



**Ιωάννης Πούλιος, Καθηγητής
Εργ. Φυσικοχημείας
Α.Π.Θ.
Τηλ. 2310-997785
poulios@chem.auth.gr**

<http://photocatalysisgroup.web.auth.gr/>



Προαπαιτούμενα

- Διεθνές Σύστημα Μονάδων ή SI
- Όγκος, Πυκνότητα, Δύναμη, Πίεση
- Θερμοκρασία
- Έργο, Έργο από τη μεταβολή του όγκου
- Γραμμομοριακή συγκέντρωση
- Δυνάμεις διπόλου-διπόλου



ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΤΗΣ ΥΛΗΣ

Οι απόψεις σχετικά με τη δομή και τη σύσταση των μορίων συνεισέφεραν σημαντικά στην κατανόηση των μακροσκοπικών ιδιοτήτων της ύλης. Μία πρώτη ταξινόμηση της οδηγεί στις τρεις καταστάσεις, οι οποίες είναι γνωστές ως **η αέρια, η υγρή και η στερεά κατάσταση**.

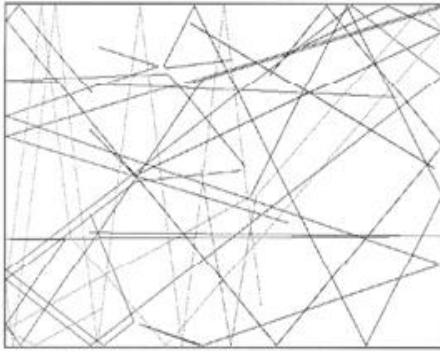
Κάθε ουσία, ανάλογα με τις συνθήκες κάτω από τις οποίες βρίσκεται, μπορεί να εμφανίζεται και στις τρεις καταστάσεις. Η μείωση της θερμοκρασίας π.χ. οδηγεί τα μόρια της ουσίας κοντινότερα και έχει σαν αποτέλεσμα την εντονότερη αλληλεπίδραση των ελκτικών δυνάμεων, γεγονός το οποίο οδηγεί σε δομές με μεγαλύτερη τάξη. Αντιθέτως, η αύξηση της θερμοκρασίας το απομακρύνει, με αποτέλεσμα την ασθενέστερη αλληλεπίδραση τους και την δημιουργία καταστάσεων χωρίς τάξη.



ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΤΗΣ ΥΛΗΣ

Μια πρώτη ταξινόμηση της ύλης οδηγεί στις τρεις καταστάσεις, οι οποίες είναι γνωστές ως **η αέρια, η υγρή και η στερεά** κατάσταση.

Από **κινητική άποψη** κριτήριο για τις 3 καταστάσεις της ύλης αποτελεί η μέση ελεύθερη διαδρομή των μορίων, δηλαδή **η μέση τιμή του μήκους της ευθύγραμμης τροχιάς μεταξύ των συγκρούσεων ενός μορίου**. Στα αέρια αυτή είναι μεγάλη, στα υγρά μικρότερη και στα στερεά μηδαμινή.



(α)



(β)



(γ)

Στην περίπτωση της **αέριας κατάστασης** τα μόρια της ύλης δεν διατάσσονται κατά ορισμένη τάξη και οι δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ τους είναι μικρές. Από φαινομενολογικής απόψεως **τα αέρια δεν έχουν όγκο και σχήμα** (σχήμα α).

Στην **υγρή κατάσταση** τα μόρια της ύλης δεν διατάσσονται κατά ορισμένη τάξη, όμως οι δυνάμεις που εξασκούνται μεταξύ τους είναι σημαντικά μεγαλύτερες. Από φαινομενολογικής απόψεως **τα υγρά έχουν όγκο, αλλά όχι σχήμα** (σχήμα β).

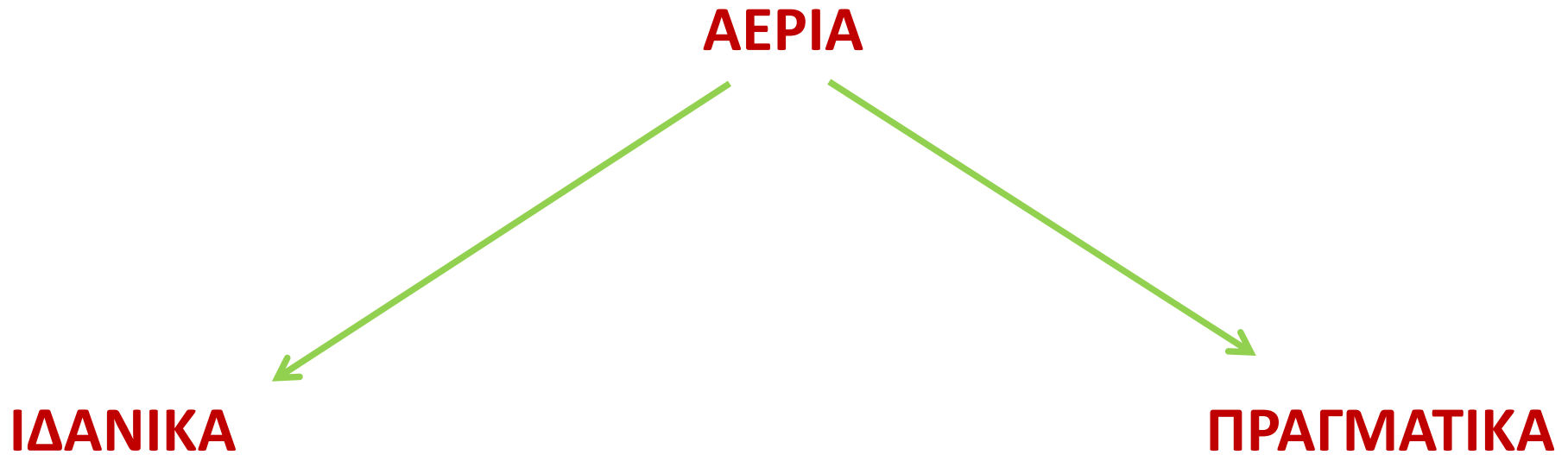
Τέλος στη **στερεά κατάσταση** τα δομικά συστατικά της ύλης (ιόντα, άτομα) είναι διατεταγμένα κατά μία ορισμένη τάξη, ενώ οι δυνάμεις που εξασκούνται μεταξύ των μορίων είναι πολύ ισχυρές. Από φαινομενολογικής απόψεως **τα στερεά έχουν όγκο και σχήμα** (σχήμα γ).



ΥΓΡΑ



ΣΤΕΡΕΑ



Τα αέρια ανάλογα με τη συμπεριφορά τους και τις συνθήκες (καταστάσεις) κάτω από τις οποίες, βρίσκονται διακρίνονται σε



Ιδανικά Αέρια

Βασική προϋπόθεση για την ιδανική συμπεριφορά των αερίων είναι οι εξής παραδοχές

- **Μεταξύ των μορίων του αερίου δεν ενεργούν δυνάμεις**
- **Ο συνολικός όγκος των μορίων του αερίου είναι αμελητέος σε σχέση με τον όγκο που καταλαμβάνει το αέριο.**

Ιδανική συμπεριφορά παρουσιάζουν τα αέρια O_2 , N_2 , H_2 καθώς και τα ευγενή αέρια όταν βρίσκονται κάτω από πίεση μέχρι 1 bar (~ 1 atm), ενώ τα υπόλοιπα αέρια μπορούν να συμπεριφερθούν ως ιδανικά σε πιέσεις μέχρι 0.1 bar. Η ύπαρξη ισχυρών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων (π.χ. δυνάμεις διπόλου-διπόλου) οδηγεί σε σημαντική απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά (π.χ. H_2O , NH_3 , κα.).



Εμπειρικοί νόμοι των ιδανικών αερίων

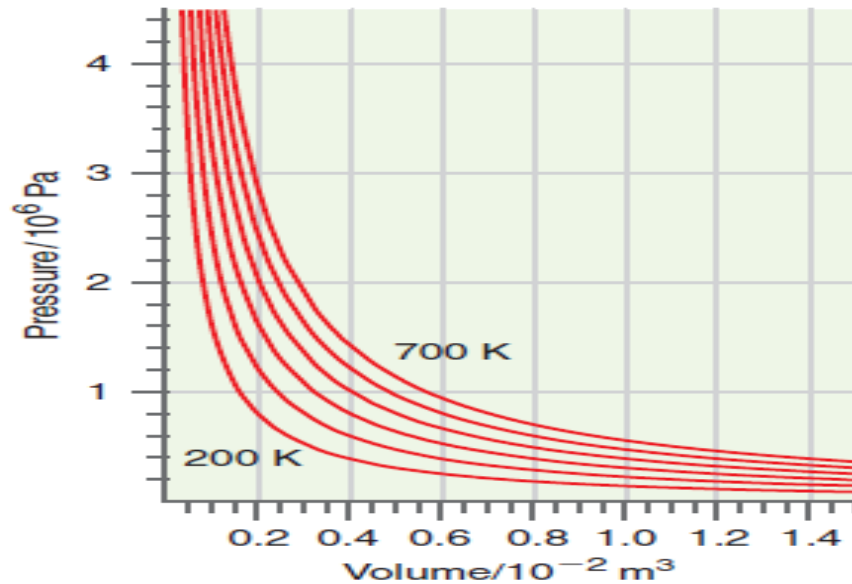
- Οι νόμοι που διέπουν τη συμπεριφορά των ιδανικών αερίων είναι οι εξής
- Νόμος της Ισόθερμης Μεταβολής των Boyle-Mariotte
- Το γινόμενο της πίεσης επί τον όγκο ορισμένης μάζας αερίου που συμπεριφέρεται ιδανικά είναι για σταθερή θερμοκρασία σταθερό

$$PV = \text{constant}(T, n, \text{σταθερά})$$

- Η γραφική παράσταση της σχέσης είναι μία ισοσκελής υπερβολή και ονομάζεται ισόθερμη καμπύλη ενός ιδανικού αερίου



Ισόθερμες καμπύλες ενός ιδανικού αερίου σε διαφορετικές θερμοκρασίες (ισοσκελείς υπερβολές)



Ισόθερμες καμπύλες 0.01 mol He σε διαφορετικές θερμοκρασίες.



Νόμος της ισοβαρούς μεταβολής των Gay-Lussac και Charles

Μεταξύ του όγκου ενός ιδανικού αερίου και της θερμοκρασίας, υπό σταθερή πίεση, υπάρχει μία γραμμική σχέση η οποία δίνεται από τον τύπο

$$V_t = V_o (1 + \alpha t)$$

Όπου

V_t = όγκος του αερίου σε θερμοκρασία t °C

V_o = όγκος του αερίου σε θερμοκρασία 0 °C

α = συντελεστής θερμικής διαστολής, ίδιος για όλα τα ιδανικά συμπεριφερόμενα αέρια.

t = θερμοκρασία σε βαθμούς Κελσίου (°C)



Σύμφωνα με το νόμο των Gay-Lussac και Charles, ο όγκος ενός ιδανικά συμπεριφερόμενου αερίου αυξάνεται υπό σταθερή πίεση κατά το ίδιο κλάσμα του όγκου στους $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, για κάθε αύξηση της θερμοκρασίας κατά $1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

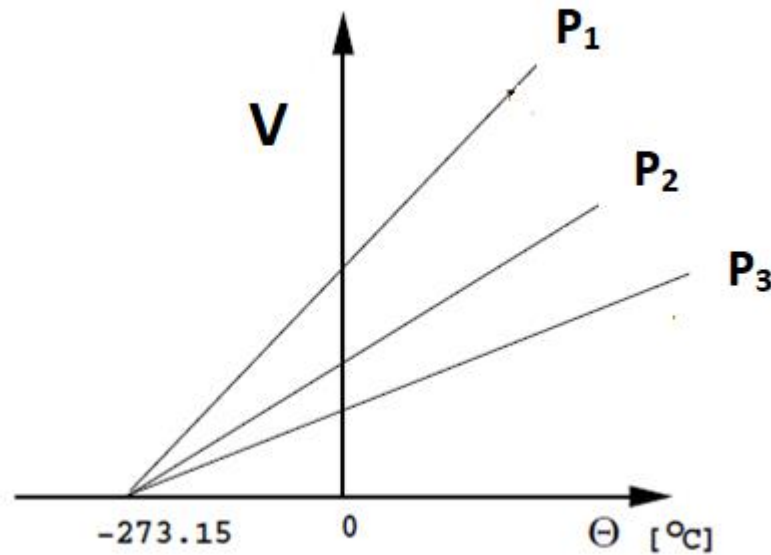
Οι ευθείες της ισοβαρούς μεταβολής τέμνονται όλες στον άξονα των τετμημένων στο σημείο που αντιστοιχεί στη θερμοκρασία των **$-273.16\text{ }^{\circ}\text{C}$** , η οποία αποτελεί και το όριο κάτω από το οποίο δεν μπορούμε να κατεβούμε. Η θερμοκρασία αυτή ονομάζεται **απόλυτο μηδέν** ($-273.16\text{ }^{\circ}\text{C} = 0$ βαθμούς Kelvin) και βάσει αυτής προέκυψε η απόλυτη κλίμακα των θερμοκρασιών, η οποία ονομάζεται και κλίμακα Kelvin. Συμβολίζεται δε με K.



