

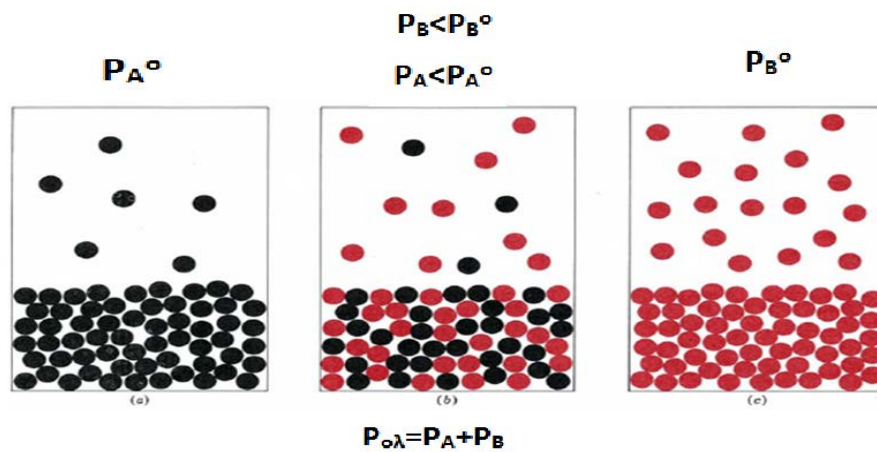


Εργαστήριο Φυσικής Χημείας, Τμήμα Χημείας, ΑΠΘ

Ιωάννης Πούλιος

Ισορροπία Συστημάτων Πολλών Συστατικών

Μη Ηλεκτρολυτικά Διαλύματα Υγρών



Περιεχόμενα	Σελίδα
Στόχοι των σημειώσεων	5
Σημαντικές παράμετροι	6
1. Εισαγωγή	7
2. Μονάδες συγκέντρωσης	8
3. Μερικά γραμμομοριακά μεγέθη	9
4. Θερμοδυναμική της μίξης	19
5. Διαλύματα αερίων σε αέρια και υγρά	22
6. Διαλύματα υγρών σε υγρά	24
6.1 Ιδανικά συμπεριφερόμενα διαλύματα-νόμος του Raoult	26
6.2 Μη ιδανικά συμπεριφερόμενα διαλύματα- Νόμος του Henry	30
6.3 Χημικά δυναμικά πραγματικών διαλυμάτων	33
7. Διαγράμματα Φάσεων Υγρών Δυσιαδικών Συστημάτων	34
8. Απλά διαγράμματα τάσης ατμών-σύστασης μη ιδανικών διαλυμάτων	42
9. Διαλύματα μερικώς αναμίξιμων υγρών Απόσταξη μερικώς αναμίξιμων υγρών	45
10. Διαλύματα μη αναμίξιμων υγρών	49
11. Νόμος της κατανομής	52
12. Αραιά διαλύματα μη πτητικών υγρών και στερεών σε υγρά- Προσθετικές ιδιότητες	54
12.1 Ελάττωση της τάσης των ατμών	55
12.2 Ανύψωση του σημείου ζέσεως	56
12.3 Ταπείνωση του σημείου πήξεως	60
12.4 Ώσμωση	61
13. Κράματα	69
14. Τριαδικά συστήματα	81
15 Βιβλιογραφία	86

Στόχοι των σημειώσεων

- Εξοικείωση με έννοιες, όπως μερικός γραμμομοριακός όγκος, χημικό δυναμικό, τάση ατμών, κ.ά.
- Εξοικείωση με επίλυση προβλημάτων σε ιδανικά και πραγματικά διαλύματα.
- Κατανόηση των νόμων, που διέπουν την απόσταξη και την κλασματική απόσταξη υγρών.
- Εξοικείωση με την επίλυση προβλημάτων, που σχετίζονται με τις ενεργότητες και τους συντελεστές ενεργότητας πραγματικών (μη ιδανικών) μη ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων.
- Εξοικείωση με τους νόμους, που διέπουν τα διπλά διαγράμματα, καθώς και τα διαγράμματα φάσεων και να μπορούν να εξηγηθούν τα φασικά διαγράμματα των διαφόρων συστημάτων.
- Εξοικείωση με τους νόμους, που διέπουν τις προσθετικές ιδιότητες μη ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων.

Σημαντικές παράμετροι

Σύμβολο

X	$X = \sum_{j=1} \bar{X}_j n_j$
X_m	$X_m = \sum_{j=1} \bar{X}_j N_j$
\bar{X}_j	$\bar{X}_j = \left(\frac{\partial X}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_i \neq j}$
N_j	$N_j = \frac{n_j}{\sum_j n_j}$
μ_j	$\bar{G}_j = \mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{P,T,n_i \neq j}$
	$\sum_j n_j d\mu_j = 0$
μ_j	$\mu_j = \mu_j^* + RT \ln N_j$
P_j	$P_j = N_j P_j^o$
μ_j^*	$G_A^o = n_A \mu_A^*$
K_B	$P_B = N_B K_B$
α_j	$\mu_j = \mu_j^* + RT \ln \alpha_j$
γ_{N_j}	$\alpha_j = \gamma_{N_j} N_j$
γ_{m_j}	$\alpha_j = \gamma_{m_j} m_j$
γ_{C_j}	$\alpha_j = \gamma_{C_j} C_j$
K	$\frac{N_x^A}{N_x^B} = e^{-\frac{\Delta G^o}{RT}} = K$
ΔT	$\Delta T = K_b m_B$
K_b	$K_b = \frac{M_A}{1000} \frac{RT^2}{\Delta H_{εξάτμ.}}$
ΔT	$\Delta T = K_f m_B$
K_f	$\Delta T = \frac{M_A}{1000} \frac{RT^2}{\Delta H_{τήξη}}$
Π	$V\Pi = RTn_B$

Παράμετρος

Γραμμομοριακή ιδιότητα $X = U, S, V, G, H$ $\bar{X}_j = \bar{U}_j, \bar{S}_j, \bar{V}_j, \bar{G}_j, \bar{H}_j$
Μέση γραμμομοριακή ιδιότητα
Μερική γραμμομοριακή ιδιότητα
Γραμμομοριακό κλάσμα
Χημικό δυναμικό (μερική γραμμομοριακή ελεύθερη ενέργεια)
Εξίσωση Gibbs – Duhem
Ο νόμος του Rault
Ο νόμος του Rault
Χημικό δυναμικό
Σταθερά Henry
Ενεργότητα (δρώσα συγκέντρωση)
Συντελεστής ενεργότητας γραμμομοριακού κλάσματος του συστατικού J στο διάλυμα
Συντελεστής ενεργότητας γραμμομοριακής συγκέντρωσης κ.β. (molality) του συστατικού J στο διάλυμα
Συντελεστής ενεργότητας γραμμομοριακής συγκέντρωσης κ.ο. (molarity) του συστατικού J στο διάλυμα
Συντελεστής κατανομής
Ανύψωση του σημείου ζέσεως ΔT
Ζεοσκοπική σταθερά
Ταπείνωση του σημείου πήξεως
Σταθερά γραμμομοριακής ταπείνωσης του σ.π. ή κρυοσκοπική σταθερά.
Ωσμωτική πίεση, εξίσωση Van'tHoff

1. Εισαγωγή

Η ανάμιξη δύο ή περισσότερων ουσιών, οι οποίες δεν αντιδρούν μεταξύ τους, δημιουργούν μίγματα, τα οποία ονομάζονται *συστήματα διασποράς*. Τα συστήματα αυτά μπορεί να είναι το αποτέλεσμα της ανάμιξης αερίων, υγρών ή στερεών σε όλους τους δυνατούς συνδυασμούς. Από αυτά, για εκπαιδευτικούς σκοπούς, ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα δυαδικά συστήματα, στα οποία διακρίνουμε την ουσία που βρίσκεται σε διασπορά και τη διασπείρουσα ουσία (μέσο διασποράς).

Τα συστήματα αυτά, ανάλογα με τις διαστάσεις της ουσίας που βρίσκεται σε διασπορά, χωρίζονται σε *Αδρομερή*, *Κολλοειδή* και *Μοριακά ή αλλιώς διαλύματα*. Μερικές ιδιότητες και μερικά χαρακτηριστικά γνωρίσματα αυτών των συστημάτων δίνονται στον Πίνακα 1.

Από τα προαναφερθέντα το μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα μοριακά συστήματα ή αλλιώς *διαλύματα* και πιο συγκεκριμένα αυτά στα οποία το μέσο διασποράς είναι το νερό. Στα συστήματα αυτά το μέσο διασποράς ονομάζεται *διαλύτης*, ενώ η ουσία που βρίσκεται σε διασπορά ονομάζεται *διαλυμένη ουσία*.

Διαλύματα ονομάζονται γενικά τα ομογενή μονοφασικά συστήματα χημικών ουσιών (αέρια, υγρά ή στερεά), τα οποία έχουν την ίδια χημική σύσταση και ιδιότητες σε οποιοδήποτε μέρος τους.

Παρακάτω θα αναφερθούμε, κατά κύριο λόγο, σε συστήματα αποτελούμενα από διαλύματα υγρών σε υγρά, καθώς και σε διαλύματα στερεών σε υγρά, υπό την προϋπόθεση ότι όλες οι ουσίες, που συμμετέχουν, δεν είναι ηλεκτρολύτες, δηλαδή δεν διίστανται κατά τη διάλυσή τους και δεν δίνουν κατιόντα και ανιόντα.

Η ανάμιξη δύο υγρών μπορεί να οδηγήσει σε υγρό διάλυμα, στο οποίο τα επί μέρους συστατικά αναμιγνύονται σε οποιαδήποτε αναλογία (π.χ. νερό/αλκοόλη), μπορεί όμως να οδηγήσει, ανάλογα με τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, σε συστήματα, στα οποία τα συστατικά διαλύονται μερικώς το ένα στο άλλο (π.χ. νερό/φαινόλη), και τέλος σε συστήματα υγρών, στα οποία πρακτικά δεν υπάρχει καμία δυνατότητα ανάμιξης των συστατικών μεταξύ τους (π.χ. νερό/υδράργυρος, νερό/λάδι).

Υγρά διαλύματα δημιουργούνται, επίσης, κατά τη διάλυση ενός στερεού ή ενός αερίου σε υγρό, ενώ *στερεά διαλύματα* εμφανίζονται κατά τη διάλυση αερίων, υγρών ή στερεών σε στερεές ουσίες (π.χ. H_2/Pd , N_2/Ti). Ο βαθμός ανάμιξης δύο υγρών μεταξύ τους εξαρτάται από τη φύση των υγρών, καθώς και από την πίεση και τη θερμοκρασία. Όσο μεγαλύτερη είναι η χημική συγγένεια των ουσιών, τόσο μεγαλύτερη είναι και η αμοιβαία διαλυτότητά τους. Σε όλες αυτές τις περιπτώσεις, η ουσία που βρίσκεται στο διάλυμα σε μικρότερη αναλογία, λέγεται *διαλυμένη*, ενώ αυτή που βρίσκεται σε μεγαλύτερη, *διαλύτης* ή *διαλυτικό μέσο*.

Πίνακας 1: Τύποι συστημάτων διασποράς

Τύπος συστήματος	Μέγεθος σωματιδίων/ Παραδείγματα	Χαρακτηριστικά γνωρίσματα
Αδρομερή	$5 \cdot 10^{-5} \text{cm}$ Σκόνη στον αέρα Σκόνη σε υγρό (π.χ. νερό) Αφρός	Είναι ορατά με το μικροσκόπιο Δεν διαχέονται Δεν διέρχονται από τους κοινούς ηθμούς
Κολλοειδή	$5 \cdot 10^{-5} - 10^{-7} \text{cm}$ Ομίχλη Καπνός Διαλύματα πρωτεϊνών	Δεν είναι ορατά με το μικροσκόπιο, είναι όμως με το υπέρ-μικροσκόπιο Διαχέονται με μικρή ταχύτητα Διέρχονται από τους κοινούς ηθμούς, αλλά όχι από τους υπέρ-ηθμούς
Μοριακά ή αλλιώς διαλύματα	$< 10^{-7} \text{cm}$ Διαλύματα καλαμοσακκάρου, χλωριούχου νατρίου, κ.ά.	Διέρχονται από τους υπερηθμούς Μεγάλη ταχύτητα διάχυσης Δεν είναι ορατά με το υπερμικροσκόπιο

2. Μονάδες συγκέντρωσης

Κατά την ποσοτική μελέτη των διαλυμάτων είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε τη σύσταση του διαλύματος, δηλαδή την ποσότητα του διαλύτη και της διαλυμένης ουσίας σ' αυτό. Όπως είναι γνωστό, στη Χημεία, ανάλογα με τις ανάγκες, χρησιμοποιούνται διάφοροι τρόποι έκφρασης της συγκέντρωσης, καθένας από τους οποίους έχει τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματά του. Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται 5 τρόποι, οι οποίοι χρησιμοποιούνται ευρέως κατά την επίλυση φυσικοχημικών προβλημάτων.

1. Σύσταση κατά βάρος (W/W , %) και κατά όγκο (W/V , %)

Η έκφραση $\%W/W$ δίνει τα μέρη βάρους της διαλυμένης ουσίας σε 100 μέρη βάρους διαλύματος (π.χ. 20% κ.β. διάλυμα καλαμοσακκάρου σημαίνει 20 gr καλαμοσακκάρου σε 100 gr διαλύματος). Αντίστοιχα η $\% W/V$ σύσταση δίνει τα μέρη βάρους σε 100 mL (0.1 L) διαλύματος.

2. Μοριακότητα κατά βάρος, *molarity*, *m*

Είναι ο αριθμός των moles ενός συστατικού ανά 1000 g ενός άλλου, που θεωρείται διαλύτης. Χρησιμοποιείται σ' εκείνες τις περιπτώσεις όπου θέλουμε να εξαλείψουμε την επίδραση της θερμοκρασίας.

3. *Μοριακότητα κατ' όγκου, molarity, M*

Εκφράζει τον αριθμό των moles ενός συστατικού ανά λίτρο διαλύματος (1 L).

4. *Κανονικότητα, Normality, N*

Εκφράζει τον αριθμό των γραμμοϊσοδυνάμων μιας ουσίας σε ένα λίτρο διαλύματος. Το ισοδύναμο βάρος μιας ουσίας είναι το βάρος που αντιδρά με ή παράγεται από 8 g Οξυγόνου ή 1 gr υδρογόνου. (π.χ. το ισοδύναμο βάρος του Cu είναι $63.54/2=31.77$ και του Al $27/3=9$). (ΑΒ ή ΜΒ/μεταβολή του σθένους).

5. *Γραμμομοριακά κλάσματα, N ή X*

Ός γραμμομοριακό κλάσμα μιας ουσίας *Jose* ένα διάλυμα, ορίζεται ο λόγος του αριθμού των moles της ουσίας, ως προς το σύνολο των moles, όλων των ουσιών, που απαρτίζουν το διάλυμα. Η γενική σχέση δίνεται από

$$N_j = \frac{n_j}{\sum_j n_j} \tag{1}$$

Το γραμμομοριακό κλάσμα δεν έχει μονάδες και είναι ο πιο πρόσφορος τρόπος έκφρασης της σύστασης μιας φάσης, ειδικά για την κατανοήση των εννοιών, που αναπτύσσονται παρακάτω.

Ισχύει

$$\sum_j N_j = 1 \tag{2}$$

Δηλαδή το άθροισμα των γραμμομοριακών κλασμάτων όλων των συστατικών ενός διαλύματος ισούται με τη μονάδα.

3. Μερικά γραμμομοριακά μεγέθη

Για τη μελέτη των συστημάτων, που αποτελούνται από περισσότερα του ενός συστατικά, χρησιμοποιούμε τα *μερικά γραμμομοριακά μεγέθη*, τα οποία περιγράφουν τις θερμοδυναμικές ιδιότητες των συστατικών του συστήματος (μίγμα, διάλυμα), καθώς και τη συνεισφορά του κάθε συστατικού στο εκάστοτε θερμοδυναμικό μέγεθος (π.χ. όγκος, εντροπία, ελεύθερη ενέργεια). Οι ιδιότητες ενός μίγματος μόνο σε πολύ σπάνιες περιπτώσεις μπορούν να περιγραφούν ως απλές προσθετικές συναρτήσεις των ιδιοτήτων των επί μέρους συστατικών. Αυτό συμβαίνει όταν τα διαλύματα συμπεριφέρονται *ιδανικά*, δηλαδή, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συστατικών του διαλύματος είναι ίδιες μεταξύ τους, ανεξάρτητα από το είδος των μορίων. Έτσι π.χ. σε μίγμα αερίων, που συμπεριφέρεται ιδανικά, η ολική πίεση είναι ίση με τις μερικές πιέσεις των συμμετεχόντων στο αέριο μίγμα αερίων, γεγονός το οποίο όμως δεν ισχύει στις περιπτώσεις των πραγματικών αερίων, όπου οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαφορετικών μορίων οδηγούν σε μεγάλες αποκλίσεις και σε μη προσθετικές εξαρτήσεις, από τις ποσότητες των συστατικών του μίγματος.

Δεχόμεστε επίσης ότι στην περίπτωση των ιδανικών υγρών διαλυμάτων ισχύουν αυστηρά οι προσθετικές ιδιότητες, με αποτέλεσμα κάθε γραμμομοριακή ιδιότητα X του ιδανικού διαλύματος να δίνεται από τη γενική σχέση

$$X = \sum_{j=1} \bar{X}_j n_j \quad (3)$$

Όπου \bar{X}_j η μερική γραμμομοριακή ιδιότητα (π.χ. V , H , S , G) και n_j ο αριθμός των γραμμομορίων του συστατικού j στο διάλυμα.

Από τη διαίρεση της εξίσωσης 3 με το συνολικό αριθμό των γραμμομορίων του συστήματος, $n = \sum_j n_j$, προκύπτει το θερμοδυναμικό μέγεθος ανά mole, το οποίο ονομάζεται μέση γραμμομοριακή ιδιότητα X_m

$$X_m = \sum_{j=1} \bar{X}_j N_j \quad (4)$$

Όπου \bar{X}_j η μερική γραμμομοριακή ιδιότητα (π.χ. V , H , S , G) και N_j το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού j στο διάλυμα.

Στην περίπτωση ενός δυαδικού συστήματος, θα ισχύει για το γραμμομοριακό μέγεθος X

$$X = n_A \bar{X}_A + n_B \bar{X}_B \quad (5)$$

και για το μέσο γραμμομοριακό μέγεθος X_m

$$X_m = N_A \bar{X}_A + N_B \bar{X}_B \quad (6)$$

Αυτά, που αναφέρθηκαν παραπάνω, ισχύουν για τις περιπτώσεις που τα διαλύματα συμπεριφέρονται ιδανικά. Στην πραγματικότητα όμως, σε πολλές περιπτώσεις, τα διαλύματα αποκλίνουν από την ιδανική τους συμπεριφορά, λόγω του ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων A και B είναι διαφορετικές από τις αντίστοιχες μεταξύ των ομοειδών μορίων. Σ' αυτές τις περιπτώσεις τα διαλύματα ονομάζονται *πραγματικά* κι εμφανίζουν αποκλίσεις από τις ιδανικές τιμές των θερμοδυναμικών τους παραμέτρων ΔG , ΔH , ΔS και ΔV .

Παράδειγμα: Όταν 1 mole CH_3OH που καταλαμβάνει όγκο 40.45 cm^3 (γραμμομοριακός όγκος) προστεθεί σε μια μεγάλη ποσότητα καθαρής μεθυλικής αλκοόλης (CH_3OH), ο όγκος του θα αυξηθεί κατά 40.45 cm^3 (ιδανική συμπεριφορά). Αν όμως, κάτω από τις ίδιες συνθήκες, το 1 mole CH_3OH προστεθεί σε διάλυμα με αναλογία π.χ. $0.8 \text{ H}_2\text{O}/0.2 \text{ CH}_3\text{OH}$, τότε ο όγκος του διαλύματος αυξάνεται μόνο κατά 37.65 cm^3 . Άρα ο γραμμομοριακός

όγκος της μεθανόλης θα είναι 40.45 cm^3 , ενώ ο μερικός γραμμομοριακός όγκος στην προαναφερθείσα συνθήκη, θα είναι 37.65 cm^3 . Η προσθήκη ενός mole CH_3OH σε διαλύματα $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ διαφορετικών αναλογιών οδηγεί σε διαφορετικούς μερικούς γραμμομοριακούς όγκους.

Μερικός Γραμμομοριακός Όγκος

Τα μερικά γραμμομοριακά μεγέθη μπορούν να γίνουν εύκολα κατανοητά, αν χρησιμοποιήσουμε ως παράδειγμα τον όγκο ενός δυαδικού διαλύματος, αποτελούμενο από τα υγρά A και B, τα οποία αναμιγνύονται πλήρως, και ο οποίος δημιουργείται από τους όγκους V_A και V_B . Θεωρούμε ότι το παρασκευασθέν διάλυμα συμπεριφέρεται ιδανικά, δηλαδή οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων είναι ίσες μεταξύ τους, ανεξάρτητα αν τα μόρια προέρχονται από το υγρό A ή B.

Ο όγκος ενός διαλύματος στη γενική του μορφή είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας, της πίεσης και των γραμμομορίων των συστατικών του διαλύματος.

Στην περίπτωση του δυαδικού συστήματος A και B, ο συνολικός όγκος του διαλύματος θα είναι συνάρτηση των μεγεθών P, T, n_A και n_B

$$V = V(P, T, n_A, n_B) \quad (7)$$

και η μεταβολή του ολικού όγκου κατά dV θα δίνεται από την εξίσωση

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, n_A, n_B} dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n_A, n_B} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{T, P, n_B} dn_A + \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T, P, n_A} dn_B \quad (8)$$

Σε συνθήκες σταθερής πίεσης και θερμοκρασίας, ο ολικός όγκος του διαλύματος θα μεταβάλλεται σύμφωνα με την εξ. 9

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{T, P, n_B} dn_A + \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T, P, n_A} dn_B \quad (9)$$

Ο μερικός γραμμομοριακός όγκος του A σε μια τυχαία σύσταση ορίζεται, σύμφωνα με την εξίσωση 10, ως

$$\bar{V}_A = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{P, T, n_B} \quad (10)$$

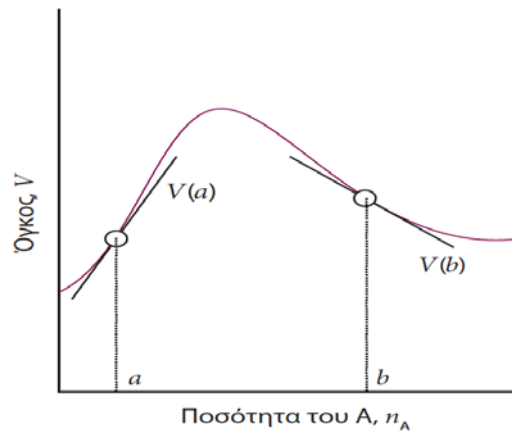
και εκφράζει το ρυθμό μεταβολής του συνολικού όγκου του διαλύματος κατά την προσθήκη ποσότητας του συστατικού A. Το ίδιο ισχύει και για το συστατικό B.

$$\bar{V}_B = \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{P,T,n_A} \quad (11)$$

Άρα η εξίσωση 9 παίρνει τη μορφή

$$dV = \bar{V}_A dn_A + \bar{V}_B dn_B \quad (12)$$

Σύμφωνα με την εξίσωση 12 και θεωρώντας ότι η πίεση, η θερμοκρασία, καθώς και η σύσταση των υπόλοιπων συστατικών του διαλύματος παραμένουν σταθερές, ο μερικός γραμμομοριακός όγκος \bar{V}_A και \bar{V}_B εκφράζει το ρυθμό μεταβολής του συνολικού όγκου του διαλύματος κατά την προσθήκη ποσότητας του συστατικού Α ή Β αντίστοιχα. Είναι δε η κλίση της γραφικής παράστασης, που δίνει την εξάρτηση του συνολικού όγκου του διαλύματος από τη μεταβολή της ποσότητας του συστατικού Α ή Β (βλέπε Σχ. 1).



Σχήμα 1: Ο μερικός γραμμομοριακός όγκος είναι η κλίση της γραφικής παράστασης ως προς τη μεταβολή της σύστασης του διαλύματος.

Η ολοκλήρωση της εξίσωσης 12 δίνει την εξάρτηση του συνολικού όγκου του διαλύματος από τη σύσταση του και τους μερικούς γραμμομοριακούς όγκους των δύο συστατικών Α και Β.

$$V = \int_0^{n_A} \bar{V}_A dn_A + \int_0^{n_B} \bar{V}_B dn_B = \bar{V}_A n_A + \bar{V}_B n_B \quad (13)$$

Θεωρούμε, κατά την ολοκλήρωση, ότι με την προσθήκη μικρής ποσότητας Α ή Β η σύσταση του διαλύματος παραμένει αμετάβλητη (πολύ μεγάλη ποσότητα διαλύματος).

Άρα ο συνολικός όγκος ενός διαλύματος δύο συστατικών Α και Β θα είναι

$$V = V_A + V_B = n_A \bar{V}_A + n_B \bar{V}_B \quad (14)$$

όπου V_0 όγκος του διαλύματος, \bar{V}_A και \bar{V}_B οι μερικοί γραμμομοριακοί όγκοι των υγρών A και B και n_A και n_B οι αντίστοιχοι αριθμοί γραμμομορίων.

Η εξίσωση 14 μας επιτρέπει να προσδιορίσουμε τον όγκο ενός διαλύματος ως άθροισμα του γινομένου του αριθμού των γραμμομορίων και του μερικού γραμμομοριακού όγκου, για το κάθε συστατικό του διαλύματος.

Επιπλέον, θέτοντας $n = n_A + n_B$ και διαιρώντας την εξίσωση 14 με το συνολικό αριθμό των γραμμομορίων, καταλήγουμε στη σχέση

$$V_m = V_A + V_B = N_A \bar{V}_A + N_B \bar{V}_B \quad (15)$$

όπου V_m μέσος γραμμομοριακός όγκος του διαλύματος, \bar{V}_A και \bar{V}_B οι μερικοί γραμμομοριακοί όγκοι των υγρών A και B και N_A και N_B τα αντίστοιχα γραμμομοριακά κλάσματα.

Για τα γραμμομοριακά κλάσματα των A και B, όπως είναι γνωστό, ισχύει επιπλέον

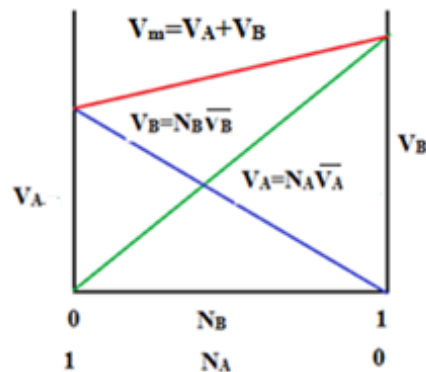
$$N_A + N_B = 1$$

άρα

$$V_m = \bar{V}_A + N_B (\bar{V}_B - \bar{V}_A)$$

Σύμφωνα με την εξίσωση 15, ο μέσος γραμμομοριακός όγκος V_m είναι γραμμική συνάρτηση της σύστασης του διαλύματος. Στο Σχήμα 2 δίνεται γραφικά η εξάρτηση των μερικών γραμμομοριακών όγκων των δύο υγρών A και B, καθώς και ο μέσος γραμμομοριακός όγκος του διαλύματος, από τη σύσταση του συστατικού B.

Η φυσική σημασία του μερικού γραμμομοριακού όγκου ενός συστατικού, σε σταθερή πίεση και θερμοκρασία, είναι η αύξηση του όγκου ενός διαλύματος κατά την προσθήκη 1 moletου συστατικού, υπό την προϋπόθεση ότι η σύσταση του διαλύματος παραμένει αμετάβλητη (πολύ μεγάλη ποσότητα διαλύματος). Η προϋπόθεση αυτή είναι σημαντική, διότι η τιμή του μερικού γραμμομοριακού όγκου ενός συστατικού εξαρτάται από τη σύσταση του διαλύματος. Η μεταβολή της σύστασης οδηγεί σε αλλαγή του περιβάλλοντος των μορίων, με συνακόλουθη τροποποίηση των δυνάμεων, που δρουν μεταξύ των μορίων, και αποτέλεσμα τη μεταβολή των θερμοδυναμικών τους ιδιοτήτων με τη σύσταση.



Σχήμα 2: Γραμμική εξάρτηση από τη σύσταση των μερικών γραμμομοριακών όγκων των συστατικών A και B, καθώς και μέσου γραμμομοριακού όγκου ενός ιδανικού διαλύματος.

Συμπερασματικά μπορούμε να πούμε ότι, κατά την ανάμιξη δύο συστατικών για τη δημιουργία ενός ιδανικού διαλύματος, ο όγκος του είναι ακριβώς ίσος με το άθροισμα των όγκων των επιμέρους συστατικών, καθώς επίσης, ότι κανένα θερμικό αποτέλεσμα δεν παρατηρείται κατά την ανάμιξη (θερμότητα ανάμιξης, $\Delta H=0$).

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Οι μερικοί γραμμομοριακοί όγκοι της προπανόνης (A, ακετόνης) και του χλωροφορμίου (X, τριχλωρομεθανίου) σ' ένα μίγμα, στο οποίο το γραμμομοριακό κλάσμα του CHCl_3 είναι $N_X=0.4693$, είναι $74.166 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ και $80.235 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$, αντίστοιχα. Ποιος είναι ο όγκος ενός ιδανικά συμπεριφερόμενου διαλύματος μάζας 1.000 kg;

Λύσις

Σύμφωνα με την εξίσωση 15 ισχύει

$$V_m = V_X + V_A = N_A \bar{V}_A + N_X \bar{V}_X$$

όπου V_m ο μέσος γραμμομοριακός όγκος του διαλύματος, \bar{V}_X και \bar{V}_A οι μερικοί γραμμομοριακοί όγκοι των υγρών χλωροφορμίου και ακετόνης και N_X και N_A τα αντίστοιχα γραμμομοριακά κλάσματα.

Αρχικά, με αντικατάσταση των δεδομένων, υπολογίζουμε το μέσο γραμμομοριακό όγκο

$$V_m = 77.387 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$$

ο οποίος δίνεται από τη σχέση

$$V = V_m n_{ολ}, \text{ όπου } n_{ολ} = n_A + n_X$$

Για τα 1000 g διαλύματος ισχύει

$$1000 = n_{ολ} (N_A MB_A + N_X MB_X) \Rightarrow n_{ολ} = 11.48 \text{ moles} \Rightarrow V = 888.4 \text{ cm}^3$$

Με αντίστοιχο τρόπο, με αυτόν του υπολογισμού του μερικού γραμμομοριακού όγκου, μπορούν, σε διαλύματα που συμπεριφέρονται ιδανικά, να ορισθούν και τα μερικά γραμμομοριακά μεγέθη της εσωτερικής ενέργειας, της ενθαλπίας, της εντροπίας και της ελεύθερης ενέργειας

$$\overline{X}_j = \left(\frac{\partial X}{\partial n_j} \right)_{T, P, n_i \neq j}$$

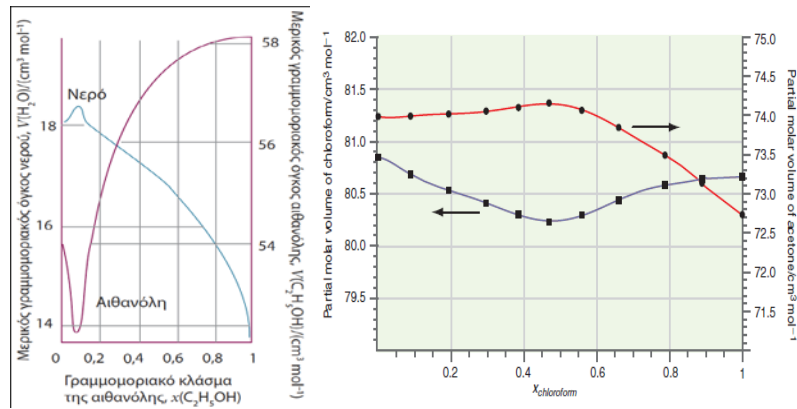
$$\text{όπου } \begin{aligned} X &= U, S, V, G, H \\ \overline{X}_j &= \overline{U}_j, \overline{S}_j, \overline{V}_j, \overline{G}_j, \overline{H}_j \end{aligned}$$

Έχει βρεθεί ότι κατά την ανάμιξη χημικά συγγενών ουσιών, που συμπεριφέρονται ιδανικά

- η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας κατά την ανάμιξη είναι μικρότερη του μηδενός, $\Delta G < 0$, άρα πρόκειται για μια αυθόρμητη διεργασία,
- η μεταβολή της εντροπίας είναι $\Delta S > 0$ και
- η μεταβολή του θερμικού περιεχομένου (της ενθαλπίας) $\Delta H = 0$.

