωση του σημείου πήξεως είναι ανάλογες της γραμμομοριακότητας κατά βάρος της διαλυμένης ουσίας.
- Η εξίσωση Van't Hoff της ωσμωτικής πίεσης είναι ένας ακριβής τρόπος προσδιορισμού της μοριακής μάζας της διαλυμένης ουσίας.



Ελάττωση της τάσης των ατμών

Η σχετική ελάττωση της τάσης των ατμών (ΔP) υγρού με τη προσθήκη μη πτητικής υγρής ή στερεής (μη ηλεκτρολυτικής) ουσίας είναι ίση με το γραμμομοριακό κλάσμα της διαλυμένης ουσίας.

Έστω N_A το γραμμομοριακό κλάσμα του διαλύτη (A) και N_B της διαλυμένης ουσίας (B). Σύμφωνα με το νόμο του Raoult για το διαλύτη ισχύει

$$P_A = N_A P_A^0 = (1 - N_B) P_A^0 \quad \frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = N_B = \Delta P_{σχ}$$

~~$P_B = N_A P_B^0$~~

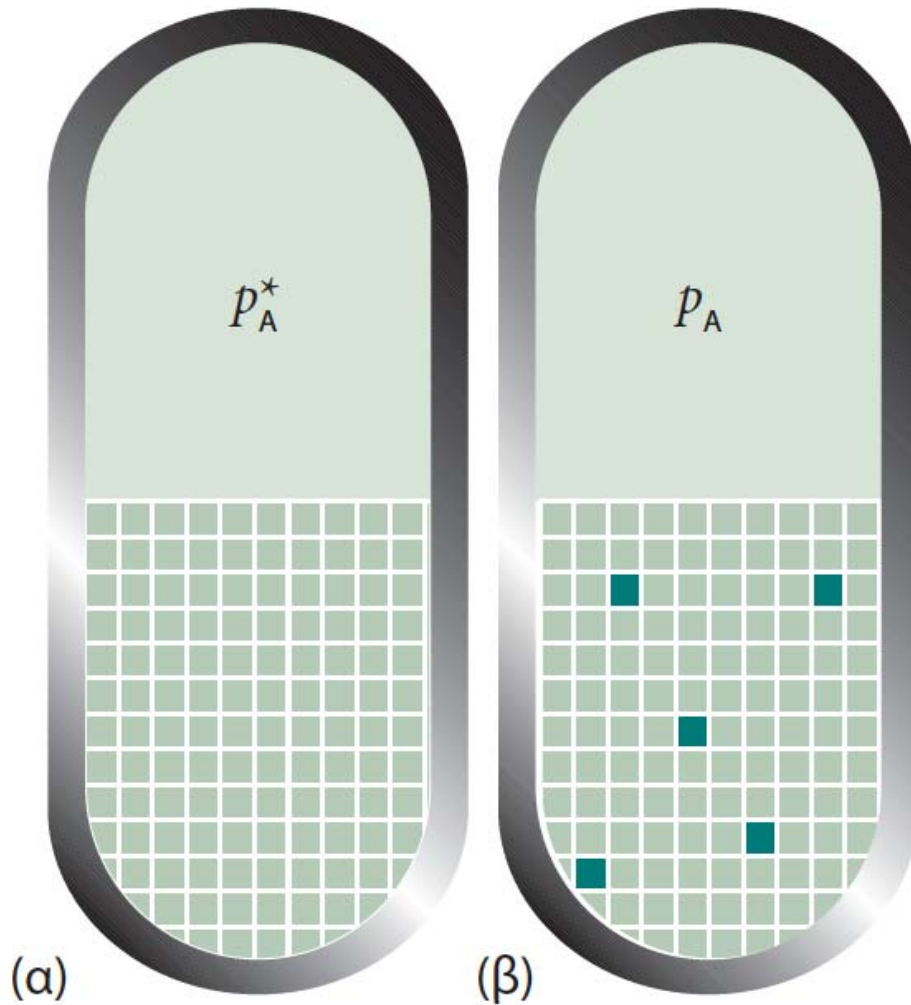
$\Delta P_{σχ}$ = σχετική τάση ατμών

Η P_A^0 είναι η τάση των ατμών του καθαρού διαλύτη, γενικά P^0 και η P_A η μερική τάση των ατμών αυτού στο διάλυμα, που ισούται με την ολική (πίεση) τάση ατμών του διαλύματος P .

$$\Delta P_{σχ} = \frac{P^0 - P}{P^0} = \Delta P = N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$