Νόμος της ισοβαρούς μεταβολής των Gay-Lussac και Charles

$$V_t = V_o (1 + \alpha t)$$

$$\frac{V_t}{V_o} = \frac{T_t}{T_o}$$





Συνεπώς θα ισχύει

$$0 \text{ K} = -273.16 \text{ }^\circ\text{C} \text{ και } 273.16 \text{ K} = 0 \text{ }^\circ\text{C}$$

Η απόλυτη θερμοκρασία συμβολίζεται με T και ισχύει

$$T_t \text{ (K)} = 273.16 + t \text{ (}^\circ\text{C)}$$

Η εξίσωση μπορεί να γραφεί

$$\frac{V_t}{V_o} = \frac{T_t}{T_o}$$

Και θεωρώντας ότι για ορισμένη μάζα αερίου V_o , T_o είναι σταθερά

$$V = kT$$

Στην ισοβαρή μεταβολή ο όγκος ορισμένης μάζας ενός ιδανικά συμπεριφερόμενου αερίου είναι ανάλογος της απόλυτης θερμοκρασίας

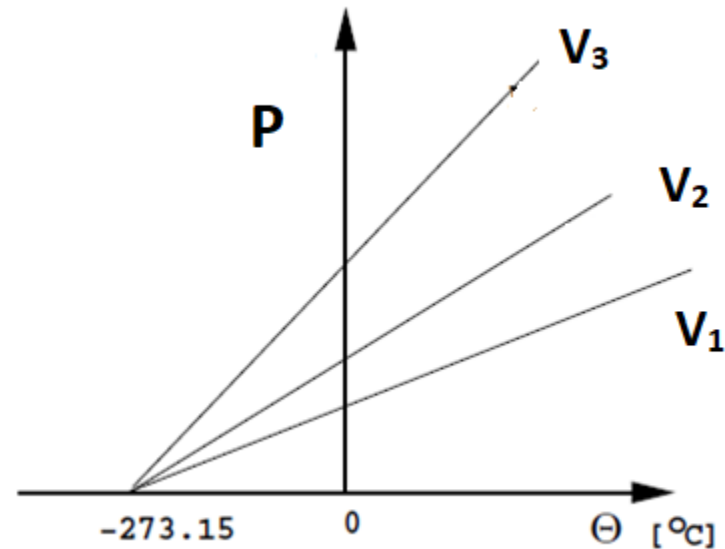


Νόμος της ισόχωρης μεταβολής των Gay-Lussac και Charles

Η μεταβολή της πίεσης ορισμένης μάζας ενός ιδανικά συμπεριφερόμενου αερίου που βρίσκεται υπό σταθερό όγκο με τη θερμοκρασία ονομάζεται **ισόχωρη μεταβολή του αερίου**.

Ισχύουν τα ίδια όπως στην περίπτωση της ισοβαρούς και η εξάρτηση της πίεσης P από τη θερμοκρασία t δίνεται από το

$$\frac{P_t}{P_o} = \frac{T_t}{T_o}$$





Καταστατική εξίσωση των Ιδανικών Αερίων

Σύμφωνα με τους νόμους των Boyle-Mariotte και Gay-Lussac που δίνονται από τις προηγούμενες σχέσεις, ο όγκος ορισμένης μάζας ενός ιδανικά συμπεριφερόμενου αερίου είναι συνάρτηση της πίεσης και της θερμοκρασίας.

$$V = f(P, T)$$

$$PV = nRT$$



$$PV = nRT$$

η σχέση αυτή είναι γνωστή ως **θερμοδυναμική ή καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων** ή ως **γενικός νόμος των αερίων**.

Σύμφωνα με τη σχέση, οι διαστάσεις της σταθεράς R η οποία είναι γνωστή ως **παγκόσμια σταθερά των αερίων**, είναι

$$[R] = \text{Εργο} \cdot \text{αριθμός moles}^{-1} \cdot \text{βαθμοί θερμοκρασίας}^{-1} = \text{Εργο} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$$

Οι μονάδες της R, ανάλογα με τις μονάδες έργου και το σύστημα που χρησιμοποιούμε παίρνει τις ακόλουθες τιμές

$$R = 0.082 \text{ lit atm mole}^{-1} \text{ deg}^{-1} (\text{lit atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$$

$$R = 8.314 \cdot 10^7 \text{ erg mole}^{-1} \text{ deg}^{-1} (\text{erg mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$$

$$R = 8.314 \text{ joules mole}^{-1} \text{ deg}^{-1} (\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$$

$$R = 1.987 \text{ cal mole}^{-1} \text{ deg}^{-1} (\text{cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$$



Νόμος του Dalton των μερικών πιέσεων

Στην περίπτωση ενός μίγματος ιδανικών αερίων, η συμπεριφορά του κάθε συστατικού είναι ανεξάρτητη της παρουσίας των άλλων αερίων. Στην περίπτωση της πίεσης σύμφωνα με τον Dalton

Η ολική πίεση ενός μίγματος ιδανικά συμπεριφερομένων αερίων υπό σταθερή θερμοκρασία είναι ίση με το άθροισμα των μερικών πιέσεων των συστατικών του μίγματος (νόμος του Dalton).

$$P_{ολ} = P_1 + P_2 + P_2 + \dots \dots P_n$$

$$VP_1 = n_1RT$$

Ως μερική πίεση ορίζεται ο λόγος

$$P_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^s n_i} P_{ολ}$$



Εφαρμογές της Καταστατικής Εξίσωσης των Ιδανικών Αερίων

- Το μοριακό βάρος (M) μιας αέριας ουσίας

$$PV = \frac{g}{M} RT$$

- Η απόλυτη πυκνότητα ενός αερίου

$$d = \frac{g}{V} = \frac{PM}{RT}$$

- Μέσο μοριακό βάρος

$$P_{ολ} V = \frac{g_{ολ}}{M} RT$$



ΑΣΚΗΣΕΙΣ-ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ

Στο τέλος των σημειώσεων

✚ Ο αέρας που εισέρχεται στους πνεύμονες καταλήγει σε μικρούς σάκους που ονομάζονται κυψελίδες, από όπου κατόπιν το οξυγόνο διαχέεται στο αίμα. Η μέση ακτίνα των κυψελίδων είναι 0.0050 cm και ο αέρας εντός των κυψελίδων περιέχει 14% σε mole οξυγόνο (O_2). Αν η πίεση στις κυψελίδες είναι 1 atm και η θερμοκρασία 37°C, να υπολογισθεί ο αριθμός των μορίων του O_2 σε μία κυψελίδα ($1.7 \cdot 10^{12}$).

✚ Κατά τη διάρκεια ενός πειράματος φωτοσύνθεσης παράγεται O_2 το οποίο συλλέγεται εντός φιάλης, η οποία περιέχει και ποσότητα νερού. Ο όγκος του O_2 που συλλέχθηκε στους 22 °C και σε ατμοσφαιρική πίεση 1 atm είναι 186 mL. Να υπολογισθεί η μάζα του O_2 , γνωρίζοντας ότι η τάση των ατμών του H_2O στους 22 °C είναι 0.026 atm.

✚ Να βρεθούν οι μερικές πιέσεις των O_2 , N_2 και CO_2 στις κυψελίδες σύμφωνα με τα παρακάτω δεδομένα: Οι κυψελίδες είναι κορεσμένες με υδρατμούς, των οποίων η τάση των ατμών σε θερμοκρασία δωματίου (25 °C) είναι 0.063 atm, η δε ολική πίεση είναι 1 atm.
Η σύσταση των αερίων σε moles είναι: 14% O_2 , 5.6% CO_2 και 80% N_2

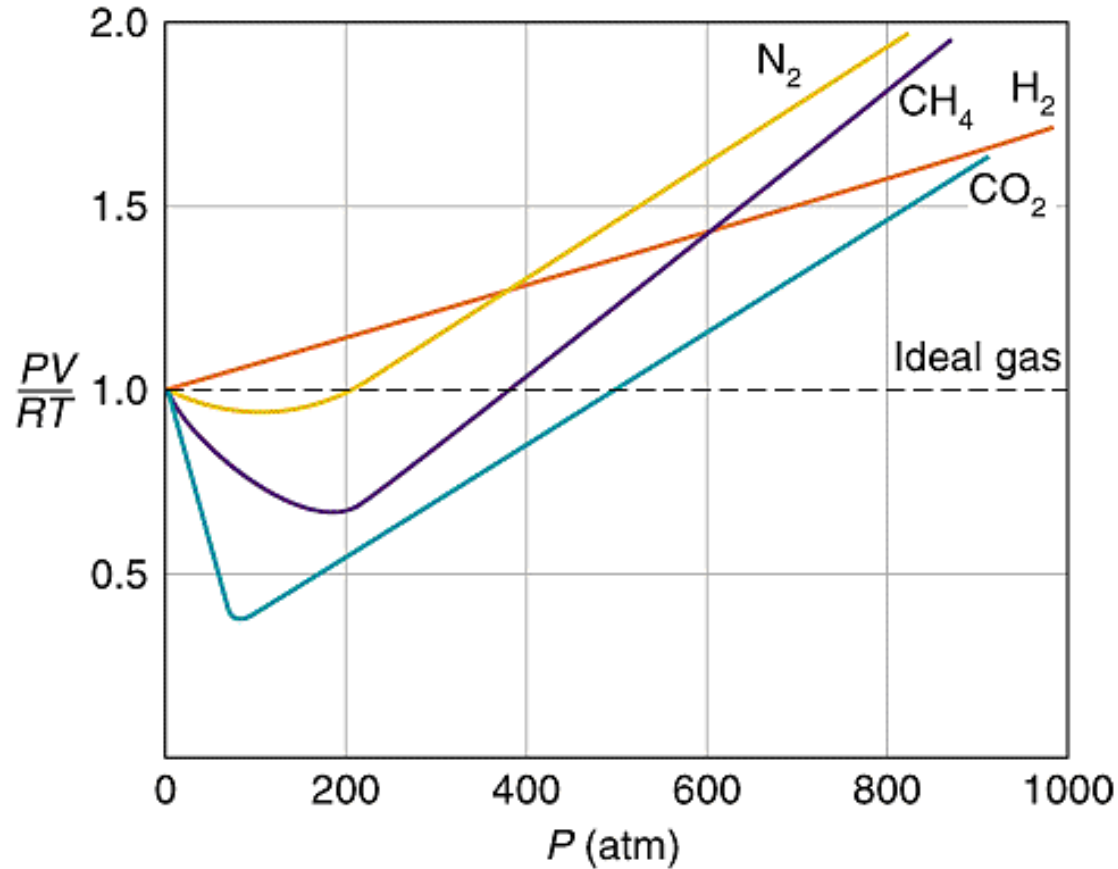


ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΑΕΡΙΑ

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως ένα αέριο συμπεριφέρεται ιδανικά κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (υψηλές θερμοκρασίες και χαμηλές πιέσεις), όπου θεωρούμε ότι ο όγκος των μορίων του αερίου είναι αμελητέος, ενώ οι μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις μηδαμινές. Στις περισσότερες όμως περιπτώσεις η συμπεριφορά των αερίων αποκλίνει σημαντικά με αποτέλεσμα να μην ακολουθούν τους νόμους των ιδανικών αερίων. Στο Σχήμα της επόμενης διαφάνειας δίνεται η επίδραση της πίεσεως στο λόγο $Z = PV/RT$ για ένα mol αερίου, τον οποίο λόγο ονομάζουμε **συντελεστή συμπιεστικότητας**.