Τα μερικά γραμμομοριακά μεγέθη μας επιτρέπουν να υπολογίσουμε τις εκτατικές ιδιότητες ενός ιδανικού διαλύματος, όπως ο όγκος, η ενθαλπία, η ελεύθερη ενέργεια, σε οποιαδήποτε σύσταση του.

Η προαναφερθείσα, κατά την ανάμιξη δύο υγρών, ιδανική συμπεριφορά παρατηρείται σπάνια και ως επί το πλείστον μεταξύ χημικά συγγενών ουσιών, όπως π.χ. στο σύστημα μεθανόλη-αιθανόλη, εξάνιο-επτάνιο. Στις περισσότερες όμως περιπτώσεις, κατά την ανάμιξη, παρατηρείται μη ιδανική συμπεριφορά, η οποία εξωτερικεύεται με τη μείωση του συνολικού όγκου και με αλλαγή του θερμικού περιεχομένου. Κατά την ανάμιξη π.χ. του νερού με την αιθανόλη επέρχεται αισθητή αύξηση της θερμοκρασίας και ελάττωση του συνολικού όγκου (Σχ. 3).



Σχήμα 3: Εξάρτηση από τη σύσταση των μερικών γραμμομοριακών όγκων του νερού και της αιθανόλης στους 25 °C και πίεση 1 bar, καθώς και του συστήματος χλωροφόρμιο/ακετόνη.

Μερική Γραμμομοριακή Ελεύθερη Ενέργεια κατά Gibbs

Ένα άλλο πολύ σημαντικό μερικό μέγεθος, το οποίο χρησιμοποιείται για τη κατανόηση των διεργασιών, που λαμβάνουν χώρα κατά τη μελέτη συστημάτων με περισσότερα του ενός συστατικά, είναι το *χημικό δυναμικό*, που συμβολίζεται με μ .

Ως *χημικό δυναμικό* ορίζεται η *μερική γραμμομοριακή ελεύθερη ενέργεια κατά Gibbs* και για κάθε συστατικό ενός μείγματος δίνεται από την εξίσωση 16.

$$\overline{G}_j = \mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{P,T,n_{i \neq j}} \quad (16)$$

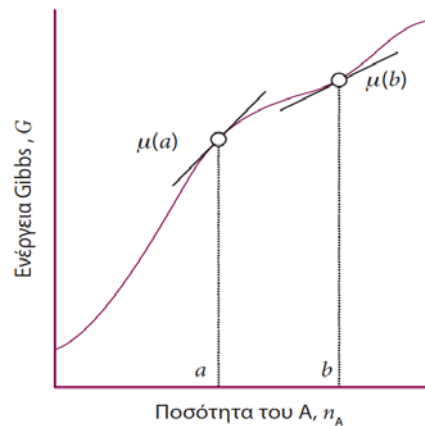
Σύμφωνα με την εξίσωση 16 και θεωρώντας ότι η πίεση, η θερμοκρασία, καθώς και η σύσταση των υπόλοιπων συστατικών του διαλύματος παραμένουν σταθερά, το *χημικό δυναμικό* εκφράζει το ρυθμό μεταβολής της συνολικής ελεύθερης ενέργειας του διαλύματος, κατά την προσθήκη ποσότητας του συστατικού j . Είναι η κλίση της γραφικής παράστασης, που δίνει την εξάρτηση του χημικού δυναμικού του διαλύματος από τη μεταβολή της ποσότητας του συστατικού A (Σχήμα 4).

Το *χημικό δυναμικό μιας ουσίας σ' ένα μίγμα* δίνει τη συνεισφορά της ουσίας στην ολική ενέργεια Gibbs του συστήματος (διαλύματος).

Στην περίπτωση ενός δυαδικού διαλύματος, με τα συστατικά A και B, η ολική ενέργεια Gibbs, G , σε αναλογία με την εξίσωση 5, δίνεται από τη παρακάτω εξίσωση

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B \quad (17)$$

όπου μ_A και μ_B τα χημικά δυναμικά των A και B στη σύσταση του μίγματος και n_A , n_B ο αριθμός των αντίστοιχων γραμμομορίων.



Σχήμα 4: Η μερική γραμμομοριακή ενέργεια Gibbs (χημικό δυναμικό) είναι η κλίση της γραφικής παράστασης, ως προς τη σύσταση του διαλύματος.

Η αντίστοιχη μέση γραμμομοριακή ελεύθερη ενέργεια κατά Gibbs, σε αναλογία με την εξίσωση 6, δίνεται από την εξίσωση 18

$$G_m = N_A \mu_A + N_B \mu_B \quad (18)$$

όπου N_A και N_B τα γραμμομοριακά κλάσματα των A και B στο διάλυμα.

Σημαντική επίσης είναι και η εξίσωση Gibbs – Duhem

$$\sum_j n_j d\mu_j = 0 \quad (19)$$

η οποία δείχνει ότι το χημικό δυναμικό ενός συστατικού, δεν μπορεί να μεταβληθεί ανεξάρτητα από τα χημικά δυναμικά των υπόλοιπων συστατικών που αποτελούν το μίγμα.

Στην περίπτωση ενός δυαδικού συστήματος η εξίσωση παίρνει τη μορφή

$$n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0 \quad (19a)$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Σε δυαδικό διάλυμα αποτελούμενο από τα υγρά A και B, ισχύει για το συστατικό A για όλη την περιοχή N_A ($0 < N_A < 1$) ο νόμος του Raoult (βλέπε στις επόμενες ενότητες).

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

Χρησιμοποιώντας την εξίσωση Gibbs-Duhem να αποδειχθεί ότι ισχύει το ίδιο και για το συστατικό Β.

Λύσις

Σύμφωνα με την εξίσωση 19α ισχύει

$$d\mu_B = -\frac{n_A}{n_B} d\mu_A = -\frac{n_A}{n_B} d(\mu_{A,l} = \mu_{A,l}^* + RT \ln N_A) = -RT \frac{N_A}{N_B} \frac{dN_A}{N_A}$$

Από τη σχέση $N_A + N_B = 1$ καταλήγουμε στην $dN_A + dN_B = 0$, άρα

$$dN_A = -dN_B \text{ και } d\mu_B = RT \frac{dN_B}{N_B}$$

Η ολοκλήρωση της εξίσωσης μας δίνει

$$\mu_B = RT \ln N_B + C$$

όπου C η σταθερά ολοκλήρωσης. Όταν το N_B γίνει ίσο με τη μονάδα, τότε η σταθερά ολοκλήρωσης ισούται με το χημικό δυναμικό του συστατικού Β στη καθαρή του κατάσταση, $\mu_{B,l}^*$. Η εξίσωση παίρνει λοιπόν την τελική της μορφή

$$\mu_{B,l} = \mu_{B,l}^* + RT \ln N_B$$

Άρα και για το συστατικό Β ισχύει ο νόμος του Raoult.

Για αέρια διαλύματα δύο συστατικών Α και Β το χημικό δυναμικό, ως συνάρτηση των μερικών πιέσεων, δίνεται από τις εξισώσεις 20 και 21.

$$\mu_{A,g} = \mu_{A,g}^o + RT \ln P_A \text{ και} \tag{20}$$

$$\mu_{B,g} = \mu_{B,g}^o + RT \ln P_B \tag{21}$$

όπου $\mu_{A,g}^o$ και $\mu_{B,g}^o$ το πρότυπο χημικό δυναμικό των καθαρών συστατικών Α και Β σε πίεση $P=1\text{bar}$ και P_A και P_B οι μερικές πιέσεις των συστατικών του διαλύματος.

Για υγρά ιδανικά διαλύματα δύο συστατικών A και B, που αναμιγνύονται πλήρως και ακολουθούν το νόμο του Raoult, το χημικό δυναμικό, ως συνάρτηση των γραμμομοριακών κλασμάτων των A και B, δίνεται από τις εξισώσεις 22 και 23

$$\mu_{A,l} = \mu_{A,l}^* + RT \ln N_A \quad (22)$$

$$\mu_{B,l} = \mu_{B,l}^* + RT \ln N_B \quad (23)$$

όπου $\mu_{A,l}^*$ και $\mu_{B,l}^*$ το χημικό δυναμικό των καθαρών συστατικών A και B για $N=1$ και N_A και N_B τα αντίστοιχα γραμμομοριακά κλάσματα.

Το χημικό δυναμικό δείχνει πώς μεταβάλλεται με τη σύσταση όχι μόνο η ελεύθερη ενέργεια του συστήματος, αλλά κάτω από διαφορετικές συνθήκες και οι υπόλοιπες εκτατικές του ιδιότητες, όπως μπορούμε να δούμε στην εξίσωση 24.

$$\mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{P,T,n_{i \neq j}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_j} \right)_{S,P,n_{i \neq j}} = \left(\frac{\partial E}{\partial n_j} \right)_{S,V,n_{i \neq j}} \quad (24)$$

Η σημασία του χημικού δυναμικού στις χημικές διεργασίες είναι ιδιαίτερα σημαντική και ο ρόλος του στη Χημεία κεντρικός.

4. Θερμοδυναμική της μίξης

Έστω ένα δυαδικό σύστημα που αποτελείται από τα υγρά A και B. Θεωρούμε ότι το παρασκευασθέν διάλυμα συμπεριφέρεται ιδανικά, δηλαδή οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων είναι ίσες μεταξύ τους, ανεξάρτητα αν τα μόρια προέρχονται από το υγρό A ή B. Δεχόμεστε, επίσης, ότι στην περίπτωση των ιδανικών διαλυμάτων ισχύουν αυστηρά οι προσθετικές ιδιότητες, με αποτέλεσμα κάθε γραμμομοριακή ιδιότητα του ιδανικού διαλύματος να δίνεται από τη γενική σχέση (εξ. 5)

$$X = \sum_{j=1} \bar{X}_j n_j$$

όπου X_j η μερική γραμμομοριακή ιδιότητα και n_j ο αριθμός γραμμομορίων στο διάλυμα.

Ελεύθερη ενέργεια Gibbs ανάμειξης

Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs των καθαρών ουσιών, πριν από την ανάμειξη, δίνεται από τις παρακάτω σχέσεις

$$G_A^o = n_A \mu_A^* \quad \text{και} \quad G_B^o = n_B \mu_B^*$$

όπου μ_A^* και μ_B^* τα χημικά δυναμικά των A και B στην καθαρή τους μορφή.

Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs για το σύστημα μετά την ανάμιξη, είναι σύμφωνα με την εξίσωση 3,

$$G_{\text{μίγματος}} = n_A \mu_A + n_B \mu_B \quad (25)$$

όπου μ_A και μ_B τα χημικά δυναμικά των A και B μετά την ανάμιξη.

Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας ΔG κατά την ανάμιξη δίνεται από τη σχέση

$$\Delta G_{\text{ανάμ.}} = G_{\text{μίγματος}} - (G_A^o + G_B^o) \Rightarrow \quad (26)$$

$$\Delta G_{\text{ανάμ.}} = n_A \mu_A + n_B \mu_B - n_A \mu_A^* - n_B \mu_B^* = n_A (\mu_A - \mu_A^*) + n_B (\mu_B - \mu_B^*)$$

Αντικαθιστώντας τη διαφορά ($\mu - \mu^*$) για το A και B με το αντίστοιχο $RT \ln N$ (βλέπε εξ. 22, 23), προκύπτει, για τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας ανάμιξης, η ακόλουθη σχέση

$$\Delta G_{\text{ανάμ.}} = n_A RT \ln N_A + n_B RT \ln N_B \quad (27)$$

η οποία για

$$N_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{n_A}{n} \quad \text{και} \quad N_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{n_B}{n} \quad \text{με} \quad n = n_A + n_B$$

παίρνει τη μορφή

$$\Delta G_{\text{ανάμ.}} = n [N_A RT \ln N_A + N_B RT \ln N_B] < 0 \quad (28)$$

Επειδή τα N_A και N_B είναι μικρότερα της μονάδας και οι λογάριθμοί τους είναι αρνητικοί, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι

$$\Delta G_{\text{ανάμ.}} < 0,$$

δηλαδή ο σχηματισμός ενός ιδανικού διαλύματος είναι ένα αυθόρμητο φαινόμενο.

Στη συνέχεια μπορούμε να υπολογίσουμε διάφορες σημαντικές θερμοδυναμικές συναρτήσεις, οι οποίες σχετίζονται με την ενέργεια Gibbs.

Εντροπία ανάμιξης

Για τη μεταβολή της εντροπίας, κάτω από σταθερή πίεση, ισχύει

$$\Delta S_{\text{ανάμ.}} = - \left(\frac{\partial \Delta G_{\text{ανάμ.}}}{\partial T} \right)_P = -nR [N_A R \ln N_A + N_B R \ln N_B] \quad (29)$$

απ' όπου προκύπτει ότι πράγματι κατά την ανάμιξη δύο ιδανικά συμπεριφερόμενων υγρών η $\Delta S_{\text{ανάμ.}} > 0$.

Μεταβολή του όγκου

Για τη μεταβολή του όγκου κατά την ανάμιξη ισχύει

$$\Delta V = - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P} \right)_{T,n} = 0 \quad (30)$$

διότι τα γραμμομοριακά κλάσματα είναι ανεξάρτητα από την πίεση.

Μεταβολή της Θερμότητας Ανάμιξης / Ενθαλπίας, $\Delta H_{\text{ανάμξης}}$

Σύμφωνα με τη σχέση

$$\Delta G_{\text{ανάμ.}} = \Delta H_{\text{ανάμ.}} - T \Delta S_{\text{ανάμ.}} \Rightarrow$$

αντικαθιστώντας το ΔG και το ΔS από τις εξισώσεις 28 και 29 καταλήγουμε στη σχέση

$$\Delta H_{\text{ανάμ.}} = nRT (N_A \ln N_A + N_B \ln N_B) + nT (-R (N_A \ln N_A + N_B \ln N_B)) = 0 \quad (31)$$

και στο $\Delta H_{\text{ανάμ.}} = 0$,

που σημαίνει ότι ο σχηματισμός ενός ιδανικού διαλύματος δεν συνοδεύεται με μεταβολή του θερμικού περιεχομένου του συστήματος.

Αυτά που αναφέρθηκαν παραπάνω ισχύουν για τις περιπτώσεις που τα διαλύματα συμπεριφέρονται ιδανικά. Στην πραγματικότητα όμως στις περισσότερες περιπτώσεις τα διαλύματα αποκλίνουν σημαντικά από την ιδανική συμπεριφορά, λόγω του ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων Α και Β είναι διαφορετικές. Σε αυτές τις περιπτώσεις τα διαλύματα ονομάζονται *πραγματικά* κι εμφανίζονται αποκλίσεις από τις τιμές των θερμοδυναμικών τους παραμέτρων ΔG , ΔH , ΔS και ΔV .

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Παρασκευάστηκε ιδανικό διάλυμα από 5.00 mol βενζολίου και 3.25 mol τολουενίου. Να υπολογισθεί η ελεύθερη ενέργεια ανάμιξης, καθώς και η αντίστοιχη μεταβολή της εντροπίας, στους 298 K και 1 bar πίεση.

Λύσις

Τα γραμμομοριακά κλάσματα του βενζολίου N_B και τολουολίου N_T είναι 0.606 και 0.394 αντίστοιχα.

Σύμφωνα με τις εξισώσεις 28 και 29 η ελεύθερη ενέργεια και η εντροπία ανάμιξης αντίστοιχα δίνονται από τις παρακάτω εξισώσεις

$$\Delta G_{\text{αναμ.}} = n [N_B RT \ln N_B + N_T RT \ln N_T]$$

$$\Delta S_{\text{αναμειξης}} = -nR [N_B RT \ln N_B + N_T RT \ln N_T]$$

Για την ελεύθερη ενέργεια ανάμιξης ισχύει

$$\Delta G_{\text{αναμ.}} = 8.25 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K} \times (0.606 \ln 0.606 + 0.394 \ln 0.394) = -13.7 \times 10^3 \text{ J (αυθόρμητη διεργασία).}$$

Για την εντροπία ανάμιξης θα ισχύει

$$\Delta S_{\text{αναμειξης}} = -8.25 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \times (0.606 \ln 0.606 + 0.394 \ln 0.394) = 46 \text{ JK}^{-1}$$

5. Διαλύματα αερίων σε αέρια και υγρά

Τα αέρια αναμιγνύονται μεταξύ τους σε κάθε αναλογία, με αποτέλεσμα το σύστημα που προκύπτει κατά την ανάμιξή τους να αποτελεί ένα διάλυμα ενός αερίου σε άλλο αέριο. Στην περίπτωση που αυτά συμπεριφέρονται ιδανικά, ισχύει ο νόμος του Dalton των μερικών πιέσεων.

Σύμφωνα με το νόμο του Dalton, η ολική πίεση μίγματος αερίων που συμπεριφέρονται ιδανικά, υπό σταθερή θερμοκρασία, ισούται με το άθροισμα των μερικών πιέσεων των επί μέρους συστατικών του μίγματος.

Για μίγμα (διάλυμα) δύο αερίων A και B ισχύει

$$P_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} P_{\text{ολ}} \quad \text{και} \quad P_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} P_{\text{ολ}} \Rightarrow$$

$$P_A = N'_A P_{\text{ολ}} \quad \text{και} \quad P_B = N'_B P_{\text{ολ}}$$

$$\text{όπου } N'_A + N'_B = 1$$

Τα γραμμομοριακά κλάσματα στην αέρια φάση παρίστανται ως N' ή X' , ενώ τα αντίστοιχα στην υγρή φάση ως N ή X .

Για την ολική τάση των ατμών $P_{ολ}$ θα ισχύει

$$P_A + P_B = P_{ολ}$$

Το χημικό δυναμικό του κάθε συστατικού στο αέριο διάλυμα θα δίνεται από τη σχέση

$$\mu_{A,g} = \mu_{A,g}^o + RT \ln P_A \quad \text{και} \quad (32)$$

$$\mu_{B,g} = \mu_{B,g}^o + RT \ln P_B$$

όπου $\mu_{A,g}^o$ και $\mu_{B,g}^o$ το πρότυπο χημικό δυναμικό των καθαρών συστατικών A και B σε πίεση $P=1\text{ bar}$ και P_A και P_B οι μερικές πιέσεις των συστατικών του αέριου διαλύματος.

Αντικαθιστώντας στην εξίσωση 32 το P_A με $N'_A P_{ολ}$ (νόμος του Dalton) προκύπτει η σχέση

$$\mu_{A,g} = \mu_{A,g}^o + RT \ln P_{ολ} + RT N'_A \quad (33)$$

Οι δύο πρώτοι όροι του δεξιού μέρους της εξίσωσης,

$$\mu_A^* = \mu_{A,g}^o + RT \ln P_{ολ}$$

δίνουν το χημικό δυναμικό μ_A^* του καθαρού συστατικού A υπό πίεση $P_{ολ}$, με αποτέλεσμα να καταλήξουμε στην εξάρτηση του χημικού δυναμικού του συστατικού A από το γραμμομοριακό του κλάσμα στο αέριο μίγμα

$$\mu_{A,g} = \mu_A^* + RT \ln N'_A \quad (34)$$

Ακριβώς το ίδιο ισχύει και για το συστατικό B

$$\mu_{B,g} = \mu_{B,g}^* + RT \ln N'_B$$

Όπου N'_A και N'_B τα γραμμομοριακά κλάσματα των A και B στην αέρια φάση.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν επίσης τα διαλύματα των αερίων σε υγρά. Η διαλυτότητα ενός αερίου σε υγρό εξαρτάται από τη φύση του αερίου, την πίεση και τη θερμοκρασία. Ο Henry (1803) βρήκε μια απλή εμπειρική σχέση, η οποία δίνεται από την εξίσωση 35, σύμφωνα με την οποία, σε σταθερή θερμοκρασία και υπό την προϋπόθεση ότι η μοριακή κατάσταση του αερίου παραμένει σταθερή, η ποσότητά του, που μπορεί να διαλυθεί στη μονάδα όγκου ενός υγρού, είναι ανάλογη της πίεσης που εξασκείται στην επιφάνεια του υγρού.

$$C = \frac{m}{V} = KP \quad (35)$$

όπου C η συγκέντρωση του αερίου στο υγρό, P η μερική πίεση του αερίου στην αέρια φάση (=με την ολική πίεση στην περίπτωση ενός μόνο αερίου) και K η σταθερά *Henry*, η οποία δίνει τη συγκέντρωση του αερίου στο υγρό σε πίεση ίση με 1 bar. Οι διαστάσεις της σταθεράς K είναι $\text{molL}^{-1}\text{bar}^{-1}$. Η σταθερά *Henry* εξαρτάται από τη φύση του αερίου και έχει για διαφορετικά αέρια διαφορετικές τιμές.

Πίνακας 2: Σταθερά *Henry* διαφόρων αερίων

Αέριο	K (mMbar ⁻¹)	Αέριο	K (mMbar ⁻¹)
O ₂	1.25	H ₂	0.78
N ₂	0.65	CO	0.95
CH ₄	1.32	Ar	1.4

Η αύξηση της θερμοκρασίας, στην περίπτωση των αερίων που κατά τη διάλυσή τους δεν αλλοιώνουν τις ιδιότητές τους, οδηγεί σε ελάττωση της συγκέντρωσής τους στο υγρό. Για μικρή περιοχή θερμοκρασιών η εξάρτηση δίνεται από την εξίσωση 36

$$\ln \frac{C_1}{C_2} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (36)$$

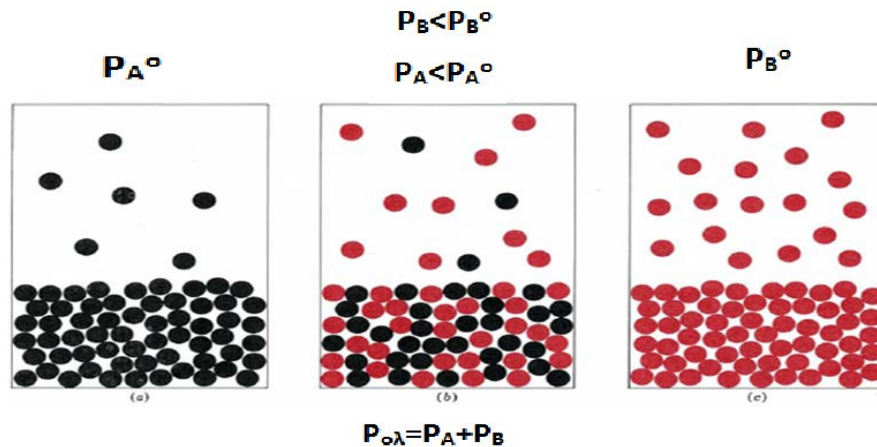
όπου ΔH η *θερμότητα διάλυσης* του αερίου και C_1, C_2 οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις του αερίου στις θερμοκρασίες T_1 και T_2 .

6. Διαλύματα υγρών σε υγρά

Έστω ένα δυαδικό σύστημα, που αποτελείται από τα υγρά A και B. Γνωρίζουμε ήδη, ότι κάθε καθαρό υγρό σε συγκεκριμένη θερμοκρασία, που βρίσκεται σε ισορροπία με τους υπερκείμενους ατμούς του, έχει μια τάση ατμών P^o χαρακτηριστική για το υγρό. Κατά την ανάμιξη δύο υγρών A και B προς δημιουργία ενός διαλύματος, η τάση ατμών του συστήματος μετά την αποκατάσταση της θερμοδυναμικής ισορροπίας, είναι αποτέλεσμα της συνεισφοράς των μερικών πιέσεων και των δύο συστατικών.

Στα συστήματα αυτά η μερική τάση ατμών καθενός από τα δύο υγρά συστατικά στην αέρια φάση – που βρίσκεται σε ισορροπία με την υγρή φάση σε ορισμένη σταθερή θερμοκρασία – είναι μικρότερη από την τάση ατμών του συστατικού αυτού σε καθαρή κατάσταση και στην ίδια θερμοκρασία (*Νόμος της αμοιβαίας ταπείνωσης της τάσης των ατμών*) (Βλέπε Σχ. 5).

Τα συστήματα αυτά, όπως θα δούμε παρακάτω, μπορεί να συμπεριφέρονται ιδανικά (να ακολουθούν το νόμο του Raoult), ή να εμφανίζουν θετικές ή αρνητικές αποκλίσεις από το νόμο αυτό. Ο νόμος του Raoult αποτελεί κριτήριο ιδανικής ή μη ιδανικής συμπεριφοράς αυτών των συστημάτων.



Σχήμα 5: Τάση ατμών δύο καθαρών υγρών και μίγματος αυτών.

Η ολική τάση των ατμών ($P_{ολ}$), καθώς και οι μερικές τάσεις (P_i) των ατμών των δύο συστατικών, αποτελούν σημαντικές παραμέτρους, με τη βοήθεια των οποίων μπορεί να καθορισθεί η ποσοτική σύσταση του κάθε συστατικού στην υγρή και στην αέρια φάση. Συνήθως, κατά τη μελέτη των συστημάτων αυτών παριστάνουμε τα γραμμομοριακά κλάσματα των συστατικών στην υγρή φάση με N ή X και τα αντίστοιχα στην αέρια με N' ή X' . Στις παρούσες σημειώσεις τα γραμμομοριακά κλάσματα θα παριστάνονται ως N και N' , για την υγρή και αέρια φάση αντίστοιχα.

Η συμπεριφορά ενός διαλύματος, το οποίο προκύπτει κατά τη διάλυση ενός υγρού σ' ένα άλλο, εξαρτάται από τη σχέση των δυνάμεων μεταξύ των ομοειδών και ετεροειδών μορίων, που απαρτίζουν το διάλυμα.

Αν θεωρήσουμε ότι αναμιγνύουμε το υγρό A με το υγρό B και ορίσουμε τις δυνάμεις μεταξύ των ομοειδών μορίων ως F_{AA} και F_{BB} και τις δυνάμεις μεταξύ των A και B μορίων ως F_{AB} , τότε διακρίνουμε τις ακόλουθες τρεις περιπτώσεις, η κάθε μια εκ των οποίων οδηγεί σε διαφορετική συμπεριφορά του διαλύματος.

$$1. F_{A-B} \cong \sqrt{F_{A-A} F_{B-B}}$$

Οι δυνάμεις που εξασκούνται μεταξύ των ομοειδών και ετεροειδών μορίων, θεωρούνται περίπου ίσες μεταξύ τους, κατά την ανάμιξη δεν παρατηρείται μεταβολή του θερμικού

περιεχομένου, οι θερμοδυναμικές του συναρτήσεις περιγράφονται από τις σχέσεις στο κεφάλαιο 4 και το διάλυμα συμπεριφέρεται ιδανικά (Παραδείγματα στον Πίνακα 3).

$$2. F_{A-B} > \sqrt{F_{A-A}F_{B-B}}$$

Οι δυνάμεις μεταξύ των ετεροειδών μορίων είναι σημαντικά μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες μεταξύ των ομοειδών. Η συμπεριφορά αυτή εμφανίζεται στις περιπτώσεις εκείνες που μεταξύ των Α και Β σχηματίζονται συζεύγματα (Παραδείγματα στον Πίνακα 3).

$$3. F_{A-B} < \sqrt{F_{A-A}F_{B-B}}$$

Οι δυνάμεις μεταξύ των ομοειδών μορίων είναι σημαντικά μεγαλύτερες από τις δυνάμεις μεταξύ των αντίστοιχων ετεροειδών. Αυτή τη συμπεριφορά παρουσιάζουν εκείνα τα μόρια, τα οποία δεν έχουν μεταξύ τους ισχυρούς βαθμούς συγγένειας (Παραδείγματα στον Πίνακα 3).

Πίνακας 3: Διαλύματα υγρών τα οποία συμπεριφέρονται σύμφωνα με το τύπο I, II και III.

Τύπος I $F_{A-B} \cong \sqrt{F_{A-A}F_{B-B}}$	Τύπος II $F_{A-B} > \sqrt{F_{A-A}F_{B-B}}$	Τύπος III $F_{A-B} < \sqrt{F_{A-A}F_{B-B}}$
Βενζόλιο-Τολουόλιο	Πυριδίνη-Μυρμηκικό Οξύ	Χλωροφόρμιο-Αιθυλική Αλκοόλη
Αιθυλική Αλκοόλη-Μεθυλική Αλκοόλη	Πυριμιδίνη-Οξικό Οξύ	Βενζόλιο-Μεθυλική Αλκοόλη
κ-Εξάνιο-κ-Επτάνιο	Χλωροφόρμιο-Ακετόνη	Βενζόλιο-Αιθυλική αλκοόλη
Χλωροβενζόλιο-Βρώμοβενζόλιο	Χλωροφόρμιο-Οξικός αιθυλεστέρας	Ακετόνη-Διθειάνθρακας

6.1 Ιδανικά συμπεριφερόμενα διαλύματα-νόμος του Raoult

Ιδανικά συμπεριφερόμενα διαλύματα είναι αυτά που οι δυνάμεις F_{A-B} ανάμεσα στα ετεροειδή μόρια των δύο υγρών είναι περίπου ίσες με το μέσο γεωμετρικό όρο των δυνάμεων F_{A-A} και F_{B-B} ανάμεσα στα ομοειδή μόρια του κάθε υγρού συστατικού ξεχωριστά. Αποτέλεσμα αυτής της συμπεριφοράς είναι, όπως θα δούμε παρακάτω, τα συστήματα αυτά να παρουσιάζουν κανονικά διαγράμματα τάσης ατμών – σύστασης ή σημείου ζέσης – σύστασης, χωρίς να εμφανίζεται μέγιστο ή ελάχιστο.

Έστω ένα δυαδικό σύστημα, αποτελούμενο από τα υγρά Α και Β, το οποίο συμπεριφέρεται ιδανικά. Γνωρίζουμε ότι κάθε καθαρό υγρό, σε συγκεκριμένη θερμοκρασία, έχει μια τάση ατμών χαρακτηριστική για το υγρό (P^0). Η ανάμιξη των δύο υγρών οδηγεί στη δημιουργία μιας υγρής και μιας αέριας φάσης (ατμών), οι οποίες βρίσκονται σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Στην *αέρια φάση* του συστήματος αυτού, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, οι μερικές τάσεις ατμών (πιέσεις) των δύο υγρών συστατικών A και B, P_A και P_B αντίστοιχα, είναι – σύμφωνα με το *νόμο του Dalton*– ανάλογες των γραμμομοριακών κλασμάτων τους (N') στη φάση αυτή, ενώ η ολική τάση ατμών $P_{ολ}$ ισούται με το άθροισμα των μερικών πιέσεων (τάσεων ατμών) των συστατικών. Δηλαδή ισχύει

$$P_A = \frac{n'_A}{n'_A + n'_B} P_{ολ} \quad \text{και} \quad P_B = \frac{n'_B}{n'_A + n'_B} P_{ολ} \Rightarrow$$

$$P_A = N'_A P_{ολ} \quad \text{και} \quad P_B = N'_B P_{ολ}$$

όπου n'_A και n'_B ο αριθμός των moles των συστατικών A και B στην αέρια φάση.

$$\text{και} \quad N'_A + N'_B = 1$$

Για την ολική τάση των ατμών $P_{ολ}$ θα ισχύει

$$P_A + P_B = P_{ολ}$$

Για την υγρή φάση διαλυμάτων, που συμπεριφέρονται ιδανικά, ο Rault καθόρισε, ύστερα από εκτεταμένες έρευνες, ότι ο λόγος των μερικών πιέσεων των συστατικών του διαλύματος ως προς την τάση των ατμών των καθαρών συστατικών (πριν την ανάμιξη) σε σταθερή θερμοκρασία, είναι ανάλογος των γραμμομοριακών κλασμάτων τους (N) στην υγρή φάση. Δηλαδή ισχύει

$$P_A = N_A P_A^o \tag{37}$$

$$P_B = N_B P_B^o \tag{38}$$

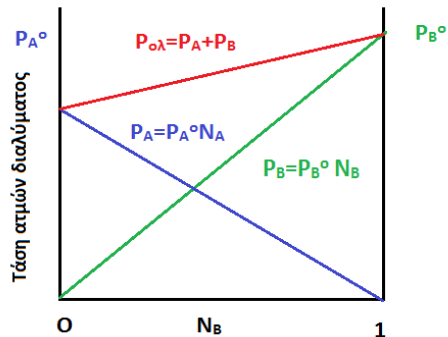
όπου P_A^o , P_B^o είναι οι τάσεις ατμών των καθαρών υγρών A και B στην ίδια θερμοκρασία και N_A και N_B τα αντίστοιχα γραμμομοριακά κλάσματα των συστατικών A και B στο υγρό διάλυμα.

