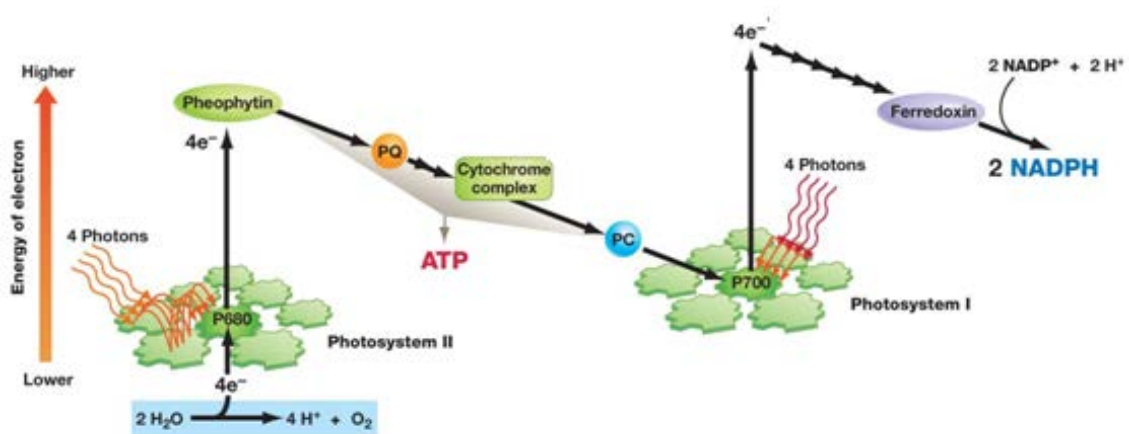


Σημειώσεις Φυσικοχημείας

Βιολογικού Τμήματος



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ**Σελίδα**

Κεφάλαιο 1	Γενικές Γνώσεις	5
Κεφάλαιο 2	Καταστάσεις της Ύλης	23
Κεφάλαιο 3	Θερμοδυναμική	66
Κεφάλαιο 4	Χημική Ισορροπία	92
Κεφάλαιο 5	Μη Ηλεκτρολυτικά Διαλύματα	110
Κεφάλαιο 6	Ηλεκτροχημεία-Ηλεκτρολυτικά Διαλύματα Αγωγιμετρία-Γαλβανικά στοιχεία	149
Κεφάλαιο 7	Κινητική Χημικών και Βιολογικών Αντιδράσεων	185
Κεφάλαιο 8	Οξέα-Βάσεις-Άλατα	211
Κεφάλαιο 9	Φωτοχημεία-Φασματοσκοπία	233
	Ασκήσεις-Προβλήματα	261
	Παραρτήματα	273

Κεφάλαιο

1

ΓΕΝΙΚΕΣ ΓΝΩΣΕΙΣ

1. ΓΕΝΙΚΕΣ ΓΝΩΣΕΙΣ

Πείραμα και ερμηνεία

Πείραμα και ερμηνεία πειράματος είναι η καρδιά της χημικής έρευνας. Ένας χημικός κάνει παρατηρήσεις κάτω από συνθήκες, όπου μεταβλητές, όπως θερμοκρασία και ποσότητες ουσιών, μπορούν να ελέγχονται.

Πείραμα είναι η παρατήρηση ενός φυσικού φαινομένου, που διεξάγεται με ελεγχόμενο τρόπο, έτσι ώστε τα αποτελέσματα να μπορούν να αναπαραχθούν και να εξαχθούν λογικά συμπεράσματα. Για παράδειγμα, ο Rosenberg μελέτησε την επίδραση του ηλεκτρισμού πάνω στη βακτηριακή ανάπτυξη. Θερμοκρασία και ποσότητες θρεπτικής ουσίας σ' ένα δεδομένο όγκο βακτηριακού μέσου είναι σημαντικές μεταβλητές σε τέτοια πειράματα. Αν οι μεταβλητές αυτές δεν ελέγχονται, τότε, ούτε η εργασία μπορεί να αναπαραχθεί, ούτε κάποιο λογικό συμπέρασμα μπορεί να εξαχθεί.

Μετά από μία σειρά πειραμάτων, ο ερευνητής πιθανόν να διακρίνει κάποια σχέση ή κανονικότητα στα αποτελέσματά του. Για παράδειγμα, ο Rosenberg παρατήρησε ότι σε κάθε πείραμα, κατά το οποίο περνούσε ηλεκτρικό ρεύμα μέσα από βακτηριακή καλλιέργεια, με τη βοήθεια ηλεκτροδίων λευκοχρύσου, σταματούσε η διαίρεση των βακτηρίων.

Αν η κανονικότητα ή η σχέση είναι θεμελιώδης και μπορούμε να την ορίσουμε με απλό τρόπο, την ονομάζουμε νόμο.

Νόμος είναι μία περιεκτική διατύπωση ή μαθηματική εξίσωση για κάποια θεμελιώδη σχέση ή κανονικότητα της φύσης. Ως παράδειγμα αναφέρουμε το νόμο της διατήρησης της μάζας, ο οποίος λέει ότι η μάζα ή η ποσότητα της ύλης παραμένει σταθερή κατά τη διάρκεια οποιασδήποτε χημικής μεταβολής.

Σε κάποια στιγμή του ερευνητικού προγράμματος, ο επιστήμονας προσπαθεί να βρει τρόπο να ερμηνεύσει λογικά τα πειραματικά του αποτελέσματα. Οι ερμηνείες μας βοηθούν να συγκροτήσουμε τις γνώσεις μας και να προβλέψουμε μελλοντικά γεγονότα.

Υπόθεση είναι μία προσωπική ερμηνεία για κάποια κανονικότητα που παρατηρείται στη φύση. Έχοντας παρατηρήσει ότι η κυτταροδιαίρεση σταματούσε με τη διόδο ηλεκτρικού ρεύματος μέσω της καλλιέργειας βακτηρίων, ο Rosenberg κατόρθωσε στο τέλος να διατυπώσει την υπόθεση, ότι υπεύθυνη γι αυτό ήταν κάποια ένωση του λευκοχρύσου. Για να είναι μία υπόθεση χρήσιμη θα πρέπει να προτείνει νέα πειράματα, που να τη θέτουν υπό δοκιμασία. Ο Rosenberg μπόρεσε να ελέγξει την υπόθεσή του με το να αναζητήσει την ένωση του λευκοχρύσου και να δοκιμάσει την ικανότητά της να αναστέλλει την κυτταροδιαίρεση.

Αν μία υπόθεση περάσει επιτυχώς πολλές δοκιμασίες, γίνεται γνωστή ως θεωρία.

Θεωρία είναι μία δοκιμασμένη ερμηνεία βασικών φυσικών φαινομένων. Παράδειγμα, αποτελεί η μοριακή θεωρία των αερίων – η θεωρία σύμφωνα με την οποία όλα τα αέρια αποτελούνται από πολύ μικρά σωματίδια, που ονομάζονται μόρια. Η θεωρία αυτή

πέρασε επιτυχώς πολλές δοκιμασίες και αποδείχθηκε γόνιμη στην υπόδειξη μεγάλου αριθμού πειραμάτων. Να σημειωθεί ότι δεν μπορούμε να αποδείξουμε με απόλυτο τρόπο μία θεωρία. Υπάρχει δηλαδή πάντα η πιθανότητα, κάποια νέα πειράματα να δείξουν, ότι η θεωρία έχει περιορισμένη εφαρμογή ή κάποιος να αναπτύξει μία καλύτερη θεωρία. Για παράδειγμα, η φυσική της κίνησης των σωμάτων, που επινοήθηκε από τον IsaacNewton, άντεξε τις πειραματικές δοκιμασίες για περισσότερους από δύο αιώνες, έως ότου οι φυσικοί ανακάλυψαν ότι οι εξισώσεις του Newton δεν ισχύουν για αντικείμενα κινούμενα με ταχύτητα, που πλησιάζει αυτή του φωτός. Αργότερα, οι φυσικοί απέδειξαν ότι και τα πολύ μικρά αντικείμενα δεν υπακούουν στις εξισώσεις του Newton. Οι δύο αυτές ανακαλύψεις έφεραν επανάσταση στην εξέλιξη της Φυσικής. Η πρώτη οδήγησε στη θεωρία της σχετικότητας, ενώ η δεύτερη στην κβαντομηχανική. Η κβαντομηχανική έχει τεράστια απήχηση στη Χημεία. Οι δύο πλευρές της επιστήμης, πείραμα και ερμηνεία, σχετίζονται στενά. Ένας επιστήμονας εκτελεί πειράματα και παρατηρεί κάποια κανονικότητα, ένας άλλος ερμηνεύει αυτή την κανονικότητα και προτείνει περισσότερα πειράματα κ.ο.κ. Από τα πειράματά του ο Rosenberg εξήγησε ότι ορισμένες ενώσεις του λευκοχρύσου αναστέλλουν την κυτταροδιαίρεση. Η ερμηνεία αυτή τον οδήγησε να κάνει νέα πειράματα αναφορικά με την αντικαρκινική δράση αυτών των ενώσεων.

Η γενική μέθοδος προαγωγής επιστημονικής γνώσης μέσω παρατήρησης, η διατύπωση των νόμων, υποθέσεων ή θεωριών και η διεξαγωγή επιπλέον πειραμάτων ονομάζεται *επιστημονική μέθοδος*. Ασφαλώς, δεν πρόκειται για μία μέθοδο εκτέλεσης ενός *ειδικού* ερευνητικού προγράμματος, επειδή ο σχεδιασμός πειραμάτων και η ερμηνεία αποτελεσμάτων άπτονται της δημιουργικότητας και της αυτοτέλειας του ερευνητή.

Μονάδες SI

Οι πρώτες μετρήσεις στηρίζοντα, πιθανώς, στο ανθρώπινο σώμα (το μήκος του ποδιού, για παράδειγμα). Με τον καιρό αναπτύχθηκαν σταθερά πρότυπα, τα οποία όμως διέφεραν από τόπο σε τόπο. Κάθε χώρα ή κυβέρνηση (συχνά και κάθε εμπορικός κλάδος) υιοθετούσε τις δικές της μονάδες. Καθώς η επιστήμη στον 17^ο και 18^ο αιώνα γινόταν όλο και πιο ποσοτική, οι επιστήμονες διαπίστωσαν ότι η έλλειψη προτύπων μονάδων ήταν ένα πρόβλημα. Άρχισαν λοιπόν να αναζητούν ένα απλό, διεθνές σύστημα μετρήσεων. Ένα τέτοιο σύστημα επινοήθηκε το 1790 από μία επιτροπή μελέτης της Γαλλικής Ακαδημίας Επιστημών (Antoine Lavoisier, Laplace, Legendre, κ.ά). Ονομάσθηκε *μετρικό σύστημα* και καθιερώθηκε ως επίσημο σύστημα μετρήσεων στη Γαλλία, εφαρμόστηκε όμως σύντομα από επιστήμονες σε όλο τον κόσμο (1960). Από τότε τα περισσότερα κράτη έχουν υιοθετήσει αυτό το μετρικό σύστημα ή τουλάχιστον έχουν θέσει χρονοδιάγραμμα αποδοχής του.

Βασικές μονάδες SI και προθέματα SI

Το 1960 το Διεθνές Συμβούλιο Μέτρων και Σταθμών υιοθέτησε το **Διεθνές Σύστημα Μονάδων** ή **SI** (από το Γαλλικό *le Système International d' Unités*), το οποίο είναι *μία ειδική επιλογή μετρικών μονάδων*. Το σύστημα αυτό έχει επτά **βασικές μονάδες SI**, που είναι *οι μονάδες SI, από τις οποίες μπορούν να παραχθούν όλες οι υπόλοιπες*. Ο επόμενος πίνακας παραθέτει τις βασικές αυτές μονάδες και τα σύμβολά που τις παριστάνουν.

Βασικές μονάδες του SI		
Ποσότητα	Μονάδα	Σύμβολο
Μήκος	μέτρο	m
Μάζα	χιλιόγραμμα	kg
Χρόνος	δευτερόλεπτο	s
Θερμοκρασία	Κέλβιν	K
Ποσότητα ουσίας	(mole)	mol
Ηλεκτρικό ρεύμα	αμπέρ	A
Ένταση φωτός	κανδήλα	cd

Ένα πλεονέκτημα κάθε μετρικού συστήματος είναι ότι πρόκειται για δεκαδικό σύστημα. Στο SI, ένα δεκαδικό πολλαπλάσιο ή υποπολλαπλάσιο μίας φυσικής ποσότητας αποδίδεται με ένα *πρόθεμα SI*, δηλαδή *ένα πρόθεμα που χρησιμοποιεί το Διεθνές Σύστημα*, για να παρουσιάσει *μονάδες του δέκα*. Για παράδειγμα, η βασική μονάδα μήκους στο SI είναι το μέτρο και το 10^{-2} του μέτρου ονομάζεται *εκατοστόμετρο*. Έτσι, 2,54 εκατοστόμετρα είναι ίσα με $2,54 \times 10^{-2}$ μέτρα. Τα προθέματα SI δείχνει ο ακόλουθος πίνακας.

Προθέματα SI		
Πολλαπλάσιο	Πρόθεμα	Σύμβολο
10^{18}	εξα (exa)	E
10^{15}	πετα (peta)	P
10^{12}	τερα (tera)	T
10^9	γιγα (giga)	G
10^6	μεγα (mega)	M
10^3	χιλιο (kilo)	k
10^2	εκατο (hecto)	h
10	δεκα (deka)	da
10^{-1}	δεκατο (deci)	d
10^{-2}	εκατοστο (centi)	c
10^{-3}	χιλιοστο (milli)	m
10^{-6}	μικρο (micro)	μ

10 ⁻⁹	νανο (nano)	n
10 ⁻¹²	πικο (pico)	p
10 ⁻¹⁵	φεμτο (femto)	f
10 ⁻¹⁸	αττο (atto)	a

Το μέτρο (*m*) είναι η βασική μονάδα μήκους του SI. Αν τη συνδυάσουμε με ένα από τα προθέματα SI, μπορούμε να έχουμε μία μονάδα κατάλληλου μεγέθους για κάθε μέτρηση μήκους. Για τα πολύ μικρά μήκη, που συναντούμε στη Χημεία, δύο αποδεκτές μονάδες SI είναι το νανόμετρο (nm, 1 nm = 10⁻⁹m) και το πικόμετρο (pm, 1 pm = 10⁻¹²m).

Όγκος

Ο όγκος ορίζεται ως μήκος στον κύβο και η σχετική μονάδα στο SI είναι το κυβικό μέτρο (m³). Η μονάδα αυτή είναι υπερβολικά μεγάλη για εργαστηριακή κλίμακα και γι' αυτό χρησιμοποιούμε είτε τα κυβικά δεκατόμετρα (dm³ήL), είτε τα κυβικά εκατοστόμετρα (cm³ ή cc ή mL). Κατά παράδοση, οι χημικοί χρησιμοποιούν το **λίτρο (L)**, το οποίο είναι μία μονάδα όγκου ίση με ένα κυβικό δεκατόμετρο. Στην πράξη, τα περισσότερα εργαστηριακά γυάλινα όργανα είναι βαθμονομημένα σε λίτρα ή χιλιοστόλιτρα (1000 mL = 1 L). Επειδή 1 dm είναι ίσο με 10 cm, ένα κυβικό δεκατόμετρο (ή ένα λίτρο) ισούται με (10 cm)³ = 1000 cm³. Επομένως, ένα χιλιοστόλιτρο είναι ίσο με ένα κυβικό εκατοστόμετρο. Συνοπτικά

$$1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3 \quad \text{και} \quad 1 \text{ mL} = 1 \text{ cm}^3$$

Πυκνότητα

Η πυκνότητα (*d*) ενός αντικειμένου είναι ο λόγος της μάζας του αντικειμένου προς τον όγκο του. Δηλαδή

$$d = \frac{m}{V}$$

όπου *d* είναι η πυκνότητα, *m* η μάζα και *V* ο όγκος.

Έστω ότι ένα αντικείμενο έχει μάζα 15,0 g και όγκο 10,0 cm³. Αντικαθιστώντας βρίσκουμε ότι

$$d = \frac{15,0 \text{ g}}{10,0 \text{ cm}^3} = 1.50 \text{ g/cm}^3$$

Η πυκνότητα του αντικειμένου είναι 1.50 g/cm³ (ή 1.50 g · cm⁻³).

Η πυκνότητα είναι μία σημαντική χαρακτηριστική ιδιότητα των ουσιών. Το νερό, για παράδειγμα, στους 4°C έχει πυκνότητα 1.000 g/cm³, ενώ στους 20°C η πυκνότητά του είναι 0.998 g/cm³. Ο μόλυβδος έχει πυκνότητα 11.3 g/cm³ στους 20°C.

Δύναμη

Δύναμη (F) είναι το αίτιο που μπορεί να προκαλέσει την κίνηση ενός σώματος, την παραμόρφωσή του ή να μεταβάλλει την κινητική κατάσταση αυτού.

Η δύναμη είναι μέγεθος διανυσματικό και ως εκ τούτου έχει φορά, διεύθυνση και μέγεθος. Το μέγεθος της δύναμης δίνεται από τη γνωστή σχέση:

$$F = m a$$

όπου F είναι η δύναμη η οποία όταν επιδρά στη μάζα m της προσδίδει επιτάχυνση a . Στο SI σύστημα η δύναμη μετράται σε *Newton* (N). $1 \text{ N} = 1 \text{ kgms}^{-2}$.

Πίεση

Πίεση (P) είναι ένα φυσικό μέγεθος το οποίο ορίζεται ως η κάθετη δύναμη που ασκείται στη μονάδα μίας επιφάνειας. Αυτό σημαίνει ότι η πίεση (P) είναι ίση με το λόγο της κάθετης δύναμης (F) προς το εμβαδόν (A) της επιφάνειας στην οποία εφαρμόζεται η δύναμη.

$$P = \frac{F}{A}$$

Αν η δύναμη μετράται σε N και το εμβαδόν σε m^2 , τότε οι μονάδες της πίεσης στο S.I. είναι N/m^2 ή Nm^{-2} . Η μονάδα αυτή ονομάζεται *Pascal* και συμβολίζεται με Pa.

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ Nm}^{-2}$$

Ευρύτητα χρησιμοποιείται ως μονάδα πίεσης η ατμόσφαιρα (atm). Μία atm είναι ίση προς 101.325 Pa ή $1 \text{ atm} \sim 10^5 \text{ Pa}$. Η τελευταία τιμή είναι ικανοποιητικά ακριβής για τους διάφορους υπολογισμούς και ονομάζεται *bar*. Είναι δηλαδή:

$$1 \text{ bar} \sim 10^5 \text{ Nm}^{-2} \text{ ή κατά προσέγγιση } 1 \text{ bar} \sim 1 \text{ atm} (0.987)$$

Παράγωγος μονάδα του bar είναι το kbar, το οποίο χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις όπου εφαρμόζονται πολύ υψηλές πιέσεις. Επειδή 1 atm αντιστοιχεί σε 760 χιλιοστά υδραργύρου (mmHg), έχουμε $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg}$. Το mmHg ονομάζεται και Torr, από το όνομα του Torricelli, ο οποίος ανακάλυψε το βαρόμετρο. Έτσι έχουμε $1 \text{ atm} = 760 \text{ Torr}$.

Θερμοκρασία

Ο ακριβής ορισμός της έννοιας «θερμοκρασία» είναι δύσκολος, αν και όλοι μας έχουμε μία έμφυτη ιδέα του τι είναι θερμό ή ψυχρό. Είναι ένα μέτρο της «θέρμης» ή της «ψυχρότητας» ενός αντικειμένου. Ένα θερμό αντικείμενο τοποθετημένο δίπλα σ' ένα ψυχρό, αρχίζει να ψύχεται, ενώ το ψυχρό να θερμαίνεται. Θερμική ενέργεια περνά από το θερμό αντικείμενο στο ψυχρό και το μεταφερόμενο ποσό θερμότητας εξαρτάται από τη διαφορά θερμοκρασίας των δύο αντικειμένων. Συνεπώς, θερμοκρασία και θερμότητα είναι μεν διαφορετικές, αλλά συγγενείς έννοιες.

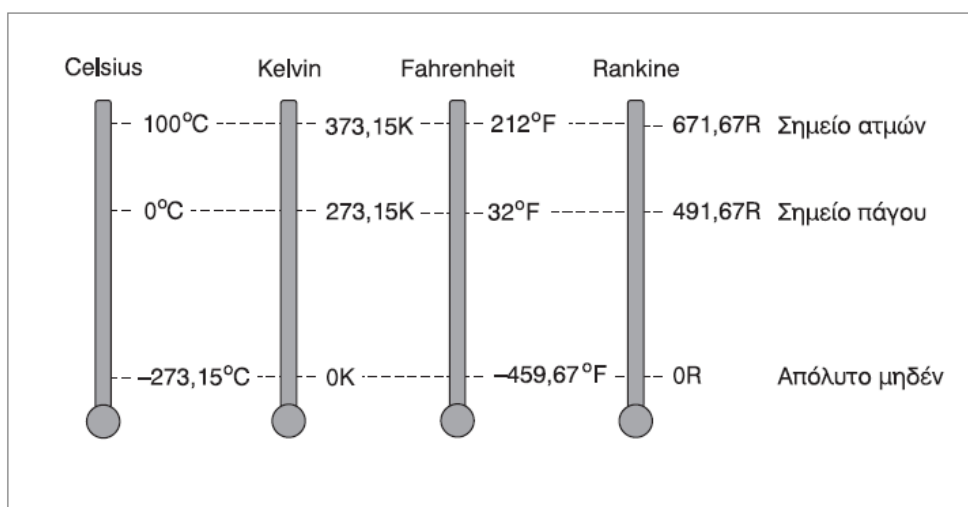
Θερμόμετρο είναι το όργανο μέτρησης θερμοκρασιών. Ο κοινός τύπος συνίσταται από έναν γυάλινο τριχοειδή σωλήνα, που περιέχει μία στήλη υγρού, της οποίας το μήκος

μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία. Μία κλίμακα κατά μήκος του τριχοειδούς δίνει ένα μέτρο της θερμοκρασίας.

Η κλίμακα Κελσίου είναι η θερμοκρασιακή κλίμακα, η οποία χρησιμοποιείται γενικά στην επιστήμη. Πάνω σε αυτή την κλίμακα, το σημείο πήξεως του νερού είναι 0°C και το σημείο ζέσεως του νερού σε κανονική ατμοσφαιρική πίεση είναι 100°C . Όμως, η βασική μονάδα θερμοκρασίας του SI είναι το Κέλβιν (K), μία μονάδα πάνω στην απόλυτη κλίμακα θερμοκρασιών. Σε κάθε απόλυτη κλίμακα, η χαμηλότερη θερμοκρασία, που μπορεί να επιτευχθεί θεωρητικά, είναι το μηδέν. Η κλίμακα Κελσίου και η κλίμακα Κέλβιν έχουν ισομεγέθεις μονάδες, όμως 0°C ισοδυναμούν με $273,15\text{ K}$.

Μέτρηση της θερμοκρασίας

Όπως είναι γνωστό, τα όργανα που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση της θερμοκρασίας είναι τα θερμόμετρα. Για τη λειτουργία των θερμομέτρων χρησιμοποιείται μία φυσική τους ιδιότητα, η οποία μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία. Έτσι έχουμε θερμόμετρα, τα οποία βασίζονται στη μεταβολή του μήκους ενός στερεού ή στη μεταβολή του όγκου ενός υγρού ή στη μεταβολή της ηλεκτρικής αντίστασης ενός αγωγού ή στη μεταβολή της πίεσης ενός αερίου, όταν ο όγκος του παραμένει σταθερός, ή στη μεταβολή του μήκους κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας.



Σχήμα 1.1: Διάφορες κλίμακες μέτρησης της θερμοκρασίας

Το πλέον διαδεδομένο και εύχρηστο θερμόμετρο σήμερα είναι το γνωστό υδραργυρικό θερμόμετρο. Αποτελείται από ένα υάλινο δοχείο που καταλήγει σε υάλινο τριχοειδή σωλήνα. Το δοχείο, καθώς και μέρος του σωλήνα, περιέχει υδράργυρο, ενώ το υπόλοιπο είναι κενό αέρος. Κατά μήκος του τριχοειδούς σωλήνα υπάρχει κλίμακα βαθμολογημένη για την ένδειξη της θερμοκρασίας. Η αρχή, στην οποία στηρίζεται η λειτουργία αυτού του θερμομέτρου, είναι η αύξηση του όγκου του υγρού, που παρατηρείται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η μεταβολή του όγκου του υδραργύρου ανάγεται στη μέτρηση της αύξησης του μήκους της στήλης του

υδραργύρου μέσα στο σωλήνα και είναι μέτρο της θερμοκρασίας του σώματος. Θα πρέπει, ως εκ τούτου, να βαθμολογηθεί η κλίμακα του θερμομέτρου με κάποια συστήματα αναφοράς τα οποία θα ήταν δυνατόν να αναπαραχθούν εύκολα. Ένα εύκολα αναπαραγόμενο σταθερό σημείο είναι το σημείο τήξεως του πάγου και είναι αυτό του μίγματος πάγου και νερού υπό ατμοσφαιρική πίεση. Ο Κέλσιος ο οποίος δημιούργησε την ομώνυμη κλίμακα όρισε αυθαίρετα ως 0 °C το σημείο αυτό. Ένα άλλο σημείο σταθεράς θερμοκρασίας είναι το σημείο βρασμού του νερού, δηλαδή αυτό του μίγματος νερού και υδρατμών υπό πίεση μίας ατμόσφαιρας. Το σημείο αυτό, εξ ορισμού, αντιστοιχεί στους 100 °C.

Στη θερμομετρική κλίμακα του Κελσίου το μεταξύ 0 και 100 διάστημα υποδιαιρείται σε 100 ίσα τμήματα. Η μεταξύ δύο υποδιαιρέσεων απόσταση ονομάζεται βαθμός Κελσίου, η δε κλίμακα ονομάζεται *εκατονταβάθμια κλίμακα Κελσίου*. Στον Πίνακα 1.1 δίνονται διαφορετικές κλίμακες μέτρησης της θερμοκρασίας και η μεταξύ τους συσχέτιση.

Έργο

Λέμε ότι έχουμε παραγωγή έργου, όταν μία δύναμη δρα πάνω σ' ένα σώμα και κατά τον ίδιο χρόνο το σώμα κινείται κατά τέτοιο τρόπο, ώστε η δύναμη να έχει μία συνισταμένη κατά μήκος της γραμμής κινήσεως του σημείου εφαρμογής της.

Αν η συνισταμένη της δύναμης είναι της αυτής κατεύθυνσης με τη μετατόπιση, το έργο είναι θετικό, αν είναι αντίθετη προς τη μετατόπιση, είναι αρνητικό, ενώ αν η δύναμη δρα κατά ορθή γωνία προς τη μετατόπιση, το έργο είναι μηδέν.

Σύμφωνα λοιπόν με τα παραπάνω, όταν ένα σώμα ανυψώνεται, παράγει θετικό έργο, ενώ, όταν το σώμα ολισθαίνει σε σταθερή επιφάνεια, το έργο της δύναμης τριβής, που ασκείται επί του σώματος, είναι αρνητικό, αφού η δύναμη αυτή είναι αντίθετη προς τη μετατόπιση του σώματος.

Στο SI ως μονάδα έργου είναι το *Joule (J)*, το οποίο ορίζεται ως το έργο που παράγει δύναμη 1 N, όταν μετατοπίζει το σημείο εφαρμογής της κατά 1 m.

$$1 \text{ J} = 1 \text{ Nm}$$

Το έργο μπορεί να έχει θετική ή αρνητική τιμή αναλόγως του αν αυτό προσδίδεται στο εξεταζόμενο σύστημα από το περιβάλλον ή εάν το σύστημα προσδίδει έργο προς το περιβάλλον.

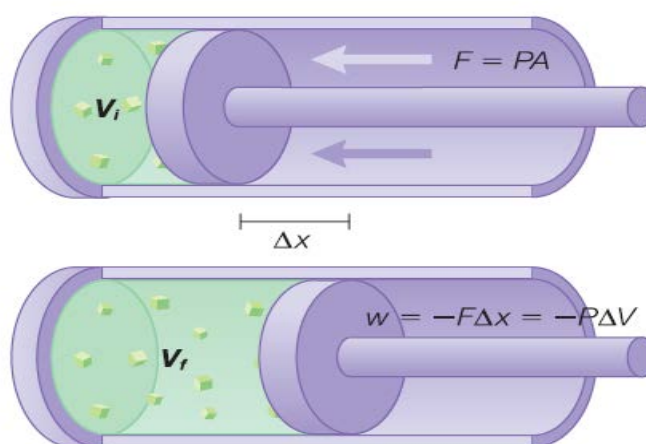
Σύμφωνα με τη σύμβαση της I.U.P.A.C.: *θετική τιμή έργου σημαίνει ότι αυτό προσφέρεται στο εξεταζόμενο σύστημα και άρα έχουμε αύξηση της ενέργειάς του, ενώ αρνητική τιμή σημαίνει ότι το σύστημα παρήγαγε έργο προς το εξωτερικό περιβάλλον, άρα επήλθε ελάττωση της ενέργειάς του.*

Έργο από τη μεταβολή του όγκου

Ας θεωρήσουμε έναν κύλινδρο, μέσα στον οποίο περιέχεται 1 mole αερίου, του οποίου το κάτω άκρο είναι κλειστό, ενώ το επάνω φέρει έμβολο, που μπορεί να κινείται

ελεύθερα και κλείνει αεροστεγώς (Σχ. 1.2). Υποθέτουμε ότι η επιφάνεια του εμβόλου έχει εμβαδόν A και ότι η πίεση, που εξασκείται από το αέριο στην επιφάνεια του εμβόλου, είναι P . Τότε η δύναμη F που εφαρμόζεται στο έμβολο είναι, κατά τα γνωστά $P \cdot A$. Το περιβάλλον επίσης ασκεί μία αντίθετη δύναμη στην άνω επιφάνεια του εμβόλου. Υπό την προϋπόθεση, ότι οι τριβές του εμβόλου είναι αμελητέες, η αντίθετη δύναμη θα διαφέρει ελάχιστα από την $P \cdot A$. Αν κάτω από αυτές τις συνθήκες το έμβολο μετακινηθεί κατά dx , το παραγόμενο έργο θα είναι ίσο προς

$$dW = F dx \text{ ή } dW = P A dx$$



Σχήμα 3.1: Έργο από τη μεταβολή του όγκου

Επειδή όμως είναι $A dl = dV$, όπου dV η μεταβολή του όγκου του κυλίνδρου που προήλθε από τη μετατόπιση του εμβόλου του κυλίνδρου, λόγω της επιδράσεως της πίεσης P , ισχύει:

$$dW = PdV$$

Σύμφωνα με τη σύμβαση της I.U.P.A.C., που αναφέραμε προηγουμένως, το έργο που δίνεται στο σύστημα είναι ίδιο σε μέγεθος, αλλά αντίθετου σημείου με αυτό που δίδεται στο περιβάλλον. Με άλλα λόγια:

Όταν ο όγκος ενός αερίου μεταβάλλεται κατά dV , το έργο που δίδεται στο σύστημα από μία εξωτερική πίεση $P_{εξ}$ είναι

$$dW = - P_{εξ} dV$$

Ολοκληρώνοντας την παραπάνω σχέση, για την περίπτωση που η εξασκούμενη πίεση παραμένει σταθερή και ο όγκος μεταβάλλεται από V_1 σε V_2 , το εκτελούμενο έργο είναι:

$$W = - P_{εξ} (V_2 - V_1)$$

Από τη σχέση αυτή φαίνεται ότι, κατά τη συμπίεση, όπου είναι $V_2 < V_1$, το έργο που παράγεται είναι θετικό, δηλαδή αυτό προσφέρεται στο σύστημα, ενώ κατά την εκτόνωση $V_2 > V_1$, το έργο είναι αρνητικό, δηλαδή το σύστημα αποδίδει στο περιβάλλον έργο.

Γραμμομοριακή συγκέντρωση

Ο γενικός όρος *συγκέντρωση* αναφέρεται στην ποσότητα της διαλυμένης ουσίας σε μία καθορισμένη ποσότητα διαλύματος. Ποιοτικά, λέμε ότι ένα διάλυμα είναι *αραιό*, όταν η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας είναι χαμηλή, και *πυκνό*, όταν η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας είναι υψηλή. Συνήθως, οι όροι αυτοί χρησιμοποιούνται υπό συγκριτική έννοια και δεν αναφέρονται σε μία ορισμένη συγκέντρωση. Λέμε δηλαδή, ότι ένα διάλυμα είναι περισσότερο αραιό ή λιγότερο πυκνό από ένα άλλο. Όμως, για διαλύματα διατιθέμενα στο εμπόριο, ο όρος *πυκνός* αναφέρεται στη μέγιστη ή σχεδόν στη μέγιστη διαθέσιμη συγκέντρωση. Παράδειγμα: πυκνό υδατικό διάλυμα αμμωνίας περιέχει περίπου 28% NH₃ κατά μάζα.

Στο παράδειγμα αυτό εκφράσαμε τη συγκέντρωση ποσοτικά, δίνοντας την εκατοστιαία περιεκτικότητα κατά μάζα της διαλυμένης ουσίας, δηλαδή τα γραμμάρια της διαλυμένης ουσίας σε 100 g διαλύματος. Όμως, χρειαζόμαστε μία μονάδα συγκέντρωσης η οποία να πλεονεκτεί στις περιπτώσεις που τα αντιδρώντα βρίσκονται υπό μορφή διαλυμάτων, δηλαδή μία μονάδα που να καθορίζει τα γραμμομόρια (moles) διαλυμένης ουσίας ανά όγκο διαλύματος (Βλέπε επίσης Κεφάλαιο 5).

Η *γραμμομοριακή συγκέντρωση* ή *molarity (M)* ορίζεται ως τα moles της διαλυμένης ουσίας σε ένα λίτρο (κυβικό δεκατόμετρο) διαλύματος.

$$\text{Molarity (M)} = \frac{\text{moles διαλυμένης ουσίας}}{\text{λίτρα διαλύματος}}$$

Ένα υδατικό διάλυμα που είναι 0.15 M σε NH₃, περιέχει 0.15 mol NH₃ ανά λίτρο διαλύματος. Αν θέλουμε να παρασκευάσουμε ένα διάλυμα, που να είναι π.χ. 0.200 M CuSO₄, τοποθετούμε 0.200 mol CuSO₄ σε μία ογκομετρική φιάλη του λίτρου (1.000 L) ή ανάλογη ποσότητα σε φιάλη διαφορετικού μεγέθους. Μετά προσθέτουμε μία μικρή ποσότητα νερού, για να διαλύσουμε το CuSO₄. Στη συνέχεια, γεμίζουμε τη φιάλη με νερό μέχρι τη χαραγή, που υπάρχει στο λαιμό της φιάλης και ανακινούμε το διάλυμα. Το ακόλουθο παράδειγμα δείχνει πώς υπολογίζουμε τη molarity ενός διαλύματος, όταν δίνονται η μάζα της διαλυμένης ουσίας και ο όγκος του διαλύματος.

Υπολογισμός της γραμμομοριακότητας (molarity) από μάζα και όγκο

Ένα δείγμα NaNO₃ που ζυγίζει 0,38 g, τοποθετείται σε ογκομετρική φιάλη 50.0 mL. Η φιάλη συμπληρώνεται με νερό μέχρι τη χαραγή. Ποια είναι η molarity του διαλύματος που προκύπτει;

Βρίσκουμε ότι 0,38 g NaNO₃ είναι $4,47 \times 10^{-3} \text{ mol NaNO}_3$. Το τελευταίο σημαντικό ψηφίο είναι υπογραμμισμένο. Ο όγκος του διαλύματος είναι 50,0 ml ή $50,0 \times 10^{-3} \text{ L}$, και συνεπώς η molarity είναι

$$\text{Molarity} = \frac{4,47 \times 10^{-3} \text{ mol NaNO}_3}{50,0 \times 10^{-3} \text{ L διαλύματος}} = 0,089 \text{ M NaNO}_3$$

Δυνάμεις διπόλου – διπόλου

(Από το βιβλίο Γενική Χημεία των Ebbing, D. D., Gammon, S. D., Εκδόσεις Παπασωτηρίου)

Τα πολικά μόρια μπορούν να έλκονται αμοιβαία μέσω δυνάμεων διπόλου – διπόλου. Η δύναμη διπόλου – διπόλου είναι μία ελκτική διαμοριακή δύναμη που προκύπτει από την τάση πολικών μορίων να ευθυγραμμίζονται έτσι ώστε το θετικό άκρο ενός μορίου να είναι κοντά στο αρνητικό άκρο ενός άλλου μορίου. Ας θυμηθούμε ότι ένα πολικό μόριο έχει διπολική ροπή ως αποτέλεσμα της ηλεκτρονικής δομής του μορίου. Για παράδειγμα, το κλωρίδιο του υδρογόνου, HCl, είναι ένα πολικό μόριο λόγω της διαφοράς ηλεκτραρνητικότητας των ατόμων H και Cl.



Το σχήμα που ακολουθεί δείχνει την ευθυγράμμιση πολικών μορίων για την περίπτωση του HCl. Παρατηρούμε ότι αυτή η ευθυγράμμιση δημιουργεί μία καθαρή έλξη μεταξύ μορίων. Η ελκτική αυτή δύναμη ευθύνεται εν μέρει για το γεγονός ότι το κλωρίδιο του υδρογόνου, ένα αέριο σε θερμοκρασία δωματίου, γίνεται υγρό όταν ψυχθεί στους -85°C . Στη θερμοκρασία αυτή, τα μόρια HCl έχουν επιβραδυνθεί αρκετά (δηλαδή έχουν αρκετά χαμηλή κινητική ενέργεια) ώστε οι διαμοριακές δυνάμεις να μπορούν να τα συγκρατήσουν στην υγρή κατάσταση.

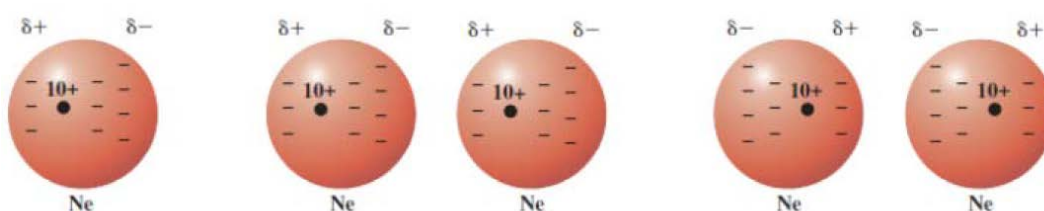
Ευθυγράμμιση των πολικών μορίων HCl.

- (A) Τα μόρια τείνουν να ευθυγραμμισθούν στη στερεά κατάσταση έτσι ώστε τα θετικά άκρα να «βλέπουν» τα αρνητικά.
- (B) Η συνηθισμένη τυχαία κίνηση των μορίων στην υγρή κατάσταση εν μέρει καταστρέφει την ευθυγράμμιση αυτή των πολικών μορίων.

Τύπος αλληλεπίδρασης	Ενέργεια κατά προσέγγιση (kJ/mol)
Διαμοριακός	
Van den Waals (διπόλου – διπόλου, London)	0,1 μέχρι 10
Δεσμός υδρογόνου	10 μέχρι 40
Χημικός δεσμός	
Ιοντικός	100 μέχρι 1000
Ομοιοπολικός	100 μέχρι 1000

Δυνάμεις London (διασποράς)

Μεταξύ μη πολικών μορίων δεν μπορεί να υπάρχει καμιά δύναμη διπόλου – διπόλου. Όμως και τέτοιες ουσίες υδροποιούνται που σημαίνει ότι πρέπει να υπάρχει κάποιος άλλος τύπος ελκτικών διαμοριακών δυνάμεων. Ακόμα και για το HCl, οι υπολογισμοί δείχνουν ότι στις δυνάμεις διπόλου – διπόλου αποδίδεται λιγότερο από 20% της συνολικής ελκτικής ενέργειας. Ποια είναι η φύση της πρόσθετης ελκτικής δύναμης; Το 1930 ο Fritz London βρήκε ότι μεταξύ δύο οποιονδήποτε μορίων θα μπορούσε να δικαιολογηθεί μία ασθενής έλξη. Ας χρησιμοποιήσουμε το Νέο (Ne) για να εξηγήσουμε το επιχείρημά του. Τα ηλεκτρόνια αυτού του ατόμου κινούνται γύρω από τον πυρήνα έτσι ώστε κατά μία χρονική περίοδο αυτά έχουν σφαιρική κατανομή. Τα ηλεκτρόνια διαθέτουν τόσο χρόνο στη μία πλευρά του πυρήνα όσο και στην άλλη. Πειραματικά βρίσκουμε ότι το άτομο δεν έχει καθόλου διπολική ροπή. Όμως, μία οποιαδήποτε στιγμή, μπορεί να βρεθούν περισσότερα ηλεκτρόνια στη μία πλευρά του πυρήνα από ό,τι στην άλλη. Τότε το άτομο γίνεται ένα μικρό, στιγμιαίο δίπολο, με το ένα του άκρο να έχει μερικό αρνητικό φορτίο, δ^- , και το άλλο άκρο να έχει μερικό θετικό φορτίο, δ^+ .



Ας φαντασθούμε τώρα ότι κοντά στο πρώτο αυτό άτομο βρίσκεται ένα δεύτερο άτομο (έστω από τη μεριά του μερικού αρνητικού φορτίου που εμφανίστηκε εκείνη τη στιγμή). Αυτό το μερικό αρνητικό φορτίο απωθεί τα ηλεκτρόνια του δεύτερου ατόμου, οπότε εκείνη τη στιγμή γίνεται και αυτό το άτομο ένα μικρό δίπολο. Παρατηρούμε ότι αυτά τα δύο δίπολα προσανατολίζονται με το μερικό αρνητικό φορτίο του ενός ατόμου δίπλα στο θετικό φορτίο του άλλου ατόμου. Συνεπώς, μεταξύ των δύο ατόμων θα υπάρχει μία ελκτική δύναμη.

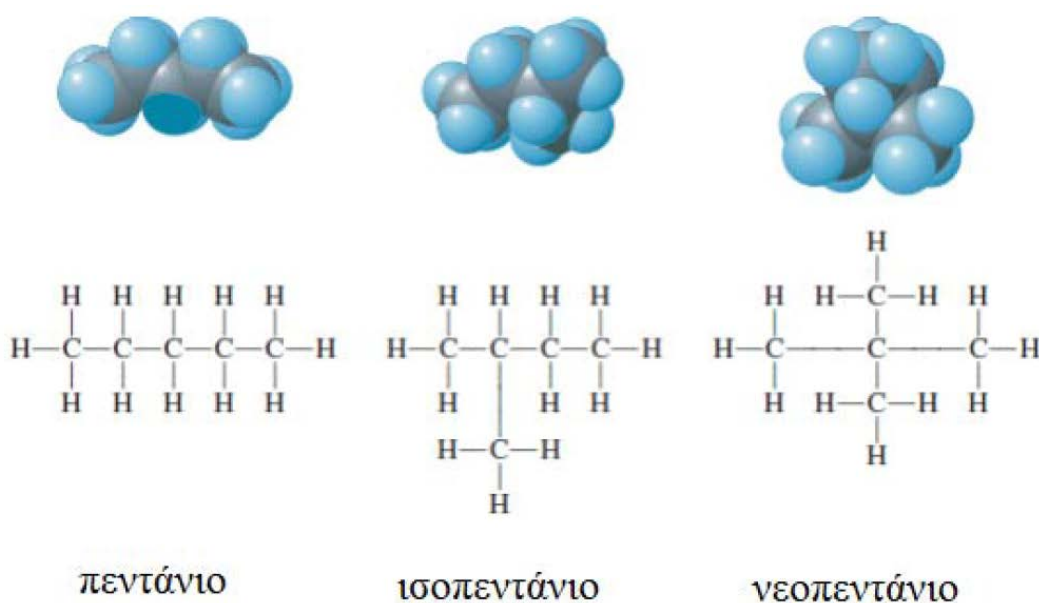
Τα ηλεκτρόνια βρίσκονται σε διαρκή κίνηση, αλλά η κίνηση των ηλεκτρονίων του ενός ατόμου επηρεάζει την κίνηση των ηλεκτρονίων του άλλου ατόμου. Ως αποτέλεσμα, τα *στιγμιαία δίπολα* των ατόμων τείνουν να αλλάζουν ταυτόχρονα, διατηρώντας έτσι μία καθαρή ελκτική δύναμη.

Τέτοιες στιγμιαίες αλλαγές των κατανομών των ηλεκτρονίων γίνονται σε όλα τα μόρια. Για αυτόν τον λόγο, μεταξύ δύο οποιονδήποτε μορίων υπάρχει πάντοτε μία ελκτική δύναμη.

Ετσι καταλήγουμε ότι **δυνάμεις London** (ή **δυνάμεις διασποράς**) είναι οι ασθενείς ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων οι οποίες προκύπτουν από τα μικρά στιγμιαία δίπολα που δημιουργούνται λόγω της αλλαγής θέσεων των ηλεκτρονίων στη διάρκεια της κίνησής τους γύρω από τους πυρήνες.

Οι δυνάμεις London τείνουν να μεγαλώσουν με το μοριακό βάρος. Αυτό συμβαίνει επειδή μόρια με μεγάλο μοριακό βάρος έχουν συνήθως και πολλά ηλεκτρόνια και οι δυνάμεις London αυξάνουν σε ισχύ με τον αριθμό των ηλεκτρονίων. Επίσης, μεγάλο μοριακό βάρος συνεπάγεται συχνά και μεγάλα άτομα, τα οποία είναι περισσότερο *πολώσιμα* (παραμορφώνονται ευκολότερα και δίνουν στιγμιαία δίπολα επειδή τα ηλεκτρόνιά τους βρίσκονται πιο μακριά από τους πυρήνες). Όμως, η σχέση των δυνάμεων London προς το μοριακό βάρος είναι μόνο προσεγγιστική. Από μόρια που έχουν περίπου το ίδιο μοριακό βάρος, εκείνο που είναι περισσότερο συμπαγές πολώνεται λιγότερο και συνεπώς οι δυνάμεις London σε αυτό είναι μικρότερες. Ας θεωρήσουμε το πεντάνιο, το ισοπεντάνιο (2 – μεθυλοβουτάνιο) και το νεοπεντάνιο (2,2 – διμεθυλοπροπάνιο).

Οι ενώσεις έχουν και οι τρεις τον ίδιο μοριακό τύπο, C_5H_{12} , και άρα το ίδιο μοριακό βάρος, διαφέρουν όμως στη διάταξη των ατόμων. Το πεντάνιο είναι μία μεγάλη αλυσίδα ατόμων άνθρακα συνδεδεμένων με άτομα υδρογόνου. Από το άλλο μέρος, το ισοπεντάνιο αλλά κυρίως το νεοπεντάνιο έχουν μία πιο συμπαγή διάταξη ατόμων. Ως αποτέλεσμα, περιμένουμε οι δυνάμεις London να μειώνονται σε ισχύ από το πεντάνιο προς το νεοπεντάνιο. Αυτό αντανακλάται καθαρά στις θερμοότητες εξάτμισης. Οι τιμές είναι 25,8 kJ/mol, 24,7 kJ/mol και 22,8 kJ/mol για πεντάνιο, ισοπεντάνιο και νεοπεντάνιο, αντίστοιχα.



Δυνάμεις van der Waals και οι ιδιότητες υγρών

Η τάση ατμών ενός υγρού εξαρτάται από τις διαμοριακές δυνάμεις, επειδή η ευκολία ή η δυσκολία με την οποία ένα μόριο εγκαταλείπει το υγρό εξαρτάται από την ισχύ της έλξης προς τα άλλα μόρια. Όταν οι διαμοριακές δυνάμεις στο υγρό είναι ισχυρές, τότε περιμένουμε η τάση ατμών να είναι χαμηλή.

Ας δούμε τον παρακάτω πίνακα ο οποίος παρουσιάζει τις τάσεις ατμών, τις επιφανειακές τάσεις και τα ιξώδη ορισμένων υγρών στους 20°C. Οι διαμοριακές έλξεις στα υγρά αυτά (με εξαίρεση το νερό και τη γλυκερόλη) οφείλονται αποκλειστικά στις δυνάμεις vanderWaals. Από τις δυνάμεις vanderWaals οι δυνάμεις London είναι πάντοτε παρούσες και συνήθως κυριαρχούν. Οι δυνάμεις διπόλου – διπόλου αποκτούν ιδιαίτερη σημασία μόνο σε μικρά πολικά μόρια ή σε πολύ μεγάλα μόρια που έχουν μεγάλες διπολικές ροπές. Όπως αναφέραμε ωρίτερα, η έλξη διπόλου – διπόλου στο μικρό, πολικό μόριο HCl αντιστοιχεί μόνο στο 20% περίπου της συνολικής ελκτικής του ενέργειας.

Τα υγρά του πίνακα είναι καταχωρημένα κατά σειρά αυξανόμενου μοριακού βάρους. Γνωρίζουμε ότι οι δυνάμεις London τείνουν να αυξάνονται με το μοριακό βάρος. Συνεπώς, οι δυνάμεις London περιμένουμε να ενισχύονται για τα υγρά αυτά από πάνω προς τα κάτω στη στήλη του πίνακα. Αν οι δυνάμεις London είναι οι κυρίαρχες δυνάμεις στα υγρά αυτά, οι τάσεις ατμών θα πρέπει να ελαττώνονται από πάνω προς τα κάτω στην ίδια στήλη. Πράγματι αυτό συμβαίνει, με εξαίρεση το νερό και τη γλυκερόλη. (Οι τάσεις ατμών των δύο υγρών είναι σχετικά χαμηλές, λόγω δεσμών υδρογόνου, όπως θα δούμε στη συνέχεια).

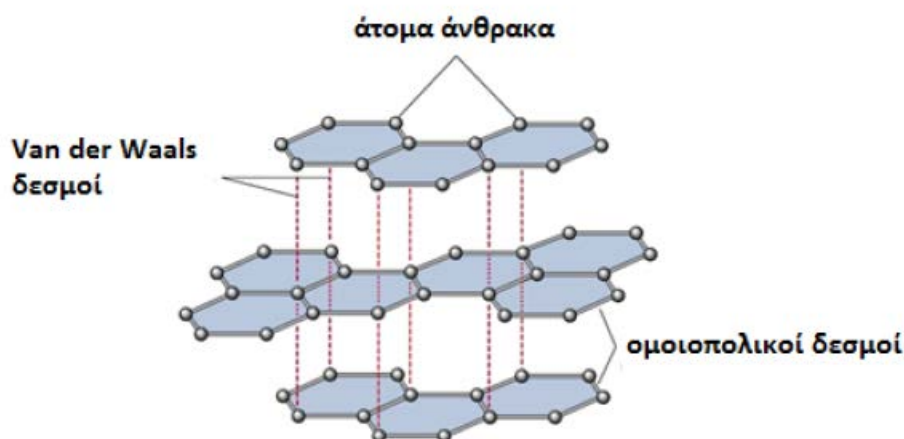
Substance	Molecular Weight (amu)	Vapor Pressure (mmHg)	Surface Tension (J/m ²)	Viscosity (kg/m·s)
Water, H ₂ O	18	1.8×10^1	7.3×10^{-2}	1.0×10^{-3}
Carbon dioxide, CO ₂	44	4.3×10^4	1.2×10^{-3}	7.1×10^{-5}
Pentane, C ₅ H ₁₂	72	4.4×10^2	1.6×10^{-2}	2.4×10^{-4}
Glycerol, C ₃ H ₈ O ₃	92	1.6×10^{-4}	6.3×10^{-2}	1.5×10^0
Chloroform, CHCl ₃	119	1.7×10^2	2.7×10^{-2}	5.8×10^{-4}
Carbon tetrachloride, CCl ₄	154	8.7×10^1	2.7×10^{-2}	9.7×10^{-4}
Bromoform, CHBr ₃	253	3.9×10^0	4.2×10^{-2}	2.0×10^{-3}

Το κανονικό σημείο ζέσεως ενός υγρού πρέπει να εξαρτάται από τις διαμοριακές δυνάμεις, επειδή σχετίζεται με την τάση ατμών. Τα κανονικά σημεία ζέσεως είναι περίπου ανάλογα προς την ενέργεια των διαμοριακών έλξεων. Άρα, για υγρά με πολύ ασθενείς διαμοριακές έλξεις τα κανονικά σημεία ζέσεως θα είναι πολύ χαμηλά.

Η επιφανειακή τάση εξαρτάται επίσης από τις διαμοριακές δυνάμεις. Επιφανειακή τάση είναι η ενέργεια που απαιτείται για να αυξηθεί το εμβαδόν επιφάνειας ενός υγρού. Για να αυξηθεί το εμβαδόν επιφάνειας, είναι απαραίτητο τα μόρια να αποχωρισθούν μεταξύ τους, αντιτιθέμενα στις διαμοριακές ελκτικές δυνάμεις. Έτσι, είναι αναμενόμενο ότι η επιφανειακή τάση θα αυξάνεται παράλληλα με την ισχύ των ελκτικών δυνάμεων. Αν οι δυνάμεις London είναι οι επικρατούσες ελκτικές δυνάμεις στο υγρό, η επιφανειακή τάση θα μεγαλώνει με το μοριακό βάρος, δηλαδή στον πίνακα θα μεγαλώνει από πάνω προς τα κάτω. Πράγματι αυτό βλέπουμε, με εξαίρεση το νερό και τη γλυκερόλη που έχουν σχετικά υψηλές επιφανειακές τάσεις.

Το ιξώδες ενός υγρού εξαρτάται εν μέρει από τις διαμοριακές δυνάμεις, επειδή η αύξηση των ελκτικών δυνάμεων μεταξύ των μορίων αυξάνει την αντίσταση στη ροή. Αν

οι δυνάμεις London κυριαρχούν, τότε περιμένουμε το λ των υγρών του πίνακα να αυξάνεται από πάνω προς τα κάτω, όπως και πράγματι συμβαίνει (πάλι με εξαίρεση το νερό και τη γλυκερόλη, τα οποία έχουν σχετικά υψηλά λ). Σημειώνουμε πάντως ότι το λ εξαρτάται και από άλλους παράγοντες, όπως η δυνατότητα των μορίων να περιπλέκονται μεταξύ τους. Υγρά με μεγάλα μόρια τα οποία περιπλέκονται το ένα με το άλλο αναμένεται να έχουν υψηλά λ .

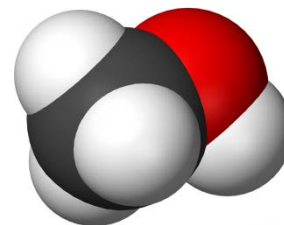


Δεσμός υδρογόνου



CH_3F

Είναι ενδιαφέρον να συγκρίνουμε το φθορομεθάνιο, CH_3F , και τη μεθανόλη, CH_3OH . Οι ενώσεις αυτές έχουν περίπου το ίδιο μοριακό βάρος (34 amu το CH_3F και 32 amu η CH_3OH). Θα περιμέναμε οι δύο ενώσεις να έχουν και τις ίδιες περίπου διαμοριακές ελκτικές δυνάμεις και συνεπώς και τα ίδια περίπου σημεία



CH_3OH

ζέσεως. Στην πραγματικότητα, τα σημεία ζέσεως είναι τελείως διαφορετικά. Το φθορομεθάνιο βράζει στους -78°C και είναι αέριο υπό κανονικές συνθήκες. Η μεθανόλη βρ'ζει στους 65°C και κανονικά είναι υγρό. Προφανώς υπάρχει κάποια διαμοριακή έλξη στη μεθανόλη η οποία δεν υπάρχει στο φθορομεθάνιο.

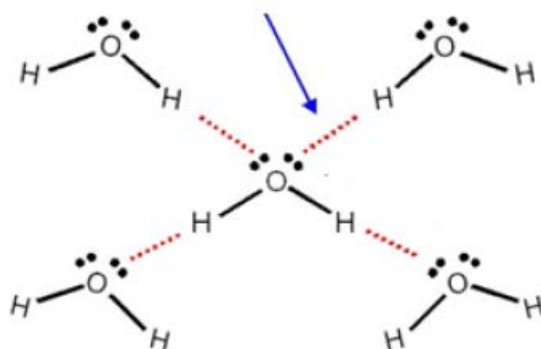
Είδαμε παραπάνω ότι οι ιδιότητες του νερού και της γλυκερόλης δεν μπορούν να ερμηνευθούν με βάση μόνο τις δυνάμεις vanderWaals. Αυτό που νερό, γλυκερόλη και μεθανόλη έχουν κοινό είναι μία ή περισσότερες ομάδες $-\text{OH}$.

Μόρια που έχουν την ομάδα $-\text{OH}$ υπόκεινται σε μία πρόσθετη ελκτική δύναμη που λέγεται δεσμός υδρογόνου. **Δεσμός υδρογόνου** είναι *μία ασθενής έως μέτρια ελκτική δύναμη η οποία υπάρχει μεταξύ ενός ατόμου υδρογόνου συνδεδεμένου ομοιοπολικά με ένα πολύ ηλεκτραρνητικό άτομο, X, και ενός μονήρους ζεύγους ηλεκτρονίων ενός άλλου μικρού, ηλεκτραρνητικού ατόμου, Y*. Ο δεσμός υδρογόνου παριστάνεται με τρεις κουκίδες ανάμεσα στα άτομα H και Y.



Δεσμούς υδρογόνου συναντούμε συχνά στις περιπτώσεις όπου τα X και Y είναι τα άτομα F, O και N.

Δεσμός Υδρογόνου

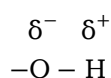


Στο διάγραμμα A παριστάνεται γραφικά το σημείο ζέσεως έναντι του μοριακού βάρους για τα υδρίδια (δυσιαδικές ενώσεις του υδρογόνου) των στοιχείων της Ομάδας VIA. Αν οι δυνάμεις London υπήρχαν ως μοναδικές διαμοριακές δυνάμεις στη σειρά αυτή των ενώσεων, τα σημεία ζέσεως θα αυξάνονταν κανονικά με το μοριακό βάρος. Μία τέτοια κανονική αύξηση βλέπουμε πράγματι στα σημεία ζέσεως των H_2S , H_2Se και H_2Te . Αντίθετα, το H_2O έχει ένα κατά πολύ υψηλότερο σημείο ζέσεως από αυτό που θα περιμέναμε αν υπήρχαν μόνο οι δυνάμεις London. Αυτό συμφωνεί με την άποψη ότι στο H_2O υπάρχουν δεσμοί υδρογόνου, οι οποίοι όμως στις ενώσεις H_2S , H_2Se και H_2Te ουσιαστικά απουσιάζουν.

Έρευνες της δομής του H_2O και των διαφόρων φυσικών καταστάσεων του δείχνουν ότι υπάρχουν δεσμοί υδρογόνου. Το άτομο του υδρογόνου ενός μορίου έλκεται από το ηλεκτρονικό ζεύγος ενός άλλου μορίου νερού. Πολλά μόρια H_2O μπορούν να ενώνονται με τον τρόπο αυτό σχηματίζοντας πλειάδες μορίων. Παρόμοιοι δεσμοί υδρογόνου απαντώνται και σε άλλα μόρια που περιέχουν ομάδες $- O - H$.

Το διάγραμμα B δείχνει γραφήματα σημείου ζέσεως έναντι μοριακού βάρους για τα υδρίδια των Ομάδων VIIA, VA και IVA. Το φθορίδιο του υδρογόνου, HF, και η αμμωνία, NH_3 , έχουν ιδιαίτερα υψηλά σημεία ζέσεως σε σύγκριση με τα υπόλοιπα υδρίδια της ομάδας τους. Με δομικές έρευνες έχει αποδειχθεί η ύπαρξη δεσμών υδρογόνου στο HF. Σε στερεό φθορίδιο του υδρογόνου, η δομή παρουσιάζει μία ζιγκ - ζαγκ διάταξη στην οποία εμπλέκονται δεσμοί υδρογόνου.

Η έλξη μέσω δεσμών υδρογόνου ανάμεσα σε δύο μόρια νερού μπορεί να εξηγηθεί εν μέρει βάσει της διπολικής ροπής του δεσμού $- O - H$.



Το μερικό θετικό φορτίο στο άτομο του υδρογόνου ενός μορίου νερού έλκεται από το μερικό αρνητικό φορτίο ενός ατόμου οξυγόνου που βρίσκεται σε γειτονικό μόριο νερού

(έλξεις διπόλου – διπόλου). Όμως, ένα άτομο υδρογόνου ομοιοπολικά ενωμένο με ένα ηλεκτραρνητικό άτομο εμφανίζει επιπλέον μία ιδιαιτερότητα. Τα ηλεκτρόνια στο δεσμό — O — H έλκονται από το άτομο του οξυγόνου, αφήνοντας το πιο πυκνό θετικό φορτίο του πρωτονίου εν μέρει εκτεθειμένο. Το πυκνό αυτό θετικό φορτίο έλκεται ισχυρά από ένα μονήρες ηλεκτρονικό ζεύγος ενός άλλου ατόμου O.

Ταυτοποίηση διαμοριακών δυνάμεων

Τι είδους διαμοριακές δυνάμεις (London, διπόλου – διπόλου, δεσμοί υδρογόνου) αναμένονται στις παρακάτω ουσίες;

(α) μεθάνιο, CH₄

(β) τριχλωρομεθάνιο (χλωροφόρμιο), CHCl₃

(γ) βουτανόλη (βουτυλική αλκοόλη), CH₃CH₂CH₂CH₂OH

ΛΥΣΗ

(α) Το μεθάνιο είναι ένα μη πολικό μόριο. Επομένως, οι μοναδικές διαμοριακές έλξεις είναι οι *δυνάμεις London*.

(β) Το τριχλωρομεθάνιο είναι ένα μη συμμετρικό μόριο με πολωμένους δεσμούς. Έτσι, εκτός από *δυνάμεις London* περιμένουμε και *δυνάμεις διπόλου – διπόλου*.

(γ) Η βουτανόλη έχει ένα άτομο υδρογόνου ενωμένο με άτομο οξυγόνου, οπότε θα έχουμε *δεσμούς υδρογόνου*. Επειδή το μόριο είναι πολικό, περιμένουμε και *δυνάμεις διπόλου – διπόλου*. Επίσης, έχουμε *δυνάμεις London* επειδή τέτοιου είδους δυνάμεις υπάρχουν μεταξύ όλων ανεξαιρέτως των μορίων.

Κεφάλαιο

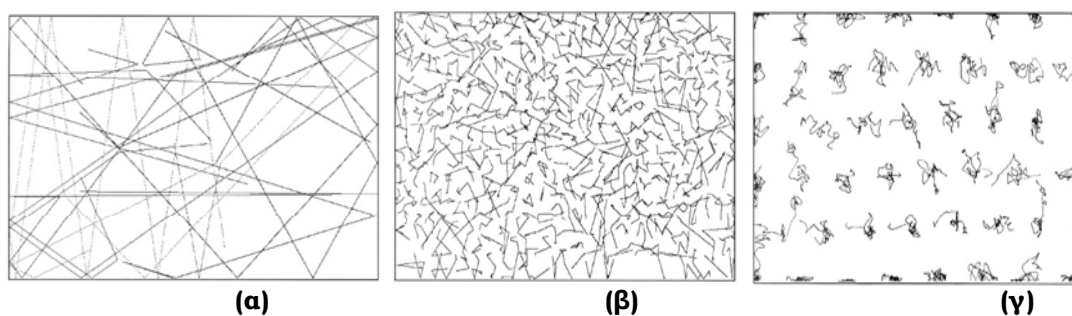
2

**ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΤΗΣ ΥΛΗΣ
ΑΕΡΙΑ-ΥΓΡΑ-ΣΤΕΡΕΑ**

2. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

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

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



Σχήμα 2.1: Οι τρεις καταστάσεις της ύλης (α) αέρια, (β) υγρή και (γ) στερεή

Στην περίπτωση της *αέριας κατάστασης* τα μόρια της ύλης δεν διατάσσονται κατά ορισμένη τάξη και οι δυνάμεις, που αναπτύσσονται μεταξύ τους, είναι μικρές. Από φαινομενολογικής απόψεως τα αέρια δεν έχουν όγκο και σχήμα (Σχήμα 2.1α).

Στην *υγρή κατάσταση* τα μόρια της ύλης δεν διατάσσονται κατά ορισμένη τάξη, όμως οι δυνάμεις, που εξασκούνται μεταξύ τους, είναι σημαντικά μεγαλύτερες. Από φαινομενολογικής απόψεως τα υγρά έχουν όγκο αλλά όχι σχήμα (Σχήμα 2.1β).

Τέλος στη *στερεά κατάσταση* τα δομικά συστατικά της ύλης (ιόντα, άτομα) είναι διατεταγμένα κατά μία ορισμένη τάξη, ενώ οι δυνάμεις, που εξασκούνται μεταξύ των μορίων, είναι πολύ ισχυρές. Από φαινομενολογικής απόψεως τα στερεά έχουν όγκο και σχήμα (Σχήμα 2.1γ).

2.1 ΑΕΡΙΑ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

Τα αέρια, ανάλογα με τη συμπεριφορά τους και τις συνθήκες π.χ. πίεσης ή/και θερμοκρασίας (καταστάσεις) κάτω από τις οποίες βρίσκονται, διακρίνονται σε *ιδανικά και πραγματικά αέρια*.

2.1.1 Ιδανικά αέρια

Βασική προϋπόθεση για την ιδανική συμπεριφορά των αερίων είναι οι ακόλουθες δύο παραδοχές

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

Σύμφωνα με το μοντέλο των ιδανικών αερίων, τα μόρια όλων των αερίων, ανεξαρτήτως φύσεως, συμπεριφέρονται με τον ίδιο τρόπο, που σημαίνει ότι το μοντέλο δεν λαμβάνει υπ' όψη τις διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες των μορίων στην αέρια κατάσταση.

Όσο οι συνθήκες κάτω από τις οποίες βρίσκεται ένα αέριο απέχουν από τις συνθήκες υγροποίησης του, τόσο η συμπεριφορά του πλησιάζει την ιδανική συμπεριφορά. Γενικά, ιδανική συμπεριφορά παρουσιάζουν τα αέρια, όταν βρίσκονται κάτω από μικρές πιέσεις και μεγάλες θερμοκρασίες.

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

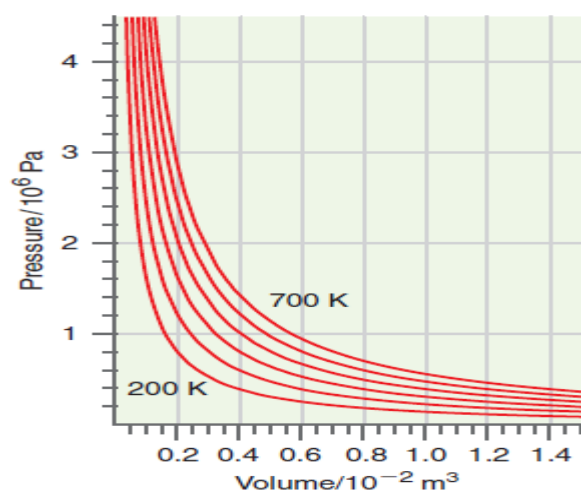
Εμπειρικοί νόμοι των ιδανικών αερίων

Οι νόμοι που διέπουν τη συμπεριφορά των ιδανικών αερίων είναι οι εξής:

Νόμος της Ισόθερμης Μεταβολής των Boyle-Mariotte

Το γινόμενο της πίεσης P επί του όγκο ορισμένης μάζας αερίου V , που συμπεριφέρεται ιδανικά, είναι για σταθερή θερμοκρασία σταθερό.

$$PV = \text{const} \quad (T, n = \text{const}) \quad (2.1)$$



Σχήμα 2.2: Ισόθερμες καμπύλες 0.01 mol He σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Η γραφική παράσταση της πίεσης ως προς τον όγκο, σύμφωνα με την εξίσωση 2.1, είναι μία ισοσκελής υπερβολή και ονομάζεται ισόθερμη καμπύλη ενός ιδανικού αερίου. Στο σχήμα 2.2, δίνονται για 0.01 mol Ηλίου (He), οι ισόθερμες καμπύλες σύμφωνα με την εξίσωση 2.1 για διαφορετικές θερμοκρασίες.

Νόμος της Ισοβαρούς Μεταβολής των Gay-Lussac

Μεταξύ του όγκου ενός ιδανικού αερίου και της θερμοκρασίας, υπό σταθερή πίεση, υπάρχει μία γραμμική σχέση, η οποία δίνεται από τον τύπο 2.2:

$$V_t = V_o(1 + \alpha t) \quad (2.2)$$

Όπου:

V_t = όγκος του αερίου σε θερμοκρασία $t^\circ\text{C}$,

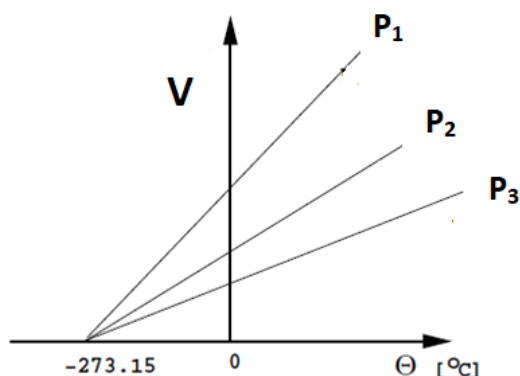
V_o = όγκος του αερίου σε θερμοκρασία 0°C ,

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

t = θερμοκρασία σε βαθμούς Κελσίου ($^\circ\text{C}$).

Σύμφωνα με το νόμο των Gay-Lussac, ο όγκος ενός ιδανικά συμπεριφερόμενου αερίου αυξάνεται, υπό σταθερή πίεση, κατά το ίδιο κλάσμα του όγκου στους 0°C , για κάθε αύξηση της θερμοκρασίας κατά 1°C .

Οι ευθείες της ισοβαρούς μεταβολής τέμνονται όλες στον άξονα των τετμημένων στο σημείο που αντιστοιχεί στη θερμοκρασία των -273.15°C , η οποία αποτελεί και το όριο κάτω από το οποίο δεν μπορούμε να κατεβούμε. Η θερμοκρασία αυτή ονομάζεται απόλυτο μηδέν ($-273.15^\circ\text{C} = 0$ βαθμοί Kelvin) και βάσει αυτής προέκυψε η απόλυτη κλίμακα των θερμοκρασιών, η οποία ονομάζεται κλίμακα Kelvin και συμβολίζεται με K.



Σχήμα 2.3: Εξάρτηση του όγκου ενός αερίου από τη θερμοκρασία σύμφωνα με την εξίσωση 2.2.

Συνεπώς θα ισχύει

$$0 \text{ K} = -273.15^\circ\text{C} \text{ και } 273.15 \text{ K} = 0^\circ\text{C}$$

Η απόλυτη θερμοκρασία συμβολίζεται με T και ισχύει

$$T_t = 273.16 + t$$

Η εξίσωση 2.2 σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες και 0 μπορεί να γραφεί

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

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

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

$$V = kT \quad (p = \text{const}) \quad (2.3)$$

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

Νόμος της Ισόχωρης Μεταβολής των Gay-Lussac

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

Ισχύουν τα ίδια, όπως στην περίπτωση της ισοβαρούς, και η εξάρτηση της πίεσης P από τη θερμοκρασία δίνεται από τον τύπο

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

Κατά όμοιο τρόπο αποδεικνύεται ότι

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

$$P = k' T \quad (V = \text{const}) \quad (2.4)$$

Στην ισόχωρη μεταβολή η πίεση ορισμένης μάζας ενός ιδανικά συμπεριφερόμενου αερίου είναι ανάλογη της θερμοκρασίας

Καταστατική εξίσωση των Ιδανικών Αερίων

Σύμφωνα με τους νόμους των Boyle-Mariotte και Gay-Lussac, που δίνονται από τις σχέσεις 2.1, 2.2 και 2.3, ο όγκος ορισμένης μάζας ενός ιδανικά συμπεριφερόμενου αερίου είναι συνάρτηση της πίεσης και της θερμοκρασίας.

$$V = f(P, T) \quad (2.5)$$

Ηδιαφόρηση και ολοκλήρωση της προηγούμενης σχέσης οδηγεί στην

$$PV = cT \quad (2.6)$$

η οποία μας λέει ότι το γινόμενο της πίεσης επί τον όγκο ορισμένης μάζας ιδανικά συμπεριφερόμενου αερίου είναι ανάλογο της απόλυτης θερμοκρασίας.