Συντελεστής συμπίεστικότητας Z ως συνάρτηση της πίεσης



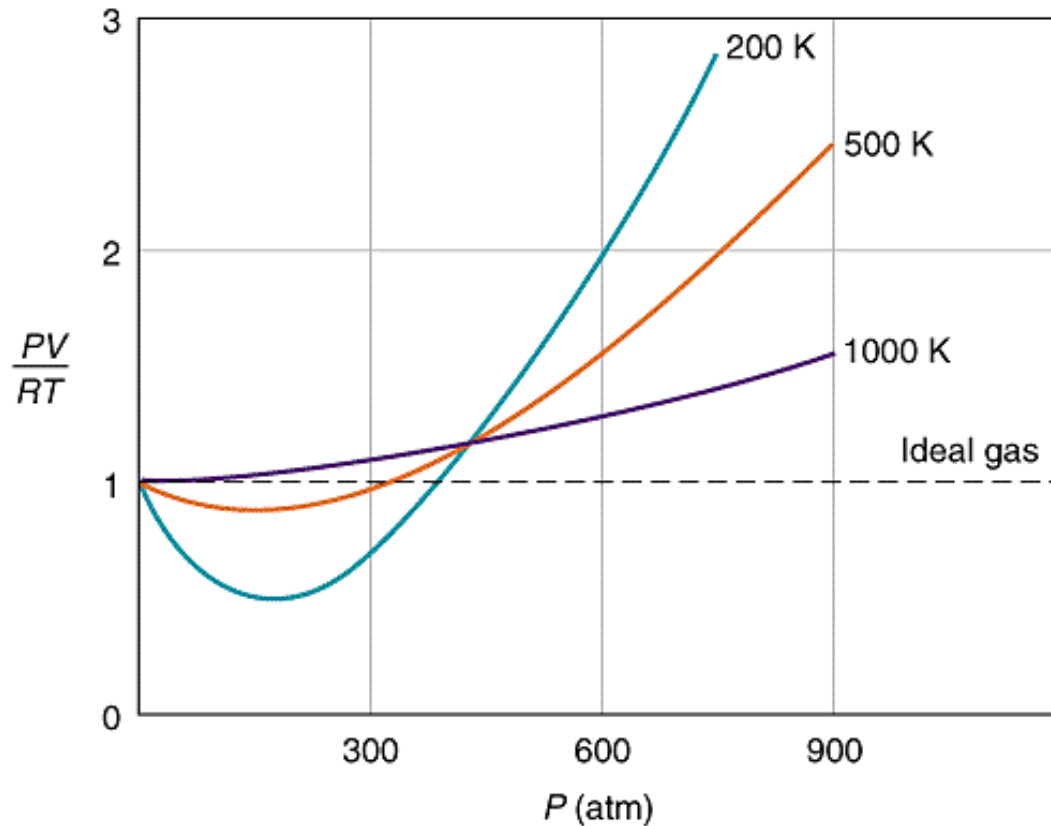


Είναι φανερό ότι στα ιδανικά αέρια ο συντελεστής Z , για 1 mole αερίου, θα είναι ίσος με τη μονάδα, ενώ αντιθέτως στην περίπτωση των πραγματικών αερίων παρατηρούμε μία εξάρτηση του συντελεστή Z από την πίεση και τη θερμοκρασία.

Οι ισόθερμες του Z με την πίεση στις χαμηλές θερμοκρασίες δεν είναι ευθείες, ενώ αυξανόμενης της θερμοκρασίας τείνουν να γίνουν ευθείες. Υπάρχει δε μία θερμοκρασία πάνω από την οποία οι ισόθερμες αυτές γίνονται ευθείες. Η θερμοκρασία αυτή λέγεται **σημείο Boyle**. Πάνω από το σημείο Boyle ο συντελεστής συμπιεστικότητας Z αυξάνει πάντοτε με την αύξηση της θερμοκρασίας.



Συντελεστής συμπίεστικότητας Z σε διάφορες θερμοκρασίες





Για να διατυπωθεί σωστά η συμπεριφορά των πραγματικών αερίων πρέπει να γίνουν οι κατάλληλες διορθώσεις στη καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων, δηλαδή να ληφθεί υπ' όψιν τόσο ο όγκος των μορίων του αερίου, όσο και οι δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ τους.

Οι διορθώσεις αυτές οδηγούν στην εξίσωση **Van der Waals**, η οποία επιφέρει δύο διορθώσεις στη καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων και συγκεκριμένα

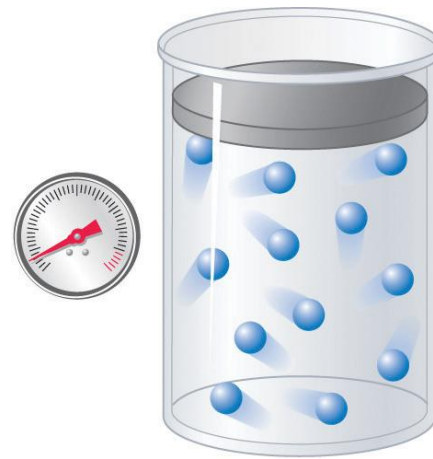
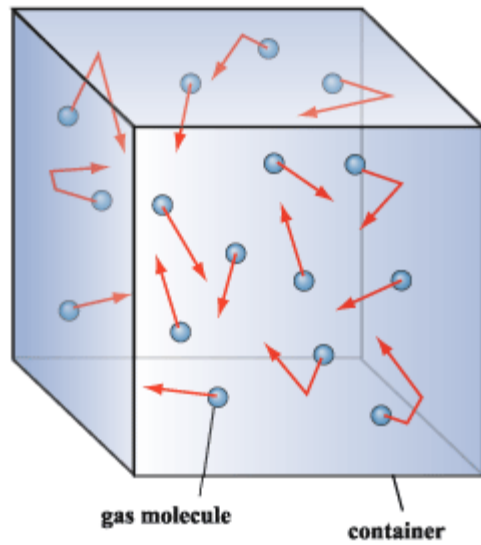
1) αφαιρεί τον όγκο β , των μορίων του αερίου από τον όγκο V που καταλαμβάνει το αέριο και

2) προσθέτει στη πίεση P , μία πίεση p' που οφείλεται στις ελκτικές δυνάμεις των μορίων.

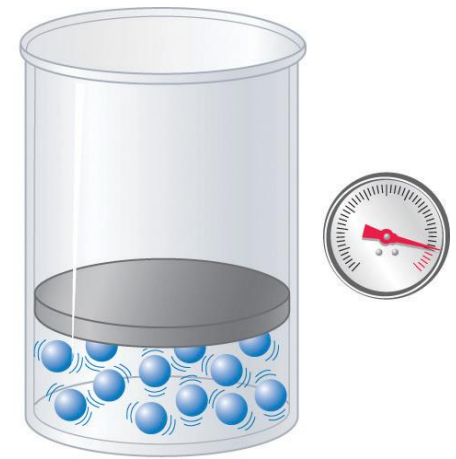
Έτσι η εξίσωση των ιδανικών αερίων παίρνει τη μορφή

$$(P + p')(V - \beta) = RT \quad \text{για ένα mole}$$

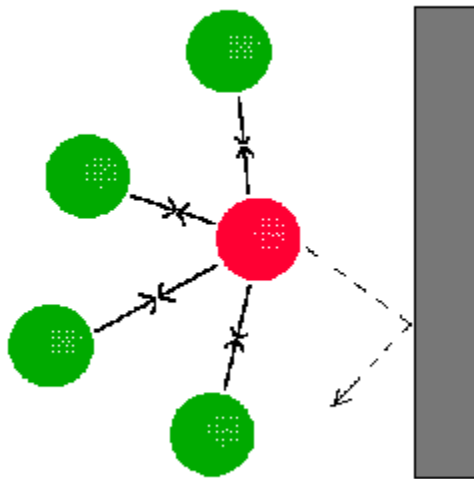
$$\left(P + \frac{n^2 \alpha}{V^2}\right)(V - n\beta) = RT \quad \text{για } n \text{ moles}$$



(a) Low pressure



(b) High pressure



Ιδανική συμπεριφορά:
Υψηλές θερμοκρασίες και χαμηλές πιέσεις



Η πίεση p' ονομάζεται **ενδοπίεση** ή εσωτερική πίεση ή πίεση συνοχής. Είναι ανάλογη του αριθμού των μορίων που αλληλεπιδρούν και συνεπώς ανάλογη του τετραγώνου της συγκέντρωσης του αερίου.

$$\left(P + \frac{\alpha}{V^2}\right)(V - \beta) = RT \quad \text{για 1 mole}$$

$$\left(P + \frac{n^2 \alpha}{V^2}\right)(V - n\beta) = RT \quad \text{για n moles}$$

Η σχέση της εξίσωσης είναι γνωστή ως **εξίσωση Van der Waals** και μπορεί να περιγράψει αρκετά ικανοποιητικά την κατάσταση ενός πραγματικού αερίου. Η σταθερά **α** ονομάζεται **συντελεστής ενδοπίεσης** και η σταθερά **β** **σύννοκος** και αποτελούν χαρακτηριστικά μεγέθη για κάθε αέριο.



Τιμές των σταθερών Van der Waals για διάφορα αέρια

| Αέριο | $a / \text{atm L mol}^{-2}$ | $b / \text{L mol}^{-1}$ | Αέριο | $a / \text{atm L mol}^{-2}$ | $b / \text{L mol}^{-1}$ |
|-----------------|-----------------------------|-------------------------|------------------|-----------------------------|-------------------------|
| Ar | 1.337 | 0.032 | O ₂ | 1.36 | 0.03183 |
| CO ₂ | 3.592 | 0.04267 | NO | 1.34 | 0.02789 |
| He | 0.03508 | 0.02370 | SO ₂ | 6.714 | 0.05636 |
| Xe | 4.194 | 0.05105 | H ₂ O | 5.464 | 0.03049 |
| H ₂ | 0.244 | 0.0266 | NH ₃ | 4.170 | 0.03707 |

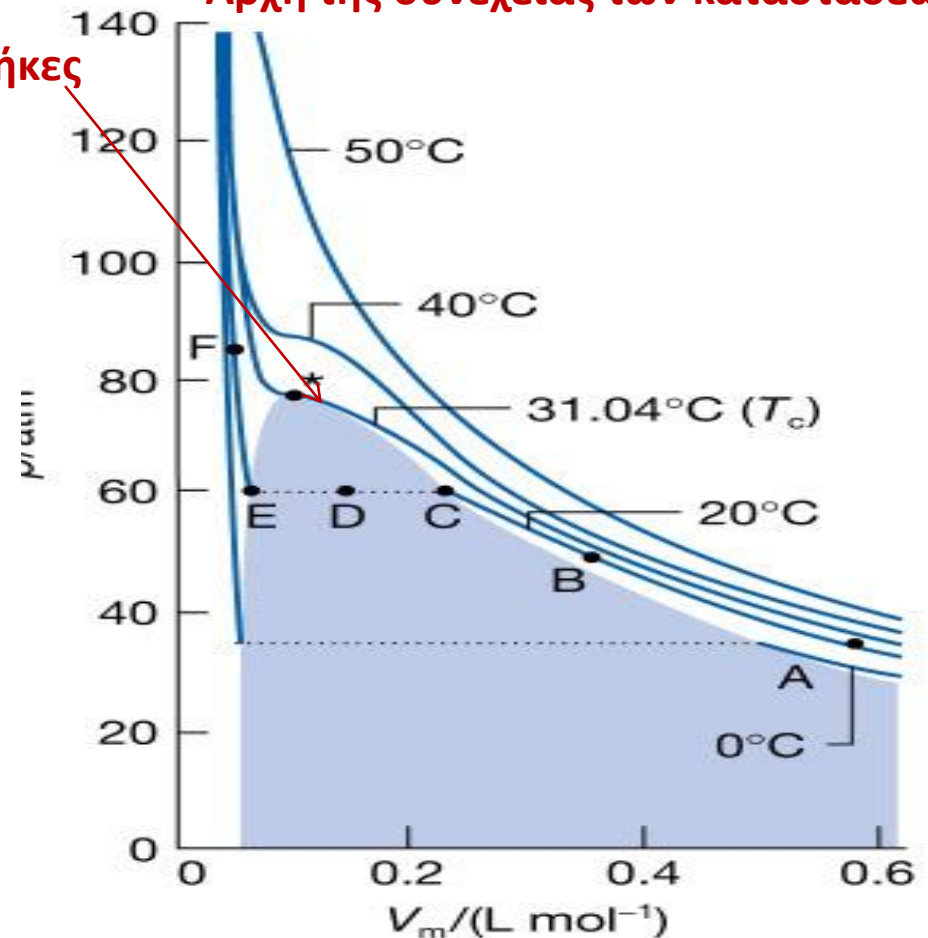
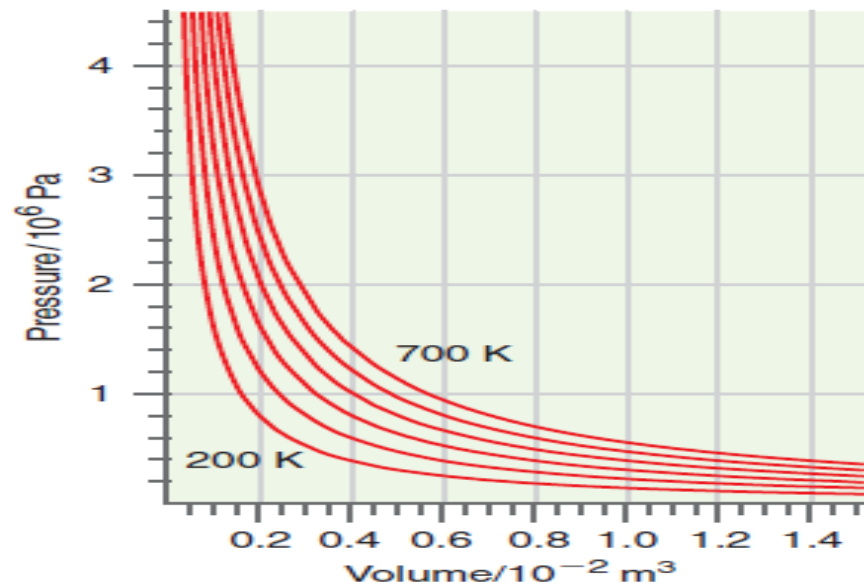


$$PV = RT$$

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)V^2 + \frac{a}{P}V - \frac{ab}{P} = 0$$