Ανύψωση του σημείου ζέσεως



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



Σταθερότητα φάσεων καθαρού συστατικού

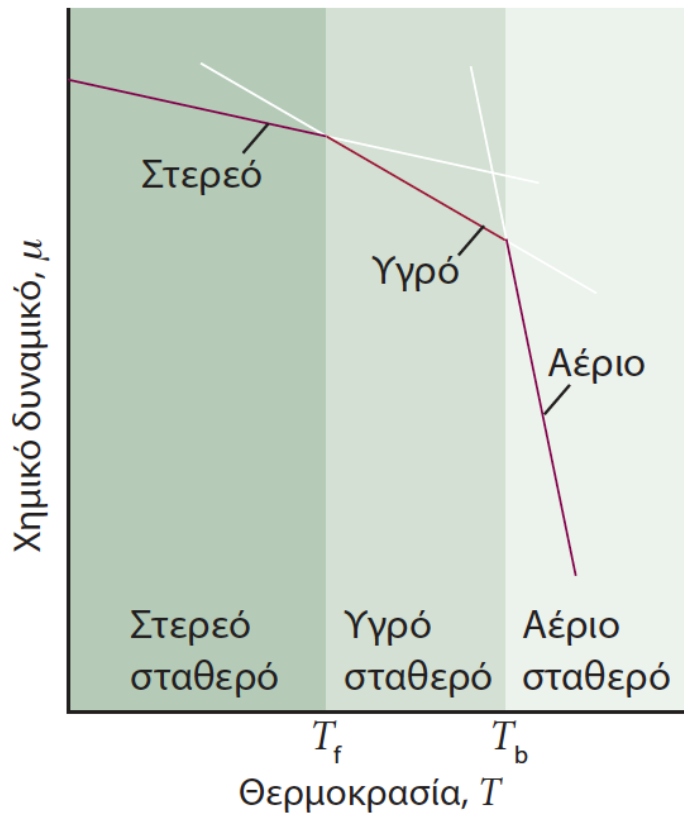
$$dG = Vdp - SdT$$

$$G = n\mu$$

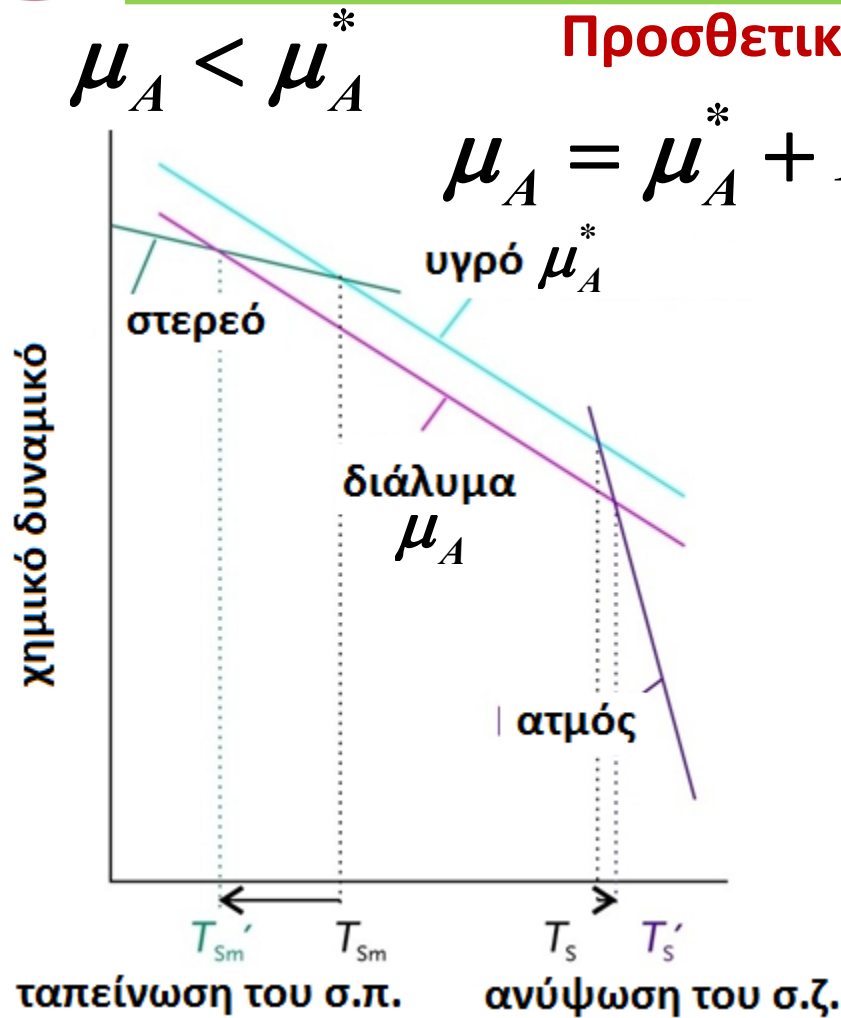
$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -S$$

Κλίση των ευθειών των χημικών δυναμικών με τη θερμοκρασία

$$S_{(g)} \gg S_{(l)} \gg S_{(s)}$$



Σχ. 4.12 Η σχηματική εξάρτηση του χημικού δυναμικού από τη θερμοκρασία για τη στερεή, την υγρή και την αέρια φάση μιας ουσίας (στην πράξη, οι γραμμές είναι καμπύλες). Η φάση με το χαμηλότερο χημικό δυναμικό σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία είναι η πιο σταθερή σε εκείνη τη θερμοκρασία. Οι θερμοκρασίες μετάπτωσης, δηλαδή η θερμοκρασία τήξης και η θερμοκρασία βρασμού (T_f και T_b , αντίστοιχα), είναι οι θερμοκρασίες στις οποίες τα χημικά δυναμικά των δύο φάσεων είναι ίσα.



$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P = -S$$

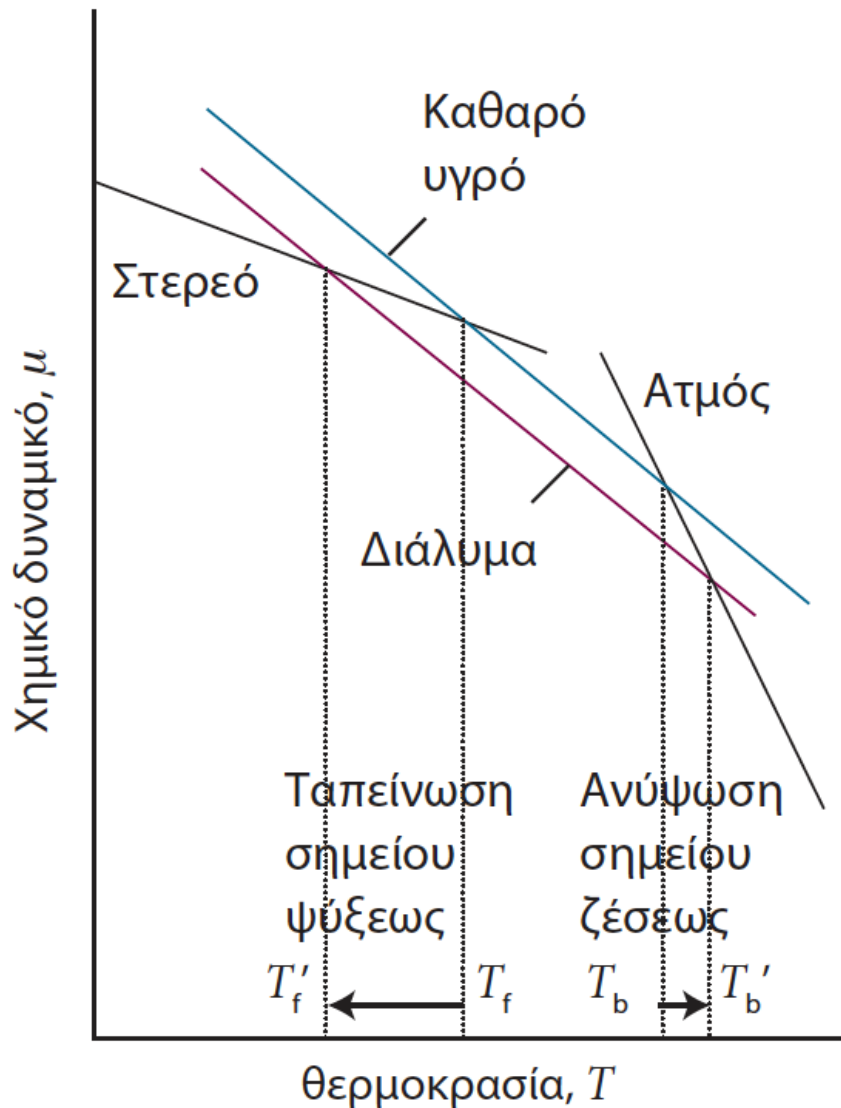
Κλίση των ευθειών των χημικών δυναμικών με τη θερμοκρασία

$$S_{(g)} \gg S_{(l)} \gg S_{(s)}$$

Το χημικό δυναμικό ενός διαλύτη παρουσία διαλυμένης ουσίας. Η ελάττωση του χημικού δυναμικού του υγρού έχει μεγαλύτερη επίδραση στο σημείο πήξεως από ό,τι στο σημείο ζέσεως λόγω των γωνιών που σχηματίζουν οι τεμνόμενες ευθείες.