Η σταθερά αναλογίας εξαρτάται από τη φύση και τη μάζα του αερίου και για n moles ισχύει

$$c = nR$$

όπου n ο αριθμός των moles του αερίου και R η παγκόσμια σταθερά των ιδανικών αερίων.

Η εξ. 2.6 παίρνει για n mole τη μορφή

$$PV = nRT \quad (2.7)$$

και η σχέση αυτή είναι γνωστή ως *θερμοδυναμική ή καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων ή ως γενικός νόμος των αερίων*. Αέρια, τα οποία υπακούουν στην εξίσωση 2.7, συμπεριφέρονται ως ιδανικά αέρια.

Σύμφωνα με τη σχέση 2.7 οι διαστάσεις της σταθεράς R είναι

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

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

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

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

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

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

Νόμος του Dalton των μερικών πιέσεων

Σε συστήματα (μίγματα) αποτελούμενα από περισσότερα του ενός αέρια, η συμπεριφορά του κάθε συστατικού είναι ανεξάρτητη της παρουσίας των άλλων αερίων. Στην περίπτωση της πίεσης, σύμφωνα με τον Dalton (νόμος του Dalton), ισχύει

Η ολική πίεση $P_{ολ}$ ενός μίγματος ιδανικά συμπεριφερομένων αερίων υπό σταθερή θερμοκρασία είναι ίση με το άθροισμα των μερικών πιέσεων (P_j) των συστατικών του μίγματος.

$$P_{ολ} = P_1 + P_2 + P_2 + \dots + P_i \quad (2.8)$$

Ως μερική πίεση ορίζεται η πίεση που θα ασκούσε το αέριο στην ίδια θερμοκρασία αν καταλάμβανε τον όγκο V μόνο του, και δίνεται από τη σχέση

$$VP_i = n_i RT \quad (2.9)$$

$$P_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^s n_i} P_{ολ} \quad (2.10)$$

Το κλάσμα στην εξίσωση 2.10 ονομάζεται γραμμομοριακό κλάσμα και παριστάνεται με N_i ή X_i .

$$N_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^s n_i} \quad (2.11)$$

Άρα σε μίγμα αερίων που συμπεριφέρονται ιδανικά η μερική πίεση του εκάστοτε συστατικού είναι ίση με το γινόμενο της ολικής πίεσης επί τον γραμμομοριακό κλάσμα N_i .

$$P_i = N_i P_{ολ} \quad (2.12)$$

Αντίστοιχα για τον συνολικό όγκο ενός αερίου ισχύει: Ο ολικός όγκος $V_{ολ}$ ενός μίγματος ιδανικά συμπεριφερομένων αερίων υπό σταθερή θερμοκρασία, είναι ίσος με το άθροισμα των μερικών όγκων (V_j) των συστατικών του μίγματος, όταν η πίεση είναι ίση με την ολική (Νόμος των Amagat-Leduc).

$$V_{ολ} = V_1 + V_2 + V_2 + \dots V_i$$

Και για τους μερικούς όγκους ισχύει

$$V_i = N_i V_{ολ}$$

Εφαρμογές της Καταστατικής Εξίσωσης των Ιδανικών Αερίων

Με τη βοήθεια της καταστατικής εξίσωσης των ιδανικών αερίων μπορεί να υπολογισθεί το μοριακό βάρος (M) μιας αέριας ουσίας, η απόλυτη πυκνότητα ενός αερίου και το μέσο μοριακό βάρος μίγματος αερίων.

Μοριακό βάρος (M) μιας αέριας ουσίας

Γνωρίζοντας ότι $n = g/M$, η εξίσωση παίρνει τη μορφή

$$PV = \frac{g}{M} RT \quad (2.13)$$

Από τη σχέση αυτή εύκολα μπορεί κανείς να υπολογίσει το μοριακό βάρος M μιας αέριας ουσίας, όταν είναι γνωστός ο όγκος που καταλαμβάνουν τα g γραμμάρια αυτής.

Απόλυτη πυκνότητα ενός αερίου

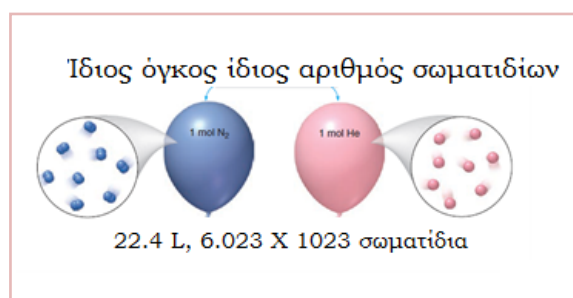
Γνωρίζοντας ότι $d=g/V$, η καταστατική εξίσωση των αερίων (εξίσωση 2.7) παίρνει τη μορφή

$$d = \frac{g}{V} = \frac{PM}{RT} \quad (2.14)$$

Με βάση τη σχέση 2.14 είναι δυνατός ο υπολογισμός της απόλυτης πυκνότητας ενός ιδανικού αερίου κάτω από οποιαδήποτε συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

Αρχή του Avogadro

Ίσοι όγκοι αερίων, κάτω από τις ίδιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, περιέχουν τον ίδιο αριθμό μορίων



Σχήμα 2.4: Αρχή του Avogadro

Το 1 mole αερίου περιέχει μόρια ίσα με τον αριθμό Avogadro N , δηλ. $6.023 \cdot 10^{23}$. Άρα τα n moles θα περιέχουν $\nu = n \cdot N$, δηλαδή $n \cdot 6.023 \cdot 10^{23}$ μόρια.

Η καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων μπορεί επίσης να γραφεί ως ακολούθως

$$PV = \frac{\nu}{N} RT \quad (2.15)$$

Όπου ν ο αριθμός των μορίων και όπου N ο αριθμός Avogadro.

Από την εξίσωση 2.15 μπορεί εύκολα να υπολογισθεί ο αριθμός των μορίων που υπάρχουν στο σύστημα, αν είναι γνωστή η πίεση, ο όγκος και η θερμοκρασία.

Μέσο μοριακό βάρος

Το μέσο μοριακό βάρος ενός μίγματος αερίων μπορεί να υπολογισθεί, αν τη συνολική μάζα του μίγματος τη διαιρέσουμε με το συνολικό αριθμό των moles.

$$\bar{M} = \frac{g_{ολ}}{\sum_1^s n_s} = \frac{g_1 + g_2 + g_3 + \dots + g_s}{\sum_1^s n_s} \quad (2.16)$$

Επειδή δε ισχύει $g = nM$ η εξίσωση 2.16 γίνεται

$$\bar{M} = \frac{g_{ολ}}{\sum_1^s n_s} = \frac{g_1 + g_2 + g_3 + \dots + g_s}{\sum_1^s n_s} = \frac{n_1 M_1}{\sum_1^s n_s} + \frac{n_2 M_2}{\sum_1^s n_s} + \frac{n_3 M_3}{\sum_1^s n_s} + \dots + \frac{n_s M_s}{\sum_1^s n_s} \quad (2.17)$$

και τελικά το μέσο μοριακό βάρος μίγματος ιδανικών αερίων δίνεται από τη σχέση

$$\bar{M} = N_1 M_1 + N_2 M_2 + N_3 M_3 + \dots + N_s M_s \quad (2.18)$$

όπου N_s και M_s τα γραμμομοριακά κλάσματα και τα μοριακά βάρη του κάθε συστατικού αντίστοιχα.

Το μέσο μοριακό βάρος μίγματος αερίων που συμπεριφέρονται ιδανικά είναι ίσο με το άθροισμα των γινομένων των γραμμομοριακών κλασμάτων επί τα μοριακά βάρη των συστατικών

Στην περίπτωση αυτή, μίγματος αερίων, η καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων θα ισχύει με τη μορφή

$$P_{ολ} V = \frac{g_{ολ}}{M} RT \quad (2.19)$$

Άσκηση: Να υπολογισθεί το μέσο μοριακό βάρος του αέρα, θεωρώντας ότι η σύστασή του είναι η ακόλουθη

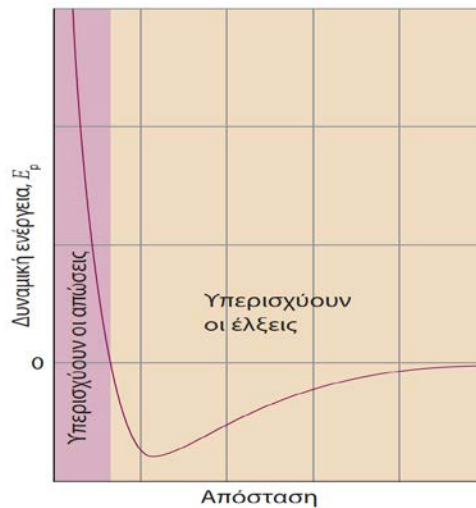
N_2 78.08 (%), O_2 20.95 (%), Ar 0.93 (%), CO_2 0.04 (%)

2.1.2 ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΑΕΡΙΑ

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, ένα αέριο συμπεριφέρεται ιδανικά κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (χαμηλές πιέσεις και υψηλές θερμοκρασίες), όπου θεωρούμε ότι ο όγκος των μορίων του αερίου είναι αμελητέος, ενώ οι μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις μηδαμινές. Στις περισσότερες όμως περιπτώσεις η συμπεριφορά των αερίων, ειδικά όταν πλησιάζουν στις συνθήκες υγροποίησής τους, αποκλίνει σημαντικά, λόγω των αλληλεπιδράσεων των μορίων μεταξύ τους, με αποτέλεσμα να μην ακολουθούν τους νόμους των ιδανικών αερίων. Στο Σχ. 2.5 δίνεται η μεταβολή της δυναμικής ενέργειας δύο μορίων με την απόστασή τους. Σε πολύ μικρές αποστάσεις έχουμε υψηλή θετική ενέργεια, με αποτέλεσμα οι μεταξύ των μορίων αλληλεπιδράσεις να είναι ισχυρά απωστικές. Αντιθέτως, σε μεγάλες αποστάσεις η δυναμική ενέργεια είναι πρακτικά μηδέν και δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων (ιδανική κατάσταση), ενώ στις ενδιάμεσες αποστάσεις, όπου η δυναμική ενέργεια είναι αρνητική, υπερσχύουν οι ελκτικές δυνάμεις.

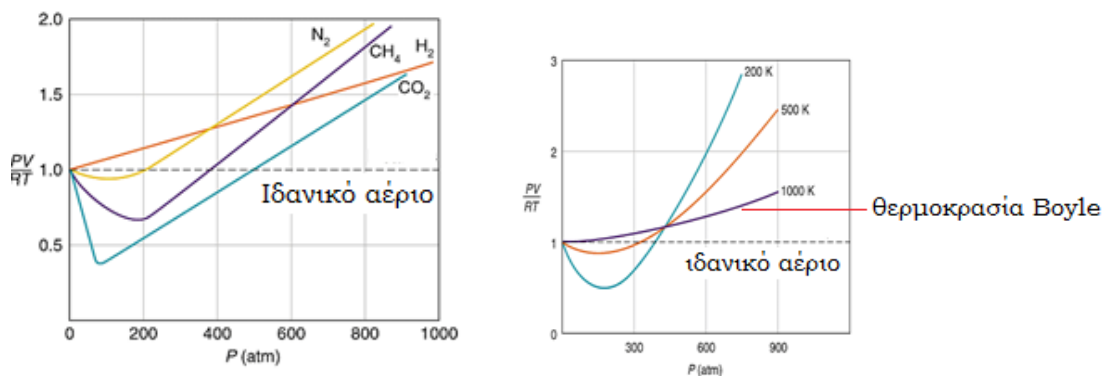
Στο Σχ. 2.6 δίνεται η επίδραση της πίεσης στο λόγο $Z = PV/RT$ (για ένα mol αερίου), τον οποίο ονομάζουμε *συντελεστή συμπίεσιμότητας*.

Είναι φανερό ότι στα ιδανικά αέρια ο συντελεστής Z θα είναι ίσος με τη μονάδα, ενώ αντιθέτως στην περίπτωση των πραγματικών αερίων παρατηρούμε μία εξάρτηση του από την πίεση και τη θερμοκρασία. Επιπλέον παρατηρούμε ότι ο συντελεστής Z είναι διαφορετικός για διαφορετικά αέρια, γεγονός το οποίο σχετίζεται με τη διαφορετική φύση των πραγματικών αερίων.



Σχήμα 2.5: Μεταβολή της δυναμικής ενέργειας δύο μορίων με την απόστασή τους.

Οι ισόθερμες του Z , ως συνάρτηση της πίεσης στις χαμηλές θερμοκρασίες (Σχ. 2.6B), δεν είναι ευθείες αλλά παρουσιάζουν ένα ελάχιστο, το οποίο βαθιάει με την μείωση της θερμοκρασίας, ενώ αυξανομένης αυτής τείνουν να γίνουν ευθείες. Υπάρχει δε μία θερμοκρασία, η οποία λέγεται *σημείο ή θερμοκρασία Boyle*, πάνω από την οποία οι ισόθερμες αυτές δεν εμφανίζουν ελάχιστο και ο συντελεστής συμπιεστικότητας Z αυξάνει πάντοτε με την αύξηση της θερμοκρασίας. Το σημείο *Boyle* εξαρτάται από τη φύση του αερίου.



Σχήμα 2.6: (A) Μεταβολή του συντελεστή συμπιεστικότητας Z διαφόρων αερίων με την πίεση σε σταθερή θερμοκρασία, (B) Μεταβολή του συντελεστή συμπιεστικότητας Z ενός αερίου με την πίεση σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

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

Οι διορθώσεις αυτές, τις οποίες έκανε για πρώτη φορά ο Van der Waals, οδηγούν στην εξίσωση Van der Waals, η οποία επιφέρει δύο διορθώσεις στην καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων και συγκεκριμένα

- 1) αφαιρεί τον όγκο β των μορίων του αερίου από το συνολικό όγκο V που καταλαμβάνει το αέριο και
- 2) προσθέτει στην πίεση P μία πίεση p' , που οφείλεται στις ελκτικές δυνάμεις των μορίων.

Έτσι η εξίσωση 2.7 της καταστατικής εξίσωσης των αερίων παίρνει τη μορφή

$$(P + p')(V - \beta) = RT \text{ (για ένα mole)} \quad (2.20)$$

Η πίεση p' ονομάζεται *ενδοπίεση* ή εσωτερική πίεση ή πίεση συνοχής. Είναι ανάλογη του αριθμού των μορίων που αλληλεπιδρούν και συνεπώς ανάλογη του τετραγώνου της συγκέντρωσης του αερίου. Επειδή δε η συγκέντρωση είναι ανάλογη του τετραγώνου του όγκου, η ενδοπίεση θα είναι αντιστρόφως ανάλογη του όγκου V .

$$p' = \frac{\alpha}{V^2}$$

Επομένως η εξίσωση 2.20 γίνεται

$$\left(P + \frac{\alpha}{V^2}\right)(V - \beta) = RT \text{ (για ένα mole)} \quad (2.21)$$

και για n moles

$$\left(P + \frac{n^2\alpha}{V^2}\right)(V - n\beta) = RT \text{ (για } n \text{ moles)} \quad (2.22)$$

Η σχέση αυτή είναι γνωστή ως *εξίσωση VanderWaals* και μπορεί να περιγράψει αρκετά ικανοποιητικά την κατάσταση ενός πραγματικού αερίου. Η σταθερά α ονομάζεται *συντελεστής ενδοπίεσης* και η σταθερά β *σύντομος* και αποτελούν χαρακτηριστικά μεγέθη για κάθε αέριο (βλέπε Πίν. 1). Οι διαστάσεις της σταθεράς α είναι, atm L mol^{-2} και της σταθεράς β , L mol^{-1} .

Πίνακας 2.1: Τιμές των σταθερών VanderWaals για διάφορα αέρια.

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

Εκτός από την εξίσωση VanderWaals, έχουν προταθεί και άλλες καταστατικές εξισώσεις για τη μελέτη των πραγματικών αερίων, όπως αυτές των Berthelot, Dieterici, Redlich και η εξίσωση Virial. Μερικές από αυτές δίνουν μία ακριβέστερη εικόνα της συμπεριφοράς του αερίου, σχεδόν όλες όμως στηρίζονται στις δύο βασικές παραδοχές του VanderWaals, της ύπαρξης όγκου των μορίων και δυνάμεων που ασκούνται μεταξύ τους.

Η εξίσωση Van der Waals ισχύει ικανοποιητικά για αέρια, που βρίσκονται υπό πίεση μικρότερη των 100 atm, ενώ, όσο πλησιάζουν οι συνθήκες σε αυτές της υγροποίησης των, η ισχύς της εξίσωσης μειώνεται.

Κρίσιμα δεδομένα των πραγματικών αερίων

Οι θεωρητικές ισόθερμες των πραγματικών αερίων, που δίνουν τη σχέση μεταξύ του όγκου και της πίεσης για σταθερή θερμοκρασία, δεν είναι υπερβολές, όπως στην περίπτωση των ιδανικών αερίων (βλέπε Σχ. 2.7), αλλά υπακούουν σε εξισώσεις μεγαλύτερων τάξεων.

Χρησιμοποιώντας την εξίσωση του Van der Waals, η εξίσωση 2.21 για ένα mole αερίου μπορεί να μετασχηματιστεί στη σχέση 2.23, η οποία είναι εξίσωση 3^{ου} βαθμού

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)V^2 + \frac{a}{P}V - \frac{ab}{P} = 0 \quad (2.23)$$

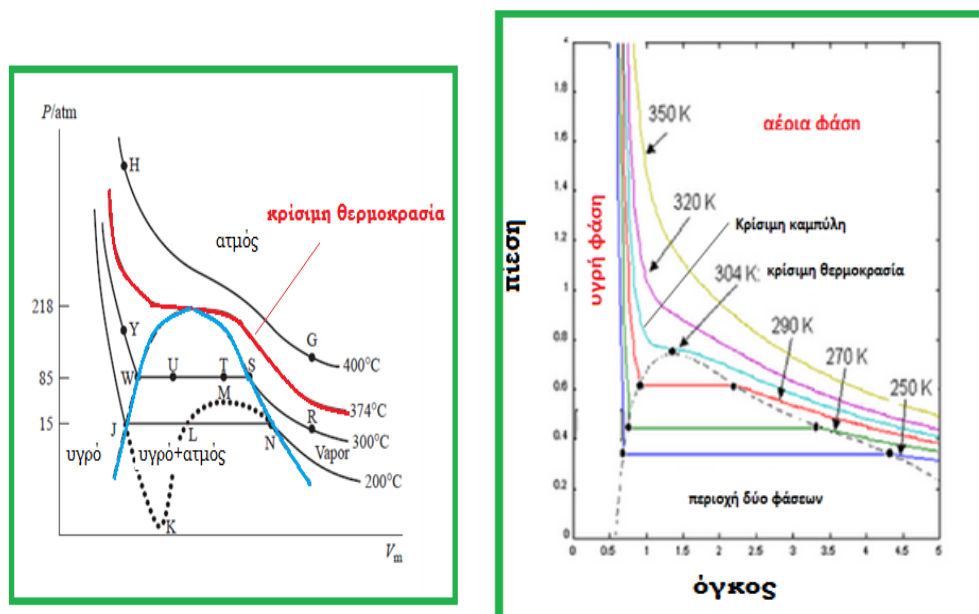
ή στη σχέση

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (2.24)$$

και οι θεωρητικές ισόθερμες P-V για διαφορετικές θερμοκρασίες, σύμφωνα με την εξ. 2.23, θα έχουν τη μορφή που φαίνεται στο σχήμα 2.7A. Οι καμπύλες αυτές λέγονται γενικά ισόθερμες VanderWaals.

Από τα διαγράμματα αυτά προκύπτει ότι σε υψηλές θερμοκρασίες υπάρχει μόνο μία πραγματική τιμή της εξίσωσης (ζεύγος P,V), ενώ οι άλλες δύο είναι φανταστικές. Σ' αυτή την περίπτωση η συμπεριφορά του πραγματικού αερίου ελάχιστα διαφέρει από αυτή ενός ιδανικού. Επιπλέον, υπάρχει μια θερμοκρασία, στην οποία οι τρεις ρίζες της εξίσωσης ταυτίζονται μεταξύ τους (κόκκινη καμπύλη) και η καμπύλη παρουσιάζει σημείο καμπής, στο οποίο η κλίση της εφαπτομένης είναι ίση με το μηδέν. Η θερμοκρασία αυτή ονομάζεται *κρίσιμη θερμοκρασία* (T_c) και η καμπύλη *κρίσιμη ισόθερμη*. Κάτω από την T_c σε κάθε τιμή της πίεσης αντιστοιχούν τρεις τιμές όγκου, εκ των οποίων όμως μόνο οι δύο έχουν φυσική σημασία και αντιστοιχούν η μικρότερη στην υγρή και η μεγαλύτερη στην αέρια φάση. Στο σχήμα 2.7A τα ζεύγη τιμών για υγρό-αέριο στην ίδια πίεση σε διαφορετικές θερμοκρασίες είναι J-N και W-S. Τα ζεύγη αυτά μας πληροφορούν ότι κάτω από την κρίσιμη θερμοκρασία και για την περιοχή, η οποία

περικλείεται από την γαλάζια καμπύλη (γαλάζια καμπύλη), για ίδιες τιμές πίεσης συνυπάρχουν η αέρια και η υγρή φάση.



Σχήμα 2.7: (A) Θεωρητικές ισόθερμες VanderWaals, (B) Καμπύλες Andrews ενός πραγματικού αερίου.

Μεταξύ της κρίσιμης καμπύλης και της καμπύλης συνύπαρξης, όπως φαίνεται και στο Σχ. 2.7B, μπορούμε να διακρίνουμε 4 περιοχές, στις οποίες η συμπεριφορά του αερίου είναι διαφορετική. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από την T_c το πραγματικό αέριο δεν μπορεί να υγροποιηθεί όσο μεγάλη πίεση και να εξασκήσουμε και τείνει σε υψηλές θερμοκρασίες στην ιδανική συμπεριφορά. Την περιοχή αριστερά από την καμπύλη συνύπαρξης και της κρίσιμης ισόθερμης, όπου υπάρχει μόνο η υγρή φάση. Η τρίτη περιοχή περιλαμβάνεται μεταξύ της καμπύλης συνύπαρξης και της κρίσιμης ισόθερμης, όπου το αέριο συμπιεζόμενο ακολουθεί τους νόμους των αερίων (μείωση του όγκου του) μέχρι το άκρο της καμπύλης συνύπαρξης, ενώ περαιτέρω αύξηση της πίεσης έχει ως αποτέλεσμα την υγροποίησή του. Τέλος η τέταρτη περιοχή, που περικλείεται από την σικτική καμπύλη, μας δίνει τις συνθήκες P, V, T , όπου έχουμε συνύπαρξη της υγρής και της αέριας φάσης.

Προκειμένου να υγροποιήσουμε ένα αέριο, θα πρέπει η θερμοκρασία να είναι χαμηλότερη από την κρίσιμη θερμοκρασία, αλλιώς είναι αδύνατη η υγροποίησή του.

Αυτός είναι ο λόγος, που παλιά δεν ήταν δυνατή η υγροποίηση αερίων όπως H_2 , O_2 , N_2 , CO , ούτε και με εφαρμογή ιδιαίτερα υψηλών πιέσεων (π.χ. 3000 atm).

Για κάθε αέριο, εκτός της κρίσιμης θερμοκρασίας, υπάρχει και η αντίστοιχη κρίσιμη πίεση και ο κρίσιμος όγκος, που αποτελούν τα *κρίσιμα δεδομένα* του και των οποίων οι ορισμοί δίνονται παρακάτω

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

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

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

Μεταξύ των κρίσιμων δεδομένων και των σταθερών VanderWaals ισχύουν οι ακόλουθες σχέσεις, ως αποτέλεσμα της επίλυσης της εξίσωσης 2.23 για $T=T_k$, $P=P_k$ και $V=V_k$

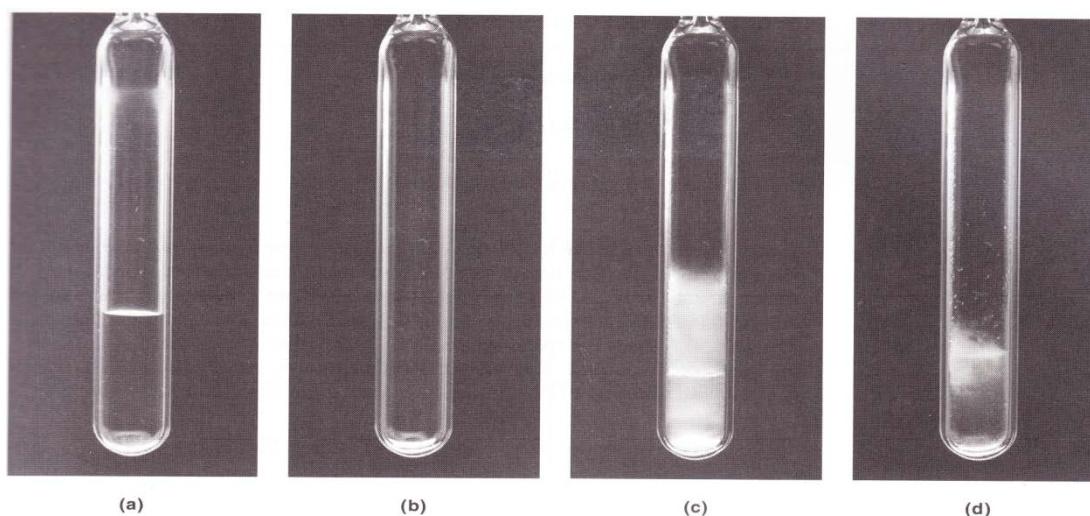
$$V_k = 3b \quad T_k = \frac{8a}{27Rb} \quad P_k = \frac{a}{27b^2}$$

Παρατηρούμε ότι οι τιμές των κρίσιμων δεδομένων είναι συναρτήσεις των τιμών a και b ενός αερίου. Γνωρίζοντας λοιπόν τις τιμές a και b είναι δυνατό να υπολογιστούν τα κρίσιμα δεδομένα ενός πραγματικού αερίου. Αλλά και αντίστροφα γνωρίζοντας τα κρίσιμα δεδομένα μπορούμε να υπολογίσουμε τις σταθερές a και b .

Τέλος, αντικαθιστώντας την P_k και V_k στην T_k καταλήγουμε στη σχέση

$$Z_k = \frac{P_k V_k}{RT_k} = \frac{3}{8} \quad (2.25)$$

η οποία δείχνει ότι ο συντελεστής συμπιεστικότητας στα κρίσιμα δεδομένα είναι για όλα τα αέρια και τους ατμούς ο ίδιος και ονομάζεται *κρίσιμος συντελεστής συμπιεστικότητας* (Z_k). Τα παραπάνω ισχύουν υπό την προϋπόθεση ότι τα αέρια δεν εμφανίζουν το φαινόμενο της συζεύξεως (π.χ. σχηματισμό γεφυρών υδρογόνου). Σ' αυτές τις περιπτώσεις ο Z_k αποκλίνει σημαντικά από την προαναφερθείσα τιμή. Αυτό αποτελεί το πρώτο κριτήριο ύπαρξης ή μη συζεύξεως σε μία ουσία.



Σχήμα 2.8: Κρίσιμη κατάσταση του SF_6 ($T=318.7$ K, $P=37.6$ atm)

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

2.2 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΥΓΡΩΝ

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

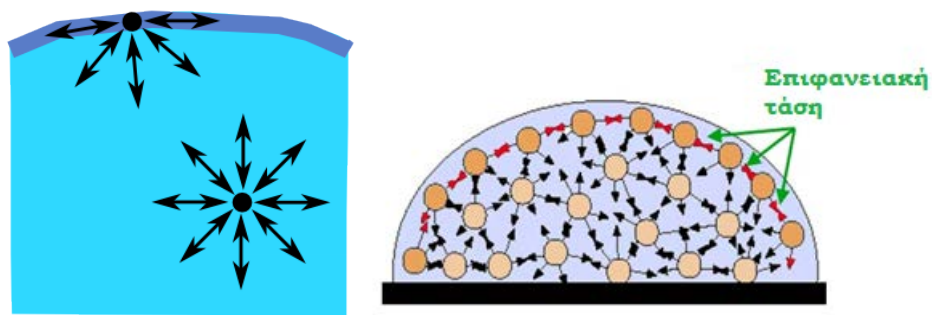
Χαρακτηριστικές μακροσκοπικές ιδιότητες των υγρών είναι

- Η επιφανειακή τάση,
- Το ιξώδες και η ρευστότητα,
- Η τάση των ατμών,
- Η εξαερίωση και ο βρασμός.

Οι ιδιότητες αυτές μπορούν να ερμηνευθούν μέσω των διαμοριακών δυνάμεων διπόλου-διπόλου, δυνάμεων London και δεσμών υδρογόνου (βλέπε Κεφάλαιο 1).

2.2.1 Επιφανειακή Τάση των Υγρών

Η επιφανειακή τάση αποτελεί μια σημαντική ιδιότητα των υγρών που βρίσκονται σε επαφή με την αέρια φάση και οφείλεται στην ανισορροπία των δυνάμεων οι οποίες ασκούνται στα μόρια του υγρού, που βρίσκονται στο εσωτερικό του σε αντιδιαστολή με τις δυνάμεις οι οποίες ενεργούν στα μόρια που βρίσκονται στην διεπιφάνεια υγρού/αερίου. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την ύπαρξη στα υγρά μιας επιφάνειας με ιδιάζουσα συμπεριφορά (Σχ. 2.9).



Σχήμα 2.9: Ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων στην επιφάνεια υγρού/αέρα και στο εσωτερικό ενός υγρού.

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

Για τη ναύξηση της επιφάνειας ενός υγρού απαιτείται αρχικά η λύση της συνέχειας της επιφάνειας, δημιουργώντας μία οπή, και ακολούθως η μεταφορά ενός μορίου σε αυτή την οπή από το εσωτερικό του υγρού. Για τη δημιουργία της οπής απαιτείται έργο, για την απομάκρυνση των επιφανειακών μορίων. Για τη μεταφορά του μορίου από το εσωτερικό του υγρού στην οπή απαιτείται επίσης καταβολή έργου, με την βοήθεια του οποίου υπερνικάται η συνιστώσα δύναμη, που εμφανίζεται όταν το μόριο πλησιάζει την επιφάνεια. Άρα για τη δημιουργία νέας επιφάνειας (αύξησης) σ' ένα υγρό απαιτείται καταβολή έργου, που προφανώς δεν χάνεται, αλλά εγκλείεται στην επιφάνεια και ονομάζεται *επιφανειακή ενέργεια ή επιφανειακή τάση*. Συνεπώς, η μεταφορά μορίων από το εσωτερικό του υγρού στην επιφάνειά του συνοδεύεται με καταβολή έργου για την υπερνίκηση των δυνάμεων της επιφανειακής τάσης. Το έργο αυτό, W , δίνεται από την παρακάτω σχέση

$$W = \gamma \Delta A \tag{2.26}$$

όπου ΔA είναι η αύξηση της επιφάνειας και γ ο *συντελεστής επιφανειακής τάσης*.

Ο *συντελεστής επιφανειακής τάσης παριστάνει το έργο, που απαιτείται για την αύξηση της επιφάνειας ενός υγρού κατά μία μονάδα,*

ή

τη δύναμη της επιφανειακής τάσης, που ενεργεί στη μονάδα μήκους πάνω στην επιφάνεια.

$$F = \gamma l \tag{2.26a}$$

Στο Διεθνές Σύστημα Μονάδων η μονάδα του συντελεστή επιφανειακής τάσης, γίνονται το Jm^{-2} , συνήθως όμως χρησιμοποιείται ως μονάδα μέτρησης το Nm^{-1} , δεδομένου ότι $1 J=1 Nm$.

Η ανισοροπία δυνάμεων μεταξύ του εσωτερικού και της επιφάνειας ενός υγρού συνεπάγεται την ύπαρξη *επιφανειακής ενέργειας* και όπως κάθε σύστημα τείνει να μειώσει την ενέργειά του, έτσι και τα υγρά τείνουν να πάρουν το σχήμα της σφαίρας για να ελαττώσουν την επιφανειακή τους ενέργεια και να καταλάβουν την ενεργειακή θέση με τη χαμηλότερη δυνατή στάθμη (Σχ. 2.10).



Σχήμα 2.10: Τάση του νερού να πάρει σφαιρικό σχήμα για ελαχιστοποίηση της επιφανειακής ενέργειας.

Μακροσκοπικά η σπουδαιότερη ιδιότητα, που διακρίνει τα υγρά από τα αέρια είναι η ύπαρξη στα πρώτα επιφάνειας με *ιδιάζουσα συμπεριφορά* (ελαστική μεμβράνη).

Το ότι η επιφάνεια των υγρών, λόγω της επιφανειακής τάσης, έχει ιδιότητες ελαστικής μεμβράνης φαίνεται και από το γεγονός ότι είναι δυνατή η υποστήριξη και η συγκράτηση στην επιφάνειά του αντικειμένων με μεγαλύτερη πυκνότητα από αυτή του υγρού (νερού), τα οποία κανονικά θα έπρεπε να βυθίζονται μέσα του. Όπως φαίνεται και στο Σχ. 2.11, είναι δυνατή η συγκράτηση στην επιφάνειά του εντόμων, μεταλλικών αντικειμένων, κ.α.



Σχήμα 2.11: Επιφάνεια του νερού ως ελαστική μεμβράνη

Πίνακας 2.2: Συντελεστής επιφανειακής τάσης διαφόρων υγρών

Υγρό	Συντελεστής επιφανειακής τάσης (Ncm ⁻¹ X10 ⁻⁵)	Υγρό	Συντελεστής επιφανειακής τάσης (Ncm ⁻¹ X10 ⁻⁵)
H ₂ O	72.8	Τετραχλωράνθρακας	26.9
Νιτροβενζόλιο	41.8	Ακετόνη	23.7
H ₂ S	33.5	Μεθανόλη	22.6
Βενζόλιο	28.9	Αιθανόλη	22.3
Τολουόλιο	28.4	Αιθέρας	16.9

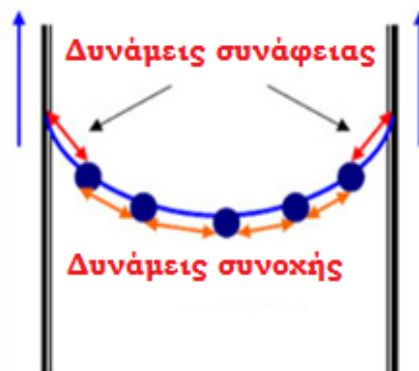
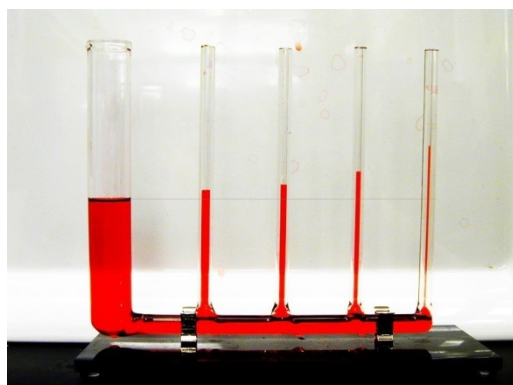
Τριχοειδή φαινόμενα

Σε στενούς σωλήνες, που συγκοινωνούν με ευρύ δοχείο, η ελεύθερη επιφάνεια του υγρού δε βρίσκεται, όπως προβλέπει η αρχή των συγκοινωνούντων δοχείων στο ίδιο οριζόντιο επίπεδο με την επιφάνεια του υγρού στο ευρύ δοχείο, άλλα υψηλότερα ή χαμηλότερα (Σχ. 2.12). Τα φαινόμενα αυτά τα ονομάζουμε *τριχοειδή φαινόμενα* κι εξαρτώνται από το σχετικό μέγεθος των δυνάμεων συνάφειας ή συνοχής, συνδέονται δε άμεσα με την επιφανειακή τάση των υγρών. Τα τριχοειδή φαινόμενα γίνονται αισθητά σ' εκείνες τις περιπτώσεις που η ακτίνα των σωλήνων έχει μειωθεί αισθητά.

Η *δύναμη συνάφειας (adhesion)* εμφανίζεται μεταξύ διαφορετικών μορίων και στη συγκεκριμένη περίπτωση ασκείται ανάμεσα στο υγρό και τα τοιχώματα του σωλήνα.

Η *δύναμη συνοχής (coherence)* αντίθετα εμφανίζεται μεταξύ ομοίων μορίων και ασκείται μεταξύ των μορίων του υγρού. Ως αποτέλεσμα του συσχετισμού των δυνάμεων συνάφειας και συνοχής, η επιφάνεια του υγρού καμπυλώνεται και γίνεται κοίλη ή

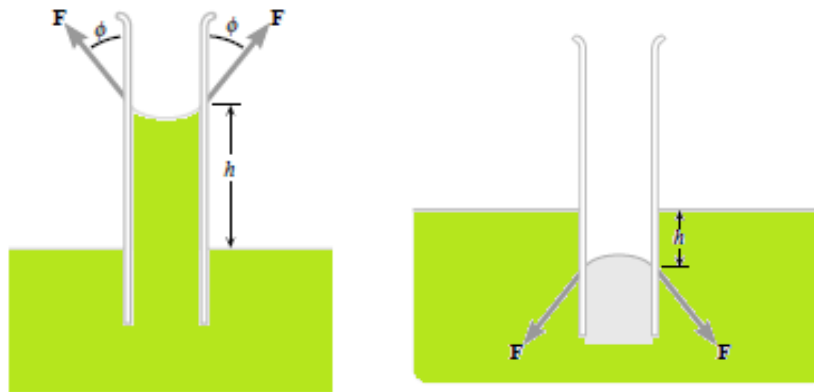
κυρτή, ανάλογα με το εάν τα μόρια έλκονται ισχυρότερα από τα τοιχώματα ή από τα μόρια του υγρού, αντίστοιχα.



Σχήμα 2.12: Ανύψωση υγρού σε σωλήνες διαφορετικής διαμέτρου.

Η εξήγηση των *τριχοειδών φαινομένων* αποδίδεται στις ελκτικές δυνάμεις οι οποίες αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων των σωμάτων, που βρίσκονται σε επαφή. Το νερό ανεβαίνει στους τριχοειδείς γυάλινους σωλήνες, επειδή ανάμεσα στο νερό και το γυαλί αναπτύσσονται μεγαλύτερες ελκτικές δυνάμεις από αυτές, που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων του νερού. Επίσης, η στάθμη του υδραργύρου στους τριχοειδείς σωλήνες κατεβαίνει, επειδή μεταξύ του γυαλιού και του υδραργύρου αναπτύσσονται μικρότερες ελκτικές δυνάμεις, από αυτές που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων του υδραργύρου. Τα φαινόμενα αυτά συνδέονται άμεσα με την επιφανειακή τάση των υγρών, το μέγεθος δε της ανύψωσης ή ταπείνωσης της στάθμης μέσα στους τριχοειδείς σωλήνες εξαρτάται από το συντελεστή επιφανειακής τάσης του υγρού, γ .

Έστω τριχοειδής σωλήνας βυθισμένος κατακόρυφα σ' ένα υγρό (Σχήμα 2.13). Αν οι δυνάμεις συνάφειας μεταξύ των μορίων του υγρού και της εσωτερικής επιφάνειας του σωλήνα είναι ισχυρότερες από τις δυνάμεις συνοχής μεταξύ των μορίων του υγρού, τότε το υγρό διαβρέχει την εσωτερική επιφάνεια του σωλήνα, δηλαδή μόρια του υγρού εξαπλώνονται στην εσωτερική επιφάνεια του σωλήνα, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός κοίλου μηνίσκου, ο οποίος βρίσκεται κατά h υψηλότερα από τη στάθμη του υγρού (Σχήμα 2.13 – αριστερά). Αν αντίθετα οι δυνάμεις συνοχής μεταξύ των μορίων του υγρού είναι ισχυρότερες από τις δυνάμεις συνάφειας μεταξύ των μορίων του υγρού και της εσωτερικής επιφάνειας του σωλήνα, όπως για παράδειγμα συμβαίνει στην περίπτωση της επαφής του υδραργύρου με το γυαλί, τότε δημιουργείται ένας κυρτός μηνίσκος, η στάθμη του οποίου θα βρίσκεται χαμηλότερα κατά h (Σχήμα 2.13 – δεξιά). Μεταξύ του υγρού και της επιφάνειας του σωλήνα δημιουργείται ορισμένη γωνία φ η οποία ονομάζεται *γωνία συνεπαφής*. Αν η γωνία φ είναι μικρότερη των 90° τότε το υγρό διαβρέχει την επιφάνεια του σωλήνα, ενώ αντιθέτως για $\varphi > 90^\circ$ δεν τη διαβρέχει.



Σχήμα 2.13: Άνοδος και κάθοδος της στάθμης υγρών σε τριχοειδείς σωλήνες.

Όπως φαίνεται και στο Σχ. 2.13 το βάρος της υγρής στήλης ύψους h συγκρατείται από την ολική κατακόρυφη συνιστώσα των δυνάμεων επιφανειακής τάσης F .

Επομένως το βάρος της στήλης $B = \pi r^2 h d g$ θα εξισορροπείται από τη συνιστώσα της επιφανειακής τάσης $F = 2 \pi r \gamma \sigma \nu \phi$

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

όπου d η πυκνότητα του υγρού, r η ακτίνα του τριχοειδούς σωλήνα και ϕ η γωνία συνεπαφής.

Από την παραπάνω εξίσωση προκύπτει

$$h = \frac{2\gamma}{d r g} \sigma \nu \phi \quad (2.27)$$

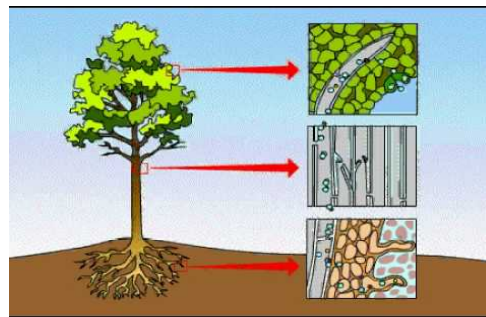
Η σχέση αυτή παρέχει την ανύψωση ενός υγρού h σ' ένα τριχοειδή σωλήνα και είναι γνωστή ως *τύπος του Jurin* απ' όπου προκύπτει και ο νόμος Jurin.

Η ανύψωση υγρού σε τριχοειδή σωλήνα είναι ανάλογη του συντελεστή επιφανειακής τάσης του υγρού, ανάλογη του συνημιτόνου της γωνίας συνεπαφής και αντιστρόφως ανάλογη της πυκνότητας του υγρού και της ακτίνας του σωλήνα.

Σε ανάλογη σχέση καταλήγουμε και στην περίπτωση της ταπείνωσης ενός υγρού σε τριχοειδή σωλήνα.

Τα τριχοειδή φαινόμενα έχουν πολύ χρήσιμες εφαρμογές τόσο στη φύση, όσο και στην καθημερινή μας ζωή. Τα φυτά διατρέφονται με ένα σύστημα, που βασίζεται στα τριχοειδή φαινόμενα. Όλα τα μέρη των φυτών αποτελούνται από πυκνά πλέγματα τριχοειδών αγγείων, διαμέσου των οποίων μεταβιβάζονται τα διαλυμένα διάφορα θρεπτικά συστατικά, που απορροφούν οι ρίζες. Επίσης, το φυτόλι που χρησιμοποιούμε στη λάμπα του πετρελαίου, αποτελείται από ένα πολύ πυκνό δίκτυο τριχοειδών

σωλήνων, διαμέσου των οποίων ανεβαίνει το πετρέλαιο και καίγεται τα παρακάτω σχήματα).



Μέθοδοι προσδιορισμού του συντελεστή επιφανειακής τάσης

Μέθοδος σταλαγμομέτρου Traube

Η μέθοδος στηρίζεται στον κανόνα του Traube, σύμφωνα με τον οποίον το βάρος των σταγόνων υγρού, που αποσπώνται από το άκρο τριχοειδούς σωλήνα, είναι ανάλογο του συντελεστή επιφανειακής τάσης αυτού (γ)

$$B = k\gamma$$

Αυτό προκύπτει από το γεγονός ότι το βάρος της σταγόνας (B) τη στιγμή που αποσπάται από τον τριχοειδή σωλήνα ισούται με τη δύναμη επιφανειακής τάσης (F), η οποία ενεργεί στη περιφέρεια του εσωτερικού άκρου του τριχοειδούς σωλήνα.

$$B = F = 2\pi r\gamma = k\gamma \quad (2.28)$$

Με τη βοήθεια του σταλαγμομέτρου Traube (Σχ. 2.14) είναι δυνατός, έμμεσα μέσω σύγκρισης με υγρό του οποίου γνωρίζουμε τον συντελεστή γ , ο προσδιορισμός του συντελεστή επιφανειακής τάσης, γ , ενός αγνώστου υγρού από τον παρακάτω τύπο

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

Με το σταλαγμόμετρο μετράται ο αριθμός των σταγόνων, οι οποίες σχηματίζονται μέχρις ότου εκρεύσει ο ίδιος όγκος υγρού V και για τα δύο υγρά.

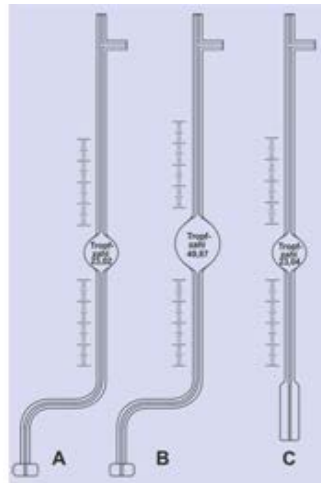
Αν ο αριθμός των σταγόνων είναι a_1 και a_2 για τα υγρά 1 και 2 αντίστοιχα, και επειδή ισχύει

$$\frac{B_1}{B_2} = \frac{m_1}{m_2} = \frac{Vd_1/a_1}{Vd_2/a_2} \quad (2.29)$$

καταλήγουμε στη σχέση

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{a_1 d_1}{a_2 d_2} \quad (2.30)$$

από την οποία, γνωρίζοντας τις πυκνότητες των δύο υγρών και το συντελεστή της επιφανειακής τάσης του ενός (υγρό αναφοράς) και μετρώντας τον αριθμό των σταγόνων, είναι δυνατός ο υπολογισμός, με απλό τρόπο του συντελεστή γ για το δεύτερο.



Σχήμα 2.14: Σταλαγιόμετρα Traube

Μέθοδος ζυγού στρέψεως DuNouy

Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στη μέτρηση της δύναμης, που απαιτείται για την απόσπαση από την επιφάνεια ενός υγρού ενός δακτυλίου από σύρμα λευκοχρύσου (Pt) ορισμένης ακτίνας. Αν η ακτίνα του δακτυλίου είναι r και η δύναμη, που απαιτείται για την απόσπασή του F , τότε για τις δύο όψεις του δημιουργούμενου υμενίου θα ισχύει

$$\gamma = \frac{F}{4\pi r}$$

λόγω του γεγονότος ότι τη στιγμή της απόσπασης του δακτυλίου η επιφανειακή τάση θα είναι ίση με τη δύναμη που απαιτείται γι' αυτό και θα ενεργεί σε περιφέρεια κύκλου με ακτίνα r .

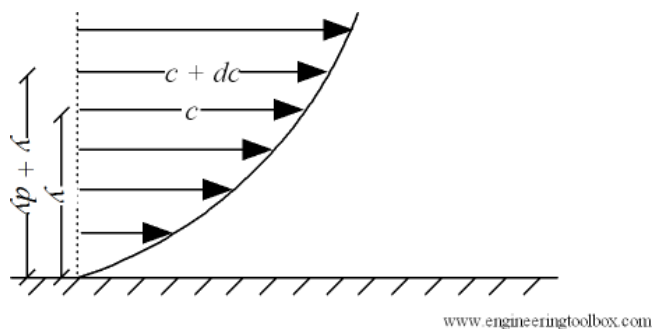


Σχήμα 2.15: Ζυγός DuNouy

Για τη μέτρηση της δύναμης F χρησιμοποιείται, συνήθως, ζυγός στρέψεως γνωστός και ως ζυγός DuNouy (Σχ. 2.15).

2.2.2 Ιξώδες και Ρευστότητα Υγρών

Κατά την κίνηση των ρευστών και συγκεκριμένα των υγρών, εκτός από την υδροστατική πίεση, που ενεργεί κάθετα επάνω στην επιφάνειά τους, υπάρχουν κι εκείνες οι δυνάμεις, οι οποίες οφείλονται στην αλληλεπίδραση των μορίων του υγρού και ενεργούν κατά τη διεύθυνση κίνησής των, και μάλιστα είναι αντίθετης φοράς (δυνάμεις τριβής). Οι δυνάμεις αυτές προέρχονται από τη διαφορά κίνησης των μορίων του υγρού σε δύο γειτονικά επίπεδα μορίων και δίνονται από τη σχέση του νόμου της ιξώδους ροής του Newton.



Σχήμα 2.16: Τομή της ροής ενός υγρού. Η ταχύτητες των μορίων στα διαδοχικά στρώματα μορίων είναι διαφορετικές.

$$F = \eta S \frac{dc}{dy} \quad (2.31)$$

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

Παχύρευστα υγρά έχουν υψηλό συντελεστή ιξώδους, άρα χρειάζονται μεγαλύτερες δυνάμεις για να κινηθούν, ενώ αντιθέτως, τα λεπτόρευστα έχουν χαμηλότερο συντελεστή ιξώδους, άρα ρέουν ευκολότερα. Γενικά, το ιξώδες δίνει το μέτρο αντίστασης ενός υγρού στη ροή.

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

Σε πολλές περιπτώσεις για τη μελέτη της συμπεριφοράς των υγρών χρησιμοποιείται το αντίστροφο του συντελεστή ιξώδους, το οποίο καλείται *ρευσιότητα* και συμβολίζεται με Φ

$$\Phi = \frac{1}{\eta} \quad (2.32)$$

Η μονάδα μέτρησης του ιξώδους στο σύστημα SI είναι 1 Pas(Pascalsecond) = 1 Nsm⁻² = 1 kgm⁻¹s⁻¹ , αλλά χρησιμοποιείται και η μονάδα poise του συστήματος CGS, με σχέση 1 poise = 1 gcm⁻¹s⁻¹ = 0.1 Pas. Για τη ροή οι διαστάσεις που χρησιμοποιούνται είναι οι αντίστροφες αυτών του ιξώδους.

Στην πράξη χρησιμοποιείται επίσης το *κινηματικό ιξώδες* που ορίζεται ως το πηλίκο του συντελεστή ιξώδους, η, δια της πυκνότητας δτου υγρού.

$$n_k = \frac{\eta}{d}$$

Η μονάδα μέτρησης του κινηματικού ιξώδους στο σύστημα SI είναι m²s⁻¹, αλλά χρησιμοποιείται και η μονάδα Stokes του συστήματος CGS, με σχέση

$$1 \text{ Stokes} = 10^{-4} \text{m}^2 \text{s}^{-1} = 1 \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}.$$

Εξάρτηση του ιξώδους από τη θερμοκρασία

Από πειραματικές μελέτες έχει βρεθεί ότι ο συντελεστής η ενός υγρού ελαττώνεται κατά ~ 2%, όταν η θερμοκρασία αυξάνεται κατά 1°C. Η μαθηματική διατύπωση αυτής της εξάρτησης δίνεται με τον καλύτερο δυνατό τρόπο από την εξίσωση των S. Arrhenius-J. DeGuzman

$$\eta = Ke^{\frac{B}{RT}} \quad (2.33)$$

όπου K και B χαρακτηριστικές σταθερές κάθε υγρού.

Η λογαρίθμηση της εξίσωσης οδηγεί στην εξίσωση

$$\ln \eta = \ln A + \frac{B}{RT} \quad (2.34)$$

η οποία μας λέει ότι ο λογάριθμος του συντελεστή ιξώδους είναι αντιστρόφως ανάλογος της απόλυτης θερμοκρασίας.

OS. Arrhenius αργότερα πρότεινε για τη ρευστότητα Φ την παρακάτω εξίσωση

$$\frac{1}{\eta} = \Phi = ke^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2.35)$$

όπου k μία σταθερά και E_a η ενέργεια ενεργοποίησης της ροής. Η λογαρίθμηση της εξίσωσης, δίνει, όπως και προηγουμένως σύμφωνα με την εξ. 2.34, μια γραμμική εξάρτηση της ροής με το αντίστροφο της θερμοκρασίας.

$$\ln \Phi = \ln k - \frac{E_a}{RT} \quad (2.36)$$

Με τη βοήθεια της εξίσωσης 2.36 και από μετρήσεις του συντελεστή ιξώδους είναι δυνατός ο υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης E_a της ροής του υγρού.

Στις περιπτώσεις δύο θερμοκρασιών, που δεν απέχουν πολύ μεταξύ τους, θεωρούμε ότι η E_a είναι σταθερή και με χρήση της εξ. 2.36 καταλήγουμε για δύο διαφορετικές θερμοκρασίες στην παρακάτω εξίσωση

$$\ln \frac{\Phi_2}{\Phi_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (2.37)$$

με τη βοήθεια της οποίας μπορεί να προσδιορισθεί η E_a της ροής σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Πίνακας 2.3: Συντελεστής ιξώδους διαφόρων ρευστών

Είδος ρευστού	Θερμοκρασία (°C)	Ιξώδες η (Pa s)
Νερό	0	0.001808
Νερό	20	0.001008
Νερό	100	0.000285
Αιθανόλη	20	0.001250
Ρευσινόλαδο	20	1.49
Λάδι μηχανής	20	0.969
Αέρας	0	0.00001733

Μέθοδοι προσδιορισμού του συντελεστή ιξώδους ενός υγρού

Μέθοδος ιξωδομέτρου Ostwald

Η μέθοδος στηρίζεται στη μέτρηση του χρόνου, που απαιτείται για τη ροή ορισμένου όγκου δια μέσου κατακόρυφου σωλήνα και στηρίζεται στο νόμο του Poiseuille, ο οποίος ισχύει με την προϋπόθεση ότι η ροή του υγρού είναι νηματική, δηλαδή δεν εμφανίζονται μέσα στο υγρό κατά την κίνησή του στροβιλισμοί. Νηματική ροή εμφανίζεται, όταν ο αριθμός Reynolds ($d\rho v/\eta$) είναι μικρότερος του 1000, ενώ για μεγαλύτερες τιμές η ροή είναι στροβιλώδης.

Ο όγκος υγρού, που εκρέει ελεύθερα από το άκρο στενού κατακόρυφου σωλήνα, δίνεται από τη σχέση

$$V = \frac{\pi}{8\eta} dgr^4 t \quad (2.38)$$

Όπου η ο συντελεστής ιξώδους, d η πυκνότητα του υγρού, r ακτίνα του κατακόρυφου σωλήνα και t ο χρόνος εκροής.

Αν θεωρήσουμε δύο διαφορετικά υγρά, τότε για τον ίδιο όγκο εκροής αυτών ισχύει

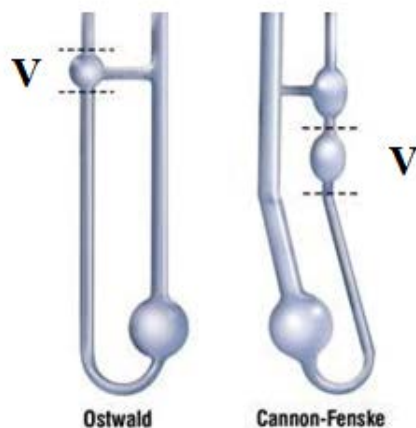
$$V = \frac{\pi}{8\eta_1} d_1 gr^4 t_1$$

$$V = \frac{\pi}{8\eta_2} d_2 gr^4 t_2$$

Από τις σχέσεις αυτές προκύπτει ότι

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{d_1 t_1}{d_2 t_2} \quad (2.39)$$

Αρα γνωρίζοντας d_1 , d_2 και n_1 μπορεί να προσδιορισθεί ο συντελεστής ιξώδους n_2 .



Σχήμα 2.16α: Ιξωδόμετρα των Ostwald και Cannon-Fenske

Πτώση σφαίρας μέσα σε υγρό και ο νόμος του Stokes

Ο Stokes, μελετώντας την κίνηση μικρών σφαιρικών σωμάτων μέσα σε διάφορα υγρά, βρήκε για όξι μεγάλες ταχύτητες ότι

Η δύναμη τριβής F , που αναπτύσσεται κατά την κίνηση σφαιρικού σώματος μέσα σε υγρό είναι ανάλογη του συντελεστή ιξώδους του υγρού η , της ακτίνας του σώματος r και της οριζικής ταχύτητάς του u_{op} .

Η μαθηματική διατύπωση του νόμου αυτού (νόμος του Stokes) είναι

$$F = 6\pi\eta r u_{op} \quad (2.40)$$

Κατά την κατακόρυφη πτώση του σφαιρικού σώματος μέσα στο υγρό, αρχικά επέρχεται αύξηση της ταχύτητάς του, η οποία όμως ύστερα από κάποιο χρονικό διάστημα αποκτά οριζική τιμή. Την οριζική αυτή τιμή της αποκτά, όταν το βάρος του σώματος εξισωθεί με το άθροισμα της άνωσης (A) και της δύναμης τριβής (F)

$$B = A + F$$

$$\frac{4}{3}\pi r^3 d g = \frac{4}{3}\pi r^3 d' g + 6\pi\eta r u_{op} \quad (2.41)$$

Από την εξ. 2.41 προκύπτει ο γνωστός τύπος του Stokes

$$u_{op} = \frac{2(d - d')}{9\eta} r^2 g \quad (2.42)$$

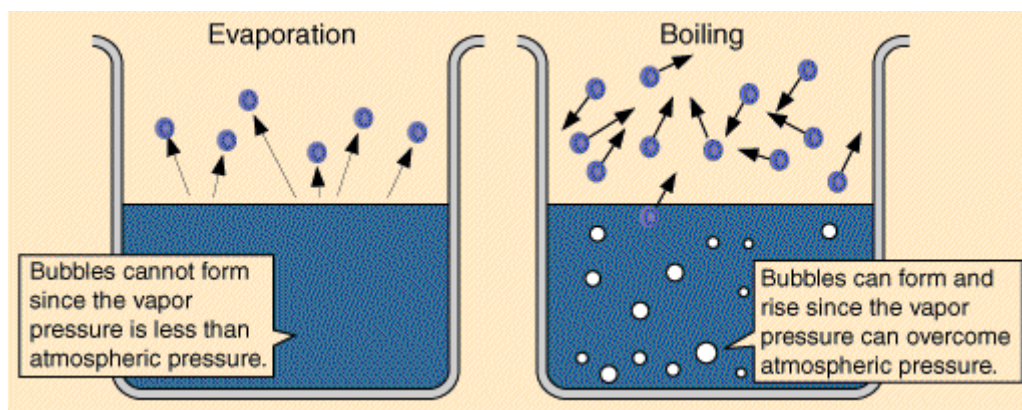
d , d' η πυκνότητα του σφαιρικού σώματος και του υγρού αντίστοιχα

Ο τύπος του Stokes μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εύρεση του συντελεστή ιξώδους των ρευστών, καθώς και για την εύρεση της στατιστικής ακτίνας μικρών στερεών σωματιδίων και σταγόνων υγρών, με αποτέλεσμα τη δυνατότητα εύρεσης και του στατιστικού βάρους αυτών.

2.2.3 Εξαερίωση και Τάση των Ατμών

Εξαερίωσησημαίνει γενικά, μετάβαση ενός υγρού στην αέρια φάση, την οποία φάση ονομάζουμε ατμό ή ατμούς του υγρού. Σε κάθε θερμοκρασία μια συγκεκριμένη ποσότητα υγρού μεταβαίνει, λόγω του ενεργειακού του περιεχομένου, στην αέρια κατάσταση. Η τάση μετάβασης (εξαερίωση) στην αέρια φάση εξαρτάται από τη φύση του υγρού. Για υγρά στα οποία οι δυνάμεις συνοχής είναι πολύ ασθενείς, η μετάβαση είναι πολύ εύκολη (π.χ. αιθέρας), ενώ, αντιθέτως, αν οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων είναι ισχυρές η εξαερίωση γίνεται δυσκολότερη (π.χ. νερό, υδράργυρος).

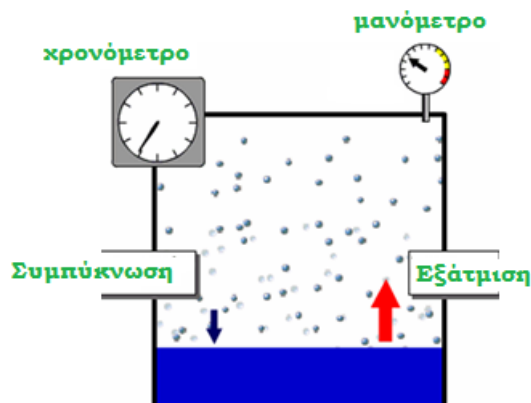
Η εξαερίωση μπορεί να γίνει είτε δια της *εξατμίσεως*, είτε δια του *βρασμού*. Κατά την εξατμίση, η εξαερίωση γίνεται αργά από την ελεύθερη επιφάνεια του υγρού, ενώ κατά το βρασμό δημιουργούνται φουσαλίδες και η εξαερίωση γίνεται απ' όλη τη μάζα του υγρού (Σχ. 2.17).



Σχήμα 2.17: Εξαερίωση ενός υγρού δια της εξατμίσεως και δια του βρασμού.

Θεωρούμε το αερόκενο δοχείο του σχήματος 2.18, μέσα στο οποίο εισάγουμε υπό σταθερή θερμοκρασία μικρή ποσότητα ενός υγρού. Το υγρό αυτό εξαεριώνεται γρήγορα και το μανόμετρο δείχνει μία συγκεκριμένη τιμή, που αντιστοιχεί στην πίεση των ατμών. Η προσθήκη επιπλέον ποσότητας υγρού οδηγεί ξανά σε εξαερίωσή του και σε αύξηση της τιμής της πίεσης. Συνεχίζοντας την εισαγωγή ποσοτήτων υγρού, θα παρατηρήσουμε ότι θα έλθει μία στιγμή, κατά την οποία η οποιαδήποτε επιπλέον ποσότητα δεν επιφέρει αύξηση της τιμής της πίεσης που παραμένει σταθερή, ενώ το υγρό πλέον δεν εξαεριώνεται, αλλά παραμένει στην υγρή κατάσταση. Ο λόγος της μη επιπλέον εξαερίωσης οφείλεται στο γεγονός ότι ο χώρος επάνω από το υγρό δεν μπορεί να συμπεριλάβει επιπλέον ατμούς του υγρού, τους οποίους σε αυτή την κατάσταση ονομάζουμε *κορεσμένους ατμούς*. Η μέγιστη πίεση, που αντιστοιχεί στους κορεσμένους

ατμούς, ονομάζεται *πίεση των κεκορεσμένων ατμών ή τάση ατμών* και συμβολίζεται ως ΔP . Στην κατάσταση αυτή υπάρχει μια δυναμική ισορροπία μεταξύ του υγρού και των ατμών του, δηλαδή όσα μόρια μεταβαίνουν στην αέρια κατάσταση, άλλα τόσα επιστρέφουν από την αέρια στην υγρή.



Σχήμα 2.18

Η επανάληψη του προηγούμενου πειράματος σε δοχείο που φέρει έμβολο, ώστε να είναι δυνατή η αλλαγή της πίεσης μέσα στο δοχείο οδηγεί στη διαπίστωση ότι η τάση των ατμών είναι ανεξάρτητη από τον όγκο επάνω από την υγρή φάση. Αν προσθέσουμε μια σχετικά μεγάλη ποσότητα υγρού στο δοχείο αυτό, υπό σταθερή θερμοκρασία, θα παρατηρήσουμε ότι μέρος του υγρού θα εξαεριωθεί μέχρι που οι ατμοί να αποκτήσουν μια συγκεκριμένη πίεση. Η μετακίνηση του εμβόλου προς τα πάνω θα οδηγήσει σε αύξηση του όγκου πάνω από το υγρό και σε επιπλέον εξαερίωση, μέχρις ότου οι ατμοί να αποκτήσουν την ίδια πίεση, η οποία είναι η τάση των ατμών του υγρού στη συγκεκριμένη θερμοκρασία. Επιπλέον μετακίνηση του εμβόλου και αύξηση του όγκου οδηγεί κάποια στιγμή στην πλήρη εξαερίωση του υγρού στον πυθμένα. Από τη στιγμή αυτή και μετά οι ατμοί παύουν να είναι κορεσμένοι και υπακούουν, κατά προσέγγιση, στους νόμους των ιδανικών αερίων. Το ακριβώς αντίθετο θα συμβεί, αν αυξάνοντας την πίεση με τη βοήθεια του εμβόλου, μειωθεί ο όγκος της αέριας φάσης. Σε αυτή την περίπτωση μέρος των ατμών θα μεταβεί στην υγρή φάση (συμπύκνωση) μέχρις ότου η πίεση των ατμών πάρει την ίδια τιμή, δηλαδή αυτή της τάσης των ατμών.

Σύμφωνα με τα προαναφερθέντα, για τους κεκορεσμένους ατμούς ενός υγρού που βρίσκεται σε ισορροπία με την υγρή φάση, ισχύουν οι παρακάτω νόμοι

- Η τάση των ατμών είναι ανεξάρτητη του όγκου ή του χώρου πάνω από το υγρό.
- Η τάση των ατμών εξαρτάται από τη θερμοκρασία και αυξάνεται όσο αυτή ανεβαίνει.

Για τους ακόρεστους ατμούς ισχύει, κατά προσέγγιση, ότι και για τα ιδανικά αέρια (νόμος των ιδανικών αερίων).

Η ταχύτητα, με την οποία γίνεται η εξαερίωση ενός υγρού από την επιφάνειά του, ονομάζεται *ταχύτητα εξατμίσεως* και ορίζεται ως η μάζα του υγρού, που εξατμίζεται από την ελεύθερη επιφάνειά του στη μονάδα του χρόνου. Αυτή δίνεται από τον παρακάτω τύπου που είναι γνωστός ως ο *νόμος της εξατμίσεως του Dalton*.

$$u = k(P - p)S \quad (2.43)$$

όπου P: η τάση των κεκορεσμένων ατμών

p: η πίεση των ακόρεστων ατμών

S : το εμβαδό της ελεύθερης επιφάνειας του υγρού

Οι ατμοί, που προέρχονται από την εξάτμιση, συσσωρεύονται πάνω από την ελεύθερη επιφάνεια του υγρού και ο χώρος γίνεται πλουσιότερος σε ατμούς με αποτέλεσμα τη μείωση της ταχύτητας εξατμίσεως.

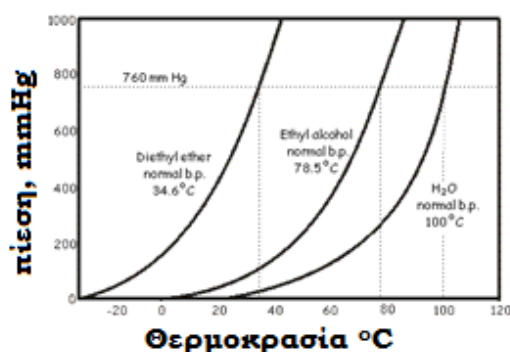
Με βάση τη σχέση 2.43 η αύξηση της ταχύτητας εξατμίσεως ενός υγρού μπορεί να γίνει είτε με την αύξηση της τιμής της τάσης των ατμών (αύξηση της θερμοκρασίας), είτε με την απομάκρυνση των ατμών από την επιφάνεια (μείωση της πίεσης των ακόρεστων ατμών).

Εξάρτηση της τάσης των ατμών από τη θερμοκρασία

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει και αύξηση της τιμής της τάσης των ατμών. Κατά κανόνα, η τάση των ατμών είναι εκθετική συνάρτηση της θερμοκρασίας, για μία δε όχι πολύ μεγάλη περιοχή θερμοκρασιών ακολουθεί, στις περισσότερες περιπτώσεις τη θερμοδυναμική εξίσωση της τάσεως των ατμών των Clausius-Clapeyron

$$P = ke^{-\frac{\Delta H}{RT}} \quad (2.44)$$

Όπου k μια σταθερά και ΔH είναι η γραμμομοριακή ή λαυθάνουσα θερμότητα εξαερίωσης, δηλαδή το ποσό της θερμότητας, που απαιτείται για την εξαερίωση ή ατμοποίηση 1 mole υγρού και ισούται με την μεταβολή του θερμικού περιεχομένου της ουσίας κατά τη μετατροπή της υγρής σε αέρια φάση.



Σχήμα 2.19: Εξάρτηση της τάσης των ατμών, ΔH , από τη θερμοκρασία

Η λογαρίθμηση της εξίσωσης (2.44) δίνει

$$\ln P = \ln k - \frac{\Delta H}{RT} \quad (2.45)$$

Παρατηρούμε ότι ο λογάριθμος της τάσης των ατμών είναι ανάλογος του αντιστρόφου της απόλυτης θερμοκρασίας. Με τη βοήθεια της εξίσωσης 2.45, από μετρήσεις της τάσης των ατμών πειραματικά είναι δυνατός ο υπολογισμός της γραμμομοριακής θερμότητας εξαερίωσης.

Αν παραγωγίσουμε την εξ. 2.45 ως προς τη θερμοκρασία, παίρνουμε τη διαφορική εξίσωση των Clausius-Clapeyron

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (2.46)$$

η ολοκλήρωση της οποίας μεταξύ δύο τιμών θερμοκρασιών T_1 και T_2 οδηγεί στη γνωστή ως ολοκληρωμένη εξίσωση των Clausius-Clapeyron

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (2.47)$$

Από τη σχέση 2.47 γνωρίζοντας την τάση των ατμών σε μία θερμοκρασία και τη μοριακή θερμότητα εξαερίωσης, ΔH , μπορούμε να υπολογίσουμε την τάση των ατμών σε μία άλλη θερμοκρασία ή να υπολογίσουμε τη ΔH γνωρίζοντας τις τιμές P_1 και P_2 σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες. Σε περίπτωση που οι δύο θερμοκρασίες απέχουν αρκετά η εξίσωση δεν ισχύει ικανοποιητικά, λόγω του γεγονότος ότι η ΔH εξαρτάται επίσης από τη θερμοκρασία.

Βρασμός υγρών και οι νόμοι αυτού

Κατά τη θέρμανση ενός υγρού σε ανοικτό γυάλινο δοχείο με ταυτόχρονη παρακολούθηση της θερμοκρασίας, παρατηρούμε ότι στην αρχή η θερμοκρασία ανεβαίνει ομαλά μέχρι μιας συγκεκριμένης τιμής, επάνω από την οποία, όσο και να

αυξήσουμε τη θέρμανση, παραμένει σταθερή, ενώ κάνουν την εμφάνισή τους φυσαλίδες ατμού, οι οποίες σπάζουν όταν φθάσουν στην ελεύθερη επιφάνεια του υγρού. Από εκείνη τη στιγμή αρχίζει ο βρασμός, στη διάρκεια του οποίου η θερμοκρασία παραμένει σταθερή. Η σταθερή αυτή θερμοκρασία είναι η *θερμοκρασία ζέσεως* (βρασμού) του υγρού. Αν ο βρασμός γίνεται υπό κανονική εξωτερική πίεση 1 atm (760 Torr) τότε η θερμοκρασία αυτή ονομάζεται *κανονική θερμοκρασία ζέσεως*.

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

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

Οι νόμοι που διέπουν το βρασμό είναι

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

Κανόνας Trouton

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

Ο λόγος αυτός εκφράζει και την αύξηση της εντροπίας ενός mole ουσίας κατά τη μετάβασή της από την υγρή στην αέρια φάση.

$$\frac{\Delta H}{T} = 21(\text{calmol}^{-1}\text{K}^{-1}) \quad (2.48)$$

Ο κανόνας του Trouton ισχύει ικανοποιητικά για υγρά που δεν παρουσιάζουν το φαινόμενο της σύζευξης (π.χ. εξάνιο, αιθέρας, κ.ά.). Αντιθέτως υγρά που βρίσκονται σε κατάσταση σύζευξης (π.χ. H₂O) έχουν τιμές πολύ μεγαλύτερες από το 21. Αυτό αποτελεί ένα ακόμη κριτήριο σύζευξης ή μη ενός υγρού.