Αρχή της συνέχειας των καταστάσεων

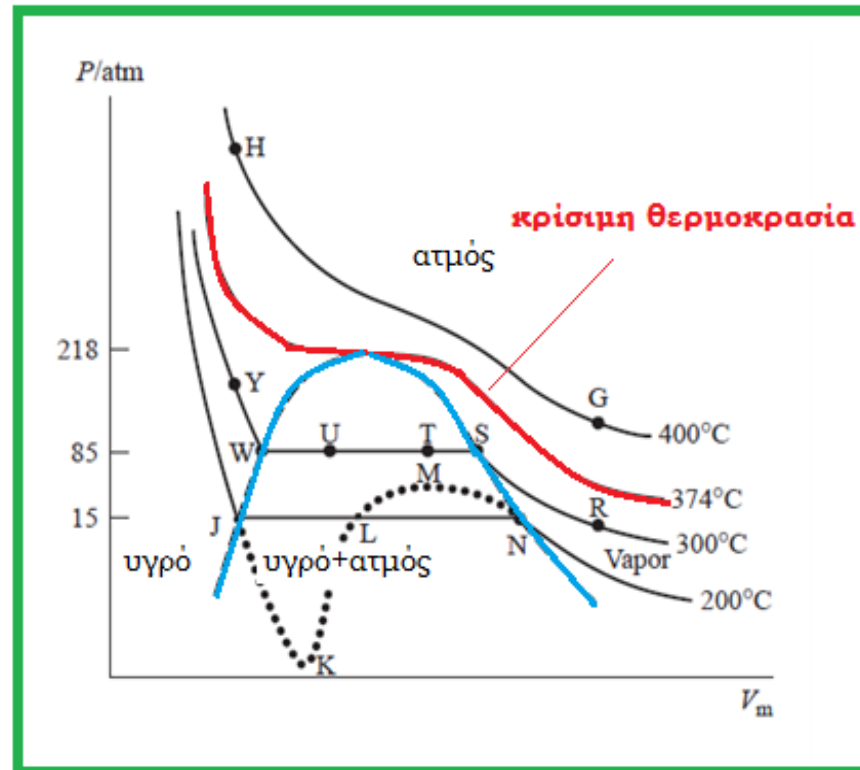
Κρίσιμες συνθήκες

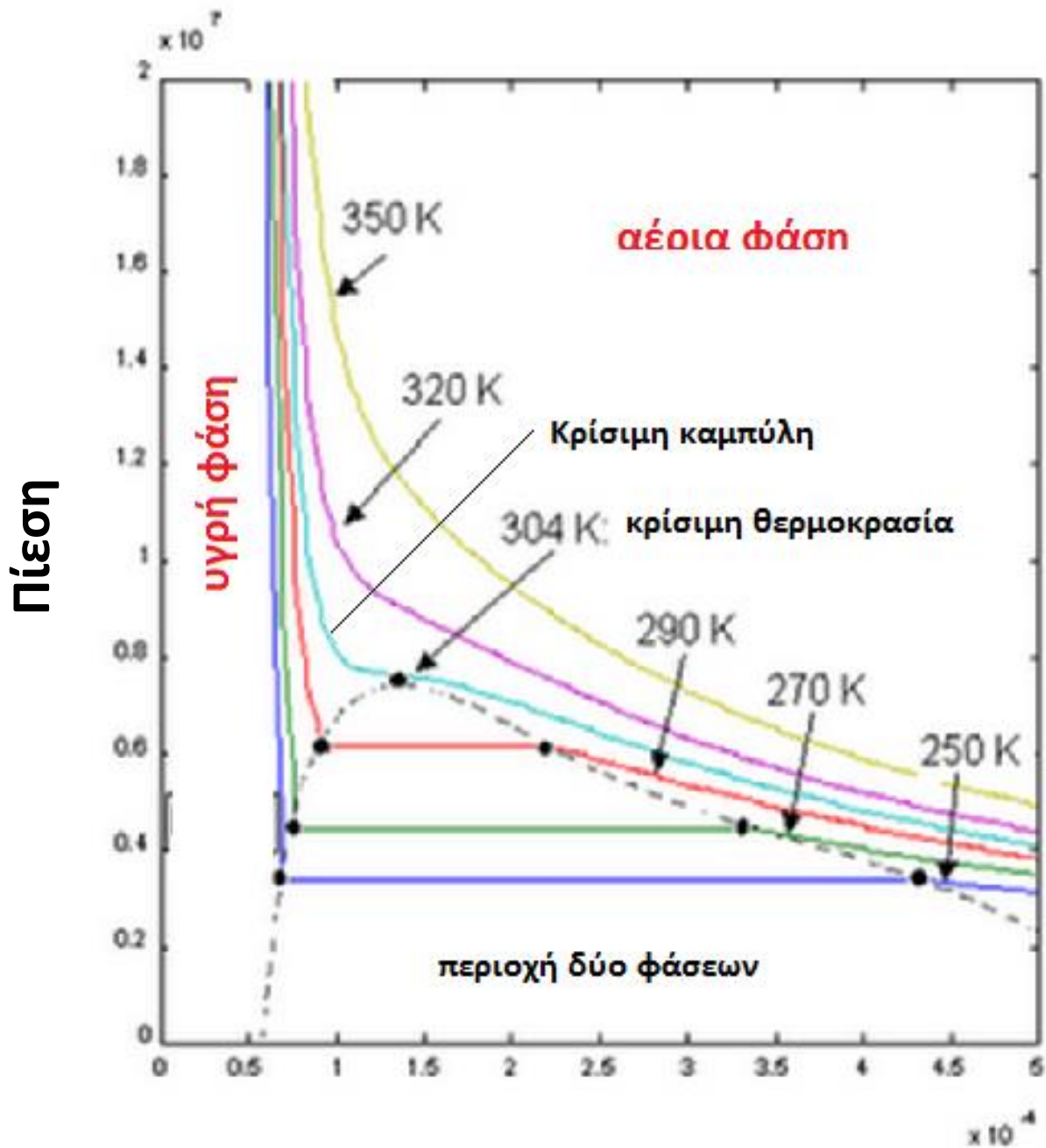




Θεωρητικές ισόθερμες Van der Waals

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)V^2 + \frac{a}{P}V - \frac{ab}{P} = 0$$





Όγκος



Κρίσιμα δεδομένα των πραγματικών αερίων

Κρίσιμη θερμοκρασία, T_c , είναι η θερμοκρασία πάνω από την οποία το αέριο δεν μπορεί να υγροποιηθεί οσηδήποτε πίεση και αν του ασκηθεί.

Κρίσιμη πίεση, P_c , είναι η ελάχιστη πίεση που απαιτείται για την υγροποίηση του αερίου όταν αυτό βρίσκεται στην κρίσιμη θερμοκρασία.

Κρίσιμος όγκος, V_c , ο όγκος που καταλαμβάνει ένα mole αερίου που βρίσκεται στην κρίσιμη πίεση και θερμοκρασία.



Τα κρίσιμα δεδομένα των πραγματικών αερίων
είναι συναρτήσεις των a και b .

Κρίσιμη θερμοκρασία, T_k ,

$$T_k = \frac{8a}{27Rb}$$

Κρίσιμη πίεση, P_k ,

$$P_k = \frac{a}{27b^2}$$

Κρίσιμος όγκος, V_k ,

$$V_k = 3b$$

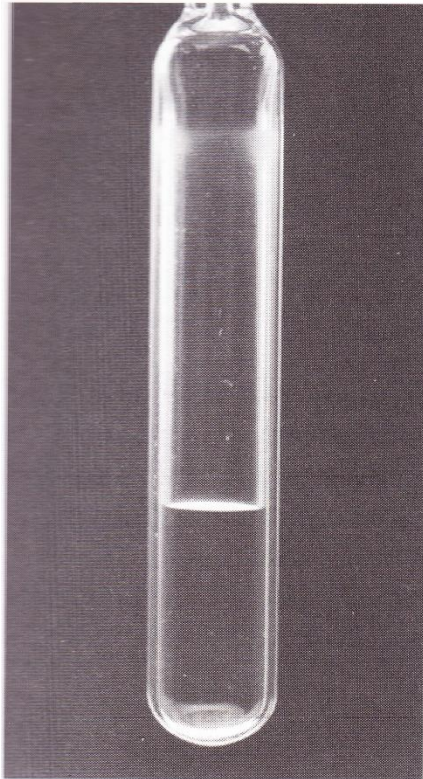
Συντελεστής συμπιεστικότητας, Z_k

$$Z_k = \frac{P_k V_k}{RT_k} = \frac{3}{8}$$

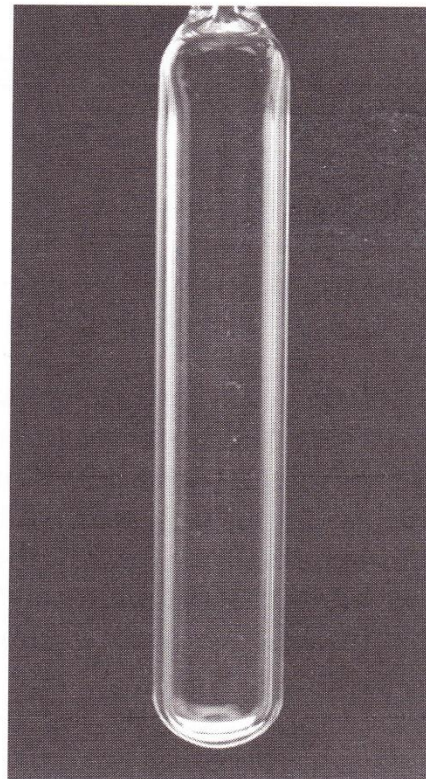
Για την υγροποίηση ενός αερίου πρέπει να μειωθεί η θερμοκρασία κάτω από την κρίσιμη θερμοκρασία του συγκεκριμένου αερίου σύμφωνα με την κρίσιμη ισόθερμη του.



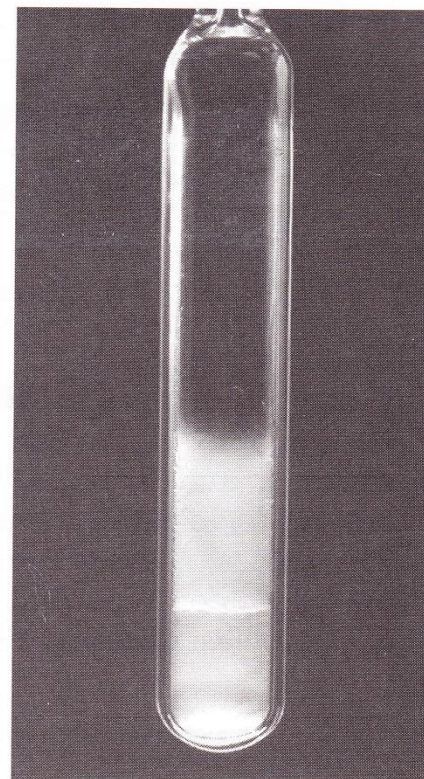
Κρίσιμη κατάσταση του SF_6 ($T=318.7 \text{ K}$, $P=37.6 \text{ atm}$)



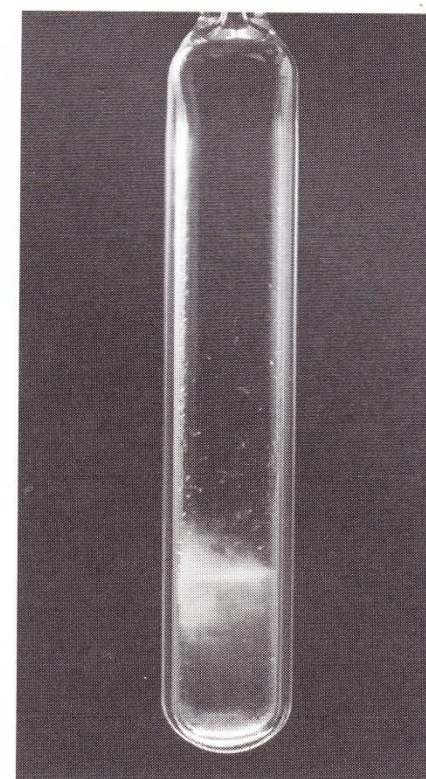
(a)



(b)



(c)



(d)

Για την υγροποίηση ενός αερίου η θερμοκρασία πρέπει να είναι χαμηλότερη από την κρίσιμη θερμοκρασία του.



ΥΓΡΑ

Τα υγρά αποτελούνται, επίσης, από μόρια σε διαρκή τυχαία κίνηση, τα οποία όμως, σε σχέση με τα αέρια, βρίσκονται πλησιέστερα μεταξύ τους. Κάθε υγρό λοιπόν μπορεί να θεωρηθεί ως ένα συμπυκνωμένο αέριο. Η διαφορά μεταξύ των αερίων και των υγρών βρίσκεται στο γεγονός ότι στα υγρά οι δυνάμεις συνοχής είναι πολύ ισχυρότερες και τα μόρια βρίσκονται πλησιέστερα μεταξύ τους. 1 mol νερού στους 100 °C και κανονική πίεση καταλαμβάνει όγκο 18.8 cm³, ενώ στην αέρια κατάσταση, ως ατμός, ο αντίστοιχος όγκος του είναι 30000 cm³. Η ελάττωση του όγκου τους απαιτεί τεράστιες δυνάμεις, ενώ η αλλαγή του σχήματος γίνεται πρακτικά χωρίς τη απαίτηση δυνάμεων. Είναι λοιπόν φυσικό ότι η εξίσωση Van der Waals χάνει την ισχύ της για το χαρακτηρισμό τους, λαμβάνοντας υπ' όψη ότι οι εξωτερικές πιέσεις σε σχέση με τις πιέσεις που εξασκούνται μεταξύ των μορίων είναι πρακτικά αμελητέες.