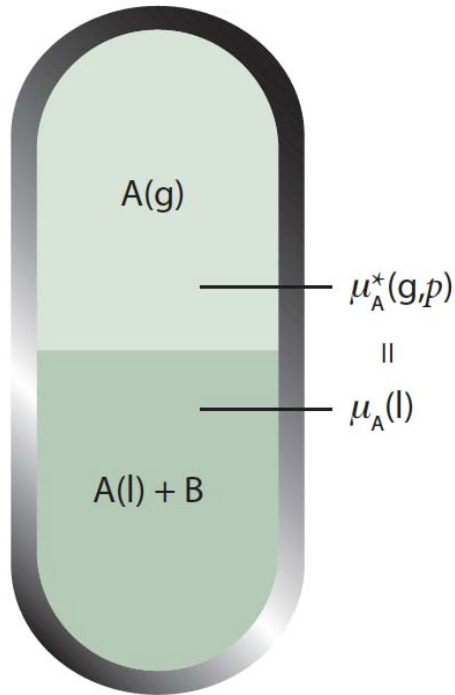
Προσθετικές ιδιότητες



Σχ. 5.20 Το χημικό δυναμικό ενός διαλύτη παρουσία διαλυμένης ουσίας. Η ελάττωση του χημικού δυναμικού του υγρού έχει μεγαλύτερη επίδραση στο σημείο πήξεως από ό,τι στο σημείο ζέσεως λόγω των γωνιών που σχηματίζουν οι τεμνόμενες ευθείες.



Ανύψωση του σημείου ζέσεως



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

$$\ln N_A = \frac{\mu_{A,g}^* - \mu_{A,l}^*}{RT} = \frac{\Delta G}{RT}$$

όπου ΔG η **ενέργεια Gibbs εξάτμισης** του καθαρού διαλύτη A.

Παραγωγίζοντας και τα δύο μέλη, ως προς τη θερμοκρασία T καταλήγουμε στη σχέση

$$\frac{d \ln N_A}{dT} = \frac{1}{R} \frac{d(\Delta G / T)}{dT} = -\frac{\Delta H}{RT^2} \rightarrow$$

$$\Delta T = K_b m_B$$



Ανύψωση του σημείου ζέσεως

$$\Delta T = \frac{RT^2}{\Delta H_{\text{εξάτμ.}}} N_B \quad N_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

Για αραιά διαλύματα ισχύει $n_A \gg n_B$

$$\Delta T = \frac{RT^2}{\Delta H_{\text{εξάτμ.}}} \frac{n_B}{n_A}$$

Αν η μάζα του διαλύτη είναι 1000 g, τότε το n_B εκφράζει τη γραμμομοριακή συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας (m_B) και το $n_A = 1000/M_A$ (μοριακή μάζα του διαλύτη).

Η ανύψωση του σημείου ζέσεως ΔT δίνεται από τον ακόλουθο τύπο

$$\Delta T = \frac{M_A}{1000} \frac{RT^2}{\Delta H_{\text{εξάτμ.}}} m_B$$

$$K_b = \frac{M_A}{1000} \frac{RT^2}{\Delta H_{\text{εξάτμ.}}}$$

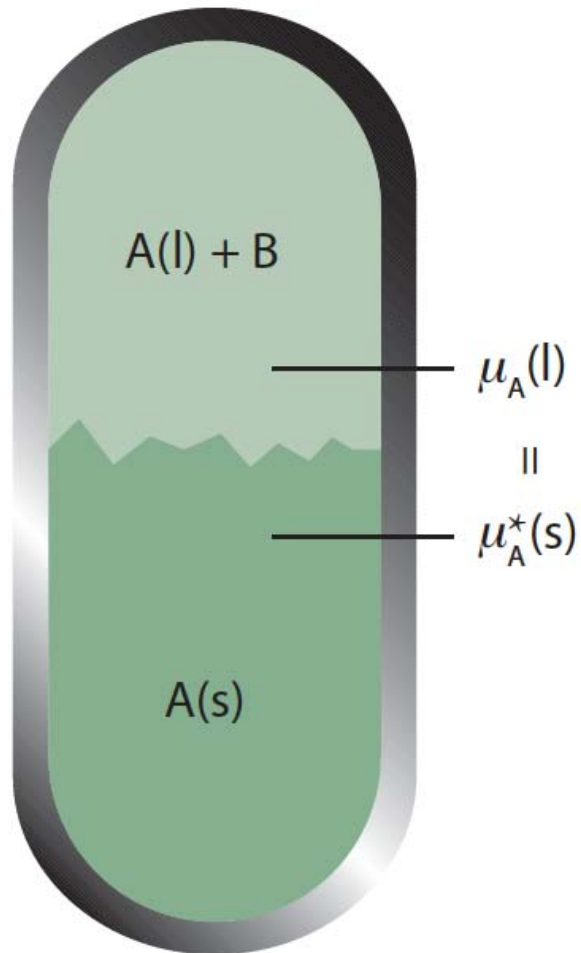
$$\Delta T = K_b m_B$$

K_b : ζεοσκοπική σταθερά

Στην ανωτέρω εξίσωση δεν υπεισέρχεται η χημική ταυτότητα της δ.ο. αλλά μόνο το γραμμομοριακό της κλάσμα, κάτι που καθιστά την ανύψωση του σημείου ζέσεως αθροιστική ιδιότητα. Η ΔT εξαρτάται από τις ιδιότητες του δ/τη και οι μεγαλύτερες μεταβολές συμβαίνουν σε δ/τες με υψηλά σημεία ζέσεως και μικρή γραμμομοριακή ενθαλπία εξάτμισης. Η ανύψωση του σημείου ζέσεως συνήθως εκφράζεται συναρτήσεως της γραμμομοριακότητας κατά βάρος m_B , της δ.ο.: $\Delta T = K_b m_B$, όπου K_b η ζεοσκοπική σταθερά του διαλύτη.



Ταπείνωση του σημείου πήξεως



Η ετερογενής ισορροπία που υπεισέρχεται στον υπολογισμό της ταπείνωσης του σημείου πήξεως είναι μεταξύ του A στον στερεό διαλύτη και του A στο μείγμα, με το A να αντιστοιχεί στο διαλύτη και το B στη διαλυμένη ουσία που είναι όμως αδιάλυτη στο στερεό A.



Ταπείνωση του σημείου πήξεως

Ταπείνωση του σημείου πήξεως:

Η ισορροπία που μας ενδιαφέρει είναι μεταξύ του καθαρού στερεού δ/τη και του δ/τη στο διάλυμα, όπου το μοριακό κλάσμα της δ.ο. είναι x_B . Στο σημείο πήξεως τα χημικά δυναμικά του Α στις δυο φάσεις είναι ίσα:

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

Υπάρχει χημικό δυναμικό της στερεάς φάσης αντί της αέριας.