2.3 Φυσικοχημικές ιδιότητες στερεών

Τα στερεά, όπως ήδη αναφέρθηκε, σε αντίθεση με τα υγρά και τα αέρια, χαρακτηρίζονται μακροσκοπικά από σταθερό όγκο και σχήμα και διακρίνονται σε κρυσταλλικά και άμορφα. Στα κρυσταλλικά η στερεά κατάσταση της ύλης χαρακτηρίζεται από την κρυσταλλική μορφή, δηλ. από τα στερεά πολυεδρικά σχήματα, που σχεδόν όλα τα σώματα εμφανίζουν, όταν μεταβαίνουν από την υγρή κατάσταση ή την κατάσταση της διάλυσης στη στερεή φάση. Τα μη κρυσταλλικά στερεά, όπως τα άμορφα και οι ύαλοι δεν εμφανίζουν πολυεδρικά σχήματα (ακμές και γωνίες) και από φυσικοχημική άποψη θεωρούνται υγρά με μεγάλο συντελεστή ιξώδους και σχηματίζονται συνήθως από τήγματα ορισμένων ουσιών κατά τη γρήγορη ψύξη τους.

Τα χαρακτηριζόμενα ως κρυσταλλικά υλικά έχουν ως γνώρισμα την επαναλαμβανόμενη – συμμετρικά στον χώρο – γεωμετρική διάταξη ατόμων, μορίων ή ιόντων.

Η πρώτη ώθηση στη μελέτη της κρυσταλλικής και γενικότερα της στερεής κατάστασης της ύλης δόθηκε από τη μακροσκοπική εξέταση ορισμένων ορυκτών που εμφανίζονται συνήθως σε μεγάλα πολυεδρικά σχήματα (Σχήμα 2.20).

Για την κατανόηση των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων των υλικών αυτών η γνώση της δομής των κρυστάλλων είναι απαραίτητη. Τη γνώση αυτή την παρέχει η κρυσταλλογραφία, η οποία ασχολείται με τη μελέτη των κρυσταλλικών υλικών και των αρχών που διέπουν το σχηματισμό, την ανάπτυξη και τη μορφή των κρυστάλλων. Η κρυσταλλοχημεία από την άλλη πλευρά εξετάζει τη σχέση που υπάρχει μεταξύ της χημικής σύστασης, της δομής και των φυσικών ιδιοτήτων των κρυσταλλικών υλικών.



Σχήμα 2.20:Κρύσταλλοι φθορίτη και χαλαζία

Το εξωτερικό πολυεδρικό σχήμα δεν είναι η μόνη χαρακτηριστική ιδιότητα των κρυσταλλικών σωμάτων. Είναι δυνατόν εξωτερικά φυσικοχημικά αίτια (θερμοκρασία, πίεση, περιβάλλον) να παρεμποδίσουν την ανάπτυξη και εμφάνιση κρυσταλλικού σχήματος, χωρίς όμως να παύσει η αντίστοιχη ουσία να συμπεριφέρεται από φυσικοχημική άποψη σαν κρυσταλλική. Η βαθύτερη σημασία της κρυσταλλικής καταστάσεως της ύλης συνίσταται στην ιδιάζουσα κανονικότητα της διατάξεως στο χώρο των δομικών μονάδων (ιόντων, ατόμων και μορίων) των χημικών ουσιών. Τούτο έχει σαν συνέπεια να εκδηλώνεται ο κρυσταλλικός χαρακτήρας και σε άλλες φυσικοχημικές

ιδιότητες των διάφορων στερεών ουσιών και όχι μόνο στην εξωτερική πολυεδρική εμφάνιση.

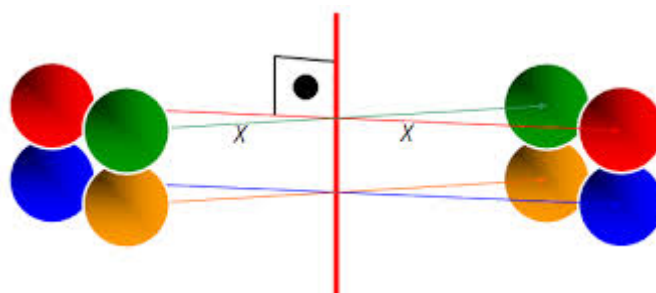
Γενικά, οι κρύσταλλοι των διάφορων ουσιών είναι *κυρτά γεωμετρικά πολύεδρα*, δηλ. δεν παρουσιάζουν «εισχωρούσες» διεδρες γωνίες. Κάθε έδρα του κρυσταλλικού πολύεδρου, όταν προεκταθεί, αφήνει ολόκληρο το πολύεδρο προς το αυτό μέρος του χώρου. Σε όσες δε περιπτώσεις παρατηρείται το αντίθετο, πρόκειται περί δύο ή περισσότερων συμφυόμενων κρυστάλλων.

Οι ομοιόμορφα ανεπτυγμένοι κρύσταλλοι εμφανίζουν έδρες, ακμές και κορυφές, τα οποία ονομάζονται *περαιωτικά στοιχεία* και κατανέμονται στο χώρο σε συμμετρικές θέσεις.

Μεταξύ τους ισχύει η σχέση Έδρες + Κορυφές = Ακμές + 2.

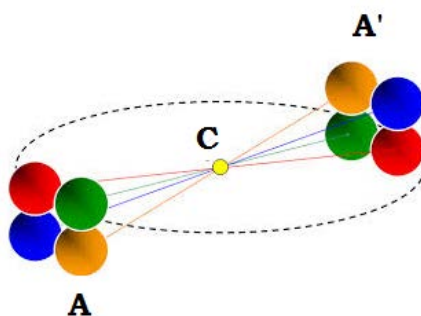
Μελετώντας τα περαιωτικά στοιχεία και τη σχετική τους θέση, προκύπτει ένας αριθμός *γεωμετρικών στοιχείων* τα οποία ονομάζονται *στοιχεία συμμετρίας* του κρυστάλλου και είναι

Ο *Άξονας συμμετρίας*, ο οποίος είναι μία ευθεία που περνά από το κέντρο του κρυστάλλου, γύρω από την οποία, στρεφόμενος ο κρύσταλλος κατά μία συγκεκριμένη γωνία ταυτίζεται με τον εαυτό του (Σχήμα 2.21). Οι άξονες συμμετρίας συμβολίζονται με το γράμμα Λ ή L . Όταν σε μία πλήρη περιστροφή ο κρύσταλλος ταυτίζεται ν φορές με τον εαυτό του (γωνία στροφής = $360^\circ/\nu$), ο αριθμός ν ονομάζεται τάξη του άξονα συμμετρίας. Στην κρυσταλλογραφία υπάρχουν τέσσερα είδη αξόνων συμμετρίας. Οι άξονες συμμετρίας διακρίνονται σε κύριους και δευτερεύοντες. Οι *κύριοι* άξονες συμβολίζονται με Λ και οι *δευτερεύοντες* με L .



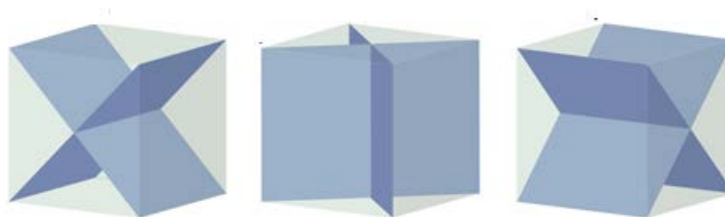
Σχήμα 2.21: Άξονας συμμετρίας

Το Κέντρο Κρυσταλλικής Συμμετρίας. Ένα σημείο A' είναι συμμετρικό ενός άλλου σημείου A ως προς κέντρο C , όταν βρίσκεται σε ίση απόσταση στην προέκταση του ευθύγραμμου τμήματος AC (Σχήμα 2.22). Η συνθήκη αυτή όταν επεκταθεί σε όλα τα σημεία του πολύεδρου συνεπάγεται την ύπαρξη παράλληλων εδρών. Έτσι το οκτάεδρο και το εξάεδρο (κύβος) έχουν κέντρο συμμετρίας (C), το τετράεδρο όμως στερείται κέντρο κρυσταλλικής συμμετρίας.



Σχήμα 2.22: Κέντρο Κρυσταλλικής Συμμετρίας

Τα επίπεδα συμμετρίας: Είναι τα επίπεδα που τέμνουν τον κρύσταλλο σε δύο κατοπτρικά ίδια τμήματα (Σχήμα 2.23). Τα επίπεδα της κρυσταλλικής συμμετρίας διακρίνονται σε κύρια, Π, αυτά που είναι κάθετα σε κύριους άξονες συμμετρίας και δευτερεύοντα, Ρ, που είναι κάθετα σε δευτερεύοντες άξονες συμμετρίας.



Σχήμα 2.23: Επίπεδα συμμετρίας

Σύμφωνα με τις βασικές αρχές της κρυσταλλογραφίας, για να θεωρηθεί ένα πολυεδρικό σχήμα ως κρυσταλλικό, πρέπει να ισχύουν οι ακόλουθοι νόμοι:

- *Ο νόμος της κυρτότητας των διεδρων γωνιών:* Κάθε κρυσταλλικό σχήμα αποτελεί πάντα κυρτό πολύεδρο, δηλαδή δυο τεμνόμενες έδρες του σχηματίζουν πάντα μια προεξέχουσα διεδρη γωνία.
- *Ο νόμος της σταθερότητας των διεδρων γωνιών:* Οι διεδρες γωνίες των εδρών ενός κρυστάλλου παραμένουν σταθερές σε όλο το μήκος της παράλληλης ανάπτυξης τους, υπό σταθερές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Διατυπωμένο με άλλο τρόπο: Σε μονοκρυστάλλους του ίδιου κρυσταλλικού είδους, αλλά διαφορετικού μεγέθους, οι διεδρες γωνίες ομοίων εδρών είναι πάντοτε ίσες. Έτσι, ακόμη και όταν οι κρύσταλλοι είναι παραμορφωμένοι, οι διεδρες γωνίες τους είναι ίσες.
- *Ο νόμος των δεικτών συμμετρίας:* Οι παράμετροι (κρυσταλλογραφικές συντεταγμένες) οποιασδήποτε έδρας ενός κρυσταλλικού σχήματος είναι απλά πολλαπλάσια των παραμέτρων του απλούστερου κρυσταλλικού πολυέδρου (θεμελιώδες κρυσταλλικό σχήμα), που κατά προτίμηση αποδίδει τη μορφή του κρυστάλλου.

- *Ο νόμος της κρυσταλλικής συμμετρίας:* Οι κρύσταλλοι ορισμένης χημικής ουσίας, έχουν πάντοτε σταθερά και καθορισμένα στοιχεία συμμετρίας.

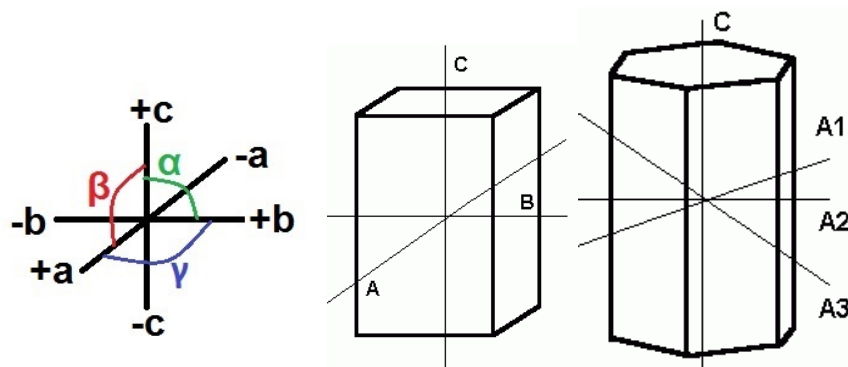
Αυτό λοιπόν που χαρακτηρίζει κάθε χημική κρυσταλλική ουσία δεν είναι το κρυσταλλικό σχήμα, το οποίο μπορεί να μεταβληθεί ανάλογα με τις συνθήκες κρυστάλλωσης, αλλά η συμμετρία των κρυστάλλων του που παραμένει σταθερή. Έτσι το NaCl μπορεί να κρυσταλλωθεί, ανάλογα με τις συνθήκες, σε εξαέδρα ή σε οκτάεδρα ή και σε μικτούς κρυστάλλους, από τα δύο απλά αυτά σχήματα. Όλα όμως τα σχήματα αυτά έχουν τα στοιχεία συμμετρίας *του κυβικού συστήματος*.

Οι ιδιότητες των κρυσταλλικών σωμάτων, καθώς και η φυσικοχημική συμπεριφορά τους αποτελούν εξωτερικές εκδηλώσεις μιας βαθύτερης αιτίας που σχετίζεται με τη φύση της κρυσταλλικής κατάστασης της ύλης. Η αιτία αυτή είναι η ιδιαίτερη δομή των κρυστάλλων, δηλαδή η χαρακτηριστική διάταξη των δομικών μονάδων που ρυθμίζεται από ορισμένους κανόνες. Με την ανακάλυψη της περίθλασης των ακτινών Rontgen, η διερεύνηση της εσωτερικής δομής των κρυστάλλων έγινε πολύ προσιτή και η δομή πολλών ανόργανων και οργανικών κρυσταλλικών ουσιών είναι σήμερα πολύ ικανοποιητικά γνωστή. Εφόσον κάθε κρύσταλλος είναι μέσο ομογενές, αν ένα τμήμα του κρυστάλλου θεωρηθεί ότι μετατοπίζεται παράλληλα προς τον εαυτό του, θα ταυτισθεί σε ορισμένη θέση με τμήμα του κρυστάλλου εντελώς όμοιο του.

Τα στοιχεία συμμετρίας όπως τα θεωρήσαμε παραπάνω δεν περιορίζονται μόνο στο γεωμετρικό σχήμα, αλλά επεκτείνονται και σε όλες τις ανυσματικές φυσικοχημικές ιδιότητες όπως ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, δείκτης διάθλασης, πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο κ.λ.π. Δεδομένου ότι ο κρύσταλλος είναι ομογενές μέσο, οι ανυσματικές ιδιότητες θα έχουν τον ίδιο προσανατολισμό σε κάθε σημείο του σώματος.

2.3.1 Κρυσταλλικές τάξεις και συστήματα

Για το καθορισμό ενός κρυσταλλικού σχήματος δεν αρκούν μόνον τα στοιχεία συμμετρίας του κρυσταλλικού συστήματος, αλλά πρέπει ακόμη να καθορισθεί και η θέση μιας έδρας, η οποία επαναλαμβάνεται, ως προς τα στοιχεία αυτά.



Σχήμα 2.24: Κρυσταλλογραφικοί άξονες σε τετραγωνικό και εξαγωνικό σύστημα

Για το σκοπό αυτό θεωρούνται τρεις (ή τέσσερις) ευθείες που συνήθως τέμνονται στο κέντρο του κρυστάλλου, και ταυτίζονται προς τους άξονες συμμετρίας του. Αν δεν υπάρχουν άξονες συμμετρίας, οι τρεις ευθείες λαμβάνονται σαν παράλληλες προς ορισμένες ακμές. Οι ευθείες αυτές που δεν είναι απαραίτητο να είναι κάθετες μεταξύ τους, χρησιμεύουν σαν άξονες συντεταγμένων και ονομάζονται *κρυσταλλογραφικοί άξονες*.

Κάθε κρυσταλλικό σχήμα προκύπτει από μία έδρα αυτού με την επανάληψή της βάσει των στοιχείων συμμετρίας του.

Ως *κρυσταλλικό σύστημα* αναφέρεται μια ομάδα από *κρυσταλλικές τάξεις*.

Υπάρχουν 32 κρυσταλλικές τάξεις, οι οποίες καθορίστηκαν από τον Bravais, βάση γεωμετρικών κανόνων. Μια κρυσταλλική τάξη αντιπροσωπεύει *ορισμένο συνδυασμό στοιχείων συμμετρίας* από αυτούς που εμφανίζονται στους κρυστάλλους. Τα στοιχεία συμμετρίας αυτά προκύπτουν με απλές γεωμετρικές διαδικασίες (κατοπτρισμό, αναστροφή, στροφή, στροφοκατοπτρισμό, στροφοαναστροφή) και είναι: άξονες συμμετρίας, επίπεδα συμμετρίας, κέντρο συμμετρίας, πολικοί άξονες συμμετρίας, άξονες στροφοαναστροφής, άξονες στροφοκατοπτρισμού.

Οι 32 *κρυσταλλικές τάξεις*, ανάλογα με το μήκος των αξόνων και τις γωνίες που σχηματίζουν μεταξύ τους, κατανέμονται σε 7 *κρυσταλλικά συστήματα* (Σχήμα 2.25). Με απλά λόγια, ένα κρυσταλλικό σύστημα περιλαμβάνει όλες τις κρυσταλλικές τάξεις που παρουσιάζουν παρόμοια κύρια συμμετρία. Οι γωνίες παρίστανται με τα ελληνικά γράμματα α,β,γ και ονομάζονται από τον αντίστοιχο άξονα που διέρχεται από το επίπεδο που ορίζουν οι άλλοι δύο.

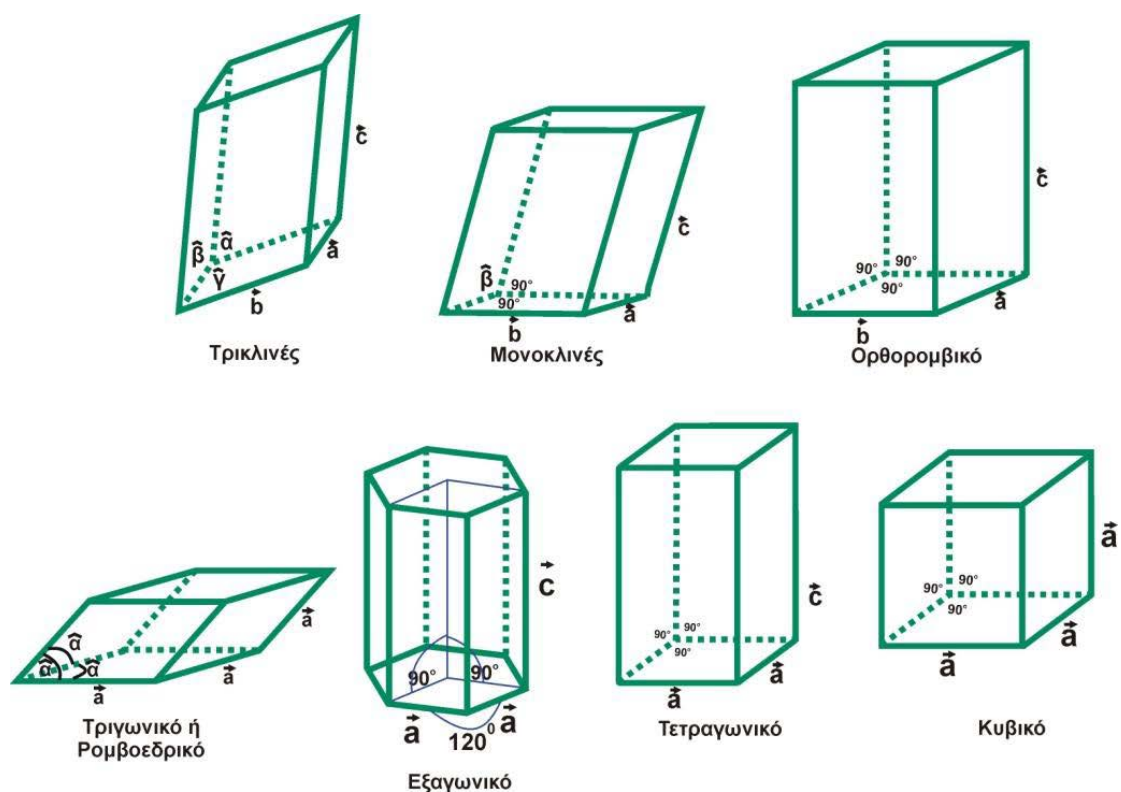
Συνοπτικά τα χαρακτηριστικά των κρυσταλλικών συστημάτων, καθώς και παραδείγματα ουσιών που κρυσταλλώνονται σ' αυτά δίνονται παρακάτω.

1. **Κυβικό σύστημα.** Το γεωμετρικό σχήμα κυψελίδας είναι κύβος. Όλες οι ακμές είναι ίσες και τέμνονται κάθετα. Παράδειγμα: Χλωριούχο νάτριο, Σιδηροπυρίτης.
2. **Εξαγωνικό σύστημα.** Το γεωμετρικό σχήμα κυψελίδας είναι ορθό κανονικό εξαγωνικό πρίσμα η δε κυψελίδα είναι ορθό πρίσμα με βάση ρόμβο.. Τρεις ίσες ακμές σχηματίζουν γωνία 120°, ενώ η τρίτη άριση ακμή είναι κάθετη στις δύο άλλες. Παράδειγμα: γραφίτης, πάγος, κορούνδιο (ρουμπίνι, ζαφείρι).
3. **Τετραγωνικό σύστημα.** Το γεωμετρικό σχήμα κυψελίδας είναι ορθογώνιο παραλληλεπίπεδο με βάση τετράγωνο. Δύο ακμές ίσες και όλες οι γωνίες ορθές. Παράδειγμα : Χαλκοπυρίτης.
4. **Τριγωνικό σύστημα.** Το γεωμετρικό σχήμα κυψελίδας είναι παραλληλεπίπεδο με όλες τις έδρες του ίσους ρόμβους. Ακμές ίσες, αλλά οι γωνίες δεν είναι ορθές. Παράδειγμα: τοπάζιο, αιματίτης, ασβεσίτης, δολομίτης.

5. **Ρομβικό σύστημα.** Το γεωμετρικό σχήμα κυψελίδας είναι ορθογώνιο παραλληλεπίπεδο με βάση ορθογώνιο. **Ρομβικό κρυσταλλικό σύστημα:** Ακμές άνισες, αλλά όλες οι γωνίες ορθές. Παράδειγμα: Μπλε αραγωνίτης, ορθοπυρόξενος, ολιβίνη.

6. **Μονοκλιές σύστημα.** Το γεωμετρικό σχήμα κυψελίδας είναι παραλληλεπίπεδο με τις δύο βάσεις του και το ένα ζεύγος παραλλήλων εδρών ορθογώνια, ενώ το τρίτο ζεύγος παραλλήλων εδρών απλά παραλληλόγραμμα. Ακμές άνισες σε δύο γωνίες ορθές. Παράδειγμα: Τάλκης, Μελαμίνη.

7. **Τρικλιές σύστημα.** Το γεωμετρικό σχήμα κυψελίδας είναι παραλληλεπίπεδο με όλες τις έδρες του παραλληλόγραμμα.: Ακμές άνισες και γωνίες όχι ορθές. Παράδειγμα: κυανίτης, πλαγιόκλαστα.



Σχήμα 2.25: Τα επτά κρυσταλλικά συστήματα.

Όσα στερεά δεν κρυσταλλώνονται, ονομάζονται *Αμορφα*. Δεν εμφανίζουν ακμές και γωνίες. Κατά βάση, όποια ορυκτά ουσία δεν έχει σχηματισμένη κρυσταλλική δομή, δεν θεωρείται κρύσταλλος. Παράδειγμα, το γυαλί, το κεχριμπάρι.

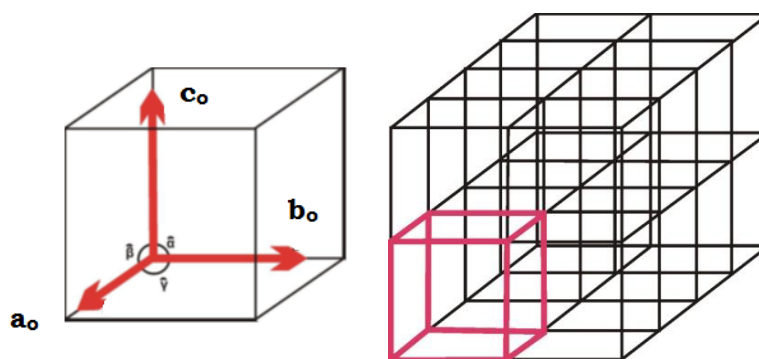
2.3.2 Τύποι και είδη κρυσταλλικών πλεγμάτων.

Λόγω της ομογενούς φύσης των κρυστάλλων ένα συγκρότημα ατόμων ή ιόντων, όταν μετατοπίζεται κατά την διεύθυνση του άξονα a, θα συναντήσει μετά από ορισμένη απόσταση τις ίδιες υλικές μονάδες, τέτοιες δε ταυτίσεις θα γίνονται σε σταθερά διαστήματα a_0 . Το ίδιο θα συμβαίνει και με τον άξονα b για απόσταση κάθε b_0 και κατά

τον άξονα c κάθε c_0 (Σχήμα 2.26). Η περιοδική αυτή επανάληψη εκτείνεται σε όλο το χώρο που καταλαμβάνει ο κρύσταλλος. Το σχήμα δε που θα προκύψει από την περιοδική αυτή επανάληψη στο χώρο θα είναι ίσα παραλληλεπίπεδα. Κάθε ένα από αυτά τα παραλληλεπίπεδα ονομάζεται *στοιχειώδες πλέγμα ή κυψελίδα*.

Στοιχειώδης κυψελίδα ονομάζεται το μικρότερο σύνολο ατόμων, η διάταξη των οποίων επαναλαμβάνεται κατά τις τρεις διαστάσεις δημιουργεί την κρυσταλλική δομή.

Η κυψελίδα ορίζεται με τις τρεις παραμέτρους: a_0 , b_0 , c_0 και τις τρεις γωνίες α , β , γ , όπως αυτό φαίνεται στο Σχ. 2.26. Οι διάφοροι τρόποι της τριπλής περιοδικής επανάληψης στο χώρο ενός σημείου δίνουν κατά τον Bravais (1848) 14 τύπους στοιχειωδών πλεγμάτων και για τα επτά κρυσταλλικά συστήματα.



Σχήμα 2.26: Στοιχειώδης κυψελίδα και διάταξη κρυσταλλικού πλέγματος.

Εκτός όμως από τον τύπο του κρυσταλλικού πλέγματος σημαντικό ρόλο παίζει και το είδος των δεσμών με τους οποίους ενώνονται μεταξύ τους οι δομικές υλικές μονάδες, που καθορίζουν το είδος του κρυσταλλικού πλέγματος. Κατά κύριο λόγο τα είδη αυτά είναι το *Μεταλλικό*, το *Ιονικό*, το *Ομοιοπολικό* και το *Μοριακό* πλέγμα.

Ιονικό πλέγμα: Τα μόρια που έχουν ετεροπολικό δεσμό, καθώς και τα μέταλλα μέσω του μεταλλικού δεσμού, σχηματίζουν ιονικό πλέγμα. Η σταθερότητα του πλέγματος στην τελευταία περίπτωση εξασφαλίζεται με τα ηλεκτρόνια που κυκλοφορούν ελεύθερα μεταξύ των ιόντων και τις εξωτερικές στοιβάδες του ατόμου, δηλαδή με τα ηλεκτρόνια που αποτελούν το καλούμενο ηλεκτρονικό νέφος. Στο ηλεκτρονικό αυτό νέφος οφείλεται η συλπνότητα των μετάλλων και η μεγάλη ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητά τους.

Ομοιοπολικό πλέγμα: Τα άτομα στον κρύσταλλο συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς και σχηματίζουν ένα γιγαντιαίο μόριο, π.χ. το διαμάντι. Οι δεσμοί είναι ισχυροί και δίνουν κρυστάλλους με μεγάλη σκληρότητα και υψηλό σημείο τήξης. (π.χ. αδάμαντας, SiC, BN).

Μοριακό πλέγμα: Τα δομικά στοιχεία σ αυτές τις περιπτώσεις είναι μόρια που συγκρατούνται με δυνάμεις vanderWaals ή δεσμούς υδρογόνου. Λόγω των ασθενών αυτών δυνάμεων οι κρύσταλλοι αυτοί καταστρέφονται εύκολα, έχουν χαμηλό σημείο τήξης και επιπλέον είναι κακοί αγωγοί του ηλεκτρισμού.

Το ιονικό πλέγμα εκλύει κατά το σχηματισμό του τη μεγαλύτερη ποσότητα ενέργειας και επομένως είναι πολύ σταθερό ή καταστρέφεται πολύ δύσκολα. Γι' αυτό και τα σημεία τήξεως των σωμάτων με ετεροπολικό δεσμό είναι υψηλότερα από αυτά που έχουν ομοιοπολικούς δεσμούς και που κρυσταλλώνονται στο ίδιο σύστημα. Ακόμη μεγαλύτερη είναι η διαφορά από την άποψη αυτή ως προς τα σώματα που έχουν μοριακό πλέγμα, στο οποίο τα δομικά στοιχεία συγκρατούνται με δυνάμεις φύσεως vanderWaals. Έτσι π.χ. το CaCl_2 που κρυσταλλώνεται στο ρομβικό σύστημα και έχει ιονικό πλέγμα, έχει σ.τ. 772°C , ενώ το θείο που κρυσταλλώνεται στο ίδιο σύστημα, αλλά έχει μοριακό πλέγμα, έχει σ.τ. μόλις 112°C .

Μεγάλη διαφορά, που οφείλεται στο είδος του πλέγματος, παρατηρείται επίσης στη σκληρότητα και στη μηχανική αντοχή των σωμάτων. Αυτές είναι μεγαλύτερες στα σώματα που έχουν ιονικό πλέγμα από αυτά που έχουν μοριακό.

Ανάλογα ισχύουν και για την ανακλαστικότητα των σωμάτων. Την πιο έντονη ανακλαστικότητα, όπως αναφέρθηκε, εμφανίζουν τα μέταλλα λόγω του ηλεκτρονικού τους νέφους, στο οποίο ανακλώνται οι ηλεκτρομαγνητικές ακτινοβολίες.

Επίσης η προσροφητική ικανότητα είναι μεγαλύτερη σ' εκείνα που έχουν ιονικό πλέγμα, λόγω των ελεύθερων μονάδων συγγένειας των περατωτικών δεσμών του πλέγματος που απομένουν στην επιφάνεια των στερεών, που έχουν ιονικό πλέγμα.

Μεγάλος αριθμός οργανικών ενώσεων εμφανίζει χαρακτηριστικά στερεών ουσιών μόνο και μόνο επειδή τα μόρια τους διατάσσονται παράλληλα. Αυτό συμβαίνει πραγματικά σε πολλά υψιπολυμερή και μακρομοριακά σώματα (π.χ. τα πλαστικά). Από την άποψη αυτή η κατηγορία αυτή των στερεών ουσιών θα πρέπει να υπαχθεί στα ανισότροπα υγρά με μεγάλο ιξώδες. Τέλος πολλές οργανικές ενώσεις υπάγονται στην κατηγορία των άμορφων σωμάτων, όπως π.χ. το καουτσούκ.

2.3.3 Νόμοι και θερμότητα τήξης

Όταν θερμάνουμε ένα στερεό κρυσταλλικό σώμα και φθάσουμε σε μια ορισμένη θερμοκρασία, αρχίζει η τήξη του. Στη θερμοκρασία αυτή τήξεως του σώματος η θερμική κίνηση εξουδετερώνει τους μεταξύ των δομικών στοιχείων του πλέγματος δεσμούς και έτσι το σώμα μεταπίπτει στην υγρή κατάσταση. Από τη μελέτη της τήξης των κρυσταλλικών σωμάτων προέκυψαν οι παρακάτω γενικές παρατηρήσεις που είναι γνωστές και ως *νόμοι της τήξης*:

- Η τήξη ενός στερεού σώματος γίνεται σε ορισμένη πάντοτε θερμοκρασία, η οποία λέγεται *σημείο τήξης*.
- Κατά τη διάρκεια της τήξης, υπό σταθερή πίεση, η θερμοκρασία παραμένει σταθερή και το σώμα βρίσκεται σε ισορροπία δύο φάσεων, της στερεής και της υγρής.

Στα άμορφα σώματα η μετατροπή της στερεής κατάστασης σε υγρή δεν επέρχεται σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, αλλά σε μια περιοχική θερμοκρασιών, μέσα στην οποία

το στερεό χάνει βαθμηδόν τη συνοχή του, το ιξώδες του γίνεται πολύ μικρότερο και μετατρέπεται σε λεπτόρευστο σχετικά υγρό. Τέτοια συμπεριφορά παρατηρούμε π.χ. στα κεριά, στην ύαλο κ.ά.

Το ποσό της θερμότητας που απαιτείται για να τακεί ένα γραμμάριο του σώματος ονομάζεται *ειδική λαυθάνουσα θερμότητα τήξης* (J/gr), ενώ εκείνο που απαιτείται για την τήξη ενός mole του σώματος λέγεται *γραμμομοριακή ή μοριακή θερμότητα τήξης* και συμβολίζεται πάλι με το ΔH ($J/mole$), διότι δίνει την αύξηση του θερμικού περιεχομένου 1 mole του σώματος, κατά τη μετάβασή του από τη στερεή στην υγρή φάση.

2.3.4 Μεταβολή του όγκου των σωμάτων κατά την τήξη

Είναι γνωστό ότι ο πάγος επιπλέει στο νερό, γεγονός το οποίο σημαίνει ότι η πυκνότητα του είναι μικρότερη από την πυκνότητα του νερού. Αυτό οφείλεται στο ότι ο όγκος ορισμένης μάζας πάγου ελαττώνεται, όταν ο πάγος μετατραπεί σε ίση μάζα νερού.

Όταν έχουμε πάγο θερμοκρασίας κατώτερης του $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, π.χ. $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, και τον θερμάνουμε, τότε λόγω της διαστολής ο όγκος του αυξάνεται γραμμικά. Στους $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ όμως ο όγκος του ελαττώνεται σημαντικά λόγω της μετατροπής του από τη στερεή στην υγρή φάση. Μετά την τήξη όλης της μάζας του πάγου και τη μετατροπή της σε νερό εξακολουθεί με τη θέρμανση, λόγω της ιδιαίτερης συμπεριφοράς του νερού, να ελαττώνεται ο όγκος του, για να πάρει την ελάχιστη τιμή στους $4\text{ }^{\circ}\text{C}$. Πάνω από τους $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ο όγκος του νερού αυξάνεται κανονικά, με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Άρα κατά την πήξη του νερού επέρχεται σημαντική αύξηση του όγκου. Τούτο εξηγεί το φαινόμενο, κατά το οποίο οι σωλήνες υδρεύσεως και τα ψυγεία των αυτοκινήτων σπάζουν κατά τις πολύ ψυχρές νύκτες του χειμώνα, όταν δεν ληφθούν κατάλληλα μέτρα. Στην περίπτωση της ύδρευσης πρέπει να αφήνεται το νερό να τρέχει διαρκώς, οπότε δεν προλαβαίνει αυτό να στερεοποιηθεί, ενώ στην περίπτωση των ψυγείων των οχημάτων πρέπει στο νερό αυτών να προστίθεται κατάλληλο υγρό (γλυκόλη ή γλυκερίνη) που παγώνει σε χαμηλότερη θερμοκρασία (αντιπηκτικά υγρά).

Στην αύξηση του όγκου του H_2O κατά την πήξη αυτού οφείλεται εν μέρει και η αποσάθρωση των πετρωμάτων. Το H_2O που εισδύσει μέσα στις ρωγμές προκαλεί κατά τη στερεοποίησή του διάρρηξη των πετρωμάτων.

Η ανώμαλη διαστολή του νερού έχει τεράστια οικολογική σημασία για τη ζωή των υδρόβιων φυτών και ζώων στις λίμνες, στα ποτάμια και στις θάλασσες, διότι αν το νερό συμπεριφερόταν κανονικά, όπως τα άλλα υγρά, τότε αυτό θα πάγωνε με αποτέλεσμα τον θάνατο των φυτών και των ζώων.

2.3.5 Επίδραση της πίεσης στο σημείο τήξης στερεών

Έχει βρεθεί πειραματικά ότι σε όσα σώματα κατά την τήξη συμβαίνει ελάττωση του γραμμομοριακού όγκου, $\Delta V < 0$, π.χ. στο H_2O , σ' αυτά αύξηση της πίεσεως συνεπάγεται

ελάττωση του σημείου τήξης (ή πήξης), ενώ σε όσα σώματα συμβαίνει αύξηση του όγκου κατά την τήξη τους, $\Delta V > 0$, π.χ. στο Pb, σ' αυτά αύξηση της πίεσης συνεπάγεται αύξηση του σημείου τήξης (ή πήξης).

Η επίδραση της πίεσης επί του σημείου τήξης (ή πήξης) των σωμάτων δίνεται από την καλούμενη *θερμοδυναμική εξίσωση του Clapeyron*:

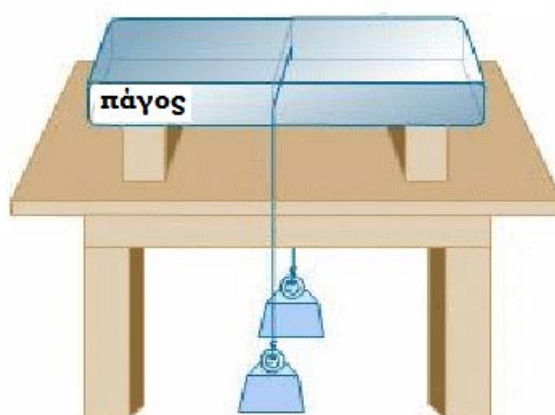
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (2.48)$$

Επειδή το ΔH είναι πάντοτε θετικό, το dP/dT θα είναι θετικό, όταν $\Delta V > 0$. Τούτο σημαίνει πράγματι ότι αυξανόμενη της πίεσης αυξάνεται το σ.τ.

Αν όμως ισχύει $\Delta V < 0$, δηλ. αν κατά την τήξη παρατηρείται ελάττωση του όγκου, τότε το dP/dT θα είναι αρνητικό, πράγμα το οποίο σημαίνει ότι με την αύξηση της πίεσης έχουμε ελάττωση του σ.τ.

Για την περίπτωση του H_2O προκύπτει ότι αύξηση της πίεσης κατά 1 atm συνεπάγεται ελάττωση στο σημείο τήξης (ή πήξης) αυτού κατά $7,5 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}$. Αυτό σημαίνει ότι το H_2O υπό πίεση 1300 atm παγώνει στους $-10 \text{ }^\circ\text{C}$.

Την ελάττωση του σ.τ. του πάγου με την αύξηση της πίεσης μπορούμε να δείξουμε χαρακτηριστικά με το γνωστό *φαινόμενο Tyndall* (Σχήμα 2.27).



Σχήμα 2.27

Αν μια κολώνα (στήλη) πάγου, που έχει στηριχθεί κατά τα δύο άκρα της, περιβάλουμε με λεπτό καλύβδινο σύρμα από το οποίο εξαρτούμε ένα βάρος, θα παρατηρήσουμε ότι το σύρμα εισχωρεί βραδέως μέσα στη μάζα του πάγου. Τελικώς δε το σύρμα μπορεί να περάσει ολόκληρη τη στήλη του πάγου, χωρίς αυτή να κοπεί. Τούτο εξηγείται ως εξής: Στα σημεία επαφής του σύρματος με τον πάγο η πίεση είναι μεγάλη και αυτό γιατί η δύναμη που ασκείται από το βάρος, κατανέμεται σε πολύ μικρή επιφάνεια, την επιφάνεια επαφής του σύρματος με τον πάγο. Λόγω τώρα της μεγάλης πίεσης, η θερμοκρασία του $0 \text{ }^\circ\text{C}$ είναι ανώτερη από το σ.τ. που κατέβηκε κάτω από το $0 \text{ }^\circ\text{C}$ και

έτσι ο πάγος δεν μπορεί να διατηρηθεί στη στερεή κατάσταση και τήκεται. Το σύρμα λοιπόν εισχωρεί βαθμηδόν μέσα στη μάζα του πάγου. Το νερό όμως που σχηματίστηκε έτσι, ανερχόμενο πάνω από το σύρμα, βρίσκεται υπό την ατμοσφαιρική μόνο πίεση και γι' αυτό ξαναπαγώνει. Έτσι το φαινόμενο εξακολουθεί, μέχρις ότου το σύρμα διαπεράσει ολόκληρο το πάχος της κλώνας του πάγου.

Στο φαινόμενο της ελάττωσης του σημείου τήξης του νερού οφείλεται και η μεγάλη ευκολία, με την οποία διάφορα αντικείμενα ολισθαίνουν πάνω σε παγωμένη επιφάνεια. Έτσι π.χ. στα παγοπέδιλα όλο το βάρος του παγοδρόμου στηρίζεται πάνω σε σχετικά λεπτή ακμή, με αποτέλεσμα ο πάγος να τήκεται. Το παραγόμενο από την τήξη νερό δρα σαν λιπαντικό και έτσι διευκολύνει πάρα πολύ την ολίσθηση.

Κεφάλαιο

3

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στη μελέτη των χημικών ή βιοχημικών αντιδράσεων, εκτός από τη φύση των αντιδρώντων και προϊόντων, μεγάλη σημασία έχει, αν οι διεργασίες αυτές είναι αυθόρμητες ή όχι, καθώς επίσης και η ταχύτητα με την οποία αυτές συντελούνται. Επιπλέον πολύ μεγάλη σημασία έχει και η μελέτη (διερεύνηση) εκείνων των παραγόντων, που μπορούν να επηρεάσουν θετικά ή αρνητικά την τέλεση αυτών των αντιδράσεων. Την απάντηση σε αυτά τα ερωτήματα μπορεί να τη δώσει το επιστημονικό πεδίο της φυσικοχημείας, το οποίο ονομάζεται *χημική θερμοδυναμική ή βιοενεργητική* για τα βιολογικά συστήματα, καθώς και η *χημική κινητική*, κεφάλαιο που θα εξετασθεί στη συνέχεια.

Θερμοδυναμική είναι το πεδίο της επιστήμης που περιγράφει σε μακροσκοπικό επίπεδο τη συμπεριφορά της ύλης, καθώς και τις μετατροπές των διαφόρων μορφών ενέργειας σε φυσικά, χημικά και βιολογικά συστήματα.

Η θεωρία της θερμοδυναμικής βασίζεται σε τρεις θεμελιώδεις νόμους, ή αλλιώς σε τρία αξιώματα, τα οποία αποτελούν γενικεύσεις που βασίζονται στην μακροσκοπική συμπεριφορά διαφόρων συστημάτων. Το θεωρητικό οικοδόμημα της Θερμοδυναμικής στηρίζεται σε τρεις λογικές προτάσεις (αξιώματα), οι οποίες της δίνουν μια εσωτερική συνοχή και αποτελεσματικότητα και την κάνουν αυτόνομη.

Γενικά μπορούμε να πούμε ότι τα τρία θεμελιώδη θερμοδυναμικά αξιώματα, που αποτελούν τους πυλώνες της συγκεκριμένης θεωρίας, καθώς και τα πορίσματα αυτών, αποτελούν άριστο ελεγκτικό κριτήριο της μελέτης της συμπεριφοράς των υλικών συστημάτων.

Για τη θερμοδυναμική μελέτη των υλικών συστημάτων ισχύουν τα εξής

- ✚ Η θερμοδυναμική μελετά συστήματα που βρίσκονται σε ισορροπία (ο χρόνος δεν είναι μεταβλητή). Μπορεί όμως, με πρόσθετες παραδοχές, να επεκταθεί και να εξετάσει και συστήματα που λαμβάνουν χώρα με πεπερασμένη ταχύτητα (*Θερμοδυναμική μη αντιστρεπτών διεργασιών*)
- ✚ Η κλασσική θερμοδυναμική δεν έχει τη δυνατότητα συσχέτισης των μακροσκοπικών ιδιοτήτων της ύλης με τα σωματίδια που την αποτελούν. Μπορεί όμως, με τη βοήθεια της *Στατιστικής Θερμοδυναμικής*, να συσχετίσει τις μακροσκοπικές ιδιότητες της ύλης, με τα χαρακτηριστικά μεγέθη των ατόμων και μορίων.
- ✚ Δίνεται η δυνατότητα διαμόρφωσης θεμελιωδών θερμοδυναμικών εξισώσεων και συναρτήσεων, με στόχο τον υπολογισμό πολλών μακροσκοπικών χαρακτηριστικών.
- ✚ Αναπτύχθηκε ανεξάρτητα από τις μοριακές και ατομικές θεωρίες και μπορεί να εφαρμοσθεί επιτυχώς στη μελέτη πολύπλοκων συστημάτων, χωρίς να επηρεάζεται από την τροποποίηση των θεωριών, περί της φύσεως των ατόμων και μορίων και γενικότερα της δομής της ύλης.

- ✚ Μέσω της θεωρίας της θερμοδυναμικής έγινε η εισαγωγή νέων σημαντικότερων μεγεθών, όπως θερμοκρασία (T) και εντροπία (S).
- ✚ Μελετά συστήματα που βρίσκονται σε ισορροπία ή μεταβαίνουν από μία κατάσταση ισορροπίας σε μία άλλη, ανεξαρτήτως δρόμου υλοποίησης της μετάβασης.
- ✚ Κανένα ενδιαφέρον για τον μηχανισμό και το χρόνο υλοποίησης της ενεργειακής μετατροπής. Αυτό είναι αντικείμενο της *χημικής κινητικής*, που θα μελετήσουμε σε επόμενο κεφάλαιο.

Η εφαρμογή των αρχών της θερμοδυναμικής σε χημικά συστήματα, οδήγησε στη λεγόμενη *χημική θερμοδυναμική*, η οποία αποτελεί ένα ιδιαίτερα σημαντικό εργαλείο για τη μελέτη χημικών συστημάτων.

Με τη βοήθεια της χημικής θερμοδυναμικής είναι δυνατή η μελέτη των ενεργειακών μεταβολών κατά τη τέλεση μιας χημικής αντίδρασης, δίνει πληροφορίες για την πορεία της, για την κατάσταση και σταθερότητα των χημικών ουσιών, τη χημική ισορροπία και τους παράγοντες που την επηρεάζουν, καθώς και τις ενεργειακές μεταβολές που συνοδεύουν τις χημικές δράσεις.

Όταν η θερμοδυναμική μελέτη επικεντρώνεται σε βιολογικά/βιοχημικά συστήματα, τότε ονομάζεται *Βιοενεργητική*.

Για την κατανόηση μεγάλου μέρους των βιοχημικών αντιδράσεων και κατ' επέκταση των βιολογικών διεργασιών, όπως σχηματισμός δεσμών, μοριακή δομή, ενζυμική κατάλυση κ.α., είναι απαραίτητη η κατανόηση του μεγέθους *ενέργεια*. Η αποθήκευση και η μετατροπή της ενέργειας είναι καταλυτικής σημασίας στα βιολογικά συστήματα. Σε όλους τους οργανισμούς η ενέργεια είναι απαραίτητη για την δημιουργία και την μεταφορά θρεπτικών και άλλων συστατικών.

Η θερμοδυναμική μέσω της βιοενεργητικής μας παρέχει ένα πολύτιμο εργαλείο για την προσέγγιση και κατανόηση πολλών βιολογικών διεργασιών, όπως αυτές που προαναφέρθηκαν.

Γενικά μπορούμε να πούμε ότι *Βιοενεργητική είναι η ποσοτική μελέτη των ενεργειακών μετασχηματισμών που συμβαίνουν στα ζωντανά κύτταρα, καθώς και η μελέτη της φύσης και της λειτουργίας των χημικών διεργασιών που ευθύνονται γι' αυτούς τους μετασχηματισμούς.*

3.2 ΓΕΝΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ

Ενέργεια

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

Η ενέργεια εμφανίζεται με διάφορες μορφές, που κοινό χαρακτηριστικό τους είναι, το ότι μπορεί η μία μορφή να μετατρέπεται στην άλλη.

Παρ' όλο που είναι δύσκολο να ορίσουμε την ενέργεια με σαφέστερο τρόπο, εν τούτοις προσδιορίζουμε με μεγάλη σαφήνεια τις διάφορες μορφές με τις οποίες εμφανίζεται. Έτσι η μηχανική, η θερμική, η ηλεκτρική, η φωτεινή και η πυρηνική ενέργεια είναι μερικές από τις πιο συνηθισμένες μορφές ενέργειας.

Η ενέργεια, όπως και η ύλη, έχουν κοινό χαρακτηριστικό την αφθαρσία και το αδύνατο της παραγωγής τους από το μηδέν. Η θεωρία της Σχετικότητας μας δίνει μία ευρύτερη θεώρηση της σχέσης που υπάρχει ανάμεσα στην ενέργεια και τη μάζα, αφού δέχεται ότι είναι δυνατή η μετατροπή της μάζας σε ενέργεια και αντίστροφα.

Ο Einstein έδωσε την περίφημη σχέση της εξάρτησης της μάζας m , από την ενέργεια:

$$E = mc^2$$

όπου c είναι η ταχύτητα του φωτός ίση προς $2,9979 \cdot 10^{10}$ cm/s. Είναι φανερό από τη σχέση αυτή ότι, επειδή η τιμή του c^2 είναι πολύ μεγάλη, η μάζα που αντιστοιχεί σε μία συνήθη μεταβολή της ενέργειας, θα είναι τόσο μικρή, που πρακτικά είναι αδύνατο να μετρηθεί.

Έργο

Λέμε ότι έχουμε παραγωγή έργου, όταν μία δύναμη δρα πάνω σ' ένα σώμα και κατά τον ίδιο χρόνο το σώμα κινείται κατά τέτοιο τρόπο, ώστε η δύναμη να έχει μία συνισταμένη κατά μήκος της γραμμής κινήσεως του σημείου εφαρμογής της.

Αν η συνισταμένη της δύναμης είναι της αυτής κατεύθυνσης με τη μετατόπιση, το έργο είναι θετικό, αν είναι αντίθετη προς τη μετατόπιση, είναι αρνητικό, ενώ αν η δύναμη δρα κατά ορθή γωνία προς τη μετατόπιση, το έργο είναι μηδέν.

Σύμφωνα λοιπόν με τα παραπάνω, όταν ένα σώμα ανυψώνεται, παράγει θετικό έργο, ενώ, όταν το σώμα ολισθαίνει σε σταθερή επιφάνεια, το έργο της δύναμης τριβής, που ασκείται επί του σώματος, είναι αρνητικό, αφού η δύναμη αυτή είναι αντίθετη προς τη μετατόπιση του σώματος.

Στο SI ως μονάδα έργου είναι το Joule (J), το οποίο ορίζεται ως το έργο που παράγει δύναμη 1 N, όταν μετατοπίζει το σημείο εφαρμογής της κατά 1 m.

$$1 \text{ J} = 1 \text{ Nm}$$

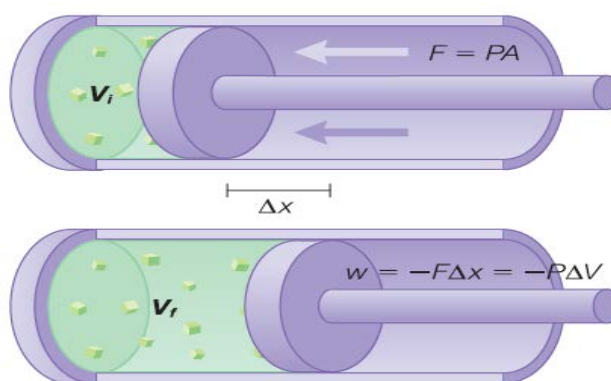
Το έργο μπορεί να έχει θετική ή αρνητική τιμή, αναλόγως του αν αυτό προσδίδεται στο εξεταζόμενο σύστημα από το περιβάλλον, ή εάν το σύστημα προσδίδει έργο προς το περιβάλλον.

Σύμφωνα με τη σύμβαση της I.U.P.A.C.:

θετική τιμή έργου σημαίνει ότι αυτό προσφέρεται στο εξεταζόμενο σύστημα και άρα έχουμε αύξηση της ενέργειάς του, ενώ αρνητική τιμή σημαίνει ότι το σύστημα παρήγαγε έργο προς το εξωτερικό περιβάλλον, άρα επήλθε ελάττωση της ενέργειάς του.

Έργο από τη μεταβολή του όγκου

Ας θεωρήσουμε έναν κύλινδρο μέσα στον οποίο περιέχεται 1 mole αερίου, του οποίου το κάτω άκρο είναι κλειστό, ενώ το επάνω φέρει έμβολο, που μπορεί να κινείται ελεύθερα και κλείνει αεροστεγώς (Σχ. 3.1). Υποθέτουμε ότι η επιφάνεια του εμβόλου έχει εμβαδόν A και ότι η πίεση, που εξασκείται από το αέριο στην επιφάνεια του εμβόλου, είναι P . Τότε η δύναμη F που εφαρμόζεται στο έμβολο είναι, κατά τα γνωστά $P \cdot A$. Το περιβάλλον επίσης ασκεί μία αντίθετη δύναμη στην άνω επιφάνεια του εμβόλου. Υπό την προϋπόθεση, ότι οι τριβές του εμβόλου είναι αμελητέες, η αντίθετη δύναμη θα διαφέρει ελάχιστα από την $P \cdot A$. Αν κάτω από αυτές τις συνθήκες το έμβολο μετακινηθεί κατά dx , το παραγόμενο έργο θα είναι ίσο προς



Σχήμα 3.1: Έργο από τη μεταβολή του όγκου

$$dW = F dx \text{ ή } dW = P A dx$$

Επειδή όμως είναι $A dx = dV$, όπου dV η μεταβολή του όγκου του κυλίνδρου που προήλθε από τη μετατόπιση του εμβόλου του κυλίνδρου, λόγω της επιδράσεως της πίεσης P , ισχύει:

$$dW = P dV$$

Σύμφωνα με τη σύμβαση της I.U.P.A.C., που αναφέραμε προηγουμένως, το έργο που δίνεται στο σύστημα είναι ίδιο σε μέγεθος, αλλά αντίθετου σημείου με αυτό που δίδεται στο περιβάλλον. Με άλλα λόγια:

Όταν ο όγκος ενός αερίου μεταβάλλεται κατά dV , το έργο που δίδεται στο σύστημα από μία εξωτερική πίεση $P_{εξ}$ είναι

$$dW = - P_{εξ} dV$$

Ολοκληρώνοντας την παραπάνω σχέση, για την περίπτωση που η εξασκούμενη πίεση παραμένει σταθερή και ο όγκος μεταβάλλεται από V_1 σε V_2 , το εκτελούμενο έργο είναι:

$$W = - P_{εξ} (V_2 - V_1)$$

Από τη σχέση αυτή φαίνεται ότι, κατά τη συμπίεση, όπου είναι $V_2 < V_1$, το έργο που παράγεται είναι θετικό, δηλαδή αυτό προσφέρεται στο σύστημα, ενώ κατά την εκτόνωση $V_2 > V_1$, το έργο είναι αρνητικό, δηλαδή το σύστημα αποδίδει στο περιβάλλον έργο.

Θερμότητα

Η θερμότητα είναι μορφή ενέργειας.

Η θερμότητα είναι το αποτέλεσμα της κίνησης των μορίων ή ατόμων ενός στερεού, υγρού ή αερίου. Έτσι π.χ. ένα στερεό είναι θερμό ή ψυχρό εφόσον τα μόριά του δονούνται περισσότερο ή λιγότερο. Όταν ένα θερμό σώμα έρθει σε επαφή με ένα ψυχρό, τότε παρατηρείται αύξηση της θερμοκρασίας του ψυχρού σώματος και ελάττωση αυτής του θερμού. Το φαινόμενο αυτό συνεχίζεται έως ότου επιτευχθεί θερμική ισορροπία. Η μεταβολή αυτή της θερμοκρασίας είναι αποτέλεσμα της προσφοράς θερμότητας από το θερμό προς το ψυχρό σώμα. Το φαινόμενο της μετάδοσης της θερμότητας από ένα σώμα σε άλλο μπορεί να γίνει και χωρίς να έρθουν σε επαφή τα σώματα μεταξύ τους, όπως συμβαίνει π.χ. με την ακτινοβολία. Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατόν να μεταδοθεί θερμότητα από ένα θερμό σώμα σε ένα ψυχρό, χωρίς τη μεσολάβηση ύλης, όπως γίνεται με τη μετάδοση της θερμότητας του ήλιου στη γη. Ο μηχανισμός της μετάδοσης της θερμότητας με ακτινοβολία είναι ο εξής. Το ταλαντευμένο άτομο ή μόριο του θερμού σώματος εκπέμπει ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με αποτέλεσμα την ελάττωση της δικής του ενέργειας με συνέπεια αυτό να ψύχεται. Η ακτινοβολία αυτή όταν προσπέσει σε άτομο ή μόριο ψυχρού σώματος αυξάνει τη δόνησή του με αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας του.

Μονάδες Θερμότητας

Για πολλά χρόνια ο ορισμός των μονάδων μέτρησης της θερμότητας βασιζόταν στη μέτρηση της μεταβολής της θερμοκρασίας ορισμένης μάζας νερού. Έτσι λοιπόν ως μονάδα θερμότητας χρησιμοποιούταν η *θερμίδα*, η οποία συμβολίζεται ως cal. Θερμίδα είναι το ποσό της θερμότητας που απαιτείται να προσλάβει ένα γραμμάριο νερού, υπό ατμοσφαιρική πίεση, για να αυξήσει τη θερμοκρασία του κατά 1 °C από τους 14,5 °C στους 15,5 °C.

Στο σύστημα S.I. η θερμότητα μετράται αποκλειστικά σε μονάδα ενέργειας, δηλαδή σε Joule. Αυτή, αντιστοιχεί σε έργο που παράγεται από δύναμη 1 N, η οποία μετακινεί το σημείο εφαρμογής της κατά 1 m ($1 \text{ J} = 1 \text{ Nm}$).

Οι αντιστοιχίες μεταξύ των προαναφερθέντων μονάδων θερμότητας είναι:

$$1 \text{ cal} = 4,186 \text{ J}$$

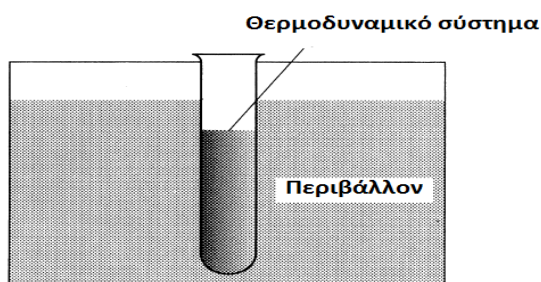
$$1 \text{ J} = 0,2389 \text{ cal}$$

3.3 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ

Η θερμοδυναμική είναι μια κλειστή και αυτόνομη θεωρία, η οποία βασίζεται σε μια σειρά από βασικές έννοιες και ορισμούς.

Θερμοδυναμικό σύστημα: Περιοχή στο χώρο ή τμήμα της ύλης για τη μελέτη του οποίου ενδιαφερόμαστε. Κάθε τι που βρίσκεται εκτός του συστήματος ονομάζεται περιβάλλον. Το θερμοδυναμικό σύστημα χωρίζεται από το περιβάλλον με υποθετικές ή πραγματικές

επιφάνειες που ονομάζονται όρια του συστήματος (Σχ. 3.2). Μπορεί να είναι μια μηχανή, ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο, ένα κύτταρο κ.ο.κ. Το περιβάλλον είναι η περιοχή του χώρου γύρω από το σύστημα.



Σχήμα 3.2: Ορισμός του θερμοδυναμικού συστήματος

Ανάλογα με την αλληλεπίδραση μεταξύ του θερμοδυναμικού συστήματος και του περιβάλλοντος, ένα σύστημα ορίζεται ως

- *Ανοικτό* όταν είναι δυνατή η ανταλλαγή μεταξύ τους ύλης και ενέργειας
- *Κλειστό* όταν είναι δυνατή η ανταλλαγή ενέργειας όχι όμως και ύλης (Διαθερμικό: λαμβάνει χώρα ανταλλαγή μόνο ενέργειας υπό μορφή θερμότητας)
- *Απομονωμένο*: όταν είναι αδύνατη η ανταλλαγή τόσο ύλης, όσο και ενέργειας.
- *Αδιαβατικό*: αδύνατη η ανταλλαγή ύλης και ενέργειας υπό τη μορφή θερμότητας



Τα βιολογικά συστήματα είναι ως επί το πλείστον ανοικτά συστήματα.

Καταστατικά μεγέθη είναι τα φυσικά μεγέθη (παράμετροι) που χρησιμοποιούμε για να περιγράψουμε την κατάσταση του συστήματος.

Βασικά καταστατικά μεγέθη στη θερμοδυναμική είναι η ποσότητα (n , moles), ο όγκος (V), η πίεση (P), η θερμοκρασία (T) και η εντροπία (S). Από αυτά κατόπιν μπορούν να εξαχθούν όλα τα υπόλοιπα μεγέθη, που χρησιμοποιούνται για το χαρακτηρισμό των θερμοδυναμικών συστημάτων. Τέτοια παράγωγα μεγέθη είναι η εσωτερική ενέργεια U , η ενθαλπία H , η εντροπία S και η ελεύθερη ενέργεια G .

Στην περίπτωση ενός αερίου, παραδείγματος χάριν, τα μεγέθη που περιγράφουν τη θερμοδυναμική κατάσταση του είναι, σύμφωνα με την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων, η ποσότητα (n), ο όγκος (V), η πίεση (P) και η θερμοκρασία (T)

$$PV = nRT$$

Εκτατικές θερμοδυναμικές ιδιότητες: Η ιδιότητα εξαρτάται από την ποσότητα της ύλης που περιέχεται στο σύστημα (π.χ. μάζα, όγκος, εσωτερική ενέργεια, ενθαλπία, εντροπία, κ.α). Ισχύει δε ότι

$$X = \sum_{i=1}^{i=n} X_i$$

Όπου X_i η θερμοδυναμική παράμετρος στο τμήμα i .

Εντατικές θερμοδυναμικές ιδιότητες: Η ιδιότητα δεν εξαρτάται από την ποσότητα της ύλης που περιέχεται στο σύστημα (π.χ. πίεση, πυκνότητα, θερμοκρασία, ιξώδες, κ.α) και έχει την ίδια τιμή σε οποιαδήποτε σημείο του συστήματος.

Ομογενές θερμοδυναμικό σύστημα ονομάζεται εκείνο στο οποίο τα εντατικά μεγέθη έχουν την ίδια τιμή, σε όλη την έκταση του συστήματος ή είναι συνεχείς συναρτήσεις.

Ετερογενές θερμοδυναμικό σύστημα ονομάζεται εκείνο στο οποίο τα εντατικά του μεγέθη έχουν διαφορετικές τιμές στις διάφορες περιοχές. Κάθε ετερογενές σύστημα αποτελείται από δύο ή περισσότερες ομογενείς περιοχές, που ονομάζονται **φάσεις**.

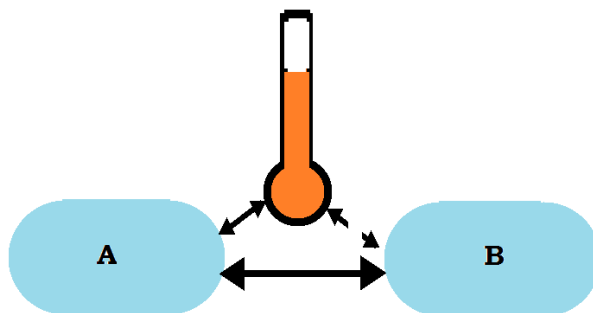
Φάση είναι το μέρος ενός σύνθετου συστήματος που είναι ομογενές στη χημική του σύσταση και διαχωρίζεται από τα άλλα ομογενή συστατικά του σύνθετου συστήματος με οριακές επιφάνειες (π.χ. επαφή νερού με υδρατμό, νερού με λάδι).

Θερμοδυναμική ισορροπία επικρατεί όταν οι μακροσκοπικές ιδιότητες του συστήματος δεν μεταβάλλονται χωρίς εξωτερική επίδραση. Υπάρχει μόνο μία πραγματική θέση ισορροπίας.

Καταστατικές μεταβολές κατά τις οποίες είναι δυνατή η επιστροφή στην αρχική κατάσταση, ονομάζονται *αντιστρεπτές*, ενώ όταν η διεργασία δεν είναι αναστρέψιμη, ονομάζονται *μη αντιστρεπτές*. Στις τελευταίες ανήκουν όλα τα φυσικά φαινόμενα.

Μηδενικό αξίωμα της θερμοδυναμικής

Δύο συστήματα που βρίσκονται σε θερμική ισορροπία με ένα τρίτο σώμα, βρίσκονται και μεταξύ τους σε θερμική ισορροπία και έχουν την ίδια θερμοκρασία. Ο νόμος αυτός αποτελεί τη βάση για το σωστό τρόπο μέτρησης της θερμοκρασίας.



Σχήμα 3.3: Όταν δύο συστήματα βρίσκονται σε θερμική ισορροπία με ένα τρίτο, τότε βρίσκονται και μεταξύ τους σε θερμική ισορροπία.

3.4 1^ο ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΞΙΩΜΑ

Το πρώτο θερμοδυναμικό αξίωμα σχετίζεται με την αρχή της διατήρησης της ενέργειας, η οποία μας λέει ότι, σε σύστημα σωμάτων που δεν ανταλλάσσει ενέργεια οποιαδήποτε μορφής με το περιβάλλον, η ολική ενέργεια παραμένει σταθερή, ανεξαρτήτως των μεταβολών που συμβαίνουν μέσα σ' αυτό.

Η εμπειρική παρατήρηση ότι με την τριβή έχουμε παραγωγή θερμότητας και μάλιστα σε βάρος της μηχανικής ενέργειας, οδήγησε στην παραδοχή ότι η θερμότητα είναι μία μορφή ενέργειας.

Μέχρι τις αρχές του 19^{ου} αιώνα δεν ήταν ξεκαθαρισμένη η φύση της θερμότητας. Έως τότε επικρατούσαν για τη θερμότητα δύο θεωρίες, οι οποίες αναπτύχθηκαν από τους Έλληνες φιλοσόφους και προκαλούσαν διαμάχες μεταξύ των υποστηρικτών τους. Η πρώτη θεωρούσε τη θερμότητα ως αβαρή και άφθαρτη ουσία που είχε την ιδιότητα να διαχέεται μέσα στην ύλη. Η θερμοκρασία σαν είδος πίεσης, όταν ένα ψυχρό σώμα ερχόταν σε επαφή με ένα θερμό, εξανάγκαζε σε ροή τη θερμική αυτή ουσία από το θερμότερο στο ψυχρότερο και η ροή αυτή συνεχιζόταν, έως ότου εξισωθούν οι δύο θερμοκρασίες. Η άλλη θεωρία, την οποία είχαν υιοθετήσει, τόσο ο Νεύτων, όσο και ο Boyle, θεωρούσε ότι η θερμότητα αποτελείται κατά κάποιον τρόπο από σωματίδια ύλης, τα οποία κινούνται μεταξύ κάθε μορφής υλικού. Η ιδέα ότι η θερμότητα είναι μία μορφή ενέργειας οφείλεται βασικά στις παρατηρήσεις του Mayer (1842) και επιβεβαιώθηκε λίγο αργότερα από τον Joule (1850).

Η διαπίστωση αυτή θεμελιώθηκε με την πειραματική επιβεβαίωση, ότι μεταξύ του καταναλισκόμενου έργου και της παραγόμενης θερμότητας, υπάρχει σταθερή σχέση. Ο Joule εκτελώντας πειράματα ακριβείας, επιβεβαίωσε την ύπαρξη αυτής της σταθερής σχέσης, τόσο κατά τη μετατροπή του μηχανικού έργου σε θερμότητα, όσο και της θερμότητας σε μηχανικό έργο. Η σχέση αυτή αποδείχτηκε ότι είναι ανεξάρτητη των μεθόδων που ακολουθούνται για τη μετατροπή της ενέργειας, από τη μία μορφή στην άλλη. Η σταθερή αυτή ποσοτική σχέση που υφίσταται μεταξύ της παραγόμενης θερμότητας και του μηχανικού έργου, οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η *θερμότητα είναι μία μορφή ενέργειας*.

Το 1^ο θερμοδυναμικό αξίωμα δίνει την ισοδυναμία της θερμότητας με τις άλλες μορφές ενέργειας (αφθαρσία της ενέργειας), καθώς επίσης και την ποσοτική σχέση μεταξύ των μονάδων του μηχανικού έργου και της θερμότητας, σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση

$$J = \frac{W}{q} \quad \text{ή} \quad W = Jq \quad (3.1)$$

Ο λόγος J του μηχανικού έργου μετρημένου σε μονάδες έργου προς το ισοδύναμο ποσό θερμότητας q μετρημένου σε μονάδες θερμότητας, ονομάζεται *μηχανικό ισοδύναμο της θερμότητας*.

Η τιμή του J εξαρτάται από τις μονάδες μέτρησης της θερμότητας και του έργου και δείχνει πόσες μονάδες μηχανικού έργου αντιστοιχούν σε μία μονάδα θερμότητας.

Εάν η θερμότητα και το έργο μετριόντουσαν με κοινή μονάδα έργου, θα ήταν $J = 1$. Εάν όμως το έργο εκφράζεται σε Joule και η θερμότητα σε θερμίδες (cal), τότε είναι $J = 4,184$. Έχουμε δηλαδή την αντιστοιχία $1 \text{ cal} = 4,186 \text{ J}$.

Μπορούμε να πούμε λοιπόν, σύμφωνα με το 1^ο θερμοδυναμικό αξίωμα, *ότι η θερμότητα είναι μορφή ενέργειας που μπορεί να μετατραπεί σε μηχανικό έργο και αντίστροφα.*

Είναι αδύνατον να δημιουργήσουμε ή να καταστρέψουμε ενέργεια. Μπορούμε μόνο να μετατρέψουμε μία μορφή ενέργειας σε μια άλλη.

Εσωτερική ενέργεια

Στη θερμοδυναμική, ενέργεια ενός συστήματος είναι το άθροισμα της μακροσκοπικώς αντιληπτής μηχανικής ενέργειας (δυναμική, κινητική) και της από μικροσκοπικής απόψεως εσωτερικής ενέργειας, η οποία εξαρτάται μόνο από την κατάσταση των σωματιδίων που αποτελούν το σύστημα.

Εσωτερική ενέργεια είναι το σύνολο όλων γενικά των μορφών ενέργειας στο σύστημα(κινητικής, δυναμικής, ηλεκτρικής, θερμικής, χημικής, ενδοατομικής, κ.α) σε μία συγκεκριμένη κατάσταση.

Είναι εκτατική ιδιότητα, παριστάνεται με E ή U και η μονάδα της στο σύστημα SI είναι το Joule ($1 \text{ J} = 1 \text{ Kg m}^2 \text{ s}^{-2}$). Η γραμμομοριακή εσωτερική ενέργεια είναι το πηλίκο της τιμής της εσωτερικής ενέργειας δια της ποσότητας της ουσίας, είναι εντατική ιδιότητα και εκφράζεται ως J mol^{-1} . (Στις σημειώσεις αυτές για την εσωτερική ενέργεια θα χρησιμοποιείται το γράμμα U).

Κατά την μελέτη των θερμοδυναμικών συστημάτων, από φυσικοχημικής πλευράς, δεν ενδιαφέρει η ολική τιμή της εσωτερικής ενέργειας, αλλά μόνο οι μεταβολές της ΔU . Η ΔU παριστάνει την ενεργειακή διαφορά ενός θερμοδυναμικού συστήματος όταν μεταβεί από την κατάσταση A στην κατάσταση B, είναι μια καταστατική συνάρτηση (η τιμή της εξαρτάται από την τρέχουσα κατάσταση), είναι ανεξάρτητη του τρόπου μετάβασης και εξαρτάται μόνο από την αρχική και τελική του κατάσταση.

$$\Delta U = U_A - U_B \quad (3.2)$$

Το συμπέρασμα αυτό είναι άμεση συνέπεια του πρώτου θερμοδυναμικού αξιώματος.

Έχει βρεθεί πειραματικά ότι, η εσωτερική ενέργεια ενός συστήματος ΔU , μπορεί να μεταβληθεί, είτε μέσω της εκτέλεσης κάποιου έργου (W) επί του συστήματος, είτε μέσω της μεταφοράς ενέργειας υπό μορφή θερμότητας (q). Δηλαδή η θερμότητα και το έργο είναι ισοδύναμοι τρόποι μεταβολής της ΔU .