ΥΓΡΑ

Τα υγρά αποτελούνται επίσης από μόρια σε διαρκή τυχαία κίνηση, τα οποία όμως σε σχέση με τα αέρια βρίσκονται πλησιέστερα μεταξύ τους. Τα υγρά έχουν όγκο, αλλά όχι σχήμα. Η ελάττωση του όγκου απαιτεί τεράστιες δυνάμεις, ενώ η αλλαγή του σχήματος γίνεται πρακτικά χωρίς της απαίτηση δυνάμεων.

Χαρακτηριστικές μακροσκοπικές ιδιότητες των υγρών είναι

Η επιφανειακή τάση

Το ιξώδες και η ρευστότητα

Η τάση των ατμών

Η εξαερίωση και ο βρασμός

Οι ιδιότητες αυτές μπορούν να ερμηνευθούν μέσω των διαμοριακών δυνάμεων **διπόλου-διπόλου, δυνάμεων London και δεσμών υδρογόνου.**



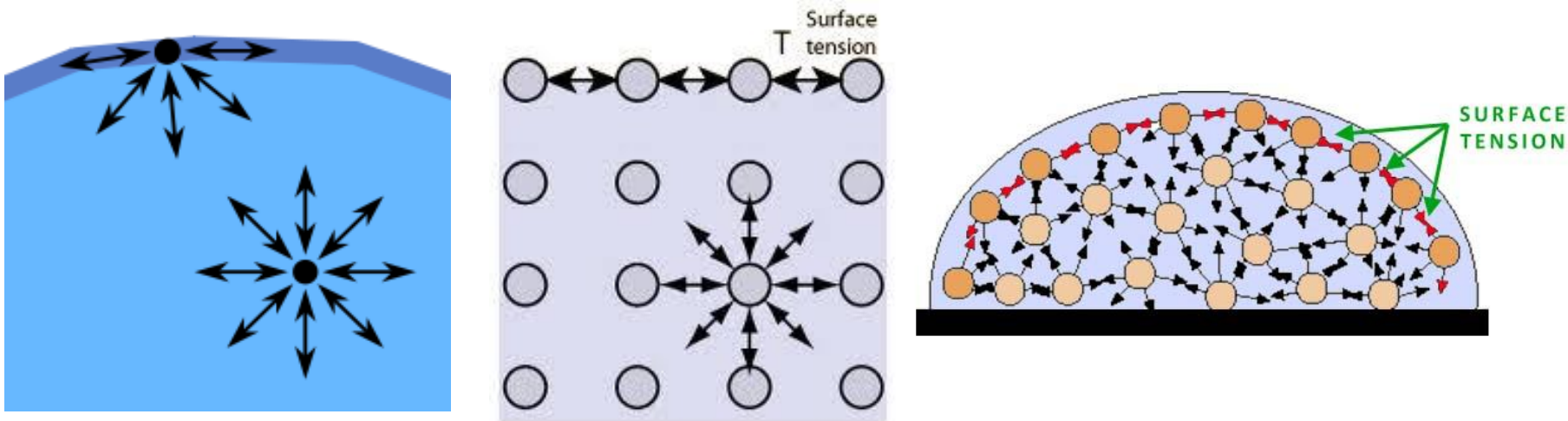
Επιφανειακή τάση

Εντός του υγρού σε κάθε μόριο ασκούνται δυνάμεις από γειτονικά μόρια, οι οποίες αλληλοεξουδετερώνονται, λόγω του γεγονότος ότι η μέση τιμή τους για πεπερασμένο χρονικό διάστημα μπορεί να θεωρηθεί μηδενική. Αντίθετα στα μόρια που βρίσκονται στην επιφάνεια του υγρού (σε ισορροπία με τον αέρα) οι δυνάμεις που ασκούνται δεν μπορούν να εξουδετερωθούν από τα μόρια που βρίσκονται στην αέρια φάση, με αποτέλεσμα να υπάρχει μια συνισταμένη δύναμη διαφορετική από το μηδέν και με κατεύθυνση το εσωτερικό του διαλύματος. Άρα τα μόρια της επιφάνειας ενός υγρού βρίσκονται σε διαφορετική κατάσταση από αυτά στο εσωτερικό του με αποτέλεσμα να έχουν ιδιότητες τελείως διαφορετικές.

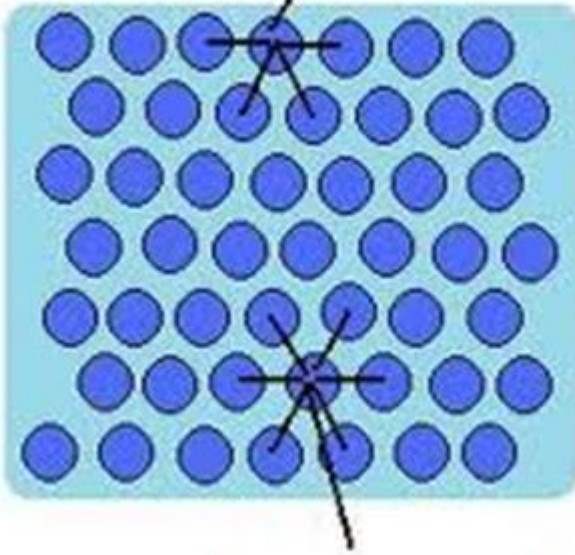


Επιφανειακή τάση

Τα μόρια της επιφάνειας ενός υγρού βρίσκονται σε διαφορετική κατάσταση από αυτά στο εσωτερικό του με αποτέλεσμα να έχουν ιδιότητες τελείως διαφορετικές. Οι ιδιότητες αυτές μπορούν να συσχετισθούν με αυτές μιας **ελαστικής μεμβράνης**. Η ανισορροπία δυνάμεων μεταξύ του εσωτερικού και της επιφάνειας συνεπάγεται την ύπαρξη ενέργειας η οποία ονομάζεται **ελεύθερη επιφανειακή τάση(ενέργεια)**



Μόριο στην επιφάνεια



Μόριο στο εσωτερικό





- Μακροσκοπικά η σπουδαιότερη ιδιότητα που διακρίνει τα υγρά από τα αέρια είναι η ύπαρξη στα πρώτα **επιφάνειας** με ιδιάζουσα συμπεριφορά (ελαστική μεμβράνη).
- Η μεταφορά μορίων από το εσωτερικό του υγρού στην επιφάνεια συνοδεύεται με καταβολή έργου για την υπερνίκηση των δυνάμεων της επιφανειακής τάσης

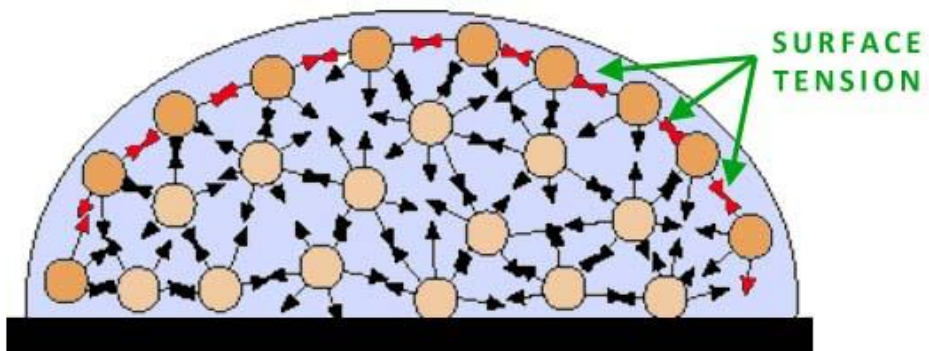
$$W = \gamma \Delta A$$

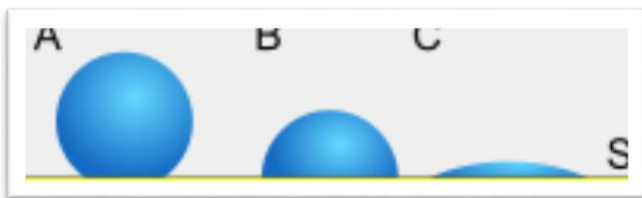
$$F = \gamma l$$

- γ [J m^{-2}] **συντελεστής επιφανειακής τάσης** - παριστάνει το έργο που απαιτείται για την αύξηση της επιφάνειας του υγρού (ΔA) κατά μία μονάδα επιφάνειας ή τη δύναμη που ενεργεί στη μονάδα μήκους στην επιφάνεια του υγρού (Nm^{-1}).
- Τα υγρά τείνουν να πάρουν το **σχήμα της σφαίρας** για να ελαττώσουν την επιφανειακή τους ενέργεια και να καταλάβουν ενεργειακή θέση με την χαμηλότερη δυνατή στάθμη.

Ενέργεια

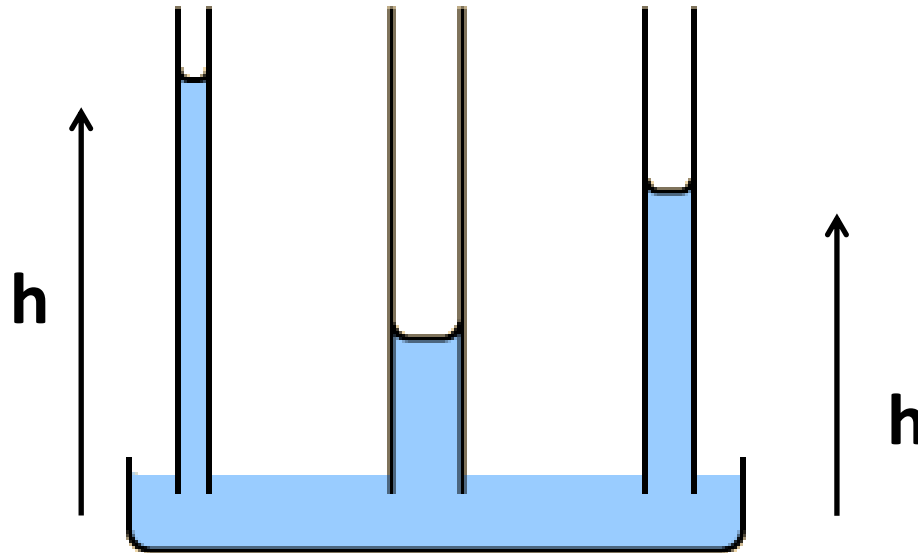
- Με τον όρο **ενέργεια** εννοούμε την εις τη φύση υπάρχουσα οντότητα, η οποία δύναται να μετατραπεί σε έργο. Λέμε γενικά ότι, ένα σύστημα **περικλείει ενέργεια** όταν έχει την **ικανότητα να παράγει έργο**.







- Συνέπεια της επιφανειακής τάσης, είναι το φαινόμενο της ανύψωσης της στάθμης των υγρών σε πολύ λεπτούς σωλήνες (τριχοειδείς), το οποίο ονομάζεται **τριχοειδές φαινόμενο**.



$$h = \frac{2\gamma}{dgr} \text{ συν}\varphi$$

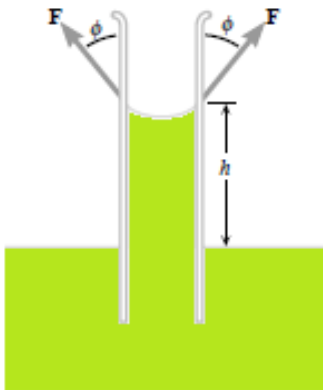
Νόμος του Jurin

- Σημαντικό ρόλο σε σχέση με το ύψος του υγρού στον τριχοειδή σωλήνα, καθώς και με τη μορφή της επιφάνειάς του παίζουν οι δυνάμεις **συνάφειας και συνοχής**.



Δυνάμεις συνάφειας συνοχής

Η δύναμη **συνάφειας** (adhesion) εμφανίζεται μεταξύ διαφορετικών μορίων και ασκείται ανάμεσα στο υγρό & τα τοιχώματα. Η δύναμη **συνοχής** (coherence) εμφανίζεται μεταξύ ομοίων μορίων και ασκείται μεταξύ των μορίων του υγρού. Ως αποτέλεσμα των δυνάμεων συνάφειας & συνοχής, η επιφάνεια του υγρού καμπυλώνεται και γίνεται κοίλη ή κυρτή ανάλογα με το εάν τα μόρια έλκονται ισχυρότερα από τα τοιχώματα ή από τα μόρια του υγρού, αντίστοιχα.