Άρα: $\Delta T = (RT^2 / \Delta H_{\text{τήξεως},m}) x_B$, όπου $\Delta H_{\text{τήξεως},m}$ είναι η γραμμομοριακή ενθαλπία τήξεως. Όταν το δ/μα είναι αραιό μπορεί να εκφραστεί η ταπείνωση του σημείου πήξεως συναρτήσει της γραμμομοριακότητας κατά βάρος: $\Delta T = K_f m_B$, όπου K_f είναι η κρυοσκοπική σταθερά

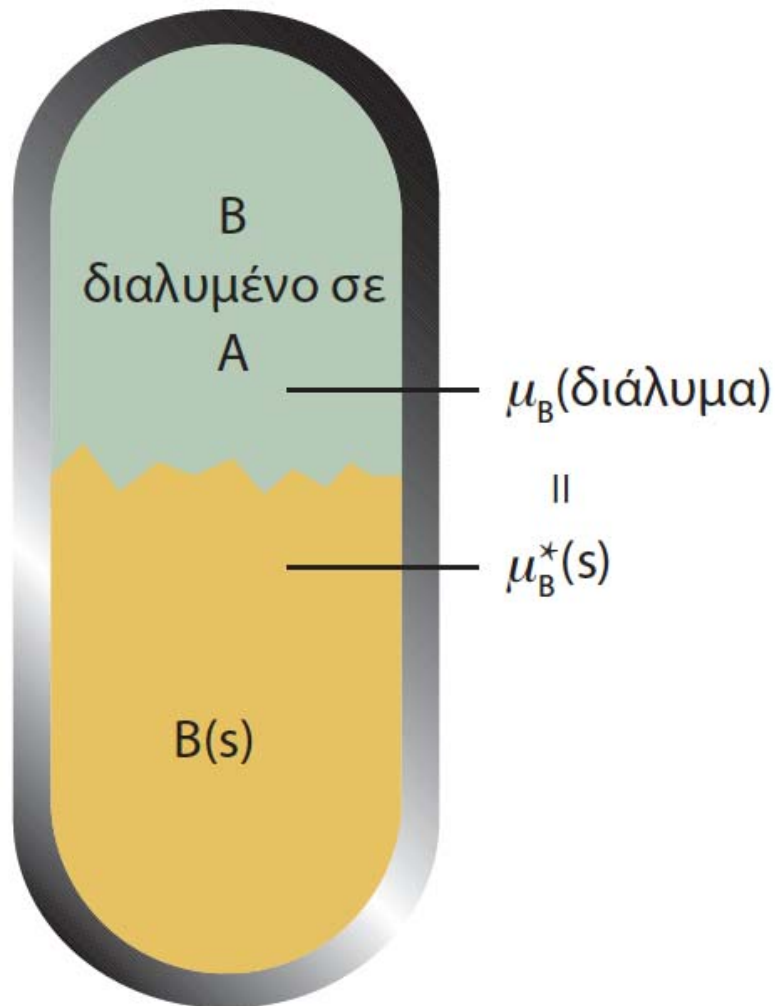
$$\Delta T = \frac{M_A}{1000} \frac{RT^2}{\Delta H_{\text{πήξεως}}} m_B \quad K_f = \frac{M_A}{1000} \frac{RT^2}{\Delta H_{\text{πήξεως}}}$$

$$\Delta T = K_f m_B$$

K_f = κρυοσκοπική σταθερά



Διαλυτότητα



Η ετερογενής ισορροπία που υπεισέρχεται στον υπολογισμό της διαλυτότητας είναι μεταξύ του καθαρού στερεού B και του B στο μείγμα.



Διαλυτότητα

Διαλυτότητα:

Αν στερεή ουσία έρθει σε επαφή με διαλύτη, διαλύεται μέχρις ότου το διάλυμα γίνει κορεσμένο. Στον κορεσμό ισχύει ότι: $\mu_B(s) = \mu_B^*(l) + RT \ln x_B(1)$, όπου x_B το γραμ/κό κλάσμα της διαλυμένης ουσίας.

Στο σημείο τήξεως της δ/νης ουσίας, T^* , είναι γνωστό ότι $\Delta G_{\text{τήξεως}} = 0$, οπότε $\Delta G_{\text{τήξεως},m}(T^*)/RT^* = 0$.

$$(1) \Rightarrow \ln x_B = -\{\mu_B^*(l) - \mu_B(s)\} / RT = \\ = -\{\Delta G_{\text{τήξεως},m}(T) / RT - \Delta G_{\text{τήξεως},m}(T^*) / RT^*\}$$

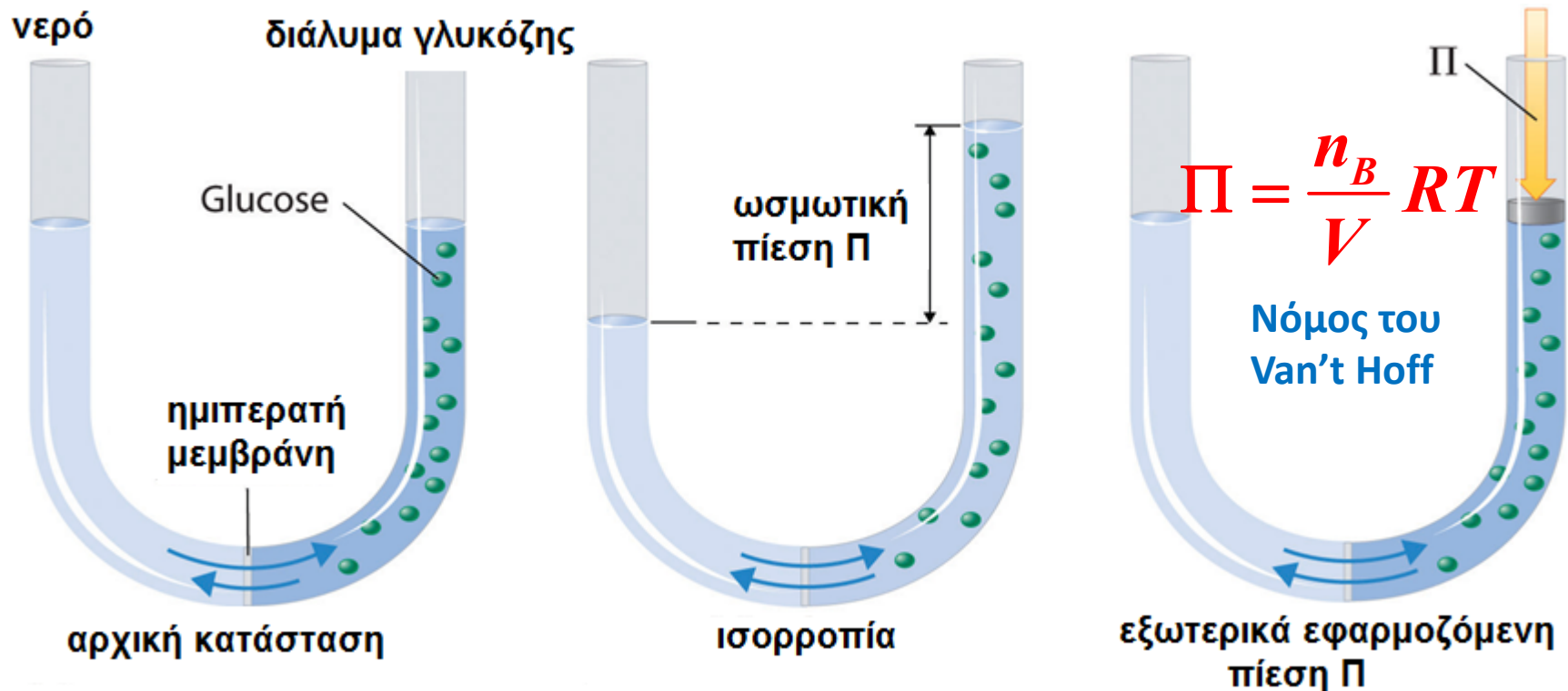
Με $\Delta G = \Delta H - \Delta S$ και με την παραδοχή ότι ΔH και ΔS σταθερά τότε:
 $\ln x_B = -(\Delta H_{\text{τήξεως},m} / R) \{(1/T) - (1/T^*)\}$, όπου x_B : γραμ/κό κλάσμα του Β στο κορεσμένο διάλυμα.