Η μαθηματική διατύπωση του πρώτου νόμου της θερμοδυναμικής δίνεται από την παρακάτω σχέση

$$\Delta U = q + w \quad (3.3)$$

η οποία συνοψίζει την ισοδυναμία της θερμότητας με το έργο. Η εξίσωση 3.3 δηλώνει ότι η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας ΔU ενός θερμοδυναμικού συστήματος, ισούται

με τη διαφορά της απορροφούμενης/εκλυόμενης από ένα σύστημα θερμότητας και του συνολικά παραγόμενου/καταναλισκόμενου μηχανικού έργου.

Στην εξίσωση 3.3 η θερμότητα έχει θετικό πρόσημο (+) όταν απορροφάται από το σύστημα και αρνητικό (-) όταν εκλύεται από αυτό, ενώ αντιθέτως το μηχανικό έργο έχει θετικό πρόσημο όταν παράγεται από το σύστημα και αρνητικό όταν προσφέρεται σε αυτό.

Ισχύει λοιπόν

- +q θερμότητα απορροφούμενη από το σύστημα
- -q θερμότητα εκλυόμενη από το σύστημα
- +W έργο παραγόμενο από το σύστημα
- -W έργο προσφερόμενο στο σύστημα

Ενθαλπία

Εκτός από την εσωτερική ενέργεια U ενός θερμοδυναμικού συστήματος, μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει για τα χημικά και βιολογικά συστήματα και ένα άλλο καταστατικό μέγεθος, το οποίο ονομάζουμε *ενθαλπία*, H , και χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό των ενεργειών των χημικών δεσμών και της θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται κατά τις χημικές αντιδράσεις.

Η ενθαλπία ορίζεται σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση

$$H = U + PV \quad (3.4)$$

Όπου U , P , V η εσωτερική ενέργεια, η πίεση και ο όγκος του συστήματος. Επειδή δε η εσωτερική ενέργεια, η πίεση και ο όγκος είναι καταστατικά μεγέθη, συνεπάγεται ότι και η ενθαλπία θα είναι καταστατικό μέγεθος, δηλαδή θα εξαρτάται μόνο από τη κατάσταση στην οποία βρίσκεται το σύστημα. Επιπλέον, όπως και στην εσωτερική ενέργεια ΔU , ενδιαφέρον έχει η τιμή της κατά την μετάβαση από τη μια κατάσταση στην άλλη (ΔH), η οποία είναι ανεξάρτητη του δρόμου μεταξύ των δύο καταστάσεων και όχι η απόλυτος τιμή αυτής H .

Η μετάβαση λοιπόν από την κατάσταση 1 στην κατάσταση 2 υπό σταθερή πίεση επιφέρει μια μεταβολή στην ενθαλπία ίση με ΔH , η οποία δίνεται από την εξίσωση 3.5

$$\Delta H = H_2 - H_1 = \Delta U + P\Delta V \quad (3.5)$$

Στην πράξη, επειδή οι περισσότερες μεταβολές/διεργασίες των χημικών και βιολογικών συστημάτων λαμβάνουν χώρα κάτω από σταθερές συνθήκες πίεσης (ισοβαρείς), η σημασία της ενθαλπίας είναι μεγάλη, διότι αποτελεί πιο εύχρηστο μέτρο των ενεργειακών μεταβολών των θερμοδυναμικών συστημάτων, σε σχέση με την εσωτερική ενέργεια.

Το απορροφούμενο ή εκλυόμενο ποσό θερμότητας από ένα θερμοδυναμικό σύστημα, υπό σταθερή πίεση, όταν το έργο που εκτελείται από το σύστημα στο περιβάλλον ή αντίστροφα, είναι έργο μεταβολής όγκου, ισούται με τη μεταβολή της ενθαλπίας του συστήματος.

Άρα για θερμοδυναμικές μεταβολές συστήματος που βρίσκεται υπό σταθερή πίεση, η μεταβολή της ενθαλπίας ισούται με την (αντιστρεπτή) ροή θερμότητας, μεταξύ του συστήματος και του περιβάλλοντός του.

Οι αντιδράσεις που γίνονται με απορρόφηση θερμότητας ονομάζονται *ενδόθερμες* (αύξηση της ενθαλπίας, $\Delta H > 0$), ενώ αντιδράσεις που συνοδεύονται με έκλυση θερμότητας *εξώθερμες* (μείωση της ενθαλπίας, $\Delta H < 0$).

Τα όσα ελέχθησαν αφορούν όλα τα συστήματα, στα οποία παρατηρούνται ισοβαρείς μεταβολές. Π.χ. η τήξη, η πήξη και πολλές χημικές αντιδράσεις, είναι ισοβαρείς μεταβολές και γι' αυτό συχνά, κατά τη μελέτη των αντίστοιχων θερμοδυναμικών μεταβολών, αντί για την έννοια της θερμότητας, χρησιμοποιείται εκείνη της ενθαλπίας.

Για τα στερεά και υγρά η ενθαλπία είναι σχεδόν ίση με την εσωτερική ενέργεια. Π.χ. για κρυσταλλικό στερεό, κάτω από κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, η διαφορά των δύο μεγεθών είναι μόλις 5%. Δεν συμβαίνει το ίδιο όταν στο σύστημα συμμετέχει η αέρια φάση.

Ενθαλπίες φυσικών και χημικών μεταβολών σε πρότυπη κατάσταση

Οι μεταβολές της ενθαλπίας αναφέρονται κανονικά σε διεργασίες οι οποίες λαμβάνουν χώρα κάτω από πρότυπες συνθήκες.

Θεωρούμε ως *πρότυπη μεταβολή της ενθαλπίας*, και τη συμβολίζουμε ΔH° , τη μεταβολή της σε μια διεργασία στην οποία οι αρχικές και τελικές ουσίες βρίσκονται στις πρότυπες καταστάσεις τους.

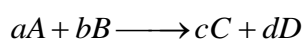
Ως *πρότυπη κατάσταση* μιας ουσίας, σε συγκεκριμένη θερμοκρασία, ορίζουμε τη καθαρή της μορφή σε πίεση 1 bar (~1 atm).

Η πρότυπη μεταβολή της ενθαλπίας που συνοδεύει μια αλλαγή της φυσικής κατάστασης μιας ουσίας (π.χ. τήξη, εξάτμιση) ονομάζεται *πρότυπη ενθαλπία μετάπτωσης*.

Π.χ. πρότυπη ενθαλπία εξάτμισης ΔH° , είναι η μεταβολή της ενθαλπίας ανά mole ουσίας, όταν καθαρό υγρό σε πίεση 1 bar εξατμίζεται προς αέριο με πίεση επίσης 1 bar, όπως στην παρακάτω περίπτωση



Στις περιπτώσεις των χημικών αντιδράσεων, η πρότυπη μεταβολή της ενθαλπίας μπορεί να ορισθεί ως ακολούθως



ισχύει:

$$\Delta H_{\text{αντίδρασης}}^\circ = c\Delta H^\circ(C) + d\Delta H^\circ(D) - a\Delta H^\circ(A) - b\Delta H^\circ(B)$$

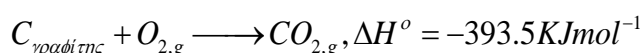
Η μεταβολή της πρότυπης ενθαλπίας μιας αντίδρασης, ισούται με το αλγεβρικό άθροισμα των προτύπων ενθαλπιών των προϊόντων και των αντιδρώντων, οι οποίες πολλαπλασιάζονται με τους στοιχειομετρικούς συντελεστές τους.

$$\Delta H^{\circ} = \Delta H_{\text{προϊόντων}}^{\circ} - \Delta H_{\text{αντιδρώντων}}^{\circ} \quad (3.6)$$

Μερικές ΔH έχουν ειδικά ονόματα και ιδιαίτερη σημασία, όπως οι ακόλουθες

Πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού (ΔH°)

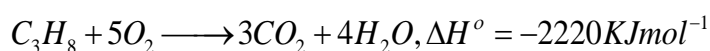
μίας ένωσης ορίζεται, η μεταβολή της ενθαλπίας κατά το σχηματισμό 1 mol της ένωσης από τα συστατικά της στοιχεία, σε πρότυπη κατάσταση. Για παράδειγμα:



Η ΔH° των στοιχείων στη σταθερότερη μορφή τους, συνήθως στους 25 °C (298 K) και σε 1 bar πίεση, θεωρείται μηδέν (0).

Πρότυπη ενθαλπία καύσης (ΔH°)

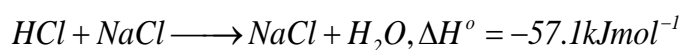
μίας ουσίας ορίζεται η μεταβολή της ενθαλπίας κατά την πλήρη καύση 1 mol της ουσίας, σε πρότυπη κατάσταση. Για παράδειγμα:



Οι αντιδράσεις καύσης είναι εξώθερμες, για αυτό η ΔH° είναι πάντα αρνητική

Πρότυπη ενθαλπία εξουδετέρωσης (ΔH°)

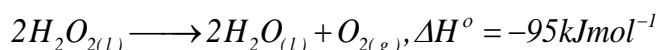
ορίζεται η μεταβολή της ενθαλπίας κατά την πλήρη εξουδετέρωση 1 mol H⁺ ενός οξέος με μία βάση ή 1 mol OH⁻ μίας βάσης με ένα οξύ, σε αραιό υδατικό διάλυμα, σε πρότυπη κατάσταση. Για παράδειγμα:



Οι αντιδράσεις εξουδετέρωσης είναι εξώθερμες, για αυτό η ΔH° είναι πάντα αρνητική. Στις περιπτώσεις εξουδετέρωσης ενός ισχυρού οξέος από μια ισχυρή βάση, η ΔH° είναι περίπου σταθερή και ανεξάρτητη από το είδος του οξέος και της βάσης.

Παράδειγμα

Ποιο ποσό θερμότητας ελευθερώνεται κατά την αποσύνθεση 5g H₂O₂ σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση;



Λύση:

- Πρώτα υπολογίζονται τα mol του H₂O₂
- $\underline{5g H_2O_2} = 0.15 \text{mol H}_2\text{O}_2$

Κατόπιν υπολογίζεται το ποσό θερμότητας ,

- 2 mol H₂O₂ ελευθερώνουν 190 KJ
- 0.15 mol H₂O₂ ελευθερώνουν x KJ
- x = 0.15 mol H₂O₂ * (-190 KJ) = -14 KJ

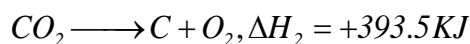
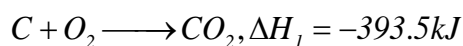
Θερμοχημεία

Η Θερμοχημεία ασχολείται με τις μεταβολές της θερμότητας, που λαμβάνουν χώρα κατά τη τέλεση φυσικών και χημικών μεταβολών και σκοπό έχει τον προσδιορισμό του ποσού της θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται στις προαναφερθείσες διεργασίες.

Οι σημαντικοί θερμοχημικοί νόμοι είναι οι εξής:

Νόμος (ή αρχή) Lavoisier – Laplace

Το ποσό της θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται κατά την σύνθεση 1 mol μιας χημικής ένωσης από τα συστατικά της στοιχεία, είναι ίσο με το ποσό θερμότητας που απορροφάται ή εκλύεται κατά την διάσπαση 1 mol της ίδιας χημικής ένωσης στα συστατικά της στοιχεία. Για παράδειγμα:

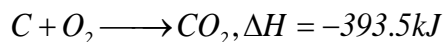


Η αρχή Lavoisier - Laplace είναι συνέπεια της αρχής διατήρησης της ενέργειας.

Νόμος (ή αρχή) του Hess

Η ποσότητα της θερμότητας που απορροφάται ή εκλύεται κατά την τέλεση μιας χημικής αντίδρασης εξαρτάται μόνο από τα αρχικά αντιδρώντα και τα τελικά προϊόντα, είναι δε ανεξάρτητη από τα διάφορα στάδια που, ενδεχομένως, ακολουθεί η αντίδραση (είναι ανεξάρτητη από το δρόμο που ακολουθεί η αντίδραση)

Για παράδειγμα η αντίδραση:



μπορεί να πραγματοποιηθεί σε δύο στάδια:

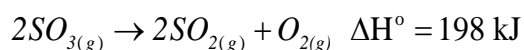
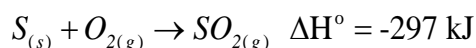


✚ κατά μέλη : $C + O_2 \rightarrow CO_2$, $\Delta H = -393,5 kJ$

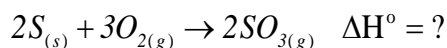
Όπου: $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = -110,5 - 283 = -393,5 kJ$

Παράδειγμα

Από τα παρακάτω δεδομένα :

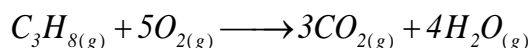


υπολογίστε την μεταβολή της ενθαλπίας για την αντίδραση:

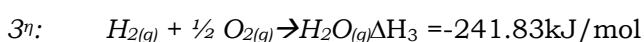
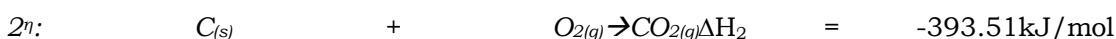
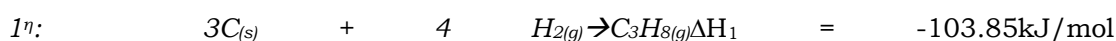


Παράδειγμα

Να υπολογισθεί η μεταβολή της ενθαλπίας ΔH της παρακάτω αντίδρασης



Δίνονται



Θερμοχωρητικότητα

Το ποσό της θερμότητας που πρέπει να προσδώσουμε σε ένα σύστημα για να αυξήσουμε τη θερμοκρασία του κατά 1°C ονομάζεται *θερμοχωρητικότητα* C και είναι προφανές ότι εξαρτάται από τη μάζα και από τη φύση του υλικού. Έτσι για την αύξηση της θερμοκρασίας 1 kg χαλκού κατά 1°C απαιτούνται 4186 J .

$$q = C\Delta T \quad (3.7)$$

Η μονάδα του C στο SI είναι $\text{JKg}^{-1}\text{K}^{-1}$

Γραμμομοριακή θερμότητα

Ονομάζουμε *γραμμομοριακή θερμότητα* C ενός σώματος, το ποσόν της θερμότητας το οποίο απαιτείται για την ανύψωση της θερμοκρασίας ενός mol ουσίας κατά 1°C . Με ανάλογο τρόπο ορίζεται η *ειδική θερμότητα*, η οποία δίνει το ποσό θερμότητας για την αύξηση 1 gr ουσίας κατά 1°C .

Όταν η απορρόφηση της θερμότητας γίνεται υπό σταθερό όγκο, η *γραμμομοριακή θερμότητα* C_V , είναι ίση με το ρυθμό μεταβολής της εσωτερικής ενέργειας με τη θερμοκρασία και δίνεται από τη σχέση

$$C_V = \frac{q_V}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{\Delta T} \quad (3.8)$$

Όταν η *γραμμομοριακή θερμότητα* C_P , γίνεται υπό σταθερή πίεση, εκφράζει το ρυθμό μεταβολής της ενθαλπίας με τη θερμοκρασία και δίνεται από τη σχέση

$$C_p = \frac{q_p}{\Delta T} = \frac{\Delta H}{\Delta T}$$

(3.9)

Οι προαναφερθείσες θερμοχωρητικότητες C_v και C_p πρέπει να αναφέρονται σε ορισμένη θερμοκρασία ή περιοχή θερμοκρασιών, λόγω του ότι σε πολλές περιπτώσεις εξαρτώνται και αυτές από τη θερμοκρασία.

Η θερμοχωρητικότητα ενός υλικού δεν είναι μια σταθερά, αλλά εξαρτάται από την περιοχή της θερμοκρασίας στην οποία συμβαίνει η θέρμανση του υλικού. Δηλαδή, για την ίδια μεταβολή θερμοκρασίας ΔT , σε διαφορετικές περιοχές θερμοκρασίας, απαιτούνται διαφορετικά ποσά θερμότητας q .

3.5 2° ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΞΙΩΜΑ

Υπάρχουν φαινόμενα που γίνονται αυθόρμητα και άλλα τα οποία δεν μπορούν να συμβούν, χωρίς κάποια εξωτερική επίδραση. Ένα αέριο εκτονώνεται προκειμένου να καταλάβει όλο το διαθέσιμο όγκο, ένα θερμό σώμα ψύχεται στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος χωρίς εξωτερική επίδραση, κ.α. Σ' αυτές τις περιπτώσεις πρόκειται για διεργασίες που γίνονται αυθόρμητα προς μια συγκεκριμένη κατεύθυνση. Από την άλλη μεριά ένα αέριο δεν μπορεί από μόνο του (χωρίς εξωτερική παρέμβαση) να μειώσει τον όγκο του, ούτε όμως ένα αντικείμενο μπορεί να ψυχθεί, χωρίς την κατάλληλη διάταξη.

Γενικά στη φύση υπάρχουν φαινόμενα που γίνονται χωρίς εξωτερική παρέμβαση (χωρίς κατανάλωση έργου) και ονομάζονται *αυθόρμητα φαινόμενα* και αυτά τα οποία για να υλοποιηθούν χρειάζονται κατανάλωση έργου και τα ονομάζουμε *μη αυθόρμητα*. Πληροφορίες για το αυθόρμητο ή μη μιας διεργασίας μπορεί να μας δώσει το 2° θερμοδυναμικό αξίωμα.

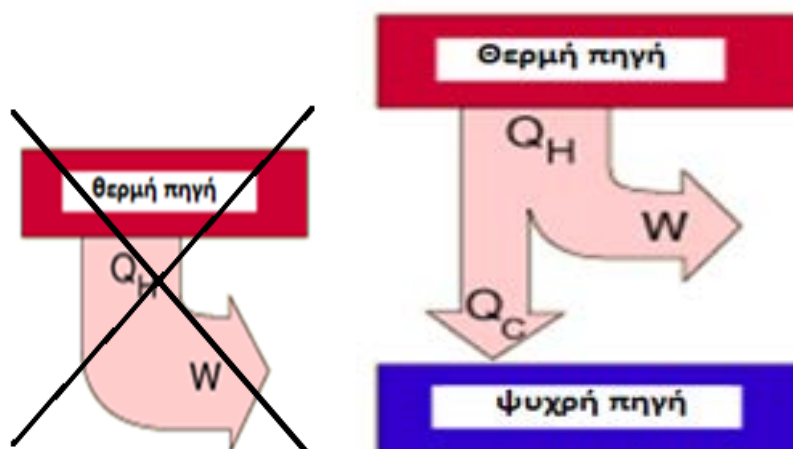
Όπως ήδη αναφέρθηκε, το 1° θερμοδυναμικό αξίωμα δίνει την ισοδυναμία της θερμότητας με τις άλλες μορφές ενέργειας (αφθαρσία της ενέργειας), καθώς και την ποσοτική σχέση μεταξύ των μονάδων του μηχανικού έργου και της θερμότητας.

Το 2° θερμοδυναμικό αξίωμα από την άλλη μεριά, δίνει τις συνθήκες υπό τις οποίες είναι δυνατή η μετατροπή της θερμικής ενέργειας σε μηχανικό έργο και θέτει τους απαραίτητους περιορισμούς. Καθορίζει επίσης και την κατεύθυνση προς την οποία λαμβάνουν χώρα τα φαινόμενα στη φύση, δίνοντας τη δυνατότητα πρόβλεψης μιας φυσικοχημικής διεργασίας.

Σύμφωνα με το 2° θερμοδυναμικό αξίωμα *είναι αδύνατον να μετατραπεί εξ ολοκλήρου η θερμότητα σε μηχανικό έργο. Μέρος μόνο αυτής μιας θερμής πηγής που βρίσκεται σε επικοινωνία με μια ψυχρή πηγή (λιγότερο θερμή) μπορεί να μετατραπεί σε μηχανικό έργο* (βλέπε Σχ. 3.4), σύμφωνα με την εξίσωση 3.10.

$$W = \eta q = \frac{T - T'}{T} q \quad (3.10)$$

Όπου η ο συντελεστής αποδόσεως που είναι ίσος με $(T-T')/T$ και T και T' η θερμοκρασία της θερμής και ψυχρής πηγής αντίστοιχα.



Σχήμα 3.4: Σύμφωνα με το δεύτερο θερμοδυναμικό αξίωμα, μέρος της θερμότητας μιας πηγής μετατρέπεται σε μηχανικό (ωφέλιμο) έργο και το υπόλοιπο διοχετεύεται σε μια ψυχρή πηγή.

Εντροπία

Ο πρώτος νόμος της θερμοδυναμικής οδήγησε στην εισαγωγή της εσωτερικής ενέργειας U , η οποία είναι μια καταστατική συνάρτηση που μας βοηθά να εκτιμήσουμε κατά πόσο μια μεταβολή επιτρέπεται. Ενεργειακές μεταβολές είναι επιτρεπτές, μόνον όταν η εσωτερική ενέργεια ενός απομονωμένου συστήματος είναι σταθερή. Ο δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής, μας βοηθά να αναγνωρίσουμε την κατεύθυνση των αυθόρμητων μεταβολών, και εκφράζεται μέσω μιας άλλης θερμοδυναμικής καταστατικής συνάρτησης, της *εντροπίας*, η οποία συμβολίζεται με S .

Η εντροπία ορίστηκε από τον Clausius το 1865 μακροσκοπικά ως εξής:

Σε ισόθερμη αντιστρεπτή μεταβολή, σε θερμοκρασία T , κατά την οποία το σύστημα ανταλλάσει ποσό θερμότητας Q με το περιβάλλον, η μεταβολή της εντροπίας ΔS ορίζεται ως το πηλίκο

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \quad (3.11)$$

και αποτελεί τον *θερμοδυναμικό ορισμό της εντροπίας*.

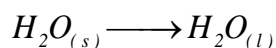
Η εντροπία είναι εκτατική ιδιότητα, με μονάδα μέτρησης JK^{-1} . Η γραμμομοριακή εντροπία είναι το πηλίκο της εντροπίας δια της ποσότητας της ουσίας (αριθμός mols) και είναι εντατική ιδιότητα και η μονάδα μέτρησης της είναι $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

Η μεταβολή της εντροπίας ΔS , μιας διεργασίας, υπολογίζεται με παρόμοιο τρόπο, όπως και η ενθαλπία ΔH . Αν το σύστημα στην αρχική του κατάσταση A έχει εντροπία S_A και στη τελική του S_B , τότε η μεταβολή της εντροπίας δίνεται από την ακόλουθη σχέση

$$\Delta S = S_B - S_A$$

Παράδειγμα

Η μεταβολή της εντροπίας κατά την τήξη 1 mol πάγου προς 1 mol νερού, σύμφωνα με την αντίδραση



είναι $\Delta S = S_{\text{νερού}} - S_{\text{πάγου}} = (63 - 41) \text{JK}^{-1} = 22 \text{JK}^{-1}$

Όπως θα δούμε παρακάτω, δομές με μεγαλύτερη αταξία (π.χ. νερό) έχουν και μεγαλύτερη εντροπία, από τις αντίστοιχες με μικρότερη αταξία (π.χ. πάγος).

Ένας άλλος τρόπος ορισμού της εντροπίας δόθηκε με τη βοήθεια της στατιστικής θερμοδυναμικής από τον Boltzman, ο οποίος όρισε την εντροπία στηριζόμενος στην σύνδεση της εντροπίας με την κατανομή των μορίων σε ενεργειακά επίπεδα σύμφωνα με την σχέση

$$S = k \ln W \quad (3.12)$$

και αποτελεί τον *στατιστικό ορισμό της εντροπίας*.

Η εξίσωση 3.12 είναι γνωστή ως *τύπος του Boltzman* και η εντροπία ονομάζεται *στατιστική εντροπία*. Όπου $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{JK}^{-1}$, σταθερά Boltzman και W ο αριθμός των μικροκαταστάσεων, δηλαδή των τρόπων με τους οποίους τα μόρια ενός συστήματος μπορούν να διαταχθούν διατηρώντας την ολική ενέργεια σταθερή.

Δηλαδή ο πρώτος νόμος χρησιμοποιεί την εσωτερική ενέργεια για να αναγνωρίσει της επιτρεπτές ενεργειακές μεταβολές, ενώ ο δεύτερος νόμος χρησιμοποιεί την εντροπία για να αναγνωρίσει, μεταξύ των επιτρεπτών, τις αυθόρμητες μεταβολές.

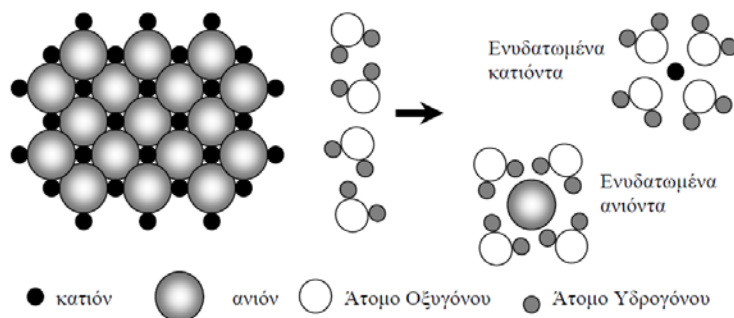
Ο 2ος νόμος της θερμοδυναμικής μπορεί να εκφραστεί ως συνάρτηση της εντροπίας ακολούθως

Σε απομονωμένο σύστημα κατά τη διάρκεια μιας αυθόρμητης μεταβολής η ολική εντροπία του συστήματος αυξάνει ($\Delta S_{\text{ολ}} > 0$).

Όπου $\Delta S_{\text{ολ}}$ η ολική εντροπία του συστήματος και του περιβάλλοντος. Οι μη αντιστρεπτές διεργασίες όπως η ψύξη, η εκτόνωση, η διάλυση άλατος, κ.α. είναι αυθόρμητες και συνοδεύονται από αύξηση της ολικής εντροπίας.

Η εντροπία S αποτελεί *μέτρο της αταξίας* ενός συστήματος. Σε αντιστρεπτές αντιδράσεις παραμένει σταθερή, ενώ σε μη αντιστρεπτές (αυθόρμητες) αυξάνει.

Όλα τα φαινόμενα στη φύση έχουν τη τάση αύξησης της εντροπίας.



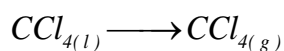
Σχήμα 3.5: Ηλεκτρολυτική διάσπαση. Αύξηση της αταξίας, αύξηση της εντροπίας.

Ο δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής ορίζει ότι η εντροπία του σύμπαντος αυξάνει κατά τη διάρκεια όλων των χημικών και φυσικών διεργασιών, χωρίς όμως να επιβάλλει ότι η αύξηση της εντροπίας θα συμβαίνει στο ίδιο σύστημα που αντιδρά.

Η τάξη που παράγεται μέσα στα κύτταρα, καθώς αυξάνονται και διαιρούνται, αντισταθμίζεται από την αταξία που δημιουργούν στο περιβάλλον, κατά την αύξησης και διαίρεσή τους. Οι ζωντανοί οργανισμοί διατηρούν την εσωτερική τους τάξη προσλαμβάνοντας από το περιβάλλον ελεύθερη ενέργεια, υπό τη μορφή θρεπτικών συστατικών ή φωτός, και επιστρέφοντας στο περιβάλλον μια ίση ποσότητα ενέργειας υπό τη μορφή θερμότητας και εντροπίας.

Παράδειγμα

Η θερμότητα εξάτμισης του CCl_4 στους $25\text{ }^\circ\text{C}$ είναι $\Delta H=43\text{ kJmol}^{-1}$.



Αν 1 mol υγρού CCl_4 στους $25\text{ }^\circ\text{C}$ έχει εντροπία $S_l=214\text{ JK}^{-1}$, πόση εντροπία έχει 1 mol ατμού σε ισορροπία με το υγρό σε αυτή τη θερμοκρασία;

Η μεταβολή της εντροπίας στη θέση ισορροπίας είναι

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = 144\text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

Η εντροπία του ατμού ισούται με την εντροπία του υγρού, συν τη μεταβολή της εντροπίας.

$$S_g = S_l + \Delta S = 214 + 144\text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

Αρχή της υποβάθμισης της ενέργειας

Το 2^ο θερμοδυναμικό αξίωμα επιτρέπει επίσης την κατηγοριοποίηση των διαφόρων μορφών ενέργειας, καθώς και την αποδοχή της μονόπλευρης πορείας των αυθόρμητων φαινομένων στη φύση.

Η ροή της θερμότητας λαμβάνει πάντοτε χώρα αυθόρμητα από περιοχές υψηλής προς περιοχές χαμηλότερης θερμοκρασίας. Δεν έχει παρατηρηθεί ποτέ όμως το αντίστροφο χωρίς εξωτερική παρέμβαση (κατανάλωση έργου). Γενικά υπάρχουν διεργασίες οι οποίες γίνονται από μόνες τους και τις ονομάζουμε αυθόρμητες και άλλες οι οποίες για

να λάβουν χώρα χρειάζονται μια εξωτερική παρέμβαση και τις οποίες ονομάζουμε μη αυθόρμητες. Λαμβάνοντας υπόψη ότι οι διεργασίες αυτές συνοδεύονται από ενεργειακές μεταβολές, συνεπάγεται ότι ενέργειες ποσοτικά ισοδύναμες εμφανίζουν ποιοτική διαφορά.

Όταν μια μορφή ενέργειας μπορεί να μετατραπεί σε μια άλλη χωρίς να συνοδεύεται από άλλη μεταβολή (π.χ. μηχανική ενέργεια), θεωρείται πολυτιμότερη από αυτήν που για να μετατραπεί σε άλλη πρέπει να προσδώσει μέρος αυτής (π.χ. θερμική ενέργεια).

Από τις διάφορες μορφές ενέργειας, πολυτιμότερη είναι η μηχανική ενέργεια και η λιγότερο πολύτιμη είναι η θερμική. Όλες οι μορφές ενέργειας τείνουν αυθόρμητα να μετατραπούν σε θερμότητα, η οποία με τη σειρά της τείνει να μετατραπεί σε ενέργεια χαμηλότερης ποιότητας, δηλαδή σε θερμότητα χαμηλότερης θερμοκρασίας.

Επίσης ισοδύναμο ποσό θερμότητας σε υψηλότερη θερμοκρασία, είναι πολυτιμότερο, από το αντίστοιχο σε χαμηλότερη θερμοκρασία.

Τα προαναφερθέντα μπορούν να διατυπωθούν ως εξής:

Όλες οι μορφές ενέργειας τείνουν αυθόρμητα να μετατραπούν σε θερμότητα, που είναι η ευτελέστερη μορφή ενέργειας και η θερμότητα με τη σειρά της σε θερμότητα με χαμηλότερη θερμοκρασία, δηλαδή σε χαμηλότερης ποιότητας ενέργεια.

Η διατύπωση αυτή είναι γνωστή ως *Αρχή της Υποβάθμισης της Ενέργειας*.

Ενέργεια υψηλότερης ποιότητας μετατρέπεται αυθόρμητα σε ενέργεια χαμηλότερης ποιότητας.

3.6 3^ο ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΞΙΩΜΑ

Η εντροπία όλων των τέλειων κρυσταλλικών ουσιών (στοιχείων και χημικών ενώσεων) στη θερμοκρασία $T=0\text{ K}$ είναι μηδέν.

3.7 ΕΛΕΥΘΕΡΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ GIBBS ΔG , ΚΡΙΤΗΡΙΟ ΑΥΘΟΡΜΗΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Η έννοια της ελεύθερης ενέργειας προτάθηκε ανεξάρτητα από τους Gibbs και Helmholtz και αποτελεί μια από τις σημαντικότερες σχέσεις στη Χημεία, η οποία συνδέει τις μεταβολές της ολικής ενέργειας του συστήματος με τις μεταβολές της εντροπίας.

Δίνεται από τη συνάρτηση

$$G = H - TS \quad (3.13)$$

ονομάζεται **ελεύθερη ενέργεια κατά Gibbs** και όπως η εσωτερική ενέργεια, η ενθαλπία και η εντροπία είναι καταστατικό μέγεθος και εκτατική ιδιότητα.

Για μια διεργασία υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας δίνεται από τη σχέση

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.14)$$

όπου ΔH και ΔS οι αντίστοιχες μεταβολές της ενθαλπίας και εντροπίας του συστήματος.

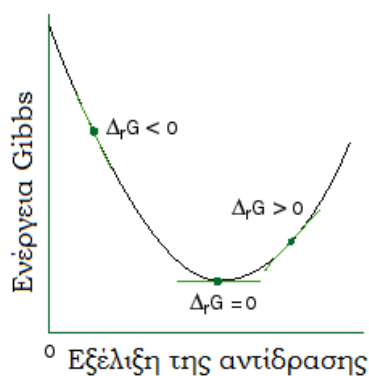
Η εξίσωση 3.14, η οποία αποτελεί τη σπουδαιότερη σχέση της χημικής θερμοδυναμικής, μας πληροφορεί ότι η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας ΔG εξαρτάται από τη μεταβολή της ενθαλπίας και της εντροπίας του συστήματος, παριστάνει δε το μέγιστο ποσό ενέργειας, άλλου εκτός από το έργο μεταβολής του όγκου του συστήματος, που είναι διαθέσιμο για την παραγωγή έργου. Η ΔG όπως φαίνεται από την εξίσωση 3.14 αποτελείται από έναν ενεργειακό (ΔH) και έναν εντροπικό (ΔS) όρο και σε σταθερή πίεση και θερμοκρασία υπάρχει ένα ισοζύγιο μεταξύ της τάσης του συστήματος να μεγιστοποιήσει την εντροπία του και να ελαχιστοποιήσει την ενέργειά του, στη συγκεκριμένη περίπτωση την ενθαλπία του.

Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας ΔG ενός συστήματος (π.χ. χημικής αντίδρασης) αποτελεί *άριστο κριτήριο προσδιορισμού της αυθόρμητης ή μη πορείας μιας διεργασίας, καθώς και της θέσης ισορροπίας της.*

Σύμφωνα με τα προαναφερθέντα

Η αυθόρμητη κατεύθυνση οποιασδήποτε διεργασίας είναι εκείνη που ελαχιστοποιεί την ελεύθερη ενέργεια ΔG του συστήματος.

Το ΔG , όπως φαίνεται και στο Σχ. 3.6, κατά τη διάρκεια μιας αντίδρασης μεταβάλλεται συνεχώς και μηδενίζεται, όταν το σύστημα φτάσει στην κατάσταση (θέση) ισορροπίας του. Όσο μεγαλύτερη και αρνητικότερη είναι η διαφορά μεταξύ της κατάστασης αφετηρίας και της κατάστασης ισορροπίας, τόσο μεγαλύτερη είναι και η χημική συγγένεια των ουσιών που αντιδρούν.



Σχήμα 3.6:Μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας κατά τη διεξαγωγή μιας αντίδρασης

Στις περιπτώσεις που

- $\Delta G < 0$, πρόκειται για μια αυθόρμητη αντίδραση,
- Ενώ, όταν $\Delta G = 0$, η αντίδραση βρίσκεται σε ισορροπία και η ταχύτητα από τα αριστερά προς τα δεξιά είναι ίση με την αντίστοιχη από τα δεξιά προς τα αριστερά (δυναμική ισορροπία).
- Όταν όμως το $\Delta G > 0$, η αντίδραση δεν μπορεί να λάβει χώρα αυθόρμητα (η αρχική κατάσταση είναι πιο σταθερή). Σ' αυτή την περίπτωση αυθόρμητη είναι η αντίδραση από τα δεξιά προς τα αριστερά.

Μια αντίδραση για την οποία ισχύει $\Delta G < 0$, ονομάζεται *εξώεργη*, ενώ όταν ισχύει $\Delta G > 0$ η αντίδραση ονομάζεται *ενδόεργη*.

Τα κύτταρα είναι ισόθερμα συστήματα, δηλαδή λειτουργούν υπό σταθερή θερμοκρασία. Η ροή της θερμότητας δεν αποτελεί πηγή ενέργειας, διότι για να επιτελέσει έργο χρειάζεται μια άλλη πηγή με χαμηλότερη θερμοκρασία. Η ενέργεια την οποία τα κύτταρα μπορούν και πρέπει να χρησιμοποιούν είναι η *ελεύθερη ενέργεια κατά Gibbs* (ΔG). Τα ετερότροφα κύτταρα αποκτούν ελεύθερη ενέργεια από τα μόρια των τροφών, ενώ τα φωτοσυνθετικά από την απορροφούμενη ηλιακή ενέργεια. Και τα δύο είδη κυττάρων μετασχηματίζουν αυτή την ελεύθερη ενέργεια σε ATP και άλλες ενώσεις πλούσιες σε ενέργεια, ικανές να παρέχουν ενέργεια για βιολογικό έργο υπό σταθερή θερμοκρασία

Πρότυπες γραμμομοριακές ενέργειες Gibbs

Η τιμή της ελεύθερης ενέργειας G μιας ουσίας στην κανονική της κατάσταση (υπό πίεση 1 bar) συμβολίζεται με το G° . Ο ορισμός δεν περιλαμβάνει τη θερμοκρασία, άρα μπορούμε να έχουμε πρότυπες καταστάσεις σε διάφορες θερμοκρασίες, όταν η πίεση είναι 1 bar.

Στην περίπτωση μιας αντίδρασης, οι πρότυπες γραμμομοριακές ενθαλπίες και εντροπίες μπορούν να συνδυαστούν και να δώσουν την πρότυπη γραμμομοριακή ενέργεια Gibbs της αντίδρασης ΔG° .

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (3.15)$$

Η οποία είναι

$$\Delta G^\circ(\text{αντίδρασης}) = G^\circ(\text{προϊόντων}) - G^\circ(\text{αντιδρώντων})$$

Η σχέση 3.15 συνδέει τις μεταβολές των 3 θερμοδυναμικών μεγεθών μιας αντίδρασης που εξελίσσεται σε μια ορισμένη θερμοκρασία και υπό σταθερή πίεση 1 bar.

Η μεταβολή ελεύθερης ενέργειας, ΔG , θα πρέπει να υπολογίζεται για τις συνθήκες στις οποίες λαμβάνει χώρα η αντίδραση. Αν τα αντιδρώντα είναι σε πρότυπες συνθήκες και δίνουν προϊόντα σε πρότυπες συνθήκες, η μεταβολή ελεύθερης ενέργειας που πρέπει να κοιτάξουμε είναι η ΔG° . Ο υπολογισμός αυτός είναι απλός. Για συνθήκες όμως διαφορετικές από τις πρότυπες, θα πρέπει να βρούμε την κατάλληλη τιμή ΔG . Αυτός ο υπολογισμός μπορεί να είναι πιο πολύπλοκος. Εντούτοις, η μεταβολή ελεύθερης ενέργειας ΔG° παραμένει ένας πρακτικός οδηγός για το αυθόρμητο μιας αντίδρασης σε αυτές τις περιπτώσεις.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Θερμοδυναμικά δεδομένα στοιχείων και ενώσεων στην πρότυπη κατάσταση

All values evaluated at 298.15 K, $P = 1$ bar

	S_m° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta_f G^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	$C_{p,m}$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
He(gas)	126.153	0.0	0.0	20.786
Ne(gas)	146.219	0.0	0.0	20.786
Ar(gas)	154.846	0.0	0.0	20.786
Kr(gas)	164.08	0.0	0.0	20.786
Xe(gas)	169.573	0.0	0.0	20.786
Br(gas)	175.022	111.884	82.396	20.786
Br ₂ (gas)	245.463	30.907	3.110	36.02
Br ₂ (liq)	152.231	0.0	0.0	75.689
BrCl(gas)	240.10	14.64	-0.98	34.98
C(diamond)	2.377	1.895	2.900	6.113
C(graphite)	5.740	0.0	0.0	8.527
CO(gas)	197.674	-110.525	-137.168	29.142
CO ₂ (gas)	213.785	-393.509	-394.359	37.11
COCl ₂ (gas)	283.53	-218.8	-204.6	57.66
CS ₂ (gas)	237.84	117.36	67.12	45.40
CS ₂ (liq)	151.34	89.70	65.27	75.7
CCl ₄ (gas)	309.85	-102.9	-60.59	83.30
CCl ₄ (liq)	216.40	-135.44	-65.21	131.75
CF ₄ (gas)	261.61	-925.	-879.	61.09
CH ₂ Cl ₂ (gas)	270.23	-92.47	-65.87	50.96
CH ₃ Cl(gas)	234.58	-80.83	-57.37	40.75
CH ₃ OH(gas)	239.81	-200.66	-161.96	43.89
CH ₃ OH(liq)	126.8	-238.66	-166.27	81.6
CH ₄ (gas)	186.264	-74.81	-50.72	35.309
CHCl ₃ (liq)	201.7	-134.47	-73.66	113.8
HCOOH(liq)	128.95	-424.72	-361.35	99.04
C ₂ H ₂ (gas)	200.94	226.73	209.20	43.93
C ₂ H ₄ (gas)	219.56	52.26	68.15	43.56
CH ₂ ClCH ₂ Cl(gas)	308.39	-129.79	-73.87	78.7
CH ₂ BrCH ₂ Br(gas)	329.7	-38.9	-10.6	86.2
c-CH ₂ CH ₂ O(gas)	242.53	-52.63	-13.01	47.91
C ₂ H ₅ OH(gas)	282.70	-235.10	-168.49	65.44
C ₂ H ₅ OH(liq)	160.7	-277.69	-174.78	111.46
C ₂ H ₆ (gas)	229.60	-84.68	-32.82	52.63
C ₆ H ₆ (gas)	269.31	82.927	129.72	81.67
CaCl ₂ (sol)	104.6	-795.8	-748.1	72.59

(continued) All values evaluated at 298.15 K, $P = 1$ bar

	S_m° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta_f G^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	C_{pm} (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
Cl(gas)	165.198	121.679	105.680	21.840
Cl ₂ (gas)	223.066	0.0	0.0	33.907
ClF(gas)	217.89	-54.48	-55.94	32.05
ClF ₃ (gas)	281.61	-163.2	-123.0	63.85
ClF ₃ · HF(gas)	360.	-450.6	-384.0	(unavailab
ClO(gas)	226.63	101.84	98.11	31.46
ClO ₂ (gas)	256.84	102.5	120.5	41.97
ClO ₃ F(gas)	278.97	-23.8	48.2	64.94
F(gas)	158.754	78.99	61.91	22.744
F ₂ (gas)	202.78	0.0	0.0	31.30
H(gas)	114.713	217.965	203.247	20.786
H ₂ (gas)	130.684	0.0	0.0	28.824
H ₂ O(gas)	188.825	-241.818	-228.572	33.577
H ₂ O(liq)	69.91	-285.830	-237.129	75.291
H ₂ S(gas)	205.79	-20.63	-33.56	34.23
HF(gas)	173.779	-271.1	-273.2	29.133
HCl(gas)	186.908	-92.307	-95.299	29.12
HBr(gas)	198.695	-36.40	-53.45	29.142
HI(gas)	206.594	26.48	1.70	29.158
I(gas)	180.791	106.838	70.250	20.786
I ₂ (gas)	260.69	62.438	19.327	36.90
I ₂ (sol)	116.135	0.0	0.0	54.438
IF ₅ (gas)	327.7	-822.49	-751.73	99.2
K(gas)	160.336	89.24	60.59	20.786
K(sol)	64.18	0.0	0.0	29.58
KCl(gas)	239.10	-214.14	-233.0	36.48
KCl(sol)	82.59	-436.747	-409.14	51.30
NH ₃ (gas)	192.45	-46.11	-16.45	35.06
NO(gas)	210.761	90.25	86.55	29.844
NO ₂ (gas)	240.06	33.18	51.31	37.20
N ₂ (gas)	191.61	0.0	0.0	29.125
N ₂ H ₄ (gas)	238.47	95.40	159.35	49.58
N ₂ H ₄ (liq)	121.21	50.63	149.34	98.87
N ₂ O(gas)	219.85	82.05	104.20	38.45
N ₂ O ₃ (gas)	312.28	83.72	139.46	65.61
N ₂ O ₄ (gas)	304.29	9.16	97.89	77.28
N ₂ O ₄ (liq)	209.2	-19.50	97.54	142.7
N ₂ O ₅ (gas)	355.7	11.3	115.1	84.5
Na(gas)	153.712	107.32	76.761	20.786
Na(sol)	51.21	0.0	0.0	28.24
NaCl(gas)	229.81	-176.65	-196.66	35.77
NaCl(sol)	72.13	-411.153	-384.138	50.50
O(gas)	161.055	249.170	231.731	21.912
O ₂ (gas)	205.138	0.0	0.0	29.355
O ₃ (gas)	238.93	142.7	163.2	39.20
OH(gas)	183.64	38.95	34.23	29.89

(continued) All values evaluated at 298.15 K, $P = 1$ bar

	S_m° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta_f G^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	$C_{p,m}$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
S ₈ (rhombic)	31.8	0.0	0.0	22.6
SO(gas)	221.8	6.26	-19.84	30.17
SO ₂ (gas)	248.22	-296.830	-300.194	39.87
SO ₂ Cl ₂ (gas)	311.94	-364.0	-320.0	77.0
SO ₃ (gas)	256.76	-395.72	-371.06	50.67
SOCl ₂ (gas)	309.77	-212.5	-198.3	66.5
SF ₄ (gas)	292.03	-774.9	-731.3	73.01
SF ₆ (gas)	291.82	-1209.	-1105.3	97.28
Si(sol)	18.83	0.0	0.0	20.00
SiCl ₄ (gas)	330.73	-657.01	-616.98	90.25
SiCl ₄ (liq)	239.7	-687.	-619.84	145.31
SiF ₄ (gas)	282.76	-1614.94	-1572.65	73.64
SiH ₄ (gas)	204.62	34.3	56.9	42.84
SiN(gas)	216.76	486.52	456.08	30.17
SiO ₂ (quartz)	41.84	-910.94	-856.64	44.43
SiO ₂ (cristobalite)	42.68	-909.48	-855.46	44.18
SiO ₂ (amorphous)	41.9	-903.49	-850.73	44.4
SiS(gas)	223.66	112.47	60.89	32.26

Κεφάλαιο

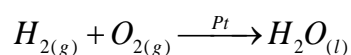
4

ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

4. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Κάθε σύστημα διαφόρων χημικών ουσιών, που σε σταθερή θερμοκρασία δεν μεταβάλλει τη σύστασή του με το χρόνο, θεωρείται ότι βρίσκεται σε χημική ισορροπία. Πρέπει όμως πάντα να γίνεται διάκριση μεταξύ της *πραγματικής ή αλλιώς θερμοδυναμικής ισορροπίας* και μιας *φαινομενικής*, η οποία ενδεχομένως να οφείλεται σε αντίδραση, που γίνεται πάρα πολύ αργά (με πολύ μικρή ταχύτητα). Το αμετάβλητο της σύστασης, λοιπόν, δεν αποτελεί ασφαλές κριτήριο ύπαρξης πραγματικής θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα συστήματος, που δεν βρίσκεται σε πραγματική θερμοδυναμική ισορροπία, είναι το μίγμα οξυγόνου-υδρογόνου, το οποίο απουσία καταλύτη, βρίσκεται σε κατάσταση όπου δεν παρατηρείται πρακτικά μεταβολή στη σύστασή του. Η προσθήκη όμως λευκοχρύσου (Pt) οδηγεί σε ταχύτατη μεταβολή της σύστασής του λόγω του σχηματισμού ύδατος, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Θεωρούμε, λοιπόν, ότι η παρουσία του καταλύτη οδήγησε το χημικό σύστημα στην πραγματική του θερμοδυναμική ισορροπία. Κλασικό επίσης παράδειγμα συστήματος, που βρίσκεται σε φαινομενική χημική ισορροπία αποτελεί και το σύστημα άνθρακα-οξυγόνο (C-O₂). Σ' αυτό, στις συνηθισμένες θερμοκρασίες, η ταχύτητα σχηματισμού του CO₂, το οποίο αποτελεί και τη θερμοδυναμικά πιθανότερη (σταθερότερη) κατάσταση του συστήματος άνθρακα-οξυγόνο, είναι πολύ μικρή. Η συνύπαρξη αυτή μπορεί να θεωρηθεί ως αποτέλεσμα χημικών τριβών, οι οποίες παρεμποδίζουν την αποκατάσταση της θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Και στις βιολογικές αντιδράσεις ισχύουν ακριβώς τα ίδια, δηλαδή πολλές σημαντικές αντιδράσεις βρίσκονται σε κατάσταση φαινομενικής ισορροπίας και μόνο με την παρέμβαση ενός καταλύτη (ενζύμου) την κατάλληλη χρονική στιγμή λαμβάνει χώρα εντός του οργανισμού επιτάχυνση της δράσης, η οποία αποκαθιστά την πραγματική (θερμοδυναμική) ισορροπία του συστήματος. Στις ιδιαιτερότητες αυτές οφείλεται και η ύπαρξη ζωής στον πλανήτη. Στο Κεφ. 5 της χημικής κινητικής θα δοθεί η εξήγηση αυτής της συμπεριφοράς.

4.1 ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΔΡΑΣΕΩΣ ΤΩΝ ΜΑΖΩΝ

Η επίδραση της μάζας των αντιδρώντων συστατικών ενός χημικού συστήματος στη κατάσταση χημικής ισορροπίας, μελετήθηκε από τους Gultberg και Waage, οι οποίοι διατύπωσαν μαθηματικά την επίδραση αυτή.

Αν θεωρήσουμε δύο ουσίες A και B, οι οποίες αντιδρούν μεταξύ τους σύμφωνα με την εξίσωση



Η ταχύτητα της αντίδρασης v_1 των A και B προς C και D είναι ανάλογη των συγκεντρώσεων των αντιδρωσών ουσιών, και ισχύει

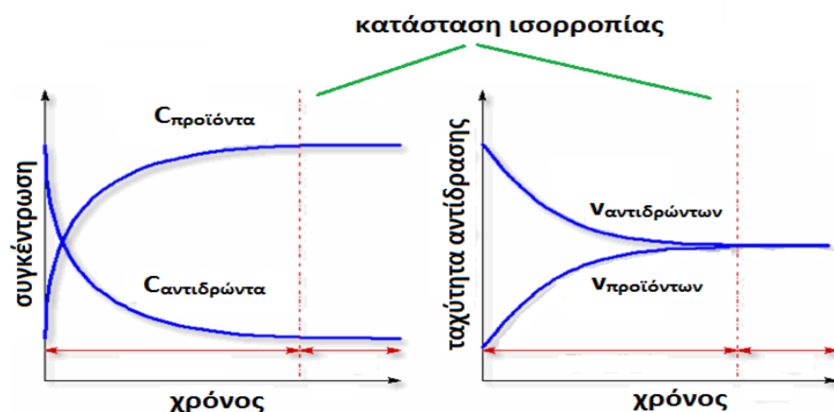
$$v_1 = k_1 C_A C_B \quad (4.2)$$

Αντίστοιχα, για την αντίδραση από τα δεξιά προς τα αριστερά ισχύει

$$v_2 = k_2 C_C C_D \quad (4.3)$$

Οι σταθερές k_1 και k_2 ονομάζονται *σταθερές της ταχύτητας της αντίδρασης*, είναι ανεξάρτητες των συγκεντρώσεων κι εξαρτώνται από τη θερμοκρασία, καθώς και από τη φύση των αντιδραστηρίων. Όπου C_A , C_B , C_C και C_D οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και προϊόντων αντίστοιχα.

Με την πάροδο το χρόνου η συγκέντρωση των A και B ελαττώνεται, ενώ αρχίζει η αύξηση της συγκέντρωσης των προϊόντων C και D. Η ελάττωση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων επιφέρει και μείωση της ταχύτητας της αντίδρασης προς τα δεξιά, ενώ αντιθέτως αυξάνει η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα αριστερά λόγω, αύξησης της συγκέντρωσης των C και D. Στο Σχ. 4.1 δίνονται γραφικά οι μεταβολές που προαναφέρθηκαν.



Σχήμα 4.1: Μεταβολή των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων και προϊόντων μιας χημικής αντίδρασης, καθώς και μεταβολή της ταχύτητας των αντιδράσεων με το χρόνο αντίδρασης.

Όταν οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και προϊόντων αποκτήσουν τιμές τέτοιες, ώστε οι ταχύτητές τους να γίνουν ίσες, τότε το χημικό σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία, η οποία, όπως γνωρίζουμε, είναι δυναμική και όχι στατική (η αντίδραση λαμβάνει χώρα και προς τις δύο κατευθύνσεις με την ίδια ταχύτητα).

Συνεπώς στην κατάσταση ισορροπίας θα ισχύει:

$$v_1 = v_2$$

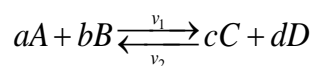
$$k_1 C_A C_B = k_2 C_C C_D$$

$$K_C = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_C C_D}{C_A C_B} \quad (4.4)$$

Όπου C οι συγκεντρώσεις των συμμετεχόντων στην αντίδραση σε σταθερή πίεση.

Η σταθερά K ονομάζεται *σταθερά της χημικής ισορροπίας*, είναι χαρακτηριστική για κάθε αντίδραση και η τιμή της εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία και την πίεση στην περίπτωση συμμετοχής και αερίων στην αντίδραση. Η σταθερά K είναι μια θερμοδυναμική σταθερά και δεν εξαρτάται από τη διαδικασία μέσω της οποίας πραγματοποιείται η αντίδραση, δεν εξαρτάται επίσης από την κατεύθυνση, από την οποία προσεγγίζεται η αντίδραση, και είναι ανεξάρτητη των συγκεντρώσεων των ουσιών που συμμετέχουν σ' αυτή.

Αν η αντίδραση είναι της γενικής μορφής



Τότε για τη σταθερά K στην κατάσταση ισορροπίας ισχύει

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} \quad (4.5)$$

Στις περιπτώσεις που στην αντίδραση συμμετέχουν αέρια, προτιμάται η αντίστοιχη σταθερά K_p , οπότε αντί των συγκεντρώσεων χρησιμοποιούνται οι μερικές πιέσεις των αερίων

$$K_P = \frac{k_1}{k_2} = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \quad (4.6)$$

όπου $P_A, P_B \dots$, οι μερικές πιέσεις των αερίων στη θέση ή κατάσταση της χημικής ισορροπίας.

Γενικά, η σταθερά της χημικής ισορροπίας K μπορεί να εκφραστεί με διαφορετικούς τρόπους, ανάλογα με τη φύση των ουσιών που συμμετέχουν στην αντίδραση, καθώς και τις συνθήκες κάτω από τις οποίες λαμβάνει αυτή χώρα.

- Στις περιπτώσεις που όλα τα συστατικά είναι στην αέρια φάση μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι μερικές πιέσεις των αερίων P_i και η σταθερά συμβολίζεται ως K_p .

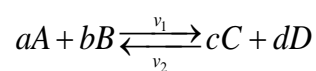
- Όταν η αντίδραση πραγματοποιείται στην υγρή φάση και οι συγκεντρώσεις των ουσιών είναι μικρές, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι το σύστημα συμπεριφέρεται ιδανικά και μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι συγκεντρώσεις C (molL^{-1}), ενώ η απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά στην περίπτωση πυκνών διαλυμάτων κάνει απαραίτητη τη χρήση της *ενεργότητας*, a (=συγκέντρωση X συντελεστή ενεργότητας). Η σταθερά συμβολίζεται ως K_c .
- Εκτός αυτών των περιπτώσεων όπου οι χημικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται σε ομογενή μέσα (*ομογενείς αντιδράσεις*), υπάρχει μεγάλος αριθμός αντιδράσεων, στις οποίες ένα ή περισσότερα από τα συστατικά βρίσκονται δε διαφορετική φάση (π.χ. αέρια, στερεή, υγρή). Σ' αυτήτην περίπτωση η χημική ισορροπία είναι ετερογενής.

Τελικά ο νόμος της δράσεως των μαζών μπορεί να διατυπωθεί ως εξής:

Το γινόμενο των συγκεντρώσεων των προϊόντων μιας αντίδρασης προς το γινόμενο των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων έχει σταθερή τιμή που χαρακτηρίζει τη θέση της χημικής ισορροπίας σε ορισμένη τιμή πίεσης και θερμοκρασίας.

Άσκηση

Να βρεθεί η σχέση μεταξύ των K_c της ακόλουθης αντίδρασης, που βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας, λαμβάνοντας υπόψη ότι αντιδρώντα και προϊόντα βρίσκονται στην αέρια φάση.



4.2 Σχέση της σταθεράς K μιας αντίδρασης με τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας της αντίδρασης ΔG

Μεταξύ της σταθεράς χημικής ισορροπίας K και της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας ΔG μιας αντίδρασης υπάρχει μία σπουδαιότατη σχέση, η οποία μας δίνει το μέτρο της χημικής συγγένειας των αντιδράσεων.

Έστω η γενική χημική αντίδραση



Αν θεωρήσουμε ότι οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και προϊόντων πριν την έναρξη της αντίδρασης (κατάσταση αφετηρίας) είναι C'_A, C'_B, C'_C, C'_D και οι αντίστοιχες όταν στο σύστημα έχει αποκατασταθεί η ισορροπία C_A, C_B, C_C, C_D , τότε για τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας ΔG ισχύει

$$\Delta G = -RT \ln \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} + RT \ln \frac{C_C^{c'} C_D^{d'}}{C_A^{a'} C_B^{b'}} \quad (4.8)$$

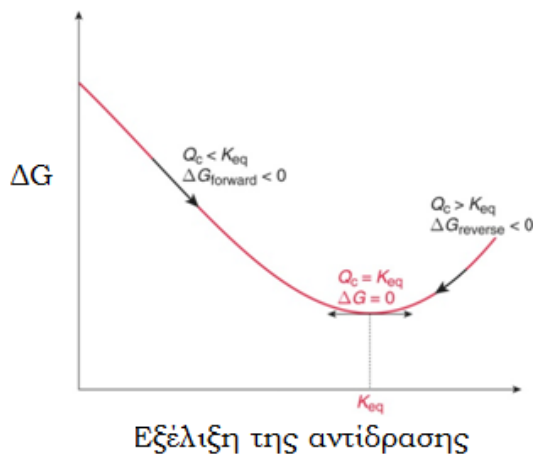
Ο αρνητικός πρώτος όρος στην εξίσωση 4.5 εκφράζει την κατάσταση ισορροπίας, όπου ο λόγος των συγκεντρώσεων ισούται με τη σταθερά της αντίδρασης K, ενώ ο δεύτερος όρος εκφράζει την κατάσταση αφετηρίας, δηλαδή τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και προϊόντων πριν την έναρξη της αντίδρασης. Ο λόγος αυτός των συγκεντρώσεων ονομάζεται *πηλίκο αφετηρίας* και συμβολίζεται με Q.

Η εξίσωση 4.8 μπορεί να γραφεί ως

$$\Delta G = -RT \ln K + RT \ln Q \quad (4.9)$$

είναι γνωστή ως *Γενική σχέση του Van't Hoff* και δίνει τη σχέση μεταξύ της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας ΔG και της σταθεράς K της χημικής ισορροπίας μιας χημικής αντίδρασης.

Η χημική συγγένεια, άρα και το ΔG, όπως φαίνεται και στο Σχ. 4.2, κατά τη διάρκεια μιας αντίδρασης μεταβάλλεται συνεχώς και μηδενίζεται, όταν το σύστημα φτάσει στην κατάσταση (θέση) ισορροπίας του. Όσο μεγαλύτερη και αρνητικότερη είναι η διαφορά μεταξύ της κατάστασης αφετηρίας και της κατάστασης ισορροπίας, τόσο μεγαλύτερη είναι και η χημική συγγένεια των ουσιών που αντιδρούν.



Σχήμα 4.2: Μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας κατά τη διεξαγωγή μιας αντίδρασης

Στις περιπτώσεις που

- $\Delta G < 0$, πρόκειται για μια αυθόρμητη αντίδραση,

- ενώ όταν $\Delta G=0$ η αντίδραση βρίσκεται σε ισορροπία και η ταχύτητα από τα αριστερά προς τα δεξιά είναι ίση με την αντίστοιχη από τα δεξιά προς τα αριστερά (δυναμική ισορροπία).
- Όταν όμως το $\Delta G>0$, η αντίδραση δεν μπορεί να λάβει χώρα αυθόρμητα (η αρχική κατάσταση είναι πιο σταθερή). Σ' αυτή την περίπτωση αυθόρμητη είναι η αντίδραση από τα δεξιά προς τα αριστερά.

Μια αντίδραση για την οποία είναι $\Delta G < 0$ ονομάζεται *εξώεργη*, ενώ όταν ισχύει $\Delta G > 0$ η αντίδραση ονομάζεται *ενδόεργη*.

Στην περίπτωση που οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και προϊόντων στην κατάσταση αφετηρίας επιλεγούν έτσι ώστε το ηηλικό αφετηρίας να είναι ίσο με τη μονάδα ($Q=1$), η εξίσωση 4.9 παίρνει τη μορφή

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K \quad (4.10)$$

Η μεταβολή αυτή της ελεύθερης ενέργειας μεταξύ αντιδρώντων και προϊόντων ονομάζεται *κανονική ή πρότυπη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας της αντίδρασης*, συμβολίζεται με ΔG° και εκφράζει την κινητήρια δύναμη του συστήματος στην πρότυπη κατάσταση, για την πλήρη μετατροπή των αντιδρώντων σε προϊόντα.

Η παραπάνω εξίσωση αποτελεί, ίσως, την πιο σημαντική εξίσωση της Χημικής Θερμοδυναμικής, καθώς συνδέει το θερμοδυναμικό μέγεθος ΔG° με τη σταθερά ισορροπίας K .

Άρα, μία αντίδραση, όταν $Q=1$, μπορεί να πραγματοποιηθεί αυθόρμητα όταν το $\Delta G^{\circ}<0$ ή $K>1$, ενώ όταν $\Delta G^{\circ}>0$ ή $K<1$ η αντίδραση δεν είναι αυθόρμητη.

Στις περιπτώσεις που $Q \neq 1$ η εξίσωση 4.9 παίρνει τη μορφή

$$\Delta G = -RT \ln K + RT \ln Q = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q \quad (4.11)$$

Η αντίδραση είναι αυθόρμητη όταν $K>Q$, άρα $\Delta G<0$ και μη αυθόρμητη όταν $K<Q$, άρα $\Delta G>0$.

4.3 Οι πρότυπες καταστάσεις

Επειδή η γνώση μας για τη φύση της ύλης δεν μας επιτρέπει να υπολογίζουμε απόλυτα μεγέθη, τα οποία περιγράφουν και χαρακτηρίζουν ένα θερμοδυναμικό σύστημα, είμαστε αναγκασμένοι να μετρούμε διαφορές (π.χ. ενέργεια) μεταξύ δύο διαφορετικών καταστάσεων. Για λόγους καθαρά πρακτικούς και για να είναι δυνατή η σύγκριση διαφόρων θερμοδυναμικών καταστάσεων μεταξύ τους, στις Φυσικές Επιστήμες χρησιμοποιείται μια κατάσταση, η οποία αυθαίρετα λαμβάνεται ως πρότυπη κατάσταση και με βάση αυτή, γίνεται η σύγκριση των διαφόρων συστημάτων

μεταξύ τους. Στην περίπτωση των χημικών συστημάτων ως πρότυπη κατάσταση ενός διαλύματος ορίζεται εκείνη, στην οποία οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και προϊόντων είναι ίσες με τη μονάδα ($C=1 \text{ M}$).

Και στην περίπτωση των βιολογικών συστημάτων η υιοθέτηση μιας πρότυπης κατάστασης έχει πολύ μεγάλη σημασία. Τα υδρογονοκατιόντα αποτελούν μια σημαντική παράμετρο των βιολογικών συστημάτων, λόγω της συμμετοχής τους σε πολλές βιοχημικές αντιδράσεις.

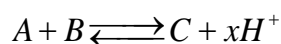
Στα χημικά συστήματα ως πρότυπη κατάσταση των υδρογονοκατιόντων ορίζεται η συγκέντρωση $C_{H^+}=1 \text{ M}$ ($\text{pH}=0$, όξινο περιβάλλον). Αυτή όμως δεν είναι κατάλληλη για τις βιολογικές αντιδράσεις, και για αυτό το λόγο ως βιολογική πρότυπη κατάσταση για τα H^+ επελέγει η $C=10^{-7}\text{M}$ ($\text{pH}=7$, ουδέτερο περιβάλλον). Σ' αυτές τις περιπτώσεις οι θερμοδυναμικές συναρτήσεις X συμβολίζονται ως X' (π.χ. $\Delta G^{\circ'}$, $\Delta H^{\circ'}$, $\Delta S^{\circ'}$).

Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα διαφορετικές τιμές για τη μεταβολή της πρότυπης ελεύθερης ενέργειας ΔG° μεταξύ της χημικής και βιοχημικής (βιολογικής) θεώρησης ενός θερμοδυναμικού συστήματος.

Η εξίσωση 4.10 στις βιοχημικές αντιδράσεις παίρνει τη μορφή

$$\Delta G^{\circ'} = -RT \ln K' \quad (4.12)$$

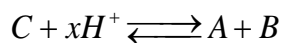
Στην περίπτωση που κατά τη διεξαγωγή μιας βιολογικής αντίδρασης λαμβάνει χώρα παραγωγή υδρογονοκατιόντων



η σχέση μεταξύ της ΔG° και $\Delta G^{\circ'}$ είναι

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G^{\circ'} + 39.93x \text{ kJmol}^{-1} \text{ σε σταθερή θερμοκρασία } T=298 \text{ K} \quad (4.13)$$

ενώ, αντίθετα στις περιπτώσεις κατανάλωσης υδρογονοκατιόντων



η σχέση γίνεται

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G^{\circ'} - 39.93x \text{ kJmol}^{-1} \text{ σε σταθερή θερμοκρασία } T=298 \text{ K} \quad (4.14)$$

όπου x ο αριθμός των παραγόμενων ή καταναλισκόμενων H^+ .

Στις βιοχημικές αντιδράσεις, στις οποίες δεν συμμετέχουν τα ιόντα H^+ , η $\Delta G^{\circ'}$ ταυτίζεται με τη ΔG° .

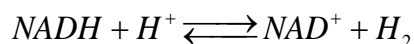
Η γενική σχέση του Van't Hoff για τις βιοχημικές αντιδράσεις δίνεται από τη σχέση

$$\Delta G = -RT \ln K' + RT \ln Q = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q \quad (4.15)$$

Παράδειγμα 1

NAD⁺ και NADH είναι η οξειδωμένη και ανοιγμένη μορφή τουνικοτιναμιδο-αδενινο-δινουκλεοτιδίου.

Για την οξείδωση του NADH ισχύει



Να υπολογισθούν οι τιμές των παρακάτω σταθερών της αντίδρασης

ΔG° , K και K', γνωρίζοντας ότι $\Delta G^{\circ} = -21.8 \text{ kJmol}^{-1}$

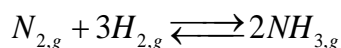
Επίσης, να υπολογισθεί η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας της αντίδρασης χρησιμοποιώντας τη φυσικοχημική και τη βιολογική πρότυπη κατάσταση.

Δίδονται $C_{NADH} = 1.5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{H^+} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{NAD^+} = 4.6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $P_{H_2} = 0.010 \text{ bar}$

Αποτελέσματα: $K = 6.610^{-3}$, $K' = 6.610^{-4}$, $\Delta G^{\circ} = 18.13 \text{ kJmol}^{-1}$, $\Delta G^{\circ} = -10.3 \text{ kJmol}^{-1}$.

Παράδειγμα 2

Η πρότυπη ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης



είναι $\Delta G^{\circ} = -32,9 \text{ kJ}$

Να υπολογιστεί η ελεύθερη ενέργεια, όταν η μερική πίεση κάθε αερίου είναι 100 atm.

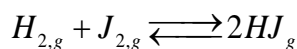
Υπολογίζουμε την τιμή του Q_P :

$$Q_P = \frac{P_{NH_3}^2}{(P_{N_2}P_{H_2}^3)} = \frac{100^2}{(100 \cdot 100^3)} = 10^{-4}, \text{ συνεπώς, η τιμή της } \Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q$$

$$= -55,7 \text{ kJ}$$

Παράδειγμα 3

Η πρότυπη ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης



$\Delta G^{\circ} = -2,60 \text{ kJ}$

Να υπολογιστεί η ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης ΔG όταν $P_{H_2} = 4,26 \text{ atm}$, $P_{I_2} = 0,024 \text{ atm}$ και $P_{HI} = 0,23 \text{ atm}$

4.4 Εξάρτηση της σταθεράς K από τη θερμοκρασία και την πίεση

Η παραγωγή της σχέσης

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$$

ως προς τη θερμοκρασία υπό σταθερή πίεση καταλήγει στη σχέση

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (4.16)$$

η οποία ονομάζεται *θερμοδυναμική εξίσωση του Van't Hoff* και η οποία μας επιτρέπει να προβλέψουμε την κατεύθυνση, προς την οποία θα μεταβληθεί η κατάσταση ισορροπίας (K) με τη μεταβολή της θερμοκρασίας.

Ανάλογα με την τιμή της ΔH (θερμότητα της αντίδρασης) στην εξίσωση 4.16 διακρίνουμε τις εξής περιπτώσεις

■ $\Delta H > 0$

Πρόκειται για αντιδράσεις, όπου η αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει, σύμφωνα με την εξίσωση 4.16, αύξηση της σταθεράς K. Οι αντιδράσεις αυτές ονομάζονται *ενδόθερμες αντιδράσεις*.

■ $\Delta H < 0$

Πρόκειται για αντιδράσεις, όπου η αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει, σύμφωνα με την εξίσωση 4.16, μείωση της σταθεράς K. Οι αντιδράσεις αυτές ονομάζονται *εξώθερμες αντιδράσεις*.

Για μικρές, σχετικά, περιοχές θερμοκρασιών η ΔH μπορεί να θεωρηθεί ανεξάρτητη της θερμοκρασίας και η ολοκλήρωση της εξ. 4.16 μας οδηγεί στη σχέση

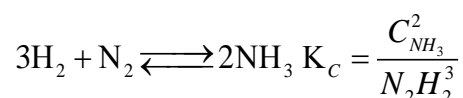
$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (4.17)$$

η οποία ονομάζεται *ολοκληρωμένη εξίσωση του Van'tHoff*. Με τη βοήθειά της μπορεί να υπολογισθεί η σταθερά K σε μια θερμοκρασία, όταν είναι γνωστή η K σε μια άλλη θερμοκρασία, ή γνωρίζοντας τις K σε δύο θερμοκρασίες, να υπολογισθεί η θερμότητα της αντίδρασης ΔH .

4.5 Αρχή προ της βίας ή αρχή του Le Chatelier

Αρχή του Le Chatelier: Όταν σε ένα χημικό σύστημα, που βρίσκεται σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας, αλλάξουμε τις συνθήκες (ασκήσουμε βία), αυτό μετατοπίζει τη θέση της ισορροπίας του προς εκείνη την κατεύθυνση, προς την οποία επιτυγχάνει τη μερική ή πλήρη αντιστάθμιση της βίας που ασκείται εξωτερικά.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η σύνθεση της αμμωνίας από H_2 και N_2 .



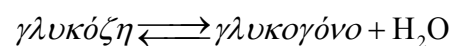
Η αντίδραση είναι εξώθερμη ($\Delta H < 0$) και συνοδεύεται με μείωση του όγκου. Σύμφωνα με την αρχή του Le Chatelier, η αύξηση της θερμοκρασίας θα επιφέρει μετατόπιση της δράσης από τα δεξιά προς τα αριστερά, ώστε να αντισταθμισθεί η προσφερόμενη ενέργεια με μορφή θερμότητας. Άρα, για την αύξηση της απόδοσης παραγωγής αμμωνίας, πρέπει να επιλεγούν όσο το δυνατό χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η αύξηση της πίεσης από την άλλη μεριά κινητοποιεί το σύστημα προς εκείνη την κατεύθυνση στην οποία έχουμε ελάττωση του όγκου, με στόχο την εξισορρόπηση της βίας που ασκείται σ' αυτόν (αύξηση της εξωτερικής πίεσης). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη μετατόπιση της αντίδρασης προς τα δεξιά, άρα για παραγωγή αμμωνίας. Οι περισσότερες αντιδράσεις στους ζωντανούς οργανισμούς είναι αμφίδρομες και η ισορροπία τους παρουσιάζει μεγάλο βιοχημικό ενδιαφέρον. Παράδειγμα τέτοιων αντιδράσεων με βιολογικό ενδιαφέρον αποτελεί και το σύστημα γλυκόζης-γλυκογόνου.