Επειδή όμως ισχύει $N_A + N_B = 1$, από το συνδυασμό των παραπάνω σχέσεων τελικά καταλήγουμε σε

$$P_{ολ} = P_A^o + N_B (P_B^o - P_A^o) \tag{39}$$

Δηλαδή η ολική τάση των ατμών ενός ιδανικά συμπεριφερόμενου διαλύματος μεταβάλλεται γραμμικά ως συνάρτηση του γραμμομοριακού κλάσματος του ενός συστατικού στο διάλυμα (της σύστασης του διαλύματος), μεταξύ των ορίων των τάσεων των ατμών των δύο καθαρών συστατικών P_A^o και P_B^o . Στο Σχήμα 6 δίνεται η γραμμική εξάρτηση των μερικών πιέσεων

P_A και P_B και της ολικής τάσης των ατμών $P_{ολ}$, από το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού B. Με ανάλογο τρόπο θα μπορούσαν οι πιέσεις να δοθούν ως γραμμική εξάρτηση από το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού A.

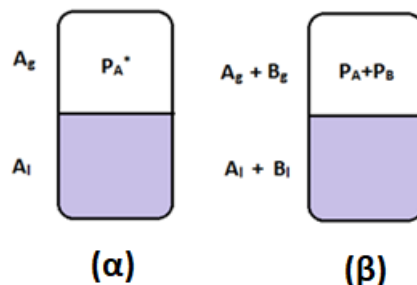


Σχήμα 6: Γραμμική εξάρτηση των μερικών πιέσεων των συστατικών A και B, καθώς και της τάσης των ατμών ενός ιδανικού διαλύματος από τη σύσταση του συστατικού B, για σταθερή θερμοκρασία.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Στους 90°C η τάση ατμών του μεθυλοβενζολίου είναι $53,3 \text{ kPa}$ και αυτή του 1,2-διμεθυλοβενζολίου είναι $20,0 \text{ kPa}$. Ποια είναι η σύσταση ενός υγρού μίγματος που βράζει στους 90°C , όταν η πίεση είναι $0,50 \text{ atm}$; Ποια είναι η σύσταση του ατμού που παράγεται; ($1 \text{ Atm} = 101.325 \text{ kPa}$)

Ο νόμος του Raoult, για ένα δυαδικό σύστημα, μπορεί να αποδειχθεί εύκολα με τη βοήθεια των χημικών δυναμικών των δύο συστατικών A και B.



Σχήμα 7: Καθαρό υγρό σε ισορροπία με τους ατμούς του (α) και δυαδικό διάλυμα ιδανικά συμπεριφερόμενων υγρών A και B σε ισορροπία με τους ατμούς τους (β).

Στην περίπτωση ενός υγρού A, που βρίσκεται σε ισορροπία με τους ατμούς του, το χημικό δυναμικό της καθαρής ουσίας A στην αέριαφάση, $\mu_{A,g}^*$, είναι ίσο με το χημικό δυναμικό της ουσίας στην υγρή, $\mu_{A,l}^*$.

$$\mu_{A,l}^* = \mu_{A,g}^* \quad (40)$$

Όπως ήδη αναφέρθηκε, ο αστερίσκος παραπέμπει σε καθαρή ουσία. Επιπλέον για το χημικό δυναμικό ενός ιδανικού αερίου, όπως ήδη γνωρίζουμε, ισχύει

$$\mu_{A,l}^* = \mu_{A,g}^* = \mu_{A,g}^o + RT \ln \frac{P_A^*}{P^o = 1bar} \quad (40a)$$

όπου $\mu_{A,g}^o$ το πρότυπο χημικό δυναμικό του A σε $P^o=1 \text{ bar}$.

Και στη περίπτωση ενός διαλύματος δύο συστατικών A και B, που βρίσκεται σε ισορροπία με τους ατμούς τους στην αέρια φάση, τα χημικά δυναμικά των δύο συστατικών στην υγρή φάση είναι ίσα με τα αντίστοιχα αυτών στην αέρια. Για το υγρό A θα ισχύει

$$\mu_{A,l} = \mu_{A,g} = \mu_{A,g}^o + RT \ln \frac{P_A}{P^o = 1bar} \quad (41)$$

Όπου P_A η μερική πίεση του συστατικού A

Αν στην εξίσωση 41 αντικαταστήσουμε το $\mu_{A,g}^o$ με αυτό από την εξίσωση 40a, καταλήγουμε στη σχέση

$$\mu_{A,l} = \mu_{A,l}^* - RT \ln \frac{P_A^*}{P^o = 1bar} + RT \ln \frac{P_A}{P^o = 1bar} = \mu_{A,l}^* + RT \ln \frac{P_A}{P_A^*} \quad (42)$$

Άρα, σύμφωνα με την εξίσωση 42, το χημικό δυναμικό του υγρού A ισούται με το χημικό δυναμικό στην καθαρή του κατάσταση και το λόγο του λογάριθμου της μερικής του πίεσης προς την τάση των ατμών του (όταν βρίσκεται σε καθαρή κατάσταση).

Ο Γάλλος χημικός FrancoisRault μετά από έρευνες βρήκε ότι, σε πολλές περιπτώσεις διαλυμάτων, ο λόγος P_A/P_A^* είναι ίσος με το γραμμομοριακό κλάσμα N_A του συστατικού A στο διάλυμα.

$$\frac{P_A}{P_A^*} = N_A \quad (43)$$

Άρα η εξίσωση 42 παίρνει τη μορφή

$$\mu_{A,l} = \mu_{A,l}^* + RT \ln \frac{P_A}{P_A^*} = \mu_{A,l}^* + RT \ln N_A \quad (44)$$

Για το χημικό δυναμικό του κάθε συστατικού, σε δυαδικό διάλυμα αποτελούμενο από τα υγρά A και B, που συμπεριφέρεται ιδανικά, θα ισχύει

$$\mu_{A,l} = \mu_{A,l}^* + RT \ln N_A \text{ και } \mu_{B,l} = \mu_{B,l}^* + RT \ln N_B \quad (45)$$

Επομένως, το χημικό δυναμικό κάθε συστατικού στο διάλυμα εκφράζεται ως προς το χημικό δυναμικό του συστατικού στην καθαρή κατάσταση, δηλαδή για $N=1$, η οποία λαμβάνεται ως πρότυπη κατάσταση του συστατικού A στο διάλυμα.

Ο νόμος του Raoult μπορεί να εξηγηθεί σε μοριακό επίπεδο ως αποτέλεσμα της επίδρασης της διαλυμένης ουσίας στην εντροπία του διαλύματος. Με απουσία διαλυμένης ουσίας τα μόρια του καθαρού υγρού (διαλύτη) έχουν τη τάση να μεταβούν στην αέρια φάση, γεγονός που εκφράζεται από τη τάση ατμών του υγρού. Η προσθήκη μιας ουσίας, προς δημιουργία διαλύματος, προκαλεί μεγαλύτερη αταξία στο σύστημα, σε σχέση με την υπάρχουσα στον καθαρό διαλύτη, άρα και μεγαλύτερη εντροπία. Επειδή, λοιπόν, η εντροπία του διαλύματος είναι μεγαλύτερη από αυτή του καθαρού διαλύτη, τα μόρια στο διάλυμα έχουν μικρότερη τάση φυγής σε σχέση με το καθαρό υγρό. Αυτό εκφράζεται με μείωση της τάσης των ατμών του διαλύτη σε σχέση με το καθαρό υγρό (*Νόμος της αμοιβαίας ταπείνωσης της τάσης των ατμών*).

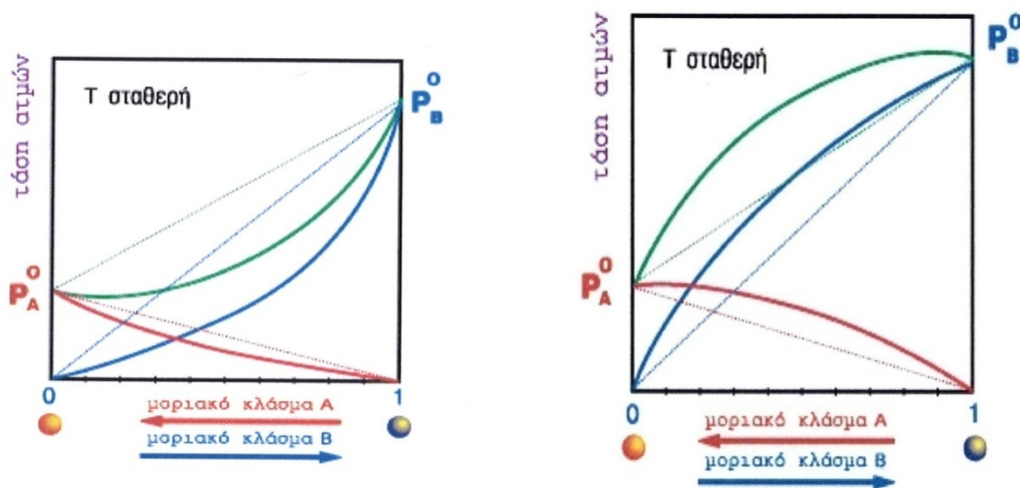
6.2 Μη ιδανικά συμπεριφερόμενα διαλύματα- Νόμος του Henry

Όπως είδαμε στην προηγούμενη ενότητα σε ιδανικά συμπεριφερόμενο διάλυμα δύο συστατικών A και B, οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των ομοειδών και ετεροειδών μορίων μπορούν να θεωρηθούν ίσες μεταξύ τους και η τάση διαφυγής (η μερική τάση των ατμών P_A και P_B κάθε συστατικού) από την υγρή στην αέρια φάση εξαρτάται μόνο από το πλήθος των μορίων, δηλαδή από το γραμμομοριακό κλάσμα των συστατικών στο διάλυμα. Επίσης δεν παρατηρείται μεταβολή του θερμικού περιεχομένου ($\Delta H_{\text{αναμ.}}=0$), καθώς και του όγκου ($\Delta V_{\text{αναμ.}}=0$). Σ αυτές τις περιπτώσεις ισχύει ο νόμος του Raoult.

Σε πολλές όμως περιπτώσεις, όπως αναφέρθηκε ήδη στην αρχή της ενότητας 6, λόγω του γεγονότος ότι οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των ομοειδών και ετεροειδών μορίων δεν μπορούν να θεωρηθούν ίσες μεταξύ τους, έχουμε μεγάλες αποκλίσεις από το νόμο του Raoult. Διακρίνουμε τις περιπτώσεις εκείνες που οι δυνάμεις μεταξύ των ετεροειδών μορίων είναι μεγαλύτερες από τις δυνάμεις μεταξύ των ομοειδών ($F_{A-B} > \sqrt{F_{A-A}F_{B-B}}$) κι εκείνες για τις οποίες ισχύει το αντίστροφο ($F_{A-B} < \sqrt{F_{A-A}F_{B-B}}$).

Στην πρώτη περίπτωση, λόγω του ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ετεροειδών μορίων είναι μεγαλύτερες, παρατηρούνται *αρνητικές αποκλίσεις* από το νόμο του Raoult. Η τάση διαφυγής των μορίων από την υγρή φάση είναι μικρότερη, με αποτέλεσμα, η τάση των ατμών του διαλύματος να είναι χαμηλότερη, από αυτή που προβλέπει θεωρητικά ο νόμος του Raoult. Επιπλέον, παρουσιάζει ένα ελάχιστο, το οποίο εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Στο Σχ. 8Α δίνεται το διάγραμμα της τάσης των ατμών με τη σύσταση ενός δυαδικού συστήματος με αρνητική απόκλιση. Οι ευθείες γραμμές παραπέμπουν στην υποθετική περίπτωση, που το συγκεκριμένο δυαδικό σύστημα θα συμπεριφερόταν ιδανικά, δηλαδή θα ακολουθούσε το νόμο του Raoult. Οι αρνητικές αποκλίσεις μπορούν να ερμηνευθούν ως αποτέλεσμα της δημιουργίας συζευγμάτων μέσω γέφυρας υδρογόνου ή μοριακών ενώσεων. Παραδείγματα δυαδικών συστημάτων, που παρουσιάζουν αρνητικές αποκλίσεις, δίνονται στον Πίνακα 3.

Ακριβώς το αντίθετο συμβαίνει, όταν οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ετεροειδών μορίων είναι μικρότερες. Τότε παρατηρείται *θετική απόκλιση* από το νόμο του Raoult, η τάση διαφυγής είναι μεγαλύτερη και στα διαλύματα αυτά η τάση των ατμών είναι μεγαλύτερη από την προβλεπόμενη από το νόμο του Raoult. Στο Σχ. 8B δίνεται το διάγραμμα της τάσης των ατμών με τη σύσταση ενός δυαδικού συστήματος με θετική απόκλιση. Οι ευθείες γραμμές παραπέμπουν στην υποθετική περίπτωση, που το συγκεκριμένο δυαδικό σύστημα θα συμπεριφερόταν ιδανικά, δηλαδή θα ακολουθούσε το νόμο του Raoult. Παραδείγματα δυαδικών συστημάτων, που παρουσιάζουν αρνητικές αποκλίσεις, δίνονται στον Πίνακα 3.



Σχήμα 8:(A) Διάγραμμα τάσης ατμών-σύστασης ενός διαλύματος A και B, το οποίο παρουσιάζει ελάχιστο και για το οποίο ισχύει $F_{A-B} > \sqrt{F_{A-A}F_{B-B}}$, (B) Διάγραμμα τάσης ατμών-σύστασης ενός διαλύματος A και B, το οποίο παρουσιάζει μέγιστο και για το οποίο ισχύει $F_{A-B} < \sqrt{F_{A-A}F_{B-B}}$.

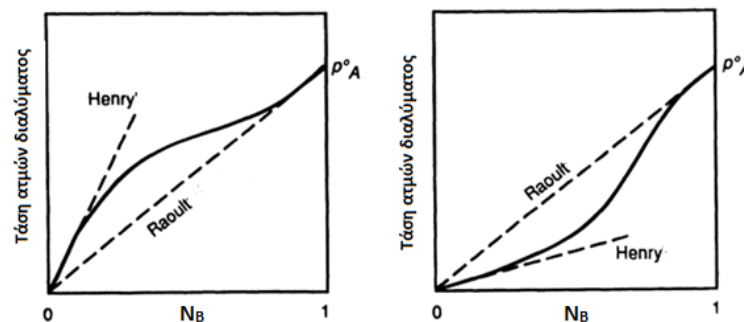
Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα του Σχ. 8, τα πραγματικά διαλύματα δεν υπακούουν στο νόμο του Raoult, δηλαδή δεν ισχύουν για το διαλύτη και τη διαλυμένη ουσία οι εξισώσεις⁴⁵. Παρά ταύτα όμως, στις περιπτώσεις πολύ αραιών πραγματικών διαλυμάτων, ο Άγγλος χημικός William Henry βρήκε πειραματικά ότι για το διαλύτη, στην περιοχή όπου αυτός είναι σε περίσσεια, μπορεί να ισχύσει ο νόμος του Raoult. Αντίθετα για τη διαλυμένη ουσία, η οποία βρίσκεται στο διάλυμα σε πολύ μικρή συγκέντρωση, η τάση των ατμών της είναι ανάλογη του γραμμομοριακού της κλάσματος στο διάλυμα και ανάλογη μιας σταθεράς, η οποία όμως είναι διαφορετική της τάσης των ατμών της στην καθαρή κατάσταση (εξίσωση 46)

$$P_B = N_B K_B \tag{46}$$

Στην έκφραση αυτή, που ονομάζεται *νόμος του Henry*, N_B είναι το γραμμομοριακό κλάσμα της διαλυμένης ουσίας και K_B μια εμπειρική σταθερά, με διαστάσεις πίεσης, η οποία ονομάζεται *σταθερά Henry*.

Όπως μπορούμε να δούμε και από τα διαγράμματα του Σχ. 9, η σταθερά *Henry* για τη διαλυμένη ουσία μπορεί να υπολογισθεί από την εφαπτομένη της πειραματικής καμπύλης σε $N_B=0$ (πολύ αραιό διάλυμα). Ο νόμος του Raoult για το διαλύτη ισχύει στις περιοχές, όπου η συγκέντρωσή του τείνει στη μονάδα ($N_B \sim 1$).

Τα διαλύματα, στα οποία ισχύει για τη διαλυμένη ουσία ο νόμος του Henry και για το διαλύτη ο νόμος του Raoult, ονομάζονται *αραιά ιδανικά διαλύματα*.



Σχήμα 9: Πειραματικός προσδιορισμός της σταθεράς Henry, K , σε αραιό ιδανικό διάλυμα με μέγιστο και ελάχιστο.

Η διαφορετική συμπεριφορά του διαλύτη και της διαλυμένης ουσίας στα αραιά ιδανικά διαλύματα οφείλεται στο γεγονός ότι, ο μεν διαλύτης βρίσκεται σε περιβάλλον παραπλήσιο αυτού στην καθαρή του κατάσταση, ενώ αντιθέτως η διαλυμένη ουσία, η οποία περιβάλλεται από μόρια του διαλύτη, βρίσκεται σε ένα εντελώς διαφορετικό περιβάλλον, σε σχέση με τη καθαρή της κατάσταση.

6.3 Χημικά δυναμικά πραγματικών διαλυμάτων

Στις προηγούμενες ενότητες είδαμε ότι, στη περίπτωση της ιδανικής συμπεριφοράς ενός δυαδικού διαλύματος A και B ισχύει ο νόμος του Raoult και το χημικό δυναμικό του κάθε συστατικού δίνεται από τη σχέση

$$\mu_{A,l} = \mu_{A,l}^* + RT \ln N_A \quad \text{και} \quad \mu_{B,l} = \mu_{B,l}^* + RT \ln N_B$$

όπου $\mu_{A,l}^*, \mu_{B,l}^*$ τα χημικά δυναμικά των καθαρών συστατικών A και B.

Στις περισσότερες όμως περιπτώσεις τα διαλύματα δεν συμπεριφέρονται ιδανικά, με αποτέλεσμα οι προηγούμενες σχέσεις να μην μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μελέτη τους. Η απόρριψη όμως της έννοιας του χημικού δυναμικού θα οδηγούσε σε κατάρρευση του οικοδομήματος της Χημικής Θερμοδυναμικής και γι' αυτό το λόγο η μόνη εκλογή, που απομένει, είναι η αντικατάσταση της συγκέντρωσης του κάθε συστατικού με την αντίστοιχη *ενεργότητα*, δηλαδή τη *δρώσα συγκέντρωση* (σε αναλογία με την πιητικότητα στα αέρια διαλύματα).

Έτσι και στην περίπτωση ενός μη ιδανικού διαλύματος που αποτελείται από το διαλύτη A και τη διαλυμένη ουσία B, το χημικό δυναμικό του κάθε συστατικού μπορεί να δοθεί από τις σχέσεις

$$\mu_{A,l} = \mu_{A,l}^* + RT \ln \alpha_A \quad \text{και} \quad (47)$$

$$\mu_{B,l} = \mu_{B,l}^* + RT \ln \alpha_B \quad (48)$$

όπου α_A η ενεργότητα του διαλύτη A, α_B η ενεργότητα της διαλυμένης ουσίας B και $\mu_{A,l}^*$ και $\mu_{B,l}^*$ τα χημικά δυναμικά των καθαρών συστατικών με ενεργότητα ίση με τη μονάδα.

Στις περιπτώσεις που η σύσταση του διαλύματος εκφράζεται μέσω των γραμμομοριακών κλασμάτων N , η ενεργότητα για το συστατικό A δίνεται από την παρακάτω σχέση

$$\alpha_A = \gamma_{N_A} N_A \quad (49)$$

όπου γ_{N_A} ο *συντελεστής ενεργότητας γραμμομοριακού κλάσματος* του συστατικού A στο διάλυμα. Το ίδιο ισχύει και για το συστατικό B.

Με ανάλογο τρόπο μπορούν να ορισθούν οι συντελεστές ενεργότητας, όταν, αντί για τα γραμμομοριακά κλάσματα, χρησιμοποιηθούν οι μοριακότητες κατά όγκο (molarity) ή κατά βάρος (molality).

$$\alpha_A = \gamma_{m_A} m_A \quad (\text{molality}) \quad \alpha_A = \gamma_{C_A} C_A \quad (\text{molarity}) \quad (50)$$

Η τιμή του συντελεστή ενεργότητας για τα καθαρά συστατικά, καθώς και για διαλύματα που συμπεριφέρονται ιδανικά, είναι ίση με τη μονάδα.

Στη περίπτωση των ιδανικών αραιών διαλυμάτων, τα οποία ακολουθούν το νόμο του Henry, τα προαναφερθέντα ισχύουν για το διαλύτη, ο οποίος βρίσκεται σε περίσσεια, ενώ για τη διαλυμένη ουσία, η συγκέντρωση της οποίας είναι εμφανώς πολύ μικρότερη, ως πρότυπη κατάσταση ορίζεται η άπειρη αραιώση.

7. Διαγράμματα Φάσεων Υγρών Δυαδικών Συστημάτων

Στις περιπτώσεις των ιδανικών διαλυμάτων, χρησιμοποιώντας τους νόμους του Raoult για την υγρή και του Dalton για την αέρια φάση, μπορούμε να υπολογίσουμε τη σχέση, που συνδέει τη σύσταση της αέριας με τη σύσταση της υγρής φάσης, καθώς επίσης και τη γενική σχέση εξάρτησης της ολικής πίεσης από τη σύσταση της υγρής ή της αέριας φάσης.

Στην περίπτωση ενός ιδανικά συμπεριφερόμενου διαλύματος με τα συστατικά A και B, όπως είδαμε και προηγουμένως, για την αέρια φάση ισχύει ο νόμος του Dalton και οι μερικές πιέσεις P_A και P_B είναι

$$P_A = N'_A P'_{o\lambda} \quad \text{και} \quad P_B = N'_B P'_{o\lambda}$$

$$\text{όπου} \quad N'_A + N'_B = 1$$

ενώ για την υγρή φάση σύμφωνα με το νόμο του Raoult, ισχύει

$$P_A = N_A P_A^o \quad \text{και} \quad P_B = N_B P_B^o$$

$$\text{όπου} \quad N_A + N_B = 1$$

Για την ολική πίεση, σύμφωνα με το νόμο του Raoult, θα ισχύει

$$P_{o\lambda} = P_A + P_B = N_A P_A^o + N_B P_B^o \quad (51)$$

Με αντικατάσταση του N_A με $1 - N_B$ καταλήγουμε στη σχέση

$$P_{o\lambda} = P_A^o + (P_B^o - P_A^o) N_B \quad (52)$$

Σύμφωνα με την εξίσωση 52, η ολική πίεση, που εξασκείται σε διάλυμα αποτελούμενο από τα υγρά A και B και το οποίο συμπεριφέρεται ιδανικά, είναι συνάρτηση της σύστασης του διαλύματος (Σχήμα 6).

Επειδή δε, σύμφωνα με το νόμο του Dalton

$$P_B = N'_B P_{o\lambda}$$

το γραμμομοριακό κλάσμα του B στην αέρια φάση, μπορεί να δοθεί από την παρακάτω σχέση

$$N'_B = \frac{N_B P_B^o}{P_A^o + (P_B^o - P_A^o) N_B} \quad (53)$$

η οποία εκφράζει τη σύσταση του συστατικού B στον ατμό, ως συνάρτηση της σύστασής του στην υγρή φάση. Η εξίσωση 53 μας δίνει, επίσης, την πληροφορία ότι για κάθε τιμή του N_B υπάρχει μία μόνο τιμή του N'_B , η οποία είναι διαφορετική από τη N_B και αντιστρόφως, δηλαδή σε σταθερή θερμοκρασία, σε διάλυμα που βρίσκεται σε ισορροπία με τους ατμούς του, η σύσταση του κάθε συστατικού στην αέρια φάση είναι διαφορετική από τη σύστασή του στην υγρή φάση, απ'όπου φαίνεται ότι σε κάθε σύσταση του διαλύματος αντιστοιχεί μία μόνο σύσταση της αέριας φάσης, που είναι, ωστόσο, διαφορετική από τη σύσταση της υγρής φάσης.

Η ολική τάση των ατμών μπορεί επίσης να εκφραστεί και ως συνάρτηση του N'_B , δηλαδή της σύστασης του συστατικού B στην αέρια φάση.

Χρησιμοποιώντας τις σχέσεις

$$P_B = N'_B P_{o\lambda} \text{ και } P_B = N_B P_B^o \Rightarrow$$

καταλήγουμε στην εξίσωση

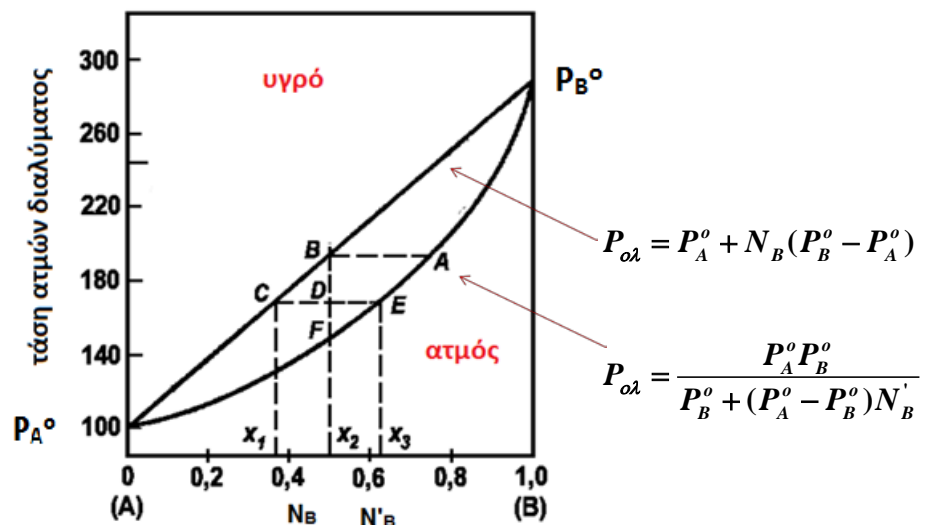
$$P_{o\lambda} = \frac{P_A^o P_B^o}{P_B^o + (P_A^o - P_B^o) N'_B} \quad (54)$$

Παρατηρούμε, ότι, ενώ η $P_{o\lambda}$ είναι γραμμική συνάρτηση της σύστασης του N_B στην υγρή φάση, η εξάρτηση του $P_{o\lambda}$ από το N'_B (εξ. 54) στην αέρια φάση είναι μη γραμμική. Με τον ίδιο συλλογισμό μπορούμε να εκφράσουμε την $P_{o\lambda}$ ως συνάρτηση του N_A .

Στο Σχήμα 10, το οποίο ονομάζεται και *διπλό διάγραμμα τάσης ατμών-σύστασης* ενός δυαδικού συστήματος, δίνεται για σταθερή θερμοκρασία, γραφικά, η εξάρτηση του $P_{o\lambda}$ από τη σύσταση του πηχτικότερου συστατικού B στην υγρή και στην αέρια φάση, μεταξύ των τιμών της τάσης των ατμών των καθαρών συστατικών P_A^o και P_B^o . Το διπλό διάγραμμα τάσης

ατμών-σύστασης στο Σχ. 10 δείχνει παραστατικά τη διαφορά της σύστασης των Α και Β στην περιοχή του ατμού και του υγρού, για μια δεδομένη $P_{ολ}$. Το N_B είναι το γραμμομοριακό κλάσμα της ουσίας Β στην υγρή φάση και το N'_B το γραμμομοριακό του Β στην αέρια φάση. Η περιοχή, που βρίσκεται επάνω από την ευθεία $P_A^o - P_B^o$, ορίζει την περιοχή όπου το σύστημα βρίσκεται υπό υψηλή πίεση ώστε να βρίσκεται μόνο στην υγρή φάση, ενώ κάτω από την καμπύλη $P_A^o - P_B^o$ το σύστημα βρίσκεται υπό τόσο χαμηλή πίεση, ώστε να βρίσκεται μόνο στην αέρια φάση. Η περιοχή, που βρίσκεται μεταξύ της ευθείας και της καμπύλης, αντιστοιχεί σε διφασικό σύστημα, στο οποίο συνυπάρχουν η υγρή και η αέρια φάση.

Το σημείο C στην ευθεία δίνει τη σύσταση της υγρής φάσης x_1 σε μια τιμή τάσης ατμών και το σημείο E τη σύσταση της αέριας φάσης x_3 , που είναι σε ισορροπία με το υγρό, στην ίδια πίεση. Από το Σχ. 10 μπορούμε να εξαγάγουμε το συμπέρασμα ότι, η σύσταση x_3 του συστατικού Β στην αέρια φάση είναι μεγαλύτερη από τη σύσταση x_1 του συστατικού Β στην υγρή φάση, άρα η αέρια φάση είναι πλουσιότερη ως προς το πτητικότερο συστατικό Β. Ένα σημείο, το οποίο βρίσκεται στη διφασική περιοχή μεταξύ της ευθείας και της καμπύλης (π.χ. το σημείο D), υποδεικνύει τη συνύπαρξη των δύο φάσεων κι επιπλέον δίνει και τη σχετική αναλογία των ποσοτήτων των δύο φάσεων



Σχήμα 10: Διπλό διάγραμμα τάσης ατμών σύστασης ενός δυαδικού διαλύματος.

Για την εύρεση αυτής της σχετικής αναλογίας χρησιμοποιούμε τον κανόνα του μοχλού. Για τη σύσταση x_2 , η οποία βρίσκεται εντός της διφασικής περιοχής, η τομή της κάθετης ευθείας, που περνά από τη σύσταση x_2 , με την παράλληλη, που τέμνει την ευθεία CE στο σημείο D, μας δίνει τα μήκη CD και DE επί της ευθείας. Σύμφωνα με τον κανόνα του μοχλού ισχύει τότε

$$w_{υγρού} CD = w_{ατμού} DE \quad \eta$$

$$\frac{w_{υγρού}}{w_{ατμού}} = \frac{DE}{CD} \quad (55)$$

όπου $w_{υγρού}$ και $w_{ατμού}$ οι ποσότητες της υγρής και αέριας φάσης αντίστοιχα.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Ιδανικόδιάλυμα που αποτελείται από 5 mol βενζολίου (B) και 3.25 mol τολουολίου (T) τοποθετείται σε κύλινδρο, που φέρει έμβολο. Στους 298 K η πίεση των καθαρών υγρών είναι $P_B^o = 96.4$ Torr για το βενζόλιο και $P_T^o = 28.9$ Torr για το τολουόλιο. Να βρεθεί πότε εμφανίζεται ο πρώτος ατμός εντός του κυλίνδρου, κάτω από τις συγκεκριμένες συνθήκες, και να υπολογισθεί η σύστασή του. (1 Atm = 760 Torr)

Λύσις

Τα γραμμομορικά κλάσματα των συστατικών είναι

$$N_B = 0.606 \quad \text{και} \quad N_T = 0.394$$

Η ολική πίεση πάνω από το διάλυμα είναι

$$P_{ολ} = N_B P_B^o + N_T P_T^o = 0.606 \times 96.4 + 0.394 \times 28.9 = 69.8 \text{ Torr}$$

Ο ατμός εμφανίζεται, όταν η πίεση μειωθεί και γίνει ίση με την ολική πίεση, δηλαδή ίση με 69.8 Torr.