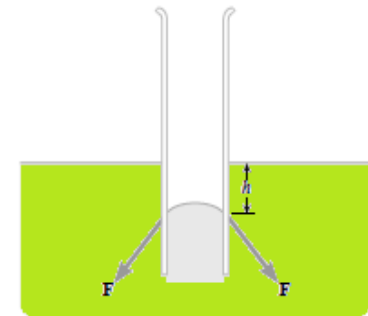


$$B = \pi r^2 h d g = F = 2 \pi r \gamma \sigma \nu$$

$$h = \frac{2\gamma}{d g r} \sigma \nu \phi$$

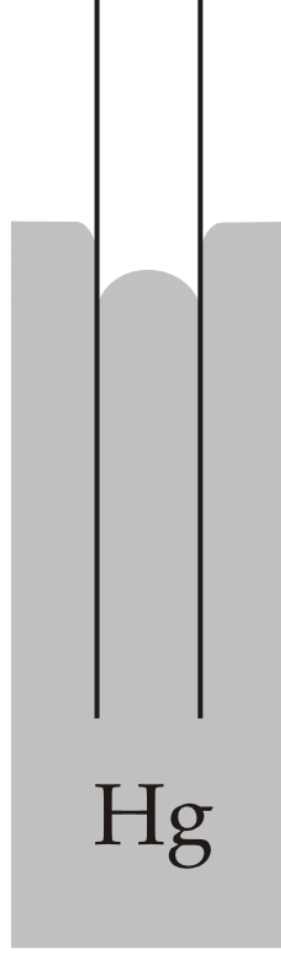
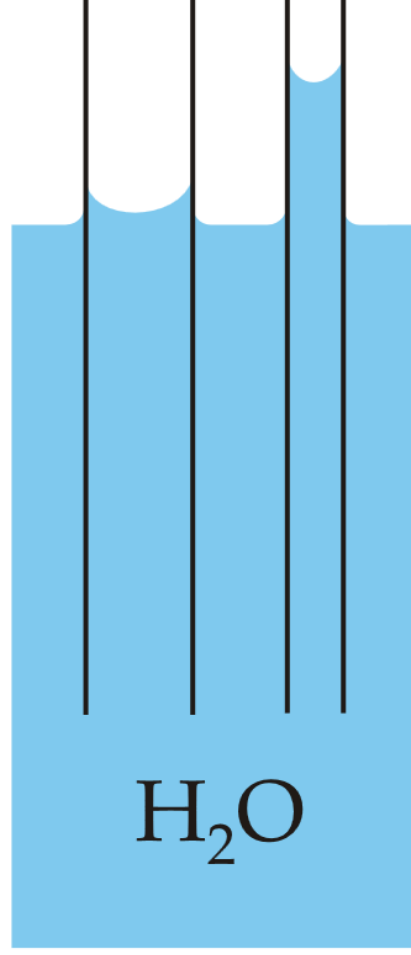
Νόμος του Jurin

Οι δυνάμεις συνάφειας μεγαλύτερες από τις δυνάμεις συνοχής



Οι δυνάμεις συνάφειας μικρότερες από τις δυνάμεις συνοχής

Δυνάμεις συνάφειας > δυνάμεις συνοχής



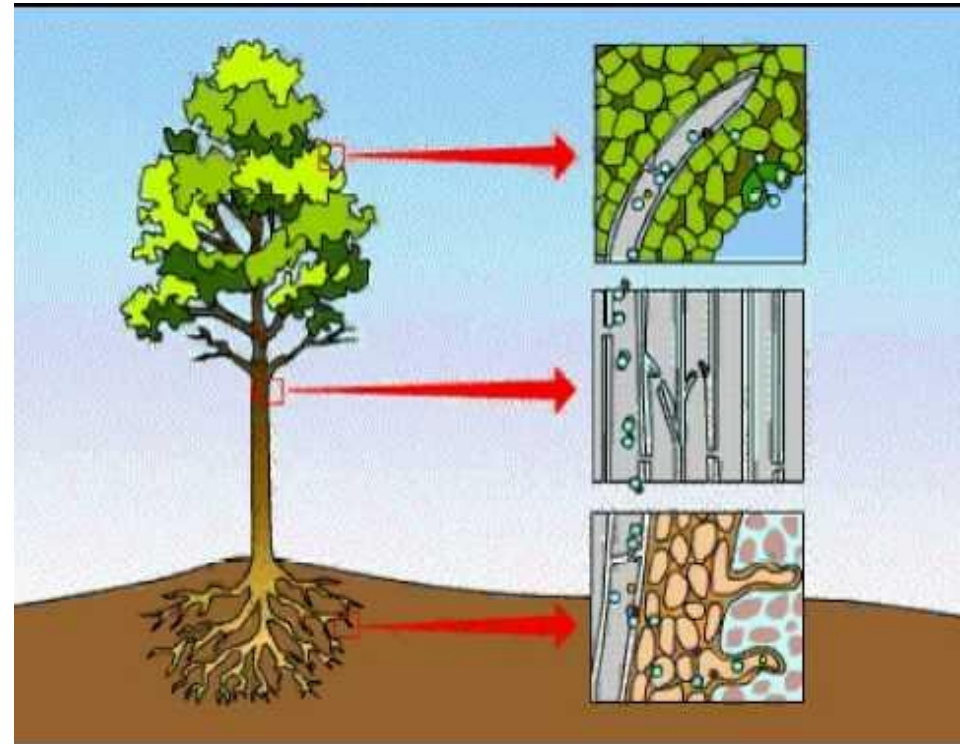
Δυνάμεις συνάφειας < δυνάμεις συνοχής



- Εξήγηση των **τριχοειδών φαινομένων** αποδίδεται στις ελκτικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων των σωμάτων που βρίσκονται σε επαφή. Το νερό ανεβαίνει στους τριχοειδείς σωλήνες επειδή ανάμεσα στο νερό και το γυαλί υπάρχουν μεγαλύτερες ελκτικές δυνάμεις, από αυτές που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων του νερού. Επίσης ο υδράργυρος κατεβαίνει επειδή μεταξύ του γυαλιού και του υδραργύρου, αναπτύσσονται μικρότερες ελκτικές δυνάμεις, από αυτές που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων του υδραργύρου.
- Τα τριχοειδή φαινόμενα έχουν πολύ χρήσιμες εφαρμογές τόσο στη φύση, όσο και στην καθημερινή μας ζωή. Τα φυτά διατρέφονται με ένα σύστημα που βασίζεται πάνω στα τριχοειδή φαινόμενα. Όλα τα μέρη των φυτών αποτελούνται από πυκνά πλέγματα τριχοειδών αγγείων, διαμέσου των οποίων μεταβιβάζονται τα διαλυμένα διάφορα θρεπτικά συστατικά, που απορροφούν οι ρίζες. Επίσης το φιτίλι που χρησιμοποιούμε στην λάμπα του πετρελαίου, αποτελείται από ένα πολύ πυκνό δίκτυο, από τριχοειδείς σωλήνες, διαμέσου των οποίων ανεβαίνει το πετρέλαιο και καίγεται.



Τριχοειδή Φαινόμενα

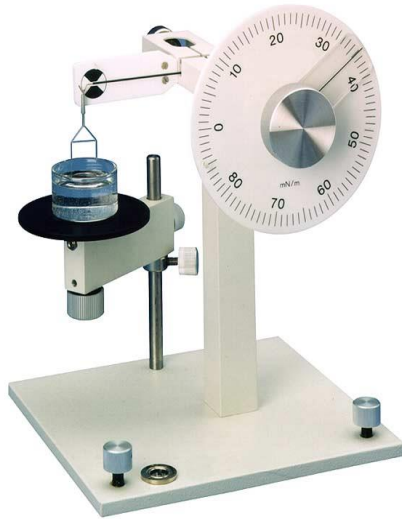




- Η **επιφανειακή τάση** μπορεί σε κάποιο βαθμό να περιγράψει τη συμπεριφορά επιφανειών και διεπιφανειών μεταξύ διαφόρων φάσεων. Οι διεπιφάνειες αυτές είναι ιδιαίτερα σημαντικές στα βιολογικά συστήματα λόγω της συμμετοχής τους στη δομή και λειτουργία των κυττάρων (π.χ. Alveoli στους πνεύμονες), καθώς και στη διεξαγωγή πολλών καταλυτικών διεργασιών στη φύση. Η μείωση της επιφανειακής τάσης μπορεί να επέλθει με τη βοήθεια επιφανειοδραστικών ουσιών.



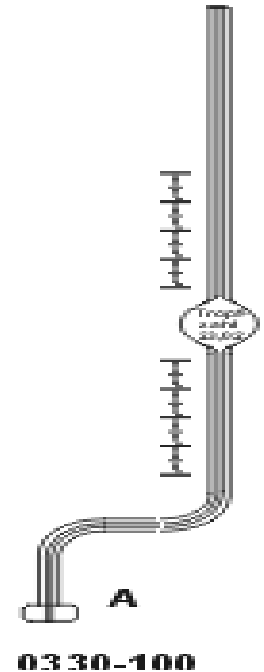
- Προσδιορισμός της επιφανειακής τάσης υγρών
- Σταλαγμόμετρο Traube
- Ζυγός στρέψεως Du Nouy



Σχέση Traube

$$\frac{B_1}{B_2} = \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$$

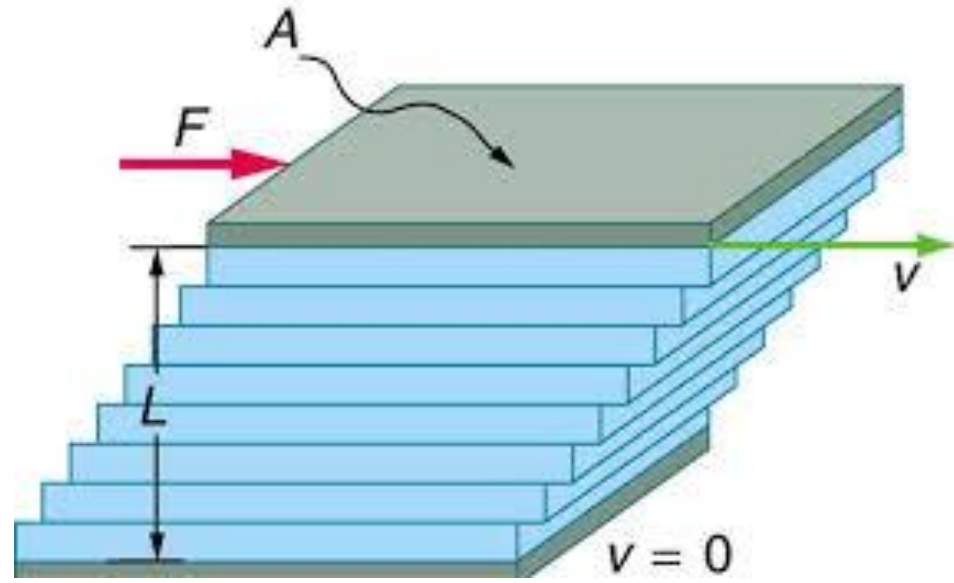
$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{a_1 d_1}{a_2 d_2}$$



- Ανύψωση υγρού σε τριχοειδή σωλήνα



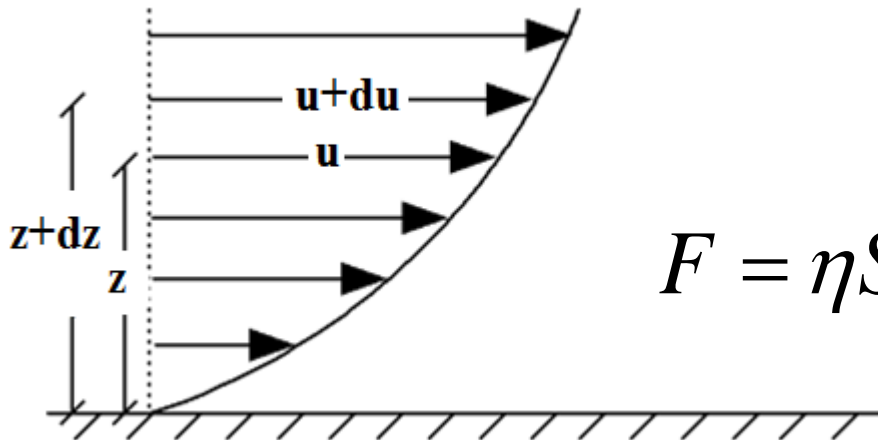
ΙΩΔΕΣ ΚΑΙ ΡΕΥΣΤΟΤΗΤΑ ΥΓΡΩΝ





ΙΞΩΔΕΣ ΚΑΙ ΡΕΥΣΤΟΤΗΤΑ ΥΓΡΩΝ

Κατά την κίνηση των υγρών εκτός από την υδροστατική πίεση που ενεργεί κάθετα στην επιφάνεια υπάρχουν και δυνάμεις, οι οποίες οφείλονται στην αλληλεπίδραση των μορίων του υγρού, και ενεργούν κατά τη διεύθυνση κίνησης του υγρού και μάλιστα αντίθετα από τη φορά κίνησης. Οι δυνάμεις αυτές προέρχονται από την διαφορά της ταχύτητας κίνησης των μορίων σε δύο διαφορετικά επίπεδα και δίνονται από τη σχέση του **νόμου της ιξώδους ροής του Newton**. Ο συντελεστής η ονομάζεται **συντελεστής ιξώδους**.



$$F = \eta S \frac{du}{dz}$$

Συντελεστής η

Συστημα SI: $1 \text{ Pa s} = \text{Ns/m}^2$

Συστημα CGS: $1 \text{ Poise} = 0.1 \text{ Pa s}$

$1 \text{ poise} = 0.1 \text{ Ns/m}^2$

Μεγάλος συντελεστής σημαίνει δυσκίνητο (παχύρευστο) υγρό και αντιστρόφως.