Παράδειγμα

Η περιεκτικότητα γλυκόζης στο αίμα κυμαίνεται μεταξύ 65 -100 mg/100 mL αίματος και ρυθμίζεται με την τροφή, την άσκηση και τη χρησιμοποίηση ενός εφεδρικού ζακχάρου του γλυκογόνου.

Σε κανονικές συνθήκες η ποσότητα της γλυκόζης, που εισάγεται με τις τροφές, είναι αρκετή για να διατηρηθεί η συγκέντρωσή της σε φυσιολογικά όρια. Η περίσσεια της γλυκόζης μετατρέπεται σε γλυκογόνο και αποθηκεύεται στους μύες και στο ήπαρ.

Η ισορροπία μεταξύ τους δίνεται από τη σχέση



Η ταχύτητα είναι ίδια προς τα αριστερά και προς τα δεξιά και το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία.

Η διατάραξη της ισορροπίας μπορεί να επέλθει με

- ❖ μη πρόσληψη γλυκόζης με τροφές.
Η αντίδραση θα κινητοποιηθεί προς τα αριστερά, ώστε να σχηματισθεί από τη διάσπαση του γλυκογόνου νέα ποσότητα γλυκόζης,
- ❖ πρόσληψη μεγάλης ποσότητας γλυκόζης με τροφές.
Η αντίδραση θα κινητοποιηθεί προς τα δεξιά και θα δημιουργηθεί νέα ποσότητα γλυκογόνου,
- ❖ ελάττωση της γλυκόζης με άσκηση.
Μεταβολισμός της γλυκόζης για παραγωγή ενέργειας, άρα μείωση της γλυκόζης με αποτέλεσμα τη μετατόπιση της αντίδρασης προς τα αριστερά.

Σύμφωνα με την αρχή του LeChatelier, ανάλογα με τη διαταραχή (εξωτερική βία) λαμβάνει χώρα μετατόπιση της αντίδρασης γλυκόζης-γλυκογόνου προς τα αριστερά ή προς τα δεξιά για αποκατάσταση της ισορροπίας.

Η αρχή του LeChatelier, παρά τον ποιοτικό της χαρακτήρα, έχει μεγάλη πρακτική σημασία, διότι μπορούμε να καθοδηγήσουμε τις χημικές αντιδράσεις με την κατάλληλη επιλογή των εξωτερικών συνθηκών, ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη δυνατή απόδοσή τους.

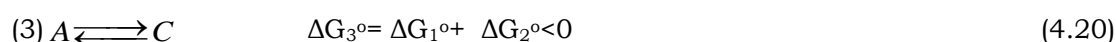
4.6 Σύζευξη αντιδράσεων

Ο μεταβολισμός είναι μια σειρά συνδεδεμένων χημικών αντιδράσεων, οι οποίες αρχίζουν με ένα ιδιαίτερο μόριο, το οποίο μετατρέπουν σε ένα άλλο μόριο ή μόρια με έναν προσεκτικά καθορισμένο τρόπο. Στο κύτταρο υπάρχουν πολλές τέτοιες πορείες, οι οποίες είναι αλληλοεξαρτώμενες και η δραστηριότητά τους συντονίζεται από εξαιρετικά ευαίσθητα μέσα επικοινωνίας, στα οποία επικρατούν τα ένζυμα.

Μπορούμε να διαιρέσουμε τις μεταβολικές πορείες σε δύο μεγάλες κατηγορίες: (1) εκείνες που μετατρέπουν την ενέργεια των καύσιμων μορίων σε βιολογικά χρήσιμες μορφές και (2) εκείνες που χρειάζονται ενέργεια για να προχωρήσουν.

Πολλές όμως από αυτές τις αντιδράσεις είναι θερμοδυναμικά μη επιτρεπτές ($\Delta G > 0$). Η σύνδεση π.χ. πολλών μικρών μορίων αμινοξέων σε ένα μεγάλο πρωτεϊνικό μόριο αποτελεί παράδειγμα μη αυθόρμητης διεργασίας. Εντούτοις, οι βιολογικοί οργανισμοί συνθέτουν πρωτεΐνες από αμινοξέα. Οι βιολογικοί οργανισμοί επιτελούν επίσης και πολλές άλλες παρόμοιες μη αυθόρμητες διεργασίες. Η επίτευξη αυτών των αντιδράσεων είναι όμως δυνατή μέσω της σύζευξής τους με άλλες κατάλληλες αντιδράσεις. Το φαινόμενο της σύζευξης αντιδράσεων χρησιμοποιείται ευρύτατα στα βιολογικά συστήματα και έχει σαν αποτέλεσμα την πραγματοποίηση θερμοδυναμικά μη αυθόρμητων αντιδράσεων, όταν αυτές συνδυασθούν με θερμοδυναμικά επιτρεπτές αντιδράσεις, στις οποίες συμμετέχουν ένα ή περισσότερα από τα συστατικά της πρώτης αντίδρασης, με την έννοια ότι το προϊόν της μιας είναι αντιδρών στην επόμενη.

Ένα απλό παράδειγμα αποτελούν οι παρακάτω εξισώσεις, οι οποίες οδηγούν στη μετατροπή του A σε C μέσω του ενδιάμεσου προϊόντος B. Η ύπαρξη ενός ενδιάμεσου, το οποίο είναι προϊόν στην πρώτη αντίδραση και αντιδρών στη δεύτερη ή αντίστροφα αντιδρών στη πρώτη και προϊόν στη δεύτερη, μας επιτρέπει με βάση τη θερμοδυναμική να υπολογίσουμε τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας σε πρότυπες συνθήκες κατά τη μετατροπή του A σε C ως άθροισμα των ΔG° των δύο αντιδράσεων.



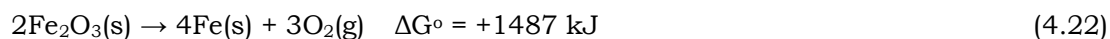
Δηλαδή, η ολική μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας για μια σειρά χημικά συζευγμένων αντιδράσεων ισούται με το άθροισμα των επιμέρους μεταβολών ελεύθερης ενέργειας.

Αν, κάτω από πρότυπες συνθήκες, η ένωση Α δεν μπορεί να μετατραπεί αυθόρμητα σε Β, διότι η ΔG_1° είναι θετική, αλλά η μετατροπή της Β σε C κάτω από πρότυπες συνθήκες είναι θερμοδυναμικά εφικτή ($\Delta G_2^\circ < 0$), τότε στην περίπτωση που το αλγεβρικό άθροισμα ΔG_3° των δύο αντιδράσεων είναι αρνητικό οδηγεί και στην αυθόρμητη τέλεση της αντίδρασης 3, δηλαδή της μετατροπής του Α σε C.

Έτσι, μια αντίδραση θερμοδυναμικά ευνοούμενη είναι δυνατό να ωθήσει μια αντίδραση θερμοδυναμικά μη ευνοούμενη, με την οποία είναι συζευγμένη. Στο παράδειγμα αυτό, οι αντιδράσεις συζευγνύονται από το κοινό χημικό ενδιάμεσο Β.

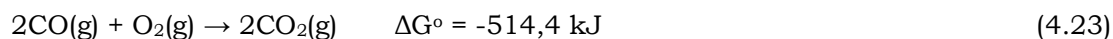
Παράδειγμα 1

Ένα απλό παράδειγμα καθαρά χημικής φύσης είναι το εξής: Έστω ότι θέλουμε να πάρουμε μεταλλικό σίδηρο από σιδηρομετάλλευμα. Η εξίσωση για την απευθείας διάσπαση οξειδίου του σιδήρου (III), τη σιδηρούχο ουσία του ορυκτού αιματίτης, είναι

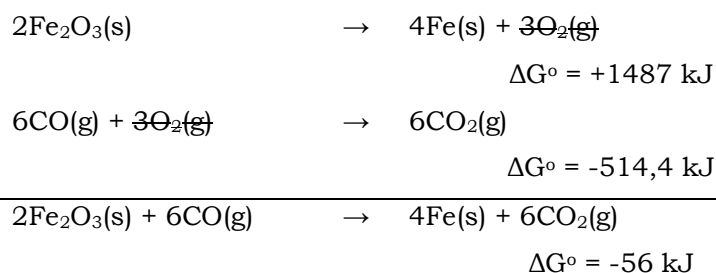


Η αντίδραση αυτή είναι σαφώς μη αυθόρμητη, επειδή η ΔG° έχει μεγάλη θετική τιμή. Το μη αυθόρμητο αυτής της αντίδρασης βρίσκεται σε συμφωνία με την κοινή πείρα. Ο σίδηρος τείνει να σκουριάζει στον αέρα, επειδή ενώνεται με οξυγόνο, άρα αυθόρμητη είναι η αντίδραση από τα δεξιά προς τα . Δεν περιμένει κανείς ένα σκουριασμένο κλειδί να μετατραπεί αυθόρμητα σε γυαλιστερό σίδηρο και οξυγόνο. Αυτό δεν σημαίνει ότι δεν μπορούμε να μετατρέψουμε οξείδιο του σιδήρου (III) σε μεταλλικό σίδηρο, απλά σημαίνει ότι πρέπει να προσφέρουμε έργο στο οξείδιο του σιδήρου (III), προκειμένου αυτό να αναχθεί σε μέταλλο. Στην πραγματικότητα πρέπει να βρούμε έναν τρόπο να συζεύξουμε αυτή τη μη αυθόρμητη αντίδραση με κάποια που να είναι αρκετά αυθόρμητη, δηλαδή με κάποια που να έχει μία πιο αρνητική ΔG° .

Ας δούμε τώρα την αυθόρμητη αντίδραση μονοξειδίου του άνθρακα με οξυγόνο (καύση του CO) προς CO_2 :

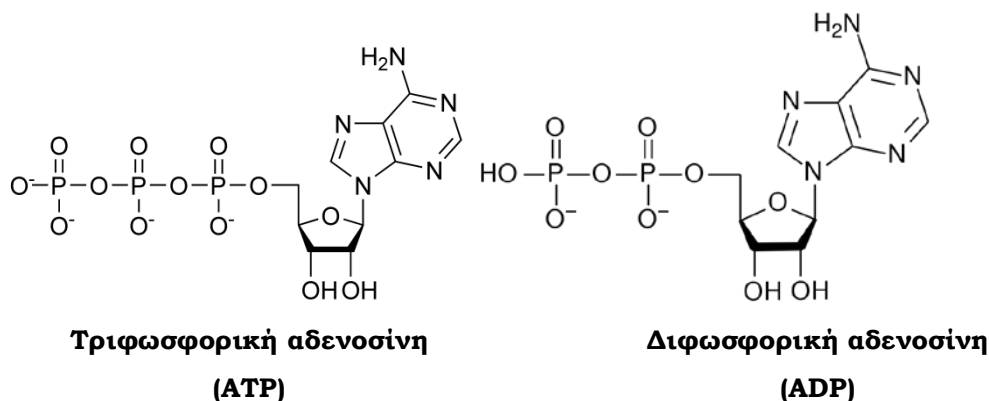


Για 3 mol O_2 η ΔG° είναι -1543 kJ, ποσότητα που υπερκαλύπτει αυτή της απευθείας διάσπασης των 2 mol Fe_2O_3 στα στοιχεία του. Ας προσθέσουμε τις δύο αντιδράσεις:



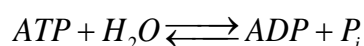
Το καθαρό αποτέλεσμα είναι η αναγωγή του οξειδίου του σιδήρου (III) προς μεταλλικό σίδηρο από την αντίδραση του οξειδίου με μονοξείδιο του άνθρακα (σύζευξη των αντιδράσεων 4.22 και 4.23). Πρόκειται για την αντίδραση που γίνεται μέσα στην υψικάμνο, όπου βιομηχανικά το σιδηρομετάλλευμα ανάγεται σε σίδηρο.

Η ιδέα της σύζευξης δύο χημικών αντιδράσεων, μίας μη αυθόρμητης με μία αυθόρμητη αντίδραση, για να προκύψει τελικά μία αυθόρμητη μεταβολή, είναι πολύ χρήσιμη, ιδιαίτερα κατά τη μελέτη των βιοχημικών αντιδράσεων. Καταλυτικό ρόλο στη σύζευξη των βιοχημικών αντιδράσεων παίζει το μόριο τριφωσφορική αδενοσίνη ή ATP.



Σχήμα 4.3: Στο σχήμα δίνονται οι ιοντικές δομές της τριφωσφορικής αδενοσίνης (ATP) και της διφωσφορικής αδενοσίνης (ADP). Οι δακτύλιοι έχουν στις γωνίες άτομα άνθρακα.

Η τριφωσφορική αδενοσίνη ή ATP (βλέπε Σχ. 4.3) είναι ένα μόριο, που περιέχει μία τριφωσφορική ομάδα, η οποία αντιδρά με νερό παρουσία ενός ενζύμου (βιοχημικός καταλύτης) παρέχοντας διφωσφορική αδενοσίνη, ADP, και φωσφορικό ιόν, αντίδραση που συνοδεύεται με απελευθέρωση ενέργειας.



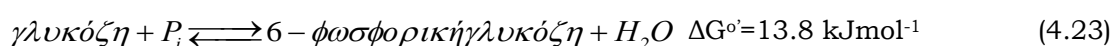
Η αντίδραση έχει αρνητική πρότυπη ελεύθερη ενέργεια $\Delta G^\circ = -30.5 \text{ kJmol}^{-1}$, άρα πρόκειται για μια αυθόρμητη αντίδραση. Τα μόρια ATP ενεργούν ως "βιολογικές μπαταρίες" οι οποίες διατηρούν την ενέργεια μέχρι ν' απαιτηθεί αυτή σε διάφορες βιολογικές διεργασίες, όπως η ενεργή μεταφορά, σύνθεση νέων υλικών, μετάδοση νευρικών παλμών και η συστολή των μυών.

Στη συνέχεια δίνονται δύο παραδείγματα βιοχημικών αντιδράσεων, όπου φαίνεται ο ρόλος της σύζευξης στη τέλεση θερμοδυναμικά μη επιτρεπών αντιδράσεων.

Παράδειγμα 2

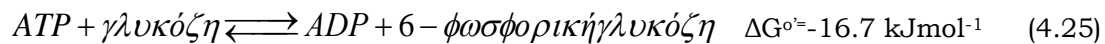
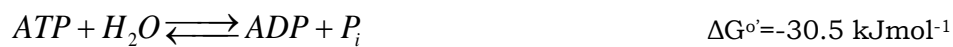
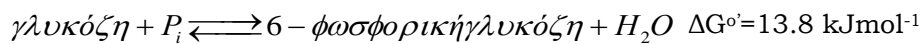
Σύνθεση της 6-φωσφορικής γλυκόζης

Η σύνθεση της 6-φωσφορικής γλυκόζης είναι το πρώτο βήμα στη χρησιμοποίηση της γλυκόζης από πολλούς οργανισμούς και γίνεται σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση





Η θετική τιμή της ΔG° δείχνει ότι υπό πρότυπες συνθήκες η αντίδραση (4.23) δεν μπορεί να λάβει χώρα αυθόρμητα. Αντίθετα η αντίδραση (4.24) της υδρόλυσης του ATP είναι μια αυθόρμητη αντίδραση και επιπλέον μοιράζεται με την αντίδραση (4.23) τα κοινά ενδιάμεσα H_2O και P_i . Οι δύο αυτές αντιδράσεις μπορούν να εκφραστούν ως διαδοχικές



Η ολική μεταβολή της πρότυπης ελεύθερης ενέργειας της συνολικής αντίδρασης είναι αρνητική, άρα μπορεί να γίνει αυθόρμητα η μετατροπή της γλυκόζης σε 6-φωσφορική γλυκόζη. Ο τρόπος σχηματισμού της 6-φωσφορικής γλυκόζης διαφέρει από την αντίδραση 4.23, αλλά το τελικό αποτέλεσμα είναι το ίδιο. Όπως ήδη αναφέρθηκε στα προηγούμενα κεφάλαια, στις θερμοδυναμικές μελέτες δεν λαμβάνεται υπόψη ο δρόμος που ακολουθεί μια διεργασία, αλλά μόνο η αρχική και τελική κατάστασή της.

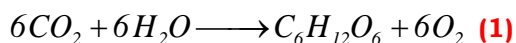
Η διερεύνηση που κάναμε μας επιτρέπει να δούμε κατά πόσο μια χημική/βιοχημική αντίδραση μπορεί να πραγματοποιηθεί κάτω από πρότυπες συνθήκες χρησιμοποιώντας την πρότυπη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας ΔG° . Στην πραγματικότητα όμως οι συστάσεις των συμμετεχόντων σε μια αντίδραση σε πραγματικές συνθήκες διαφέρουν πολύ από τις πρότυπες. Σε αυτές τις περιπτώσεις πρέπει να λαμβάνονται υπόψη και οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και προϊόντων, δηλαδή η κατάσταση αφετηρίας, χρησιμοποιώντας τη γενική εξίσωση του Van'tHoff και η διερεύνηση να γίνεται με χρήση της ΔG αντί της ΔG° .

Παράδειγμα 3

Βιοσύνθεση και διάσπαση της γλυκόζης

Σύνθεση της γλυκόζης

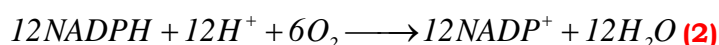
Η απευθείας σύνθεση της γλυκόζης από το CO_2 δίνεται από την παρακάτω αντίδραση



Η πρότυπη ελεύθερη ενέργεια Gibbs της αντίδρασης είναι $\Delta G_{1^{\circ}} = 2872 \text{ kJmol}^{-1} > 0$ και επομένως πρόκειται για μια μη αυθόρμητη αντίδραση. Στη φύση η σύνθεση της

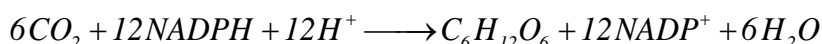
γλυκόζης πραγματοποιείται σε πολλά μικρά στάδια, συνδυάζοντας την αντίδραση αυτή με αντιδράσεις οι οποίες είναι θερμοδυναμικά επιτρεπτές (αυθόρμητες) και οι οποίες παρέχουν την απαραίτητη ενέργεια για τη σύνθεση της γλυκόζης. Οι αντιδράσεις αυτές είναι η διάσπαση του NADPH και η μετατροπή του ATP σε ADP.

Η διάσπαση του NADPH δίνεται από την παρακάτω αντίδραση

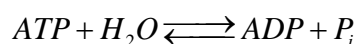


Με $\Delta G_2^\circ = -2640 \text{ KJmol}^{-1}$

Για το συνδυασμό των αντιδράσεων 1 και 2

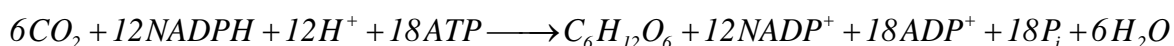


ισχύει $\Delta G_3^\circ = \Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ = 2872 - 2640 = 232 \text{ KJmol}^{-1}$. Παρατηρούμε ότι η ελεύθερη ενέργεια ΔG_3° κατά τη σύζευξη των αντιδράσεων 1 και 2 εξακολουθεί να είναι θετική, άρα δεν είναι δυνατή η τέλεση της κάτω από αυτές τις συνθήκες. Για το σχηματισμό της γλυκόζης χρειάζεται ένας επιπλέον συνδυασμός των αντιδράσεων 1 και 2 με την ενζυματική διάσπαση 18 μορίων ATP προς ADP σύμφωνα με την αντίδραση



Η οποία όπως είδαμε προηγουμένως έχει μία ελεύθερη ενέργεια $\Delta G_4^\circ = -30.5 \text{ kJmol}^{-1}$

Έτσι η συνολική αντίδραση για τη σύνθεση της γλυκόζης είναι



Με μια ελεύθερη ενέργεια

$\Delta G_5^\circ = \Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ + 18\Delta G_4^\circ = 2872 - 2649 + 18(-30.5) = -317 \text{ KJmol}^{-1}$. Η αρνητική τιμή της ελεύθερης ενέργειας, κατά τον συνδυασμό των αντιδράσεων κάνει δυνατή τη σύνθεση της γλυκόζης.

Ο παρακάτω πίνακας δίνει την πρότυπη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας μερικών αντιπροσωπευτικών χημικών αντιδράσεων. Παρατηρήστε ότι η υδρόλυση απλών εστέρων, αμιδίων, πεπτιδίων και γλυκοζιδίων, όπως επίσης και οι αναδιατάξεις και οι αφαιρέσεις νερού, συνοδεύονται από σχετικά μικρές πρότυπες μεταβολές ελεύθερης ενέργειας, ενώ αντίθετα η υδρόλυση των όξινων ανυδριτών συνοδεύεται από σχετικά μεγάλη πρότυπη μεταβολή ελεύθερης ενέργειας. Η πλήρης οξείδωση οργανικών ενώσεων, όπως η γλυκόζη ή το παλμιτικό, σε CO_2 και H_2O , η οποία στα κύτταρα απαιτεί πολλά βήματα, οδηγεί σε πολύ μεγάλη ελάττωση της πρότυπης ελεύθερης ενέργειας. Η πρότυπη μεταβολή ελεύθερης ενέργειας υποδηλώνει πόση ελεύθερη ενέργεια προκύπτει από μία αντίδραση υπό *πρότυπες συνθήκες*. Για την περιγραφή της ενέργειας η οποία εκλύεται υπό τις συνθήκες που επικρατούν στο κύτταρο, είναι απαραίτητη μία έκφραση για την *πραγματική* μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας.

Πίνακας 4.1: Πρότυπη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας μερικών βιοχημικών αντιδράσεων με pH 7.0 και θερμοκρασία 25°C (298K)

Τύπος αντίδρασης	ΔG°	
	(kJ/mol)	(kcal/mol)
Αντιδράσεις υδρόλυσης		
Όξινοι ανυδρίτες		
Οξικός ανυδρίτης + H ₂ O → 2 οξικό	-91.1	-21.8
ATP + H ₂ O → ADP + Pi	-30.5	-7.3
ATP + H ₂ O → AMP + PPi	-45.6	-10.9
PPi + H ₂ O → 2Pi	-19.2	-4.6
UDP – γλυκόζη + H ₂ O → UMP + 1 – φωσφορική γλυκόζη	-43.0	-10.3
Εστέρες		
Οξικό αιθύλιο + H ₂ O → αιθανόλη + οξικό	-19.6	-4.7
6 – φωσφορική γλυκόζη + H ₂ O → γλυκόζη + Pi	-13.8	-3.3
Αμιδία και πεπτιδία		
Γλουταμίνη + H ₂ O → γλουταμινικό + NH ₄ ⁺	-14.2	-3.4
Γλυκυλογλυκίνη + H ₂ O → 2 γλυκίνη	-9.2	-2.2
Γλυκοζίδια		
Μαλτόζη + H ₂ O → 2 γλυκόζη	-15.5	-3.7
Λακτόζη + H ₂ O → γλυκόζη + γαλακτόζη	-15.9	-3.8
Αναδιατάξεις		
1 – φωσφορική γλυκόζη → 6 – φωσφορική γλυκόζη	-7.3	-1.7
6 – φωσφορική φρουκτόζη → 6 – φωσφορική γλυκόζη	-1.7	-0.4
Αφαίρεση νερού		
Μηλικό → φουμαρικό + H ₂ O	3.1	0.8
Οξειδώσεις με μοριακό οξυγόνο		
Γλυκόζη + 6O ₂ → 6CO ₂ + 6H ₂ O	-2,840	-686
Παλμιτικό + 23O ₂ → 16CO ₂ + 16H ₂ O	-9,770	-2,338

Κεφάλαιο

5

ΜΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

5.1 Εισαγωγή

Η ανάμειξη δύο ή περισσότερων ουσιών, οι οποίες δεν αντιδρούν μεταξύ τους, δημιουργούν μείγματα τα οποία ονομάζονται *συστήματα διασποράς*. Τα συστήματα αυτά μπορεί να είναι το αποτέλεσμα της ανάμειξης 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 την 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 5.1.

Πίνακας 5.1: Τύποι συστημάτων διασποράς

Τύπος συστήματος	Μέγεθος σωματιδίων/ Παραδείγματα	Χαρακτηριστικά γνωρίσματα
Αδρομερή	5·10 ⁻⁵ 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	5·10 ⁻⁵ -10 ⁻⁷ 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 cm Διαλύματα καλαμο- σακχάρου, χλωριούχου νατρίου, κ.α.	Διέρχονται από τους υπέρηθμούς Μεγάλη ταχύτητα διάχυσης Δεν είναι ορατά με το υπερμικροσκόπιο

Από τα προαναφερθέντα συστήματα το μεγαλύτερο ενδιαφέρον έχουν 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 αέρια διαλυμένα σε υγρά, σε 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. Τα ηλεκτρολυτικά διαλύματα θα μελετηθούν στα επόμενα κεφάλαια (Κεφ. 6 και 8).

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). Ο βαθμός ανάμιξης δύο υγρών μεταξύ τους εξαρτάται από τη φύση των υγρών, καθώς και από τη 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*.

Το μεγαλύτερο ενδιαφέρον στις φυσικές επιστήμες και ειδικά στην Βιολογία, παρουσιάζουν τα συστήματα εκείνα στα οποία ως διαλύτης χρησιμοποιείται το νερό.

5.2 Μονάδες συγκέντρωσης

Κατά την ποσοτική μελέτη των διαλυμάτων είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε τη σύσταση του διαλύματος, δηλαδή τη ποσότητα του διαλύτη και της διαλυμένης ουσίας σ' αυτό. Όπως είναι γνωστό, στη Χημεία, ανάλογα με τις ανάγκες, χρησιμοποιούνται διάφοροι τρόποι έκφρασης της συγκέντρωσης, κάθε ένας εκ των οποίων 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 (ή κ.β.) 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 (ή κ.ο.) σύσταση δίνει τα μέρη βάρους σε 100 mL (0.1 L) διαλύματος.

2. Μοριακότητα κατά βάρος, *molarity*, m

Είναι ο αριθμός των mol ενός συστατικού ανά 1000 g ενός άλλου που θεωρείται διαλύτης. Χρησιμοποιείται σε εκείνες τις περιπτώσεις όπου θέλουμε κατά τη μελέτη να εξαλείψουμε την επίδραση της θερμοκρασίας.

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

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

4. Κανονικότητα, Normality, N

Εκφράζει τον αριθμό των γραμμοισοδυνάμων 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 $27/3=9$). (AB ή MB/μεταβολή τουσθένους).

5. Γραμμομοριακά κλάσματα, N ή X

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

$$N_j = \frac{n_j}{\sum_j n_j} \quad (5.1)$$

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

Ισχύει δε

$$\sum_j N_j = 1 \quad (5.2)$$

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

Στην περίπτωση ενός δυαδικού συστήματος αποτελούμενο από τα υγρά A και B

Ισχύει

$$N_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad N_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad \text{και} \quad N_A + N_B = 1$$

5.3 Μερικά γραμμομοριακά μεγέθη

Για τη θερμοδυναμική μελέτη των συστημάτων που αποτελούνται από περισσότερα του ενός συστατικά, χρησιμοποιούμε τα *μερικά γραμμομοριακά μεγέθη*, τα οποία περιγράφουν τις θερμοδυναμικές ιδιότητες των επί μέρους 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 διαλυμάτων ισχύουν αυστηρά οι προσθετικές ιδιότητες, με αποτέλεσμα κάθε μέση γραμμομοριακή ιδιότητα X του ιδανικού διαλύματος να δίνεται από τη γενική σχέση

$$X = \sum_{j=1} \bar{X}_j N_j \quad (5.3)$$

Όπου \bar{X}_j η μερική γραμμομοριακή ιδιότητα (π.χ. των 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

$$X = N_A \bar{X}_A + N_B \bar{X}_B \quad (5.4)$$

Αυτά που αναφέρθηκαν παραπάνω ισχύουν όταν 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* και εμφανίζουν αποκλίσεις από τις ιδανικές τιμές των θερμοδυναμικών τους παραμέτρων ΔG , ΔH , ΔS και ΔV .

Τα μερικά γραμμομοριακά μεγέθη μπορούν να γίνουν εύκολα κατανοητά αν χρησιμοποιήσουμε ως παράδειγμα τον όγκο ενός 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 μερικός γραμμομοριακός όγκος ορίζεται παρακάτω σύμφωνα με την εξίσωση 5.5.

$$\bar{V}_j = \left(\frac{\partial V}{\partial n_j} \right)_{P,T,n_i} \quad (5.5)$$

Η φυσική σημασία του μερικού γραμμομοριακού όγκου ενός συστατικού j , σε σταθερή πίεση και θερμοκρασία, είναι η αύξηση του όγκου ενός διαλύματος κατά την προσθήκη 1 mole του συστατικού j , 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 τροποποίηση των δυνάμεων που δρουν μεταξύ των μορίων, με αποτέλεσμα τη μεταβολή των θερμοδυναμικών τους ιδιοτήτων με τη σύσταση.

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 . Αν όμως, κάτω από τις ίδιες συνθήκες, το 1 mole CH_3OH προστεθεί σε διάλυμα σύστασης 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 στις προαναφερθείσες συνθήκες, θα είναι 37.65 cm^3

Ο συνολικός όγκος ενός διαλύματος δύο συστατικών A και B θα είναι

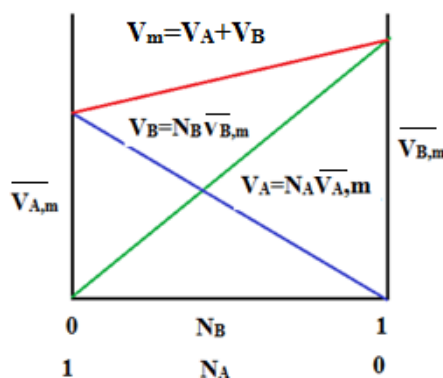
$$V_m = V_A + V_B = N_A \bar{V}_{A,m} + N_B \bar{V}_{B,m} \quad (5.5a)$$

Όπου V_m ο μέσος γραμμομοριακός όγκος του διαλύματος, $\bar{V}_{A,m}$ και $\bar{V}_{B,m}$ 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 ισχύει

$$N_A + N_B = 1$$

Σύμφωνα με την εξίσωση 5.5a, ο μέσος γραμμομοριακός όγκος V_m είναι γραμμική συνάρτηση της σύστασης του διαλύματος. Στο Σχήμα 5.1 δίνεται γραφικά η εξάρτηση των όγκων των δύο υγρών A και B, καθώς και η αντίστοιχη του διαλύματος, από τη σύσταση του συστατικού B.



Σχήμα 5.1: 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 ανάμειξη δύο συστατικών για τη δημιουργία ενός ιδανικού διαλύματος, ο όγκος του είναι ακριβώς ίσος με το άθροισμα των όγκων των επί μέρους συστατικών, καθώς επίσης, ότι κανένα θερμικό αποτέλεσμα δεν παρατηρείται κατά την ανάμειξη (θερμότητα ανάμειξης, $\Delta H=0$).

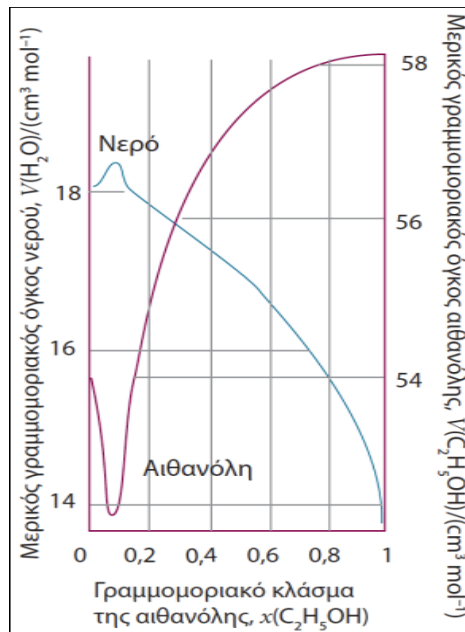
Με αντίστοιχο τρόπο, με αυτόν του υπολογισμού του μερικού γραμμομοριακού όγκου, μπορούν να προσδιορισθούν και τα μερικά γραμμομοριακά μεγέθη της ενθαλπίας, της εντροπίας και της ελεύθερης ενέργειας.

Έχει βρεθεί ότι κατά την ανάμειξη χημικά συγγενών ουσιών που συμπεριφέρονται ιδανικά

- η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας κατά την ανάμειξη 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 $\Delta H=0$

Η προαναφερθείσα, κατά την ανάμειξη δύο υγρών, ιδανική συμπεριφορά παρατηρείται σπάνια και ως επί το πλείστον μεταξύ χημικά συγγενών ουσιών, όπως π.χ. στο σύστημα μεθανόλη-αλκοόλη. Στις περισσότερες όμως περιπτώσεις κατά την ανάμειξη παρατηρείται μη ιδανική συμπεριφορά, η οποία εξωτερικεύεται με την μείωση του συνολικού όγκου και με αλλαγή του θερμικού περιεχομένου. Κατά την ανάμειξη π.χ. του νερού με την αιθανόλη παρατηρείται αισθητή αύξηση της θερμοκρασίας και ελάττωση του συνολικού όγκου (Σχ. 5.2).



Σχήμα 5.2: Εξάρτηση από τη σύσταση, των μερικών γραμμομοριακών όγκων του νερού και της αιθανόλης στους 25 °C και πίεση 1 bar. (Μη ιδανικό διάλυμα)

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

Ένα άλλο πολύ σημαντικό μέγεθος, το οποίο χρησιμοποιείται για τη κατανόηση των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα κατά την 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 τη εξίσωση 5.6

$$\overline{G}_j = \mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{P,T,n_i} \quad (5.6)$$

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

Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs στην περίπτωση ενός δυαδικού διαλύματος, με τα συστατικά A και B, δίνεται, σε αναλογία με την εξίσωση 5.4 και 5.5α, από την παρακάτω εξίσωση

$$G = N_A \mu_A + N_B \mu_B \quad (5.7)$$

Για αέρια διαλύματα δύο συστατικών A και B το χημικό δυναμικό δίνεται, ως συνάρτηση της μερικής πίεσης των A και B, από τις εξισώσεις 5.8 και 5.9

$$\mu_{A,g} = \mu_{A,g}^* + RT \ln P_A \text{ και} \quad (5.8)$$

$$\mu_{B,g} = \mu_{B,g}^* + RT \ln P_B \quad (5.9)$$

Όπου $\mu_{A,g}^*$ και $\mu_{B,g}^*$ το 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 διαλύματος.

Για υγρά διαλύματα δύο συστατικών A και B, το χημικό δυναμικό δίνεται, ως συνάρτηση των γραμμομοριακών κλασμάτων, από τις εξισώσεις 5.10 και 5.11

$$\mu_{A,l} = \mu_{A,l}^* + RT \ln N_A \quad (5.10)$$

$$\mu_{B,l} = \mu_{B,l}^* + RT \ln N_B \quad (5.11)$$

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

5.4 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 δε που αυτά συμπεριφέρονται ιδανικά, ισχύει ο νόμος του Dalton των μερικών πιέσεων (βλέπε Κεφ. 2).

Σύμφωνα με το νόμο του Dalton, η ολική πίεση μίγματος αερίων, 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

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

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

$$\text{όπου } N'_A + N'_B = 1$$

Τα γραμμομοριακά κλάσματα στη αέρια φάση παρίστανται ως N' ή X' , ενώ για 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

$$\mu_{A,g} = \mu_{A,g}^* + RT \ln P_A \quad \text{και} \quad \mu_{B,g} = \mu_{B,g}^* + RT \ln P_B$$

Όπου $\mu_{A,g}^*$ και $\mu_{B,g}^*$ το 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 διαλύματος.

Η εξάρτηση του χημικού δυναμικού από το γραμμομοριακό κλάσμα μπορεί να εκφραστεί επίσης και ως συνάρτηση των γραμμομοριακών κλασμάτων σύμφωνα με τις παρακάτω εξισώσεις

$$\mu_{A,g} = \mu_{A,g}^* + RT \ln N'_A \quad \text{και} \quad \mu_{B,g} = \mu_{B,g}^* + RT \ln N'_B \quad (5.12)$$

Όπου N'_A και N'_B τα γραμμομοριακά κλάσματα των A και B στην αέρια φάση (Όπως θα δούμε και στις επόμενες ενότητες, κατά τη μελέτη των υγρών διαλυμάτων, τα γραμμομοριακά κλάσματα στην αέρια φάση παριστάνονται ως N' , ενώ τα αντίστοιχα στην υγρή φάση ως N).

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, σύμφωνα με την οποία, σε σταθερή θερμοκρασία και υπό την προϋπόθεση ότι η μοριακή κατάσταση του αερίου παραμένει σταθερή, η ποσότητα του που μπορεί να διαλυθεί στη μονάδα όγκου ενός υγρού είναι ανάλογη της πίεσης που εξασκείται στην επιφάνεια του υγρού.

$$C = \frac{m}{V} = KP \quad (5.13)$$

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 5.2: Σταθερά Henry διαφόρων αερίων

Αέριο	K (mMbar ⁻¹)
O ₂	1.25
N ₂	0.65
CH ₄	1.32

Η αύξηση της θερμοκρασίας, στην περίπτωση των αερίων που κατά την διάλυση τους, δεν αλλοιώνουν τις ιδιότητές τους, οδηγεί σε ελάττωση της συγκέντρωσής τους στο υγρό. Για μικρή δε περιοχή θερμοκρασιών η εξάρτηση δίνεται από την εξίσωση 5.14.

$$\ln \frac{C_1}{C_2} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (5.14)$$

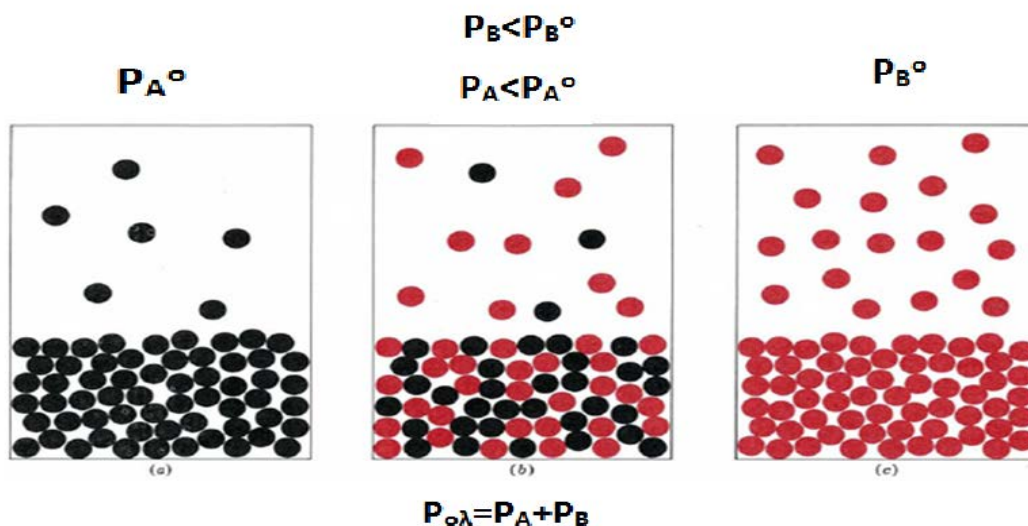
Όπου ΔH η θερμότητα διαλύσεως του αερίου.

5.5 Διαλύματα υγρών σε υγρά

Έστω ένα δυαδικό σύστημα, αποτελούμενο από τα υγρά Α και Β. Γνωρίζουμε ήδη από το κεφάλαιο 2, ότι κάθε καθαρό υγρό σε συγκεκριμένη θερμοκρασία, που βρίσκεται σε ισορροπία με τους υπερκείμενους ατμούς του, έχει μια τάση ατμών P° χαρακτηριστική για το υγρό. Κατά την ανάμειξη δύο υγρών 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 ταπεινώσεως της τάσης των ατμών*) (Βλέπε Σχ. 5.3).

Τα συστήματα αυτά, όπως θα δούμε παρακάτω, μπορεί να συμπεριφέρονται ιδανικά (ακολουθούν το *νόμο του Raoult*), ή να εμφανίζουν θετικές ή, αρνητικές αποκλίσεις από το νόμο αυτό.



Σχήμα 5.3: Τάση ατμών δύο καθαρών υγρών και μίγματος αυτών.

Η ολική τάση ($P_{ολ}$) των ατμών και οι μερικές τάσεις P_A και P_B 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 την αέρια φάση. Συνήθως κατά τη μελέτη των συστημάτων αυτών παριστάνουμε τα γραμμομοριακά κλάσματα των συστατικών στην υγρή φάση με N ή X και 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 σε ένα άλλο, εξαρτάται από τη σχέση των δυνάμεων μεταξύ των ομοειδών και ετεροειδών μορίων που απαρτίζουν το διάλυμα.

Αν θεωρήσουμε ότι αναμειγνύουμε το υγρό Α με το υγρό Β και ορίσουμε τις δυνάμεις μεταξύ των ομοειδών μορίων ως F_{AA} και F_{BB} και τις δυνάμεις μεταξύ των Α και Β μορίων ως F_{AB} , τότε διακρίνουμε τις ακόλουθες τρεις περιπτώσεις στη 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 ($\Delta H=0$) και το διάλυμα συμπεριφέρεται ιδανικά (παραδείγματα στον Πίνακα 5.3).

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

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 5.3).

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

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 5.3).

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. 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, οι μερικές τάσεις ατμών (πιέσεις) των δύο υγρών συστατικών Α και Β, 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

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

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

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 τη τάση των ατμών των καθαρών συστατικών (πριν την ανάμιξη) είναι ανάλογες των γραμμομοριακών κλασμάτων τους (N) στην υγρή φάση. Δηλαδή ισχύει

$$P_A = N_A P_A^o \tag{5.15}$$

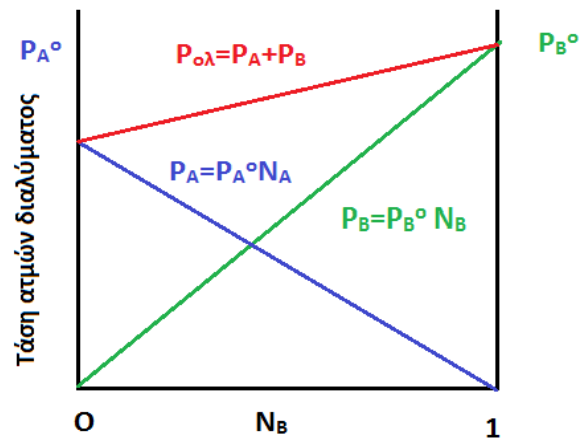
$$P_B = N_B P_B^o \tag{5.16}$$

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 διάλυμα.

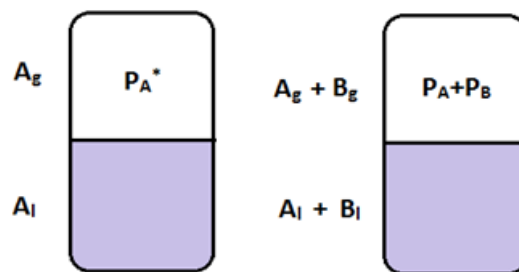
Επειδή όμως ισχύει $N_A + N_B = 1$, από το συνδυασμό των παραπάνω σχέσεων τελικά παίρνουμε

$$P_{ολ} = P_A^o + N_B (P_B^o - P_A^o) \tag{5.17}$$

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 5.4 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 σύμφωνα με τις εξισώσεις 5.15, 5.16 και 5.17. Με ανάλογο τρόπο θα μπορούσαν οι πιέσεις να δοθούν ως γραμμική εξάρτηση από το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού A.



Σχήμα 5.4: Γραμμική εξάρτηση των μερικών πιέσεων των συστατικών A και B, καθώς και της τάσης των ατμών ενός ιδανικού διαλύματος από τη σύστασή του B, για σταθερή θερμοκρασία.



Σχήμα 5.5: Ισορροπία σε σταθερή θερμοκρασία, ενός υγρού A με τους ατμούς του και ισορροπία ενός διαλύματος A και B με τους ατμούς τους (P_A^* η τάση των ατμών του A και P_A , P_B οι μερικές τάσεις των ατμών των A και B).

Ο νόμος του Raoult μπορεί να αποδειχθεί επίσης με τη βοήθεια των χημικών δυναμικών των δύο συστατικών A και B, από όπου προκύπτει ότι το χημικό δυναμικό του κάθε συστατικού, σε διάλυμα που συμπεριφέρεται ιδανικά, ισούται με

$$\mu_{A,l} = \mu_{A,l}^* + RT \ln N_A \quad (5.18)$$

$$\mu_{B,l} = \mu_{B,l}^* + RT \ln N_B \quad (5.19)$$

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

Επομένως το χημικό δυναμικό κάθε συστατικού στο διάλυμα εκφράζεται ως προς το χημικό δυναμικό του συστατικού στη καθαρή κατάσταση, δηλαδή για $N_A=1$, η οποία λαμβάνεται ως *πρότυπη κατάσταση* του συστατικού A ή του B στο διάλυμα. Επιπλέον το χημικό δυναμικό κάθε συστατικού στο διάλυμα θα είναι πάντα μικρότερο από το αντίστοιχο στη καθαρή του κατάσταση. (Αυτό μπορεί να αποδειχθεί πολύ εύκολα με βάση την εξίσωση 5.18 και 5.19. Τα N_A και N_B θα είναι πάντα μικρότερα της μονάδας, άρα θα ισχύει $\mu_{A,l} < \mu_{A,l}^*$ και $\mu_{B,l} < \mu_{B,l}^*$).

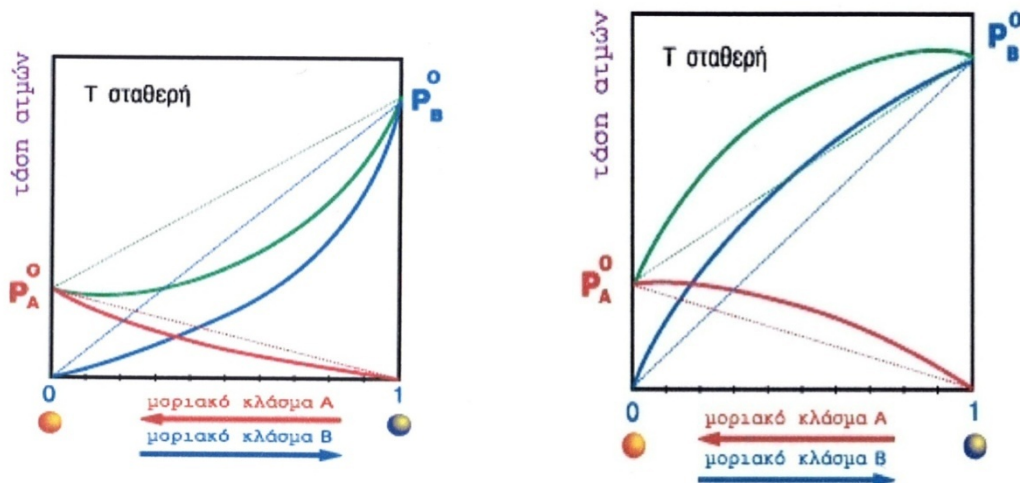
Ο νόμος του Raoult μπορεί σε μοριακό επίπεδο να εξηγηθεί ως αποτέλεσμα της επίδρασης της διαλυμένης ουσίας στην εντροπία του διαλύματος. Απουσία διαλυμένης ουσίας τα μόρια του καθαρού υγρού (διαλύτη) έχουν τη τάση να μεταβούν στην αέρια φάση, γεγονός που εκφράζεται από τη τάση ατμών του υγρού. Η προσθήκη 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*).

Μη ιδανικά συμπεριφερόμενα διαλύματα- Νόμος του Henry

Όπως είδαμε στην προηγούμενη ενότητα, σε ιδανικά συμπεριφερόμενο διάλυμα δύο συστατικών Α και Β, 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, 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 ($F_{A-B} > \sqrt{F_{A-A}F_{B-B}}$) και 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. 5.6Α δίνεται το διάγραμμα της τάσης των ατμών με τη σύσταση ενός δυαδικού συστήματος με αρνητική απόκλιση, καθώς και το αντίστοιχο διάγραμμα με θετική απόκλιση. 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 5.3.



Σχήμα 5.6: (Α) Διάγραμμα τάσης ατμών σύστασης ενός διαλύματος Α και Β, το οποίο παρουσιάζει ελάχιστο και για το οποίο ισχύει $F_{A-B} > \sqrt{F_{A-A}F_{B-B}}$, (Β) Διάγραμμα τάσης ατμών σύστασης ενός διαλύματος Α και Β, το οποίο παρουσιάζει μέγιστο και για το οποίο ισχύει $F_{A-B} < \sqrt{F_{A-A}F_{B-B}}$.

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. 5.6B δίνεται το διάγραμμα της τάσης των ατμών με τη σύσταση ενός δυαδικού συστήματος με θετική απόκλιση.

Οι ευθείες γραμμές και στις δύο περιπτώσεις παραπέμπουν στην υποθετική περίπτωση που το συγκεκριμένο δυαδικό σύστημα θα συμπεριφερόταν ιδανικά, δηλαδή ακολουθούσε το νόμο του Raoult. Παραδείγματα δυαδικών συστημάτων που παρουσιάζουν αρνητικές αποκλίσεις δίνονται στον Πίνακα 5.3.

Πίνακας 5.3: 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	Πυρμιδίνη-Οξικό Οξύ	Βενζόλιο-Μεθυλική Αλκοόλη
κ-Εξάνιο-κ-Επτάνιο	Χλωροφόρμιο-Ακετόνη	Βενζόλιο-Αιθυλική αλκοόλη
Χλωροβενζόλιο-Βρώμοβενζόλιο	Χλωροφόρμιο-Οξικός αιθυλεστέρας	Ακετόνη-Διθειάνθρακας

Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα του Σχ. 5.6, τα πραγματικά διαλύματα δεν υπακούουν στο νόμο του Raoult, δηλαδή δεν ισχύει για το διαλύτη και τη διαλυμένη

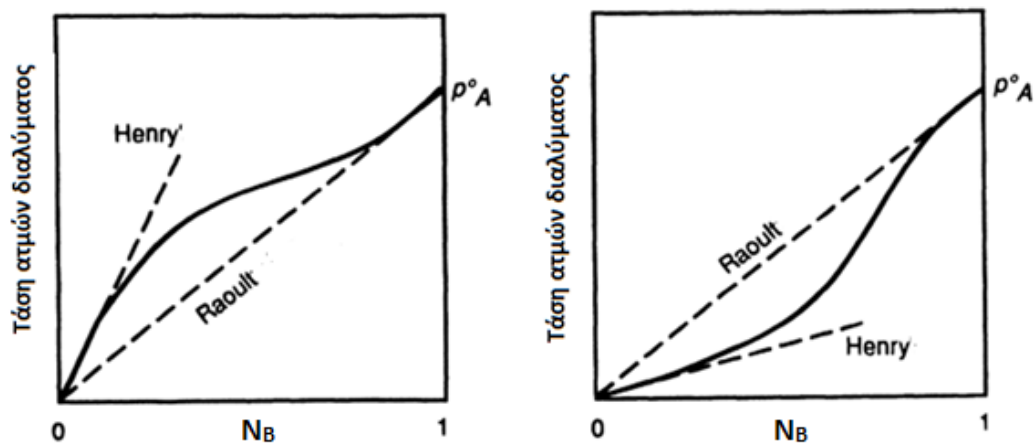
ουσία η εξίσωση 5.15 και 5.16 αντίστοιχα. Παρά ταύτα όμως, στις περιπτώσεις πολύ αραιών πραγματικών διαλυμάτων, ο άγγλος χημικός William Henry βρήκε πειραματικά ότι για τον διαλύτη, στην περιοχή όπου αυτός είναι σε περίσσεια, μπορεί να ισχύσει ο νόμος του Raoult. Αντιθέτως για τη διαλυμένη ουσία, η οποία 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 5.20).

$$P_B = N_B K_B \quad (5.20)$$

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. 5.7, η σταθερά *Henry* για τη διαλυμένη ουσία μπορεί να υπολογισθεί από την εφαπτομένη της πειραματικής καμπύλης σε $N_B=0$. Ο νόμος του Raoult για το διαλύτη ισχύει στις περιοχές όπου η συγκέντρωσή του τείνει στη μονάδα.

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 5.7: 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 μὲν 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.

5.6 Διαγράμματα Φάσεων Υγρών Διαδικών Συστημάτων

Στις περιπτώσεις των ιδανικών διαλυμάτων, χρησιμοποιώντας τους νόμους του Raoult για την υγρή φάση 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 την γενική σχέση εξάρτησης της ολικής πίεσης, από τη σύσταση της υγρής και 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

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

$$\text{όπου } N'_A + N'_B = 1$$

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

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

$$\text{όπου } N_A + N_B = 1$$

και για την ολική πίεση θα ισχύει

$$P_{oλ} = P_A + P_B = N_A P_A^o + N_B P_B^o \quad (5.21)$$

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

$$P_{oλ} = P_A^o + (P_B^o - P_A^o) N_B \quad (5.22)$$

Επειδή δε σύμφωνα με το νόμο του Dalton

$$P_B = N'_B P_{oλ}$$

το γραμμομοριακό κλάσμα του B στην αέρια φάση μπορεί να δοθεί από την παρακάτω σχέση, η οποία είναι συνδυασμός των σχέσεων 5.22 και 5.16

$$N'_B = \frac{N_B P_B^o}{P_A^o + (P_B^o - P_A^o) N_B} \quad (5.23)$$

και η οποία δίνει τη σύσταση του συστατικού B στον ατμό, ως συνάρτηση της σύστασης του στην υγρή φάση. Η εξίσωση 5.23 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 σύσταση του στην υγρή φάση, από την οποία φαίνεται ότι σε κάθε σύσταση του διαλύματος αντιστοιχεί μία μόνο σύσταση της αέριας φάσης που είναι, ωστόσο, διαφορετική από τη σύσταση της υγρής φάσης.

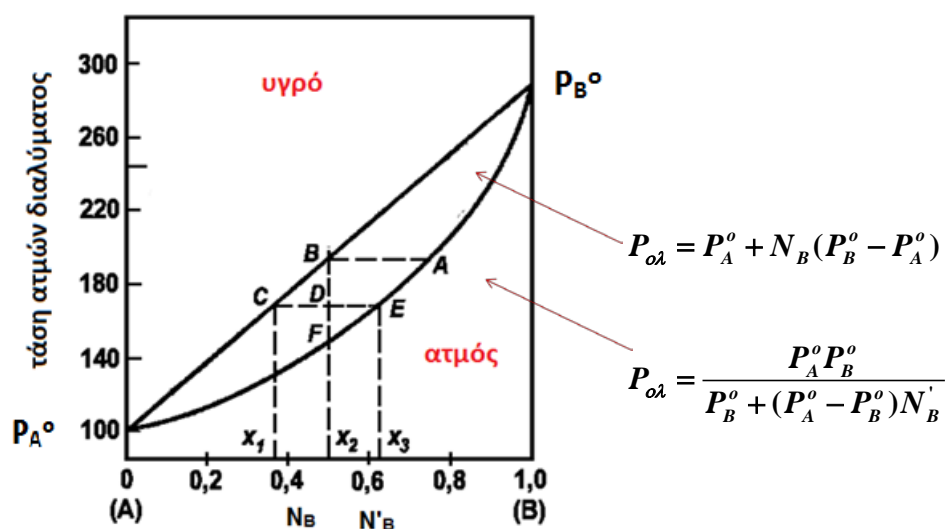
Η ολική τάση των ατμών μπορεί να εκφραστεί και ως συνάρτηση του N'_B , δηλαδή της σύστασης του συστατικού B στην αέρια φάση, χρησιμοποιώντας τις σχέσεις

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

$$P_{oλ} = \frac{P_A^o P_B^o}{P_B^o + (P_A^o - P_B^o) N'_B} \quad (5.24)$$

Παρατηρούμε ότι, ενώ η $P_{oλ}$ είναι γραμμική συνάρτηση της σύστασης του N_B στην υγρή φάση, η εξάρτηση της από το N'_B στην αέρια φάση είναι μη γραμμική.

Στο Σχήμα 5.8, το οποίο ονομάζεται και *διπλό διάγραμμα τάσης ατμών-σύστασης* ενός δυαδικού συστήματος, δίνεται γραφικά για σταθερή θερμοκρασία, η εξάρτηση του $P_{oλ}$ από τη σύσταση του πτητικότερου 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. 5.8 δείχνει παραστατικά τη διαφορά της σύστασης των A και B στη περιοχή του ατμού και του υγρού, για μια δεδομένη $P_{oλ}$. Το N_B είναι το γραμμομοριακό κλάσμα της ουσίας B στην υγρή φάση και το N'_B το γραμμομοριακό του B 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.



Σχήμα 5.8: Διπλό διάγραμμα τάσης ατμών σύστασης ενός δυαδικού διαλύματος.

Το σημείο C επί της ευθείας CE μας δίνει τη σύσταση της υγρής φάσης x_1 σε μια τιμή τάσης ατμών και το σημείο E στην ίδια ευθεία τη σύσταση της αέριας φάσης x_3 , που είναι σε ισορροπία με το υγρό, στην ίδια πίεση. Από το Σχ. 5.8 μπορούμε να εξάγουμε το συμπέρασμα, ότι η σύσταση x_3 του συστατικού B στην αέρια φάση είναι μεγαλύτερη από τη σύσταση x_1 του συστατικού B στην υγρή φάση, άρα η αέρια φάση είναι πλουσιότερη ως προς το πτητικότερο συστατικό B. Ένα σημείο D το οποίο βρίσκεται στη

διφασική περιοχή μεταξύ της ευθείας και της καμπύλης υποδεικνύει την συνύπαρξη των δύο φάσεων και επιπλέον δίνει και την σχετική αναλογία των ποσοτήτων των δύο φάσεων. Για την εύρεση της 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 ευθείας CE στο σημείο D, μας δίνει τα μήκη CD και DE επί της ευθείας. Σύμφωνα με τον κανόνα του μοχλού ισχύει τότε

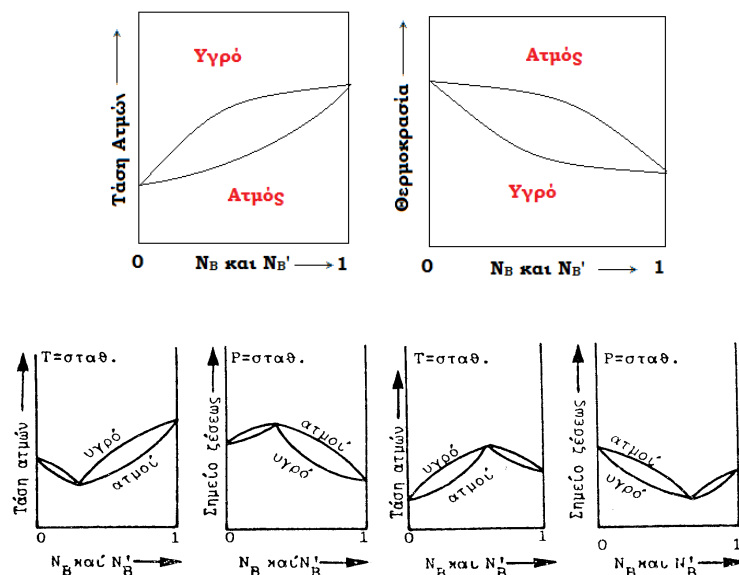
$$w_{υγρού} CD = w_{ατμού} DE \text{ ή}$$

$$\frac{w_{υγρού}}{w_{ατμού}} = \frac{DE}{CD} \quad (5.25)$$

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

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

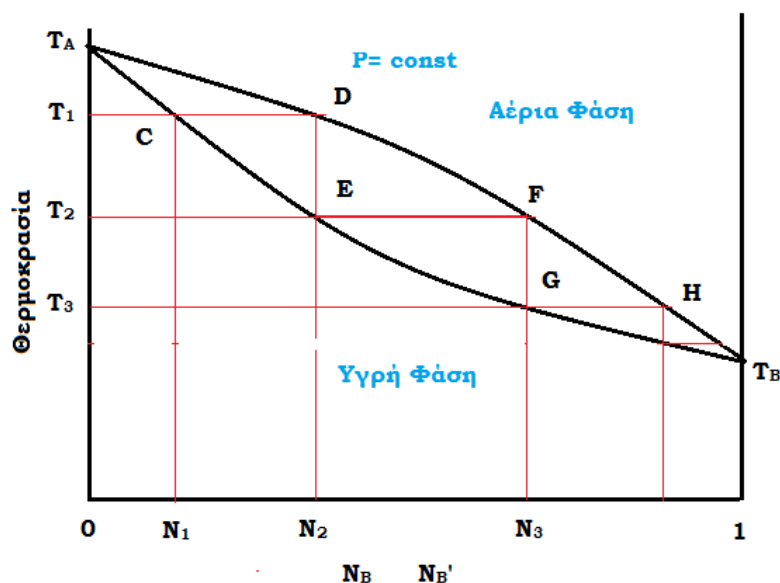
Τα διαγράμματα σ' αυτή την περίπτωση ονομάζονται διπλά διαγράμματα θερμοκρασίας-σύστασης και λαμβάνονται σε ορισμένη πίεση, η οποία συνήθως είναι η ατμοσφαιρική και έχουν τη μορφή του παρακάτω σχήματος 5.9. Συνήθως για το σχεδιασμό των καμπυλών ως σύσταση χρησιμοποιείται το γραμμομοριακό κλάσμα του πιο πτητικού συστατικού.



Σχήμα 5.9: 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 5.22 και 5.24. Γι' αυτό τα διπλά διαγράμματα σύστασης θερμοκρασίας, υπό σταθερή πίεση, χαράσσονται με τη βοήθεια πειραματικών δεδομένων, δηλαδή μέσω προσδιορισμού του σημείου ζέσεως, ως προς τη σύσταση του υγρού διαλύματος και του ατμού. Στο Σχ. 5.9 δίνεται ένα τυπικό παράδειγμα διπλού διαγράμματος τάσης ατμών σύστασης και το αντίστοιχο σύστασης-σημείου ζέσεως 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 συνάρτηση του σημείου ζέσεως με τις συστάσεις δεν είναι γραμμικές συναρτήσεις. Τα διαγράμματα μπορεί κανείς να τα θεωρήσει ως αντίστροφα. Το συστατικό με την χαμηλότερη τάση ατμών έχει υψηλότερο σημείο ζέσεως 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 (κάτω) 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 πηχτικότερο του άλλου. Στο φαινόμενο αυτό στηρίζεται και ο διαχωρισμός δύο υγρών από ένα διάλυμα, βάση της *απόσταξης*. Ο τρόπος λειτουργίας μπορεί να εξηγηθεί με απλό τρόπο παρακάτω.



Σχήμα 5.10. Διάγραμμα σημείου ζέσεως – σύστασης δυαδικού συστήματος που ακολουθεί το νόμο του Raoult.

Έστω ένα ιδανικό διάλυμα αποτελούμενο από τα υγρά A και B του οποίου το διπλό διάγραμμα θερμοκρασίας-σύστασης δίνεται στο Σχ. 5.10. Η κάτω καμπύλη δίνει τα σημεία ζέσεως του διαλύματος, ως συνάρτηση της σύστασης N_B του πητικότερου 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 ζέσεως των καθαρών υγρών A και B, εκ των οποίων το B είναι πητικότερο 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. 5.10 (σημείο C), το υγρό 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 πητικότερο 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 ζέσεως του μίγματος. Αλλά και σε μια υψηλότερη τιμή της θερμοκρασίας, πάλι η σύσταση του διαλύματος θα είναι φτωχότερη της προηγούμενης 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 B, όπως είδαμε και προηγουμένως η σύσταση των ατμών είναι N_2 ($>N_1$), δηλαδή πλουσιότεροι ως προς το συστατικό B. Αν με κατάλληλη διάταξη γίνει η συμπύκνωση των ατμών, παίρνουμε διάλυμα σύστασης N_2 ως προς το B, το οποίο τώρα θα βράζει στη θερμοκρασία T_2 και θα δίνει ατμούς με σύσταση N_3 ($>N_2$). Άρα μέσω δύο βρασμών-συμπυκνώσεων καταλήγουμε σε υγρό (διάλυμα) το οποίο είναι κάθε φορά και πιο εμπλουτισμένο στο συστατικό B. Συνεχίζοντας αυτή τη διεργασία καταλήγουμε σε συμπύκνωμα/απόσταγμα το οποίο θα αποτελείται μόνο από το υγρό B και θα βράζει στους T_B °C.

Άρα μέσω επαναλαμβανόμενων αποστάξεων-συμπυκνώσεων είναι δυνατός ο διαχωρισμός δύο υγρών, εκ των οποίων το ένα είναι πητικότερο του άλλου.

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

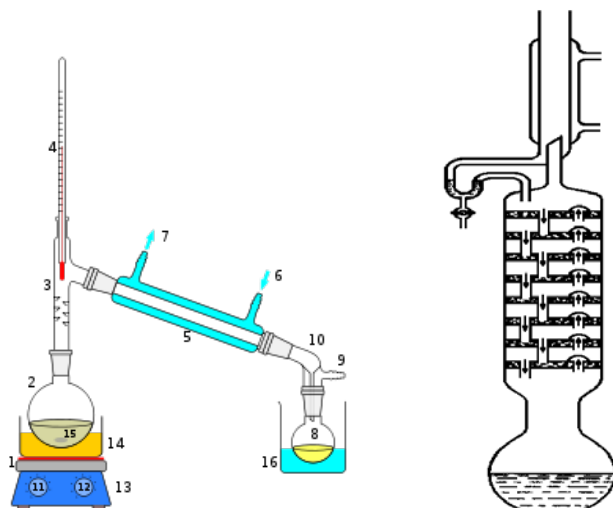
Ανακεφαλαιώνοντας μπορούμε να πούμε ότι όταν βράζει ένα τέτοιο σύστημα τότε:

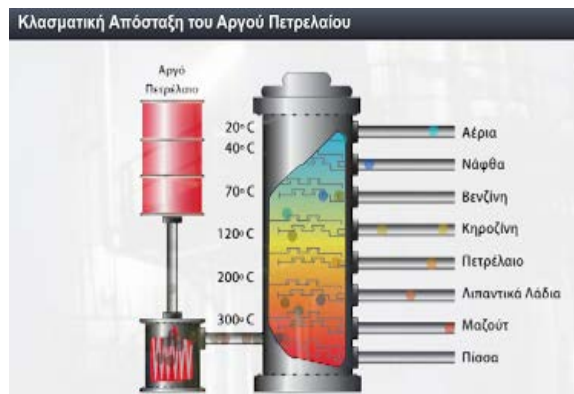
- Το σημείο ζέσης του διαλύματος (υγρή φάση) συνεχώς ανέρχεται και τείνει στο σημείο ζέσης του λιγότερου πητικού συστατικού A.

- 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 πρακτικής άποψης, είναι πολύπλοκη και χρονοβόρα και για το λόγο αυτό ο διαχωρισμός μπορεί να επιτευχθεί απλούστερα με τη *κλασματική απόσταξη* σε συσκευές που λέγονται *κλασματικές στήλες* Σχ. 5.11.

Στην περίπτωση της κλασματικής απόσταξης, μεταξύ της αποστακτικής φιάλης και του επιθέματος παρεμβάλλεται μια *κλασματική στήλη*, με τη βοήθεια της οποίας οι προαναφερθείσες διαδοχικές αποστάξεις μπορούν να λάβουν χώρα αυτόματα. Ο ατμός από τη φιάλη ανέρχεται μέσα από τη κλασματική στήλη, έρχεται σε επαφή με μέρος του αποστάγματος, το οποίο έχει συμπυκνωθεί στη κορυφή της στήλης και 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 επιστέφει στον κλασματήρα. Με την παρεμβολή της κλασματικής στήλης το διάλυμα υφίσταται πολλές διαδοχικές συμπυκνώσεις και εξαερώσεις, κάθε μία από τις οποίες εμπλουτίζει ολοένα και περισσότερο τον ατμό του πτητικότερου συστατικού. Με αυτό το τρόπο είναι δυνατός ο διαχωρισμός δύο υγρών με μικρή διαφορά στο σημείο ζέσεως 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.



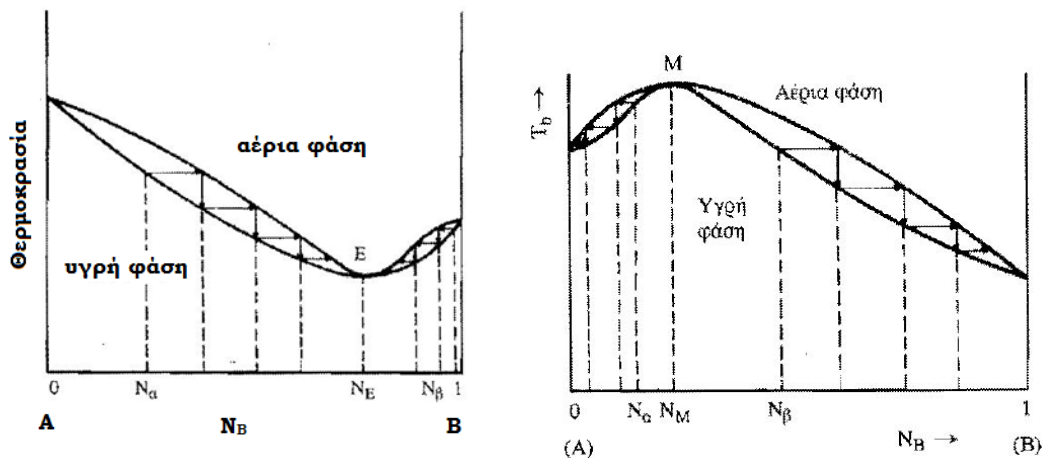


Σχήμα 5.11: Συσσκευή απλής και κλασματικής απόσταξης και κλασματική απόσταξη αργού πετρελαίου.

Απλά διαγράμματα τάσης ατμών-σύστασης μη ιδανικών διαλυμάτων

Συστήματα που παρουσιάζουν θετικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult. Στα συστήματα αυτά οι δυνάμεις συνάφειας F_{A-B} είναι μικρότερες από το μέσο γεωμετρικό όρο των επιμέρους δυνάμεων συνοχής F_{A-A} , F_{B-B} . Έτσι, στα διαγράμματα σημείου ζέσης - σύστασης των συστημάτων της κατηγορίας αυτής εμφανίζεται *αζεοτροπικό ελάχιστο* που αντιστοιχεί στη σύσταση και στο σημείο ζέσης του *αζεοτροπικού μείγματος* για ορισμένη σταθερή εξωτερική πίεση, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.12. Ανάλογα με την αρχική σύσταση του διαλύματος (υγρή φάση) κατά την απόσταξη ενός τέτοιου συστήματος παραμένει στον αποστακτήρα καθαρό υγρό A ή B, ενώ αποστάζει το αζεοτροπικό μείγμα, να είναι ενιαία, καθαρή υγρή ουσία. Η μεταβολή, ωστόσο, 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 σε ένα αζεοτροπικό μείγμα, αφού η σύσταση της χημικής ένωσης δεν αλλάζει με την πίεση.

Συστήματα που παρουσιάζουν αρνητικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult. Σε αυτά οι δυνάμεις συνάφειας F_{A-B} είναι μεγαλύτερες από το μέσο γεωμετρικό όρο των δυνάμεων συνοχής 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 μείγματος για σταθερή εξωτερική πίεση, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.13. Ανάλογα με την αρχική σύσταση της υγρής φάσης κατά την απόσταξη των συστημάτων αυτών στον αποστακτήρα παραμένει τώρα το αζεοτροπικό μείγμα, ενώ αποστάζει σε καθαρή κατάσταση το ένα από τα δύο υγρά συστατικά A ή B.