Ώσμωση-ωσμωτική πίεση

Ώσμωση είναι το φαινόμενο κατά το οποίο καθαρός διαλύτης διεισδύει αυθόρμητα από αραιότερο σε ένα πυκνότερο διάλυμα, από το οποίο διαχωρίζεται με ημιπερατή μεμβράνη, διαπερατή από τον διαλύτη αλλά όχι από τη διαλυμένη ουσία. Ημιπερατές μεμβράνες είναι μεταξύ άλλων και τα τοιχώματα των κυττάρων των ζώντων οργανισμών. Η διείσδυση του καθαρού διαλύτη από το αραιότερο προς το πυκνότερο διάλυμα δημιουργεί μια επιπλέον πίεση, η οποία μπορεί, με τη βοήθεια ενός μανομέτρου, να μετρηθεί ως υδροστατική πίεση.

Η **ωσμωτική πίεση Π** είναι η πίεση που πρέπει να εφαρμοσθεί για τη διακοπή της εισροής του διαλύτη.



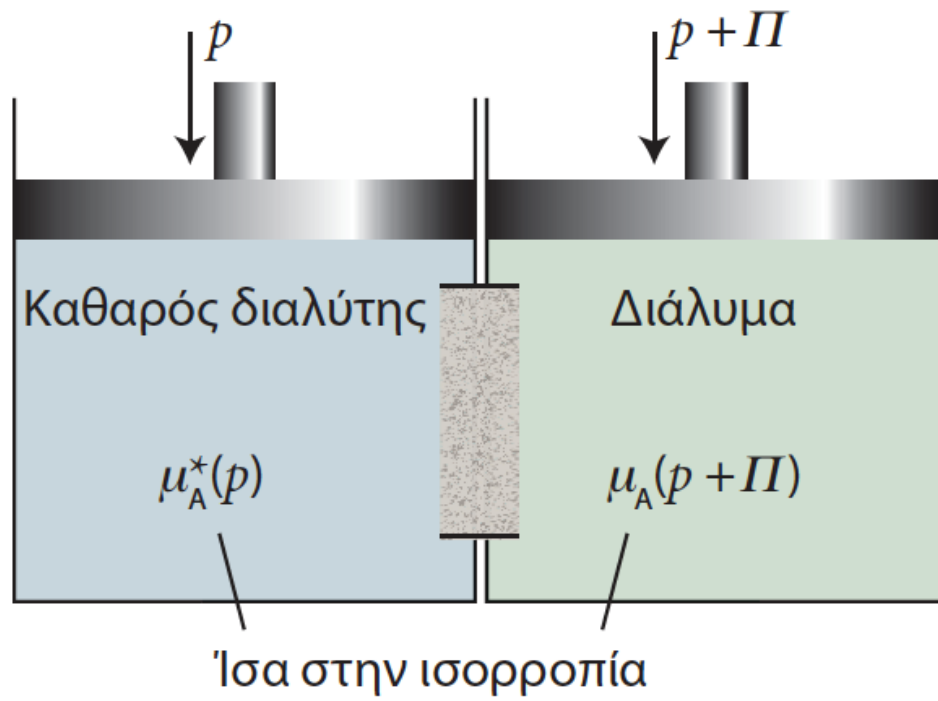


Ώσμωση

Ώσμωση είναι το φαινόμενο κατά το οποίο καθαρός διαλύτης διεισδύει αυθόρμητα από αραιότερο σε ένα πυκνότερο διάλυμα, από το οποίο διαχωρίζεται με ημιπερατή μεμβράνη, διαπερατή από τον διαλύτη αλλά όχι από τη διαλυμένη ουσία.

Η **ωσμωτική πίεση Π** είναι η πίεση που πρέπει να εφαρμοσθεί για τη διακοπή της εισροής του διαλύτη.

$$\mu_{A,p}^* = \mu_A(x_A, p + \Pi)$$



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



Ώσμωση-ωσμωτική πίεση

Εξάρτηση της μεταβολής του Χ.Δ από την θερμοκρασία και την πίεση

$$d\mu = d\bar{G} = \bar{V}dP - \bar{S}dT$$

Εξάρτηση της μεταβολής του Χ.Δ από τη θερμοκρασία για P=const

$$d\mu = \bar{S}dT \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P = -\bar{S}$$

Εξάρτηση της μεταβολής του Χ.Δ από την πίεση για T=const

$$d\mu = \bar{V}dP \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = \bar{V}$$



Ώσμωση-ωσμωτική πίεση

Για να κατανοήσουμε την προέλευση της ωσμωτικής πίεσης Π , εφαρμόζουμε τη συνθήκη ισορροπίας μεταξύ του διαλύτη στη καθαρή του μορφή και του διαλύτη στο διάλυμα.