Σύμφωνα με την εξίσωση 54, η ολική πίεση εξαρτάται από τη σύσταση του ενός από τα δύο συστατικά (του πιητικότερου) στην αέρια κατάσταση, από την παρακάτω σχέση

$$P_{ολ} = \frac{P_A^o P_B^o}{P_B^o + (P_A^o - P_B^o) N_B'}$$

η οποία για τη συγκεκριμένη άσκηση παίρνει τη μορφή

$$P_{ολ} = \frac{P_B^o P_T^o}{P_B^o + (P_T^o - P_B^o) N_B'}$$

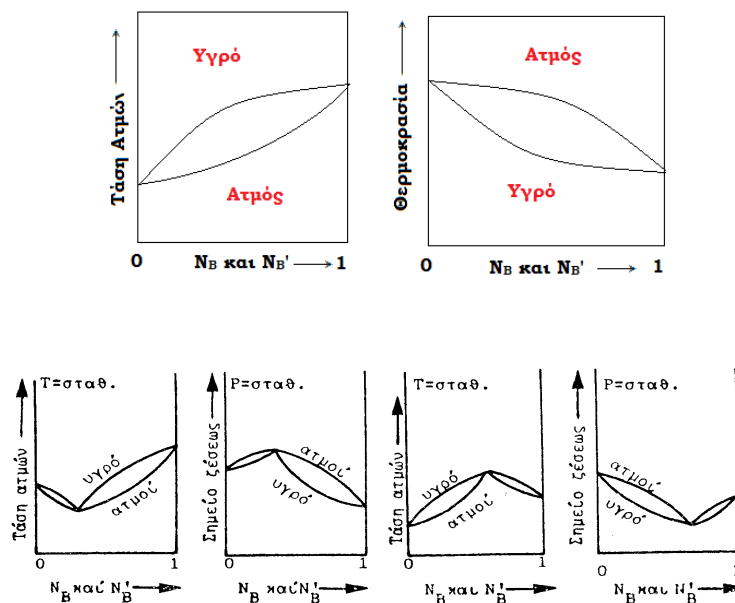
Η αντικατάσταση των μεγεθών με τις αντίστοιχες τιμές τους μας δίνει

$$N_B' = 0.837 \quad \text{και} \quad N_T' = 0.163.$$

Παρατηρούμε ότι οι ατμοί, που σχηματίζονται, είναι πλουσιότεροι ως προς το πιητικότερο συστατικό, δηλαδή το βενζόλιο.

Η μελέτη αυτών των διαγραμμάτων είναι πολύ χρήσιμη κατά την λεγόμενη *ισόθερμη απόσταξη*, δηλαδή κατά το διαχωρισμό των συστατικών του διαλύματος με μεταβολή της πίεσης υπό σταθερή θερμοκρασία. Στην πράξη όμως και από οικονομικής άποψης, είναι πιο πρακτικό, για το διαχωρισμό των συστατικών μέσω απόσταξης, να κρατάμε την πίεση σταθερή (π.χ. κανονική πίεση ~1 bar) και να μεταβάλουμε τη θερμοκρασία.

Τα διαγράμματα σ' αυτή την περίπτωση ονομάζονται *διπλά διαγράμματα θερμοκρασίας-σύστασης* και λαμβάνονται σε σταθερή πίεση, η οποία συνήθως είναι η ατμοσφαιρική και έχουν τη μορφή του παρακάτω σχήματος 11. Συνήθως για το σχεδιασμό των καμπυλών ως σύσταση χρησιμοποιείται το γραμμομοριακό κλάσμα του πιο πτητικού συστατικού.



Σχήμα 11: Διπλά διαγράμματα τάσης ατμών-σύστασης και τα αντίστοιχα θερμοκρασίας-σύστασης για ιδανικό δυαδικό σύστημα (επάνω) και για συστήματα που δεν υπακούουν στο νόμο του Raoult (κάτω).

Τα διαγράμματα αυτά προκύπτουν από τα αντίστοιχα προηγούμενα τάσης ατμών-σύστασης, χρησιμοποιώντας την εξίσωση Clausius-Clapeyron, θεωρώντας την πίεση σταθερή και υπολογίζοντας τη σχέση μεταξύ της θερμοκρασίας με τη σύσταση. Οι σχέσεις όμως αυτές δεν έχουν απλή μορφή, όπως οι εξισώσεις 52 και 54. Γι' αυτό τα διπλά διαγράμματα σύστασης θερμοκρασίας, υπό σταθερή πίεση, καράσσονται με τη βοήθεια πειραματικών δεδομένων, δηλαδή μέσω προσδιορισμού του σημείου ζέσης, ως προς τη σύσταση του υγρού διαλύματος και του ατμού.

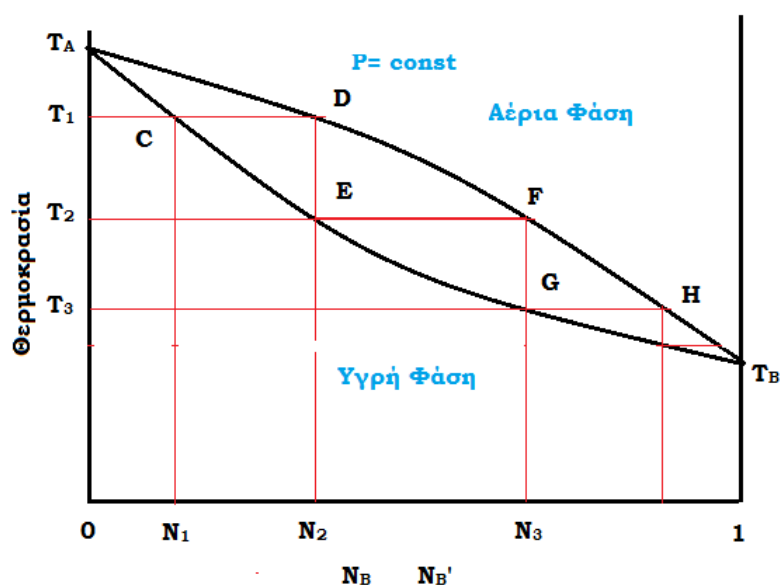
Στο Σχ. 11α δίνεται ένα τυπικό παράδειγμα διπλού διαγράμματος τάσης ατμών σύστασης και το αντίστοιχο σύστασης-σημείου ζέσης για δυαδικό διάλυμα, που υπακούει στο νόμο του Raoult (ιδανικό διάλυμα). Παρατηρούμε όμως ότι και τα δύο διαγράμματα (υγρό, ατμός) δεν είναι ευθείες, επειδή η εξάρτηση του σημείου ζέσης με τη σύσταση δεν είναι γραμμική συνάρτηση. Τα διαγράμματα μπορεί κανείς να τα θεωρήσει ως αντίστροφα. Το συστατικό με τη χαμηλότερη τάση ατμών, έχει υψηλότερο σημείο ζέσης και αντίστροφα. Επίσης, αναστραμμένες είναι και οι περιοχές των δύο φάσεων. Η καμπύλη του υγρού δίνει τη μεταβολή του σημείου ζέσεως με τη σύσταση και η καμπύλη του ατμού δίνει τη θερμοκρασία συμπύκνωσης με τη σύσταση. Στο ίδιο σχήμα (Σχ. 11β) δίνονται, επίσης, και τα αντίστοιχα διαγράμματα θερμοκρασίας-σύστασης για διαλύματα, που δεν συμπεριφέρονται ιδανικά (βλέπε επόμενη ενότητα).

Και στην περίπτωση των διαγραμμάτων θερμοκρασίας-σύστασης βλέπουμε, ότι σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, η σύσταση των ατμών είναι πλουσιότερη στο συστατικό, το οποίο είναι πτητικότερο του άλλου. Στο φαινόμενο αυτό στηρίζεται και ο διαχωρισμός δύο υγρών από ένα διάλυμα, με βάση την *απόσταξη*. Ο τρόπος λειτουργίας μπορεί να εξηγηθεί με απλό τρόπο παρακάτω.

Έστω ένα ιδανικό διάλυμα που αποτελείται από τα υγρά A και B του οποίου το διπλό διάγραμμα θερμοκρασίας-σύστασης δίνεται στο Σχήμα 12. Η κάτω καμπύλη δίνει τα σημεία ζέσης του διαλύματος, ως συνάρτηση της σύστασης N_B του πτητικότερου συστατικού B και η επάνω καμπύλη τα σημεία συμπύκνωσης των ατμών, ως συνάρτηση της σύστασης N_B' των ατμών του B. Όπου T_A και T_B τα σημεία ζέσης των καθαρών υγρών A και B, από τα οποία το B είναι πτητικότερο του A. Σε θερμοκρασίες κατώτερες των σ.ζ., το σύστημα βρίσκεται στην υγρή φάση, ενώ σε θερμοκρασίες ανώτερες των σημείων συμπύκνωσης, αυτό βρίσκεται στην αέρια φάση.

Έστω διάλυμα σύστασης ως προς το B, N_1 , του οποίου αυξάνουμε τη θερμοκρασία. Μπορούμε να εξετάσουμε αρχικά τι ακριβώς συμβαίνει κατά την άνοδο της θερμοκρασίας, με το υγρό και κατόπιν με τους ατμούς του διαλύματος. Όταν η θερμοκρασία γίνει ίση με T_1 , σύμφωνα με το Σχ. 12 (σημείο C), το υγρό μίγμα αρχίζει να βράζει και δημιουργούνται ατμοί, η σύσταση των οποίων είναι N_2 ($>N_1$, σημείο D), δηλαδή οι ατμοί του είναι εμπλουτισμένοι ως προς το πτητικότερο συστατικό B. Αν θεωρήσουμε ότι ο δημιουργούμενος ατμός απομακρύνεται συνεχώς από το σύστημα, τότε στο διάλυμα κατά τη διάρκεια του βρασμού επέρχεται ελάττωση της σύστασης του B, άρα αύξηση της σύστασης του A. Η αύξηση αυτή της σύστασης του A οδηγεί στην αύξηση του σημείου ζέσης του μίγματος. Αλλά και σε μια υψηλότερη τιμή της θερμοκρασίας, πάλι η σύσταση του διαλύματος θα είναι φτωχότερη της προηγούμενης, ως προς το συστατικό B, με αποτέλεσμα η συνεχιζόμενη θέρμανση, μέχρι τη θερμοκρασία T_A , να οδηγεί στην πλήρη απομάκρυνση του B από το διάλυμα και τελικά η υγρή φάση να αποτελείται μόνο από το συστατικό A.

Αν τώρα, για να μελετήσουμε τους ατμούς, ξεκινήσουμε πάλι από διάλυμα σύστασης N_1 ως προς το Β, όπως είδαμε και προηγούμενως, η σύσταση των ατμών είναι $N_2 (>N_1)$, δηλαδή πλουσιότεροι ως προς το συστατικό Β. Αν με κατάλληλη διάταξη γίνει η συμπύκνωση των ατμών, παίρνουμε υγρό σύστασης N_2 ως προς το Β, το οποίο τώρα θα βράζει στη θερμοκρασία T_2 και θα δίνει ατμούς με σύσταση $N_3 (>N_2)$. Μέσω δύο βρασμών-συμπυκνώσεων καταλήγουμε, λοιπόν, σε υγρό (διάλυμα), το οποίο είναι κάθε φορά και πιο εμπλουτισμένο στο συστατικό Β. Συνεχίζοντας αυτή τη διεργασία καταλήγουμε σε συμπύκνωμα/απόσταγμα, το οποίο θα αποτελείται μόνο από το υγρό Β και θα βράζει στους $T_B^\circ\text{C}$.



Σχήμα 12. Διάγραμμα σημείου ζέσης – σύστασης δυαδικού συστήματος που ακολουθεί το νόμο του Raoult.

Άρα, μέσω επαναλαμβανόμενων αποστάξεων-συμπυκνώσεων, είναι δυνατός ο διαχωρισμός δύο υγρών, από τα οποία το ένα είναι πτητικότερο του άλλου.

Η διεργασία βρασμός-συμπύκνωση ονομάζεται *απλή απόσταξη* και ο ατμός απομακρύνεται και συμπυκνώνεται.

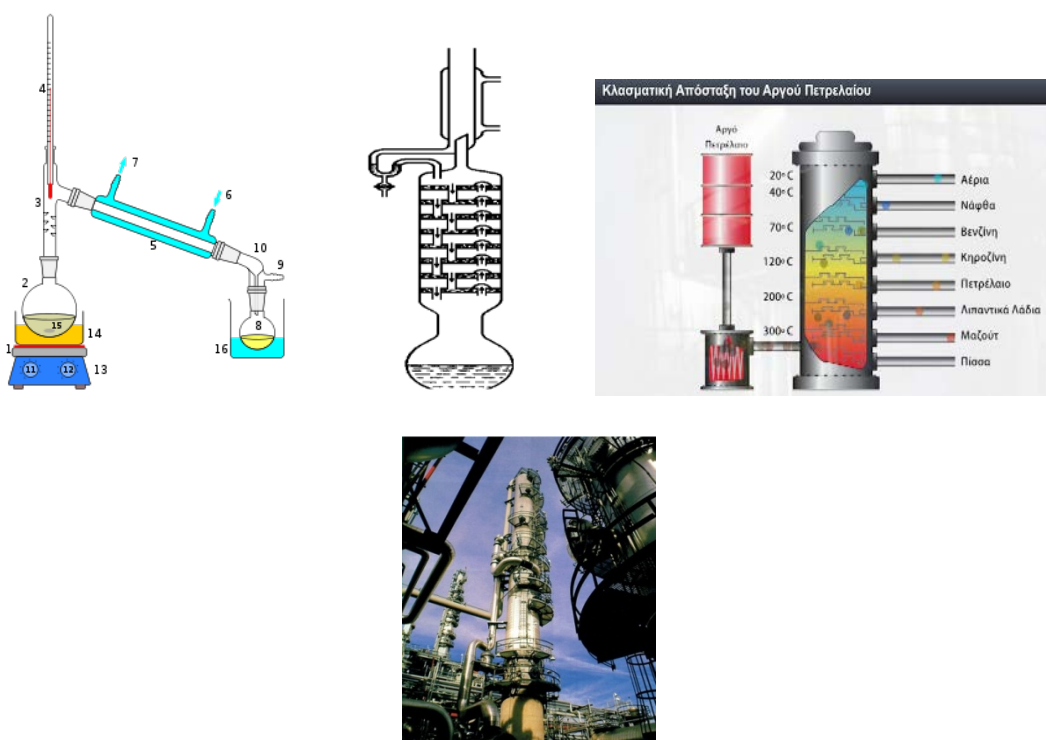
Ανακεφαλαιώνοντας, μπορούμε να πούμε ότι, όταν βράζει ένα τέτοιο σύστημα, τότε:

- Το σημείο ζέσης του διαλύματος (υγρή φάση) συνεχώς ανέρχεται και τείνει στο σημείο ζέσης του λιγότερο πτητικού συστατικού Α.
- Η σύσταση του διαλύματος συνέχεια εμπλουτίζεται σε λιγότερο πτητικό συστατικό, το οποίο τελικά απομένει στον αποστακτήρα σε καθαρή κατάσταση.

- Το σημείο ζέσης της αέριας φάσης (δηλαδή του συμπυκνώματος των ατμών) συνέχεια ελαττώνεται και τείνει στο σημείο ζέσης του πιο πτητικού συστατικού Β, επειδή συνέχεια αυξάνεται το μοριακό του κλάσμα στους ατμούς.
- Η σύσταση, τέλος, της αέριας φάσης συνεχώς εμπλουτίζεται σε πτητικό συστατικό, που τελικά αποστάζει σε καθαρή κατάσταση.

Έτσι, στα συστήματα αυτά μπορεί να γίνει τέλειος διαχωρισμός των δύο υγρών συστατικών σε καθαρή κατάσταση.

Η μέθοδος όμως αυτή, από πρακτική άποψη, είναι πολύπλοκη και χρονοβόρα και για το λόγο αυτό ο διαχωρισμός μπορεί να επιτευχθεί απλούστερα με την *κλασματική απόσταξη*, σε συσκευές, που λέγονται *κλασματικές στήλες* (Σχ. 13).



Σχήμα 13: Συσκευή απλής και κλασματικής απόσταξης και κλασματική απόσταξη αργού πετρελαίου.

Στη περίπτωση της κλασματικής απόσταξης, μεταξύ της αποστακτικής φιάλης και του επιθέματος παρεμβάλλεται μια *κλασματική στήλη*, με τη βοήθεια της οποίας οι διαδοχικές αποστάξεις, που προαναφέρθηκαν, μπορούν να λάβουν χώρα αυτόματα. Ο ατμός από τη φιάλη ανέρχεται μέσα από την κλασματική στήλη, έρχεται σε επαφή με μέρος του αποστάγματος, το οποίο έχει συμπυκνωθεί στην κορυφή της στήλης κι επιστρέφει ως υγρό. Κατά την επαφή το λιγότερο πτητικό υγρό του ατμού συμπυκνώνεται, ενώ το πτητικότερο συστατικό εξαερώνεται. Αυτό επαναλαμβάνεται πολλές φορές, μέχρις ότου ο ατμός του πτητικότερου συστατικού φθάσει στην κορυφή της κλασματικής στήλης και το λιγότερο πτητικό υγρό επιστρέφει στο κλασματήρα. Με την παρεμβολή της κλασματικής στήλης το

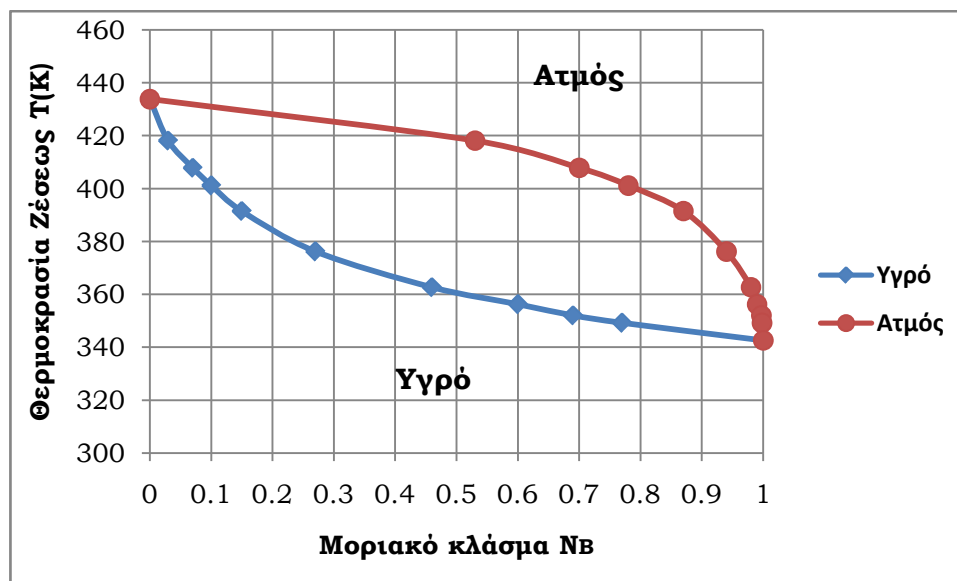
διάλυμα υφίσταται πολλές διαδοχικές συμπικνώσεις κι εξαερώσεις, κάθε μία από τις οποίες εμπλουτίζει ολοένα και περισσότερο τον ατμό ως προς το πτητικότερο συστατικό. Με αυτό το τρόπο είναι δυνατός ο διαχωρισμός δύο υγρών με μικρή διαφορά στο σημείο ζέσης τους. Η απόδοση της κλασματικής στήλης εκφράζεται με τον αριθμό των *θεωρητικών πλακών*, οι οποίες αποτελούν τα υποθετικά εκείνα τμήματα της στήλης, τα οποία ισοδυναμούν με διαδοχικές απλές αποστάξεις.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Δίνεται το δυαδικό σύστημα αιθυλενογλυκόλη-νερό σε πίεση 0.3 Atm, στο οποίο επικρατεί ισορροπία μεταξύ της υγρής και της αέριας φάσης, η οποία εκφράζεται από το παρακάτω διπλό διάγραμμα σ.ζ.-σύστασης N_B , ως προς το πτητικότερο συστατικό (νερό).

Να υπολογισθούν τα εξής

1. Σύσταση υγρού και ατμού στους 360 και 400 K.
2. Αναλογία βαρών της υγρής ως προς την αέρια φάση στο σημείο 380 K/0.5. Να χρησιμοποιηθεί ο κανόνας του μοχλού.



8. Απλά διαγράμματα τάσης ατμών-σύστασης μη ιδανικών διαλυμάτων

Συστήματα που παρουσιάζουν θετικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult.

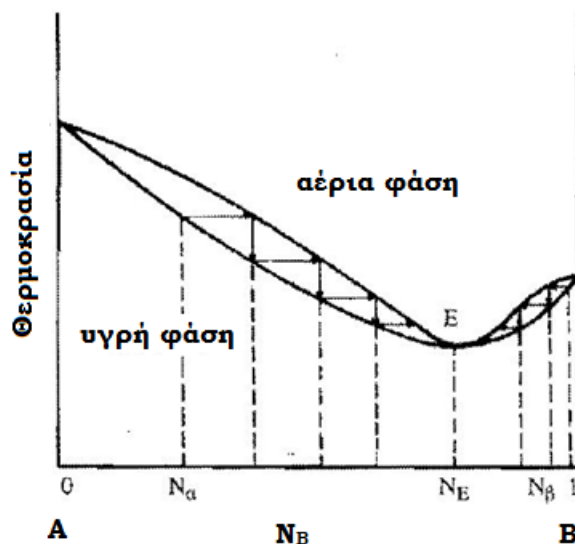
Στα συστήματα αυτά οι δυνάμεις μεταξύ των ετεροειδών μορίων F_{A-B} είναι μικρότερες από το μέσο γεωμετρικό όρο των αντίστοιχων δυνάμεων μεταξύ των ομοειδών μορίων F_{A-A} , F_{B-B} .

Έτσι, στα διαγράμματα σημείου ζέσης – σύστασης των συστημάτων της κατηγορίας αυτής, για ορισμένη και σταθερή εξωτερική πίεση, εμφανίζεται *αζεοτροπικό ελάχιστο*, που αντιστοιχεί στη σύσταση και στο σημείο ζέσης του *αζεοτροπικού μίγματος* (σημείο *E*, με σύσταση N_E), όπως φαίνεται στο σχήμα 14.

Αζεοτροπικά μίγματα ονομάζονται τα διαλύματα σταθερής σύστασης και σταθερού σημείου ζέσης και κατά την απόσταξη συμπεριφέρονται «σαν» χημικές ενώσεις. Δεν πρέπει όμως να θεωρούνται ως τέτοιες, διότι η μεταβολή της εξωτερικής πίεσης προκαλεί μεταβολή τόσο στη σύσταση, όσο και στο σημείο ζέσης του αζεοτροπικού. Η συμπεριφορά αυτή είναι κριτήριο διάκρισης ανάμεσα σε μία καθαρή υγρή χημική ένωση και σ' ένα αζεοτροπικό μίγμα, αφού η σύσταση της χημικής ένωσης δεν αλλάζει με την πίεση.

Ανάλογα με την αρχική σύσταση του διαλύματος (υγρή φάση) κατά την απόσταξη ενός τέτοιου συστήματος με αζεοτροπικό ελάχιστο, παραμένει στον αποστακτήρα καθαρό υγρό A (για $N_B < N_E$) ή B (για $N_B > N_E$), ενώ αποστάζει το αζεοτροπικό μίγμα σα να είναι ενιαία, καθαρή υγρή ουσία.

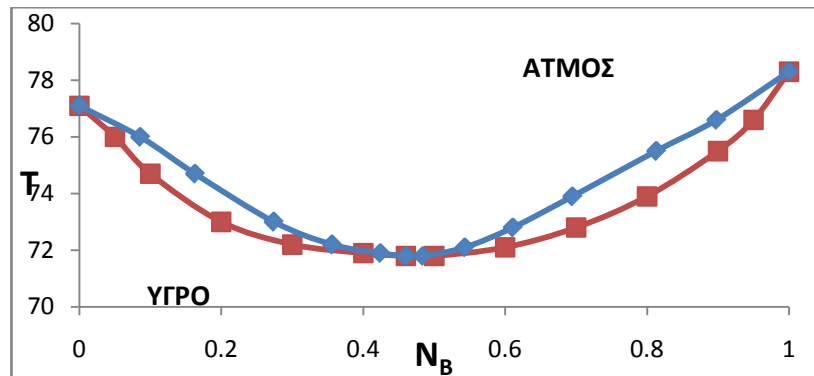
Συστήματα υγρών, που παρουσιάζουν αζεοτροπικό ελάχιστο, δεν μπορούν να διαχωρισθούν στα επιμέρους συστατικά τους. Στις περιπτώσεις που η αρχική συγκέντρωση του συστατικού B είναι $N_B < N_E$, είναι δυνατός ο διαχωρισμός του A στον κλασματήρα και του αζεοτροπικού ως απόσταγμα. Αντίθετα, αν $N_B > N_E$ λαμβάνουμε στον κλασματήρα το συστατικό B σε καθαρή μορφή και το αζεοτροπικό ως απόσταγμα.



Σχήμα 14. Διάγραμμα σημείου ζέσης – σύστασης δυαδικού συστήματος με θετικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult.

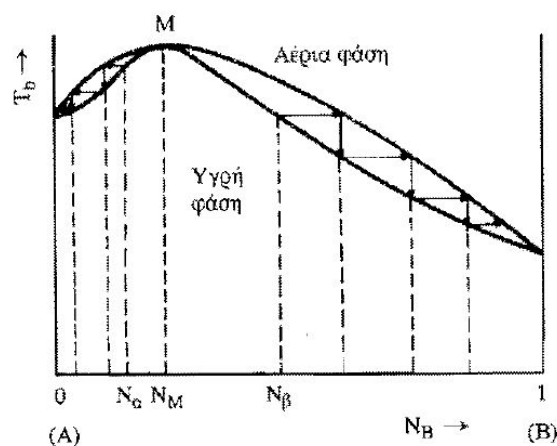
ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Διάγραμμα σημείου ζέσης – σύστασης δυαδικού συστήματος οξικού αιθυλεστερά – αιθανόλης με θετικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult.



Συστήματα που παρουσιάζουν αρνητικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult

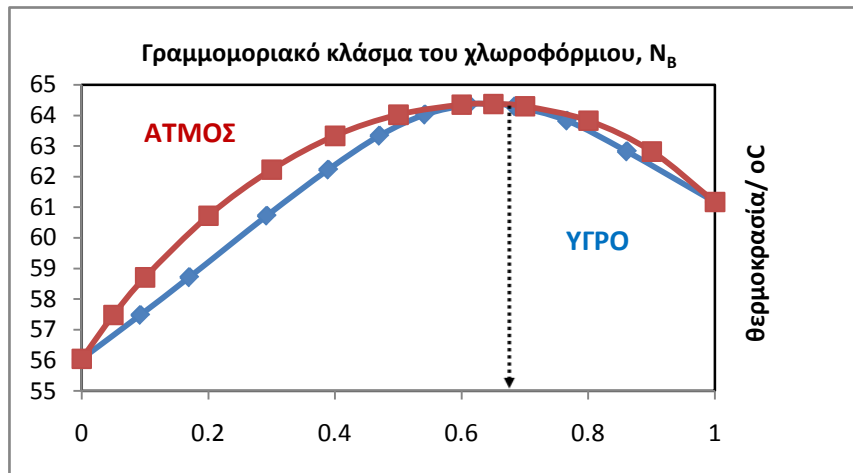
Στα συστήματα που παρουσιάζουν αρνητικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult οι δυνάμεις F_{A-B} είναι μεγαλύτερες από το μέσο γεωμετρικό όρο των δυνάμεων F_{A-A} και F_{B-B} ανάμεσα στα ομοειδή μόρια των καθαρών υγρών συστατικών. Στα διαγράμματα σημείου ζέσης – σύστασης των συστημάτων αυτής της κατηγορίας, εμφανίζεται **αζεοτροπικό μέγιστο** με ορισμένη σύσταση και ορισμένο σημείο ζέσης του αζεοτροπικού μίγματος (**σημείο M**, με σύσταση N_M) για σταθερή εξωτερική πίεση, όπως φαίνεται στο σχήμα 15. Ανάλογα με την αρχική σύσταση του διαλύματος (υγρή φάση), κατά την απόσταξη ενός συστήματος με αζεοτροπικό μέγιστο, παραμένει στον αποστακτήρα το αζεοτροπικό μείγμα σαν να είναι ενιαία υγρή ουσία, ενώ αποστάζει το καθαρό υγρό A (για $N_B < N_M$) ή B (για $N_B > N_M$),



Σχήμα 15. Διάγραμμα σημείου ζέσης – σύστασης δυαδικού συστήματος με αρνητικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult

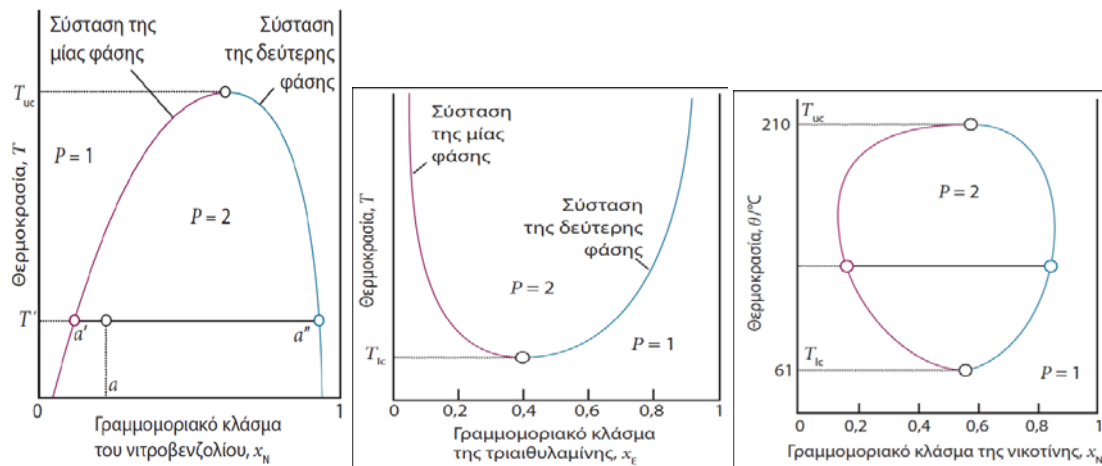
ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Διάγραμμα σημείου ζέσης – σύστασης δυαδικού συστήματος οξικού αιθυλεστέρα – αιθανόλης με θετικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult.