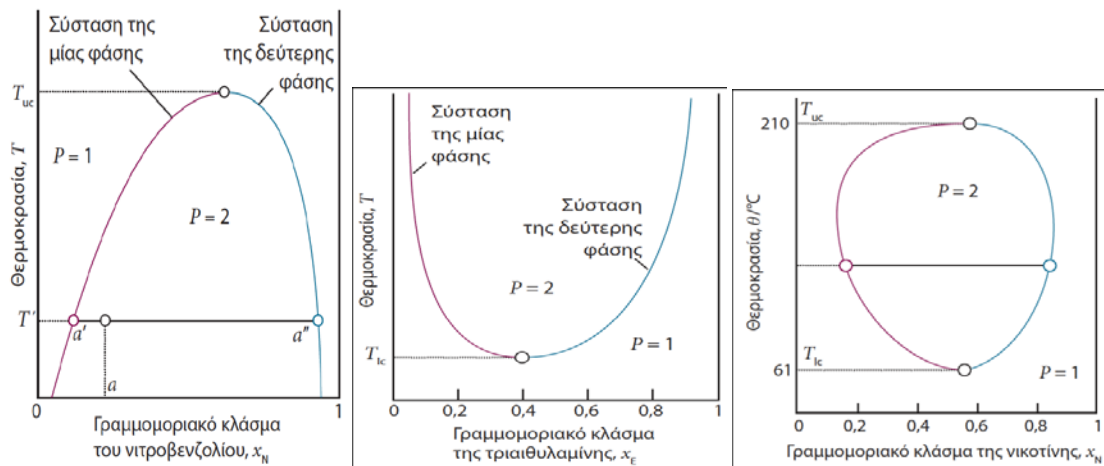
Σχήμα 5.12. Διάγραμμα σημείου ζέσης – σύστασης δυαδικού συστήματος με θετικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult.

Σχήμα 5.13. Διάγραμμα σημείου ζέσης – σύστασης δυαδικού συστήματος με αρνητικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult

5.6 Διαλύματα μερικώς αναμιξιμων υγρών

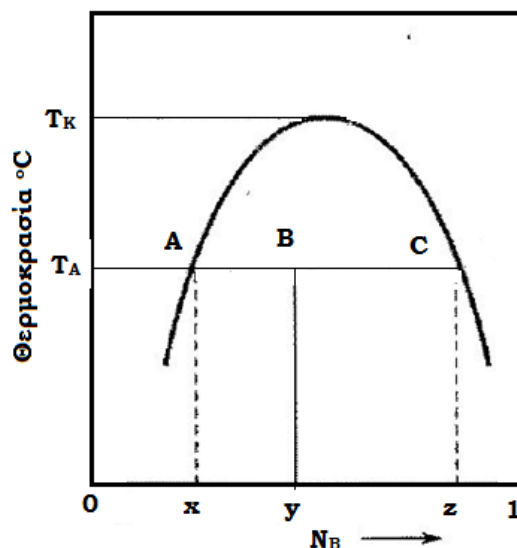
Τα περισσότερα υγρά αναμειγνύονται συνήθως σε όλες τις αναλογίες. Υπάρχουν, ωστόσο, και συστήματα που αποτελούνται από δύο υγρά συστατικά, τα οποία αναμειγνύονται μερικώς. Σε ορισμένη θερμοκρασία και για ορισμένη περιοχική σύστασης, τα συστατικά των συστημάτων αυτών μπορεί να αναμειγνύονται τέλεια, ενώ για άλλη περιοχική 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 ανάμειξη (μία μόνο φάση) των δύο υγρών, μεταβάλλουν τα όρια τους με τη θερμοκρασία, η αύξηση της οποίας οδηγεί σε αύξηση της αμοιβαίας διαλυτότητας του ενός υγρού στο άλλο. Μάλιστα, πάνω από μία ορισμένη θερμοκρασία, τα δύο υγρά αναμειγνύονται σε όλες τις αναλογίες. Η θερμοκρασία αυτή λέγεται *κρίσιμη θερμοκρασία διάλυσης ή κρίσιμο σημείο μείξης* T_k και είναι χαρακτηριστική παράμετρος για κάθε δυαδικό σύστημα μερικώς αναμιξιμων υγρών. 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 αναμειγνύονται τέλεια. Επίσης υπάρχουν και συστήματα που παρουσιάζουν ταυτόχρονα μέγιστη και ελάχιστη κρίσιμη θερμοκρασία μείξης.

Στο Σχήμα 5.14 δίνονται τα διαγράμματα σύστασης-θερμοκρασίας, των τριών περιπτώσεων που προαναφέρθηκαν. Από όλα αυτά τα συστήματα τα πιο συνηθισμένα είναι αυτά με τη μέγιστη θερμοκρασία μείξης.



Σχήμα 5.14: Διαγράμματα γραμμομοριακού κλάσματος του ενός συστατικού ως προς τη θερμοκρασία για τις τρεις περιπτώσεις των μερικά αναμιγνύμενων υγρών: (Α) διάλυμα που παρουσιάζει μέγιστο, (Β) διάλυμα που παρουσιάζει ελάχιστο και (Γ) διάλυμα που παρουσιάζει μέγιστο και ελάχιστο.

Στο Σχήμα 5.15 δίνεται το διάγραμμα θερμοκρασίας-συστασης σε σταθερή πίεση για το σύστημα δύο υγρών Α και Β, τα οποία είναι μερικώς αναμιγνύμενα (δεν αναμιγνύονται πλήρως σε όλες τις αναλογίες σε όλες τις θερμοκρασίες). Στον άξονα των τεταγμένων δίνεται η ποσοτική σύσταση του μίγματος, εκφρασμένο 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.



Σχήμα 5.15: Διάγραμμα σημείου μίξεως-συστασης δύο μερικώς αναμιγνύμενων υγρών. Στη θερμοκρασία T_A τέλεια μίξη μόνο στις περιοχές $0-x$ και $z-1$. **$0-x$:** Μία υγρή φάση ακόρεστου διαλύματος του Β στο Α. **$z-1$:** Μία υγρή φάση ακόρεστου διαλύματος του Α στο Β. Στην περιοχή $x-z$ ισορροπία δύο φάσεων. **Σημείο Α:** Κορεσμός του Α με Β και εμφάνιση του πρώτου ίχνους της δεύτερης φάσης, η οποία αποτελείται από Β κορεσμένο με Α. **Σημείο C:** Κορεσμός του Β με Α και ίχνη της δεύτερης φάσης, η οποία αποτελείται από Α κορεσμένο με Β. **Σημείο B:** Συνύπαρξη δύο

φάσεων σύστασης x και z ως προς B . Οι σχετικές ποσότητες προσδιορίζονται από τον κανόνα του μοχλού. ΤΚ: κρίσιμη θερμοκρασία μείξης.

Αν προσθέσουμε στη θερμοκρασία T_A υπό σταθερή πίεση, μικρή ποσότητα του B σε δείγμα του υγρού A , το υγρό B διαλύεται στο A , δημιουργείται διάλυμα του B στο A και το δυαδικό σύστημα παραμένει μονοφασικό. Αυξάνοντας την ποσότητα του B στο A επέρχεται κάποια στιγμή ο κορεσμός του B στο A και από την επιπλέον ποσότητα του B δημιουργείται ίχνος μιας νέας στοιβάδας η οποία αποτελείται από το B το οποίο είναι κορεσμένο με το A . Άρα προκύπτει ένα σύστημα δύο υγρών φάσεων σε ισορροπία, που η κάθε μία αποτελεί ένα ξεχωριστό διάλυμα. Στο διάγραμμα του σχήματος 5.15 η σύσταση της πρώτης αναπαριστάται από το σημείο x και της δεύτερης από το σημείο z . Όταν προστεθεί περισσότερο B , το A διαλύεται σε αυτό ελαφρώς, οι συστάσεις όμως των δύο συστημάτων παραμένουν σταθερές x και z . Η προσθήκη επιπλέον B επιφέρει κάποια στιγμή πλήρη διάλυση του A στο B , το σύστημα γίνεται ξανά μονοφασικό και λαμβάνει χώρα απλώς αραιώση του διαλύματος.

Η μεταβολή της θερμοκρασίας οδηγεί και σε μεταβολή της σύστασης των δύο φάσεων όπως φαίνεται και στο Σχ. 5.15. Η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της αμοιβαίας διαλυτότητας των δύο υγρών ουσιών. Δηλαδή, αυξανόμενης της θερμοκρασίας, το A διαλύει περισσότερο B και το B περισσότερο A . Η επανάληψη των πειραμάτων σε διαφορετικές θερμοκρασίες οδηγεί στη κατασκευή του διαγράμματος φάσεων που φαίνεται στο Σχ. 5.15, από το οποίο μπορεί να εξάγει κανείς πολύτιμες πληροφορίες για το συγκεκριμένο δυαδικό σύστημα.

Το διάγραμμα μεταβολής του σημείου μείξης ενός τέτοιου συστήματος με τη σύστασή του – που εκφράζεται συνήθως σε γραμμομοριακό κλάσμα ενός από τα συστατικά – έχει τη μορφή του σχήματος 5.15. Κάτω από σταθερή πίεση ο νόμος των φάσεων του $W. Gibbs$ για το σύστημα αυτό μπορεί να γραφτεί με τη μορφή

$$\varepsilon = 3 - \Phi \quad (5.26)$$

από 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 μόνον από τη σύσταση ή μόνον από τη θερμοκρασία. Έτσι λ.χ. στη θερμοκρασία T_A τα δύο υγρά συστατικά του συστήματος αναμειγνύονται 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

$$\frac{w_A}{w_B} = \frac{BC}{AC} \quad (5.27)$$

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 μίξης* (T_k) του συστήματος τα δύο υγρά αναμειγνύονται τέλεια σε όλες τις αναλογίες.

Εκτός των δυαδικών συστημάτων που εμφανίζουν αύξηση της διαλυτότητας του ενός υγρού στο άλλο, με αύξηση της θερμοκρασίας, και τα οποία αποτελούν την πλειοψηφία, υπάρχουν και εκείνα που αυξάνουν την αμοιβαία διαλυτότητά τους με μείωση της θερμοκρασίας (π.χ. διαιθυλαιθέρας-νερό). Στα συστήματα αυτά όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.14B, τα διαγράμματα θερμοκρασίας σύστασης είναι όμοια με τα προηγούμενα, αλλά ανεστραμμένα. Έτσι στο σύστημα τριαιθυλαμίνη-νερό, η κρίσιμη θερμοκρασία μίξης είναι 19 °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 αναμίξιμων υγρών, τα οποία εμφανίζουν μέγιστη και ελάχιστη θερμοκρασία μίξης. 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, το οποίο δίνεται στο Σχήμα 5.14Γ, στο οποίο τα επί μέρους συστατικά αναμειγνύονται πλήρως, σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 208 °C και κατώτερες των 60.8 °C.

Η προσθήκη τρίτης ουσίας σε ένα δυαδικό σύστημα μερικώς αναμίξιμων υγρών, έχει σαν αποτέλεσμα την αισθητή μεταβολή της κρίσιμης θερμοκρασίας διαλύσεώς 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 $T_k=68$ °C. Η προσθήκη 0.1 M KCl, το οποίο είναι διαλυτό μόνο στο νερό, επιφέρει αύξηση του T_k στους 74 °C, ενώ η προσθήκη ναφθαλενίου (διαλυτό μόνο στη φαινόλη) αυξάνει το T_k στους 86 °C. Αν η τρίτη ουσία είναι διαλυτή και στα δύο υγρά, αυτό προκαλεί αύξηση της συγγένειας τους και επιφέρει ελάττωση του T_k (π.χ. προσθήκη ηλεκτρικού οξέος στο σύστημα νερό-φαινόλη).

5.7 Διαλύματα μη αναμίξιμων υγρών

Εκτός των προαναφερθέντων δύο περιπτώσεων υπάρχουν πολλά δυαδικά συστήματα υγρών των οποίων η αμοιβαία διαλυτότητα είναι μηδαμινή, δηλαδή δεν αναμειγνύονται μεταξύ τους. Η παρουσία του ενός συστατικού δεν επηρεάζει τις ιδιότητες του άλλου, άρα δεν επέρχεται καμία αλλοίωση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών τους, λόγω ασήμαντης αναμειξιμότητας. 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 αναμιγνύμενα υγρά Α και Β των οποίων οι τάσεις των ατμών είναι P_A^o και P_B^o .

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

$$P_{ολ} = P_A^o + P_B^o \quad (5.28)$$

Όπως είναι γνωστό, αν το συστατικό Α τοποθετηθεί μόνο του σε φιάλη και θερμανθεί, ο βρασμός θα ξεκινήσει στη θερμοκρασία εκείνη στην οποία η P_A^o θα γίνει ίση με την εξωτερική πίεση (π.χ. $1 \text{ bar} \approx 1 \text{ Atm}$). 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 5.28 να γίνει ίση με την εξωτερική. Αυτό σημαίνει ότι σε σύστημα μη αναμειγνυομένων 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 ζέσεως 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, αλλά σε αναλογία που ανταποκρίνεται στη τάση των ατμών των δύο συστατικών στη θερμοκρασία αποστάξεως.

Αν P_A και P_B είναι οι μερικές τάσεις των ατμών που βρίσκονται σε ισορροπία με την υγρή φάση, τότε σύμφωνα με τον 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

$$\frac{P_A}{P_B} = \frac{N'_A}{N'_B} = \frac{n_A}{n_B} = \frac{W_A}{W_B} \frac{M_B}{M_A} \quad (5.29)$$

Όπου W_A, W_B οι μάζες των συστατικών Α και Β στους ατμούς και κατ' επέκταση και στο συμπύκνωμα και M_A και M_B τα μοριακά βάρη αυτών. Από την εξίσωση 5.29 προκύπτει ακόμη ότι

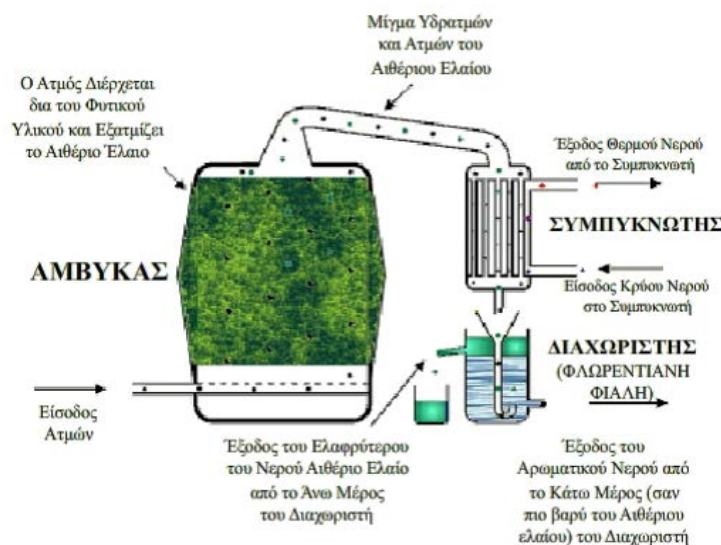
$$\frac{W_A}{W_B} = \frac{P_A}{P_B} \frac{M_A}{M_B} \quad (5.30)$$

Δηλαδή το βάρος κάθε ουσίας στο απόσταγμα δεν εξαρτάται μόνο από τη τάση των ατμών αλλά και από το γραμμομοριακό του βάρος. Η σχέση 5.30 είναι γνωστή ως *τύπος της αποστάξεως δύο μη αναμιγνύμενων 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 αναμειγνύονται με το νερό, η οποία είναι γνωστή ως *Απόσταξη με υδρατμούς* χρησιμοποιείται πολύ συχνά τόσο στο εργαστήριο, όσο και στην βιομηχανία για τον διαχωρισμό και καθαρισμό υγρών, που έχουν πολύ υψηλό σ.ζ. ή

που αποσυντίθενται όταν θερμανθούν μέχρι το κανονικό σ.ζ. τους. Παρουσία νερού επιτυγχάνεται απόσταξη σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 100 °C γεγονός με μεγάλο οικονομικό ενδιαφέρον. Το βάρος της ουσίας στο απόσταγμα δεν εξαρτάται μόνο από την τάση των ατμών, αλλά και από τη γραμμομοριακή μάζα της ουσίας (εξίσωση 5.31). Μειονέκτημα της μεθόδου αποτελεί το γεγονός ότι ουσίες χαμηλής πιητικότητας (υψηλής τάσης ατμών) περιέχονται στο απόσταγμα σε χαμηλές συγκεντρώσεις.

$$\frac{W_{ουσίας}}{W_{H_2O}} = \frac{P_{ουσίας}}{P_{H_2O}} \frac{M_{ουσίας}}{M_{H_2O}} \quad (5.31)$$



Σχήμα 5.16: Σύστημα παρασκευής αιθέριων ελαίων βασιζόμενο στην απόσταξη με υδατμούς.

5.8 Νόμος της κατανομής

Αν μία ουσία είναι διαλυτή σε δύο υγρά που πρακτικά δεν αναμειγνύονται, τότε ο λόγος των συγκεντρώσεων της ουσίας στις δύο φάσεις του συστήματος των δύο αυτών υγρών, μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας, είναι σταθερός για ορισμένη σταθερή θερμοκρασία. Η πρόταση αυτή αποτελεί το γνωστό νόμο της κατανομής (Nernst) με την προϋπόθεση ότι η μοριακή κατάσταση της ουσίας στις δύο φάσεις είναι ίδια. 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

$$K = \frac{C_A}{C_B} = \frac{N_A}{N_B} = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} \quad (5.32)$$

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

Η σταθερά K είναι ένα θερμοδυναμικό μέγεθος το οποίο μπορεί να υπολογισθεί βάσει της ισότητας του χημικού δυναμικού της ουσίας στις δύο φάσεις.

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

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

Αραιά διαλύματα μη πτητικών ουσιών εμφανίζουν μια σειρά χαρακτηριστικών ιδιοτήτων, οι οποίες είναι γνωστές ως *προσθετικές ή αθροιστικές ή και ωσμωτικές ιδιότητες*. Οι ιδιότητες αυτές, οι οποίες θα εξετασθούν αναλυτικά παρακάτω είναι:

- Η Ελάττωση της τάσης των ατμών
- Η Ανύψωση του σημείου πήξεως και
- Η Ωσμωτική πίεση

Για την μελέτη των προαναφερθέντων ιδιοτήτων γίνονται οι ακόλουθες δύο παραδοχές

1. Η διαλυμένη ουσία δεν είναι πτητική, άρα δεν βρίσκεται στην αέρια φάση.
2. Η διαλυμένη ουσία δεν διαλύεται στη στερεή φάση του διαλύτη, δηλαδή όταν το διάλυμα παγώνει, διαχωρίζεται καθαρός στερεός διαλύτης.

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 και κατ' επέκταση στη μείωση της τάσης των ατμών του διαλύματος, εξαιτίας της διαλυμένης ουσίας. Για αραιό ιδανικό διάλυμα, το χημικό δυναμικό του καθαρού διαλύτη μ_A^* ελαττώνεται παρουσία της διαλυμένης ουσίας σε $\mu_A^* + RT \ln N_A$ ($N_A < 1$ άρα $\ln N_A < 0$).

Ελάττωση της τάσης των ατμών

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 στη τάση ατμών του διαλύματος.

Σύμφωνα με το νόμο του Raoult για το διαλύτη A ισχύει

$$P_A = N_A P_A^0 = (1 - N_B) P_A^0 \quad \text{και}$$

$$\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = N_B = \Delta P_{\sigma\chi} \quad (5.33)$$

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

Η εξίσωση 5.33 μπορεί να γραφεί σε μια πιο γενική μορφή, με τον παρακάτω τρόπο

$$\Delta P_{\sigma\%} = \frac{P^o - P}{P^o} = \Delta P = N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (5.34)$$

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 ως διάλυμα και ισούται με την ολική τάση ατμών του διαλύματος, με P . Όπου (1) και (2) η διαλύτης και η διαλυμένη ουσία αντίστοιχα.

Σύμφωνα με την εξίσωση 5.34, 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 5.34 μπορεί να γραφεί ως

$$\frac{P^o - P}{P^o} = \frac{n_2}{n_1} \quad (5.35)$$

Με τη βοήθεια της εξίσωσης 5.35 και μετρήσεων της τάσης των ατμών του διαλύματος και του καθαρού διαλύτη σε σταθερή θερμοκρασία, μπορεί να προσδιορισθεί το μοριακό βάρος της διαλυμένης ουσίας.

Ανύψωση του σημείου ζέσεως

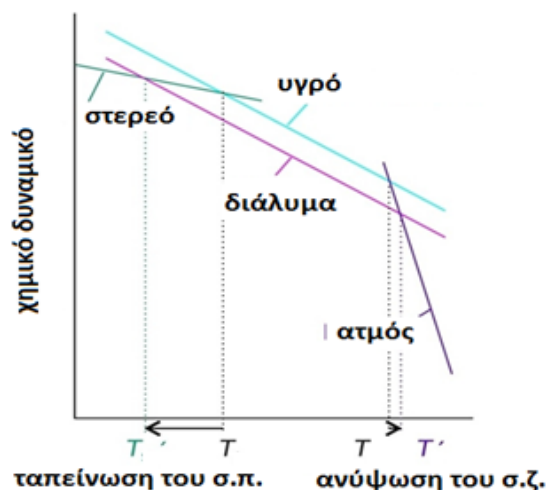
Συνέπεια της ελάττωσης της τάσης των ατμών του διαλύτη μετά από την προσθήκη μιας μη πτητικής υγρής ή στερεής ουσίας, είναι η αύξηση του σημείου ζέσεως (σ.ζ.) και η μείωση του σημείου πήξεως (σ.π.) του συστήματος. Τις αλλαγές αυτές μπορούμε να τις αντιληφθούμε εύκολα με την βοήθεια της μείωσης του χημικού δυναμικού του διαλύτη στο Σχ. 5.18.

Έστω ένα αραιό ιδανικό διάλυμα αποτελούμενο από τον διαλύτη A και τη διαλυμένη ουσία B. Το χημικό δυναμικό του καθαρού διαλύτη μ_A^* ελαττώνεται 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. 5.18 δίνεται η εξάρτηση του χημικού δυναμικού από τη θερμοκρασία για τη στερεή, υγρή(κυανή ευθεία) και αέρια φάση του διαλύτη A στην καθαρή του μορφή. Τα σημεία τομής των ευθειών που χαρακτηρίζουν τη στερεή και υγρή φάση μας δίνουν το σημείο μετάπτωσης από τη στερεή στην υγρή φάση, καθώς και τη θερμοκρασία τήξεως/πήξεως του διαλύτη. Το ίδιο ισχύει και για τη τομή της ευθείας της υγρής και αέριας φάσης, όπου το σημείο μετάπτωσης δίνει το σημείο ζέσεως του διαλύτη στην καθαρή του μορφή. Οι θερμοκρασίες μετάπτωσης, δηλαδή τήξης (T_α) και βρασμού (T_β) 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 δυναμικού (μωβ γραμμή). Στην καινούργια όμως θέση της ευθείας της υγρής φάσης (μωβ γραμμή, διάλυμα) τέμνει της ευθεία του χημικού

δυναμικού της στερεής, καθώς και της αέριας φάσης, που παραμένουν ίδιες, σε διαφορετικά σημεία. Αυτό σημαίνει αλλαγή των σημείων μετάπτωσης, δηλαδή του σημείου πήξεως και του σημείου βρασμού. Όπως φαίνεται και από το Σχ. 5.18 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 ζέσεως) και η ισορροπία υγρού-στερεού να συμβαίνει σε χαμηλότερη θερμοκρασία (μείωση του σημείου πήξεως) του διαλύματος, σε σχέση με το καθαρό υγρό.



Σχήμα 5.18: Σχηματική παράσταση της εξάρτησης του χημικού δυναμικού του διαλύτη από τη θερμοκρασία, στη καθαρή στερεή, υγρή και αέρια μορφή του, καθώς και στην περίπτωση της διάλυσης μιας μη ηλεκτρολυτικής ουσίας.

Στην περίπτωση της αύψωσης 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). Στην κατάσταση ισορροπίας τα χημικά δυναμικά των δύο φάσεων θα είναι ίσα μεταξύ τους (Σχ. 5.18).

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

Η αύψωση του σημείου ζέσεως ΔT δίνεται από τον ακόλουθο τύπο

$$\Delta T = \frac{M_A}{1000} \frac{RT^2}{\Delta H_{\text{εξάτμ.}}} m_B \quad \text{ή} \quad \Delta T = K_b m_B \quad (5.36)$$

Όπου M_A η γραμμομοριακή μάζα της διαλυμένης ουσίας Α και $\Delta H_{\text{εξάτμ.}}$ γραμμομοριακή θερμότητα ζέσεως (ενθαλπία εξάτμισης) του καθαρού διαλύτη.

Όπως βλέπουμε, σύμφωνα με την εξίσωση 5.36, η αύψωση του σ.ζ. ενός αραιού διαλύματος μιας μη πτητικής μη ηλεκτρολυτικής ουσίας είναι ανάλογη της συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας (σε moles/1000 gr διαλύτη).

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

Η σταθερά αναλογίας K_b ονομάζεται *ζεοσκοπική σταθερά* 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 5.4: Σταθερές σημείων πήξεως και σημείων ζέσεωςμερικών μη ηλεκτρολυτικών ουσιών.

	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

Ταπείνωση του σημείου πήξεως/τήξεως

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 ζέσεως (σ.ζ.) και η μείωση του σημείου πήξεως (σ.π.) του συστήματος. Τη μείωση του σημείου πήξεως μπορούμε να την αντιληφθούμε με την βοήθεια της μείωσης του χημικού δυναμικού του διαλύτη στο Σχ. 5.18, ανάλογα με την αύξηση του σ.ζ., επιχειρηματολογώντας με τον ίδιο τρόπο.

Στην περίπτωση της ταπείνωσης του σημείου πήξεως η ετερογενής ισορροπία που ενδιαφέρει είναι μεταξύ του καθαρού διαλύτη στη στερεή φάση και του διαλύτη στο διάλυμα (Σχ. 5.18). Στην κατάσταση ισορροπίας σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία τα χημικά δυναμικά των δύο φάσεων θα είναι ίσα μεταξύ τους.

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

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

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

$$\Delta T = \frac{M_A}{1000} \frac{RT^2}{\Delta H_{\text{τήξης}}} m_B \quad \text{ή} \quad \Delta T = K_f m_B \quad (5.37)$$

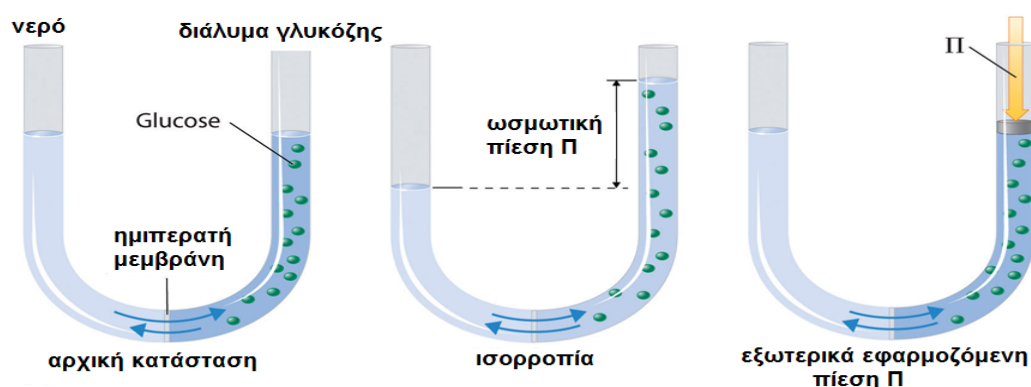
Όπου $\Delta H_{\text{τήξης}}$ η γραμμομοριακή θερμότητα τήξεως (ενθαλπία τήξεως).

Ο συντελεστής αναλογίας K_f ονομάζεται *σταθερά γραμμομοριακής ταπείνωσης του σ.π. ή κρυοσκοπική σταθερά* και παριστάνει τη ταπείνωση του σ.π. ενός υγρού κατά την προσθήκη 1 mol μη πτητικής ουσίας σε 1000 g H₂O.

$$K_f = \frac{M_A}{1000} \frac{RT^2}{\Delta H_{\text{τήξης}}}$$

Ώσμωση

Ώσμωση είναι το φαινόμενο κατά το οποίο καθαρός διαλύτης διεισδύει αυθόρμητα από αραιότερο σε πυκνότερο διάλυμα, από το οποίο διαχωρίζεται με ημιπερατή μεμβράνη, διαπερατή από τον διαλύτη, άλλα όχι από τη διαλυμένη ουσία. Ημιπερατές μεμβράνες είναι μεταξύ άλλων και τα τοιχώματα των κυττάρων των ζώντων οργανισμών. Η διείσδυση του καθαρού διαλύτη από το αραιότερο προς το πυκνότερο διάλυμα δημιουργεί μια επιπλέον πίεση, η οποία μπορεί, με τη βοήθεια ενός μανομέτρου, να μετρηθεί ως υδροστατική πίεση. Στο Σχ. 5.19 δίνεται παραστατικά η εμφάνιση της οσμωτικής πίεσης όταν έρθουν σε επαφή μέσω μιας ημιπερατής μεμβράνης, διάλυμα γλυκόζης και καθαρό νερό.



Σχήμα 5.19: Διάταξη εμφάνισης της οσμωτικής πίεσης.

Ως *οσμωτική πίεση Π* ορίζεται η πίεση που πρέπει να εφαρμοσθεί για τη διακοπή της εισροής του διαλύτη (εξουδετέρωση του φαινομένου της ώσμωσης).

Το μέγεθος της οσμωτικής πίεσης Π δίνεται από τη *εξίσωση του Van't Hoff*

$$\Pi V = nRT \quad (5.38)$$

Όπου Π η οσμωτική 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. 5.38, η σχέση είναι όμοια με την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων.

Αν οι διαλυμένες ουσίες είναι πολλές, η οσμωτική πίεση δίνεται από την παρακάτω σχέση

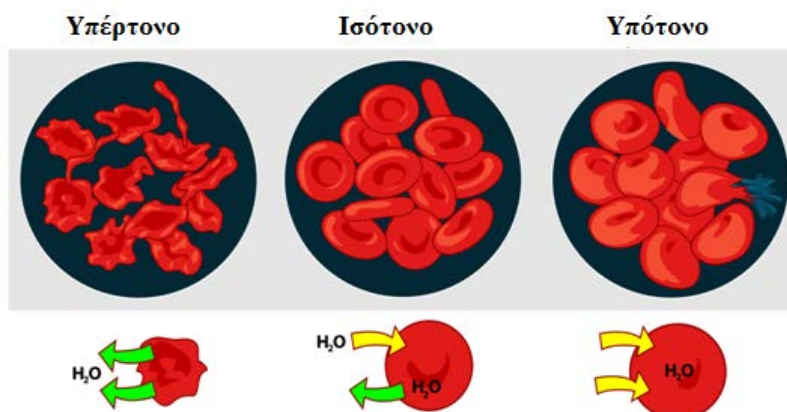
$$\Pi = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots)RT \quad (5.39)$$

Η εξίσωση Van't Hoff ισχύει ικανοποιητικά για αραιά διαλύματα, ενώ στις περιπτώσεις των πυκνών διαλυμάτων παρατηρούνται σημαντικές αποκλίσεις από την εξίσωση 5.38. Οι αποκλίσεις αυτές μπορούν εν μέρει να αναιρεθούν αν από τον 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 5.38 παίρνει τότε τη μορφή

$$\Pi V' = nRT \quad (5.40)$$

Το φαινόμενο της ώσμωσης είναι πολύ σημαντικό στην περίπτωση των βιολογικών κυττάρων, διότι τα βοηθά να διατηρούν τη δομή τους, ρυθμίζοντας τον όγκο των υγρών μεταξύ ενδοκυτταρίου και εξωκυτταρίου χώρου. Κάθε κύτταρο περικλείεται από μια ημιπερατή μεμβράνη, η οποία επιτρέπει τη διέλευση του νερού και των μικρών μορίων, δεν επιτρέπει όμως τη διέλευση των βιοπολυμερών που παράγονται μέσα στο κύτταρο. Όταν το διάλυμα που περικλείει το κύτταρο έχει ωσμωτική πίεση ίση με αυτή στο εσωτερικό του κυττάρου, ονομάζεται *ισότονο* και το κύτταρο έχει κανονικό σφαιρικό σχήμα. Όταν η ωσμωτική πίεση του διαλύματος είναι μεγαλύτερη από αυτή στο εσωτερικό του κυττάρου, το διάλυμα ονομάζεται *υπέρτονο* και προκαλεί συρρίκνωση του, λόγω εξόδου μορίων ύδατος. Όταν ισχύει το αντίθετο, το διάλυμα ονομάζεται *υπότονο*, προκαλεί διόγκωση του κυττάρου και ανάλογα με τη τιμή της ωσμωτικής πίεσης μπορεί να προκαλέσει διάρρηξη της ημιπερατής μεμβράνης του κυττάρου (Βλέπε Σχ. 5.19).



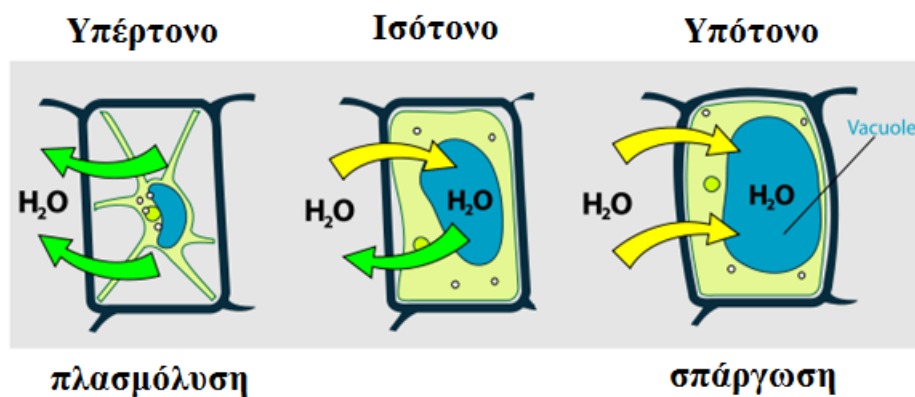
Σχήμα 5.19: Ερυθρά αιμοσφαίρια σε διαλύματα με διαφορετική ωσμωτική πίεση.

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

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

Όταν ένα φυτικό κύτταρο βρεθεί σε νερό, το οποίο θεωρείται *υποτονικό διάλυμα* (hypotonic), ο όγκος του αυξάνεται και ταυτόχρονα πέφτει η ωσμωτική του πίεση, λόγω αραιώσης με την είσοδο του νερού. Με τη διόγκωση όμως του κυττάρου, το τοίχωμά του τεντώνεται πράγμα που συνεπάγεται μια ελαστική τάση της μεμβράνης που λέγεται *σπάργη* (turgid) αντίθετης κατεύθυνσης προς την ωσμωτική πίεση. Η ώσμωση αναστέλλεται, όταν η ελαστική τάση των τοιχωμάτων του κυττάρου εξισορροπήσει την ωσμωτική πίεση. Το φαινόμενο αυτό της διόγκωσης του φυτικού κυττάρου ονομάζεται *σπάργωση*. Όταν το φυτικό κύτταρο βρεθεί σε υδατικό διάλυμα μεγαλύτερης ωσμωτικής πίεσης, δηλ. σε *υπέρτονο διάλυμα* (hypertonic), το νερό θα

βγαίνει από το κύτταρο με αποτέλεσμα τη συρρίκνωση του κυττάρου. Το φαινόμενο αυτό λέγεται *πλασμόλυση*. Αν η πλασμόλυση δεν είναι πολύ ισχυρή ή δεν διαρκεί πολύ, είναι δυνατόν να επαναφέρουμε το κύτταρο στην αρχική φυσιολογική του κατάσταση με την τοποθέτησή του μέσα στο νερό. Το φαινόμενο αυτό λέγεται *αποπλασμόλυση*.



Σχήμα 5.20: 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: $M_r = mRT/ΠV$.
- η συγκέντρωση διαλύματος ισότονου προς το αίμα. Η διαδικασία χρησιμοποιείται για την παρασκευή ορών διαφόρων ουσιών (π.χ. γλυκόζης, βιταμίνης C, φυσιολογικού ορού δηλ. διαλύματος NaCl 0,9 % κλπ.). Χρησιμοποιείται η σχέση: $m = ΠVM_r/RT$ όπου $Π = 6,74 \text{ atm}$ 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 $0 \text{ }^\circ\text{C}$.

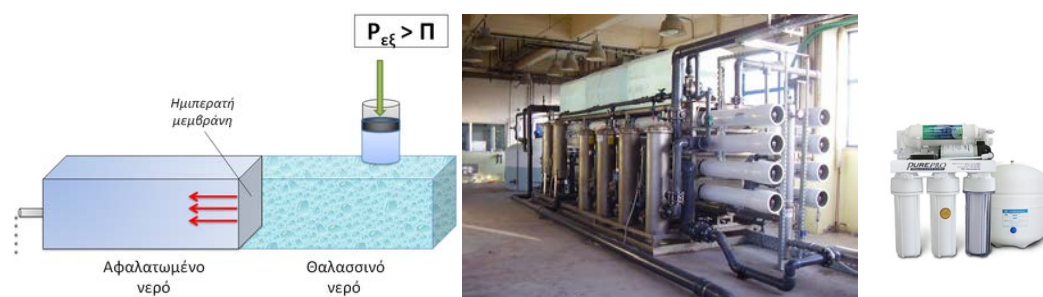
Αντίστροφη ώσμωση

Όταν στο διάλυμα που έρχεται σε επαφή μέσω μιας ημιπερατής μεμβράνης με τον καθαρό διαλύτη ασκηθεί πίεση μικρότερη από την ωσμωτική πίεση του διαλύματος (δηλ. όταν $P_{εξ} < Π$), 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. $P_{εξ} > Π$), 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 οσμωτική 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 πολυαμιδία 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 καταναλώνεται, με τη μέθοδο της αντίστροφης ώσμωσης. Τα τελευταία χρόνια η μέθοδος αυτή έχει εξαπλωθεί και σε πολλές πόλεις των Η.Π.Α και της Ευρώπης. Για παράδειγμα στην πόλη Σάντα Μπάρμπαρα από το 1992 λειτουργεί εγκατάσταση αντίστροφης ώσμωσης για την παραγωγή 30400 m³ πόσιμου νερού τη μέρα. Η μέθοδος της αφαλάτωσης με αξιοποίηση της αντίστροφης ώσμωσης αποτελεί μια ενδιαφέρουσα εναλλακτική πρόταση για τη παροχή πόσιμου νερού σε αποκεντρωμένες άνυδρες περιοχές όπως π.χ. τα νησιά του Αιγαίου. Συσκευές αφαλάτωσης, μικρής δυναμικότητας, χρησιμοποιούνται στα πλοία ή σε ορισμένες εγκαταστάσεις ξηράς π.χ. σε κάμπινγκ. Εγκαταστάσεις αφαλάτωσης του θαλασσινού νερού αποτελούν ιδιαίτερα ελπιδοφόρες λύσεις παροχής πόσιμου νερού σε νησιώτικες περιοχές, όπως είναι το Αιγαίο, όπου σε πολλά νησιά ήδη είναι σε λειτουργία μονάδες αντίστροφης ώσμωσης (π.χ. Σαντορίνη).



Σχήμα 5.21: Τρόπος λειτουργίας της αντίστροφης ώσμωσης, σύστημα καθαρισμού θαλασσινού νερού και οικιακό σύστημα καθαρισμού του πόσιμου νερού με τη βοήθεια της αντίστροφης ώσμωσης.

Κεφάλαιο

6

**ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ
ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ-ΓΑΛΒΑΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ**

6.1 Εισαγωγή

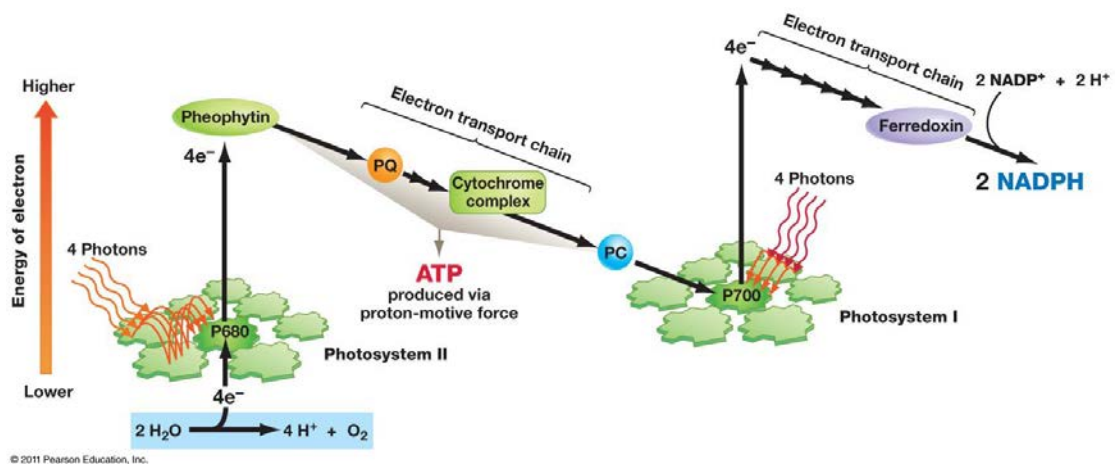
Η Ηλεκτροχημεία αποτελεί μέρος της Φυσικοχημείας και ασχολείται με τη συμπεριφορά των ηλεκτρολυτικών ουσιών, με την αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος δια των ιόντων και κυρίως με τις ηλεκτροχημικές και ηλεκτροδιακές δράσεις, που προκαλούνται από το ηλεκτρικό ρεύμα ή που παράγουν ηλεκτρικό ρεύμα. Γενικά μπορούμε να πούμε ότι συνδέει ηλεκτρικά (ρεύμα, δυναμικό) με χημικά φαινόμενα.

Τα ηλεκτροχημικά συστήματα έχουν μεγάλη πρακτική σημασία, διότι μέσω αυτών είναι δυνατή η μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική (Μπαταρίες Leclanché, Pb, Ni-Cd, Na-S, Λιθίου, στοιχεία καύσης κ.ά.), η παρασκευή και ανάκτηση χημικών ουσιών, η αντιμετώπιση της ρύπανσης (ηλεκτροχημική οξείδωση-αναγωγή-απολύμανση), ο ηλεκτροχημικός προσδιορισμός ιόντων, αερίων (pH, Na⁺, K⁺, κτλ.). Επίσης έχουν μεγάλη θεωρητική σημασία, διότι με τη βοήθειά τους είναι δυνατός ο προσδιορισμός σημαντικών θερμοδυναμικών μεγεθών (ΔG , ΔH , ΔS).

Οι ηλεκτροχημικοί νόμοι είναι επίσης απαραίτητοι για την κατανόηση πολλών βασικών βιολογικών φαινομένων, όπως δυναμικά μεμβρανών, νευρικοί παλμοί, οξειδωτική φωσφοριλίωση, φωτοσύνθεση κ.ά., ενώ ιδιαίτερα σημαντικές είναι επίσης οι ιδιότητες των ιόντων, των οξέων-βάσεων, καθώς και οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, οι οποίες είναι στενά συνδεδεμένες με τους μεταβολικούς κύκλους στα κύτταρα και στις μεταβολές, που λαμβάνουν χώρα στον αέρα, στο νερό και στο έδαφος.

Σχεδόν όλοι οι ζωντανοί οργανισμοί αποκτούν την ενέργεια τους, άμεσα ή έμμεσα, από την ενέργεια της ηλιακής ακτινοβολίας. Τα φωτοσυνθετικά κύτταρα απορροφούν την ηλιακή ακτινοβολία και τη χρησιμοποιούν για να οδηγήσουν τα ηλεκτρόνια (e⁻) από το νερό στο διοξείδιο του άνθρακα, σχηματίζοντας προϊόντα πλούσια σε ενέργεια (π.χ. γλυκόζη, άμυλο, κ.ά.) και απελευθερώνοντας O₂ στην ατμόσφαιρα (Σχ. 6.1). Τα μη φωτοσυνθετικά κύτταρα και οργανισμοί αποκτούν την ενέργεια που χρειάζονται οξειδώνοντας τα προϊόντα της φωτοσύνθεσης, τα οποία είναι πλούσια σε ενέργεια, και μεταφέροντας κατόπιν τα ηλεκτρόνια στο ατμοσφαιρικό O₂ σχηματίζουν H₂O, CO₂ και άλλα προϊόντα.

Σχεδόν όλες οι ενεργειακές μετατροπές στα κύτταρα μπορούν να εντοπισθούν στη ροή των ηλεκτρονίων από το ένα μόριο στο άλλο (από υψηλότερο σε χαμηλότερο ηλεκτροχημικό δυναμικό). Η ροή αυτή είναι ανάλογη με τη ροή των ηλεκτρονίων σ' ένα ηλεκτρικό κύκλωμα, που τροφοδοτείται με ένα γαλβανικό στοιχείο. Σ' όλες αυτές τις αντιδράσεις λαμβάνει χώρα μία οξείδωση (απώλεια ηλεκτρονίων) και μια αναγωγή (πρόσληψη ηλεκτρονίων). Για τολόγο αυτόνομαάζονται *οξειδοαναγωγικές* αντιδράσεις.



Σχήμα 6.1: Διαγραμματική αναπαράσταση της ροής ηλεκτρονίων κατά τη φωτοσύνθεση.

6.2 Βασικοί ορισμοί

Ηλεκτρικό πεδίο ονομάζουμε το χώρο, μέσα στον οποίο ένα ηλεκτρικό φορτίο υφίσταται μια δύναμη. Αν σε ένα σημείο του ηλεκτρικού πεδίου βρεθεί φορτίο Q τότε σ' αυτό θα ασκείται δύναμη ανάλογη του φορτίου.

$$F = EQ \quad (6.1)$$

Ο συντελεστής αναλογίας E ονομάζεται *ένταση του ηλεκτρικού πεδίου* και δίνει τη δύναμη που ασκείται στη μονάδα φορτίου.

Δυναμικό σημείου μέσα στο πεδίο ονομάζεται το έργο που παράγεται, όταν μονάδα φορτίου μετακινηθεί από το σημείο αυτό στο άπειρο (χώρος χωρίς φορτίο).

Διαφορά δυναμικού μεταξύ δύο σημείων μέσα στο πεδίο είναι το έργο που παράγεται/απαιτείται κατά τη μετακίνηση μονάδας θετικού φορτίου από το ένα σημείο στο άλλο.

Νομός του Coulomb

Το μέτρο της ηλεκτρικής δύναμης F , την οποία ένα σωματίδιο ασκεί σε ένα άλλο, είναι ευθέως ανάλογο προς το γινόμενο των φορτίων τους Q_1 και Q_2 και αντιστρόφως ανάλογο προς το τετράγωνο της μεταξύ τους απόστασης r .

$$F = k \frac{Q_1 Q_2}{r^2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{Q_1 Q_2}{r^2} \quad (6.2)$$

όπου

$\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{C}^2 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$ μια σταθερά, η οποία ονομάζεται *απόλυτη διηλεκτρική σταθερά του κενού*, ϵ η διηλεκτρική σταθερά του μέσου, Q_1 και Q_2 τα φορτία των δύο φορτισμένων σωματιδίων και r η απόσταση μεταξύ τους.

Νόμοι της ηλεκτρόλυσης του Faraday

1ος Νόμος του Faraday: Η μάζα m μιας ουσίας, η οποία οξειδώνεται ή ανάγεται στο αντίστοιχο ηλεκτρόδιο, κατά τη διεξαγωγή μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης, είναι

ανάλογη της ποσότητας ηλεκτρισμού $Q=It$, που διέρχεται από το ηλεκτροχημικό σύστημα (εξ. 6.3).

$$m = \frac{1}{F} ItA \quad (6.3)$$

όπου F η σταθερά Faraday ($1 \text{ Faraday (F)} = N_a \times e = 6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C} = 96493 \text{ C mol}^{-1}$), I η ένταση του ρεύματος που διέρχεται, t ο χρόνος διέλευσης και A το χημικό γραμμοισοδύναμο της ουσίας, δηλαδή η μάζα της ουσίας που ηλεκτροανάγεται ή ηλεκτροοξειδώνεται κατά τη διέλευση ποσότητας ηλεκτρισμού ίσης με 1 Coulomb . Το χημικό γραμμοισοδύναμο δίνεται από τη σχέση (μοριακό βάρος/μεταβολή του σθένους).

2ος Νόμος του Faraday: Οι μάζες των ηλεκτροαναγόμενων και ηλεκτροοξειδούμενων ουσιών από την ίδια ποσότητα ηλεκτρισμού, είναι ανάλογες των χημικών γραμμοισοδυνάμων τους. Συνεπώς, για την οξείδωση ή αναγωγή ενός γραμμοισοδύναμου απαιτείται η ίδια ποσότητα ηλεκτρισμού. Η ποσότητα αυτή ονομάζεται σταθερά του Faraday, συμβολίζεται με F και ισούται με $96493 \text{ C (coulomb)}$. Πρόκειται για την ποσότητα ηλεκτρισμού $6.023 \cdot 10^{23} \text{ (N)}$ ηλεκτρονίων.

6.3 Ηλεκτρολυτική αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος

Στο κεφάλαιο αυτό θα δοθούν συνοπτικά μερικές χαρακτηριστικές ιδιότητες της υγρής φάσης και πιο συγκεκριμένα των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων, οι οποίες είναι απαραίτητες για την κατανόηση των διεργασιών, που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτροχημικά στοιχεία.

Η ροή του ηλεκτρικού ρεύματος διαμέσου ενός αγωγού οφείλεται στη μεταφορά φορτίων από ένα σημείο υψηλού αρνητικού δυναμικού, σε ένα σημείο με χαμηλότερο δυναμικό. Η αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος στους ηλεκτρονικούς αγωγούς (μέταλλα, ημιαγωγοί) γίνεται, υπό την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου, με τη μετακίνηση των ηλεκτρονίων διαμέσου του αγωγού, χωρίς τα άτομα ή τα ιόντα να λαμβάνουν μέρος σ' αυτή τη διεργασία.

Πίνακας 6.1: Αγωγοί του ηλεκτρικού ρεύματος

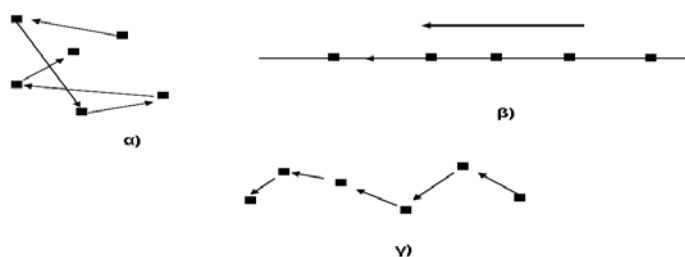
Μέταλλα	Αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος μέσω ηλεκτρονίων (Cu, Fe)
Ημιαγωγοί	Αγωγή μέσω ηλεκτρονίων (n-τύπου) και οπών (p-τύπου) (Si, TiO ₂ , GaAs)
Ηλεκτρολυτικοί αγωγοί	Αγωγή μέσω ιόντων (κατιόντων και ανιόντων) (HCl, NaCl, H ₃ PO ₄)
Ηλεκτρολυτικά τήγματα	Δημιουργία ελεύθερων ιόντων μέσω αύξησης της θερμοκρασίας
Μικτοί αγωγοί	Αγωγή μέσω ηλεκτρονίων και ιόντων (Li _x TiS ₂)

Αντίθετα, η αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος στην υγρή κατάσταση γίνεται με τη βοήθεια φορτισμένων σωματιδίων, των ιόντων, τα οποία ονομάζονται *καιόντα* και *αιόντα*. Σ' αυτή τη περίπτωση όμως, η μεταφορά φορτίου συνοδεύεται και με μεταφορά μάζας. Οι διεργασίες αγωγής του ηλεκτρικού ρεύματος σε συστήματα, όπου συμμετέχει και η υγρή φάση, είναι πολυπλοκότερες αυτής των ηλεκτρονικών αγωγών και συνοδεύονται συχνά και με μεταβολές στη χημική σύσταση πολλών από τα συστατικά τους.

Η μοριακή συμπεριφορά των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων, με απουσία εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, μπορεί, σε πρώτη προσέγγιση, να θεωρηθεί ανάλογη των καθαρών υγρών. Η ύπαρξη όμως φορτισμένων σωματιδίων στα ηλεκτρολυτικά διαλύματα επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες του διαλυτικού μέσου (π.χ. διηλεκτρική σταθερά), ιδιαίτερα σε πολύ μικρές αποστάσεις από το ιόν. Έτσι, ενώ στις περιπτώσεις των καθαρών υγρών οι ιδιότητες καθορίζονται από τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων του υγρού, στις περιπτώσεις των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων οι ιδιοτήτες τους καθορίζονται από τις αλληλεπιδράσεις ιόντος-ιόντος και ιόντος-διαλύτη, λόγω του γεγονότος ότι οι δυνάμεις Coulomb, που αναπτύσσονται μεταξύ τους, είναι πολύ ισχυρότερες από τις αντίστοιχες μεταξύ των ουδέτερων μορίων.

Εάν εξετάσουμε την κίνηση των ιόντων, με απουσία εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, θα δούμε ότι κινούνται με μία διαδοχή αλμάτων ή ενεργών μετατοπίσεων από τη μία θέση ισορροπίας σε κάποια άλλη, ισοδύναμη ενεργειακά, χωρίς όμως να επέρχεται μεταφορά φορτίου. Αντίθετα η εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα, αλλάζει τη συμπεριφορά των ιόντων, τα οποία πλέον *αποκτούν μία συνιστώσα κίνησης* προς τη διεύθυνση του πεδίου κι έχουν ως αποτέλεσμα τη μεταφορά των θετικών και αρνητικών φορτίων προς τα αντίστοιχα ηλεκτρόδια (βλέπε Σχ.6.2).

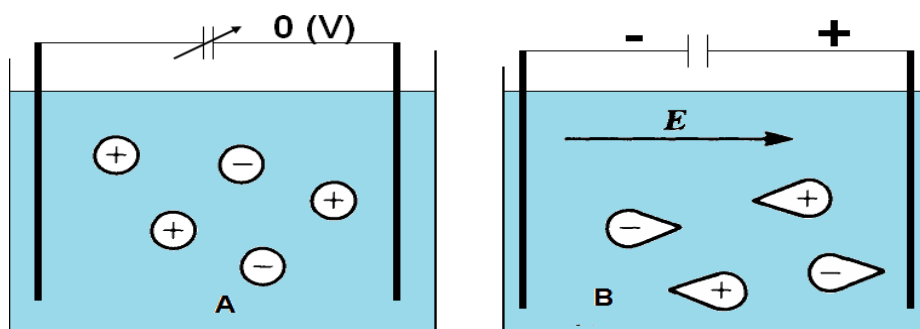
Ο αριθμός των μετακινήσεων των ιόντων που οφείλεται στο ηλεκτρικό πεδίο είναι πολύ μικρότερος του αντίστοιχου που οφείλεται στη θερμική κίνηση, πλεονεκτεί όμως λόγω του γεγονότος, ότι τα ιόντα κινούνται σε ορισμένη κατεύθυνση, συμβάλλοντας έτσι στην αγωγή του ρεύματος.



Σχήμα 6.2: Κίνηση ενός ιόντος με απουσία πεδίου (α), με παρουσία πεδίου (β) και με παρουσία θερμικής κίνησης και ηλεκτρικού πεδίου (γ).

Για την ηλεκτρολυτική αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος, όπως φαίνεται και στο Σχ. 6.3,

χρειάζονται, εκτός των ιόντων στην υγρή φάση, δύο ηλεκτρονικοί αγωγοί, ως επί το πλείστον μέταλλα, τα οποία ονομάζονται ηλεκτρόδια (άνοδος, κάθοδος) και των οποίων οι φυσικές και χημικές ιδιότητες παίζουν καθοριστικό ρόλο στην απόδοση αγωγής του ρεύματος. Επίσης, απαραίτητη προϋπόθεση είναι και η ύπαρξη ενός ηλεκτρικού πεδίου, προερχόμενου από εξωτερική πηγή τάσης, με τη βοήθεια του οποίου γίνεται η μετακίνηση των ιόντων μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Με απουσία πεδίου, όπως και στην περίπτωση των ηλεκτρονικών αγωγών, η κίνηση των ιόντων είναι τυχαία (θερμική κίνηση) και δεν συνεισφέρει στην αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος.



Σχήμα 6.3: Κίνηση των ιόντων σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα: (A) απουσία ηλεκτρικού πεδίου, (B) παρουσία ηλεκτρικού πεδίου.

Τα στάδια, που κατά κύριο λόγο είναι υπεύθυνα για την αγωγή του ρεύματος σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα, είναι τα ακόλουθα

- μετακίνηση των ιόντων από το εσωτερικό του διαλύματος στην περιοχή του ηλεκτροδίου,
- απόδοση ή πρόσληψη ηλεκτρονίων από τα ηλεκτρόδια,
- ηλεκτρονική αγωγή με τη μετακίνηση των ηλεκτρονίων από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο κατά τον κλασικό τρόπο.

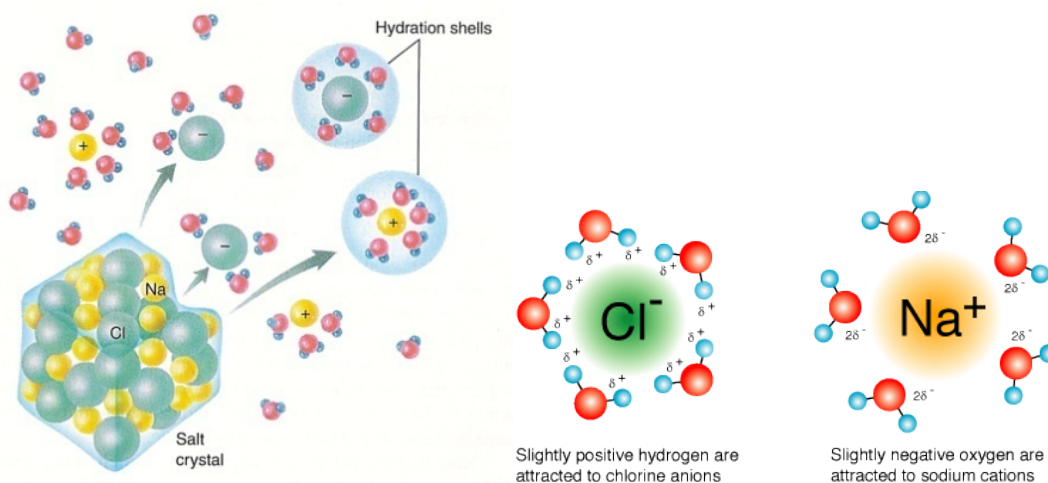
6.4 Ηλεκτρολυτικοί αγωγοί του ηλεκτρικού ρεύματος

Οι ουσίες, οι οποίες ιονίζονται και απελευθερώνουν κατιόντα και ανιόντα στο ηλεκτρολυτικό μέσο και είναι υπεύθυνες για την αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος, ονομάζονται *ηλεκτρολύτες ή ηλεκτρολυτικές ουσίες*. Κατά κύριο λόγο, ανήκουν στις κατηγορίες των ανόργανων ή οργανικών οξέων και βάσεων και στα άλατα. Διακρίνονται σε *γνήσιους* και σε *εν δυνάμει ηλεκτρολύτες*, ανάλογα με το αν τα ιόντα προϋπάρχουν στο κρυσταλλικό πλέγμα της ουσίας ή δημιουργούνται από χημικές δράσεις αυτής με το ηλεκτρολυτικό μέσο. Το φαινόμενο της απελευθέρωσης των ιόντων ονομάζεται *ηλεκτρολυτική διάσπαση* και ανάλογα με τον τρόπο που αυτή γίνεται, διακρίνονται σε *ηλεκτρολυτικά διαλύματα* και *ηλεκτρολυτικά τήγματα*.

Στη περίπτωση των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων, που αποτελούν και τη σημαντικότερη κατηγορία, αυτά προκύπτουν από τη διάλυση ενός ηλεκτρολύτη σε ηλεκτρολυτικά μέσα (νερό, μεθανόλη, ακετονιτρίλιο κτλ.).

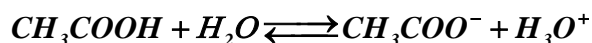
Στη περίπτωση των *ισχυρών ηλεκτρολυτών*, η διάλυση οφείλεται στην παρεμβολή του διαλύτη ανάμεσα στα ιόντα του πλέγματος, τα οποία, λόγω της μεγάλης διηλεκτρικής σταθεράς του διαλύτη (π.χ. νερό), ελαττώνουν την ηλεκτροστατική έλξη τους, με αποτέλεσμα τη χαλάρωση του χημικού δεσμού, που τα κρατά στο πλέγμα. Το φαινόμενο αυτό συνοδεύεται ταυτόχρονα με τη δέσμευση μορίων του διαλύτη γύρω από το κεντρικό ιόν. Η διεργασία αυτή ονομάζεται *επιδιαλύτωση* και δημιουργεί ένα ενιαίο και σταθερό ενεργειακά είδος, το οποίο αποτελείται από το κεντρικό ιόν και τη *πρωτεύουσα στιβάδα επιδιαλύτωσης* (βλέπε Σχ. 6.4 και Παράρτημα).

Σύμφωνα με τις σύγχρονες απόψεις για τη δομή των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων, είναι αποδεκτό το ακόλουθο φυσικό πρότυπο: Τα ιόντα θεωρούνται συμπαιγείς σφαίρες με ακτίνα ίση με την κρυσταλλογραφική και περιβάλλονται από μία στιβάδα από μόρια του διαλύτη που είναι ισχυρά δεσμευμένα στο κεντρικό ιόν. Το κεντρικό ιόν, μαζί με την πρωτεύουσα στιβάδα επιδιαλύτωσης, αποτελούν ένα ενιαίο σύνολο το οποίο περιβάλλεται από μία *επιπλέονστιβάδα συναρμογής* από μόρια του διαλύτη. Ο διαλύτης, εκτός των δύο αυτών περιοχών, θεωρείται ως ένα συνεχές διηλεκτρικό μέσο.



Σχήμα 6.4: Διάλυση στο νερό και επιδιαλύτωση ενός γνήσιου ηλεκτρολύτη (NaCl).

Αντίθετα στη περίπτωση των *ευ δυνάμει ηλεκτρολυτών*, η διάσπαση οφείλεται στην αντίδραση του διαλυτικού μέσου με τον ηλεκτρολύτη, όπως φαίνεται και στην παρακάτω εξίσωση για τη διάσπαση του οξικού οξέος.



Επιπλέον οι ηλεκτρολύτες, ανάλογα με το βαθμό διάσπασής τους, διακρίνονται σε *ισχυρούς* και σε *ασθενείς*. Ισχυροί ηλεκτρολύτες στη περίπτωση των υδατικών διαλυμάτων, είναι τα άλατα και τα ισχυρά ανόργανα οξέα και οι ισχυρές ανόργανες βάσεις, ενώ στους ασθενείς ηλεκτρολύτες ανήκουν τα οργανικά οξέα και βάσεις, οι φαινόλες, τα ασθενή ανόργανα οξέα κτλ. Η διάκριση αυτή όμως είναι σχετική και εξαρτάται άμεσα από το διαλυτικό μέσο.

Η δημιουργία φορέων του ηλεκτρικού ρεύματος στα τήγματα οφείλεται στην υπερνίκηση των ελκτικών δυνάμεων, που συγκρατούν τα ιόντα του ηλεκτρολύτη στο κρυσταλλικό πλέγμα, λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ελεύθερων ιόντων.

6.5 Αγωγιμότητα ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων

Στη περίπτωση των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων, με όμοιο τρόπο με αυτόν στους ηλεκτρονικούς αγωγούς, η αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος μπορεί να περιγραφεί με το γνωστό νόμο του Ohm (εξ. 6.4), ο οποίος ισχύει για τους ηλεκτρονικούς αγωγούς και ο οποίος δίνει την πτώση τάσης V , που παρατηρείται κατά τη διέλευση του ρεύματος, I , από έναν αγωγό.

$$V = RI \quad (6.4)$$

R με διαστάσεις Ohm, είναι η αντίσταση, που προβάλλει το διάλυμα στη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος και δίνεται από την παρακάτω εξίσωση

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (6.5)$$

όπου ρ η ειδική αντίσταση του διαλύματος, l το μήκος και A η διατομή, τα οποία αποτελούν τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του αγωγού (μήκος, διατομή). Οι διαστάσεις της ειδικής αντίστασης ρ είναι Ohmcm.

Το αντίστροφο της αντίστασης ονομάζεται *αγωγιμότητα* και δίνεται από την παρακάτω εξίσωση

$$S = \frac{1}{R}$$

Στο διεθνές σύστημα μονάδων η αγωγιμότητα εκφράζεται σε Siemens (S). Ισχύει δε $1 \text{ S} = 1 \text{ Ohm}^{-1}$.

Ορίζοντας την *ειδική αγωγιμότητα του διαλύματος* ως $\sigma = \rho^{-1}$ καταλήγουμε στη σχέση

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{l}{A} \quad (6.6)$$

όπου σ η ειδική αγωγιμότητα, R η ωμική αντίσταση, l το μήκος και A η διατομή του αγωγού. Οι μονάδες της ειδικής αγωγιμότητας είναι Scm^{-1} .

Για τα ηλεκτρολυτικά διαλύματα ο νόμος του Ohm ισχύει όταν

- ο αριθμός των φορέων του ηλεκτρικού ρεύματος είναι ανεξάρτητος του εφαρμοζόμενου δυναμικού (δε λαμβάνει χώρα διάσπαση της ουσίας) και
- η ταχύτητα κίνησης των φορέων του ρεύματος είναι ανάλογη της έντασης (βαθμίδας) του δυναμικού.

Σε αντίθεση με τους ηλεκτρονικούς αγωγούς, όπου η αγωγιμότητα καθορίζεται μόνο από την πυκνότητα και την ευκινησία των ηλεκτρονίων στον αγωγό, στα ηλεκτρολυτικά διαλύματα η αγωγιμότητα εξαρτάται επιπλέον και από το είδος του ηλεκτρολύτη,

δηλαδή από το φορτίο των ιόντων που απελευθερώνονται, καθώς και από τη συγκέντρωσή του.

Σε αντιστοιχία με τους ηλεκτρονικούς αγωγούς, η ειδική αγωγιμότητα ενός ηλεκτρολυτικού διαλύματος, που περιέχει έναν 1:1 ηλεκτρολύτη (π.χ. NaCl) δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\sigma = F \sum z_i C_i u_i \quad (6.7)$$

όπου z το σθένος του ιόντος, C η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη και u η λεγόμενη *ευκινησία* των ιόντων στο διάλυμα.

Η ευκινησία και στα ηλεκτρολυτικά διαλύματα ορίζεται ως ο λόγος της ορικής ταχύτητας, με την οποία κινούνται τα ιόντα στο ηλεκτρολυτικό μέσο, προς την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου. Διαφορετικές ευκινησίες λόγω διαφορετικότητας των ιόντων σημαίνει και διαφορετική συνεισφορά του κάθε ιόντος στην αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος. Ιόντα με τη μεγαλύτερη ευκινησία θα μεταφέρουν το μεγαλύτερο κλάσμα ρεύματος. Το κλάσμα της ολικής ποσότητας ρεύματος, που μεταφέρει ένα είδος ιόντος, ονομάζεται *αριθμός μεταφοράς*, t , και δίνεται από τη παρακάτω σχέση για τα κατιόντα και ανιόντα αντίστοιχα:

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \quad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} \quad (6.8)$$

Όπου u_+ και u_- η ευκινησία των κατιόντων και ανιόντων αντίστοιχα.

Για λόγους συγκρισιμότητας των διάφορων ηλεκτρολυτικών αγωγών είναι αναγκαία η εισαγωγή ενός μεγέθους μέτρησης της αγωγιμότητας ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων, το οποίο να περιλαμβάνει τις ιδιαιτερότητες που προαναφέρθηκαν.

Για το λόγο αυτό ορίζεται η *ισοδύναμη αγωγιμότητα* ενός ηλεκτρολυτικού διαλύματος, Λ , ως μέγεθος, το οποίο επιτρέπει τη σύγκριση των διάφορων ηλεκτρολυτών, ανεξάρτητα από τη συγκέντρωση και το σθένος των ιόντων που απαρτίζουν τον ηλεκτρολύτη.

$$\Lambda = 1000 \frac{\sigma}{Cz} \quad (6.9)$$

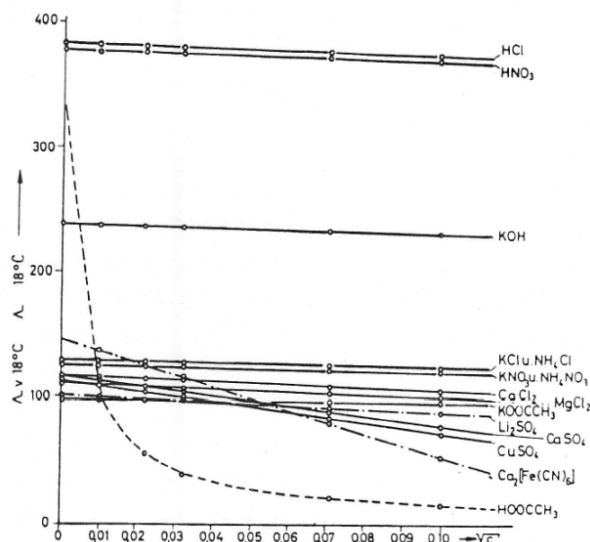
όπου σ η ειδική αγωγιμότητα των επί μέρους ιόντων του ηλεκτρολύτη ($\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{grequin}^{-1}$), C η συγκέντρωση και z το σθένος τους.

Πειραματικές μετρήσεις της εξάρτησης της ισοδύναμης αγωγιμότητας από τη συγκέντρωση αποδεικνύει, ότι η ελάττωσή της οδηγεί σε αύξηση της ισοδύναμης αγωγιμότητας, Λ . Η μέγιστη τιμή, που λαμβάνει η Λ σε συνθήκες άπειρης αραιώσης, ονομάζεται *ισοδύναμη αγωγιμότητα άπειρης αραιώσης*, συμβολίζεται με Λ_o και αποτελεί χαρακτηριστικό μέγεθος για κάθε ηλεκτρολυτική ουσία.

Η μαθηματική εξίσωση, που περιγράφει την εξάρτηση της Λ από τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη, στη περίπτωση των ισχυρών ηλεκτρολυτών, δίνεται από τον τύπο του Onsager

$$\Lambda = \Lambda_o - (A + B\Lambda_o)\sqrt{C} \quad (6.10)$$

όπου A και B συντελεστές, που περιέχουν χαρακτηριστικές παραμέτρους του ηλεκτρολύτη και του ηλεκτρολυτικού μέσου (σθένος, διηλεκτρική σταθερά, κτλ). Όπως φαίνεται και στο Σχ. 6.5 η Λ , σύμφωνα με την εξίσωση 6.10, είναι γραμμική εξάρτηση της τετραγωνικής ρίζας της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη.



Σχήμα 6.5: Εξάρτηση της ισοδύναμης αγωγιμότητας διάφορων ηλεκτρολυτικών ουσιών από τη τετραγωνική ρίζα της συγκέντρωσης, σύμφωνα με την εξίσωση 6.10.

Ο λόγος της αύξησης της αγωγιμότητας ενός διαλύματος με μείωση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη, οφείλεται στο γεγονός, ότι εξασθενούν τα λεγόμενα *επιβραδυντικά* φαινόμενα και ελαχιστοποιείται η επίδραση τους στην ωμική συμπεριφορά του διαλύματος. Με τον όρο *επιβραδυντικά* φαινόμενα εννοούνται αυτό της *ασυμμετρίας*, το *ηλεκτροφορητικό φαινόμενο* και το *φαινόμενο δημιουργίας ζευγών ιόντων* (βλέπε Παράρτημα, τέλος κεφαλαίου). Τα τρία αυτά φαινόμενα σε συνθήκες άπειρης αραιώσης εκμηδενίζονται, με αποτέλεσμα την ευκολότερη μετακίνηση των ιόντων στο διάλυμα.

Σημαντική είναι επίσης η διαφορά, ως προς την αγωγιμότητα, μεταξύ των ισχυρών και ασθενών ηλεκτρολυτών. Ενώ στους ισχυρούς ηλεκτρολύτες η διάσταση είναι εξ αρχής πλήρης, στους ασθενείς η αρχικά χαμηλή διάσταση οδηγεί μέσω της αραιώσεως σε αύξηση της διάστασής τους κι επομένως σε αύξηση της αγωγιμότητας του διαλύματος (βλέπε Σχ. 6.5, διακεκομμένη καμπύλη).