Έστω το δυαδικό σύστημα αποτελούμενο από το διαλύτη A και τη διαλυμένη ουσία B. Το χημικό δυναμικό του διαλύτη A στην καθαρή του μορφή, όταν αποκατασταθεί η θερμοδυναμική ισορροπία, είναι ίσο με το χημικό δυναμικό του διαλύτη στο διάλυμα.

$$\mu_A^*(P) = \mu_A(P + \Pi)$$

Σύμφωνα με το νόμο του Raoult το χημικό δυναμικό του διαλύτη στο διάλυμα δίνεται από την παρακάτω εξίσωση

$$\mu_A(P + \Pi) = \mu_A^*(P + \Pi) + RT \ln N_A \quad \Rightarrow \quad \mu_A(P + \Pi) = \mu_A^*(P) = \mu_A^*(P + \Pi) + RT \ln N_A$$

$$\Rightarrow \quad \mu_A^*(P + \Pi) - \mu_A^*(P) = \Delta\mu = -RT \ln N_A$$

Όπως φαίνεται από την εξίσωση το χημικό δυναμικό του διαλύτη A στο διάλυμα είναι κατά $RT \ln N_A$ μικρότερο του αντίστοιχου στο καθαρό διαλύτη, άρα για να αποκατασταθεί η ισορροπία μεταξύ του καθαρού διαλύτη και του διαλύματος, διαμέσου της ημιπερατής μεμβράνης, πρέπει να εφαρμοσθεί στο διάλυμα μια επιπλέον πίεση Π , ώστε να επέλθει εξίσωση των χημικών δυναμικών στο καθαρό υγρό και στο διάλυμα.

$$d\mu = \bar{V} dP \quad \Rightarrow \quad \int_P^{P+\Pi} d\mu = \int_P^{P+\Pi} \bar{V} dP \quad \Rightarrow \quad \Delta\mu = \bar{V}(P + \Pi - P) = \bar{V}\Pi \quad \Rightarrow$$

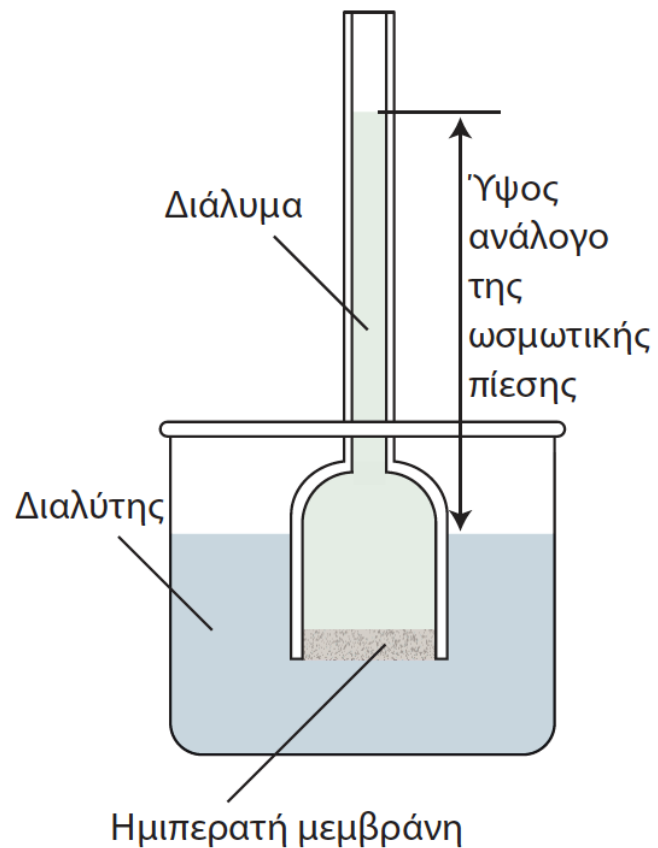
$$\Delta\mu = \bar{V}\Pi = -RT \ln N_A \quad \Rightarrow \quad \Pi = \frac{n_B}{V} RT \quad \text{Νόμος του Van't Hoff}$$



Όσμωτική πίεση

$$\Pi = \frac{n_B}{V} RT$$

Τύπος του Van't Hoff

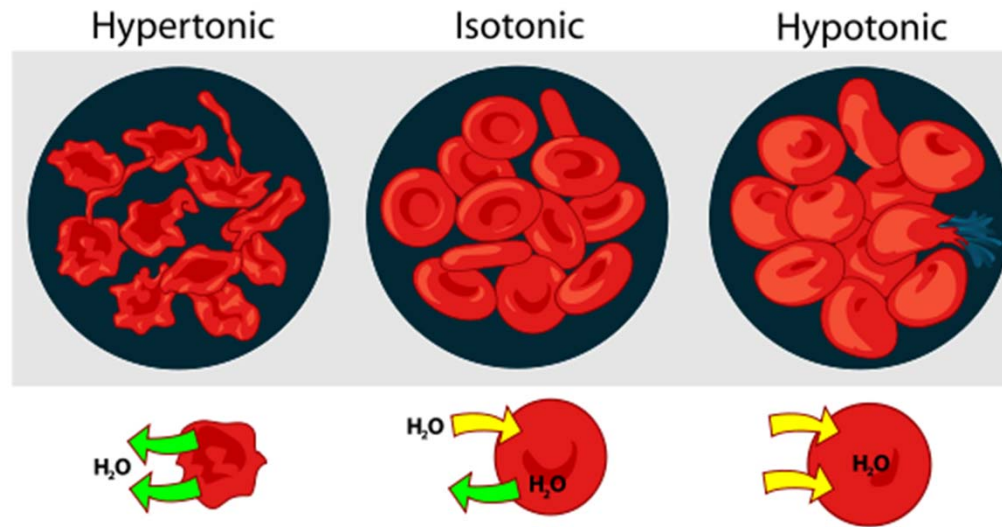


Σε μια απλή εκδοχή του πειράματος οσμωτικής πίεσης, ο διαλύτης Α είναι σε ισορροπία και από τις δύο μεριές της μεμβράνης, όταν έχει διεισδύσει στο διάλυμα αρκετός ώστε να δημιουργηθεί διαφορά υδροστατικής πίεσης.



Προσθετικές ιδιότητες - Ώσμωση

Το φαινόμενο της ώσμωσης είναι πολύ σημαντικό στην περίπτωση των βιολογικών κυττάρων, διότι τα βοηθά να διατηρούν τη δομή τους, ρυθμίζοντας τον όγκο των υγρών μεταξύ ενδοκυτταρίου και εξωκυτταρίου χώρου. Κάθε κύτταρο περικλείεται από μια ημιπερατή μεμβράνη, η οποία επιτρέπει τη διέλευση του νερού και των μικρών μορίων, δεν επιτρέπει όμως τη διέλευση των βιοπολυμερών που παράγονται μέσα στο κύτταρο. Όταν το διάλυμα που περικλείει το κύτταρο έχει ωσμωτική πίεση ίση με αυτή στο εσωτερικό του κυττάρου, ονομάζεται **ισότονο** και το κύτταρο έχει κανονικό σφαιρικό σχήμα. Όταν η ωσμωτική πίεση του διαλύματος είναι μεγαλύτερη από αυτή στο εσωτερικό του κυττάρου, το διάλυμα ονομάζεται **υπέρτονο** και προκαλεί συρρίκνωση του, λόγω εξόδου μορίων ύδατος. Όταν ισχύει το αντίθετο, το διάλυμα ονομάζεται **υπότονο**, προκαλεί διόγκωση του κυττάρου και ανάλογα με τη τιμή της ωσμωτικής πίεσης μπορεί να προκαλέσει διάρρηξη της ημιπερατής μεμβράνης του κυττάρου.