9. Διαλύματα μερικώς αναμίξιμων υγρών

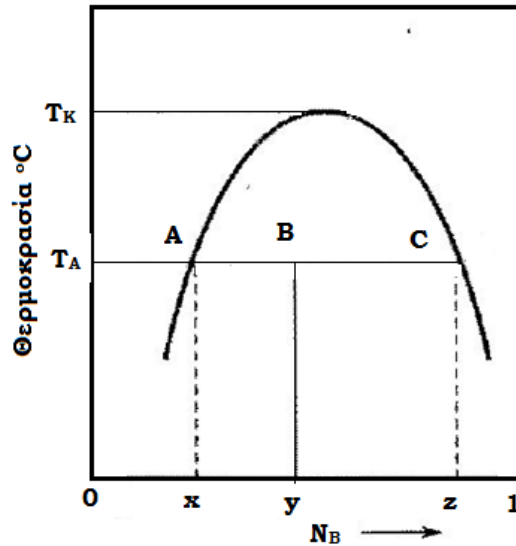
Τα περισσότερα υγρά αναμιγνύονται συνήθως σε όλες τις αναλογίες. Υπάρχουν, ωστόσο, και συστήματα που αποτελούνται από δύο υγρά συστατικά, τα οποία αναμιγνύονται μερικώς. Σε ορισμένη θερμοκρασία και για ορισμένη περιοχή σύστασης, τα συστατικά των συστημάτων αυτών μπορεί να αναμιγνύονται τέλεια, ενώ για άλλη περιοχή σύστασης μπορεί να εμφανίζουν δύο φάσεις, που κάθε μία είναι κορεσμένο διάλυμα του ενός υγρού στο άλλο και αντίθετα. Οι δύο αυτές φάσεις ονομάζονται *συζυγή διαλύματα*. Οι περιοχές, στις οποίες έχουμε τέλεια ανάμιξη (μία μόνο φάση) των δύο υγρών, μεταβάλλουν τα όριά τους με τη θερμοκρασία, η αύξηση της οποίας οδηγεί, ως επί το πλείστον, σε αύξηση της αμοιβαίας διαλυτότητας του ενός υγρού στο άλλο. Μάλιστα, πάνω από μία ορισμένη θερμοκρασία, τα δύο υγρά αναμιγνύονται σε όλες τις αναλογίες. Η θερμοκρασία αυτή λέγεται *κρίσιμη θερμοκρασία διάλυσης* ή *κρίσιμο σημείο μίξης* T_k και είναι χαρακτηριστική παράμετρος για κάθε δυαδικό σύστημα μερικώς αναμίξιμων υγρών (Σχ. 16Α). Υπάρχουν όμως και συστήματα, όπως θα δούμε παρακάτω, στα οποία η αμοιβαία διαλυτότητα των συστατικών τους αυξάνεται με την ελάττωση της θερμοκρασίας, οπότε, κάτω από μία ορισμένη τιμή της, πάλι τα δύο υγρά αναμιγνύονται τέλεια (Σχ. 16Β). Επίσης υπάρχουν και μερικά συστήματα που παρουσιάζουν ταυτόχρονα μέγιστη και ελάχιστη κρίσιμη θερμοκρασία μίξης (Σχ. 16Γ). Στο Σχήμα 16 δίνονται τα διαγράμματα σύστασης-θερμοκρασίας των τριών περιπτώσεων που προαναφέρθηκαν. Απ' όλα αυτά τα συστήματα τα πιο συνηθισμένα είναι αυτά με τη μέγιστη θερμοκρασία μίξης.



Σχήμα 16: Διαγράμματα γραμμομοριακού κλάσματος του ενός συστατικού ως προς τη θερμοκρασία για τις τρεις περιπτώσεις των μερικά αναμιξιμων υγρών: (Α) διάλυμα που παρουσιάζει μέγιστο, (Β) διάλυμα που παρουσιάζει ελάχιστο, (Γ) διάλυμα που παρουσιάζει μέγιστο και ελάχιστο (Πίεση=σταθερή).

Στο Σχήμα 17 δίνεται το διάγραμμα θερμοκρασίας-σύστασης σε σταθερή πίεση για το σύστημα δύο υγρών Α και Β, τα οποία είναι μερικώς αναμίξιμα (δεν αναμιγνύονται πλήρως σε όλες τις αναλογίες, σε όλες τις θερμοκρασίες). Στον άξονα των τετημημένων δίνεται η ποσοτική σύσταση του μίγματος, εκφρασμένη ως το γραμμομοριακό κλάσμα N_B του συστατικού Β, και στον άξονα των τεταγμένων η θερμοκρασία ανάμιξης. Η διερεύνηση του διαγράμματος μας δίνει τις εξής πληροφορίες:

Αν προσθέσουμε στη θερμοκρασία T_A υπό σταθερή πίεση, μικρή ποσότητα του Β σε δείγμα του καθαρού υγρού Α, το υγρό Β διαλύεται στο Α, δημιουργείται διάλυμα του Β στο Α και το δυαδικό σύστημα παραμένει μονοφασικό. Αυξάνοντας την ποσότητα του Β στο Α επέρχεται κάποια στιγμή ο κορεσμός του Β στο Α και από την επιπλέον ποσότητα του Β δημιουργείται ίχνος μιας νέας στοιβάδας, η οποία αποτελείται από το Β, το οποίο όμως είναι κορεσμένο με το Α. Άρα προκύπτει ένα σύστημα δύο υγρών φάσεων σε ισορροπία, που η κάθε μία αποτελεί ένα ξεχωριστό διάλυμα. Στο διάγραμμα του σχήματος 17 η σύσταση της πρώτης αναπαριστάται από το σημείο x και της δεύτερης από το σημείο z. Όταν προστεθεί περισσότερο Β, το Α διαλύεται σε αυτό ελαφρώς, οι συστάσεις όμως των δύο συστημάτων παραμένουν σταθερές x και z. Η προσθήκη επιπλέον Β επιφέρει κάποια στιγμή πλήρη διάλυση του Α στο Β ($N_B > z$), το σύστημα γίνεται ξανά μονοφασικό και λαμβάνει χώρα, μέσω της αύξησης του N_B , απλώς αραίωση του διαλύματος.



Σχήμα 17: Διάγραμμα σημείου μίξεως-σύστασης δύο μερικώς αναμιξιμων υγρών. Στη θερμοκρασία T_A τέλεια μίξη μόνο στις περιοχές $0-x$ και $z-1$. **$0-x$:** Μία υγρή φάση ακόρεστου διαλύματος του B στο A. **$z-1$:** Μία υγρή φάση ακόρεστου διαλύματος του A στο B. Στην περιοχή $x-z$ ισορροπία δύο φάσεων. Σημείο A: Κορεσμός του A με B και εμφάνιση του πρώτου ίχνους της δεύτερης φάσης, η οποία αποτελείται από B κορεσμένο με A. Σημείο C: Κορεσμός του B με A και ίχνη της δεύτερης φάσης, η οποία αποτελείται από Ακορεσμένο με B. Σημείο B: Συνύπαρξη δύο φάσεων σύστασης x και z ως προς B. Οι σχετικές ποσότητες προσδιορίζονται από τον κανόνα του μοχλού

Η μεταβολή της θερμοκρασίας οδηγεί και σε μεταβολή της σύστασης των δύο φάσεων, όπως φαίνεται και στο Σχ. 17. Η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της αμοιβαίας διαλυτότητας των δύο υγρών ουσιών. Δηλαδή, με αύξηση της θερμοκρασίας, το A διαλύει περισσότερο B και το B περισσότερο A. Η επανάληψη των πειραμάτων σε διαφορετικές θερμοκρασίες οδηγεί στην κατασκευή του διαγράμματος φάσεων, που φαίνεται στο Σχ. 17, από το οποίο μπορεί να εξάγει κανείς πολύτιμες πληροφορίες για το συγκεκριμένο δυαδικό σύστημα.

Το διάγραμμα μεταβολής του σημείου μίξης ενός τέτοιου συστήματος με τη σύστασή του – που εκφράζεται συνήθως σε γραμμομοριακό κλάσμα ενός από τα συστατικά – έχει τη μορφή του σχήματος 17. Κάτω από σταθερή πίεση ο νόμος των φάσεων του W. Gibbs για το σύστημα αυτό μπορεί να γραφτεί με τη μορφή

$$\varepsilon = 3 - \Phi \quad (56)$$

απ' όπου προκύπτει ότι – όσο στο σύστημα υπάρχουν δύο φάσεις (Φ) – αυτό θα έχει ένα μόνο βαθμό ελευθερίας (ε) και συνεπώς η θερμοδυναμική του κατάσταση μπορεί να καθορισθεί μόνο από τη σύσταση ή μόνο από τη θερμοκρασία. Έτσι λ.χ. στη θερμοκρασία T_A τα δύο υγρά συστατικά του συστήματος αναμιγνύονται τέλεια για τις συστάσεις, που

περιλαμβάνονται μέσα στις περιοχές μοριακού κλάσματος $0 - x$ και $z - 1$. Στις περιοχές αυτές το σύστημα είναι μονοφασικό. Στην περιοχική μοριακού κλάσματος $x - z$ το σύστημα αποτελείται από δύο φάσεις, κάθε μία από τις οποίες έχει σταθερή σύσταση, που ανταποκρίνεται στις τιμές x και z του μοριακού κλάσματος αντίστοιχα. Σύμφωνα με τον *κανόνα του μοχλού* οι σχετικές ποσότητες των δύο αυτών φάσεων A και B για τη σύσταση π.χ. y του συστήματος δίνονται από τη σχέση

$$\frac{w_A}{w_B} = \frac{BC}{AB} \quad (57)$$

Αυτές οι δύο φάσεις, που βρίσκονται σε ισορροπία, λέγονται *συζυγή διαλύματα* και, όπως είπαμε, είναι κορεσμένα διαλύματα του ενός υγρού στο άλλο και αντίθετα. Από το διάγραμμα φαίνεται ακόμη ότι πάνω από την κρίσιμη θερμοκρασία μείξης (T_K) του συστήματος τα δύο υγρά αναμιγνύονται τέλεια σε όλες τις αναλογίες.

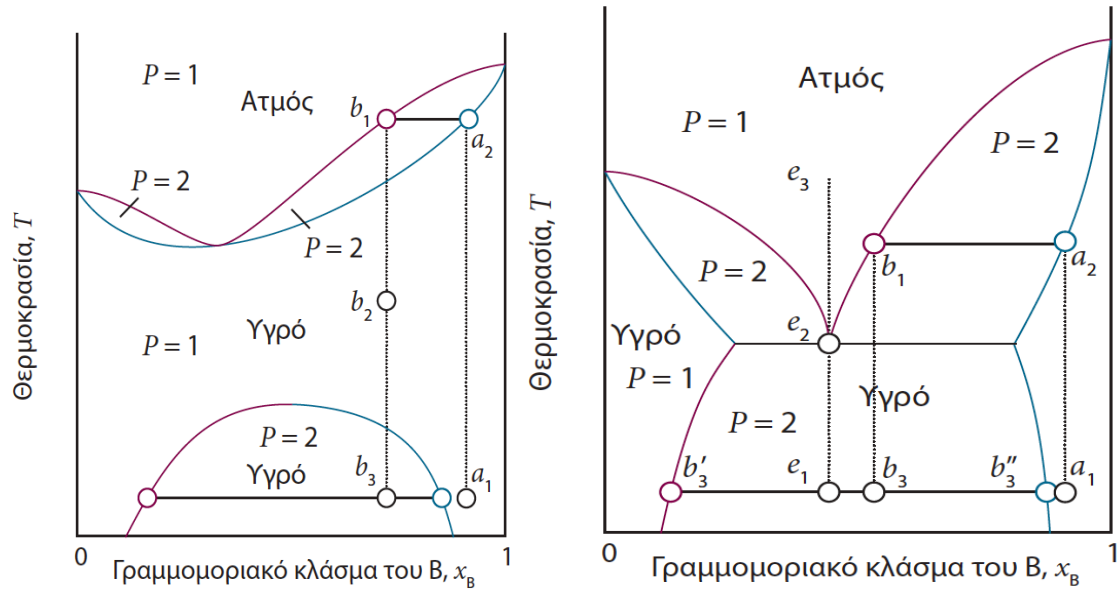
Εκτός των δυαδικών συστημάτων, που εμφανίζουν, με αύξηση της θερμοκρασίας, αύξηση της διαλυτότητας του ενός υγρού στο άλλο και τα οποία αποτελούν την πλειοψηφία, υπάρχουν κι εκείνα που αυξάνουν την αμοιβαία διαλυτότητά τους με μείωση της θερμοκρασίας (π.χ. διαιθυλαιθέρας-νερό). Στα συστήματα αυτά όπως φαίνεται και στο Σχήμα 16B, τα διαγράμματα θερμοκρασίας-σύστασης είναι όμοια με τα προηγούμενα, αλλά ανεστραμμένα. Έτσι στο σύστημα τριαιθυλαμίνη-νερό η κρίσιμη θερμοκρασία μείξης είναι $19\text{ }^\circ\text{C}$, κάτω από την οποία έχουμε ανάμιξη σε οποιαδήποτε αναλογία, ενώ το εσωτερικό τμήμα της καμπύλης μας δίνει το διφασικό σύστημα. Μια εξήγηση αυτής της συμπεριφοράς είναι η δημιουργία σε χαμηλές θερμοκρασίες ασθενών συμπλόκων, ενώ αυξανόμενης της θερμοκρασίας τα σύμπλοκα διασπώνται και οι επί μέρους ουσίες είναι λιγότερο αναμίξιμες μεταξύ τους.

Τέλος, υπάρχουν και συστήματα μερικώς αναμιξιμων υγρών, τα οποία εμφανίζουν μέγιστη κι ελάχιστη θερμοκρασία μείξης. Στις περιπτώσεις αυτές τα υγρά είναι πλήρως αναμίξιμα σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες της ανώτερης κρίσιμης θερμοκρασίας και σε θερμοκρασίες μικρότερες της κατώτερης. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το σύστημα νερό-νικοτίνη, που δίνεται στο Σχήμα 16Γ, στο οποίο τα επί μέρους συστατικά αναμιγνύονται πλήρως, σε θερμοκρασίες υψηλότερες των $208\text{ }^\circ\text{C}$ και κατώτερες των $60.8\text{ }^\circ\text{C}$.

Η προσθήκη τρίτης ουσίας σ' ένα δυαδικό σύστημα μερικώς αναμιξιμων υγρών, έχει σαν αποτέλεσμα την αισθητή μεταβολή της κρίσιμης θερμοκρασίας διάλυσής τους. Στην περίπτωση που η τρίτη ουσία είναι διαλυτή στο ένα μόνο από τα δύο υγρά, η διαλυτότητα των δύο υγρών ελαττώνεται αισθητά, με αποτέλεσμα την αύξηση της κρίσιμης θερμοκρασίας διάλυσης T_K . Το σύστημα νερό-φαινόλη έχει $T_K=68\text{ }^\circ\text{C}$. Η προσθήκη 0.1 M KCl , το οποίο είναι διαλυτό μόνο στο νερό, επιφέρει αύξηση του T_K στους $74\text{ }^\circ\text{C}$, ενώ η προσθήκη ναφθαλενίου (διαλυτό μόνο στη φαινόλη) αυξάνει το T_K στους $86\text{ }^\circ\text{C}$. Αν η τρίτη ουσία είναι

διαλυτή και στα δύο υγρά, αυτό προκαλεί αύξηση της συγγενείας τους κι επιφέρει ελάττωση του T_K (π.χ. προσθήκη ηλεκτρικού οξέος στο σύστημα νερό-φαινόλη).

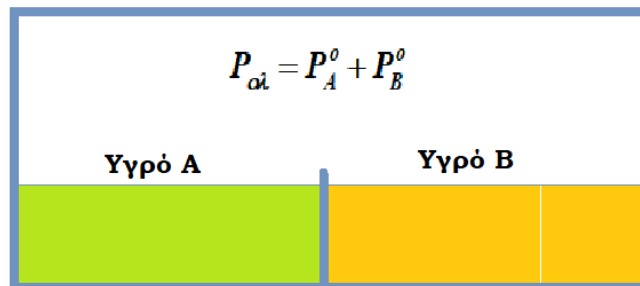
Απόσταξη μερικώς αναμιξιμων υγρών



10. Διαλύματα μη αναμιξιμων υγρών

Εκτός των δύο περιπτώσεων που προαναφέρθηκαν, υπάρχουν πολλά δυαδικά συστήματα υγρών, των οποίων η αμοιβαία διαλυτότητα είναι μηδαμινή, δηλαδή δεν αναμιγνύονται μεταξύ τους. Η παρουσία του ενός συστατικού δεν επηρεάζει τις ιδιότητες του άλλου, άρα δεν επέρχεται καμία αλλοίωση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών τους, λόγω ασήμαντης αναμιξιμότητας. Η τάση των ατμών κάθε συστατικού στο σύστημα είναι ίδια με την τάση των ατμών του καθαρού συστατικού στη συγκεκριμένη θερμοκρασία.

Έστω ένα δυαδικό σύστημα, που αποτελείται από τα μη αναμιξιμα υγρά A και B, των οποίων οι τάσεις των ατμών είναι P_A^0 και P_B^0 .



Σχήμα: Ολικό πίεση ατμών συστήματος δύο μη αναμιξιμων υγρών

Η ολική τάση των ατμών του συστήματος των δύο υγρών θα είναι ίση με

$$P_{ολ} = P_A^o + P_B^o \quad (58)$$

Όπως είναι γνωστό, αν το συστατικό Α τοποθετηθεί μόνο του σε φιάλη και θερμανθεί, ο βρασμός θα ξεκινήσει στη θερμοκρασία στην οποία η P_A^o θα γίνει ίση με την εξωτερική πίεση (π.χ. 1 bar). Το ίδιο ισχύει και για το συστατικό Β. Όταν όμως και τα δύο υγρά βρίσκονται μέσα στη φιάλη, δεν είναι απαραίτητο κάθε τάση ατμών να φθάσει την εξωτερική πίεση, για να ξεκινήσει ο βρασμός. Αρκεί η ολική τάση των ατμών, όπως δίνεται στην εξίσωση 58, να γίνει ίση με την εξωτερική. Αυτό σημαίνει ότι σε σύστημα μη αναμιγνυόμενων υγρών ο βρασμός ξεκινά σε *θερμοκρασίες μικρότερες από τα σημεία βρασμού των δύο συστατικών*.

Επιπλέον, επειδή η τάση των ατμών ως εντατική ιδιότητα είναι ανεξάρτητη από την ποσότητα κάθε υγρού συστατικού, το σημείο ζέσης παραμένει σταθερό μέχρι την απόσταξη και του τελευταίου ίχνους του ενός από τα δύο υγρά.

Η απόσταξη ενός τέτοιου συστήματος μας οδηγεί σε ατμούς των δύο συστατικών, η συμπύκνωση των οποίων θα δώσει δύο διακριτές στοιβάδες των συστατικών Α και Β, όχι όμως σε τυχαία αναλογία, άλλα σε αναλογία που ανταποκρίνεται στην τάση των ατμών των δύο συστατικών στη θερμοκρασία απόσταξης.

Αν P_A και P_B είναι οι μερικές τάσεις των ατμών, που βρίσκονται σε ισορροπία με την υγρή φάση, τότε, σύμφωνα με το νόμο των μερικών πιέσεων του Dalton, ισχύει

$$P_A = N'_A P_{ολ} \quad \text{και} \quad P_B = N'_B P_{ολ}$$

Από τις δύο αυτές απλές σχέσεις προκύπτει

$$\frac{P_A}{P_B} = \frac{N'_A}{N'_B} = \frac{n_A}{n_B} = \frac{W_A}{W_B} \frac{M_B}{M_A} \quad (59)$$

όπου W_A και W_B οι μάζες των συστατικών Α και Β στον ατμό και κατ' επέκταση και στο συμπύκνωμα και M_A και M_B τα μοριακά βάρη αυτών. Από την εξίσωση 59 προκύπτει ακόμη ότι

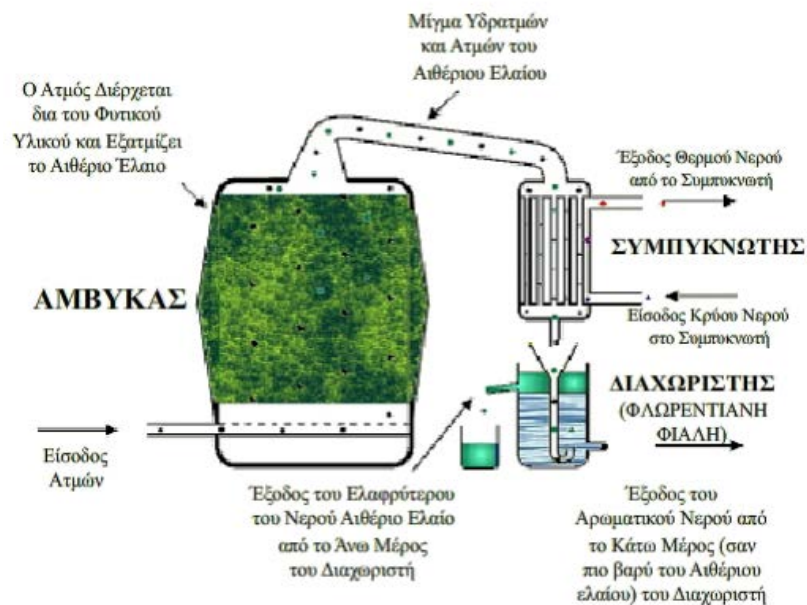
$$\frac{W_A}{W_B} = \frac{P_A}{P_B} \frac{M_A}{M_B} \quad (60)$$

Δηλαδή, το βάρος κάθε ουσίας στο απόσταγμα δεν εξαρτάται μόνο από την τάση των ατμών αλλά και από το γραμμομοριακό του βάρος. Η σχέση 60 είναι γνωστή ως *τύπος της απόσταξης δύο μη αναμιγνυόμενων υγρών*. Είναι δε πολύ χρήσιμος στην πράξη, διότι μας

επιτρέπει να προσδιορίσουμε τη σχέση των βαρών των δύο συστατικών στο απόσταγμα, από τις τάσεις των ατμών και τα μοριακά βάρη τους.

Η απόσταξη υγρών ουσιών, που δεν αναμιγνύονται με το νερό, η οποία είναι γνωστή ως *Απόσταξη με Υδρατμούς*, χρησιμοποιείται πολύ συχνά, τόσο στο εργαστήριο, όσο και στη βιομηχανία για το διαχωρισμό και καθαρισμό υγρών, που έχουν πολύ υψηλό σ.ζ. ή που αποσυντίθενται, όταν θερμανθούν μέχρι το κανονικό σ.ζ. τους. Με 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. Μειονέκτημα της μεθόδου αποτελεί το γεγονός ότι ουσίες χαμηλής πτητικότητας (χαμηλής τάσης ατμών) περιέχονται στο απόσταγμα σε χαμηλές συγκεντρώσεις.

$$\frac{W_{ουσίας}}{W_{H_2O}} = \frac{P_{ουσίας}}{P_{H_2O}} \frac{M_{ουσίας}}{M_{H_2O}} \tag{61}$$



Σχήμα 19: Απόσταξη με υδρατμούς αιθέριου ελαίου.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Οι τάσεις των ατμών του χλωροφορμίου και του βενζολίου σε διάφορες θερμοκρασίες δίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Θερμοκρασία t °C	20	30	40	50	60
P _{C₆H₆} (atm)	0.21	0.326	0.485	0.704	0.993

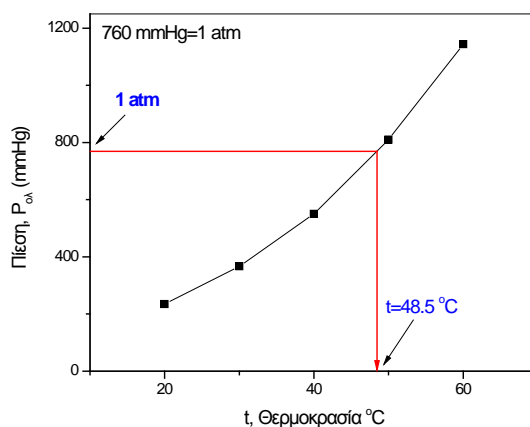
$P_{\text{CHCl}_3}(\text{atm})$	0.1	0.156	0.238	0.362	0.512
---------------------------------	-----	-------	-------	-------	-------

Σε ποια θερμοκρασία, υπό ατμοσφαιρική πίεση, θα αρχίζει να αποστάζει μίγμα των δύο αυτών υγρών, για τα οποία ισχύει ότι δεν είναι αναμιγσίμα.

Σύμφωνα με την εξίσωση 58, ισχύει

$$P_{ολ} = P_{\text{Βενζολίου}}^o + P_{\text{Χλωροφορμίου}}^o$$

Βρίσκουμε την ολική πίεση για κάθε θερμοκρασία και κατασκευάζουμε το παρακάτω διάγραμμα.



Το διάλυμα θα αρχίζει να βράζει, όταν η θερμοκρασία θα ανέβει τόσο, ώστε η τάση των ατμών του συστήματος να γίνει ίση με την εξωτερική πίεση, δηλαδή 1 atm. Αυτό επιτυγχάνεται, όταν η θερμοκρασία γίνει ίση με 48.5 °C.

11. Νόμος της κατανομής

Αν μία ουσία είναι διαλυτή σε δύο υγρά που πρακτικά δεν αναμιγνύονται, 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. 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

$$K = \frac{C_A}{C_B} = \frac{N_A}{N_B} = e^{-\frac{\Delta G^o}{RT}} \quad (62)$$

Η σταθερά K για σταθερή θερμοκρασία λέγεται *συντελεστής κατανομής* 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 μόριά της μετά την αποκατάσταση και της ισορροπίας στο υγρό αυτό.

Η σταθερά K είναι ένα θερμοδυναμικό μέγεθος, το οποίο μπορεί να υπολογισθεί με βάση την ισότητα του χημικού δυναμικού της ουσίας στις δύο φάσεις.

Έστω ότι μια ουσία X κατανέμεται σε δύο υγρές φάσεις A και B . Στην κατάσταση ισορροπίας τα χημικά δυναμικά μ_x της ουσίας X στα δύο υγρά είναι ίσα μεταξύ τους

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

Στην περίπτωση των αραιών διαλυμάτων (ιδανική συμπεριφορά) θα ισχύει

$$\mu_x^{A,*} + RT \ln N_x^A = \mu_x^{B,*} + RT \ln N_x^B \Rightarrow \quad (63)$$

$$\ln \frac{N_x^A}{N_x^B} = -\frac{\mu_x^{A,*} - \mu_x^{B,*}}{RT} = -\frac{\Delta G^o}{RT} \quad (63a)$$

όπου $\mu_x^{A,*}$ και $\mu_x^{B,*}$ τα κανονικά χημικά 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

$$\frac{N_x^A}{N_x^B} = e^{-\frac{\Delta G^o}{RT}} = K \quad (64)$$

Σε αραιά διαλύματα ο λόγος των γραμμομοριακών κλασμάτων ισούται με το λόγο των συγκεντρώσεων και η εξίσωση 64 παίρνει τη μορφή

$$\frac{C_x^A}{C_x^B} = e^{-\frac{\Delta G^o}{RT}} = K \quad (65)$$

Η κατανομή μιας ουσίας μεταξύ δύο υγρών φάσεων έχει πολύ σπουδαιές εφαρμογές, τόσο στο εργαστήριο, όσο και στη βιομηχανία. Χαρακτηριστικές περιπτώσεις αποτελούν οι μέθοδοι εκκύλισης για την απομόνωση και το χαρακτηρισμό χημικών ουσιών. Επίσης στην

αρχή της κατανομής στηρίζονται οι περισσότερες χρωματογραφικές μέθοδοι διαχωρισμού, ανίχνευσης και προσδιορισμού οργανικών κυρίως ενώσεων.

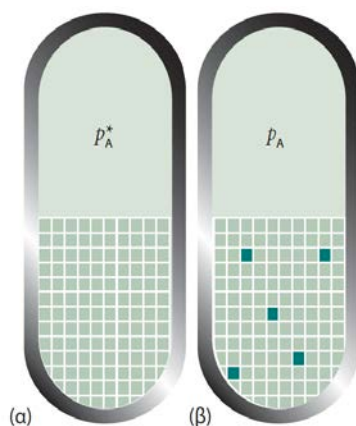
12. Αραιά διαλύματα μη πτητικών υγρών και στερεών σε υγρά-Προσθετικές ιδιότητες

Εκτός των περιπτώσεων, που αναφέρθηκαν προηγουμένως, όπου όλα τα συστατικά του διαλύματος συνεισφέρουν στην ολική πίεση των ατμών πάνω από το διάλυμα, υπάρχουν και συστήματα, τα οποία αποτελούνται από συστατικά, εκ των οποίων μερικά δεν είναι πτητικά, άρα τα μόριά τους δεν μεταβαίνουν στην αέρια φάση και έτσι δεν συνεισφέρουν στην ολική τάση των ατμών πάνω από το διάλυμα. Αραιά διαλύματα αυτών των συστημάτων που περιέχουν μη πτητικές ουσίες, εμφανίζουν μια σειρά χαρακτηριστικών ιδιοτήτων, οι οποίες είναι γνωστές ως *προσθετικές ή αθροιστικές ή και ωσμωτικές ιδιότητες*. Οι ιδιότητες αυτές των διαλυμάτων, οι οποίες θα εξετασθούν αναλυτικά παρακάτω, είναι

- ελάττωση της τάσης των ατμών,
- ανύψωση του σημείου ζέσης,
- ταπείνωση του σημείου πήξης και η
- ωσμωτική πίεση

Για τη μελέτη των ιδιοτήτων που προαναφέρθηκαν, γίνονται οι ακόλουθες δύο παραδοχές

- ✚ Η διαλυμένη ουσία δεν είναι πτητική, άρα δεν βρίσκεται στην αέρια φάση. Αυτό σημαίνει ότι δεν συνεισφέρει στην ολική τάση των ατμών του διαλύματος.
- ✚ Η διαλυμένη ουσία δεν διαλύεται στη στερεή φάση του διαλύτη, δηλαδή όταν το διάλυμα παγώνει, διαχωρίζεται καθαρός στερεός διαλύτης.



Σχήμα 20: Η παρουσία της διαλυμένης ουσίας στο σχήμα β αυξάνει την εντροπία του διαλύματος, σε σχέση με την αντίστοιχη του καθαρού διαλύτη, λόγω της αύξησης της αταξίας που δημιουργείται κατά την προσθήκη της, με αποτέλεσμα τη μείωση της τάσης των μορίων για μετάβαση του διαλύτη από την υγρή στην αέρια φάση (μείωση της τάσης των ατμών).

Οι ιδιότητες αυτές εξαρτώνται μόνο από τον αριθμό των σωματιδίων της διαλυμένης ουσίας (συγκέντρωση) και όχι από το είδος αυτής και είναι αποτέλεσμα της μείωσης, που προκαλείται στο χημικό δυναμικό του υγρού διαλύτη, εξαιτίας της διαλυμένης ουσίας.

Για αραιό ιδανικό διάλυμα, το χημικό δυναμικό του καθαρού διαλύτη μ_A^* ελαττώνεται με παρουσία της διαλυμένης ουσίας σε $\mu_A^* + RT \ln N_A$ ($N_A < 1$ άρα $\ln N_A < 0$)

Παρακάτω θα αναφερθούμε πιο αναλυτικά στις ιδιότητες που προαναφέρθηκαν και που εμφανίζουν τα διαλύματα των μη πτητικών υγρών.

12.1 Ελάττωση της τάσης των ατμών

Η σχετική ελάττωση της τάσης των ατμών (ΔP) υγρού με την 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 μη πτητικής ουσίας (B). Και σ' αυτά τα διαλύματα ισχύει ο νόμος του Raoult, αλλά μόνο για το διαλύτη, αφού η διαλυμένη ουσία B ως μη πτητική δεν μπορεί να συνεισφέρει στην τάση ατμών του διαλύματος.

Σύμφωνα με το νόμο του Raoult, για το διαλύτη A ισχύει

$$P_A = N_A P_A^o = (1 - N_B) P_A^o \rightarrow \quad (66)$$

$$\frac{P_A^o - P_A}{P_A^o} = N_B = \Delta P_{\sigma\chi} \quad (67)$$

Η $\Delta P_{\sigma\chi}$ ονομάζεται *σχετική ελάττωση της τάσης των ατμών*.

Η εξίσωση 67 μπορεί να γραφεί σε μια πιο γενική μορφή, με το παρακάτω τρόπο

$$\Delta P_{\sigma\chi} = \frac{P^o - P}{P^o} = \Delta P = N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (67a)$$

αν αντικατασταθεί η P_A^o , που είναι η τάση των ατμών του καθαρού διαλύτη, με P^o και η P_A , που παριστά τη μερική τάση των ατμών αυτού στο διάλυμα και ισούται με την ολική τάση ατμών του διαλύματος, με P . Όπου (1) και (2) ο διαλύτης και η διαλυμένη ουσία αντίστοιχα.

Σύμφωνα με την εξίσωση 67a, η *σχετική ελάττωση της τάσης των ατμών υγρού, με την προσθήκη μη πτητικής υγρής ή στερεής ουσίας, είναι ίση με το γραμμομοριακό κλάσμα της διαλυμένης ουσίας*.

Για πολύ αραιά διαλύματα ($n_1 \gg n_2$) η εξίσωση 67α μπορεί να γραφεί ως

$$\frac{P^\circ - P}{P^\circ} = \frac{n_2}{n_1} \quad (68)$$

Με τη βοήθεια της εξίσωσης 68 και μετρήσεων της τάσης των ατμών του διαλύματος και του καθαρού διαλύτη σε σταθερή θερμοκρασία, μπορεί να προσδιορισθεί το μοριακό βάρος της διαλυμένης ουσίας.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Η τάση ατμών του βενζολίου είναι 53.3 kPa στους 60.6°C, αλλά πέφτει στα 51.5 kPa, όταν 19.0 g μιας μη πτητικής οργανικής ένωσης διαλύονται σε 500 g βενζολίου. Υπολογίστε τη γραμμομοριακή μάζα της ένωσης.