Για τους ασθενείς ηλεκτρολύτες η τροποποιημένη εξίσωση Onsager δίνεται από την εξίσωση 6.11

$$\Lambda = \alpha \left(\Lambda_o - (A + B\Lambda_o) \sqrt{\alpha C} \right) \quad (6.11)$$

όπου α ο βαθμός διάστασης του ασθενούς ηλεκτρολύτη.

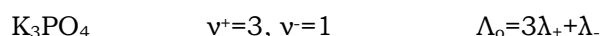
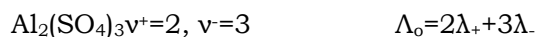
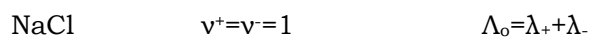
Σε διάλυμα με περισσότερα είδη ιόντων, κάθε ιόν συνεισφέρει ανεξάρτητα από τα άλλα στη συνολική αγωγιμότητα του διαλύματος. Σύμφωνα με το *νόμο της ανεξαρτησίας των ιόντων του Kohlrausch*, η ισοδύναμη αγωγιμότητα ενός άλατος, σε συνθήκες άπειρης αραιώσεως, ισούται με το άθροισμα των ισοδύναμων αγωγιμοτήτων άπειρης αραιώσεως

των επί μέρους κατιόντων και ανιόντων. Έτσι στην περίπτωση ενός ισχυρού ηλεκτρολύτη με μοριακό τύπο $A_{\nu+}B_{\nu-}$ ισχύει

$$\Lambda_o = \nu_+ \lambda_+^o + \nu_- \lambda_-^o \quad (6.12)$$

όπου ν_+ και ν_- οι αριθμοί των κατιόντων και ανιόντων στη μονάδα του χημικού τύπου.

Παραδείγματα



Οι λόγοι λ_+/Λ_o και λ_-/Λ_o λέγονται επίσης *αριθμοί μεταφοράς των ιόντων* (t) και παριστάνουν το κλάσμα του ρεύματος, που άγεται από κάθε ιόν (Λ_o ισοδύναμη αγωγιμότητα άπειρης αραιώσης του ηλεκτρολύτη).

6.6 Συντελεστής ενεργότητας- Ιονική ισχύς

Η απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά των ηλεκτρολυτών, λόγω των διάφορων αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ιόντων και των μορίων του διαλύτη στο ηλεκτρολυτικό μέσο, περιγράφεται επίσης με δύο πολύ σημαντικές παραμέτρους, το *συντελεστή ενεργότητας των ιόντων* και την *ιονική ισχύ ενός διαλύματος*.

Η συμπεριφορά των ιόντων ενός ηλεκτρολύτη παραπέμπει στην εκδοχή, ότι η συγκέντρωσή τους στο διάλυμα είναι μικρότερη από εκείνη που προβλέφθηκε, γεγονός που οφείλεται στις διάφορες αλληλεπιδράσεις (π.χ. επιβραδυντικά φαινόμενα κτλ.), οι οποίες επιτρέπουν μέρος μόνο της συγκέντρωσης των ιόντων να συμβάλλει στην αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος. Στη πραγματικότητα υπάρχει μία ενεργή συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη, η οποία ονομάζεται *ενεργότητα*, a , και η οποία συνδέεται με τη συγκέντρωση C με τη παρακάτω σχέση

$$a_i = \gamma_i C_i \quad (6.13)$$

όπου γ_i ο *συντελεστής ενεργότητας* του εκάστοτε ιόντος, ο οποίος παίρνει τιμές μεταξύ του 0 και 1. Χαμηλές τιμές σημαίνουν μεγάλη απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά, ενώ το αντίθετο ισχύει για τις υψηλές τιμές του. Όταν τα διαλύματα είναι πολύ αραιά, δηλαδή σε συνθήκες άπειρης αραιώσης, τότε η συγκέντρωση C είναι ίση με την ενεργότητα a και ο συντελεστής γ είναι ίσος με τη μονάδα.

Επιπλέον, ο Lewis εισήγαγε και μία άλλη σημαντική παράμετρο, η οποία λαμβάνει υπόψη της και το σθένος των ιόντων και η οποία ονομάζεται *ιονική ισχύς* του διαλύματος και δίνεται από τον παρακάτω τύπο

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i z_i^2 \quad (6.14)$$

Π.χ. για το KCl θα ισχύει

$$I = \frac{I}{2} (C_{K^+} z_{K^+}^2 + C_{Cl^-} z_{Cl^-}^2)$$

Για την ίδια συγκέντρωση C υδατικών διαλυμάτων KCl, Na₂SO₄ και CuSO₄ η ιονική ισχύς θα είναι

$$I_{KCl}=C$$

$$I_{K_2SO_4}=3C$$

$$I_{CuSO_4}=4C$$

Άρα, ίδια συγκέντρωση διαφορετικών ισχυρών ηλεκτρολυτών οδηγεί σε μεγάλες αποκλίσεις, ως προς την ιονική ισχύ των διαλυμάτων τους.

Στη περίπτωση των πολύ αραιών διαλυμάτων, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων είναι πολύ μικρές και η ιονική ισχύς τείνει στο 0, ενώ σε πυκνά διαλύματα η ιονική ισχύς παίρνει υψηλές τιμές. Όσο μεγαλύτερη είναι η ιονική ισχύς, τόσο μεγαλύτερη είναι η απόκλιση του διαλύματος από την ιδανική συμπεριφορά.

Μεταξύ του συντελεστή ενεργότητας γ και της ιονικής ισχύος I , σε διαλύματα ισχυρών ηλεκτρολυτών ισχύει μία πολύ σημαντική σχέση, που δίνει το συντελεστή ενεργότητας ενός ιόντος στο διάλυμα ως συνάρτηση της ιονικής ισχύος του όλου διαλύματος. Για σχετικά αραιά διαλύματα ισχυρών ηλεκτρολυτών η σχέση αυτή, η οποία ονομάζεται και *ορισμός τύπος των Debye-Hückel*, δίνεται από τη παρακάτω εξίσωση

$$-\log \gamma_i = A z_i^2 \sqrt{I} \quad (6.15)$$

Όπου z το σθένος του ιόντος και A μια παράμετρος που εξαρτάται από τη θερμοκρασία και τη διηλεκτρική σταθερά του διαλύτη.

Ο *ορισμός τύπος των Debye-Hückel* χρησιμοποιείται στην ηλεκτροχημεία για την εύρεση των συντελεστών ενεργότητας των ιόντων.

6.7 Ηλεκτροχημική διπλοστοιβάδα

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, το δεύτερο στάδιο για την αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος σ' ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο είναι, μετά τη μεταφορά φορτίου από το εσωτερικό του διαλύματος σ' έναν ως επί το πλείστον μεταλλικό αγωγό, η απόδοση ή πρόσληψη ηλεκτρονίων από τα ηλεκτρόδια (μεταλλικούς αγωγούς), διεργασία η οποία συνοδεύεται και με ηλεκτροχημικές δράσεις. Η μεταφορά φορτίου από το διάλυμα στον ηλεκτρονικό αγωγό ή αντίστροφα αποτελεί το σημαντικότερο στάδιο της αγωγής του ηλεκτρικού ρεύματος στα ηλεκτροχημικά συστήματα και συνδέεται άμεσα με τις ιδιότητες που έχει η περιοχή που βρίσκεται μεταξύ του μεταλλικού ηλεκτροδίου και του διαλύματος.

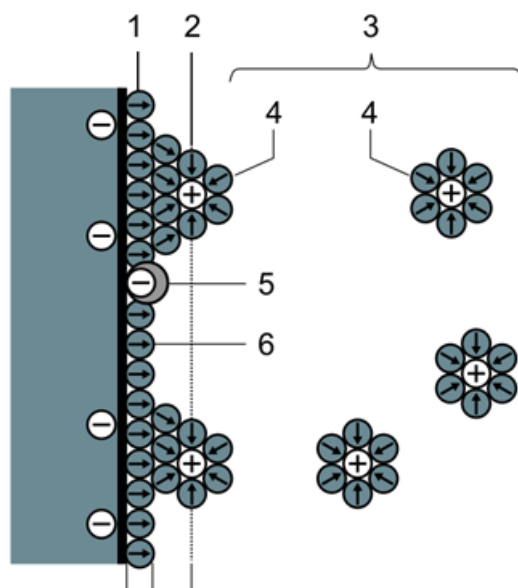
Γενικά η περιοχή που δημιουργείται μεταξύ δύο διαφορετικών φάσεων ονομάζεται *διαφασική περιοχή* και παρουσιάζει ιδιότητες τελείως διαφορετικές από αυτές που ισχύουν στο εσωτερικό των επί μέρους φάσεων. Η περιοχή συνεπαφής, που το πάχος της είναι αυτό μιας μονοατομικής στοιβάδας, ονομάζεται *διεπιφάνεια*. Στην επιστήμη της Ηλεκτροχημείας το ενδιαφέρον εστιάζεται περισσότερο στις διαφασικές περιοχές, οι οποίες δημιουργούνται κατά την εμβάπτιση ενός μεταλλικού ηλεκτροδίου σ' ένα

ηλεκτρολυτικό διάλυμα και οι οποίες έχουν την ιδιαιτερότητα να είναι ηλεκτρικά φορτισμένες. Σ' αυτή τη περίπτωση η διαφανική περιοχή ονομάζεται *ηλεκτρική ή ηλεκτροχημική διπλοστοιβάδα* (Σχήμα 6.6) και αποτελεί περιοχή, η οποία καθορίζει πρακτικά τη συμπεριφορά του συστήματος μέταλλο/ηλεκτρολύτης. Για το λόγο αυτό έντονη ήταν και είναι η προσπάθεια της επιστημονικής κοινότητας για την κατανόηση της δομής και των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα σ' αυτή, χωρίς ακόμη να υπάρχει πλήρης αποδοχή μιας και μόνο θεωρίας.

Σύμφωνα με τις σύγχρονες απόψεις, σχετικά με τη δομή της ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας, στη πλευρά του διαλύματος η υπάρχουσα στοιβάδα αποτελείται από περισσότερα του ενός στρώματα (Σχήμα 6.6). Σε επαφή με την εξωτερική επιφάνεια του μετάλλου βρίσκεται ένα μονομοριακό στρώμα από μόρια του διαλύτη (νερό) και από ειδικά προσροφημένα συστατικά του διαλύματος (ουδέτερα μόρια, μη επιδιαλυωμένα ιόντα κτλ.), τα οποία και καθορίζουν το πάχος της στοιβάδας αυτής, η οποία ονομάζεται *εσωτερική στοιβάδα ή εσωτερικό επίπεδο Helmholtz (IHP)*. Μετά από την εσωτερική στοιβάδα Helmholtz υπάρχει ένα στρώμα, που αποτελείται από εφυδατωμένα (επιδιαλυωμένα) ιόντα, κυρίως αντίθετου φορτίου από αυτό του μεταλλικού ηλεκτροδίου, τα οποία δημιουργούν την *εξωτερική στοιβάδα Helmholtz (OHP)*. Η εσωτερική και εξωτερική στοιβάδα Helmholtz δημιουργούν μαζί τη λεγόμενη *σταθερή διπλοστοιβάδα*. Πέρα από αυτή και προς το εσωτερικό του διαλύματος εκτείνεται μία τρισδιάστατη περιοχή, που αποτελείται από ιόντα, με φορτίο αντίθετο αυτού του ηλεκτροδίου, η οποία ονομάζεται *διάχυτη διπλοστοιβάδα ή στοιβάδα Gouy-Chapman*, το πάχος της οποίας μπορεί να φθάσει σε αραιά διαλύματα μερικές εκατοντάδες Angstroms. Η περίσσεια φορτίου σ' αυτή τη περιοχή συνεχώς ελαττώνεται, όσο πλησιάζουμε το εσωτερικό του διαλύματος (bulk), όπου ισχύει η αρχή της ηλεκτροουδετερότητας.

Η εμφάνιση του μεταλλικού ηλεκτροδίου στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση, κυρίως στο μεταλλικό ηλεκτρόδιο, ενός φορτίου, που οφείλεται συνήθως στην περίσσεια των ηλεκτρονίων στο μέταλλο, ως αποτέλεσμα της ηλεκτροδιάλυσης του μετάλλου, το οποίο, μετά την αποκατάσταση της ηλεκτρονικής ισορροπίας, είναι ίσο με το αντίστοιχο θετικό φορτίο από την πλευρά του διαλύματος, που δημιουργείται σαν αποτέλεσμα της παρουσίας ιόντων και διπόλων του διαλύτη προσροφημένων στην επιφάνειά του.

Στη περίπτωση των μεταλλικών ηλεκτροδίων το ενδιαφέρον εστιάζεται, κατά κύριο λόγο, στη πλευρά του ηλεκτρολυτικού διαλύματος, λόγω του γεγονότος ότι η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων από τη πλευρά του μετάλλου είναι τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από την αντίστοιχη στο διάλυμα, με αποτέλεσμα η αποκατάσταση ισορροπίας να μην επηρεάζει σημαντικά την κατανομή του φορτίου στο μέταλλο.



Σχήμα 6.6: Πρότυπο της ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας στην επαφή μέταλλο/ ηλεκτρολύτης, όταν το μέταλλο είναι αρνητικά φορτισμένο 1. Εσωτερική στοιβάδα Helmholtz, 2. Εξωτερική στοιβάδα Helmholtz, 3. Διάχυτη διπλοστοιβάδα, 4. Επιδιαλυτομένο κατιόν, 5. Επιδιαλυτομένο ανιόν, 6. Διαλύτης.

Από ηλεκτρική άποψη η προαναφερθείσα ηλεκτροχημική διπλοστοιβάδα μπορεί να προσομοιωθεί με έναν ηλεκτρικό πυκνωτή, ο οποίος έχει σαν διηλεκτρικό μέσο τα μόρια του διαλύτη και σπλισμούς από τη μία μεριά τη μεταλλική επιφάνεια και από την άλλη τα εξωτερικά όρια της διάχυτης διπλοστοιβάδας. Με τον τρόπο αυτό η μελέτη της χωρητικότητας του συστήματος, C , μας επιτρέπει να διευκρινίσουμε τα χαρακτηριστικά της ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας, που δημιουργείται μεταξύ ενός μετάλλου και ενός ηλεκτρολυτικού διαλύματος.

Σε αδρές γραμμές, ο τρόπος με τον οποίο γίνεται η αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος σε ένα ηλεκτροχημικό σύστημα και συγκεκριμένα στην υγρή φάση είναι ο ακόλουθος.

Η εμβάπτιση ενός μεταλλικού ηλεκτροδίου σ' ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα φέρνει σε επαφή δύο διαφορετικές φάσεις (στερεό-υγρό), οι οποίες, σε περίπτωση ύπαρξης ηλεκτρονικής ισορροπίας, δημιουργούν μεταξύ τους μία περιοχή, η οποία ονομάζεται *ηλεκτροχημική διπλοστοιβάδα*.

Στο Σχήμα 6.3 δίνεται ένα απλό ηλεκτροχημικό σύστημα, το οποίο αποτελείται από έναν ηλεκτρολυτικό αγωγό, ο οποίος περιέχει διαλυμένη την ηλεκτρολυτική ουσία σε πλήρη διάσταση και από δύο μεταλλικές ράβδους, οι οποίες ονομάζονται ηλεκτρόδια. Η εφαρμογή ενός κατάλληλου εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου με σύνδεση των ηλεκτροδίων στους πόλους μιας πηγής έχει σαν αποτέλεσμα τη μετακίνηση των ιόντων στο διάλυμα, έτσι ώστε τα κατιόντα να οδεύουν από το εσωτερικό προς το αρνητικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος) και τα ανιόντα αντίστοιχα προς το θετικό ηλεκτρόδιο (άνοδος). Η κίνηση αυτή των ιόντων ονομάζεται *ιονική μεταφορά* και είναι η διεργασία η οποία είναι υπεύθυνη για την αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος από το εσωτερικό του διαλύματος

έως τις παρυφές της διάχυτης διπλοστοιβάδας. Η εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου δεν αλλάζει τη δομή της διπλοστοιβάδας στα δύο ηλεκτρόδια, αλλάζει όμως τη συγκέντρωση των ιόντων σ' αυτή, τα οποία λόγω των ελκτικών δυνάμεων μετακινούνται προς τα αντίστοιχα ηλεκτρόδια. Τα ιόντα αυτά μπορούν να πλησιάσουν την επιφάνεια του μεταλλικού ηλεκτροδίου σε απόσταση ίση ή μεγαλύτερη από το πάχος της εσωτερικής στοιβάδας Helmholtz. Η απαγορευτική αυτή αρχή έχει σαν αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια, τα οποία προσλαμβάνονται ή αποβάλλονται από τα αντίστοιχα ιόντα, να κινούνται εντός του διαλύματος κατά μία διαδρομή ίση τουλάχιστον με το πάχος της εσωτερικής στοιβάδας Helmholtz (Σχήμα 6.6). Η συγκεκριμένη μεταφορά φορτίου αποτελεί τη σημαντικότερη διεργασία αγωγής του ηλεκτρικού ρεύματος σ' ένα ηλεκτροχημικό σύστημα και καθορίζει τις ηλεκτροχημικές δράσεις, που λαμβάνουν χώρα στα επί μέρους ηλεκτρόδια. Η πρόσληψη ή αποβολή ηλεκτρονίων από τα ιόντα όμως έχει σαν αποτέλεσμα τη διατάραξη της ισορροπίας μεταξύ του εσωτερικού του διαλύματος και της διπλοστοιβάδας, ως προς τις συγκεντρώσεις των κατιόντων και ανιόντων. Η διαταραχή αυτή (διαφορά συγκεντρώσεων) αναιρείται με την είσοδο στην περιοχική ομοειδών ιόντων, που καταλαμβάνουν τις θέσεις αυτών που έχουν ήδη αντιδράσει. Η διεργασία καθορίζεται από τη *διάχυση*, η οποία είναι και υπεύθυνη για τη μεταφορά του φορτίου από τις παρυφές της διάχυτης διπλοστοιβάδας έως τη θέση αντίδρασης (πρόσληψη ή απόδοση των ηλεκτρονίων).

Ανακεφαλαιώνοντας, μπορούμε να πούμε ότι σ' ένα ηλεκτροχημικό σύστημα η αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος γίνεται από το εσωτερικό του διαλύματος έως τις παρυφές της διάχυτης διπλοστοιβάδας υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου, μέσω της ιονικής μεταφοράς, κατόπιν με τη διάχυση και τελικά με την πρόσληψη ή αποβολή των ηλεκτρονίων από τα ιόντα ή γενικότερα από ηλεκτροενεργές ουσίες.

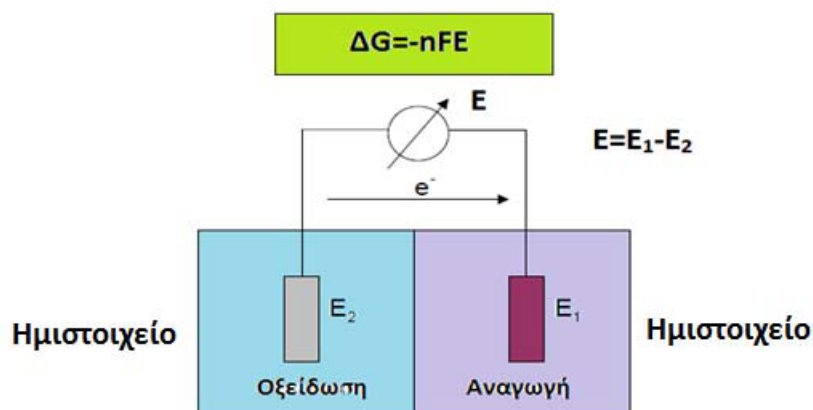
6.8 Γαλβανικά Στοιχεία-Ημιστοιχεία

Ηλεκτροχημικά στοιχεία, στα οποία είναι δυνατή η ροή του ηλεκτρικού ρεύματος, και η οποία υπόκειται στους νόμους του Faraday (βλέπε Κεφάλαιο 6.2) ονομάζονται *γαλβανικά ή ηλεκτρολυτικά στοιχεία*.

Η ανακάλυψη των γαλβανικών στοιχείων από τους Galvani και Volta τον 18^ο αιώνα μπορεί να θεωρηθεί, χωρίς υπερβολή, ως η στιγμή γέννησης της Ηλεκτροχημείας. Τα γαλβανικά στοιχεία ως πηγές ενέργειας παρουσιάζουν, σε σχέση με τις αντίστοιχες θερμικές πηγές, ορισμένα σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως: η χημική ενέργεια, που υπάρχει σ' αυτά, μπορεί να μετατραπεί σε ηλεκτρική, χωρίς το ενδιάμεσο στάδιο της μετατροπής της σε θερμική ενέργεια. Έτσι ο συντελεστής ενεργειακής απόδοσης δεν καθορίζεται από το συντελεστή Carnot και θεωρητικά, μπορεί να επέλθει έως και 100 % μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική. Οι κοινές μπαταρίες του εμπορίου αποτελούν τη μοναδική δυνατότητα αποθήκευσης ενέργειας σε σχετικά μικρό χώρο για μεγάλο χρονικό διάστημα. Επιπλέον η ενέργεια αυτή αποθηκεύεται στην πιο γενική και

εύκολα χρησιμοποιούμενη μορφή της, δηλαδή αυτή της ηλεκτρικής ενέργειας. Η παραγωγή τέτοιων στοιχείων ανέρχεται σε πολλές δεκάδες δισεκατομμυρίων το χρόνο. Τα στοιχεία αυτά αποτελούν μια εύκολη και φορητή πηγή ηλεκτρικής ενέργειας, κατάλληλη για τη χρησιμοποίησή της σε ηλεκτρονικά συστήματα, που βρίσκονται εκτός δικτύου.

Από θερμοδυναμική άποψη κάθε ηλεκτροχημικό στοιχείο είναι ένα ετερογενές σύστημα ορισμένου αριθμού διαδοχικών αγώγιμων φάσεων, οι οποίες βρίσκονται σε ηλεκτρική επαφή και ανάμεσα τους μια τουλάχιστον φάση είναι ηλεκτρολυτικός αγωγός, ενώ οι ακραίες φάσεις είναι πάντα ηλεκτρονικοί αγωγοί, που αποτελούν και τους πόλους του στοιχείου. Κάθε ηλεκτροχημικό στοιχείο περιλαμβάνει δύο συστήματα μεταλλικού (ηλεκτρονικού) αγωγού-ηλεκτρολυτικού διαλύματος, που ονομάζονται *ημιστοιχεία ή ηλεκτρόδια*. Τα δύο αυτά συστήματα έρχονται σε ηλεκτρική επαφή εξωτερικά μέσω ηλεκτρονικών αγωγών και εσωτερικά μέσω ενός πορώδους διαφράγματος, το οποίο επιτρέπει την ηλεκτρική επαφή, ενώ εμποδίζει ταυτόχρονα την ανάμειξη των διαλυμάτων. Μπορεί όμως η επαφή των δύο ημιστοιχείων να είναι και άμεση, όταν χρησιμοποιείται κοινός ηλεκτρολύτης.

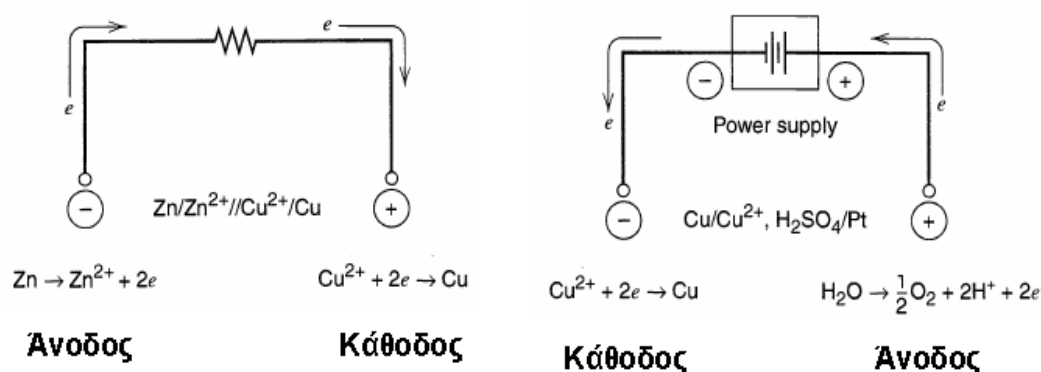


Σχήμα 6.7: Σχηματική παράσταση ενός γαλβανικού στοιχείου

Γαλβανικά στοιχεία ονομάζονται εκείνα τα ηλεκτροχημικά συστήματα, στα οποία, μετά από σύνδεση των ηλεκτροδίων εξωτερικά με έναν ηλεκτρονικό αγωγό λαμβάνουν χώρα αυθόρμητα χημικές (ηλεκτροχημικές) δράσεις, οι οποίες μετατρέπουν την αποθηκευμένη χημική ενέργεια σε ηλεκτρική (Σχήμα 6.8 Α). Πρόκειται για στοιχεία τα οποία έχουν ευρεία πρακτική εφαρμογή και στα οποία ανήκουν οι επαναφορτιζόμενες ή μη μπαταρίες και τα στοιχεία καύσης.

Ηλεκτρολυτικά στοιχεία, από την άλλη πλευρά, ονομάζονται εκείνα τα ηλεκτροχημικά συστήματα, στα οποία η εφαρμογή ενός εξωτερικού δυναμικού μεγαλύτερου από το δυναμικό ισορροπίας έχει σαν αποτέλεσμα την έναρξη χημικών αντιδράσεων (Σχήμα

6.8 Β). Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η ηλεκτροχημική σύνθεση διαφόρων χημικών ενώσεων.



Σχήμα 6.8: Σχηματική παράσταση ενός γαλβανικού (Α) και ενός ηλεκτρολυτικού στοιχείου (Β).

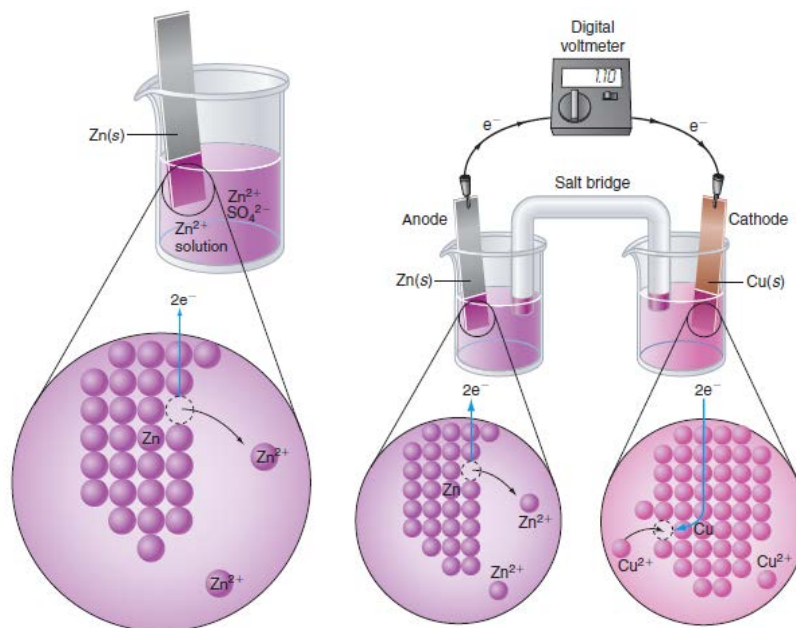
Εκτός από τις πρακτικές εφαρμογές, τα ηλεκτροχημικά στοιχεία χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό σημαντικών θερμοδυναμικών παραμέτρων μιας οξειδοαναγωγικής αντίδρασης, όπως η σταθερά ισορροπίας, ο συντελεστής ενεργότητας κ.ά.

Επίσης με βάση τη σχέση η οποία υπάρχει ανάμεσα στο ρεύμα που περνά μέσα από ένα γαλβανικό στοιχείο και τις χημικές δράσεις που το συνοδεύουν, τα γαλβανικά στοιχεία χωρίζονται σε δύο κατηγορίες:

- *Αντιστρεπτά γαλβανικά στοιχεία*, όταν κάθε δράση που συντελείται στο στοιχείο αντιστρέφεται, όταν αντιστραφεί η φορά του ρεύματος (π.χ. στοιχείο Weston, Daniel, Clark),
- *Μη αντιστρεπτά γαλβανικά στοιχεία*, όταν υπάρχει έστω και μια χημική δράση που, ενώ σχετίζεται με το ρεύμα, είναι ανεξάρτητη από τη φορά του (στοιχείο Leclanche, αλκαλικά στοιχεία, στοιχεία Hg, κ.ά.).

Στο Σχ. 6.9 παρουσιάζεται, για διδακτικούς σκοπούς, το στοιχείο DANIEL, η λειτουργία του οποίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρότυπο λειτουργίας ενός γαλβανικού στοιχείου.

Όπως φαίνεται και από το Σχ. 6.9, το στοιχείο DANIEL αποτελείται από τα ημιστοιχεία $Zn/Zn^{+2} (SO_4^{-2})$ και $Cu/Cu^{+2}(SO_4^{-2})$. Το κάθε ημιστοιχείο αποτελείται από ένα έλασμα μετάλλου (ψευδάργυρος Zn ή χαλκός Cu), το οποίο είναι εμβαπτισμένο σε διάλυμα $ZnSO_4$ ή $CuSO_4$ αντίστοιχα. Εξωτερικά τα ηλεκτρόδια του Zn και του Cu συνδέονται μεταξύ τους με έναν ηλεκτρονικό αγωγό, ενώ εσωτερικά το κύκλωμα παραμένει ανοικτό με τη βοήθεια ενός ηλεκτρολυτικού συνδέσμου.



Σχήμα 6.9: Σχηματική παράσταση του γαλβανικού στοιχείου Daniel

Κατά την εμβάπτιση των δύο μεταλλικών ηλεκτροδίων στα αντίστοιχα διαλύματα δημιουργείται μεταξύ των μετάλλων και των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων μία ηλεκτροχημική ισορροπία, η οποία εκφράζεται από τις εξισώσεις

Zn Πληκτρολογήστε την εξίσωση εδώ.



Οι επί μέρους δράσεις ορίζονται ως *ηλεκτροδιάλυση του μετάλλου* κι έχουν ως αποτέλεσμα τη συσσώρευση αρνητικών φορτίων στο εσωτερικό του μετάλλου. Λόγω του γεγονότος ότι η ηλεκτροδιάλυση του Zn είναι ισχυρότερη αυτής του Cu, η ποσότητα του αρνητικού φορτίου, που συσσωρεύεται στο ηλεκτρόδιο του Zn, είναι μεγαλύτερη αυτής του Cu.

Η σύνδεση των δύο ημιστοιχείων εξωτερικά μ' έναν ηλεκτρονικό αγωγό έχει σαν αποτέλεσμα τη ροή ηλεκτρονίων από την περιοχή με τη μεγαλύτερη ποσότητα ηλεκτρονίων (Zn) προς την περιοχή με τη μικρότερη (Cu), με απώτερο στόχο την άρση της ανισορροπίας φορτίου στο σύστημα.

Η απομάκρυνση ποσότητας ηλεκτρικού φορτίου από το ηλεκτρόδιο του Zn διαταράσσει την ισορροπία, η οποία εκφράζεται από την εξίσωση ηλεκτροδιάλυσης του Zn (εξ. 6.16) με αποτέλεσμα την περαιτέρω ηλεκτροδιάλυσή του. Στην περίπτωση του ημιστοιχείου Cu/Cu²⁺ η δράση είναι αντίστοιχη, μόνο που σχετίζεται με την ηλεκτροαπόθεση του χαλκού (αντιστροφή της εξ. 6.17).

Η διεργασία αυτή εξωτερικεύεται ως ροή του ηλεκτρικού ρεύματος από το ηλεκτρόδιο του Zn, το οποίο είναι και το αρνητικό ηλεκτρόδιο και ονομάζεται *άνοδος*, προς το ηλεκτρόδιο του Cu, το οποίο αποτελεί το θετικό ηλεκτρόδιο και ονομάζεται *κάθοδος*, το

δε ηλεκτρικό ρεύμα που παράγεται μπορεί να αξιοποιηθεί εξωτερικά από κάποιον καταναλωτή. Οι δράσεις αυτές δεν είναι στιγμιαίες, αλλά μπορούν να συνεχισθούν για όσο χρονικό διάστημα υπάρχει μεταλλικός Zn, που μπορεί να ηλεκτροδιαλυθεί, και ιόντα Cu^{+2} , που μπορούν να ηλεκτροαποτεθούν.

Στην πραγματικότητα η συνολική δράση που επιτελείται είναι η παρακάτω αντίδραση οξειδοαναγωγής



η οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί και κατά την άμεση επαφή ενός διαλύματος $CuSO_4$ με το μεταλλικό Zn, με μόνη τη διαφορά ότι σ' αυτή την περίπτωση η μεταφορά φορτίου δεν μπορεί να αξιοποιηθεί εξωτερικά.

Η δυνατότητα διαχωρισμού της οξείδωσης από την αναγωγή μας επιτρέπει να αξιοποιήσουμε εξωτερικά το παραχθέν ηλεκτρικό ρεύμα, το οποίο δημιουργείται κατά την οξείδωση και την αναγωγή του Zn και του Cu αντίστοιχα.

Στον ίδιο τρόπο λειτουργίας βασίζονται πρακτικά όλα τα γαλβανικά στοιχεία, ανεξάρτητα από τις χημικές δράσεις που γίνονται στα επί μέρους ημιστοιχεία. Στις περιπτώσεις εκείνες, που μπορεί να διαχωριστεί η οξείδωση από την αναγωγή, το αποτέλεσμα είναι η δημιουργία ηλεκτρικού ρεύματος.

Η διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος από ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο οφείλεται στην ύπαρξη ανισορροπίας ως προς το υπάρχον ηλεκτρικό φορτίο στα δύο επί μέρους ημιστοιχεία και αποτελεί απόδειξη ύπαρξης διαφοράς δυναμικού μεταξύ τους.

Σε αυτή την περίπτωση, αν οι πόλοι του γαλβανικού στοιχείου συνδεθούν εξωτερικά με ένα βολτόμετρο άπειρης αντίστασης (διάταξη η οποία δεν επιτρέπει τη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος), μπορεί να μετρηθεί μία διαφορά δυναμικού, η οποία είναι χαρακτηριστικό μέγεθος κάθε γαλβανικού στοιχείου και ονομάζεται *ηλεκτρεγερτική δύναμη (HEΔ) ή δυναμικό στοιχείου*. Στην περίπτωση του στοιχείου DANIEL η τιμή της HEΔ είναι ~ 1.1 V. Η μέτρηση της HEΔ ενός γαλβανικού στοιχείου γίνεται με τη μέθοδο αντιστάθμισης του Poggendorf, αντί της χρήσης ενός βολτόμετρου, για την αποφυγή διαταραχής της ηλεκτροχημικής ισορροπίας.

Ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο, στο οποίο η αντίδραση δεν έχει φθάσει στην ισορροπία, έχει τη δυνατότητα να εκτελέσει ηλεκτρικό έργο, ωθώντας τα ηλεκτρόνια διαμέσου ενός εξωτερικού κυκλώματος. Το έργο αυτό εξαρτάται από τη διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο ημιστοιχείων και είναι μεγάλο για μεγάλη διαφορά δυναμικού και μικρό για μικρή. Δηλαδή η ίδια ποσότητα φορτίου επιτελεί μικρό ή μεγάλο έργο ανάλογο της τιμής της διαφοράς δυναμικού (κάτι ανάλογο με τη μετατροπή του ίδιου ποσού θερμότητας σε ωφέλιμο έργο). Στην περίπτωση που η αντίδραση είναι σε ισορροπία η διαφορά δυναμικού είναι μηδέν και δεν μπορεί να εκτελεστεί ωφέλιμο έργο.

Από τη θερμοδυναμική γνωρίζουμε ότι το μέγιστο έργο, που μπορεί να εκτελέσει ένα αντιστρεπτό χημικό σύστημα συγκεκριμένης σύστασης, είναι η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας του ΔG . Στα ηλεκτροχημικά συστήματα το έργο αυτό ταυτίζεται με το

ηλεκτρικό έργο που προαναφέρθηκε.

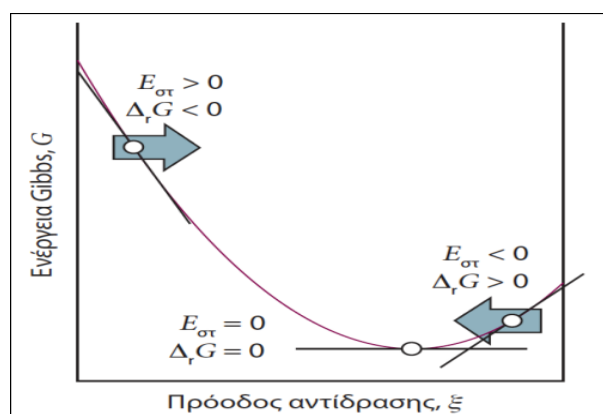
Στις αντιστρεπτές ηλεκτροχημικές δράσεις υπάρχει, λοιπόν, μια σπουδαιότατη σχέση που συνδέει την ηλεκτρεγερτική δύναμη E ενός γαλβανικού στοιχείου με τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας της αντίδρασης ΔG , η οποία δίνεται από την παρακάτω εξίσωση

$$\Delta G = -nFE \quad (6.19)$$

όπου n ο αριθμός των ηλεκτρονίων, που ανταλλάσσονται κατά την οξειδοαναγωγική αντίδραση, και F η σταθερά του Faraday.

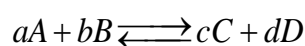
Η σχέση αυτή μας δίνει το μέγιστο έργο, που μπορούν να επιτελέσουν τα ηλεκτρόνια σε ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο, μεταφερόμενα από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο (π.χ. από την άνοδο στην κάθοδο) για συγκεκριμένη συγκέντρωση αντιδρώντων, όταν η θερμοκρασία παραμένει σταθερή και η δράση είναι αντιστρεπτή. Το έργο αυτό ισούται με τη μείωση της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος.

Στο Σχ. 6.10 δίνεται, σε αναλογία με τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας ΔG για μία χημική αντίδραση (βλέπε Σχ. 4.2), η αντίστοιχη για μια ηλεκτροχημική αντίδραση.



Σχήμα 6.10: Μεταβολή της ενέργειας Gibbs κατά τη διεξαγωγή μιας αυθόρμητης ηλεκτροχημικής αντίδρασης

Όπως είδαμε στο κεφάλαιο της χημικής ισορροπίας, για μια αντίδραση της γενικής μορφής



ισχύει, για τη μεταβολή της ΔG , η παρακάτω σχέση

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} \quad (6.20)$$

Στις περιπτώσεις των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων, οι συγκεντρώσεις των συστατικών που συμμετέχουν στην αντίδραση αντικαθίστανται από τις ενεργότητες ($a=\gamma C$) και η εξίσωση 6.20 παίρνει τη μορφή

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (6.21)$$

όπου $\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} = Q$ είναι η κατάσταση αφετηρίας

Αντικατάσταση του ΔG από την εξ. 6.19 στην εξ. 6.21 μας οδηγεί στη παρακάτω πολύ σημαντική σχέση της ηλεκτροχημείας, η οποία είναι γνωστή ως *εξίσωση των Peter-Nernst*.

$$E = E^o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (6.22)$$

Η σχέση αυτή δίνει την εξάρτηση της ΗΕΔ ενός γαλβανικού στοιχείου από τη συγκέντρωση των αντιδρώντων και προϊόντων της αντίδρασης.

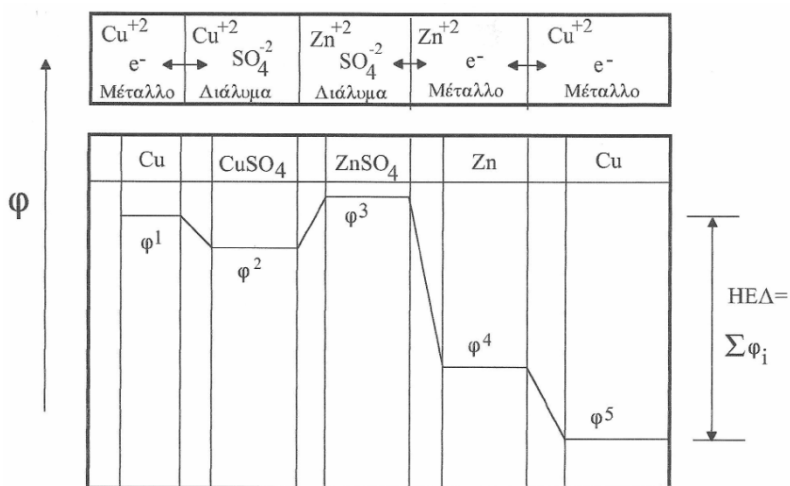
Το E^o είναι το δυναμικό του γαλβανικού στοιχείου, όταν οι ενεργότητες όλων των συστατικών του συστήματος είναι ίσες με τη μονάδα. Ονομάζεται *κανονικό ή πρότυπο δυναμικό του στοιχείου* και σχετίζεται με την πρότυπη κατάσταση σύμφωνα με την εξίσωση 6.23.

$$\Delta G^o = -nFE^o \quad (6.23)$$

Το *κανονικό ή πρότυπο δυναμικό του στοιχείου* E^o είναι η πρότυπη ενέργεια Gibbs της αντίδρασης εκφρασμένη ως διαφορά δυναμικού.

$$E = E^o - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (6.24)$$

Η ΗΕΔ ενός γαλβανικού στοιχείου είναι ίση με το αλγεβρικό άθροισμα των επιμέρους πτώσεων τάσης στις διάφορες διεπιφάνειες, που σχηματίζονται κατά τη δημιουργία του στοιχείου (βλέπε Σχ. 6.11).



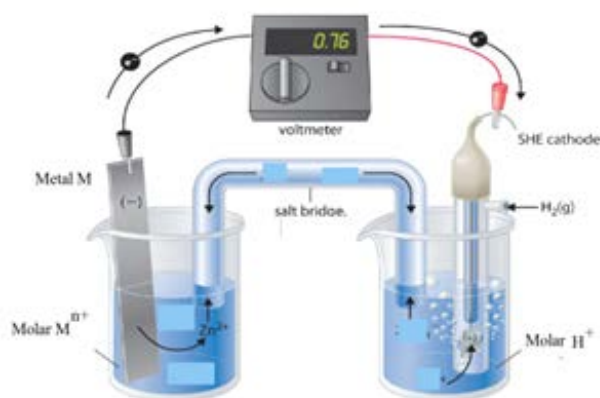
Σχήμα 6.11: Πτώση τάσης στις επιμέρους διαφασικές περιοχές του στοιχείου Daniel.

Από τις πτώσεις αυτές τη μεγαλύτερη σπουδαιότητα κατέχουν οι πτώσεις τάσης στις διεπιφάνειες που σχηματίζονται μεταξύ του μετάλλου και του ηλεκτρολυτικού διαλύματος (ϕ^1 - ϕ^2 και ϕ^3 - ϕ^4) και ονομάζονται *απόλυτο δυναμικό του ηλεκτροδίου*.

Το απόλυτο δυναμικό ενός ημιστοιχείου, αν και μεγάλης σπουδαιότητας, είναι μέγεθος που δυστυχώς δεν είναι δυνατόν να μετρηθεί, λόγω του γεγονότος ότι για τη μέτρησή του είναι αναγκαία και η ύπαρξη ενός δεύτερου ηλεκτροδίου (ημιστοιχείου), με αποτέλεσμα να είναι δυνατή μόνο η μέτρηση της διαφοράς δυναμικού του στοιχείου και όχι το δυναμικό του ημιστοιχείου. Για το λόγο αυτό, βάσει σύμβασης, τα απόλυτα δυναμικά των ημιστοιχείων μετρούνται ως προς ένα ημιστοιχείο αναφοράς, το απόλυτο δυναμικό του οποίου ορίζεται αυθαίρετα ως μηδέν. Το ημιστοιχείο αυτό είναι το *πρότυπο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου (ΠΗΥ)*, η λειτουργία του οποίου παρουσιάζεται στις επόμενες σελίδες.

Η εισαγωγή του ηλεκτροδίου αναφοράς για τη μέτρηση του δυναμικού ενός ημιστοιχείου είναι μεγάλης θεωρητικής και πρακτικής σημασίας, διότι μας επιτρέπει να συγκρίνουμε τα δυναμικά των διάφορων ημιστοιχείων ως προς την οξειδωτική και αναγωγική ικανότητά τους. Τα δυναμικά των ημιστοιχείων που μετρούνται ως προς το *πρότυπο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου (ΠΗΥ)* ονομάζονται τώρα *κανονικά δυναμικά των ημιστοιχείων*.

Κανονικό δυναμικό ημιστοιχείου ονομάζεται το δυναμικό του γαλβανικού στοιχείου, που προκύπτει από το συνδυασμό του ημιστοιχείου αυτού, ενεργότητας ιόντων ίσης με τη μονάδα, με το πρότυπο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου, του οποίου το δυναμικό κατά σύμβαση είναι ίσο με το μηδέν.



Σχήμα 6.12: Προσδιορισμός του κανονικού δυναμικού E° του ημιστοιχείου Zn/Zn^{2+} , ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου (ΠΗΥ).

Ο προσδιορισμός αυτός μας επιτρέπει τη δημιουργία της λεγόμενης *ηλεκτροχημικής σειράς των ημιστοιχείων*, μέρος της οποίας για χημικές και βιοχημικές οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις παρατίθεται στο Παράρτημα 2 στο τέλος αυτού του κεφαλαίου. Με βάση αυτή τη σειρά, όσο πιο αρνητικό είναι το δυναμικό του ημιστοιχείου ως προς το υδρογόνο, τόσο πιο μεγάλη είναι η τάση του να οξειδώνεται (αποβολή ηλεκτρονίων), ενώ αντίστοιχα το μεγάλο θετικό δυναμικό είναι υπεύθυνο για την αναγωγή (πρόσληψη ηλεκτρονίων) του. Η ηλεκτροχημική σειρά των κανονικών

δυναμικών των ημιστοιχείων δίνει και τη κατάταξη της ευγένειας των μετάλλων και γενικά των στοιχείων. Σύμφωνα με τον πίνακα στο Παράρτημα 2, το Li^+ είναι το λιγότερο ευγενές μέταλλο (οξειδώνεται εύκολα), ενώ ο Ag ή ο Au είναι περισσότερο ευγενή μέταλλα, δηλαδή οξειδώνονται δυσκολότερα.

Η ηλεκτροχημική σειρά των ημιστοιχείων είναι ένα πολύ σημαντικό εργαλείο, με τη βοήθεια του οποίου μπορούμε να κάνουμε τους κατάλληλους συνδυασμούς για τη δημιουργία αποτελεσματικών γαλβανικών στοιχείων.

6.9 Γαλβανικά στοιχεία από διαφορά συγκεντρώσεων

Οι δράσεις που γίνονται στα γαλβανικά στοιχεία, τις οποίες περιγράψαμε προηγουμένως, είναι χημικές δράσεις με τη πραγματική έννοια του όρου. Για το λόγο αυτό τα στοιχεία αυτά μερικές φορές ονομάζονται και χημικά στοιχεία. Υπάρχουν όμως και άλλοι τύποι γαλβανικών στοιχείων, στα οποία οι δράσεις δεν είναι χημικού χαρακτήρα, αλλά μάλλον είναι δράσεις φυσικής μεταφοράς κάποιου συστατικού από μία φάση σε άλλη. Τα στοιχεία αυτά ονομάζονται γαλβανικά στοιχεία από διαφορά συγκεντρώσεων και προκύπτουν από το συνδυασμό δύο ημιστοιχείων με την ίδια χημική φύση. Η ΗΕΔ, που παρατηρείται ανάμεσα στα δύο ημιστοιχεία, οφείλεται, σε διαφορετική ηλεκτροδιακή σύσταση (π.χ. δύο διαφορετικής ενεργότητας αμαλάματα του ίδιου μετάλλου) ή σε διαφορετική ηλεκτρολυτική σύσταση (π.χ. όμοια ηλεκτρολυτικά διαλύματα με διαφορετικές ενεργότητες). Τα γαλβανικά στοιχεία από διαφορά ηλεκτρολυτικών συγκεντρώσεων διακρίνονται ακόμη σε δύο υποκατηγορίες, δηλαδή στα στοιχεία από διαφορά συγκεντρώσεων με ή χωρίς μεταφορά. Από τα προηγούμενα στοιχεία, τα γαλβανικά στοιχεία από διαφορά ηλεκτρολυτικών συγκεντρώσεων χωρίς μεταφορά χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της ενεργότητας αλάτων σε ηλεκτρολυτικά διαλύματα. Η ΗΕΔ των στοιχείων αυτών δίνεται από τη σχέση

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (6.25)$$

όπου a_1 και a_2 οι ενεργότητες του ίδιου ιόντος στα δύο ημιστοιχεία του γαλβανικού στοιχείου. Σύμφωνα με την εξίσωση 6.25 η ηλεκτρογενετική δύναμη ενός γαλβανικού στοιχείου αποτελούμενο από ένα ιόν (π.χ. Zn^{+2} , Cu^{+2} κτλ) το οποίο βρίσκεται σε διαφορετική συγκέντρωση στα δύο ημιστοιχεία (ηλεκτρόδια), εξαρτάται από το λογάριθμο του λόγου των ενεργοτήτων ή των συγκεντρώσεων του ιόντος. Κατά τη λειτουργία ενός γαλβανικού στοιχείου από διαφορά συγκεντρώσεων, τα ηλεκτρόνια ρέουν από το μεταλλικό ηλεκτρόδιο του αραιότερου διαλύματος, το οποίο αποτελεί τον αρνητικό πόλο, προς αυτό του πυκνότερου που αποτελεί το θετικό πόλο. Αποτέλεσμα αυτής της διεργασίας είναι ηλεκτροδιάλυση του αρνητικού πόλου και η ηλεκτροαπόθεση των ιόντων στο θετικό πόλο.

Τα γαλβανικά αυτά συστήματα δεν χρησιμοποιούνται για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, αλλά για ποτενσιομετρικούς προσδιορισμούς ενεργιοτήτων ή συγκεντρώσεων ιόντων. Γνωρίζοντας την ενεργότητα a_1 ενός ιόντος σε διάλυμα, με τη βοήθεια της εξίσωσης 6.25 και την μέτρησης της ΗΕΔ ενός γαλβανικού στοιχείου, μπορεί να υπολογισθεί η ενεργότητα του ιόντος a_2 , ενός άλλου διαλύματος.

6.10 Πρότυπη κατάσταση στα βιολογικά συστήματα

Οι τιμές πολλών παραμέτρων στα οξειδοαναγωγικά συστήματα, όπως η σταθερά ισορροπίας, K , η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας, ΔG , καθώς και τα ηλεκτροχημικά δυναμικά, E , εξαρτώνται από τον ορισμό της πρότυπης κατάστασης των συμμετεχόντων στην αντίδραση. Στην περίπτωση των χημικών συστημάτων, για τις χημικές ουσίες, που συμμετέχουν σε μια αντίδραση, η πρότυπη κατάσταση τέθηκε ίση με τη μονάδα, δηλαδή για τη συγκέντρωση κάθε συστατικού ισχύει

$$C_o = 1 \text{ molL}^{-1} \text{ (M)}$$

Στη περίπτωση των ηλεκτροχημικών συστημάτων σημαντικότερη παράμετρο αποτελεί η πρότυπη κατάσταση των υδρογονοκατιόντων, η οποία ορίστηκε ίση με 1 M (pH=0). Βάσει αυτής της σύμβασης, έγινε δυνατή η δημιουργία της ηλεκτροχημικής σειράς των ημιστοιχείων, η οποία μας δίνει, σε σχέση με το πρότυπο στοιχείο του υδρογόνου (ΠΥΗ), την οξειδωτική ή αναγωγική ικανότητά τους.

Αντίθετα στις περιπτώσεις των βιολογικών συστημάτων, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η πρότυπη κατάσταση για τα υδρογονοκατιόντα δεν είναι πλέον 1 M, αλλά 1×10^{-7} M (pH=7), εξαιτίας του γεγονότος ότι στους ζώντες οργανισμούς το pH είναι κυρίως 7, άρα και η συγκέντρωση των H^+ θα είναι 10^{-7} M. Η διαφορά αυτή επηρεάζει σημαντικά τις τιμές των διάφορων φυσικοχημικών παραμέτρων, μεταξύ των οποίων και την τιμή της E .

Σύμφωνα με την εξίσωση 4.12 στο κεφάλαιο 4 ισχύει

$$\Delta G^{\circ'} = -RT \ln K' \quad (6.26)$$

$$\Delta G^{\circ'} = \Delta G^{\circ} - 7xRT \ln 10 \quad (6.27)$$

αντίστοιχα για το πρότυπο δυναμικό του στοιχείου θα ισχύει

$$E^{\circ'} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} 7x \ln 10 \quad (6.28)$$

Άρα, κατά τη μελέτη βιοχημικών αντιδράσεων, το δυναμικό των ημιστοιχείων ορίζεται ως προς μια πρότυπη κατάσταση, κατά την οποία η συγκέντρωση των H^+ είναι ίση με 10^{-7} M και για όλες τις θερμοδυναμικές παραμέτρους (π.χ. H, G, S), χρησιμοποιείται ο τόνος.

6.11 Ημιστοιχεία

Τα ημιστοιχεία ή ηλεκτρόδια, από τα οποία αποτελείται ένα γαλβανικό στοιχείο, είναι

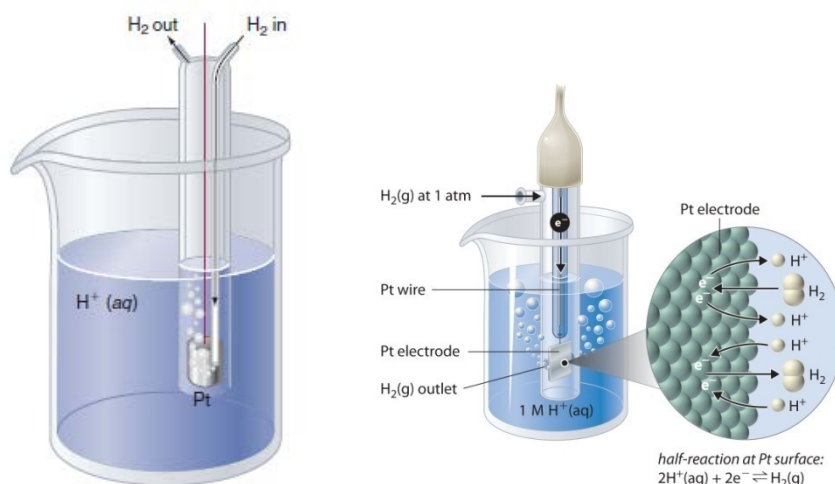
από θερμοδυναμική άποψη συνδυασμοί δύο ή περισσότερων φάσεων, με την προϋπόθεση ότι η μία ακραία φάση είναι ηλεκτρονικός και η άλλη ηλεκτρολυτικός αγωγός. Με το γενικό αυτόν ορισμό, δύο τέτοιες φάσεις που βρίσκονται σε ηλεκτρική επαφή, ανάμεσα στις οποίες γίνεται μία δράση μεταφοράς φορτίου, αποτελούν ένα ηλεκτρόδιο (ημιστοιχείο).

Τα ημιστοιχεία διακρίνονται, ανάλογα με τη φύση και τη χημική σύσταση των φάσεών τους, σε ημιστοιχεία 1^{ου} και 2^{ου} είδους, καθώς και σε οξειδοαναγωγικά ημιστοιχεία. Παρακάτω θα αναφερθούμε στο πρότυπο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου και στα ηλεκτρόδια του καλομέλανα και του Ag/AgCl, εξαιτίας της σπουδαιότητάς τους ως ηλεκτροδίων αναφοράς για ηλεκτροχημικές μετρήσεις.

Στα κλασικά βιβλία της Ηλεκτροχημείας ο αναγνώστης μπορεί να βρει πλήθος άλλων ημιστοιχείων, που εντάσσονται στις τρεις κατηγορίες που προαναφέρθηκαν.

Ημιστοιχεία αερίων-Ηλεκτρόδιο Υδρογόνου

Το πιο γνωστό ημιστοιχείο αερίου, του οποίου ο ρόλος στην Ηλεκτροχημεία είναι σημαντικότερος, είναι το ηλεκτρόδιο του υδρογόνου. Όπως φαίνεται και στο Σχ. 6.13, αποτελείται από έλασμα λευκόχρυσου σε επαφή με διάλυμα HCl ενεργότητας H^+ , $a = 1$. Ταυτόχρονα διαβιβάζεται στην επιφάνεια του Pt καθαρό H_2 με σταθερή πίεση 1 bar. Το H_2 προσροφάται στην επιφάνεια του Pt και διασπάται σε άτομα, τα οποία με την παρουσία του νερού στο διάλυμα μετατρέπονται σε H_3O^+ . Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι



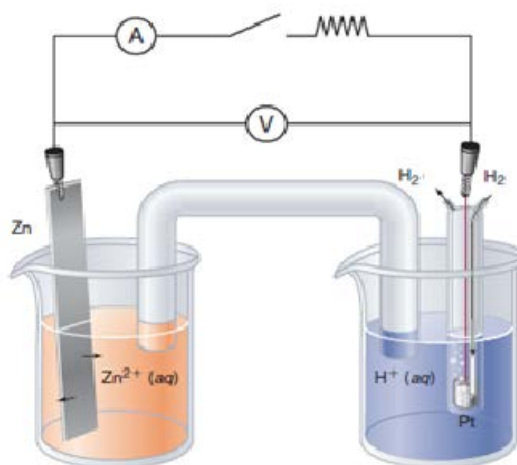
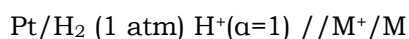
Σχήμα 6.13: Σχηματική παράσταση του Πρότυπου Ηλεκτροδίου του Υδρογόνου

Το δυναμικό του ηλεκτροδίου αυτού δίνεται από τη σχέση

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{H_3O^+}}{\sqrt{p_{H_2}}} \quad (6.29)$$

Για πίεση του H_2 ίση με 1 bar και ενεργότητα των υδρογονοκατιόντων $a_{H_3O^+} = 1$, ισχύει $E = E^\circ$.

Υπό αυτές τις συνθήκες και στη θερμοκρασία των 298 K, με βάση τη σύμβαση, το δυναμικό E_0 θεωρείται αυθαίρετα μηδέν και το ηλεκτρόδιο ονομάζεται *πρότυπο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου (ΠΗΥ)*. Είναι το ηλεκτρόδιο ως προς το οποίο μετρούνται τα δυναμικά όλων των ημιστοιχείων. Για την εύρεσή τους δημιουργείται στοιχείο αποτελούμενο από αυτό που μελετάται και το πρότυπο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου, όπως φαίνεται παρακάτω



Σχήμα 6.14: Σχηματική παράσταση μέτρησης του κανονικού δυναμικού E° του ημιστοιχείου Zn/Zn^{2+} ως προς το Πρότυπο Ηλεκτρόδιο του Υδρογόνου (ΠΗΥ).

Το κανονικό δυναμικό των ημιστοιχείων είναι θετικό ή αρνητικό, ανάλογα αν συνδυαζόμενο με το ΠΗΥ αποτελεί το θετικό ή τον αρνητικό πόλο του στοιχείου.

Ημιστοιχεία Μετάλλου-Δυσδιαλύτου Άλατος

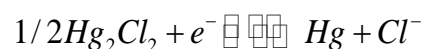
Μία άλλη κατηγορία σημαντικών ημιστοιχείων είναι αυτή των *ημιστοιχείων μετάλλου-δυσδιαλύτου άλατος*. Τα ημιστοιχεία αυτά, τα οποία ανήκουν στην κατηγορία των *ηλεκτροδίων δεύτερου είδους*, αποτελούνται από ένα μέταλλο που βρίσκεται σε επαφή με κάποιο δυσδιάλυτο άλας του, το οποίο με τη σειρά του βρίσκεται σε επαφή με διάλυμα που περιέχει το ανιόν του δυσδιαλύτου άλατος.

Αντιπροσωπευτικά παραδείγματα αυτής της κατηγορίας είναι το ηλεκτρόδιο του καλομέλανα ($Hg/Hg_2Cl_2/Cl^-$) και το ηλεκτρόδιο του αργύρου-χλωριούχου αργύρου ($Ag/AgCl/Cl^-$).

Στο Σχ. 6.15 δίνεται σχηματικά, το ηλεκτρόδιο του καλομέλανα και το ηλεκτρόδιο $Ag/AgCl$, ενώ οι εξισώσεις 6.30 και 6.31 δίνουν την εξάρτηση των δυναμικών των δύο ημιστοιχείων που προαναφέρθηκαν από τη συγκέντρωση του ανιόντος, ως προς το ΠΗΥ,

θεωρώντας ότι οι ενεργότητες των στερεών φάσεων είναι ίσες με τη μονάδα.

Ηλεκτρόδιο Καλομέλινα

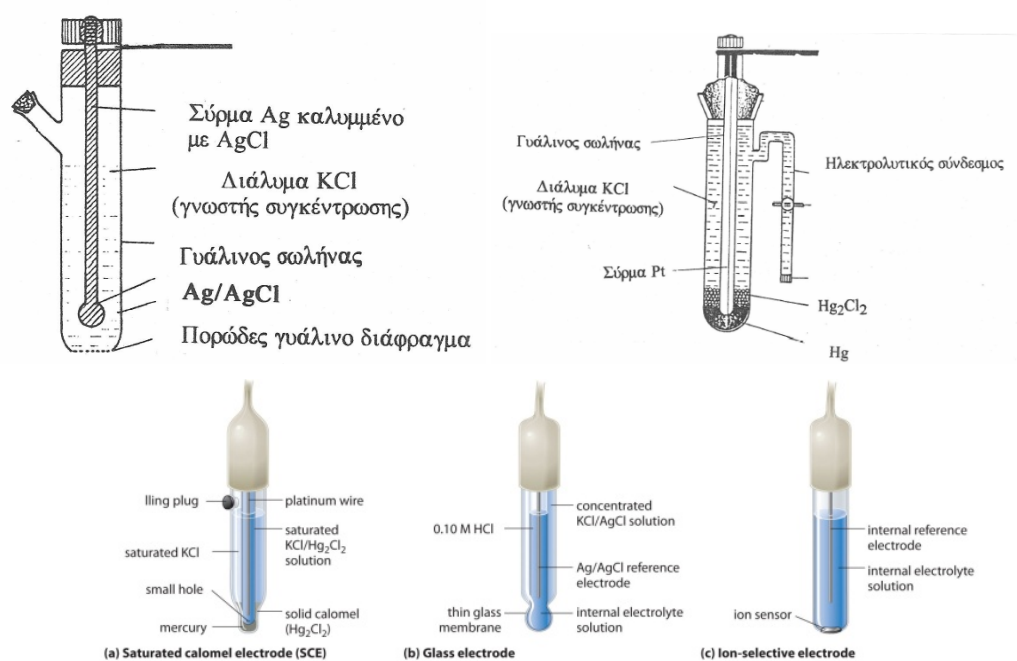


$$E_{Hg/Hg_2Cl_2} = E_{Hg/Hg_2Cl_2}^o - \frac{RT}{F} \ln \alpha_{Cl^-} \quad (6.30)$$

Ηλεκτρόδιο Ag/AgCl



$$E_{Ag/AgCl} = E_{Ag/AgCl}^o - \frac{RT}{F} \ln \alpha_{Cl^-} \quad (6.31)$$



Σχήμα 6.15: Σχηματική παράσταση του ηλεκτροδίου Ag/AgCl και του κορεσμένου ηλεκτροδίου του καλομέλινα

Και τα δύο ημιστοιχεία βρίσκουν ευρύτατη εφαρμογή στην Ηλεκτροχημεία, ως ηλεκτρόδια αναφοράς, για μετρήσεις διαφοράς δυναμικού, αντικαθιστώντας το πρότυπο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου, το οποίο είναι περισσότερο δύσχρηστο από αυτά. Το πλεονέκτημα που παρουσιάζουν είναι ότι το δυναμικό τους είναι σταθερό και μπορεί να μετρηθεί με ακρίβεια ως προς το ΠΗΥ.

Στη περίπτωση του καλομέλινα η χρησιμοποίηση κορεσμένου διαλύματος KCl δίνει το ηλεκτρόδιο αναφοράς με την ονομασία *κορεσμένο ηλεκτρόδιο του καλομέλινα (ΚΗΚ)*, το δυναμικό του οποίου, ως προς το ΠΗΥ στους 25°C, είναι ίσο με 0.242 V. Η αντίστοιχη τιμή του ηλεκτροδίου Ag/AgCl είναι 0.222 V.

Στο Σχήμα 6.16 δίνεται η συσχέτιση των δυναμικών των ημιστοιχείων Zn/Zn^{2+} , Fe^{2+}/Fe^{3+} , καθώς και του κανονικού ηλεκτροδίου του καλομέλανα ΚΗΚ ως προς το κανονικό δυναμικό του υδρογόνου, που αποτελεί σημείο αναφοράς για τα ηλεκτροχημικά συστήματα, καθώς και η συσχέτιση αυτών των δυναμικών με την αντίστοιχη ενέργεια των ηλεκτρονίων στο διάλυμα (ενέργεια Fermi).

$E^0(Zn^{2+}/Zn)$	-0.763	-1.00	3.7	-3.7
NHE	0	-0.242	4.5	-4.5
SCE	0.242	0	4.7	-4.7
$E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+})$	0.77	0.53	5.3	-5.3
	<i>E vs. NHE</i> (volts)	<i>E vs. SCE</i> (volts)	<i>E vs. vacuum</i> (volts)	E_F (Fermi energy) (eV)

Σχήμα 6.16: Συσχετισμός της κλίμακας δυναμικών του ΠΗΥ με το ΚΗΚ. Δυναμικά οξειδοαναγωγής των ημιστοιχείων Fe^{2+}/Fe^{3+} , Zn/Zn^{2+} και κορεσμένο ηλεκτρόδιο του καλομέλανα (SCE), ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου (ΠΗΕ)

Το ηλεκτρόδιο της υάλου

Το ηλεκτρόδιο της υάλου είναι το πιο διαδεδομένο ηλεκτρόδιο για τον εργαστηριακό προσδιορισμό του pH ενός υδατικού διαλύματος. Ανήκει στη κατηγορία των ηλεκτροδίων στερεής μεμβράνης. Αποτελείται από γυάλινο σωλήνα, ο οποίος στο κάτω άκρο έχει μία λεπτότατη γυάλινη μεμβράνη, διαπερατή μόνο από τα υδρογονοκατίοντα. Μέσα στο σωλήνα υπάρχει διάλυμα υδροχλωρικού οξέος γνωστής και σταθερής ενεργότητας υδρογονοκατιόντων, $a_{H_3O^+}$ και εσωτερικό ηλεκτρόδιο αναφοράς, π.χ. $Ag/AgCl$ ή καλομέλανα.

Η λειτουργία του ηλεκτροδίου αυτού στηρίζεται στην παρατήρηση ότι μία λεπτότατη μεμβράνη από ύαλο, που χωρίζει δύο διαλύματα ιόντων υδρογόνου διαφορετικής ενεργότητας (συγκέντρωσης), εμφανίζει χαρακτηριστική διαφορά δυναμικού, που εξαρτάται από το λόγο των δύο διαφορετικών ενεργοτήτων (συγκεντρώσεων) των ιόντων υδρογόνου.

Το πλήρες γαλβανικό στοιχείο, που χρησιμοποιείται για τον ποτενσιομετρικό προσδιορισμό του pH με το ηλεκτρόδιο της υάλου, είναι το εξής:

Εσωτερικό ηλεκτρόδιο αναφοράς $Ag/AgCl$	Εσωτερικό διάλυμα HCl γνωστής συγκέντρωσης (0.1 N)	Γυάλινη μεμβράνη	Άγνωστο διάλυμα	Εξωτερικό ηλεκτρόδιο αναφοράς ($Ag/AgCl$)
---	--	------------------	-----------------	---

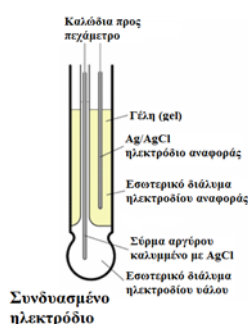
← **Ηλεκτρόδιο υάλου** →

Τελικά, όταν το στοιχείο ελεγχθεί με τη βοήθεια προτύπου ρυθμιστικού διαλύματος αναφοράς, με $pH=pH_s$, τότε το pH_x του άγνωστου μελετούμενου διαλύματος, δίνεται από τη σχέση

$$pH_x = pH_s - \frac{E_x - E_s}{1.9810^{-4}T} \quad (6.32)$$

όπου E_x και E_s τα δυναμικά του γαλβανικού στοιχείου για το άγνωστο και το πρότυπο διάλυμα αντίστοιχα.

Γενικά τα ηλεκτρόδια της υάλου παρέχουν αξιόπιστες μετρήσεις για τιμές pH από 1 έως 9. Σε μεγαλύτερες τιμές pH δεν διατηρούν την απόλυτη εκλεκτικότητά τους στα υδρογονοκατιόντα και έτσι στη μειρούμενη τιμή υπάρχει συνεισφορά και άλλων ιόντων. Το σφάλμα είναι μεγαλύτερο, όταν στο διάλυμα υπάρχουν ιόντα νατρίου (Na^+), τα οποία διεισδύουν στο πλέγμα της γυάλινης μεμβράνης. Τα αλκαλικά σφάλματα ελαχιστοποιούνται με τη χρησιμοποίηση ειδικών τύπων υάλου (π.χ. υάλος Li), που επιτρέπει αξιόπιστες μετρήσεις μέχρι και $pH=12$. Από την άλλη μεριά η αξιοπιστία του ηλεκτροδίου περιορίζεται σε $pH < 1$, όπου παρατηρείται προσρόφηση ανιόντων στην επιφάνεια της μεμβράνης.



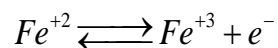
Σχήμα 6.17: Ηλεκτρόδιο της υάλου και ο τρόπος λειτουργίας του

Δυναμικά οξειδοαναγωγής

Μολονότι σε όλα τα ημιστοιχεία μπορούν να συμβούν οξειδωτικές και αναγωγικές δράσεις, με την έννοια της αποβολής ή πρόσληψης ηλεκτρονίων, ο όρος ηλεκτρόδια οξειδοαναγωγής, γενικά, χρησιμοποιείται για ηλεκτρόδια που αποτελούνται από ένα ευγενές (ή αδρανές) μέταλλο, το οποίο βρίσκεται σε επαφή με διάλυμα που περιέχει δύο ιόντα του αυτού στοιχείου, σε διαφορετικές όμως οξειδωτικές καταστάσεις (διαφορετικά σθένη).

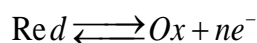
Σαν παράδειγμα αναφέρουμε το ηλεκτρόδιο που προκύπτει από σύρμα Pt βυθισμένο σε διάλυμα ιόντων του δισθενούς (Fe^{+2}) και τρισθενούς σιδήρου (Fe^{+3}).

Η συνολική δράση, που μπορεί να λάβει χώρα είναι η ακόλουθη



όπου τα ηλεκτρόνια προσφέρονται από το (ή δίνονται στο) έλασμα του Pt.

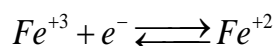
Γενικότερα η δράση αυτή γράφεται με τη μορφή



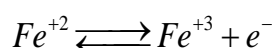
και συνεπώς το δυναμικό του ηλεκτροδίου δίνεται από τη σχέση

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (6.33)$$

Η λειτουργία του οξειδοαναγωγικού ηλεκτροδίου $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ μπορεί να περιγραφεί ως εξής: Τα ιόντα Fe^{+3} προσεγγίζουν την ηλεκτροδιακή επιφάνεια και προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια, για να αναχθούν σύμφωνα με τη δράση



Με αυτό τον τρόπο το ηλεκτρόδιο γίνεται αρκετά θετικό, τόσο μάλιστα ώστε να αναστέλλεται η αναγωγή και άλλων ιόντων Fe^{+3} . Από την άλλη μεριά τα ιόντα Fe^{+2} φτάνουν και αυτά στο ηλεκτρόδιο και οξειδώνονται σύμφωνα με τη δράση



αποβάλλοντας ηλεκτρόνια προς το λευκόχρυσο και μειώνοντας έτσι το θετικό φορτίο του ηλεκτροδίου. Ο ανταγωνισμός ανάμεσα στις δύο δράσεις έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση μιας διαφοράς δυναμικού ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο και το διάλυμα. Έτσι το μέταλλο θα είναι θετικά φορτισμένο, όταν υπερισχύει η αναγωγική δράση, και αυτό γίνεται όταν $a_{\text{Fe}^{+3}} > a_{\text{Fe}^{+2}}$. Στην αντίθετη περίπτωση υπερισχύει η οξειδωτική δράση και το μέταλλο φορτίζεται αρνητικά.