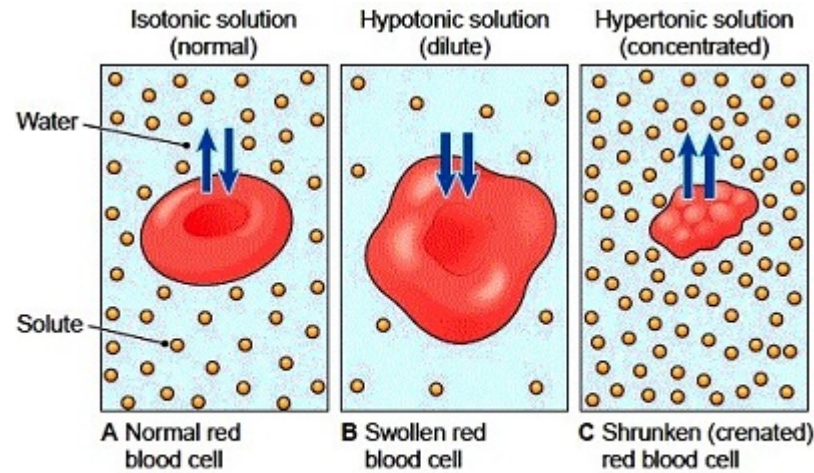


Η ωσμωτική πίεση εκφράζεται σε **χιλιοστωσμόλια ανά λίτρο** (mOsm/L).

Η ωσμωτική πίεση του εξωκυτταρίου χώρου κυμαίνεται από 280-310 mOsm/L. Τα διαλύματα που έχουν αυτή τη τιμή ωσμωτικής πίεσης θεωρούνται Ισότονα. Εάν είναι κάτω του 280 mOsm/L λέγονται Υπότονα, ενώ εάν είναι άνω του 310 mOsm/L λέγονται Υπέρτονα. Η ωσμωτική πίεση καθορίζεται κατά το 90-95% από τα ιόντα του Na^+ (κυρίως), του Cl^- και του HCO_3^- .



Προσθετικές ιδιότητες - ΩΣΜΩΣΗ



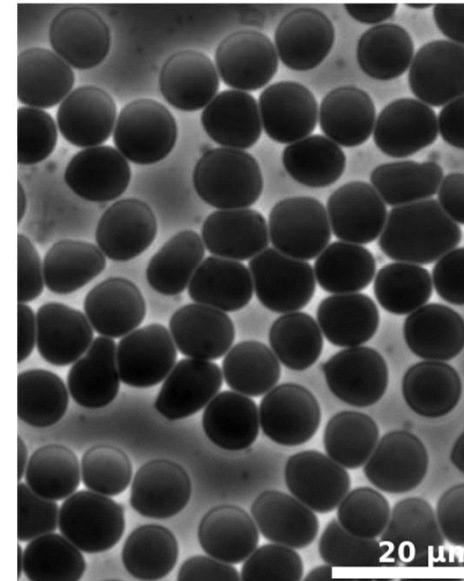
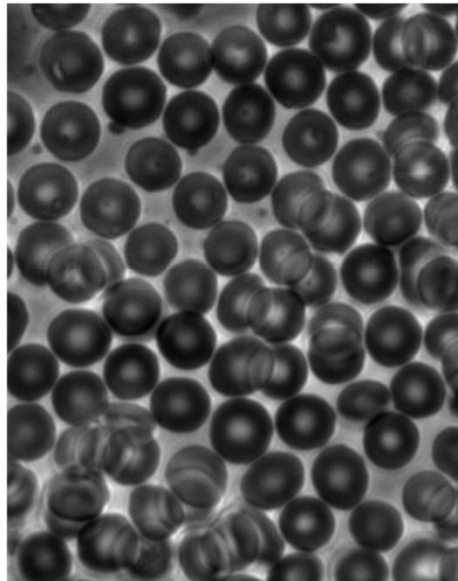
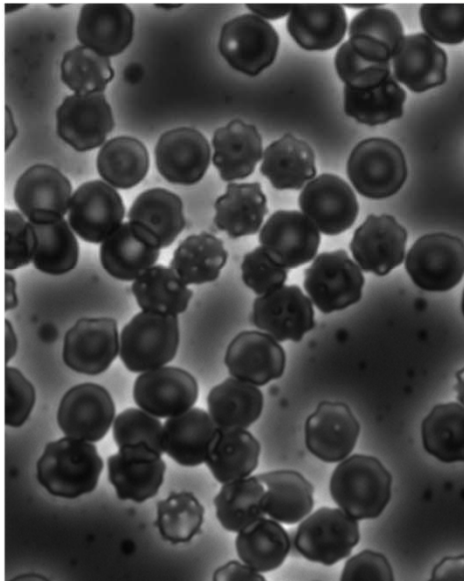
Hypertonic