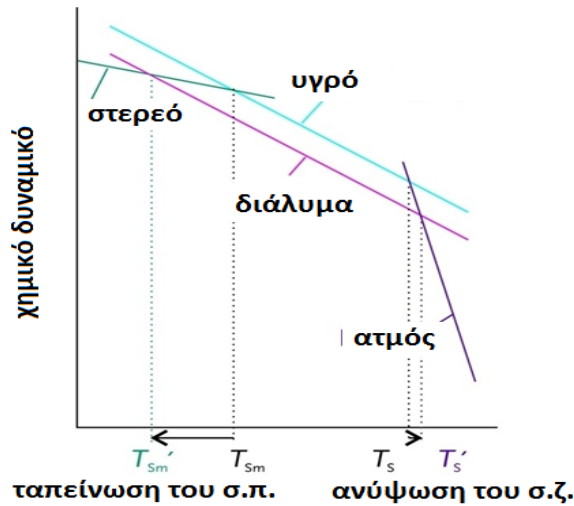
12.2 Ανύψωση του σημείου ζέσης

Συνέπεια της ελάττωσης της τάσης των ατμών του διαλύτη, μετά από τη προσθήκη μιας μη πτητικής υγρής ή στερεής ουσίας, είναι η αύξηση του σημείου ζέσης (σ.ζ.) και η μείωση του σημείου πήξης (σ.π.) του συστήματος. Την αύξηση του σ.ζ. μπορούμε να την αντιληφθούμε πολύ εύκολα με τη βοήθεια της μείωσης του χημικού δυναμικού του διαλύτη κατά την προσθήκη της πτητικής ουσίας (Σχ. 21).

Έστω ένα αραιό ιδανικό διάλυμα που αποτελείται από το διαλύτη A και τη διαλυμένη ουσία B. Το χημικό δυναμικό του καθαρού διαλύτη μ_A^* ελαττώνεται με παρουσία της διαλυμένης ουσίας σε

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln N_A \quad (N_A < 1 \text{ άρα } \ln N_A < 0)$$

Στο Σχ. 21 δίνεται η εξάρτηση του χημικού δυναμικού από τη θερμοκρασία για τη στερεή, υγρή και αέρια φάση του διαλύτη A, στην καθαρή του μορφή (κυανή ευθεία), καθώς και μετά από τη προσθήκη της ουσίας B (μωβ γραμμή). Οι θερμοκρασίες μετάπτωσης, δηλαδή τήξης (T_{sm}) και βρασμού (T_s) είναι οι θερμοκρασίες στις οποίες τα χημικά δυναμικά των δύο φάσεων είναι ίδια. Η μετάβαση από το καθαρό υγρό στο διάλυμα έχει σαν αποτέλεσμα την παράλληλη μετατόπιση προς τα κάτω της ευθείας, που χαρακτηρίζει την υγρή φάση, λόγω της μείωσης του χημικού της δυναμικού. Στην καινούργια όμως θέση της η ευθεία της υγρής φάσης (μωβ γραμμή, διάλυμα) τέμνει την ευθεία του X.Δ της στερεής φάσης καθώς και της αέριας φάσης, που παραμένουν ίδιες σε διαφορετικά σημεία και συγκεκριμένα στα σημεία T_{sm}' και T_s' . Αυτό σημαίνει αλλαγή των σημείων μετάπτωσης, δηλαδή του σημείου πήξης και του σημείου βρασμού.

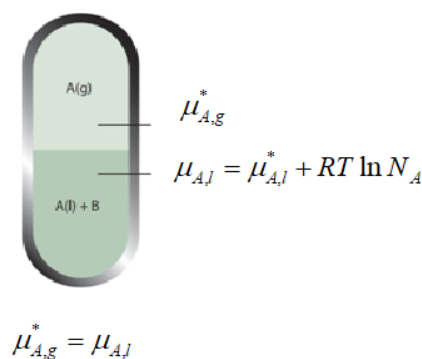


Σχήμα 21: Σχηματική παράσταση της εξάρτησης του χημικού δυναμικού από τη θερμοκρασία.

Όπως φαίνεται και από το Σχ. 21, η προσθήκη της μη πτητικής ουσίας Β στο υγρό Α έχει σαν αποτέλεσμα η ισορροπία υγρού-ατμού να συμβαίνει σε υψηλότερη θερμοκρασία (αύξηση του σημείου ζέσης) και η ισορροπία υγρού-στερεού να συμβαίνει σε χαμηλότερη θερμοκρασία (μείωση του σημείου πήξης) του διαλύματος, σε σχέση με το καθαρό υγρό.

Η αύξηση αυτή του σ.ζ. και η ταπείνωση του σ.π. εξαρτώνται από την ποσότητα της μη πτητικής ουσίας, που προστίθεται στο διαλύτη και για την εξαγωγή της σχέσης μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τα χημικά δυναμικά του διαλύτη στην υγρή και στην αέρια φάση.

Στην περίπτωση της ανύψωσης του σ.ζ. η ετερογενής ισορροπία, που ενδιαφέρει είναι αυτή μεταξύ του υγρού διαλύτη και των ατμών αυτού σε σταθερή πίεση (π.χ. 1 atm).



Σχήμα 22: Ισορροπία μεταξύ του διαλύματος Α και Β και των ατμών του διαλύτη Α.

Σε συστήματα που αποτελούνται από το διαλύτη Α και τη διαλυμένη μη πτητική ουσία Β, όταν σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία αποκατασταθεί η ισορροπία μεταξύ του υγρού διαλύτη και των ατμών του, ισχύει

$$\mu_{A,g}^* = \mu_{A,l} = \mu_{A,l}^* + RT \ln N_A \quad (69)$$

Η εξίσωση 69 μπορεί να γραφεί ως

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

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

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

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

χρησιμοποιώντας και την εξίσωση των Gibbs-Helmholz, για να εκφράσουμε τον όρο δεξιά.

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_P = -\frac{H}{T^2} \text{ Gibbs-Helmholz}$$

Πολλαπλασιάζουμε κατόπιν και τα δύο μέλη με dT και ολοκληρώνουμε μεταξύ $N_A=1$, που αντιστοιχεί σε $\ln N_A=0$ (όταν $T=T^*$, σημείο ζέσης για καθαρό A) μέχρι N_A (όταν το σημείο ζέσης είναι T).

$$\int_0^{\ln N_A} d \ln N_A = -\frac{1}{R} \int_{T^*}^T \frac{\Delta H}{T^2} dT \quad (70)$$

Το αριστερό μέλος ισούται με $\ln N_A = \ln(1-N_B)$. Για το δεξιό, θεωρώντας ότι για μια μικρή περιοχική θερμοκρασιώνη ΔH είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας, μπορεί να βγει εκτός ολοκληρώματος, με αποτέλεσμα η εξίσωση 70 να πάρει τη μορφή

$$\ln(1-N_B) = -\frac{\Delta H}{R} \int_{T^*}^T \frac{1}{T^2} dT \Rightarrow$$

$$\ln(1-N_B) = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \quad (71)$$

Υποθέτοντας ότι η $N_B \ll 1$, μπορούμε να γράψουμε $\ln(1-N_B) = -N_B$ και η εξ. 71 παίρνει τη μορφή

$$N_B = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T} \right) \quad (72)$$

Τέλος, επειδή η τιμή του T είναι πολύ κοντά σ' εκείνη του T^* , το δεξιό μέλος της εξ. 72 μπορεί να γραφεί

$$\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T} = \frac{T - T^*}{TT^*} \approx \frac{\Delta T}{T^{*2}}$$

και η εξίσωση 72 παίρνει τη μορφή

$$\Delta T = \frac{RT^{*2}}{\Delta H_{\text{εξάτμ.}}} N_B$$

Για αραιά διαλύματα ισχύει $n_A \gg n_B$, οπότε

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

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 ζέσης ΔT δίνεται τότε από τον ακόλουθο τύπο

$$\Delta T = \frac{M_A}{1000} \frac{RT^2}{\Delta H_{\text{εξάτμ.}}} m_B \quad \text{ή} \quad \Delta T = K_b m_B \quad (73)$$

Όπως βλέπουμε, σύμφωνα με την εξίσωση 73, η ανύψωση του σ.ζ. ενός αραιού διαλύματος μιας μη πτητικής μη ηλεκτρολυτικής ουσίας, είναι ανάλογη της συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας (σε moles/1000 gr διαλύτη, molality).

$$K_b = \frac{M_A}{1000} \frac{RT^2}{\Delta H_{\text{εξάτμ.}}} \quad (74)$$

Η σταθερά αναλογίας K_b ονομάζεται *ζεοσκοπική σταθερά*, δίνεται σε K Kg mol^{-1} , είναι χαρακτηριστική παράμετρος για κάθε διαλύτη και παριστάνει την ανύψωση του σ.ζ. κατά τη διάλυση 1 mole μη πτητικής ουσίας σε 1000 g διαλύτη.

Πίνακας 4: Σταθερές σημείων πήξης και σημείων ζέσης

	K_f (K Kg mol ⁻¹)	K_b (K Kg mol ⁻¹)
Βενζόλιο	5.12	2.53

Καμφορά	40	
Φαινόλη	7.27	3.04
Νερό	1.86	0.51

12.3 Ταπείνωση του σημείου πήξης

Συνέπεια της ελάττωσης της τάσης των ατμών διαλύτη μετά από την προσθήκη μιας μη πτητικής υγρής ή στερεής ουσίας, είναι, εκτός από την αύξηση του σημείου ζέσης (σ.ζ.) επίσης η μείωση του σημείου πήξης (σ.π.) του συστήματος. Τη μείωση του σημείου πήξης μπορούμε να την αντιληφθούμε με τη βοήθεια της μείωσης του χημικού δυναμικού του διαλύτη στο Σχ. 21, όπως και την αύξηση του σ.ζ., επιχειρηματολογώντας με τον ίδιο τρόπο.

Στη περίπτωση της ταπείνωσης του σημείου πήξης η ετερογενής ισορροπία, που ενδιαφέρει, είναι μεταξύ του καθαρού στερεού διαλύτη και του διαλύτη στο διάλυμα (Σχ. 23). Στην κατάσταση ισορροπίας, σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, τα χημικά δυναμικά των δύο φάσεων θα είναι ίσα μεταξύ τους.

$$\mu_{A,s}^* = \mu_{A,l} = \mu_{A,l}^* + RT \ln N_A \quad (75)$$

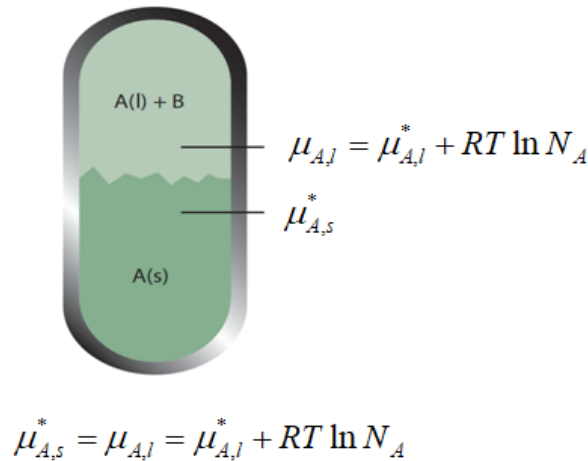
Ο υπολογισμός προσδιορισμού της ταπείνωσης του σημείου πήξης είναι ανάλογος αυτού της ανύψωσης του σ.ζ., με μόνη τη διαφορά την αντικατάσταση του χημικού δυναμικού του ατμού με αυτό του στερεού.

Η εξίσωση του δίνει την ταπείνωση του σ.π., είναι ανάλογη της αύξησης του σ.ζ. που προσδιορίστηκε θερμοδυναμικά στην προηγούμενη ενότητα, και δίνεται από την παρακάτω σχέση

$$\Delta T = \frac{M_A}{1000} \frac{RT^2}{\Delta H_{\tau\eta\zeta\eta\varsigma}} m_B \quad \text{ή} \quad \Delta T = K_f m_B \quad (76)$$

Ο συντελεστής αναλογίας K_f ονομάζεται *σταθερά γραμμομοριακής ταπείνωσης του σ.π. ή κρυοσκοπική σταθερά* και παριστάνει την ταπείνωση του σ.π. ενός μη πτητικού υγρού κατά την προσθήκη 1 mol ουσίας σε 1000 g H₂O. Οι μονάδες μέτρησής του είναι ίδιες με αυτές της ζεσεοσκοπικής σταθεράς (K Kg⁻¹ mol⁻¹)

$$K_f = \frac{M_A}{1000} \frac{RT^2}{\Delta H_{\tau\eta\zeta\eta\varsigma}} \quad (77)$$



Σχήμα 23: Ισορροπία μεταξύ του στερεού διαλύτη A και του διαλύματος A και B.

12.4 Ώσμωση

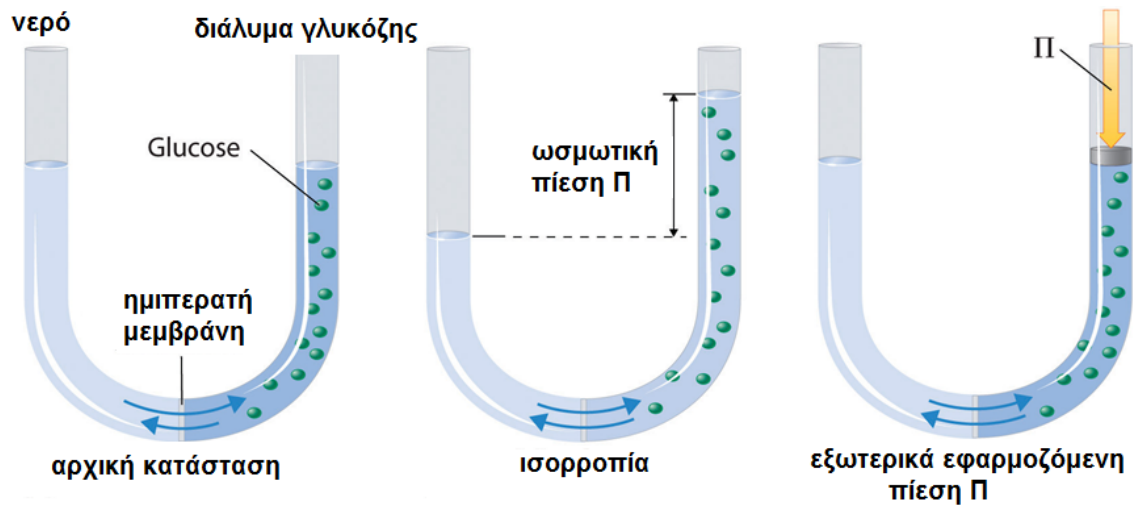
Ώσμωση είναι το φαινόμενο, κατά το οποίο καθарός διαλύτης διεισδύει αυθόρμητα από αραιότερο σ' ένα πυκνότερο διάλυμα, από το οποίο διαχωρίζεται με ημιπερατή μεμβράνη, διαπερατή από το διαλύτη, άλλα όχι από τη διαλυμένη ουσία. Ημιπερατές μεμβράνες είναι μεταξύ άλλων και τα τοιχώματα των κυττάρων των ζώντων οργανισμών. Η διείσδυση του καθарού 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. Στο Σχ. 24 δίνεται παραστατικά η εμφάνιση της ωσμωτικής πίεσης, όταν έρθουν σε επαφή μέσω μιας ημιπερατής μεμβράνης, διάλυμα γλυκόζης και καθарό νερό. Μέσω της *ωσμωτικής πίεσης Π* ανακόπτεται η εισροή του διαλύτη στο διάλυμα και αποκαθίσταται η ισορροπία μεταξύ του καθарού διαλύτη και του διαλύματος.

Ως *ωσμωτική πίεση Π* ορίζεται η πίεση, που πρέπει να εφαρμοσθεί για τη διακοπή της εισροής του διαλύτη από το αραιότερο στο πυκνότερο διάλυμα (εξουδετέρωση του φαινομένου της ώσμωσης).

Το μέγεθος της ωσμωτικής πίεσης Π δίνεται από τη *εξίσωση του Van'tHoff*

$$\Pi V = nRT \quad (78)$$

όπου Π η ωσμωτική πίεση του διαλύματος, V ο όγκος του, n ο αριθμός των moles της διαλυμένης ουσίας, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων και T η απόλυτη θερμοκρασία. Όπως φαίνεται και από την εξ. 78, η σχέση είναι όμοια με την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων.



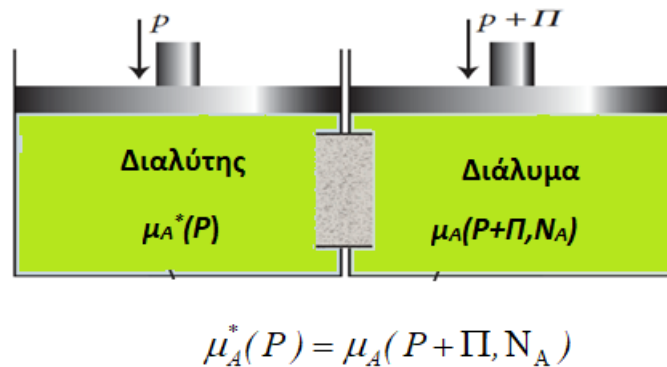
Σχήμα 24: Διάταξη εμφάνισης της ωσμωτικής πίεσης.

Στη περίπτωση της αύξησης του σ.ζ. και της ταπείνωσης του σ.π. παρατηρήσαμε ότι η ανισότητα των χημικών δυναμικών, μεταξύ των καθαρών διαλυτών και των διαλυμάτων τους, μπορεί να αναιρεθεί και να αποκατασταθεί η ισορροπία μεταξύ των δύο φάσεων, με μεταβολή της θερμοκρασίας, όπως φαίνεται και στο Σχ. 21. Στη περίπτωση όμως της ωσμωτικής πίεσης, η αποκατάσταση της ισορροπίας μεταξύ του καθαρού διαλύτη και του διαλύματος επιτυγχάνεται όχι με μεταβολή της θερμοκρασίας, αλλά με αύξηση της πίεσης. Για να επιτευχθεί όμως αυτό θα πρέπει οι δύο φάσεις να χωρίζονται με κάποιο υλικό, το οποίο να επιτρέπει τη διέλευση μόνο του διαλύτη (ημιπερατή μεμβράνη).

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 (Εξ. 79).

$$\mu_A^*(P) = \mu_A(P + \Pi, N_A) \quad (79)$$



Σχήμα 25: Ισορροπία μεταξύ του καθαρού διαλύτη υπό πίεση P και του διαλύτη ως συστατικό του μίγματος υπό πίεση $P + \Pi$ σε σταθερή θερμοκρασία.

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

$$\mu_A(P + \Pi, N_A) = \mu_A^*(P + \Pi) + RT \ln N_A \quad \text{ή} \quad (80)$$

$$\mu_A^*(P + \Pi) - \mu_A(P + \Pi, N_A) = \Delta\mu = -RT \ln N_A \quad (81)$$

Όπως φαίνεται από τις εξισώσεις 79 και 80 ή 81, το χημικό δυναμικό του διαλύτη Α 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.

Η εξάρτηση του χημικού δυναμικού από την πίεση και τη θερμοκρασία δίνεται από την εξίσωση

$$d\mu = d\bar{G} = \bar{V}dP - \bar{S}dT \quad (82)$$

Όπου $\bar{G}, \bar{V}, \bar{S}$, τα μερικά γραμμομοριακά μεγέθη. Για σταθερή θερμοκρασία, στη συγκεκριμένη περίπτωση η εξ. 82 παίρνει τη μορφή

$$d\mu = \bar{V}_A dP \quad (83)$$

Λόγω της ελάχιστης συμπιεστικότητας των υγρών, ο μερικός γραμμομοριακός όγκος \bar{V}_A , του υγρού Α, παραμένει πρακτικά αμετάβλητος και η εξ. 83 γίνεται

$$d\mu = \bar{V}_A dP = \int_P^{P+\Pi} \bar{V}_A dP = \bar{V}_A \Pi \quad (84)$$

Η εξίσωση 81 παίρνει τη μορφή

$$\Delta\mu = \mu_A^*(P + \Pi) - \mu_A(P + \Pi, N_A) = -RT \ln N_A = \bar{V}_A \Pi \quad (85)$$

$$-RT \ln N_A = \bar{V}_A \Pi$$

Για αραιά διαλύματα μπορούμε να γράψουμε

$$-\ln N_A = -\ln(1 - N_B) \approx N_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{n_A}$$

Άρα η εξίσωση 85 παίρνει τη μορφή

$$\bar{V}_A \Pi = RT \frac{n_B}{n_A} \quad (86)$$

Επειδή $\bar{V}_A n_A$ δίνει τον ολικό όγκο του διαλύτη V (στα αραιά διαλύματα και του διαλύματος), η εξίσωση παίρνει τη τελική μορφή της εξίσωσης *Van'tHoff*

$$V\Pi = RTn_B \quad (87)$$

Αν οι διαλυμένες ουσίες είναι πολλές, η ωσμωτική πίεση δίνεται από τη παρακάτω σχέση

$$\Pi = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots)RT \quad (88)$$

Η εξίσωση *Van'tHoff* ισχύει ικανοποιητικά για αραιά διαλύματα, ενώ στις περιπτώσεις των πυκνών διαλυμάτων παρατηρούνται σημαντικές αποκλίσεις από την εξίσωση 87. Οι αποκλίσεις αυτές μπορούν εν μέρει να αναιρεθούν, αν από το συνολικό όγκο του διαλύματος αφαιρεθεί ο όγκος των μορίων της διαλυμένης ουσίας, δηλαδή να λαμβάνεται ο όγκος του διαλύτη V' ως όγκος του διαλύματος.

Η εξίσωση 87 παίρνει τότε τη μορφή

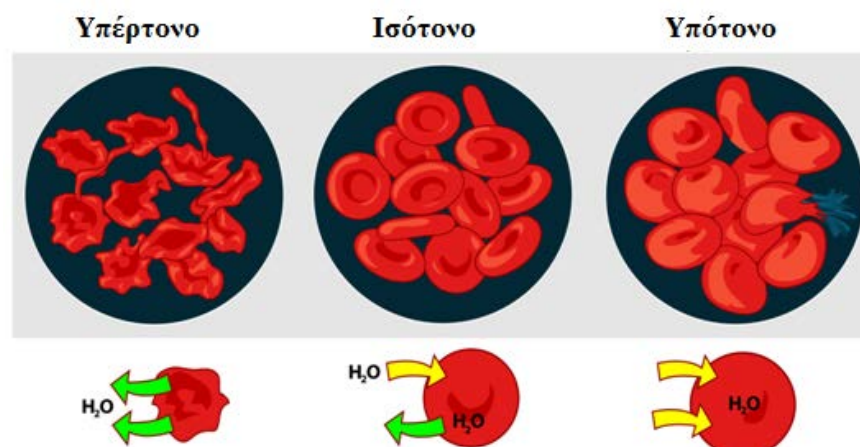
$$\Pi V' = nRT \quad (89)$$

Το φαινόμενο της ώσμωσης είναι πολύ σημαντικό στη 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 συρρίκνωσή του, λόγω εξόδου μορίων ύδατος. Όταν ισχύει το αντίθετο, το διάλυμα ονομάζεται *υπότονο*, προκαλεί διόγκωση του κυττάρου και ανάλογα με την τιμή της ωσμωτικής πίεσης, μπορεί να προκαλέσει διάρρηξη της ημιπερατής μεμβράνης του κυττάρου (Βλέπε Σχ. 26).

Η ωσμωτική πίεση εκφράζεται σε *χιλιοστωσμόλιο ανά λίτρο* (mOsmL^{-1}).

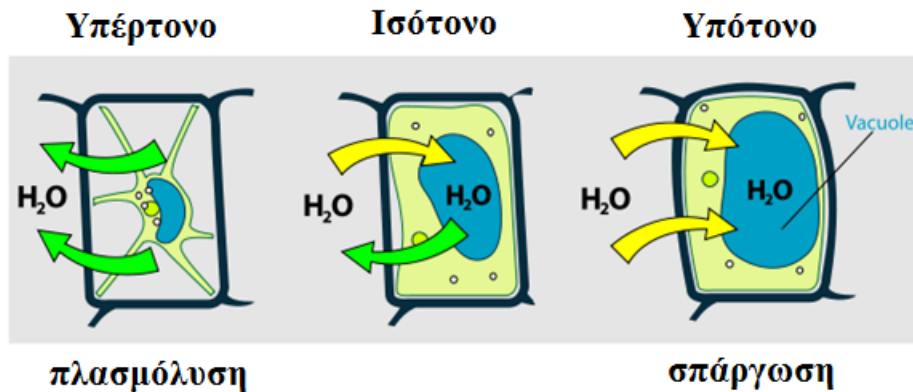
Η ωσμωτική πίεση του εξωκυτταρίου χώρου κυμαίνεται από $280\text{-}310 \text{ mOsmL}^{-1}$. Τα διαλύματα, που έχουν αυτή την τιμή ωσμωτικής πίεσης θεωρούνται *Ισότονα*. Εάν είναι κάτω του 280 mOsmL^{-1} λέγονται *Υπότονα*. Εάν είναι άνω του 310 mOsmL^{-1} , λέγονται *Υπέρτονα*. Η ωσμωτική πίεση καθορίζεται κατά το 90-95% από τα ιόντα του Na^+ (κυρίως), του Cl^- και του HCO_3^- .



Σχήμα 26: Ερυθρά αιμοσφαίρια σε διαλύματα με διαφορετική ωσμωτική πίεση.

Σ' ένα φυτικό κύτταρο όταν αυτό 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 συρρίκνωσή του. Το φαινόμενο αυτό λέγεται *πλασμόλυση*. Αν η πλασμόλυση δεν είναι πολύ ισχυρή ή δεν διαρκεί πολύ, είναι

δυνατό να επαναφέρουμε το κύτταρο στην αρχική φυσιολογική του κατάσταση με την τοποθέτησή του μέσα στο νερό. Το φαινόμενο αυτό λέγεται *αποπλασμόλυση*.



Σχήμα 27: Φυτικά κύτταρα σε διαλύματα με διαφορετική ωσμωτική πίεση.

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 : $M_r = mRT/\Pi V$.
- 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 : $m = \Pi V M_r / RT$ 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 $m = 6,74 \cdot 1 \cdot 180 / 273 \cdot 0,082 = 54,19 \text{ g}$ γλυκόζης σε 1 L νερού στους 0°C .

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Να υπολογισθεί η ωσμωτική πίεση στους 298 K, όταν κύτταρο, που περιέχει διαλυμένη ουσία συγκέντρωσης 0.5 M, εμβαπτίζεται σε καθαρό νερό. Τα τοιχώματα του κυττάρου είναι διαπερατά από το νερό, όχι όμως από τη διαλυμένη ουσία.

Λύσις

$$V\Pi = RTn = 8.206 \times 10^{-2} \text{ LatmK}^{-1} \times 298 \text{ K} \times 0.5 \text{ molL}^{-1} = 12.2 \text{ atm}$$

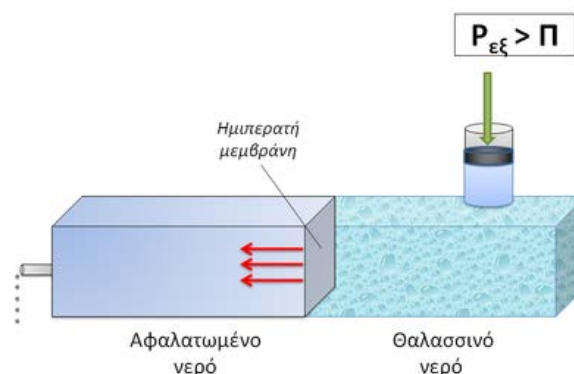
Από το αποτέλεσμα φαίνεται ότι η ωσμωτική πίεση, που δημιουργείται από μία σχετικά χαμηλή συγκέντρωση διαλυμένης ουσίας σε κύτταρα, είναι ιδιαίτερα υψηλή και μπορεί να δημιουργήσει σοβαρά προβλήματα σε ασθενείς.

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. Τα τελευταία χρόνια η μέθοδος αυτή έχει εξαπλωθεί και σε πολλές πόλεις των Η.Π.Α. Για παράδειγμα, στην πόλη Σάντα Μπάρμπαρα από το 1992 λειτουργεί εγκατάσταση αντίστροφης ώσμωσης για την παραγωγή 30400 m³ πόσιμου νερού τη μέρα. Ανάλογες συσκευές, μικρής δυναμικότητας, είναι συχνά χειροκίνητες και χρησιμοποιούνται στα πλοία ή σε ορισμένες εγκαταστάσεις ξηράς, π.χ. σε κάμπινγκ.





Σχήμα 28: Τρόπος λειτουργίας της αντίστροφης ώσμωσης, σύστημα καθαρισμού θαλασσινού νερού και οικιακό σύστημα καθαρισμού του πόσιμου νερού με τη βοήθεια της αντίστροφης ώσμωσης.

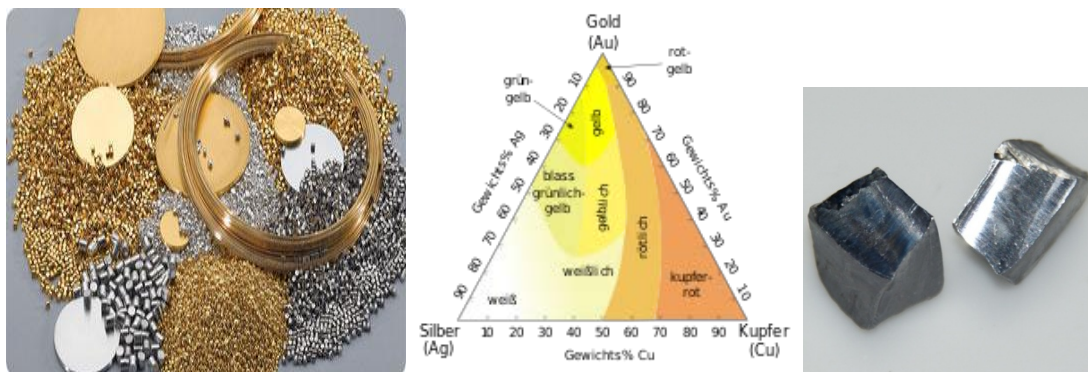
13. ΚΡΑΜΑΤΑ

13. Θερμοδυναμικά διαγράμματα ισορροπίας στερεών και υγρών φάσεων

Στερεά διαλύματα και γενικότερα *στερεά συστήματα διασποράς και επαφής* συναντώνται συχνά στη φυσικοχημεία, πολλά δε από αυτά εμφανίζουν ιδιαίτερο πρακτικό και θεωρητικό ενδιαφέρον.

Στη κατηγορία αυτή υπάγονται πολλά συστήματα αλάτων, π.χ. K_2SO_4 - $(NH_4)_2SO_4$, $CuSO_4$ - $Fe_2(SO_4)_3$ κ.α. και σχεδόν όλα τα μεταλλικά κράματα.

Στα κράματα τα μεταλλικά συστατικά συνήθως σχηματίζουν μικτούς κρυστάλλους υπό μορφή στερεών διαλυμάτων ή δίνουν απλά στερεά μικροετερογενή συστήματα διασποράς. Μπορούν όμως τα συστατικά ενός κράματος να σχηματίσουν μεταξύ τους και χημικές ενώσεις που τελικά βρίσκονται σε διασπορά στο στερεό σύστημα (κράμα). Οι ενώσεις αυτές στα κράματα λέγονται γενικά *διαμεταλλικές ενώσεις*. Σε πολλά δε κράματα τα συστατικά αυτά βρίσκονται και υπό τις τρεις παραπάνω καταστάσεις.



Σχήμα 29:Κράματα διαφόρων συστατικών

Επειδή τα περισσότερα των χημικών στοιχείων είναι μέταλλα γι' αυτό ο αριθμός των διαμεταλλικών ενώσεων είναι πολύ μεγάλος και ως συνήθως δημιουργούνται ενώσεις ανεξάρτητες των συνηθισμένων κανόνων σθένους.