ΙΞΩΔΕΣ ΚΑΙ ΡΕΥΣΤΟΤΗΤΑ ΥΓΡΩΝ

Η δύναμη αυτή της τριβής F , που αντιτίθεται στη σχετική κίνηση δύο διαδοχικών στρωμάτων, σύμφωνα με το **νόμο της ιξώδους ροής του Newton**, είναι ανάλογη προς την επιφάνεια των δύο στρωμάτων (S) και της διαφοράς ταχύτητας αυτών (dc) και αντιστρόφως ανάλογη προς την μεταξύ αυτών απόσταση (dy). Όπου **η ο συντελεστής ιξώδους** ή απλά **ιξώδες** του υγρού.

$$F = \eta S \frac{du}{dz}$$

Συντελεστής η

Συστημα SI: $1 \text{ Pa s} = \text{Ns/m}^2$

Συστημα CGS: $1 \text{ Poise} = 0.1 \text{ Pa s}$

$1 \text{ poise} = 0.1 \text{ Ns/m}^2$



ΙΞΩΔΕΣ ΚΑΙ ΡΕΥΣΤΟΤΗΤΑ ΥΓΡΩΝ

Η προσθήκη ουσίας σ' ένα διαλύτη επηρεάζει το ιξώδες του. Αυτή εξαρτάται τόσο από την ποσότητα, όσο και από το μέγεθος και το σχήμα των μορίων της ουσίας. Μόρια, όπως οι πρωτεΐνες που είναι μακριά και λεπτά, επηρεάζουν σημαντικά το ιξώδες του διαλύτη, ενώ μικρότερη επίδραση έχουν τα σφαιρικά μόρια. Η μελέτη της μεταβολής του ιξώδους ενός διαλύματος μπορεί να δώσει πληροφορίες για το γενικό σχήμα και το μέγεθος της ουσίας.



Το αντίστροφο του συντελεστή ιξώδους ονομάζεται **ρευστότητα**

$$1/\eta = \Phi \text{ (Pa s)}^{-1}$$

Συχνά χρησιμοποιείται η **ρευστότητα αντί για το ιξώδες**. Η εξάρτηση της ρευστότητας από τη θερμοκρασία δίνεται από τον παρακάτω τύπο

$$\frac{1}{\eta} = \Phi = k e^{-\frac{E_a}{RT}} \qquad \ln \Phi = \ln k - \frac{E_a}{RT}$$

όπου k μία σταθερά και E_a η **ενέργεια ενεργοποίησης** της ροής.

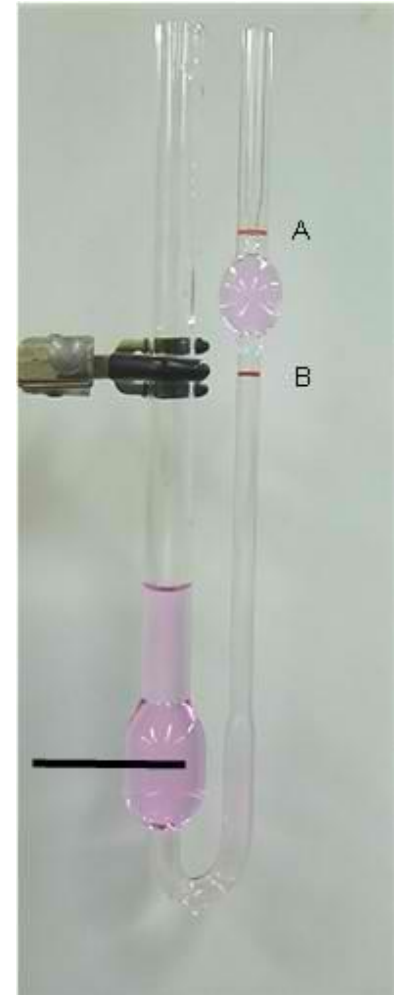
Διαφορική εξίσωση **Clausius Clapeyron-Van't Hoff-Arrhenius**
(εξελισσόμενα φαινόμενα)



- Προσδιορισμός του συντελεστή ιξώδους η
- Μέθοδος ιξωδομέτρου Ostwald
- Μέθοδος πτώσεως σφαίρας (Νόμος του Stokes)
- Μέθοδος ιξωδομέτρου Mac Michael

Σχέση του Ostwald

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{d_1 t_1}{d_2 t_2}$$

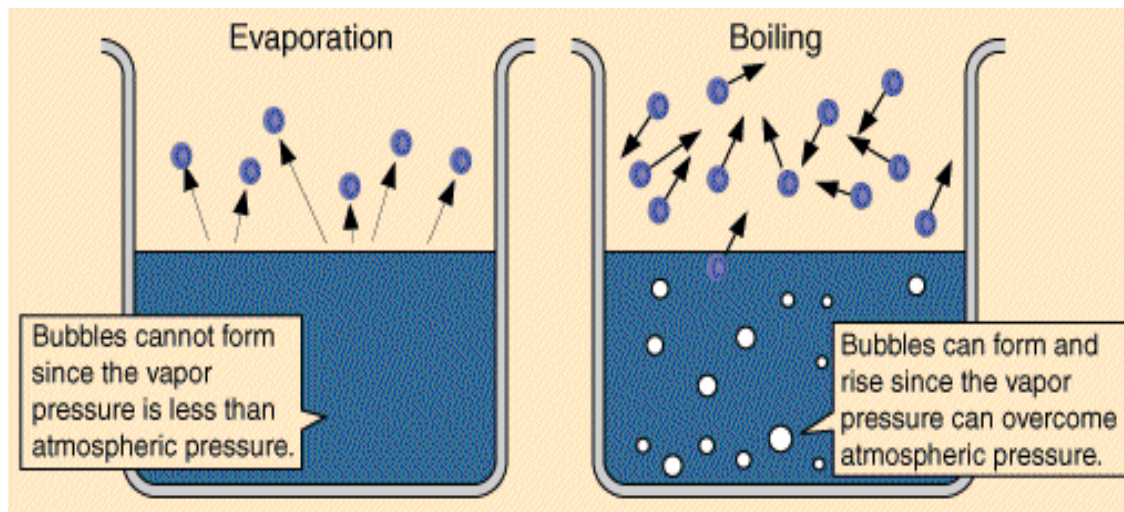




Εξαερίωση και Τάση των Ατμών

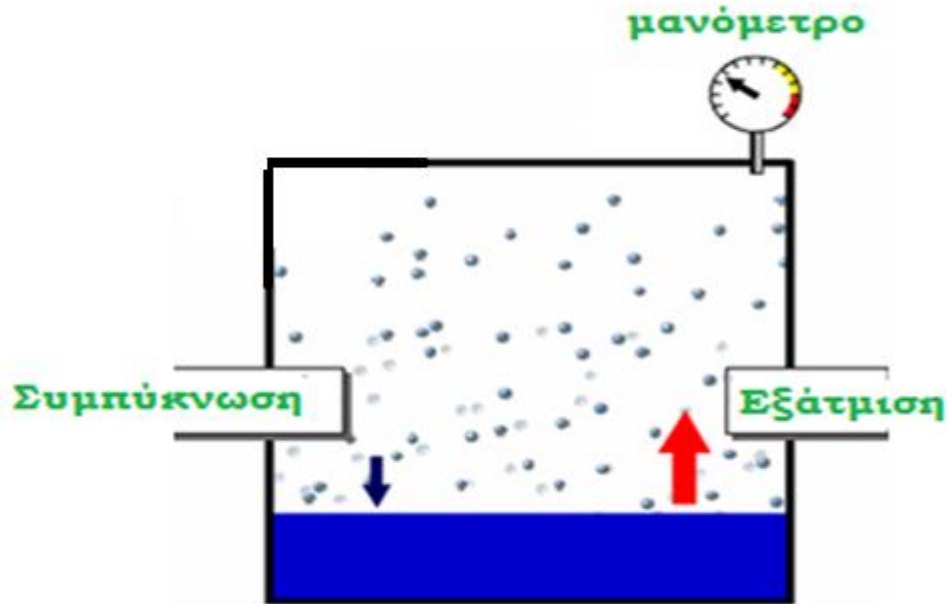
Εξαερίωση ονομάζουμε γενικά τη μετάβαση ενός υγρού στην αέρια φάση, το οποίο ονομάζουμε ατμό ή ατμούς του υγρού.

Η εξαερίωση μπορεί να γίνει είτε δια της *εξατμίσεως* ή *δια του βρασμού*. Κατά την εξατμηση, η εξαερίωση γίνεται βραδέως από την ελεύθερη επιφάνεια του υγρού, ενώ κατά τον βρασμό λαμβάνει χώρα η δημιουργία φουσαλίδων και η εξαερίωση γίνεται από όλη τη μάζα του υγρού.