Direction of osmotic water movement

Isotonic

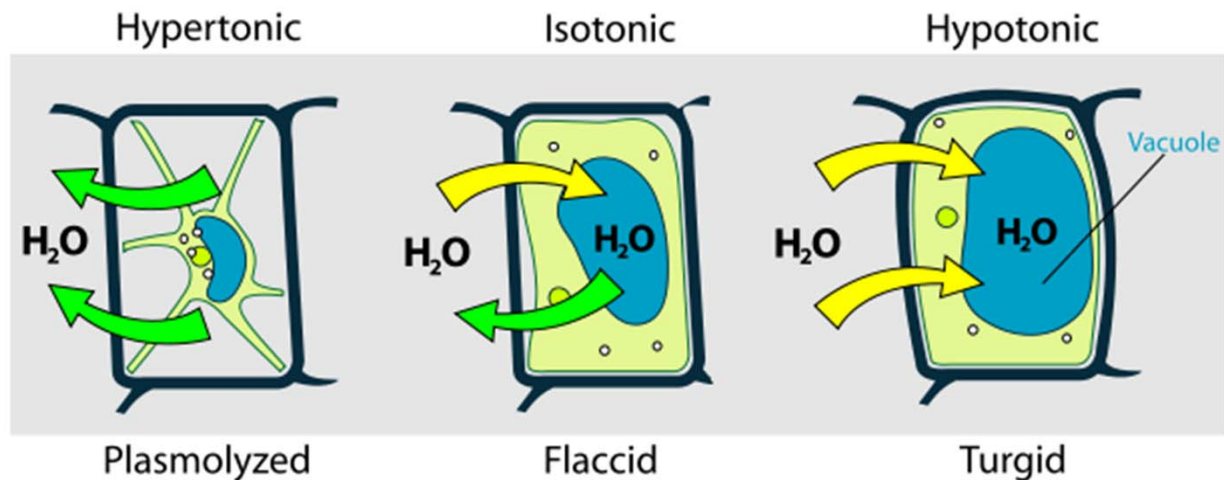
Hypotonic





Προσθετικές ιδιότητες - Ώσμωση

Όταν ένα φυτικό κύτταρο βρεθεί σε νερό, το οποίο θεωρείται *υποτονικό διάλυμα* (hypotonic), ο όγκος του αυξάνεται και ταυτόχρονα πέφτει η ωσμωτική του πίεση, λόγω αραιώσης με την είσοδο του νερού. Με τη διόγκωση όμως του κυττάρου, το τοίχωμά του τεντώνεται πράγμα που συνεπάγεται μια ελαστική τάση της μεμβράνης που λέγεται *σπάργη* (turgid) αντίθετης κατεύθυνσης προς την ωσμωτική πίεση. Η ώσμωση αναστέλλεται, όταν η ελαστική τάση των τοιχωμάτων του κυττάρου εξισορροπήσει την ωσμωτική πίεση. Το φαινόμενο αυτό της διόγκωσης του φυτικού κυττάρου ονομάζεται *σπάργωση*. Όταν το φυτικό κύτταρο βρεθεί σε υδατικό διάλυμα μεγαλύτερης ωσμωτικής πίεσης, δηλ. σε *υπέρτονο διάλυμα* (hypertonic), το νερό θα βγαίνει από το κύτταρο με αποτέλεσμα τη συρρίκνωση του κυττάρου. Το φαινόμενο αυτό λέγεται *πλασμόλυση*. Αν η πλασμόλυση δεν είναι πολύ ισχυρή ή δεν διαρκεί πολύ, είναι δυνατόν να επαναφέρουμε το κύτταρο στην αρχική φυσιολογική του κατάσταση με την τοποθέτησή του μέσα στο νερό. Το φαινόμενο αυτό λέγεται *αποπλασμόλυση*.





Ώσμωση

Η **ώσμωση** είναι μια σημαντική ιδιότητα των διαλυμάτων και με τη βοήθεια της ωσμωτικής πίεσης μπορεί να προσδιορισθεί

■ η σχετική μοριακή μάζα (M_r) μεγαλομοριακών ενώσεων (π.χ. πρωτεΐνες, πολυμερή) με τη μέθοδο της **ωσμωμετρίας**. Έτσι ονομάζεται η μέθοδος προσδιορισμού της M_r μιας ουσίας μετρώντας πειραματικά την ωσμωτική πίεση του υδατικού διαλύματός της. Η ωσμωμετρία εφαρμόζεται με την προϋπόθεση ότι το διάλυμα είναι αραιό και μοριακό. Για τον υπολογισμό χρησιμοποιείται η σχέση : $M_r = mRT/\Pi V$.

■ η συγκέντρωση διαλύματος ισότονου προς το αίμα. Η διαδικασία χρησιμοποιείται για την παρασκευή ορών διαφόρων ουσιών (π.χ. γλυκόζης, βιταμίνης C, φυσιολογικού ορού δηλ. διαλύματος NaCl 0,9 % κλπ.). Χρησιμοποιείται η σχέση : $m = \Pi VM_r/RT$ όπου $\Pi = 6,74 \text{ atm}$ που είναι η ωσμωτική πίεση του αίματος. Έτσι, αν θέλουμε να παρασκευάσουμε ισότονο ορό γλυκόζης ($C_6H_{12}O_6$, $M = 180$, μοριακή ουσία) θα πρέπει να διαλύσουμε $m = 6,74 \cdot 180 / 273 \cdot 0,082 = 54,19 \text{ g}$ γλυκόζης σε 1 L νερού στους $0 \text{ }^\circ\text{C}$.

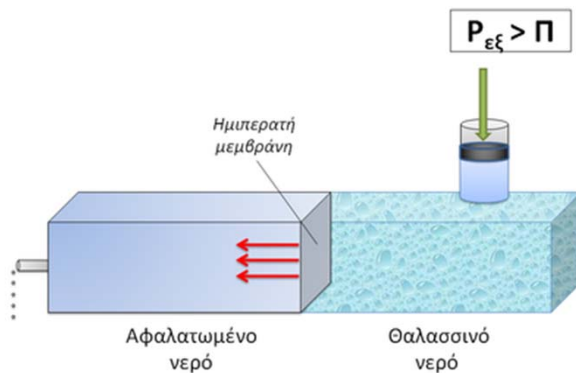


Αντίστροφη ώσμωση

Όταν στο διάλυμα που έρχεται σε επαφή μέσω μιας ημιπερατής μεμβράνης με τον καθαρό διαλύτη ασκηθεί πίεση μικρότερη από την ωσμωτική πίεση του διαλύματος (δηλ. όταν $P_{εξ} < \Pi$), τότε στο διάλυμα θα συνεχίσει να εισέρχεται διαλύτης, αλλά με μικρότερο ρυθμό.

Όταν στο διάλυμα ασκηθεί *εξωτερική πίεση μεγαλύτερη από την ωσμωτική πίεση του διαλύματος* (δηλ. $P_{εξ} > \Pi$), τότε το φαινόμενο αντιστρέφεται και μόρια διαλύτη θα εξέρχονται από το διάλυμα προς τον καθαρό διαλύτη (ή από το πυκνότερο προς το αραιότερο διάλυμα). Το φαινόμενο αυτό λέγεται **αντίστροφη ώσμωση**. Με τον τρόπο αυτό αυξάνεται η συγκέντρωση του διαλύματος, αφού απομακρύνεται μέρος από την ποσότητα του διαλύτη.

Το φαινόμενο της αντίστροφης ώσμωσης βρίσκει εφαρμογή στην **αφαλάτωση του θαλασσινού νερού** για την αντιμετώπιση του προβλήματος της λειψυδρίας : Η ωσμωτική πίεση του νερού των ωκεανών είναι 27 atm. Αν ασκηθεί αρκετά μεγάλη εξωτερική πίεση (περίπου 70 atm), η ώσμωση μπορεί να σταματήσει και να αντιστραφεί, οπότε από τη μεμβράνη θα παρέχεται καθαρό νερό. Οι ημιπερατές μεμβράνες κατασκευάζονται από οξική κυτταρίνη ή από πολυαμίδια με τη μορφή μικροσκοπικών διάτρητων ινών. Το θαλασσινό νερό τροφοδοσίας εισάγεται υπό πίεση στις ίνες και εξέρχεται αφαλατωμένο. Η μεγαλύτερη εγκατάσταση αφαλάτωσης στον κόσμο βρίσκεται στη Σαουδική Αραβία όπου παράγεται το 50 % του νερού που καταναλίσκεται, με τη μέθοδο της αντίστροφης ώσμωσης.





Βιβλιογραφία

P.W. Atkins, J. de Paula: ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2014.

N.A. Κατσάνου, ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ, Βασική Θεώρηση, Εκδόσεις Παπαζήση.

Δ. Α. Γιαννακουδάκη, Φυσική Χημεία ομογενών και Ετερογενών Συστημάτων, Εκδόσεις ΖΗΤΗ.

Raymond Chang, Physical Chemistry for the Chemical and Biological Sciences, University Science Books

Peter Atkins and Julio de Paula, Physical Chemistry, Oxford University Press, 2009.



Μονάδες Πίεσης

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