Ο σχηματισμός των διαμεταλλικών ενώσεων καθορίζεται κυρίως από τρεις παράγοντες:

1. Από το μέγεθος των μεταλλικών ατόμων.
2. Από την κρυσταλλική δομή των ενδιάμεσων καταστάσεων.
3. Από το λόγο του αριθμού των ηλεκτρονίων σθένους προς τον αριθμό των ατόμων στη διαμεταλλική ένωση.

Στην περίπτωση των κραμάτων βρέθηκε, ότι, όταν τα μεταλλικά άτομα των δύο συστατικών είναι περίπου του ίδιου μεγέθους και ο αριθμός των ηλεκτρονίων σθένους μένει κατά το σχηματισμό του κράματος αμετάβλητος, τότε δημιουργούνται κράματα που για μεγάλη περιοχή συστάσεως αποτελούν απλά στερεά διαλύματα και που δεν έχουν σε διασπορά

καμία διαμεταλλική ένωση, π.χ. το σύστημα Ag — Au. Όταν όμως τα μεγέθη των ατόμων διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους, τότε τα άτομα του μεγαλύτερου μεγέθους καθορίζουν την όλη δομή του στερεού συστήματος, ενώ τα άτομα του μικρότερου μεγέθους διασπείρονται και διατάσσονται στους ενδιάμεσους χώρους του όλου πλέγματος του πρώτου συστατικού. Τα συστήματα αυτά λέγονται γενικώς *συστήματα δια παρεμβολής*.

Μεταξύ των δύο αυτών ακραίων περιπτώσεων, που παρουσιάζουν και το μεγαλύτερο θεωρητικό ενδιαφέρον, βρίσκονται όλες οι περιπτώσεις των διαμεταλλικών ενώσεων σε διασπορά στο όλο σύστημα, με χημικούς τύπους που εξαρτώνται πολύ από τα σχετικά μεγέθη των ατόμων των δύο συστατικών. Λίγες μόνο από τις διαμεταλλικές ενώσεις έχουν χημικούς τύπους που βρίσκονται σε κάποια συμφωνία με τα σθένη των δύο συστατικών, όπως π.χ. Al_2Zn_3 , $SbAg_3$, K_3Bi , ενώ στις περισσότερες περιπτώσεις δεν υπάρχει συμφωνία (π.χ. $NaZn_{12}$, $NaCd_3$, Cu_5Zn_8 , $NiZn_3$, $NiCd_4$ κ. Α.).

Όταν ο Zn προστίθεται στο Cu (με πλέγμα κυβικό ομοεδρικό κεντρωμένο) το πρώτο αποτέλεσμα είναι η δημιουργία απλού στερεού διαλύματος, στο οποίο ο Cu εκτοπίζεται άτομο προς άτομο από τον Zn και έτσι το πλέγμα μένει αμετάβλητο. Όταν όμως αυτό συνεχισθεί και η σύσταση γίνει περίπου CuZn, το πλέγμα μεταβάλλεται σε ενδοκεντρωμένο κυβικό (β φάση, ορείχαλκος). Παραπέρα αύξηση της αναλογίας σε Zn οδηγεί στη λεγόμενη γ φάση, Cu_5Zn_8 , με δομή σύμπλοκου κρυστάλλου. Τέλος ακολουθεί η καλούμενη δ φάση, $CuZn_3$, με εξαγωνικό πλέγμα πυκνής διάταξης.

Εκτός της δημιουργίας των διαμεταλλικών ενώσεων σε διασπορά, στα κράματα εμφανίζεται και ο σχηματισμός μικτών κρυστάλλων, κατά τον οποίον τα κρυσταλλικά σώματα μπορούν να διεισδύσουν το ένα μέσα στο άλλο κατά τέτοιο τρόπο, ώστε να δώσουν τελικά ομογενές σύστημα. Οι μικτοί αυτοί κρύσταλλοι στην περίπτωση των κραμάτων καλύπτουν πολλές φορές και ολόκληρη την περιοχική σύστασης. Σ' άλλες περιπτώσεις κατά την σύντηξη των συστατικών προς δημιουργία του κράματος, το συστατικό Α μπορεί να διαλύσει περιορισμένη μόνο ποσότητα του Β και το Β περιορισμένη ποσότητα του Α. Έτσι πέρα από τα όρια αυτά εμφανίζεται η κατάσταση κορεσμού, δηλ. περιοχική μη ανάμειξης των συστατικών Α και Β (στην κατάσταση τήξης).

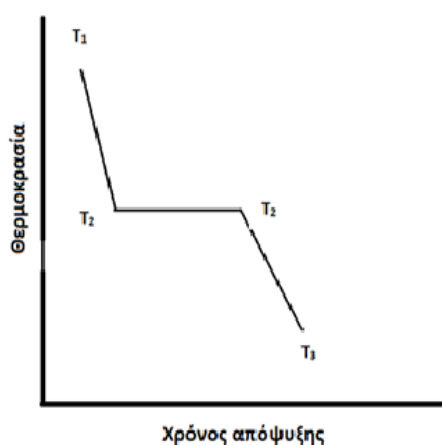
13.1 Θερμική ανάλυση και καμπύλες απόψυξης συστατικών

Με τη **θερμική ανάλυση** είναι δυνατή η παρακολούθηση της ταχύτητας, με την οποία ένα σύστημα που βρίσκεται αρχικά στην κατάσταση τήξης ψύχεται μέχρι τέλειας πήξης ή στερεοποίησής του. Η ταχύτητα αυτή ελάττωσης της θερμοκρασίας λέγεται συχνά *ταχύτητα απόψυξης*.

Η ταχύτητα ψύξης συστήματος που βρίσκεται στην κατάσταση τήξης παρακολουθείται συνήθως με ένα θερμοηλεκτρικό σύστημα, του οποίου η μια συγκόλληση προστατεύεται με ειδικό θερμομόντοχο σωλήνα. Ο σωλήνας αυτός εμβαπτίζεται μέσα στο τηγμένο σύστημα, ενώ όλο το υπόλοιπο μέρος του κυκλώματος, που παίζει και το ρόλο της άλλης συγκόλλησης, βρίσκεται μακριά από αυτό και σε σταθερή θερμοκρασία (του περιβάλλοντος). Το όργανο είναι κατάλληλα βαθμολογημένο και δίνει σε κάθε στιγμή απευθείας τη θερμοκρασία του προς μελέτη συστήματος.

Καμπύλη απόψυξης καθαρού συστατικού

Για την παρακολούθηση της απόψυξης ενός και μόνο συστατικού. ξεκινούμε παίρνοντας σαν κατάσταση αφετηρίας το τήγμα θερμοκρασίας T_1 . Στη συνέχεια με το θερμοηλεκτρικό σύστημα μετράμε τις θερμοκρασίες που έχει το τήγμα σε διάφορα χρονικά διαστήματα. Συνεχίζουμε την ίδια διαδικασία και κατά το στάδιο της πήξης ή στερεοποίησης και κατόπι στο στερεό σύστημα που έχει σχηματιστεί. Έτσι λαμβάνεται καμπύλη που έχει τελικά τη μορφή του σχήματος 30. Από την καμπύλη αυτή φαίνεται ότι η ταχύτητα απόψυξης είναι στην αρχή πολύ μεγάλη, διότι, σύμφωνα με το νόμο του Newton, η ταχύτητα απόψυξης ενός σώματος είναι ανάλογη προς τη διαφορά θερμοκρασίας του σώματος και του περιβάλλοντος. Όσο ελαττώνεται η διαφορά αυτή, τόσο μικραίνει και η ταχύτητα της απόψυξης του σώματος, δηλ. ελαττώνεται το αποδιδόμενο ποσό θερμότητας ανά μονάδα χρόνου προς το περιβάλλον. Όταν η θερμοκρασία κατέβει στο σημείο T_2 αρχίζει να εμφανίζεται η στερεή φάση, δηλ. αρχίζει η κρυστάλλωση ή στερεοποίηση του σώματος. Η ταχύτητα απόψυξης μηδενίζεται και η καμπύλη γίνεται τώρα παράλληλη προς τον άξονα των χρόνων. Αυτό συμβαίνει γιατί η εκλυόμενη θερμότητα κατά την πήξη του σώματος αντισταθμίζει την απώλεια της θερμότητας.



Σχήμα 30: Καμπύλη απόψυξης καθαρού συστατικού

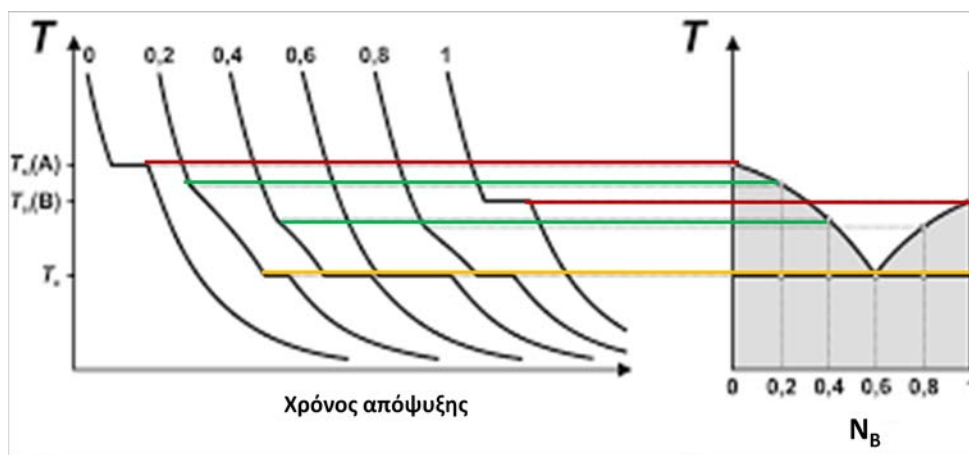
Όταν πρόκειται λοιπόν για καθαρό σώμα, η αντιστάθμιση αυτή είναι τέλεια και έτσι η θερμοκρασία σ' όλη τη διάρκεια της στερεοποίησης παραμένει σταθερή. Όταν η στερεοποίηση ολοκληρωθεί, δηλ. όταν η υγρή φάση εξαφανισθεί πλήρως, η απώλεια θερμότητας συνεχίζεται χωρίς αντιστάθμιση και έτσι η καμπύλη απόψυξης αρχίζει πάλι να κατέρχεται. Η κλίση της καμπύλης απόψυξης μετά την πλήρη πήξη του σώματος έχει μικρότερες τιμές, διότι η ταχύτητα ελαττώνεται συνεχώς, λόγω μείωσης της διαφοράς θερμοκρασίας σώματος (στερεού πλέον) και περιβάλλοντος.

Η παραπάνω μορφή καμπύλης απόψυξης αποτελεί κριτήριο για το ενιαίο της σύστασης της υγρής και της στερεής φάσης στο σημείο στερεοποίησης ή πήξης του σώματος.

Καμπύλη απόψυξης δυαδικών συστημάτων

Η λεγόμενη **θερμική ανάλυση** στην περίπτωση των δυαδικών συστημάτων συνίσταται στην παρασκευή μιας σειράς μιγμάτων ορισμένης σύστασης από τα δύο συστατικά Α και Β, τήξη κάθε μίγματος και μετά χάραξη της καμπύλης ψύξης του.

Για την *πλήρη θερμική ανάλυση* ενός δυαδικού συστήματος παρασκευάζονται πολλά μίγματα με διαφορετική σύσταση των δύο συστατικών Α και Β και τήκονται μέσα σε κατάλληλο φούρνο. Κατόπιν παρακολουθείται η απόψυξη του μίγματος κάθε σύστασης και λαμβάνεται η καμπύλη απόψυξης αυτού, δηλ. η καμπύλη θερμοκρασίας - χρόνου. Από τις επί μέρους αυτές καμπύλες όλων των συστάσεων λαμβάνεται τελικά το θερμοδυναμικό διάγραμμα του όλου συστήματος. Κάθε καμπύλη ψύξης δίνει ένα σημείο στην καμπύλη ΑΓ ή ΒΓ του Σχ. 31 και ένα σημείο αντίστοιχο του β. Το τελευταίο πρέπει να είναι το αυτό για όλα τα μίγματα. Με αυτόν τον τρόπο κατασκευάζονται τα διαγράμματα σημείου πήξης-συστάσεως, όπως εκείνο του Σχ 31.



Σχήμα 31 :Καμπύλες απόψυξης δυαδικού συστήματος και θερμοδυναμικό διάγραμμα θερμοκρασίας-σύστασης σε κατάσταση ισορροπίας

Οι καμπύλες απόψυξης συστημάτων που αποτελούνται από δύο συστατικά, τα οποία είναι στερεά σε συνηθισμένες θερμοκρασίες, έχουν μορφή που εξαρτάται γενικά από τους παρακάτω παράγοντες:

1. Από τη διαλυτότητα της στερεής φάσης των συστατικών στην υγρή φάση του συστήματος.
2. Από την ικανότητα των συστατικών να σχηματίζουν μικτούς κρυστάλλους.
3. Από τη δυνατότητα αυτών να δίνουν χημική ένωση καθορισμένης σύστασης.

Θερμοδυναμικά διαγράμματα γενικώς στην περίπτωση των δυαδικών στερεών συστημάτων ονομάζονται τα διαγράμματα σημείου πήξης (ή τήξης) - σύστασης αυτών. Τα διαγράμματα αυτά προσφέρονται ιδιαίτερα για τη θερμοδυναμική μελέτη της συνύπαρξης στερεής και υγρής φάσης. Κατά τη μελέτη γενικά της ισορροπίας μεταξύ υγρής και στερεής φάσης των συστημάτων, που στη συνηθισμένη θερμοκρασία είναι στερεά, αγνοείται η αέρια φάση, θεωρώντας πάντοτε ότι αυτή βρίσκεται υπό σταθερή πίεση και μάλιστα συνήθως 1 atm. Θεωρούμε δηλ. ότι η όλη μελέτη γίνεται μέσα σε ανοικτά δοχεία υπό την ατμοσφαιρική πίεση. Επειδή δε η επίδραση της πίεσης επί της ισορροπίας υγρών - στερεών είναι πολύ μικρή, γι' αυτό τα αποτελέσματα από την ατμοσφαιρική πίεση ελάχιστα μόνο διαφέρουν από εκείνα που θα παίρναμε αν το σύστημα βρισκόταν σε θερμοδυναμική ισορροπία με τους ατμούς του.

Ο αριθμός των βαθμών ελευθερίας ενός συστήματος δύο συστατικών είναι $f = 2 + 2 - \varphi = 4 - \varphi$, η δε μέγιστη τιμή του f (για $\varphi = 1$) είναι 3. Επειδή έχουμε σταθερή πίεση, απομένουν δύο βαθμοί ελευθερίας, θερμοκρασία και σύσταση του μίγματος. **Επομένως η κατάσταση του συστήματος μπορεί να αποδοθεί με διδιάστατο διάγραμμα σημείου πήξης-σύστασης.** Με την ψύξη ενός υγρού δυαδικού διαλύματος αποχωρίζεται στερεό, που αποτελείται είτε από κ α θ α ρ έ ς ουσίες, είτε από μ ι κ τ ο ύ ς κρυστάλλους.

Στη συνέχεια θα εξετασθούν με τη βοήθεια των καμπύλων απόψυξης-σύστασης οι τρεις κυριότερες κατηγορίες των δυαδικών συστημάτων, ξεκινώντας από ένα σύστημα αποτελούμενο από τα συστατικά Α και Β.

13.2 1^η Κατηγορία: Πλήρης ανάμειξη των δύο συστατικών Α και Β τόσο στην υγρή, όσο και στη στερεή φάση

Τα συστήματα αυτά είναι ανάλογα των συστημάτων υγρό-ατμός με μόνη τη διαφορά ότι στη θέση του ατμού μπαίνει το υγρό (τήγμα) και στη θέση του υγρού το στερεό. Η καταγραφή μέσω της θερμικής ανάλυσης πολλών σημείων όπου αρχίζει και τελειώνει η κρυστάλλωση, για όλες τις δυνατές συστάσεις, μας δίνει διάγραμμα με διπλή καμπύλη (Σχ. 32α). Πάνω από την ανώτερη καμπύλη θα υπάρχει μόνο υγρή φάση (τήγμα) και κάτω από την κατώτερη, μόνο στερεή φάση (Δημιουργία μικτών κρυστάλλων). Τα σημεία που

περιλαμβάνονται μεταξύ των δύο αυτών καμπύλων αντιστοιχούν στη συνύπαρξη στερεής και υγρής φάσης.

Η καμπύλη της υγρής φάσης ονομάζεται **καμπύλη liquidus** (εξάρτηση του σημείου πήξης από τη σύσταση), ενώ εκείνη της στερεής φάσης, **καμπύλη solidus** (εξάρτηση του σημείου τήξης από τη σύσταση). Οι δύο αυτές καμπύλες περικλύουν την περιοχική συνύπαρξης του στερεού και του διαλύματος(τήγματος).

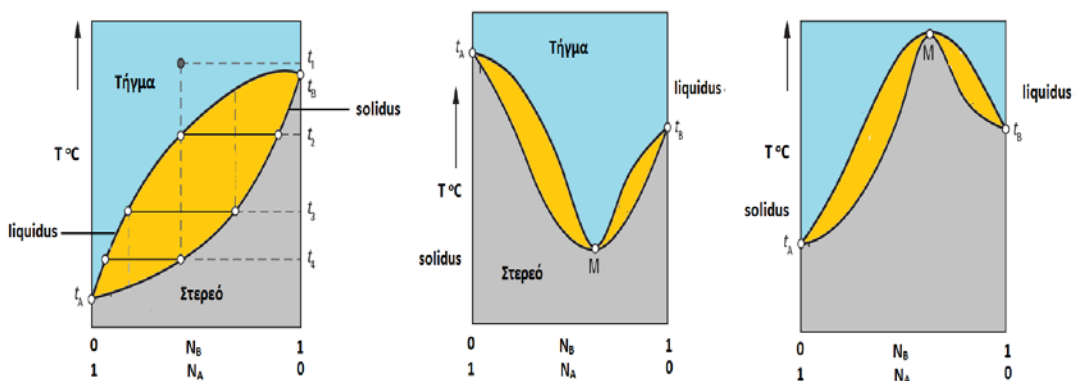
Τα διαγράμματα που λαμβάνονται κατά τον τρόπο αυτό μπορούν να υπαχθούν γενικά στους ακόλουθους τρεις τύπους, I, II και III, όπως και στην περίπτωση των διαγραμμάτων των σημείων ζέσεως - συστάσεως δυαδικών υγρών συστημάτων.

Διαγράμματα τύπου I, χωρίς μέγιστο ή ελάχιστο στο σημείο πήξης (ή τήξης).

Διαγράμματα τύπου II, με ελάχιστο στο σημείο πήξης (ή τήξης).

Διαγράμματα τύπου III, με μέγιστο στο σημείο πήξης (ή τήξης).

Η γενική μορφή των τριών αυτών τύπων δίνεται στο Σχήμα 32.

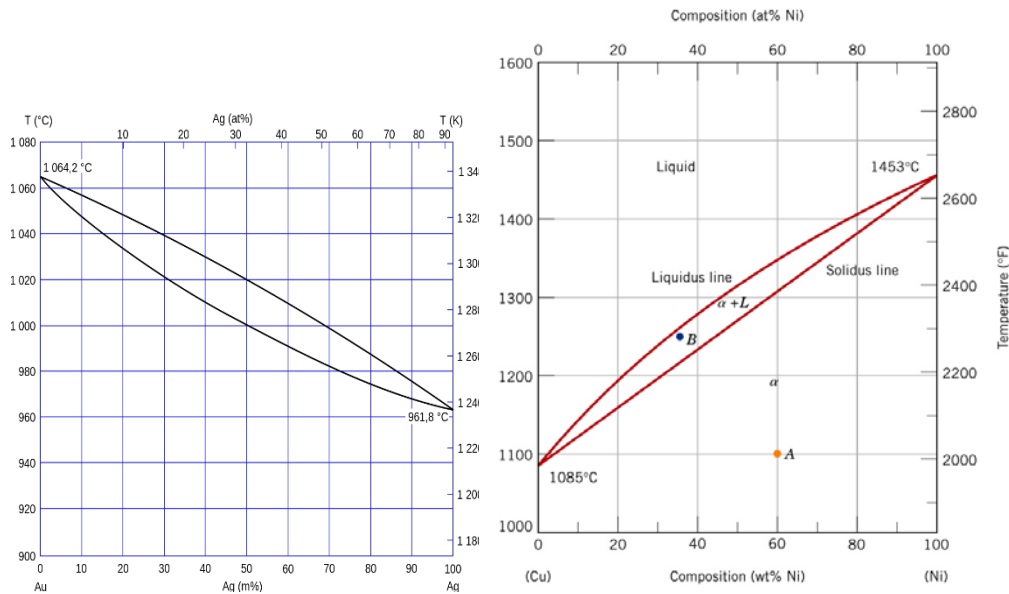


Σχήμα 32: Τρεις τύποι δυαδικού συστήματος στερεού-υγρού (τήγματος) με πλήρως αναμειγμένα συστατικά.

Στον τύπο I υπάγεται π.χ. το σύστημα Ag-Au, του οποίου το θερμοδυναμικό διάγραμμα δίνεται στο σχήμα (I.5,10). Από το θερμοδυναμικό διάγραμμα που αντιστοιχεί στον τύπο I(Σχ. 32α) παρατηρούμε ότι στην ίδια θερμοκρασία η υγρή φάση έχει διαφορετική σύσταση από τη στερεή, με την οποία βρίσκεται σε ισορροπία. Πάνω στη διαφορά αυτή της σύστασης μεταξύ στερεής και υγρής φάσης στηρίζεται, όπως ακριβώς και στην περίπτωση των συστημάτων υγρού-ατμού, η **κλασματική κρυστάλλωση**, με τη βοήθεια της οποίας μπορούν να διαχωρισθούν τα δύο συστατικά των συστημάτων της κατηγορίας αυτής. Ισχύουν και στην περίπτωση αυτή όσα εξετάστηκαν εκτενέστερα στα διαγράμματα σημείου ζέσεως - σύστασης.

Τέτοιου είδους διαγράμματα παρουσιάζουν διαδικά συστήματα αποτελούμενα από συστατικά τα οποία έχουν την ίδια κρυσταλλική δομή ή μικρή διαφορά στις ακτίνες των ατόμων τους (<15%) ή παρόμοια ηλεκτροαρνητικότητα και σθένος.

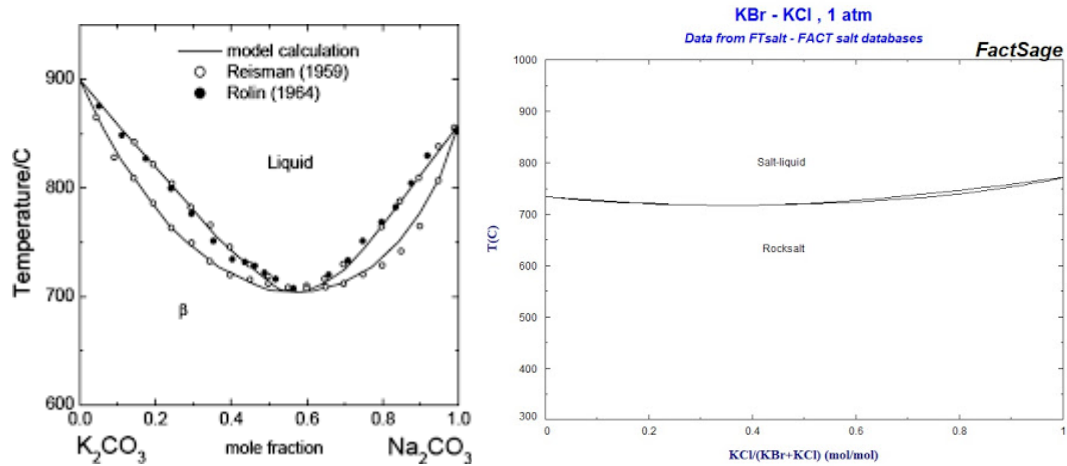
Παραδείγματα: Ag-Pb, Cu-Ni, Co-Ni, Au-Ag, AgCl-NaCl, PbCl₂-PbBr₂, Ναφθαλένιο-Χλωροφόρμιο.



Σχήμα 33: Θερμοδυναμικά διαγράμματα σημείου πήξης-σύστασης συστημάτων του τύπου I.

Στον τύπο II (Σχ. 32β) οι καμπύλες των σημείων πήξης του συστήματος της υγρής φάσεως (liquidus) και της στερεής φάσεως (solidus) διέρχονται από ένα ελάχιστο που είναι κοινό σημείο και των δύο καμπυλών. Μοιάζει δηλαδή η περίπτωση αυτή με την αντίστοιχη των συστημάτων υγρών - ατμών με ελάχιστο στο σ.ζ., τα οποία δίνουν αζεοτροπικό μίγμα. Στις περιπτώσεις αυτές χρησιμοποιείται η έκφραση «*αηκοτροπικό μίγμα*» (α-τήκω-τρέπω). Και εδώ τα συστατικά αναμειγνύονται στη στερεή φάση πλήρως σε όλες τις αναλογίες, δημιουργώντας μικτούς κρυστάλλους. Όπως και στα συστήματα υγρού-ατμού, η κρυστάλλωση οδηγεί (ανάλογα με την αρχική σύσταση του μίγματος) στην αποβολή του ενός μόνο καθαρού συστατικού και στην παραμονή στο τήγμα του μίγματος με την καμηλότερη θερμοκρασία.

Παραδείγματα: Cu-Mn, Ni-Mn, Al₂O₃-CrO₃, KCl-NaCl, As-Sb, κ.α.



Σχήμα 34: Θερμοδυναμικά διαγράμματα των συστημάτων $K_2CO_3-Na_2CO_3$ και $KBr-KCl$ που ανήκουν στο τύπο II.

Στον τύπο III(Σχ. 32γ) οι καμπύλες των σημείων πήξεως του συστήματος της υγρής φάσεως (liquidus) και της στερεής φάσεως (solidus) διέρχονται από ένα μέγιστο που είναι κοινό σημείο και των δύο καμπυλών. Μοιάζει δηλαδή η περίπτωση αυτή με την αντίστοιχη των συστημάτων υγρών - ατμών με μέγιστο στο σ.ζ., τα οποία δίνουν αζεοτροπικό μίγμα. Θερμοδυναμικά διαγράμματα αυτής της μορφή είναι πολύ σπάνια.

Παράδειγμα

Το MgO και το NiO αναμειγνύονται πλήρως τόσο στην κατάσταση τήξης, όσο και στη στερεή μορφή.

Να σχεδιασθεί σύμφωνα με τις κάτωθι τιμές το διάγραμμα θερμοκρασίας – σύστασης του κράματος MgO-NiO.

T °C	1960	2200	2400	2600	2800
N_{MgO}	0	0.35	0.6	0.83	1
N'_{MgO}	0	0.18	0.38	0.65	1

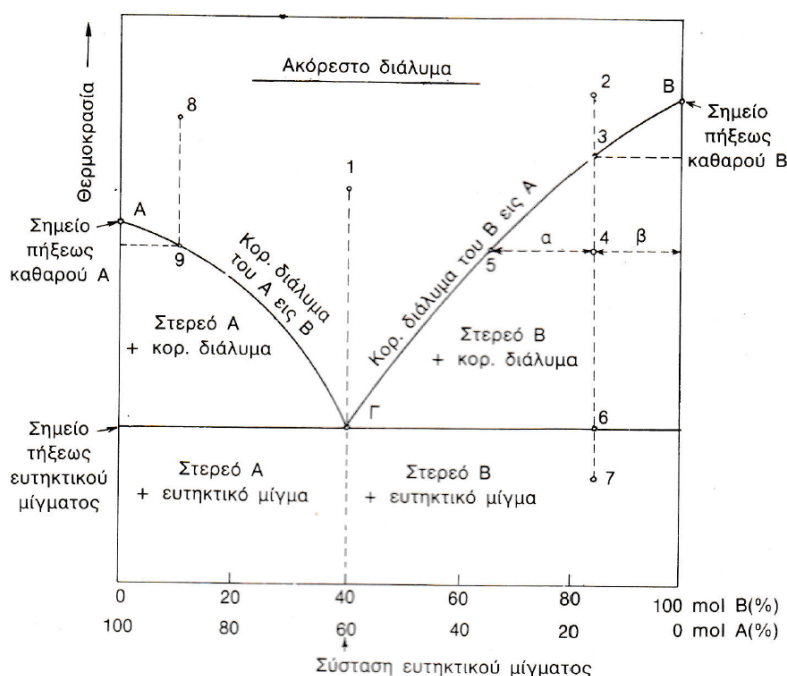
N_{MgO} : Σύσταση της στερεάς φάσης N'_{MgO} : Σύσταση της υγρής φάσης

1. Σε ποιά θερμοκρασία μίγμα με $N_{MgO} = 0.3$ αρχίζει να τήκεται;
2. Ποιές φάσεις δημιουργούνται και σε τι αναλογία, όταν στερεό με σύσταση $N_{MgO} = 0.3$ θερμαίνεται στους 2200;
3. Σε ποιά θερμοκρασία τήγμα με σύσταση $N_{MgO} = 0.7$ αρχίζει να στερεοποιείται;

13.3 2^η Κατηγορία: Τα συστατικά A και B αναμειγνύονται πλήρως στην υγρή, αλλά είναι μη αναμίξιμα στην στερεή φάση.(ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ, Βασική Θεώρηση, Ν. Κατσάνος)

Αν τα συστατικά δεν σχηματίζουν ένωση, το διάγραμμα σημείου πήξης- σύστασης αποτελείται ουσιαστικά από δύο καμπύλες σημείου πήξης των δύο συστατικών A και B, έχει δε την εμφάνιση του Σχ. 35. Τα σημεία A και B είναι τα σημεία πήξης των δύο

καθαρών συστατικών. Προσθήκη συστατικού Β σε καθαρό Α κατεβάζει το σημείο πήξης του τελευταίου κατά μήκος της καμπύλης ΑΓ, ενώ προσθήκη συστατικού Α σε καθαρό Β προκαλεί ταπείνωση του σημείου πήξης του τελευταίου κατά μήκος της καμπύλης ΒΓ. Οι καμπύλες λοιπόν ΑΓ και ΒΓ δίνουν τη θερμοκρασία, στην οποία διάλυμα ορισμένης σύστασης βρίσκεται σε ισορροπία προς καθαρό στερεό συστατικό Α ή Β, αντίστοιχα. Οι δύο καμπύλες συναντώνται στο κατώτατο σημείο Γ το οποίο ονομάζεται **ευτηκτικό σημείο**. Σε **ευτηκτικό σύστημα**, όπως αυτό του Σχήματος 35, υπάρχει μια συγκεκριμένη σύσταση κράματος, η οποία ονομάζεται ευτηκτική αναλογία, και έχει το εξής χαρακτηριστικό: ένα κράμα με ευτηκτική σύσταση λιώνει στη χαμηλότερη δυνατή θερμοκρασία, η οποία ονομάζεται ευτηκτική θερμοκρασία. Γι' αυτό το λόγο τα συστήματα αυτά ονομάστηκαν ευτηκτικά (ευ-τήκω), που σημαίνει ότι λιώνουν εύκολα. Το σημείο του διαγράμματος φάσεων που αντιστοιχεί στην ευτηκτική θερμοκρασία και σύσταση, ονομάζεται ευτηκτικό σημείο. Στο σημείο αυτό βρίσκονται σε ισορροπία προς την υγρή φάση αμφότερα τα στερεά συστατικά Α και Β, υπό μορφή μικροσκοπικών κρυστάλλων των δύο συστατικών (**ευτηκτικό μίγμα**). Υπάρχουν συνεπώς εδώ τρεις φάσεις σε ισορροπία, οι δε βαθμοί ελευθερίας είναι $f = 2 + 2 - 3 = 1$. Επειδή όμως η πίεση έχει καθορισθεί (1 atm), δεν απομένει κανείς βαθμός ελευθερίας και το σύστημα γίνεται αμετάβλητο. Έχοντας λοιπόν ορίσει την πίεση, το Γ ορίζεται πλήρως. Υπάρχει μία μόνο θερμοκρασία και μία μόνο σύσταση, στις οποίες τέτοια ισορροπία είναι δυνατή. Παραδείγματα συστημάτων με διαγράμματα όπως αυτό του Σχ. 35 δίνονται στο Σχ. 37.