Τάση Ατμών = Πίεση των κεκορεσμένων ατμών



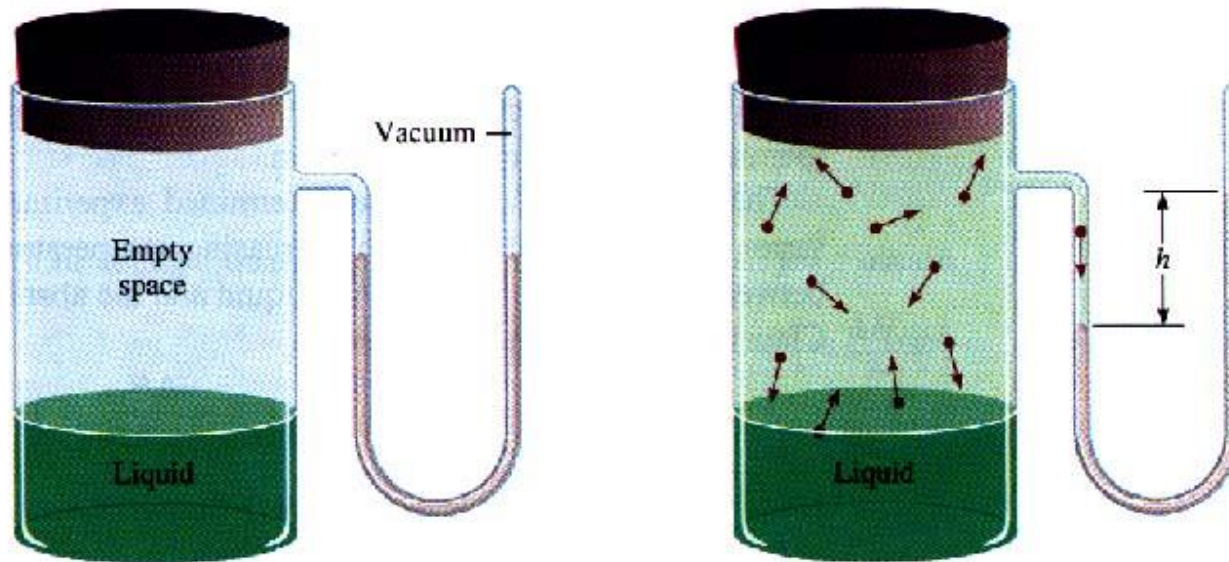
Νόμοι των κεκορεσμένων ατμών

Η τάση των ατμών είναι ανεξάρτητη του όγκου ή του χώρου επάνω από το υγρό

Η τάση των ατμών αυξάνεται αυξανόμενης της θερμοκρασίας



Τάση Ατμών = Πίεση των κεκορεσμένων ατμών

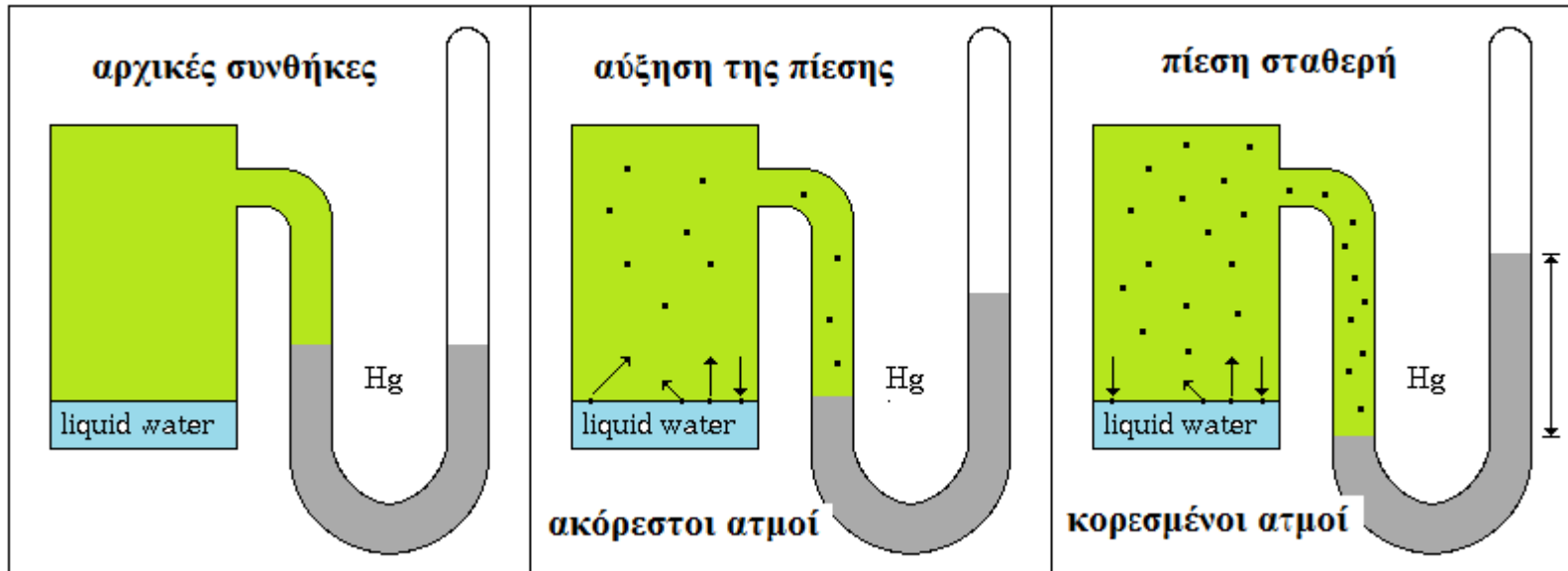


Νόμοι των κεκορεσμένων ατμών

Η τάση των ατμών είναι ανεξάρτητη του όγκου ή του χώρου επάνω από το υγρό

Η τάση των ατμών αυξάνεται αυξανόμενη της θερμοκρασίας

Τάση Ατμών = Πίεση των κεκορεσμένων ατμών



Νόμοι των κεκορεσμένων ατμών

Η τάση των ατμών είναι ανεξάρτητη του όγκου ή του χώρου επάνω από το υγρό

Η τάση των ατμών αυξάνεται αυξανόμενης της θερμοκρασίας



Τάση Ατμών

Ταχύτητα εξατμίσεως (Νόμος της εξατμίσεως του Dalton)

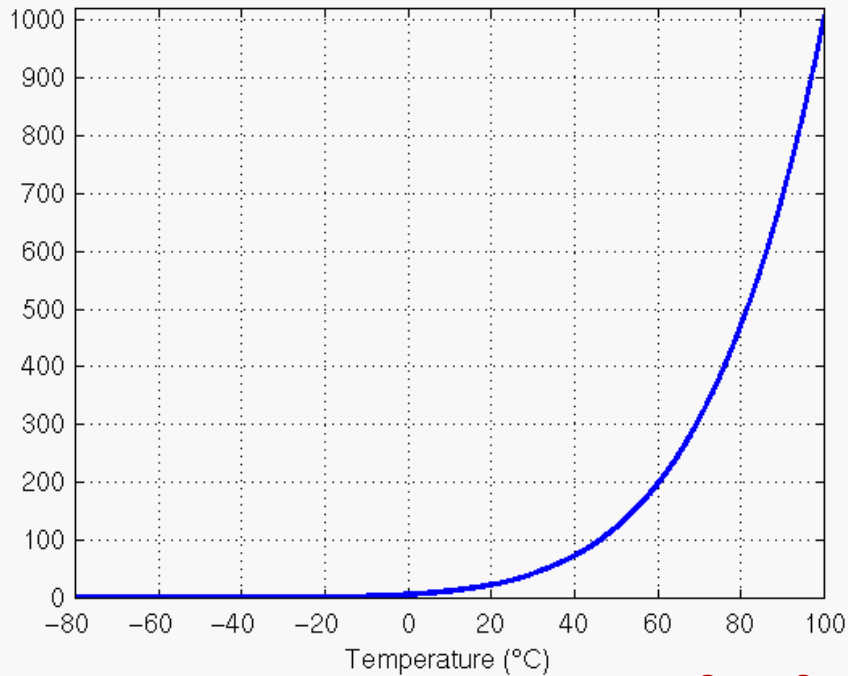
$$u = k(P - p)S$$

Είναι ανάλογη προς **το εμβαδόν της ελεύθερης επιφάνειας του υγρού** και ανάλογη της **διαφοράς της τάσης των ατμών στη θερμοκρασία εξατμίσεως** και της πίεσης των ατμών τη στιγμή της εξατμίσεως



Εξάρτηση της τάσης των ατμών από τη θερμοκρασία

Saturation vapor pressure over water surface



$$P = ke^{-\frac{\Delta H}{RT}}$$

Θερμοδυναμική εξίσωση της τάσεως των ατμών

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

Ολοκληρωμένη εξίσωση Clausius-Clapeyron

ΔH = Μοριακή θερμότητα εξαερίωσης



Βρασμός υγρών και οι νόμοι αυτού

Ο βρασμός ενός υγρού ξεκινά στη θερμοκρασία στην οποία η τάση των ατμών του γίνεται ίση ή μεγαλύτερη της πίεσης που επικρατεί πάνω στην ελεύθερη επιφάνεια του υγρού.

Η πρόκληση βρασμού ενός υγρού σχετίζεται με την αύξηση της θερμοκρασίας του ώστε η τάση των ατμών του να υπερβεί την πίεση που επικρατεί στην επιφάνειά του ή με την μείωση της πίεσης που επικρατεί στην επιφάνειά του ώστε αυτή να γίνει μικρότερη της τάσης των ατμών του.

Η σταθερή αυτή θερμοκρασία είναι η **θερμοκρασία ζέσεως** (βρασμού) του υγρού. Αν ο βρασμός γίνεται υπό κανονική εξωτερική πίεση 1 atm (760 Torr), τότε η θερμοκρασία αυτή ονομάζεται **κανονική θερμοκρασία ζέσεως**.

Οι νόμοι που διέπουν το βρασμό είναι

- Υγρό που βρίσκεται σε ορισμένη εξωτερική πίεση αρχίζει να βράζει όταν η θερμοκρασία του ανέλθει τόσο ώστε η τάση των ατμών του να γίνει μεγαλύτερη από την επικρατούσα πίεση στην επιφάνειά του
- Υγρό ορισμένης θερμοκρασίας βράζει 'όταν η εξωτερική πίεση γίνει κατά τι μικρότερη της επιφανειακής του τάσης.
- Κατά τη διάρκεια του βρασμού η θερμοκρασία παραμένει σταθερή.
- Κανόνας Trouton



- **Κανόνας του Trouton**
- Το πηλίκο της γραμμομοριακής θερμότητας εξαερίωσης ενός κανονικού υγρού προς την απόλυτη θερμοκρασία ζέσεως είναι σταθερό και ίσο με 21.

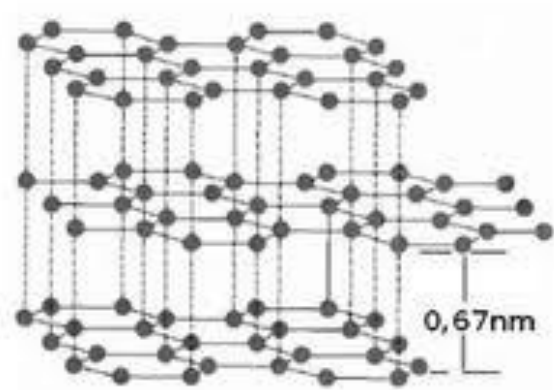
$$\frac{\Delta H}{T} = 21(\text{calmol}^{-1} \text{K}^{-1})$$

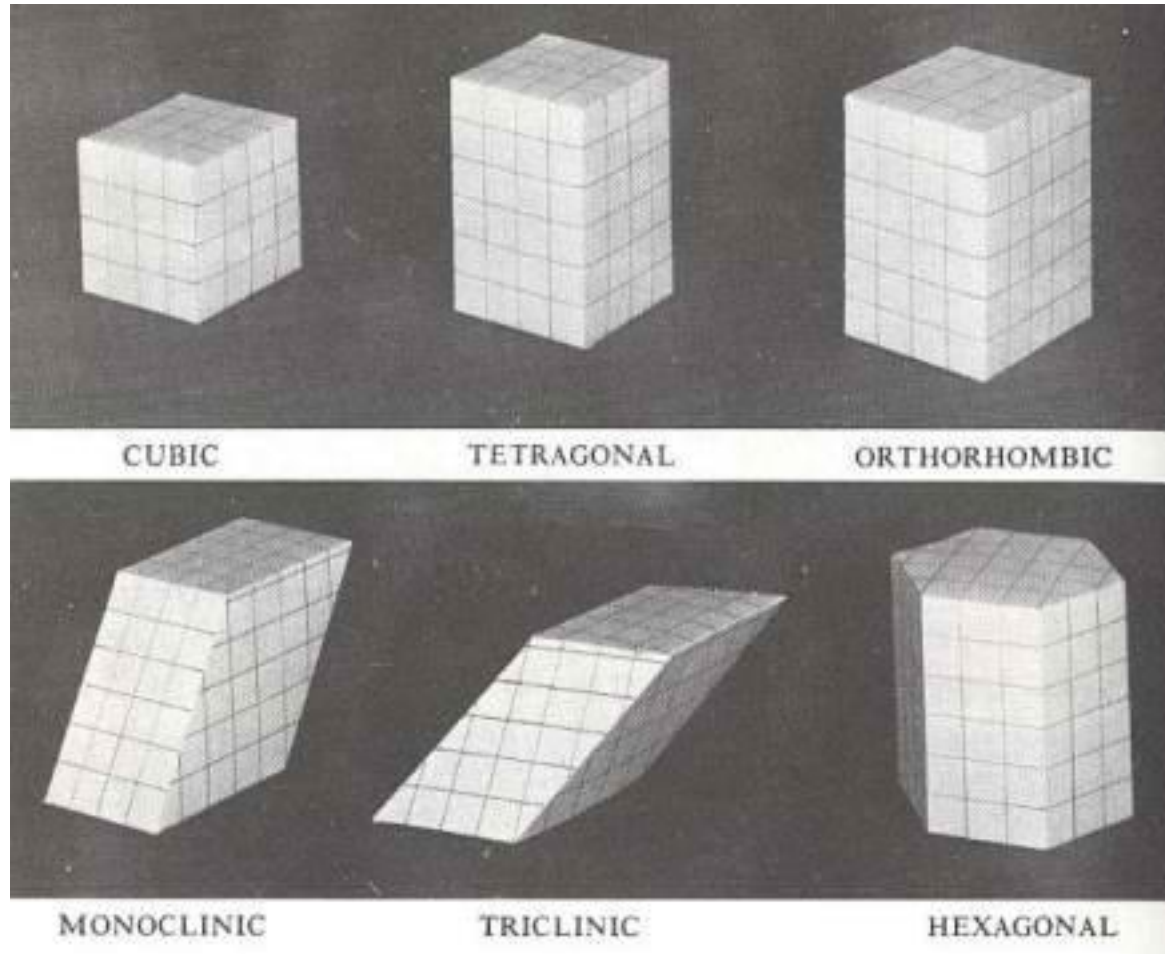
- Ο λόγος αυτός εκφράζει και την αύξηση της εντροπίας ενός mole ουσίας κατά τη μετάβασή της από την υγρή στην αέρια φάση.
- Ο κανόνας του Trouton ισχύει ικανοποιητικά για υγρά που δεν παρουσιάζουν το φαινόμενο της σύζευξης (π.χ. εξάνιο, αιθέρας, κ.ά.). Αντιθέτως υγρά που βρίσκονται σε κατάσταση σύζευξης (π.χ. H_2O) έχουν τιμές πολύ μεγαλύτερες από το 21. Αυτό αποτελεί ένα ακόμη κριτήριο σύζευξης ή μη ενός υγρού.



ΣΤΕΡΕΑ

Τα στερεά όπως αναφέρθηκε προηγουμένως μακροσκοπικά και σε αντίθεση με τα αέρια και τα υγρά χαρακτηρίζονται από σταθερό όγκο και σχήμα. Διακρίνονται δε σε κρυσταλλικά και άμορφα (π.χ. ύαλος), ανάλογα αν οι δομικές μονάδες τους (μόρια, άτομα, ιόντα) είναι διευθετημένες σε μία ορισμένη γεωμετρική δομή ή αν αυτή δεν υπάρχει. Χαρακτηριστική ακόμη διαφορά μεταξύ των δύο καταστάσεων είναι η ύπαρξη **σταθερού σημείου τήξεως** στα κρυσταλλικά σώματα, ενώ αντιθέτως τα άμορφα τήκονται σε μία ευρύτερη περιοχή θερμοκρασιών (μπορούν να θεωρηθούν και υγρά με μεγάλο συντελεστή ιξώδους).







Νόμοι της τήξεως

1. Η τήξη ενός σώματος γίνεται σε ορισμένη θερμοκρασία η οποία λέγεται **σημείο τήξεως**
2. Κατά τη διάρκεια της τήξεως η θερμοκρασία παραμένει σταθερή (ισορροπία υγρής με στερεή φάση).

Γραμμομοριακή ή μοριακή θερμότητα τήξεως: Η απαιτούμενη θερμότητα για την τήξη ενός mole ουσίας.