Σχήμα 35: Διάγραμμα σημείου πήξης-σύστασης χωρίς σχηματισμό χημικής ένωσης.

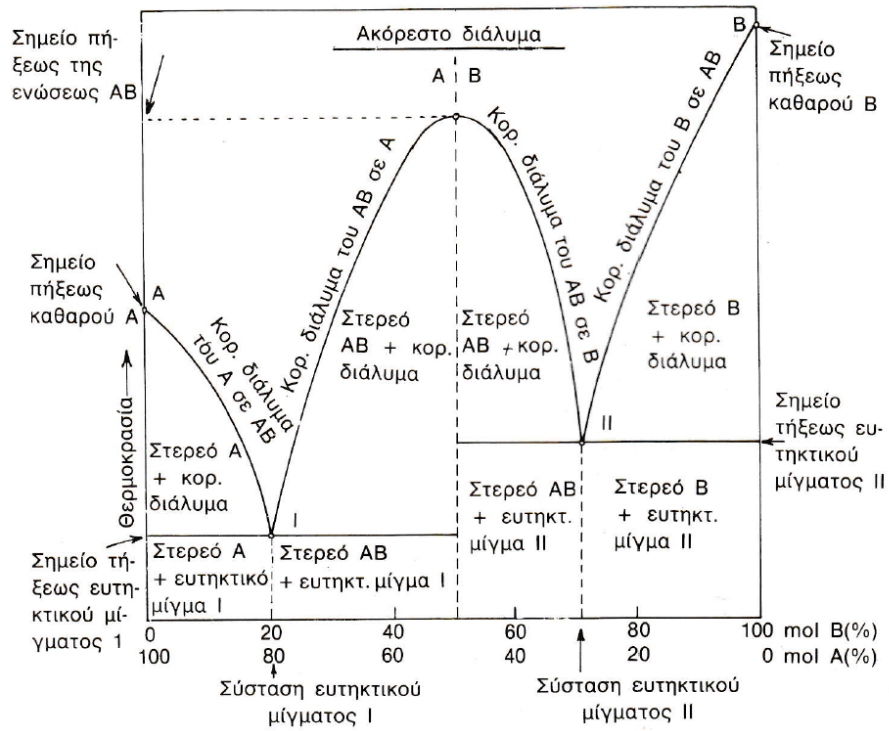
Η συμπεριφορά του συστήματος κατά την ψύξη (τα αντίστροφα συμβαίνουν κατά την θέρμανση) εξαρτάται από την αρχική σύσταση του διαλύματος. Έστω ότι ξεκινούμε από το

σημείο 2. Αυτό παριστά ακόρεστο διάλυμα ή, αλλιώς, υγρό πάνω από το σημείο πήξης του. Αν το υγρό αυτό ψυχθεί, κανένα στερεό δεν σχηματίζεται, μέχρις ότου η θερμοκρασία φθάσει σ' εκείνη του σημείου 3 της καμπύλης ΒΓ. Τότε το διάλυμα γίνεται κορεσμένο ως προς το συστατικό Β και αρχίζει να αποχωρίζεται καθαρό στερεό Β. Αν η θερμοκρασία κατέβει ακόμη περισσότερο, π.χ. μέχρι εκείνη του σημείου 4, το διάλυμα γίνεται υπέρκορο και διασπάται σε καθαρό Β και κορεσμένο διάλυμα σύστασης 5, οι δε σχετικές ποσότητές τους είναι όπως ο λόγος των τμημάτων α:β (κανόνας του μοχλού). Με την κάθοδο της θερμοκρασίας μέχρι εκείνη του σημείου 6, η σύσταση του κορεσμένου διαλύματος σε ισορροπία με καθαρό Β μεταβάλλεται κατά μήκος της 5Γ. Στο σημείο αυτό αρχίζει, εκτός από το Β, ο αποχωρισμός και στερεού Α υπό μορφή ευτηκτικού μίγματος, η δε θερμοκρασία παραμένει σταθερή, μέχρι να στερεοποιηθεί όλο το διάλυμα. Μικροσκοπική εξέταση δείχνει ότι το στερεό αποτελείται από σχετικώς μεγάλους κρυστάλλους Β, που περιβάλλονται από μικρούς κρυστάλλους ευτηκτικού μίγματος, που σχηματίσθηκαν τελευταία. Μετά η θερμοκρασία του όλου στερεού μπορεί πλέον να κατέβει ακόμη περισσότερο, π.χ. μέχρι εκείνη του σημείου 7.

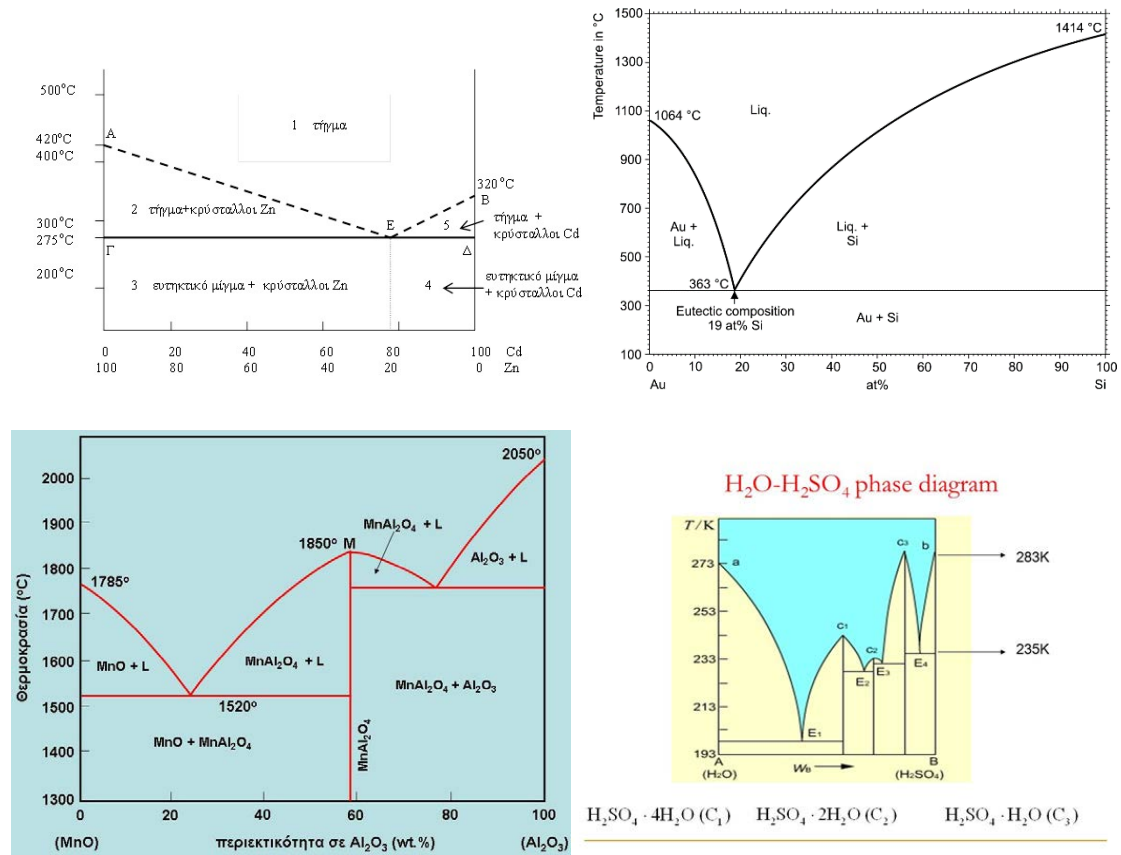
Ανάλογα συμβαίνουν, αν η αρχική κατάσταση του υγρού είναι εκείνη του σημείου 8. Το αρχικώς αποχωριζόμενο στερεό θα είναι εδώ καθαρό Α, τελικώς δε οι κρύσταλλοί του θα είναι ενσωματωμένοι μέσα σε ευτηκτικό μίγμα. Στην ειδική περίπτωση που η αρχική σύσταση είναι η 1, ο αποχωρισμός του στερεού αρχίζει μόνο όταν η θερμοκρασία φθάσει στο ευτηκτικό σημείο Γ, οπότε οι δύο στερεές φάσεις Α και Β αποχωρίζονται συγχρόνως ως ευτηκτικό μίγμα. Η θερμοκρασία θα παραμένει βέβαια σταθερή, μέχρις ότου εξαφανισθεί και το τελευταίο ίχνος διαλύματος.

Στη περίπτωση που τα συστατικά Α και Β σχηματίζουν χημική ένωση, π.χ. του τύπου ΑΒ, τόσο το Α, όσο και το Β μπορούν να δώσουν με την ένωση ΑΒ διάγραμμα ανάλογο προς εκείνο του Σχ. 35. Τα δύο αυτά διαγράμματα, τοποθετούμενα το ένα δίπλα στο άλλο σε κοινή τεταγμένη, δίνουν το διάγραμμα του Σχ. 36. Στην κατηγορία αυτή το ευτηκτικό σχηματίζεται από το συστατικό Α και την ένωση ΑΒ ή από το συστατικό Β και την ένωση ΑΒ. Συνεπώς στην περίπτωση αυτή το οριζόντιο τμήμα, δηλ. το παράλληλο προς τον άξονα των συστάσεων αντιστοιχεί στην συναποβολή του Α και της ΑΒ ή της ΑΒ και του Β, οδηγώντας στο σχηματισμό δύο ευτηκτικών συστημάτων (Ευτηκτικό μεταξύ Α και ΑΒ και ευτηκτικό μεταξύ ΑΒ και Β).

Από το σχήμα αυτό γίνεται φανερό ότι ο σχηματισμός χημικής ένωσης συνοδεύεται από εμφάνιση μεγίστου στην καμπύλη σημείου πήξης-σύστασης. Έτσι διαπιστώνεται π.χ. ο σχηματισμός ενώσεων θεικού οξέος με νερό του τύπου $H_2SO_4 \cdot nH_2O$ ($n = 1,2,4,6,8$). Κατά τα λοιπά το διάγραμμα του Σχ. 36 είναι εντελώς ανάλογο με εκείνο του Σχ. 35. Η σημασία των διαφόρων περιοχών γίνεται αντιληπτή με τις αναγραφόμενες ενδείξεις. Η θέση κάθε περιοχής υποδεικνύει τη δυνατότητα αποχωρισμού καθαρού στερεού Α, καθαρού ΑΒ και καθαρού Β από υγρά μίγματα τους.



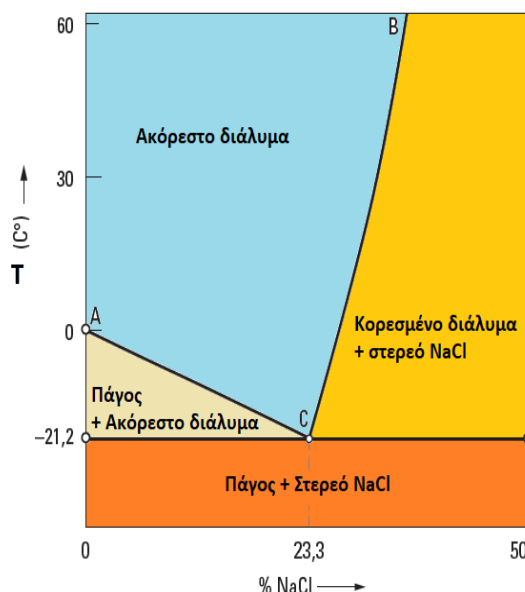
Σχήμα 36: Διάγραμμα σημείου πήξεως-σύστασης με σχηματισμό χημικής ένωσης.



Σχήμα 37: Παραδείγματα συστημάτων που παρουσιάζουν ευτηκτικό σημείο και χημική ένωση.

13.4 3^η Κατηγορία: Διαλύματα αλάτων σε ισορροπία με τη στερεή φάση

Στην κατηγορία των προαναφερθέντων συστημάτων ανήκουν και τα κορεσμένα υδατικά διαλύματα αλάτων, τα οποία βρίσκονται σε ισορροπία με τα συσταικά τους στην στερεή φάση. Τα συστήματα αυτά αποτελούν πολύ συχνά τη βάση για την παρασκευή στο εργαστήριο συστημάτων ψύξης και αποτελούνται από πάγο, νερό και άλας. Τη συμπεριφορά ενός τέτοιου συστήματος μπορούμε να προσεγγίσουμε χρησιμοποιώντας το μίγμα H₂O-NaCl.



Σχήμα 38: Διάγραμμα θερμοκρασίας σύστασης του συστήματος H₂O-NaCl

Στο Σχήμα 37 δίνεται το διάγραμμα φάσεων του δυαδικού συστήματος χλωριούχου νατρίου - ύδατος, όπου απεικονίζονται οι συνθήκες κάτω από τις οποίες οι θερμοδυναμικώς διακριτές φάσεις μπορούν να βρεθούν σε ισορροπία. Όπως φαίνεται και από το Σχ. 37 το σύστημα H₂O-NaCl έχει ένα ευτηκτικό σημείο και η συμπεριφορά του είναι ανάλογη των συστημάτων με ευτηκτικό που προαναφέρθηκαν. Κατά μήκος της ευθείας ACBCTο σχήμα. Για το καθαρό νερό (0% σε NaCl), το σημείο πήξης βρίσκεται ακριβώς στους 0°C, δηλ. στη θερμοκρασία αυτή βρίσκεται σε ισορροπία το νερό με τον πάγο. Για διαλύματα NaCl η θερμοκρασία, στην οποία βρίσκεται σε ισορροπία ο πάγος με το διάλυμα NaCl μειώνεται, η μείωση δε αυτή δίνεται από την ευθεία AC. Η αλλιώς με τη μείωση της θερμοκρασίας λαμβάνει χώρα μετατροπή του νερού σε πάγο, με αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης του NaCl στο διάλυμα. Η συμπεριφορά αυτή δίνεται από την ευθεία AC. Το σημείο C είναι το ευτηκτικό σημείο του

συστήματος, όπου συνυπάρχουν (βρίσκονται σε ισορροπία) πάγος- NaCl και ακόρεστο διάλυμα. Η συγκέντρωση του NaCl στο σημείο αυτό είναι 23.3% και η θερμοκρασία 21.2 °C. Άρα η προσθήκη στο σύστημα νερό πάγος στους 0 °C άλατος ποσότητας ίσης με την αντίστοιχη του ευτηκτικού σημείου οδηγεί σε μείωση της θερμοκρασίας στους 21.2 °C. Η θερμοκρασία αυτή παραμένει σταθερή όσο συνυπάρχει το μίγμα κορεσμένο διάλυμα-πάγος-άλας*

Πίνακας 1: Υδατικά συστήματα παραγωγής χαμηλών θερμοκρασιών.

Σύσταση	Ελάχιστη Θερμοκρασία (°C)	Σύσταση	Ελάχιστη Θερμοκρασία (°C)
100 g H ₂ O + 100 g Eis	0	100 g H ₂ O + 133 g NH₄SCN	-18
100 g H ₂ O + 75 g NaNO₃	-5,3	100 g Πάγος + 23,3 g NaCl	-21,2
100 g H ₂ O + 140 g KI	-12	100 g Πάγος + 143 g CaCl₂ · 6 H₂O	-50

14. Ισορροπία φάσεων συστημάτων αποτελούμενων από τρία συστατικά

Εκτός των δυαδικών συστημάτων, που μελετήσαμε στις προηγούμενες ενότητες και τα οποία από διδακτικής σκοπιάς είναι τα πλέον ενδεδειγμένα, ενδιαφέρον παρουσιάζουν και τα συστήματα, που αποτελούνται από τρία συστατικά.

Στα τριαδικά συστήματα οι βαθμοί ελευθερίας, σύμφωνα με τον κανόνα των φάσεων του Gibbs, δίνονται από την παρακάτω σχέση

$$F = 3 + 2 - P$$

Όπου P ο αριθμός των φάσεων του συστήματος.

Στην περίπτωση μονοφασικού συστήματος (P=1) οι βαθμοί ελευθερίας είναι 4, δηλαδή η πίεση, η θερμοκρασία και οι συστάσεις των 2 εκ των τριών συστατικών του συστήματος και για την πλήρη αναπαράστασή του απαιτείται χώρος 4 διαστάσεων. Υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία μπορεί όμως ένα τριαδικό σύστημα να μελετηθεί σε διάγραμμα δύο

διαστάσεων. Στις περιπτώσεις, που τα τριαδικά συστήματα σχηματίζουν δύο φάσεις ($P=2$) υπάρχει μόνο ένας βαθμός ελευθερίας.

Η ισορροπία φάσεων τριαδικών μίγμάτων, συνήθως, μετριέται σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση και αναπαρίσταται, είτε σε ισοσκελή ορθογώνια τριγωνικά διαγράμματα είτε, συνήθως, σε ισόπλευρα τριγωνικά διαγράμματα, όπως αυτό του Σχήματος 29 για το τριαδικό σύστημα αποτελούμενο από τα συστατικά Α, Β και Γ. Οι συστάσεις στις τρεις πλευρές του τριγώνου μπορεί να δίνονται, είτε σε κλάσματα βάρους, είτε σε γραμμομοριακά κλάσματα και, όπως στην περίπτωση των δυαδικών συστημάτων ισχύει

$$N_A + N_B + N_\Gamma = 1$$

όπου N_A , N_B , N_Γ τα γραμμομοριακά κλάσματα των Α, Β και Γ.

Σ' αυτά τα διαγράμματα φάσεων κάθε κορυφή του τριγώνου αντιστοιχεί σε ένα από τα συστατικά του μίγματος (καθαρά συστατικά), ενώ οι πλευρές του τριγώνου αντιστοιχούν στα επιμέρους δυαδικά μίγματα. Η περιεκτικότητα σε κάθε συστατικό «διαβάζεται» στην πλευρά του τριγώνου, που καταλήγει στην κορυφή του καθαρού συστατικού. Κάθε σημείο μέσα στο τριγωνικό διάγραμμα αντιστοιχεί σε τριαδικό μίγμα.

Για να βρούμε τη σύσταση των επί μέρους ουσιών, που απαρτίζουν ένα τριαδικό σύστημα, χρησιμοποιώντας ένα τριγωνικό διάγραμμα, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε δύο μεθόδους και συγκεκριμένα τη *μέθοδο των παράλληλων ευθειών* και τη *μέθοδο των κάθετων ευθειών*.

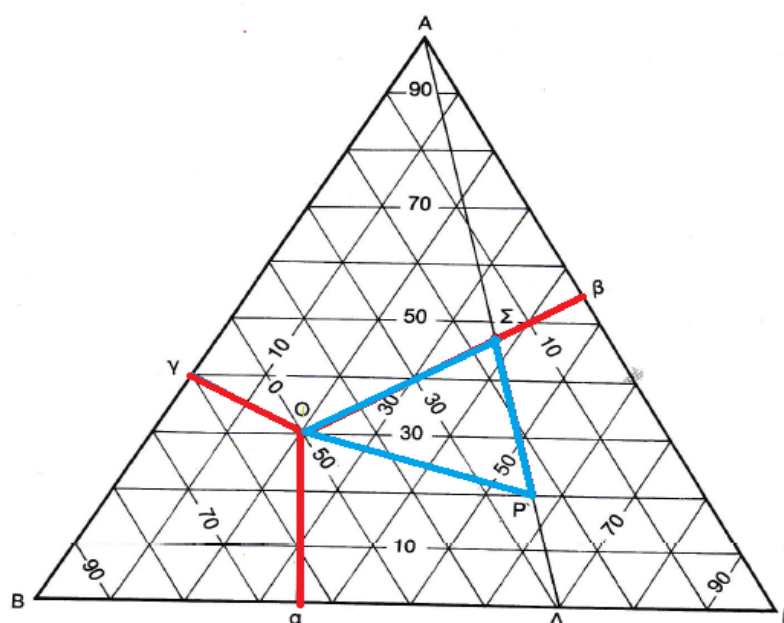
Μέθοδος των κάθετων ευθειών

Η αρχή, που χρησιμοποιείται εδώ, είναι ότι το άθροισμα των αποστάσεων οπουδήποτε σημείου εντός του τριγώνου από τις τρεις πλευρές του είναι σταθερό και ίσο με το ύψος του τριγώνου. Αν το ύψος παριστάνει την όλη ποσότητα του τριαδικού συστήματος (βάρος ή γραμμομόρια) και αυτό διαιρεθεί σε 100 ίσα μέρη, η σύσταση οπουδήποτε συστήματος μπορεί να παρασταθεί με ένα σημείο εντός του τριγώνου. Κάθε σημείο της πλευράς ΒΓ, όπως π.χ. το σημείο α, αποικονίζει τη περιεκτικότητα του δυαδικού συστήματος ΒΓ (δεν υπάρχει το συστατικό Α). Την ίδια πληροφορία μας δίνουν και οι πλευρές ΑΓ (σημείο β) και ΑΒ (σημείο γ). Σημείο, που βρίσκεται εντός του τριγώνου ΑΒΓ, εκπροσωπεί τη σύσταση ενός τριαδικού συστήματος, η οποία δίνεται από τις κάθετες από το σημείο αυτό στις απέναντι πλευρές.

Για παράδειγμα, στο Σχήμα 29 το σημείο Ο αναφέρεται σε μίγμα εκφρασμένο σε γραμμομοριακά κλάσματα, αποτελούμενο από 30 % Α (κάθετος Οα, $N_A=0.3$), 50 % Β (κάθετος Οβ, $N_B=0.5$) και 20 % Γ (κάθετος Ογ, $N_\Gamma=0.2$).

Επιπλέον, με τη βοήθεια του τριγώνου ΑΒΓ μπορούμε να υπολογίσουμε σύσταση μίγματος, που δημιουργείται από την ανάμιξη δύο ή τριών διαφορετικών τριαδικών συστημάτων. Στη πρώτη περίπτωση η σύσταση μίγματος που προκύπτει από την ανάμιξη των τριαδικών συστημάτων Ο και Ρ στο σχήμα 29 θα παριστάνεται από σημείο που βρίσκεται στην ευθεία ΟΡ, ενώ η σύσταση μίγματος, που προκύπτει από την ανάμιξη 3 τριαδικών συστημάτων Ο, Ρ και Σ (Σχήμα 39), θα βρίσκεται εντός του τριγώνου ΟΡΣ.

Τέλος, άλλη σημαντική ιδιότητα είναι ότι, κατά μήκος οποιασδήποτε ευθείας, που ξεκινά από μια κορυφή, η σχέση των άλλων δύο συστατικών είναι ίδια. Όλα τα σημεία της ευθείας ΑΔ παριστάνουν συστήματα, στα οποία η σχέση των ποσοτήτων των συστατικών Β και Γ είναι σταθερή (Β:Γ=7:3).



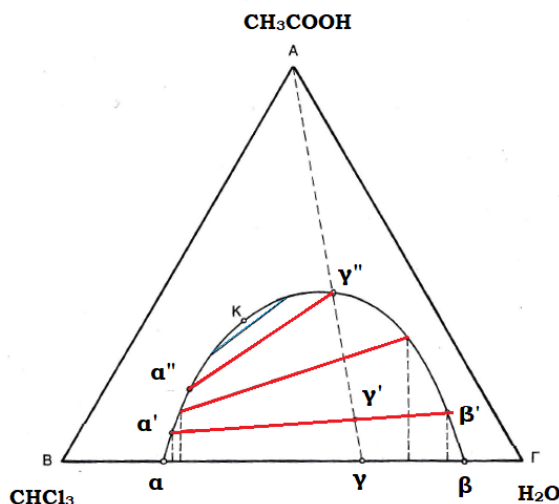
Σχήμα 39: Τριγωνικό διάγραμμα σύστασης μίγματος που αποτελείται από τα υγρά Α, Β και Γ, εκφρασμένη σε γραμμομοριακά κλάσματα N_A , N_B , N_G .

Τα διαγράμματα των υγρών τριαδικών συστημάτων, ανάλογα με τη διαλυτότητα που παρουσιάζουν μεταξύ τους τα επί μέρους συστατικά, έχουν διάφορες μορφές.

Παρακάτω θα εξετάσουμε, ως παράδειγμα, το τριαδικό σύστημα $CH_3COOH-CHCl_3-H_2O$, υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία.

Στο σύστημα αυτό το χλωροφόρμιο δεν διαλύεται πλήρως στο νερό, με αποτέλεσμα σε συγκεκριμένες συστάσεις να δημιουργείται σύστημα μερικώς αναμίξιμων υγρών. Το οξικό οξύ, αντίθετα είναι διαλυτό και στο νερό και στο χλωροφόρμιο. Το τριγωνικό διάγραμμα του προαναφερθέντος συστήματος δίνεται στο σχήμα 40.

Τα σημεία της πλευράς AB παριστάνουν το δυαδικό σύστημα $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CHCl}_3$, στο οποίο τα δύο υγρά αναμιγνύονται πλήρως σε κάθε αναλογία. Το ίδιο συμβαίνει και για το σύστημα $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}$, το οποίο παριστάνεται από την πλευρά ΑΓ. Δεν ισχύει όμως το ίδιο για το σύστημα $\text{CHCl}_3-\text{H}_2\text{O}$, στο οποίο τα επί μέρους υγρά δεν αναμιγνύονται πλήρως σε όλες τις αναλογίες.

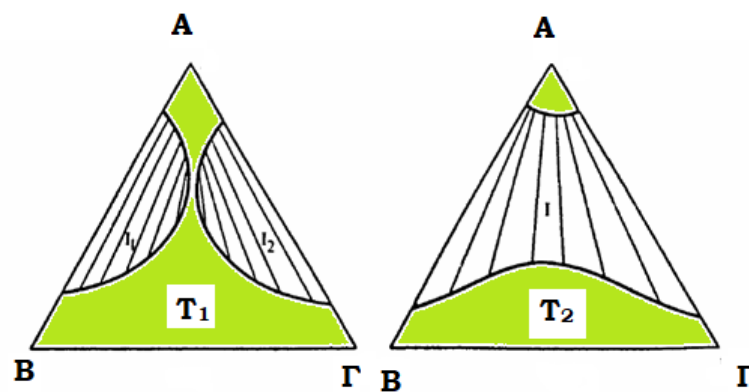


Σχήμα 40: Τριγωνικό διάγραμμα σύστασης μίγματος που αποτελείται από τα υγρά Α (CH_3COOH), Β (CHCl_3) και Γ (H_2O), εκφρασμένη σε γραμμομοριακά κλάσματα N_A , N_B , N_Γ .

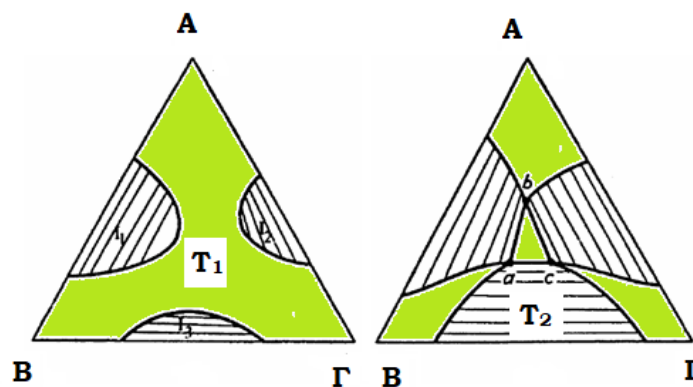
Αν ξεκινήσουμε με καθαρό CHCl_3 (σημείο Β) και προσθέτουμε σταδιακά νερό, παίρνουμε ένα ομογενές διάλυμα μέχρι το σημείο α της ΒΓ (βλέπε κεφάλαιο 9). Στο σημείο αυτό το CHCl_3 γίνεται κορεσμένο σε H_2O και η περαιτέρω προσθήκη νερού οδηγεί στη δημιουργία μιας δεύτερης φάσης με σύσταση β, η οποία είναι πλούσια σε νερό και κορεσμένη σε CHCl_3 . Άρα, κάθε σημείο μεταξύ των α και του β παριστάνει δύο φάσεις σε ισορροπία, οι σχετικές ποσότητες των οποίων, ως γνωστό, δίνονται από τον κανόνα του μοχλού. Ως επόμενο βήμα, ξεκινάμε από σύσταση του δυαδικού μίγματος $\text{CHCl}_3-\text{H}_2\text{O}$ ίση με γ και προσθέτουμε μικρή ποσότητα οξικού οξέος. Τότε ο λόγος $\text{CHCl}_3-\text{H}_2\text{O}$ παραμένει σταθερός και η σύσταση μετακινείται στην ευθεία Αγ, έστω στο σημείο γ'. Η σύσταση των δύο φάσεων έχει τώρα μεταβληθεί και παριστάνεται από τα σημεία α' και β', οι δε αποστάσεις από τις πλευρές του τριγώνου δίνουν τις σχετικές ποσότητες των συστατικών κάθε φάσης. Οι αποστάσεις των α' και β' από τη πλευρά ΒΓ δίνουν την περιεκτικότητα των δύο φάσεων σε οξικό οξύ. Οι περιεκτικότητες αυτές ως προς το οξικό οξύ είναι διαφορετικές στις δύο φάσεις με πλουσιότερη αυτή στο νερό. Η συνεχής προσθήκη οξικού οξέος επιφέρει αλλαγή της σύστασης στις δύο φάσεις, η οποία μεταβάλλεται κατά την αλληλουχία των κόκινων ευθειών, οι οποίες ονομάζονται *συζυγείς ευθείες* και δεν μπορεί να είναι παράλληλες, λόγω της διαφορετικής κατανομής του οξικού οξέος στις δύο φάσεις. Στο σημείο γ'' το σύστημα γίνεται μονοφασικό (ομογενές) και η εύρεση της σύστασης γίνεται σύμφωνα με το Σχήμα 39.

Με τη βοήθεια των τριγωνικών διαγραμμάτων είναι δυνατή η μελέτη της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς ενός συστήματος στην περίπτωση κατανομής μιας τρίτης ουσίας σε δύο άλλες, που δεν αναμιγνύονται πλήρως σε όλες τις συγκεντρώσεις.

Στα σχήματα 41 και 42 δίνονται δύο παραδείγματα, που αφορούν τριαδικά συστήματα, εκ των οποίων το πρώτο (Σχ. 41) αποτελείται από δύο ζεύγη μερικώς αναμιξιμων υγρών (AB και AΓ) και το δεύτερο από τρία μερικώς αναμίξιμα ζεύγη (AB, ΒΓ και AΓ) σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες. Αυξανόμενη της θερμοκρασίας επέρχεται μείωση των διαφασικών περιοχών, οι οποίες από μια θερμοκρασία και πάνω εξαφανίζονται και το τριαδικό σύστημα γίνεται ομογενές.



Σχήμα 41: Τριγωνικό διάγραμμα τριών συστατικών με τα ζεύγη A, B και A,Γ να είναι μερικώς αναμίξιμα, σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες ($T_1 > T_2$).



Σχήμα 42: Τριγωνικό διάγραμμα τριών συστατικών με τα ζεύγη A, B και A,Γ και B, Γ να είναι μερικώς αναμίξιμα, σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες ($T_1 > T_2$).

15. Βιβλιογραφία

- P.W. Atkins, Φυσικοχημεία, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.
- Δ. Γιαννακουδάκη, Φυσική Χημεία Ομογενών και Ετερογενών Συστημάτων, Εκδόσεις Ζήτη.
- Κατσάνος, Φυσικοχημεία, Παπαζήση, Αθήνα 1993.
- R. Chang, Physical Chemistry for the Chemical and Biological Sciences, 2000.
- T. Engel, P. Reid, Physical Chemistry, Pearson, 2006.
- R. Brdicka, Grundlagen der Physikalischen Chemie.
- G. Barrow, Physikalische Chemie, Bohmann, Vieweg, 1984.
- D. Ball, Physical Chemistry, 2011.
- Ira N. Levine, Physical Chemistry, Sixth Edition, 2009.
- G. Castellan, Physical Chemistry, Third Edition, Addison-Wesley Publishing Company, 1983.
- Howard DeVoe, Thermodynamics and Chemistry.