Ημιστοιχεία μετάλλου-μεταλλικού ιόντος

Τα ημιστοιχεία αυτά, μετάλλου-μεταλλικού ιόντος, προκύπτουν όταν ένα μέταλλο, M , έλθει σε επαφή με διάλυμα των ιόντων του M^{z+} , ενεργότητας $a_{M^{z+}}$. Τα ημιστοιχεία μετάλλου-μεταλλικού ιόντος, των οποίων το δυναμικό εξαρτάται από την ενεργότητα (συγκέντρωση) των κατιόντων του μετάλλου στο διάλυμα, ονομάζονται ηλεκτρόδια α' είδους.

Το δυναμικό των ημιστοιχείων αυτών δίνεται από τη σχέση 6.34 και μετριέται ως προς το ΠΗΥ.

$$E_{M^{z+},M} = E_{M^{z+},M}^o + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{z+}} \quad (6.34)$$

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1

Επιβραδυντικά φαινόμενα

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η συμπεριφορά των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων καθορίζεται από τις αλληλεπιδράσεις ιόντος-ιόντος και ιόντος-διαλυτικού μέσου. Από πειραματικές μελέτες αποδεικνύεται ότι οι κινήσεις των ιόντων με την παρουσία του ηλεκτρικού πεδίου εξαρτώνται και από την ύπαρξη των άλλων ιόντων στο διάλυμα και οδηγούν σε τιμές αγωγιμότητας μικρότερες από τις προβλεπόμενες, που αντιστοιχούν στην πλήρη διάσταση των ηλεκτρολυτών.

Γενικά ισχύει ότι η κίνηση ενός ιόντος, παρουσία ηλεκτρικού πεδίου, παρεμποδίζεται από την ύπαρξη των άλλων ιόντων, με αποτέλεσμα μακροσκοπικά το διάλυμα να εμφανίζει συγκέντρωση μικρότερη της στοιχειομετρικής.

Το γεγονός αυτό οφείλεται, σύμφωνα με τις μελέτες των Debye, Hueckel, Born και Bjerrum, στη ύπαρξη τριών κυρίως φαινομένων, τα οποία, υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου, δρουν επιβραδυντικά στην κίνηση των ιόντων. Τα φαινόμενα αυτά είναι το *φαινόμενο της ασυμμετρίας*, το *ηλεκτροφορητικό φαινόμενο* και το *φαινόμενο σχηματισμού ζευγών ιόντων*.

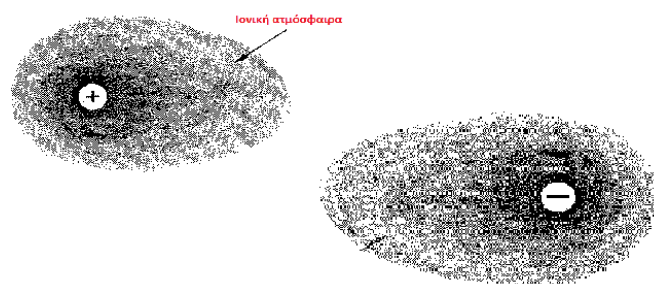
Φαινόμενο ασυμμετρίας: Σύμφωνα με τη θεωρία των Debye-Hueckel, κάθε ιόν σ' ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα περιβάλλεται από μία ατμόσφαιρα ιόντων, της οποίας το συνολικό φορτίο είναι ίσο και αντίθετο από αυτό του κεντρικού ιόντος. Με απουσία ηλεκτρικού πεδίου το κέντρο βάρους του φορτίου της ιονικής ατμόσφαιρας ταυτίζεται και συνεπώς εξουδετερώνεται από το αντίστοιχο του κεντρικού ιόντος. Κατά την εφαρμογή του πεδίου εξαιτίας της κίνησης των ιόντων μέσα σ' αυτό, επέρχεται μετατόπιση του κέντρου βάρους του φορτίου της ιονικής ατμόσφαιρας από αυτό του κεντρικού ιόντος.



Σχήμα 6.18: Φαινόμενο ασυμμετρίαςσε ηλεκτρολυτικό διάλυμα.

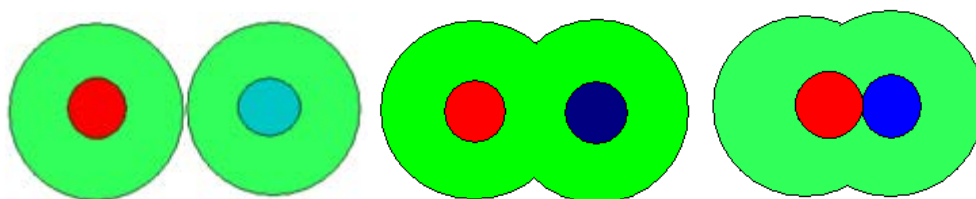
Ηλεκτροφορητικό Φαινόμενο: Εκτός από την αλληλεπίδραση με την ιονική τους ατμόσφαιρα, τα ιόντα κατά την κίνησή τους παρασύρουν σ' ένα βαθμό και το στρώμα επιδιαλύτωσης που τα περιβάλλει. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα κάθε ιόν να κινείται μέσα σ' ένα ρεύμα αντίθετα κινούμενου διαλύτη. Έτσι εμφανίζεται ένα φαινόμενο υδροδυναμικής τριβής, που επιβραδύνει την κίνηση των ιόντων ελαττώνοντας την

αγωγιμότητα του διαλύματος.



Σχήμα 6.19: Ηλεκτροφορητικό φαινόμενο σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα.

Φαινόμενο σχηματισμού ζευγών ιόντων: Το φαινόμενο αυτό σχετίζεται με την τάση των ιόντων να δημιουργούν ζεύγη ή ακόμη μεγαλύτερα συζεύγματα στην περίπτωση που οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των ιόντων είναι μεγάλες. Τα ζεύγη ιόντων στη περίπτωση των συμμετρικών ηλεκτρολυτών δεν συμμετέχουν στην αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος και αλληλεπιδρούν με τα άλλα ιόντα σαν δίπολα. Σ' ένα διάλυμα υπάρχουν ζεύγη ιόντων που χωρίζονται από τα μόρια του διαλύτη, καθώς και ζεύγη στα οποία το ενδιάμεσο μεταξύ των ιόντων στρώμα επιδιαλύτωσης έχει αποβληθεί.



Σχήμα 6.20: Ζεύγη ιόντων σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα.

Για τους ασθενείς ηλεκτρολύτες η αύξηση της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου προκαλεί αύξηση του βαθμού διάστασης, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η αγωγιμότητα του διαλύματος. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως δεύτερο φαινόμενο Wien.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2

ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΣΕΙΡΑ ΤΩΝ ΗΜΙΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

Standard Reduction Potentials in Aqueous Solution at 25⁰C

Reduction Half-Reaction	E° (V)
$F_2(g) + 2 e^{-}$	$\rightarrow 2 F^{-}(aq)$ +2.87
$H_2O_2(aq) + 2 H_3O^{+}(aq) + 2 e^{-}$	$\rightarrow 4 H_2O(\ell)$ +1.77
$PbO_2(s) + SO_4^{2-}(aq) + 4 H_3O^{+}(aq) + 2 e^{-}$	$\rightarrow PbSO_4(s) + 6 H_2O(\ell)$ +1.685
$MnO_4^{-}(aq) + 8 H_3O^{+}(aq) + 5 e^{-}$	$\rightarrow Mn^{2+}(aq) + 12 H_2O(\ell)$ +1.52
$Au^{3+}(aq) + 3 e^{-}$	$\rightarrow Au(s)$ +1.50
$Cl_2(g) + 2 e^{-}$	$\rightarrow 2 Cl^{-}(aq)$ +1.360
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14 H_3O^{+}(aq) + 6 e^{-}$	$\rightarrow 2 Cr^{3+}(aq) + 21 H_2O(\ell)$ +1.33
$O_2(g) + 4 H_3O^{+}(aq) + 4 e^{-}$	$\rightarrow 6 H_2O(\ell)$ +1.229
$Br_2(\ell) + 2 e^{-}$	$\rightarrow 2 Br^{-}(aq)$ +1.08
$NO_3^{-}(aq) + 4 H_3O^{+}(aq) + 3 e^{-}$	$\rightarrow NO(g) + 6 H_2O(\ell)$ +0.96
$OCl^{-}(aq) + H_2O(\ell) + 2 e^{-}$	$\rightarrow Cl^{-}(aq) + 2 OH^{-}(aq)$ +0.89
$Hg^{2+}(aq) + 2 e^{-}$	$\rightarrow Hg(\ell)$ +0.855
$Ag^{+}(aq) + e^{-}$	$\rightarrow Ag(s)$ +0.80
$Hg_2^{2+}(aq) + 2 e^{-}$	$\rightarrow 2 Hg(\ell)$ +0.789
$Fe^{3+}(aq) + e^{-}$	$\rightarrow Fe^{2+}(aq)$ +0.771
$I_2(s) + 2 e^{-}$	$\rightarrow 2 I^{-}(aq)$ +0.535
$O_2(g) + 2 H_2O(\ell) + 4 e^{-}$	$\rightarrow 4 OH^{-}(aq)$ +0.40
$Cu^{2+}(aq) + 2 e^{-}$	$\rightarrow Cu(s)$ +0.337
$Sn^{4+}(aq) + 2 e^{-}$	$\rightarrow Sn^{2+}(aq)$ +0.15
$2 H_3O^{+}(aq) + 2 e^{-}$	$\rightarrow H_2(g) + 2 H_2O(\ell)$ 0.00
$Sn^{2+}(aq) + 2 e^{-}$	$\rightarrow Sn(s)$ -0.14
$Ni^{2+}(aq) + 2 e^{-}$	$\rightarrow Ni(s)$ -0.25
$V^{3+}(aq) + e^{-}$	$\rightarrow V^{2+}(aq)$ -0.255
$PbSO_4(s) + 2 e^{-}$	$\rightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}(aq)$ -0.356
$Cd^{2+}(aq) + 2 e^{-}$	$\rightarrow Cd(s)$ -0.40
$Fe^{2+}(aq) + 2 e^{-}$	$\rightarrow Fe(s)$ -0.44
$Zn^{2+}(aq) + 2 e^{-}$	$\rightarrow Zn(s)$ -0.763
$2 H_2O(\ell) + 2 e^{-}$	$\rightarrow H_2(g) + 2 OH^{-}(aq)$ -0.8277
$Al^{3+}(aq) + 3 e^{-}$	$\rightarrow Al(s)$ -1.66
$Mg^{2+}(aq) + 2 e^{-}$	$\rightarrow Mg(s)$ -2.37
$Na^{+}(aq) + e^{-}$	$\rightarrow Na(s)$ -2.714
$K^{+}(aq) + e^{-}$	$\rightarrow K(s)$ -2.925
$Li^{+}(aq) + e^{-}$	$\rightarrow Li(s)$ -3.045

Standard E° values (at 25° C and pH 7)

Half-Reaction		E_0 (V)
$1/2 O_2 + 2 H^+ + 2 e^-$	\Rightarrow H_2O	0.816
$Fe^{3+} + e^-$	\Rightarrow Fe^{2+}	0.771
$NO_3^- + 6 H^+ + 6 e^-$	\Rightarrow $1/2 N_2 + 3 H_2O$	0.75
$NO_3^- + 2 H^+ + 2 e^-$	\Rightarrow $NO_2^- + H_2O$	0.421
$NO_3^- + 10 H^+ + 8 e^-$	\Rightarrow $NH_4^+ + 3 H_2O$	0.36
$NO_2^- + 8 H^+ + 6 e^-$	\Rightarrow $NH_4^+ + 2 H_2O$	0.34
$CH_3OH + 2 H^+ + 2 e^-$	\Rightarrow $CH_4 + H_2O$	0.17
fumarate + 2 H^+ + 2 e^-	\Rightarrow succinate	0.031
2 H^+ + 2 e^-	\Rightarrow H_2 (pH 0)	0.00
oxaloacetate + 2 H^+ + 2 e^-	\Rightarrow malate	-0.166
$CH_2O + 2 H^+ + 2 e^-$	\Rightarrow CH_3OH	-0.18
pyruvate + 2 H^+ + 2 e^-	\Rightarrow lactate	-0.185
acetaldehyde + 2 H^+ + 2 e^-	\Rightarrow ethanol	-0.197
$SO_4^{2-} + 8 H^+ + 6 e^-$	\Rightarrow $S + 4 H_2O$	-0.20
$SO_4^{2-} + 10 H^+ + 8 e^-$	\Rightarrow $H_2S + 4 H_2O$	-0.21
$FAD + 2 H^+ + 2 e^-$	\Rightarrow $FADH_2$	-0.219
$CO_2 + 8 H^+ + 8 e^-$	\Rightarrow $CH_4 + 2 H_2O$	-0.24
$S + 2 H^+ + 2 e^-$	\Rightarrow H_2S	-0.243
$N_2 + 8 H^+ + 6 e^-$	\Rightarrow $2NH_4^+$	-0.28
$NAD^+ + H^+ + 2 e^-$	\Rightarrow $NADH$	-0.320
$NADP^+ + H^+ + 2 e^-$	\Rightarrow $NADPH$	-0.324
2 H^+ + 2 e^-	\Rightarrow H_2 (pH 7)	-0.414
$CO_2 + 4 H^+ + 4 e^-$	\Rightarrow $1/6$ glucose + H_2O	-0.43
$Fe^{2+} + 2 e^-$	\Rightarrow Fe	-0.85

Table 18.1 Standard reduction potentials of some reactions

Oxidant	Reductant	<i>n</i>	<i>E'</i> ₀ (V)
Succinate + CO ₂	α-Ketoglutarate	2	-0.67
Acetate	Acetaldehyde	2	-0.60
Ferredoxin (oxidized)	Ferredoxin (reduced)	1	-0.43
2 H ⁺	H ₂	2	-0.42
NAD ⁺	NADH + H ⁺	2	-0.32
NADP ⁺	NADPH + H ⁺	2	-0.32
Lipoate (oxidized)	Lipoate (reduced)	2	-0.29
Glutathione (oxidized)	Glutathione (reduced)	2	-0.23
FAD	FADH ₂	2	-0.22
Acetaldehyde	Ethanol	2	-0.20
Pyruvate	Lactate	2	-0.19
Fumarate	Succinate	2	+0.03
Cytochrome <i>b</i> (+3)	Cytochrome <i>b</i> (+2)	1	+0.07
Dehydroascorbate	Ascorbate	2	+0.08
Ubiquinone (oxidized)	Ubiquinone (reduced)	2	+0.10
Cytochrome <i>c</i> (+3)	Cytochrome <i>c</i> (+2)	1	+0.22
Fe (+3)	Fe (+2)	1	+0.77
½ O ₂ + 2 H ⁺	H ₂ O	2	+0.82

Note: *E'*₀ is the standard oxidation–reduction potential (pH 7, 25°C) and *n* is the number of electrons transferred. *E'*₀ refers to the partial reaction written as Oxidant + e⁻ → reductant

Table 18.1
Biochemistry, Seventh Edition
 © 2012 W. H. Freeman and Company

Κεφάλαιο

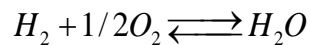
7

ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΚΑΙ ΒΙΟΛΟΓΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ

7.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

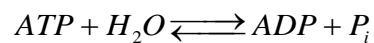
Όπως είδαμε στα προηγούμενα κεφάλαια, με τη βοήθεια της θερμοδυναμικής είναι δυνατό να προβλέψουμε πότε μια χημική αντίδραση μπορεί να λάβει χώρα αυθόρμητα και να υπολογίσουμε τη σταθερά της χημικής ισορροπίας, με τη βοήθεια της οποίας κατόπιν μπορούμε να υπολογίσουμε την απόδοση της αντίδρασης. Η απόδοση αυτή όμως είναι η μέγιστη δυνατή, λόγω του ότι αναφέρεται στην κατάσταση ισορροπίας. Αν η μέγιστη απόδοση μπορεί να επιτευχθεί σε δευτερόλεπτα ή αιώνες, είναι ερώτημα στο οποίο η θερμοδυναμική δεν μπορεί να δώσει απάντηση.

Για παράδειγμα, η σταθερά τη χημικής ισορροπίας (θερμοδυναμική θεώρηση) στους 25 °C της αντίδρασης



είναι πολύ μεγάλη, που σημαίνει ότι η απόδοσή της είναι 100%. Εντούτοις μίγμα H_2 και O_2 σε αναλογία 2:1 παραμένει επί μήνες χωρίς το σχηματισμό αισθητής ποσότητας H_2O . Με την παρουσία όμως λευκόχρυσου ως καταλύτη, η αντίδραση είναι ταχύτατη.

Στο χώρο της βιολογίας, μια από τις σημαντικότερες αντιδράσεις είναι η υδρόλυση του ATP σε ADP και P_i .



Από θερμοδυναμική σκοπιά, η κατάσταση ισορροπίας ευνοεί κατά πολύ το σχηματισμό του ADP και P_i . Στην πράξη όμως διαλύματα ATP σε φυσιολογικές συνθήκες είναι αρκετά σταθερά απουσία του ενζύμου ATPase, ενώ μικρή ποσότητά του επιφέρει ταχύτατη και 100% υδρόλυση του ATP.

Οι περισσότερες αντιδράσεις δεν φτάνουν στη κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας στιγμιαία, αλλά μετά από πάροδο ορισμένου χρόνου.

Η εύρεση της απόδοσης μιας αντίδρασης σε συγκεκριμένο χρόνο δεν είναι δυνατή με την εφαρμογή των θερμοδυναμικών κριτηρίων, λόγω του γεγονότος ότι η θερμοδυναμική δεν ασχολείται με την ταχύτητα με την οποία λαμβάνει χώρα ένα φαινόμενο, αλλά με την αρχική και τη τελική κατάστασή του. Για το λόγο αυτό στις θερμοδυναμικές εξισώσεις δεν εμφανίζεται η μεταβλητή χρόνος, με αποτέλεσμα να είναι δυνατός ο προσδιορισμός μόνο της μέγιστης απόδοσης, ανεξάρτητα από το αν αυτή επιτευχθεί σε δευτερόλεπτα ή αιώνες. Επιπλέον η θερμοδυναμική αδυνατεί να δώσει απαντήσεις σχετικά με το μηχανισμό των αντιδράσεων, δηλαδή των διάφορων ενδιάμεσων σταδίων πριν από τη δημιουργία του τελικού προϊόντος.

Λύση στα προαναφερθέντα προβλήματα μπορεί να δώσει η *Χημική Κινητική*, η οποία αποτελεί το κεφάλαιο της Φυσικοχημείας που εξετάζει την ταχύτητα με την οποία επιτελούνται διάφορες θερμοδυναμικά επιτρεπτές χημικές αντιδράσεις και διερευνά τους παράγοντες, που επηρεάζουν θετικά ή αρνητικά τη διεξαγωγή τους.

Σε όλες τις αντιδράσεις η ταχύτητα με την οποία αυτές λαμβάνουν χώρα επηρεάζεται σημαντικά από διάφορους παράγοντες, οι οποίοι επιφέρουν την επιτάχυνση ή την επιβράδυνσή τους. Από τους παράγοντες αυτούς οι σημαντικότεροι είναι οι εξής:

- συγκέντρωσης των αντιδρώντων συστατικών,
- πίεσης του συστήματος,
- θερμοκρασία στην οποία γίνεται η αντίδραση,
- παρουσία ουσιών που δρουν καταλυτικά,
- επίδραση των ακτινοβολιών, της ιονικής ισχύος, του pH, κα.,

Η ρύθμιση των παραγόντων αυτών οδηγεί σε βελτιστοποίηση της χημικής δράσης.

7.2 Ταχύτητα αντίδρασης

Η ταχύτητα στη Χημεία ορίζεται, όπως και στις άλλες φυσικές επιστήμες, συγκεκριμένα ως η μεταβολή μιας ιδιότητας στη μονάδα του χρόνου. Στην κίνηση, για παράδειγμα, ταχύτητα είναι η μεταβολή του διαστήματος στη μονάδα του χρόνου.

Με το ίδιο πνεύμα, ως ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης ορίζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης ενός συστατικού του χημικού συστήματος στη μονάδα του χρόνου. Η τιμή της είναι αρνητική, όταν πρόκειται για ελάττωση της ποσότητας ενός από τα αντιδρώντα, ή θετική στην περίπτωση της αύξησης της ποσότητας ενός από τα προϊόντα.

Η γνώση της ταχύτητας των χημικών αντιδράσεων έχει τεράστιο θεωρητικό και πρακτικό ενδιαφέρον. Από τη ταχύτητα των χημικών αντιδράσεων εξάγονται πολύτιμα συμπεράσματα για το μηχανισμό τους, καθώς και για τη δομή των ενώσεων που μετέχουν σ' αυτές. Στη βιομηχανία η γνώση της ταχύτητας παραγωγής ενός προϊόντος είναι καθοριστικός παράγοντας για την κοστολόγησή του.

Η ταχύτητα μιας αντίδρασης δίνεται από την παρακάτω μαθηματική σχέση

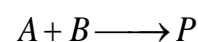
$$r = \frac{dC}{dt} \quad (7.1)$$

και είναι, για σταθερή θερμοκρασία, συνάρτηση των συγκεντρώσεων C_i των συστατικών του συστήματος (συνήθως των αντιδρώντων).

$$\frac{dC_1}{dt} = f(C_1, C_2, C_3, \dots, C_i) \quad (7.2)$$

Η εξίσωση, που δίνει τη ταχύτητα μιας αντίδρασης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης κάθε συστατικού, λέγεται *νόμος της ταχύτητας της αντίδρασης*.

Έστω η αντίδραση

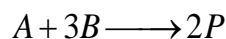


Η ταχύτητά της ορίζεται ως

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = +\frac{dC_P}{dt} \quad (7.3)$$

Οι ταχύτητες για τα αντιδρώντα A και B έχουν αρνητική τιμή, λόγω ελάττωσης της συγκέντρωσης τους, ενώ για το παραγόμενο προϊόν P είναι θετική, λόγω αύξησης της τιμής της συγκέντρωσης του.

Στηνεξίσωση



η ταχύτητα δίνεται από την εξίσωση

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{dC_B}{dt} = +\frac{1}{2} \frac{dC_P}{dt} \quad (7.4)$$

επειδή η συγκέντρωση του B μεταβάλλεται στο τριπλάσιο της συγκέντρωσης του A, ενώ η συγκέντρωση του P αυξάνεται κατά το διπλάσιο. Πρέπει πάντα να ορίζεται σε ποια ουσία αναφέρεται η ταχύτητα της αντίδρασης.

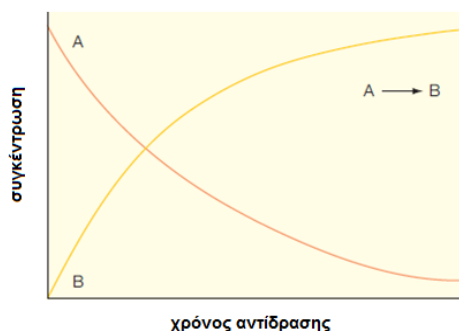
Οι διαστάσεις της ταχύτητας είναι (συγκέντρωση) X (χρόνος)⁻¹

Σε μελέτες υγρών συστημάτων, οι συγκεντρώσεις εκφράζονται σε molL⁻¹(moldm⁻³) και ο χρόνος σε δευτερόλεπτα. Κατά συνέπεια οι ταχύτητες δίνονται σε molL⁻¹ sec⁻¹. Για τα αέρια συστήματα είναι προτιμότερη η χρησιμοποίηση των μερικών πιέσεων αντί των συγκεντρώσεων. Αν η προαναφερθείσα αντίδραση γινόταν στην αέρια φάση η ταχύτητα θα εκφραζόταν ως

$$r = -\frac{dP_A}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{dP_B}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dP_P}{dt}$$

Όπου P_A, P_B και P_P οι μερικές πιέσεις των αντιδρώντων και του προϊόντος.

Επειδή η ταχύτητα μιας αντίδρασης είναι γενικά ανάλογη προς τις συγκεντρώσεις των συστατικών του συστήματος, στην περίπτωση των αντιδρώντων θα είναι μεγάλη στην αρχή της αντίδρασης, όπως φαίνεται και στο Σχ. 7.1 για το αντιδρών A, ενώ με την πάροδο του χρόνου θα ελαττώνεται. Ακριβώς το αντίστροφο ισχύει για τα προϊόντα.

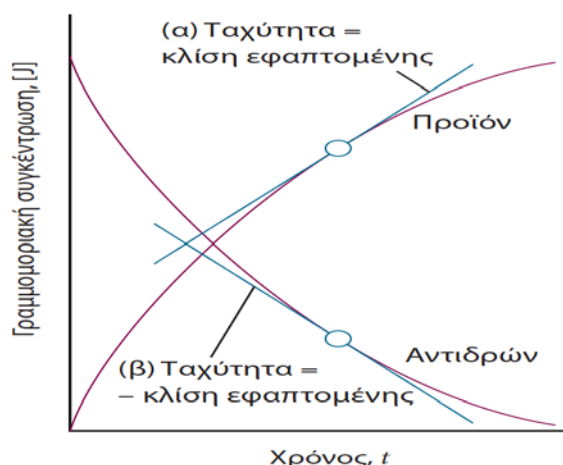


Σχήμα 7.1: Μείωση της συγκέντρωσης του αντιδρώντος A και αύξηση της συγκέντρωσης του προϊόντος B με τη πάροδο του χρόνου κατά τη τέλεση μιας αντίδρασης.

Η ταχύτητα μιας αντίδρασης είναι μέγεθος που προσδιορίζεται πειραματικά και συνήθως βρίσκεται ότι, είναι ανάλογη των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων, υψωμένων σε μία δύναμη. Για τον πειραματικό προσδιορισμό της απαιτείται σταθερή θερμοκρασία

με τη βοήθεια ενός θερμοστάτη, χρονόμετρο για τη μέτρηση του χρόνου και μια μέθοδος μέτρησης της μεταβολής της συγκέντρωσης της επιλεγμένης για μελέτη ουσίας του συστήματος. Η μεθοδολογία στηρίζεται στη λήψη, σε τακτά χρονικά διαστήματα, δειγμάτων από το μίγμα της αντίδρασης και προσδιορισμό της συγκέντρωσης με κάποια γνωστή χημική μέθοδο (π.χ. ογκομέτρηση, φασματοφωτομετρία, διαθλασιμετρία, αγωγιμετρία, πολωσιμετρία, υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης, κτλ)

Η γραφική παράσταση των αποτελεσμάτων έχει συχνά τη μορφή της καμπύλης του σχήματος 7.2. Η συγκέντρωση ενός αντιδρώντος σε χρόνο 0 ορίζεται ως C_0 και ελαττώνεται συνεχώς μέχρι την τιμή ισορροπίας, την οποία προσεγγίζει ασυμπτωτικά με το χρόνο. Η ταχύτητα της αντίδρασης σε χρόνο t μπορεί να βρεθεί από την κλίση της καμπύλης (dC/dt) στο χρόνο t . Η κλίση αυτή είναι αρνητική για τα αντιδρώντα και για αυτό η ταχύτητα δίνεται ως $-(dc/dt)$, ώστε να καταστεί θετικός αριθμός. Ο προσδιορισμός της κλίσης πρόχειρα μπορεί να βρεθεί γραφικά από το λόγο $\Delta C/\Delta t$ για στενή περιοχή τιμών χρόνου t . Ακριβώς το αντίστροφο ισχύει για την ταχύτητα με την οποία σχηματίζονται τα προϊόντα.

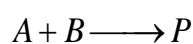


Σχήμα 7.2: Προσδιορισμός της ταχύτητας γραφικά. Η ταχύτητα ορίζεται ως η εφαπτομένη στη καμπύλη ($\Delta C/\Delta t$) και δείχνει τη μεταβολή της συγκέντρωσης με το χρόνο.

7.3 Τάξη και Μοριακότητα αντίδρασης

Η ταχύτητα μιας αντίδρασης, που υπολογίζεται από πειραματικά δεδομένα, ως συνήθως για απλές αντιδράσεις αποτελεί συνάρτηση των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων σε κάποια δύναμη.

Έτοιμη αντίδραση



η ταχύτητα ως προς το συστατικό A θα μπορούσε να δίνεται από την εξίσωση

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B \quad (7.5)$$

που σημαίνει ότι η ταχύτητα, με την οποία μειώνεται το συστατικό A, είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του A και του B. Σε αυτή την περίπτωση λέμε ότι η αντίδραση είναι

πρώτης τάξης, ως προς το συστατικό A και ως προς το συστατικό B. k είναι ένας συντελεστής ανεξάρτητος των συγκεντρώσεων των συστατικών της αντίδρασης.

Θα μπορούσε όμως να ισχύει η εξίσωση

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B^2 \quad (7.6)$$

η οποία μας λέει ότι η ταχύτητα, με την οποία μειώνεται το συστατικό A, είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του A και του τετραγώνου της συγκέντρωσης B. Σε αυτή την περίπτωση λέμε ότι η αντίδραση είναι *πρώτης τάξης* ως προς το συστατικό A και *δεύτερης τάξης* ως προς το συστατικό B.

Στη γενική περίπτωση μιας χημικής αντίδρασης, που ισχύει

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^a C_B^b C_C^c \quad (7.7)$$

λέμε ότι η αντίδραση είναι a , b , c τάξης ως προς τα συστατικά A, B και C αντίστοιχα και ορίζουμε το άθροισμα $a+b+c$ ως την *ολική τάξη της αντίδρασης*.

Γενικά, στην περίπτωση πολυπλοκότερων χημικών αντιδράσεων, η τάξη της αντίδρασης είναι πολύ συχνά κλασματικός αριθμός, σε αντίθεση με τις απλές αντιδράσεις, όπου συνήθως η τάξη της αντίδρασης είναι ακέραιος.

Πίνακας 7.1: Τάξη αντίδρασης χημικών αντιδράσεων

Αντίδραση	Εξίσωση	Τάξη
$3\text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + \text{NO}_2$	$r = kC_{\text{NO}}^2$	Δεύτερης τάξης ως προς το NO
$2\text{NO}_2 + \text{F}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2\text{F}$	$r = kC_{\text{NO}_2} C_{\text{F}_2}$	Πρώτης τάξης ως προς το NO ₂ και F ₂ και δευτέρας τάξεως συνολικά
$\text{H}_2\text{O}_2 + 3\text{I}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_3^-$	$r = kC_{\text{H}_2\text{O}_2} C_{\text{I}^-}$	Πρώτης τάξης ως προς το H ₂ O ₂ και I ⁻ και δευτέρας τάξης συνολικά

Η τάξη μιας αντίδρασης αναφέρεται στη μαθηματική εξίσωση, που περιγράφει τη μείωση ενός αντιδρώντος ή την αύξηση ενός προϊόντος, ως συνάρτηση του χρόνου αντίδρασης και στηρίζεται σε πειραματικά αποτελέσματα. Για το λόγο αυτό δεν πρέπει να συγχέεται με τη *μοριακότητα* της αντίδρασης. Η τελευταία δίνει τον αριθμό των μορίων, ατόμων ή ιόντων, που συμμετέχουν στην αντίδραση και αναφέρεται στο μηχανισμό της. Στην περίπτωση που ένα μόριο υφίσταται μετατροπή, η αντίδραση είναι μονομοριακή, στην περίπτωση που απαιτείται σύγκρουση δύο μορίων διμοριακή και στην περίπτωση της σύγκρουσης τριών μορίων (πολύ σπάνια) τριμοριακή. Αυτό δεν σημαίνει ότι οι αντιδράσεις που προαναφέρθηκαν είναι 1^{ης}, 2^{ης} ή 3^{ης} τάξης.

Μπορούμε λοιπόν να πούμε ότι

- η *μοριακότητα* μιας αντίδρασης δίνει τον αριθμό των ατόμων ή μορίων, που λαμβάνουν μέρος στις επί μέρους δράσεις (αναφέρεται στο μηχανισμό της αντίδρασης).
Μονομοριακή, όταν ένα μόριο υφίσταται χημική μετατροπή
Διμοριακή, όταν απαιτείται η παρουσία δύο ατόμων ή μορίων
- η *τάξη* μιας αντίδρασης αναφέρεται στην πειραματική κινητική εξίσωση (μπορεί να είναι και κλασματική)

Η σταθερά k , που υπεισέρχεται σαν συντελεστής αναλογίας στη γενική εξίσωση 7.7, ονομάζεται *σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης*, εξαρτάται από τη θερμοκρασία και την πίεση στην περίπτωση των αντιδράσεων στην αέρια φάση και παριστάνει την ταχύτητα για την ειδική περίπτωση που οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων συστατικών είναι ίσες με τη μονάδα. Για το λόγο αυτό ονομάζεται και *ειδική ταχύτητα της αντίδρασης*.

Οι μονάδες της k προκύπτουν από το νόμο της ταχύτητας και εξαρτώνται από την τάξη αυτής. Έτσι για τη γενική περίπτωση αντίδρασης νιοστής τάξης θα ισχύει

$$r = -\frac{dC}{dt} = kC^n \quad (7.8)$$

και η k θα έχει διαστάσεις (συγκέντρωση)¹⁻ⁿ · (χρόνος)⁻¹
(βλέπε επίσης και Πίνακα 1 στο τέλος του κεφαλαίου)

Η σταθερά k έχει χαρακτηριστική τιμή για κάθε αντίδραση και για κάθε θερμοκρασία και αποτελεί την ταυτότητα της αντίδρασης, κάτω από τις συγκεκριμένες συνθήκες. Για τη σύγκριση των διαφόρων αντιδράσεων χρησιμοποιείται η k και όχι η ταχύτητα της αντίδρασης, η οποία αποτελεί μέγεθος το οποίο μεταβάλλεται με το χρόνο.

7.4 Ημιπερίοδος ζωής ή χρόνος υποδιπλασιασμού μιας αντίδρασης ($t_{1/2}$)

Ημιπερίοδος ζωής ή χρόνος υποδιπλασιασμού μιας αντίδρασης ($t_{1/2}$) ονομάζεται ο χρόνος που απαιτείται, ώστε η συγκέντρωση ενός συστατικού να μειωθεί στο μισό. Ανάλογα με την τάξη της αντίδρασης, το $t_{1/2}$ μπορεί να είναι μια σταθερά (βλέπε 1^{ης} τάξης) ή να εξαρτάται από τη συγκέντρωση του αντιδρώντος.

7.5 Αντιδράσεις μηδενικής τάξης

Στις αντιδράσεις μηδενικής τάξης η ταχύτητα r είναι ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση των αντιδρώντων συστατικών. Ο νόμος της ταχύτητας δίνεται από τη σχέση

$$r = -\frac{dC}{dt} = k \quad (7.9)$$

από την οποία προκύπτει, μετά από ολοκλήρωση, ότι η συγκέντρωση του αντιδρώντος μειώνεται γραμμικά με το χρόνο (βλέπε Σχ. 7.3)

$$C_t = C_o - kt \quad (7.10)$$

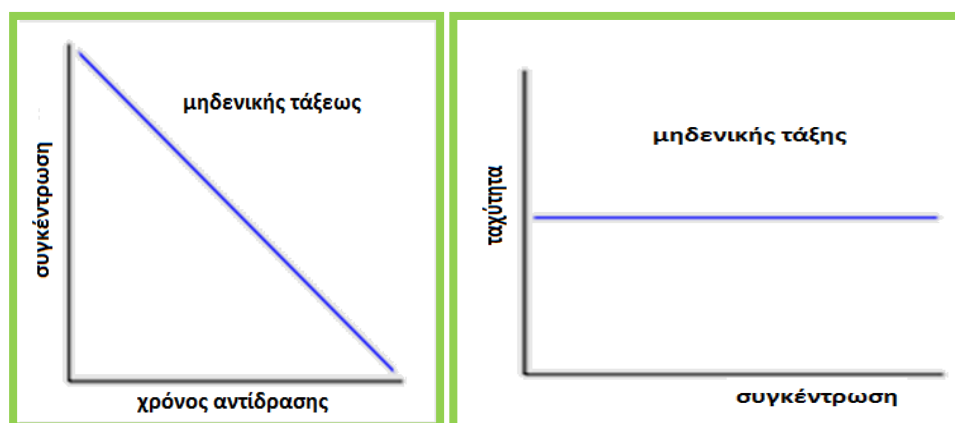
Αντίστοιχα, σχετικά με την αύξηση της συγκέντρωσης του προϊόντος C_x , ισχύει

$$r = \frac{dC_x}{dt} = k$$

και μετά την ολοκλήρωση προκύπτει

$$C_x = kt \quad (7.11)$$

δηλαδή η συγκέντρωση της παραγόμενης ουσίας είναι γραμμική συνάρτηση του χρόνου της αντίδρασης.



Σχήμα 7.3: Μείωση της συγκέντρωσης του αντιδρώντος με το χρόνο αντίδρασης και εξάρτηση της ταχύτητας της αντίδρασης από τη συγκέντρωση του αντιδρώντος για μια αντίδραση μηδενικής τάξεως.

Μηδενικής τάξης είναι συνήθως οι φωτοχημικές αντιδράσεις, οι αντιδράσεις όπου το αντιδρών έχει σταθερή συγκέντρωση (π.χ. αντιδρών βρίσκεται σε ισορροπία με τη στερεή του φάση σε υδατικό διάλυμα) ή οι καταλυτικές αντιδράσεις όπου το αντιδρών βρίσκεται σε περίσσεια σε σχέση με τον καταλύτη.

Η ημιπερίοδος ζωής για τις αντιδράσεις 0^{ης} τάξης δίνεται από τη σχέση

$$t_{1/2} = \frac{C_o}{2k} \quad (7.12)$$

7.6 Αντιδράσεις 1^{ης} τάξης

Αντιδράσεις 1^{ης} τάξης είναι εκείνες όπου η ταχύτητα είναι ευθέως ανάλογη με τη συγκέντρωση ενός μόνο συστατικού.

Για τις αντιδράσεις αυτές ο νόμος της ταχύτητας δίνεται από τη σχέση

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad (7.13)$$

ή

$$-\frac{dC_A}{C_A} = kt$$

η οποία, μετά την ολοκλήρωση, δίνει τη σχέση

$$-\ln C_t = kt + I$$

Η σταθερά ολοκλήρωσης I ισούται με $-\ln C_0$, επειδή σε $t=0$ ισχύει $C=C_0$.

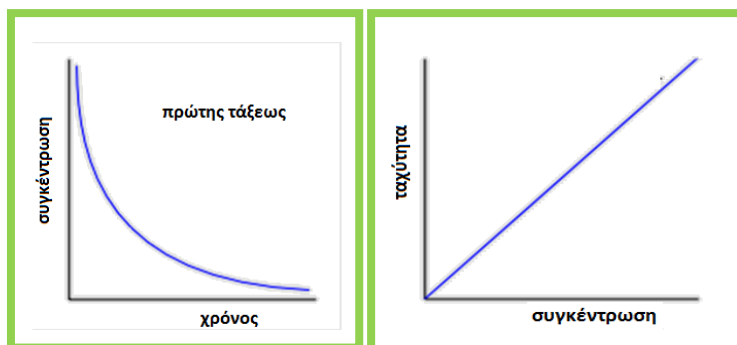
Επομένως η τελική εξίσωση θα είναι της μορφής

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = kt \quad (7.14)$$

C_0 παριστάνει την αρχική συγκέντρωση του αντιδρώντος και η C_t τη συγκέντρωσή του μετά από χρόνο t .

Από την εξίσωση 7.14 προκύπτει και η παρακάτω εκθετική μορφή των αντιδράσεων πρώτης τάξης

$$C = C_0 e^{-kt} \quad (7.15)$$



Σχήμα 7.4: Μείωση της συγκέντρωσης του αντιδρώντος με το χρόνο αντίδρασης και εξάρτηση της ταχύτητας της αντίδρασης από τη συγκέντρωση του αντιδρώντος για μια αντίδραση 1^{ης} τάξεως.

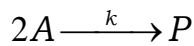
Η ημιπερίοδος ζωής $t_{1/2}$ για τις αντιδράσεις 1^{ης} τάξης είναι ανεξάρτητη των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων και δίνεται από τη σχέση

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k} \quad (7.16)$$

7.7 Αντιδράσεις 2^{ης} τάξης

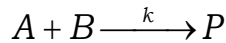
Αντιδράσεις 2^{ης} τάξης ονομάζονται εκείνες οι αντιδράσεις που η ταχύτητά τους είναι ανάλογη του τετραγώνου του ενός συστατικού ή ανάλογη των συγκεντρώσεων των δύο αντιδρώντων.

Οι κινητικές εξισώσεις, που περιγράφουν τα χημικά συστήματα, είναι στην πρώτη περίπτωση



$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2 \quad (7.17)$$

και στη δευτερη



$$-\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = \frac{dC_P}{dt} = kC_A C_B \quad (7.18)$$

Στην απλή περίπτωση του ενός συστατικού, αν η αρχική συγκέντρωση του A είναι C_A^o και η συγκέντρωση του προϊόντος στο χρόνο t είναι C_A^x , θα ισχύει για την υπόλοιπη συγκέντρωση του A στο χρόνο t

$$C_A = C_A^o - C_A^x$$

και η εξίσωση 7.17 γράφεται

$$\frac{dC_A}{dt} = k(C_A^o - C_A^x)^2, \text{ η οποία οδηγεί στη σχέση}$$

$$\frac{dC_A}{(C_A^o - C_A^x)^2} = k dt \quad (7.19)$$

Μετά την ολοκλήρωση της καταλήγουμε στη σχέση

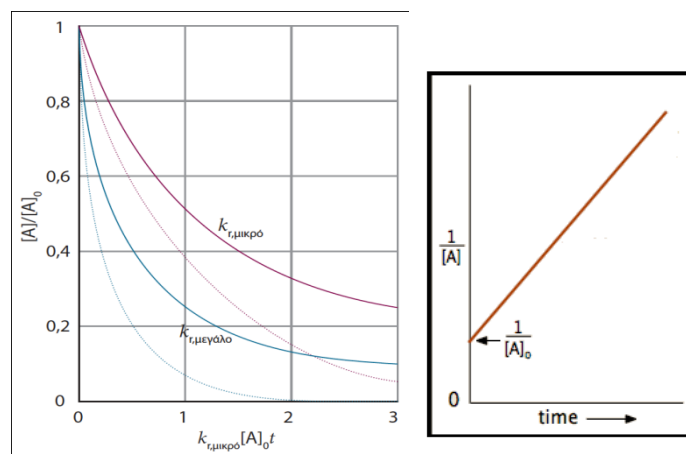
$$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_A^o} + kt \quad (7.20)$$

Άρα, στις αντιδράσεις αυτές το αντίστροφο της συγκέντρωσης του αντιδρώντος σε χρόνο t είναι ανάλογο του χρόνου αντίδρασης, έχει δε ως κλίση τη σταθερά k της χημικής αντίδρασης και τεταγμένη επί την αρχή το αντίστροφο της αρχικής συγκέντρωσης.

Από την εξίσωση 7.20 υπολογίζεται και ο χρόνος υποδιπλασιασμού για C_A^o

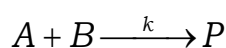
$$t_{1/2} = \frac{1}{kC_A^o} \quad (7.21)$$

Άρα το $t_{1/2}$ εξαρτάται από την αρχική συγκέντρωση του αντιδρώντος.



Σχήμα 7.5: (α) Μεταβολή της συγκέντρωσης με το χρόνο αντίδρασης για μια αντίδραση δευτέρας τάξης, (β) Γραφική παράσταση σύμφωνα με την εξίσωση 7.20.

Στη δεύτερη περίπτωση μιας αντίδρασης, όπως αυτή της εξίσωσης 7.18



όπου οι συγκεντρώσεις των A και B είναι C_A^o και C_B^o αντίστοιχα και η συγκέντρωση του προϊόντος στο χρόνο t είναι C_x , η κινητική εξίσωση έχει την παρακάτω μορφή.

$$\ln \frac{C_B^o(C_A^o - C_x)}{C_A^o(C_B^o - C_x)} = k(C_A^o - C_B^o)t \quad (7.22)$$

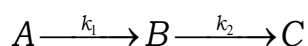
Όπως φαίνεται από την εξίσωση 7.22, υπάρχει μια γραμμική σχέση μεταξύ του λογαρίθμου και του χρόνου αντίδρασης, μέσω της οποίας μπορεί να προσδιοριστεί η σταθερά της αντίδρασης ως η κλίση της ευθείας ln-t.

Η σχέση 7.22 δίνει τη γενική εξίσωση των αντιδράσεων 2^{ης} τάξης.

Στην περίπτωση που το ένα συστατικό βρίσκεται σε περίσσεια, σε σχέση με το δεύτερο, η κινητική μελέτη μπορεί να γίνει όπως στις αντιδράσεις πρώτης τάξης. Οι αντιδράσεις αυτές, που μπορούν να τροποποιηθούν και να μελετηθούν ως 1^{ης} τάξης ονομάζονται *ψευδο-πρώτης τάξης* (βλέπε εργαστηριακή άσκηση πολωσιμετρίας).

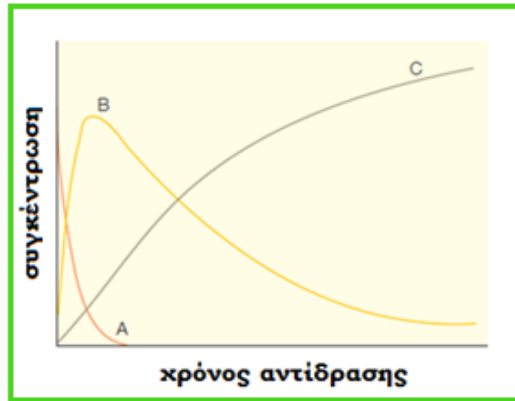
7.8 Διαδοχικές αντιδράσεις

Υπάρχουν πολλές περιπτώσεις χημικών ή βιολογικών αντιδράσεων όπου το προϊόν μιας αντίδρασης αντιδρά και δίνει ένα νέο προϊόν (π.χ. αντιδράσεις πολυμερισμού). Οι αντιδράσεις αυτές ονομάζονται *διαδοχικές αντιδράσεις* και μπορούν να αποδοθούν από το παρακάτω απλοϊκό σχήμα



k_1 και k_2 είναι οι σταθερές ταχύτητας των αντιδράσεων.

Όπως φαίνεται και στο σχήμα 7.6, η μείωση της συγκέντρωσης του συστατικού A (κόκκινη καμπύλη) οδηγεί στο συστατικό B, του οποίου η συγκέντρωση αυξάνει μέχρι κάποια χρονική στιγμή και κατόπιν μετατρέπεται στο C.



Σχήμα 7.6: Τυπικές καμπύλες συγκέντρωσης-χρόνου αντίδρασης για μια διαδοχική αντίδραση.

Θεωρώντας ότι και οι δύο αντιδράσεις είναι πρώτης τάξης, οι κινητικές εξισώσεις έχουν την ακόλουθη μορφή

Για την ταχύτητα ελάττωσης του συστατικού A

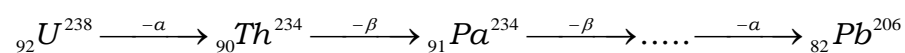
$$r = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad (7.23)$$

Και για τις ταχύτητες σχηματισμού των B και C

$$r = -\frac{dC_B}{dt} = k_1C_A - k_2C_B \quad (7.24)$$

$$r = -\frac{dC_C}{dt} = k_2C_B \quad (7.25)$$

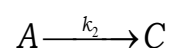
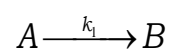
Οι περισσότερες μετατροπές των ραδιενεργών στοιχείων, όπως το παρακάτω παράδειγμα, αποτελούν διαδοχικές αντιδράσεις και μάλιστα πρώτης τάξης.



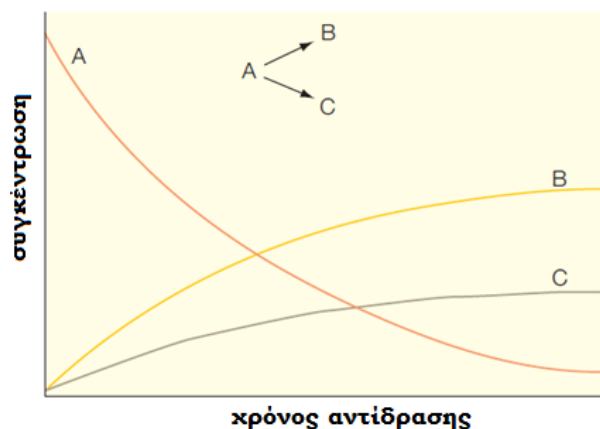
7.9 Παράλληλες αντιδράσεις

Εκτός των προαναφερθέντων περιπτώσεων, υπάρχουν και αντιδράσεις όπου ένα ορισμένο συστατικό του συστήματος, κατά την αντίδραση, μπορεί να οδηγήσει ταυτόχρονα σε περισσότερα του ενός προϊόντα. Τις αντιδράσεις αυτές τις ονομάζουμε *παράλληλες αντιδράσεις* ή *ανταγωνιζόμενες*.

Οι αντιδράσεις αυτές μπορούν να αποδοθούν από το παρακάτω απλοϊκό σχήμα



όπου k_1 και k_2 είναι οι σταθερές ταχύτητας των αντιδράσεων.



Σχήμα 7.7:Τυπικές καμπύλες συγκέντρωσης-χρόνου αντίδρασης για παράλληλες αντιδράσεις

Θεωρώντας ότι και οι δύο αντιδράσεις είναι πρώτης τάξης, η κινητική εξίσωση έχει την ακόλουθη μορφή

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A + k_2 C_A = (k_1 + k_2) C_A = k' C_A \quad (7.26)$$

Πρόκειται για μια απλή κινητική εξίσωση δύο παράλληλων αντιδράσεων πρώτης τάξης, ανάλογη των απλών αντιδράσεων 1ης τάξης, όπου η σταθερά k αντικαθίσταται με $k' = k_1 + k_2$.

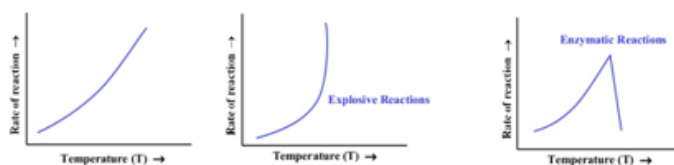
Η γνώση της ταχύτητας δημιουργίας των προϊόντων επιτρέπει τη ρύθμιση των συνθηκών, ώστε τελικά να λαμβάνουμε ως κύριο, το επιθυμητό προϊόν.

Πίνακας 7.2: Νόμος της ταχύτητας διαφόρων αντιδράσεων

Τάξη	Αντίδραση	Νόμος ταχύτητας	Ημιπερίοδος ζωής	Διαστάσεις k
0	$A \longrightarrow P$	$r = -\frac{dC}{dt} = k$	$t_{1/2} = \frac{C_o}{2k}$	$M s^{-1}$
1	$A \longrightarrow P$	$r = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A \ln \frac{C_o}{C_t} = kt$	$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$	s^{-1}
2	$2A \longrightarrow P$	$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A^2 \frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_A^o} + kt$	$t_{1/2} = \frac{1}{k C_A^o}$	$M^{-1} s^{-1}$
2	$A + B \longrightarrow P$	$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A C_B$ $\ln \frac{C_B^o (C_A^o - C_x)}{C_A^o (C_B^o - C_x)} = k (C_A^o - C_B^o) t$		$M^{-1} s^{-1}$

7.10 Εξάρτηση της ταχύτητας μιας χημικής αντίδρασης από τη θερμοκρασία

Στην προηγούμενη ενότητα είδαμε ότι η ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων συστατικών του συστήματος και μια σταθερά αναλογίας k (σταθερά της ταχύτητας της αντίδρασης) και δίνεται από την γενική εξίσωση της ταχύτητας 7.2, λαμβάνοντας υπόψη ότι η αντίδραση γίνεται σε σταθερή θερμοκρασία. Ο Arrhenius, μετά από πειράματα στα τέλη του 19^{ου} αιώνα, διατύπωσε έναν εμπειρικό κανόνα, που συνδέει την ταχύτητα των αντιδράσεων με τη θερμοκρασία, σύμφωνα με την οποία, στην περιοχή των θερμοκρασιών δωματίου, η ταχύτητα των χημικών αντιδράσεων διπλασιάζεται, όταν η θερμοκρασία ανέρχεται κατά 10 °C. Στην επίδραση αυτή οφείλεται και το γεγονός ότι η δράση των φαρμάκων και η δράση των ενζύμων στον ανθρώπινο οργανισμό επιταχύνεται, όταν ο άνθρωπος έχει πυρετό. Οι περισσότερες αντιδράσεις υπακούουν αρκετά ικανοποιητικά στον κανόνα του Arrhenius, πολλές όμως όχι, όπως η κινητική συμπεριφορά μιας αντίδρασης, που συνοδεύεται από έκρηξη (διάγραμμα 7.8β) ή μιας αντίδρασης, που καταλύεται από ένζυμα (διάγραμμα 7.8γ). Στην τελευταία περίπτωση παρατηρούμε μια αύξηση της ταχύτητας μέχρι μια ορισμένη τιμή της θερμοκρασίας, πάνω από την οποία όμως επέρχεται ελάττωσή της, λόγω της απενεργοποίησης του πρωτεϊνικού τμήματος του ενζύμου.



Σχήμα 7.8: Επίδραση της θερμοκρασίας στη σταθερά k μιας αντίδρασης (α) με συμπεριφορά Arrhenius, (β) αντίδραση συνοδευόμενη από έκρηξη, (γ) ενζυμική αντίδραση.

Σύμφωνα με τον Arrhenius, για μία χημική αντίδραση, η σταθερά k εξαρτάται από τη θερμοκρασία, σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (7.27)$$

όπου k η σταθερά της αντίδρασης, A μια σταθερά που ονομάζεται *προεκθετικός παράγοντας ή παράγοντας συχνότητας* με διαστάσεις ταχύτητας, E_a η *ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης* και R η παγκόσμια σταθερά και είναι γνωστή ως *εκθετική εξίσωση του Arrhenius*. Η E_a εκφράζει την επιπλέον απαραίτητη ενέργεια, που χρειάζονται τα μόρια ενός 1 mole ουσίας για να αντιδράσουν.

Η λογαρίθμηση της εξ. 7.27 οδηγεί στην

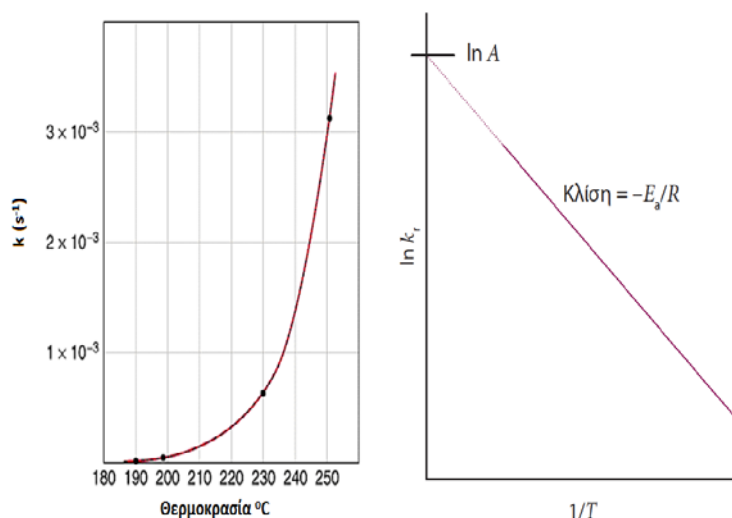
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (7.28)$$

η οποία ονομάζεται *λογαριθμική εξίσωση του Arrhenius* και μας παρέχει μια γραμμική εξάρτηση του λογαρίθμου της σταθεράς k με το αντίστροφο της θερμοκρασίας. Η τελευταία αυτή σχέση επιτρέπει τον προσδιορισμό της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης E_a και του παράγοντα συχνότητας A . Προσδιορίζοντας πειραματικά τη σταθερά k σε διάφορες θερμοκρασίες, μέσω της γραφικής παράστασης του $\ln k$ ως προς $1/T$, είναι δυνατός ο προσδιορισμός της E_a από τη κλίση της ευθείας και το A από την τεταγμένη επί τον άξονα Y (Σχήμα 7.9).

Αν χρησιμοποιήσουμε την εξίσωση 7.28 για δύο διαφορετικές θερμοκρασίες και αφαιρέσουμε κατά μέλη, καταλήγουμε στην *ολοκληρωμένη εξίσωση του Arrhenius*, η οποία έχει την παρακάτω μορφή

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (7.29)$$

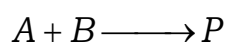
Με τη βοήθεια της εξίσωσης 7.29, γνωρίζοντας τη σταθερά k σε μια θερμοκρασία, μπορεί να προσδιορισθεί η σταθερά k στη δεύτερη ή γνωρίζοντας τις δύο k να προσδιορισθεί η E_a .



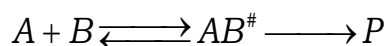
Σχήμα 7.9: (α) Εξάρτηση της σταθεράς της αντίδρασης από τη θερμοκρασία, (β) Γραφική παράσταση του $\ln k$ ως προς $1/T_a$ για αντιδράσεις που ακολουθούν τη συμπεριφορά που περιγράφεται από την εξίσωση Arrhenius.

Το φυσικό μοντέλο, το οποίο κατά κύριο λόγο χρησιμοποιείται για την εξήγηση της πορείας μιας χημικής αντίδρασης, προτάθηκε το 1935 από τον Henry Eyring και ονομάζεται *θεωρία του ενεργοποιημένου συμπλόκου* ή *θεωρία της μεταβατικής κατάστασης*.

Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, κατά την τέλεση μιας χημικής αντίδρασης της μορφής

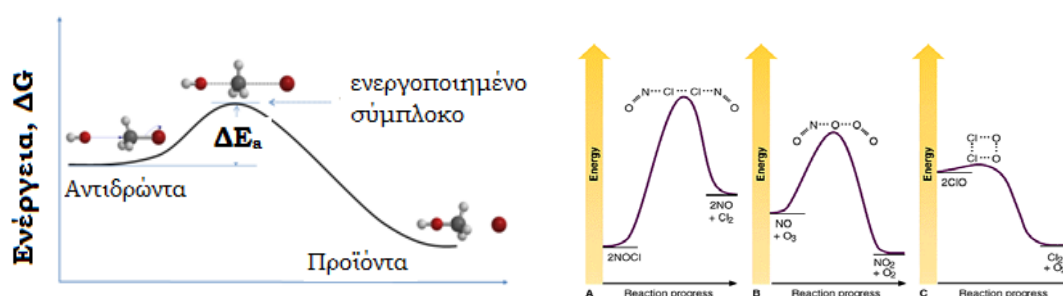


μεταξύ της αρχικής κατάστασης των αντιδρώντων και των προϊόντων παρεμβάλλεται μια ενδιάμεση κατάσταση, η οποία έχει ενέργεια E_a μεγαλύτερη από εκείνη των αντιδρώντων και κατά E_a' των προϊόντων. Η ενδιάμεση αυτή κατάσταση είναι σε συνεχή ισορροπία με τα αντιδρώντα και ονομάζεται *ενεργοποιημένο σύμπλοκο* ή *μεταβατική κατάσταση* και συμβολίζεται με AB^\ddagger . Κατά τον Eyring, μεταξύ των αντιδρώντων και του ενεργοποιημένου συμπλόκου επικρατεί κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας. Με βάση λοιπόν αυτής της θεωρίας, ο μηχανισμός της αντίδρασης που προαναφέρθηκε θα είναι



Στο σχήμα 7.10 δίνεται ο μηχανισμός της αντίδρασης βάσει του ενεργοποιημένου συμπλόκου, καθώς και μερικά παραδείγματα χημικών αντιδράσεων.

Παρατηρούμε ότι δημιουργείται ένα φράγμα ενέργειας μεταξύ των προϊόντων και του ενεργοποιημένου συμπλόκου, ίσο με την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης, το οποίο πρέπει να ξεπεραστεί, για να αντιδράσουν τα μόρια μεταξύ τους. Δηλαδή, η E_a είναι η επιπλέον ενέργεια που πρέπει να προσλάβουν τα αντιδρώντα για τη δημιουργία του ενεργοποιημένου συμπλόκου.



Σχήμα 7.10: Τα ενεργοποιημένα σύμπλοκα κατά την τέλεση μιας χημικής αντίδρασης.

7.11 Επίδραση άλλων παραμέτρων, στη ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης

Εκτός της θερμοκρασίας, ο ρόλος της οποίας είναι ιδιαίτερα σημαντικός για την επίτευξη μιας χημικής μετατροπής, άλλες παράμετροι, που μπορούν να επηρεάσουν την ταχύτητα μιας αντίδρασης, είναι η πίεση (όταν συμμετέχουν αέρια), οι ακτινοβολίες, καθώς και οι καταλύτες, στους οποίους θα αναφερθούμε εκτενέστερα στο επόμενο κεφάλαιο.

Επιπλέον, σε αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην υγρή κατάσταση και ιδιαίτερα στην υδατινή, σημαντικό ρόλο παίζει το pH του διαλύματος, η ιονική ισχύς και η διηλεκτρική σταθερά.

Ομογενής και ετερογενής κατάλυση

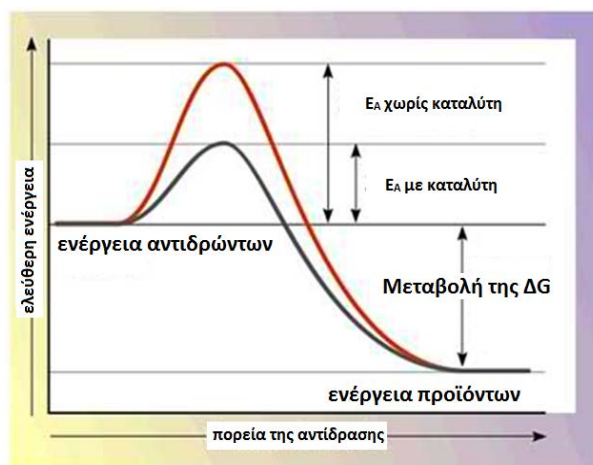
Ο όρος *κατάλυση* χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον Berzelius, για να περιγράψει παρατηρήσεις, που έκανε και οι οποίες σχετιζόνταν με την επίδραση μικρών ποσοτήτων ουσιών στην ταχύτητα ορισμένων αντιδράσεων.

Καταλύτες είναι ουσίες, η παρουσία των οποίων προκαλεί αύξηση της ταχύτητας μιας χημικής αντίδρασης, χωρίς οι ίδιοι να υποστούν κάποια μεταβολή.

Υπάρχουν και ουσίες, η παρουσία των οποίων προκαλεί ελάττωση της ταχύτητας μιας χημικής αντίδρασης και ονομάζονται *αρνητικοί καταλύτες* ή *παρεμποδιστές*. Επίσης υπάρχουν ουσίες, οι οποίες ενισχύουν τη δράση των καταλυτών και ονομάζονται *ενισχυτές καταλυτών*.

Για να χαρακτηριστεί μια ουσία ως καταλυτική πρέπει να πληροί τις παρακάτω προϋποθέσεις:

- Ο καταλύτης μετά το πέρας της αντίδρασης λαμβάνεται χημικά αναλλοίωτος.
- Αρκεί μικρή ποσότητα του καταλύτη, προκειμένου να μεταβληθεί σημαντικά η ταχύτητα της αντίδρασης.
- Ο καταλύτης δεν επηρεάζει τη θέση ισορροπίας ενός συστήματος, αλλά μόνο την ταχύτητα μετάβασης του συστήματος στην καθορισμένη θέση ισορροπίας.
- Ο καταλύτης δεν προκαλεί μια αντίδραση, αλλά επηρεάζει μόνον την ταχύτητά της. Η αντίδραση γίνεται και χωρίς αυτόν, αλλά με μικρότερη ταχύτητα.



Σχήμα 7.11: Επίδραση του καταλύτη στη επιτάχυνση μιας χημικής αντίδρασης

Η αύξηση, που επιφέρει ο καταλύτης στην ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης οφείλεται στο γεγονός ότι ο καταλύτης προκαλεί μεταβολή στο μηχανισμό της αντίδρασης, παρέχοντας μια εναλλακτική διαδρομή, με την οποία αποφεύγεται το αργό και καθοριστικό στάδιο της μη καταλυόμενης αντίδρασης, η οποία συνεπάγεται μείωση της ενέργειας ενεργοποίησής της (Σχήμα 7.11)

Όταν ο καταλύτης και το καταλυόμενο σύστημα βρίσκονται στην ίδια φάση, δηλαδή στην ίδια φυσική κατάσταση, η κατάλυση χαρακτηρίζεται "*ομογενής*". Οι σπουδαιότερες

και συνηθέστερες περιπτώσεις ομογενούς κατάλυσης είναι εκείνες στις οποίες ο καταλύτης είναι οξύ ή βάση.

Παράδειγμα: υβερτοποίηση του καλαμοσακχάρου ή μετατροπή $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ σε $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ με καταλύτη H_2SO_4 .

Όταν ο καταλύτης και το καταλυόμενο σύστημα βρίσκονται σε διαφορετική φάση, η κατάλυση χαρακτηρίζεται "*ετερογενής*". Στην περίπτωση της ετερογενούς κατάλυσης τα αντιδρώντα και τα προϊόντα μπορεί να είναι στην υγρή ή στην αέρια φάση, ο καταλύτης όμως βρίσκεται σε μια χωριστή στερεά βάση. Η καταλυόμενη αντίδραση πραγματοποιείται στην επιφάνεια του καταλύτη και συγκεκριμένα σε επιλεγμένα σημεία, που ονομάζονται *ενεργά κέντρα*. Παράδειγμα: μετατροπή των αερίων SO_2 και O_2 σε SO_3 με καταλύτη Pt.

Εκτός από τις δύο αυτές περιπτώσεις υπάρχει και η *ενζυμική κατάλυση*, που αποτελεί έναν σημαντικότερο τομέα των βιολογικών διεργασιών και ένα από τα πιο ενδιαφέροντα πεδία της χημικής κινητικής.

7.12 Κινητική ενζυμικών αντιδράσεων

Τα *ένζυμα* είναι πρωτεΐνες που δρουν ως βιολογικοί καταλύτες, επειδή έχουν την ικανότητα να προάγουν ειδικές χημικές αντιδράσεις κάτω από τις ήπιες συνθήκες, που επικρατούν στους περισσότερους ζωντανούς οργανισμούς. Τα ένζυμα δεν αλλάζουν τη θέση της ισορροπίας σε μια αντιστρεπτή αντίδραση, αλλά επιταχύνουν την επίτευξή της χαμηλώνοντας την ενέργεια ενεργοποίησης, που απαιτείται κατά τη μετατροπή υποστρώματος σε προϊόν, με το να διευκολύνουν τη δημιουργία της μεταβατικής κατάστασης. Τα ένζυμα έχουν τρία διακριτικά χαρακτηριστικά:

- Υψηλή ειδικότητα,
- υψηλή ταχύτητα αντίδρασης και
- μεγάλη ικανότητα ρύθμισης.

Οι περισσότεροι καταλύτες στη Χημεία είναι μη ειδικοί. Για παράδειγμα, ο λευκόχρυσος (Pt) πρακτικά καταλύει κάθε αντίδραση, στην οποία συμμετέχει μοριακό υδρογόνο, αποδυναμώνοντας το δεσμό $\text{H}-$.

Αντίθετα, οι περισσότεροι βιολογικοί καταλύτες, οι οποίοι ονομάζονται ένζυμα, είναι πολύ ειδικοί. Ένα ένζυμο, συνήθως, καταλύει μία μόνο χημική αντίδραση ή, το πολύ, ελάχιστες και πολύ όμοιες μεταξύ τους χημικές αντιδράσεις. Το σάλιο, περιέχει ένα ένζυμο, που καταλύει τη διάσπαση του αμύλου αλλά δεν καταλύει τη διάσπαση των λιπιδίων, των πρωτεϊνών ή άλλων πολυμερών της γλυκόζης.

Είναι γνωστό ότι ο ανθρώπινος οργανισμός συντηρεί ένα εξαιρετικά πολύπλοκο σύστημα αντιδράσεων. Οι αντιδράσεις αυτές πρέπει να γίνονται σε αυστηρά καθορισμένα όρια ταχύτητας, ώστε να διατηρηθεί η ζωή. Το ρόλο αυτό, της ρύθμισης της ταχύτητας, αναλαμβάνουν τα ένζυμα.

Λεπτομέρειες για τα ένζυμα και τη δράση τους οι φοιτητές των βιολογικών επιστημών θα μάθουν σε άλλα εξειδικευμένα μαθήματα. Επειδή όμως οι ενζυμικές αντιδράσεις αποτελούν σημαντικό τμήμα της χημικής κινητικής, θεωρείται σκόπιμο να παρουσιασθούν στις παρούσες σημειώσεις ορισμένα στοιχεία, που άπτονται της κινητικής των βιολογικών αντιδράσεων.

Πίνακας 7.3: Κατηγορίες ενζύμων

Κατηγορία	Τύπος αντίδρασης	Παράδειγμα	Κεφάλαιο
1. Οξειδοαναγωγάσες	Οξειδωση-αναγωγή	Γαλακτική αφυδρογονάση	16
2. Μεταφοράσες	Μεταφορά ομάδας	Κινάση των μονοφωσφορικών νουκλεοτιτών (κινάση NMP)	9
3. Υδρολάσες	Αντιδράσεις υδρόλυσης (μεταφορά λειτουργικών ομάδων στο νερό)	Χυμοθρυψίνη	9
4. Λυάσες	Πρόσθεση ή αφαίρεση ομάδων για τον σχηματισμό διπλών δεσμών	Φουμαράση	17
5. Ισομεράσες	Ισομερείωση (ενδομοριακή μεταφορά ομάδας)	Ισομεράση των φωσφορικών τριοζών	16
6. Λιγάσες	Σύνδεση δύο υποστρωμάτων με δαπάνη την υδρόλυση της ATP	Συνθετάση του αμινοακυλο-tRNA	29

Τα ένζυμα είναι ειδικές πρωτεΐνες ή νουκλεϊκά οξέα, που λειτουργούν ως εξαιρετικά αποδοτικοί καταλύτες και συνήθως αυξάνουν τη ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης κατά πολλές τάξεις μεγέθους (~ 10^{16} - 10^{18}). Περιέχουν στο μόριό τους ένα ενεργό κέντρο, το οποίο είναι υπεύθυνο για την πρόσδεση των αντιδρώντων και τη μετατροπή τους σε προϊόντα. Όπως ισχύει και στους συμβατικούς καταλύτες, το ενεργό κέντρο του ενζύμου επιστρέφει στην αρχική του κατάσταση μετά το πέρας της αντίδρασης.

Τα περισσότερα γνωστά ένζυμα αποτελούνται κυρίως από πρωτεΐνες, πολλά όμως περιέχουν οργανικούς ή ανόργανους συμπράγοντες, τους οποίους ονομάζουμε *συνένζυμα*.

Πίνακας 7.4: Σύγκριση καταλυόμενων και μη καταλυόμενων βιοχημικών αντιδράσεων.

Ένζυμο	Μη ενζυμική ημιζωή	Μη καταλυόμενη ταχύτητα (k_{unr} , s^{-1})	Καταλυόμενη ταχύτητα (k_{cat} , s^{-1})	Αύξηση ταχύτητας (k_{cat}/k_{un})
Αποκαρβοξυλάση της OMP	78.000.000 χρόνια	$2,8 \times 10^{-16}$	39	$1,4 \times 10^{17}$
Σταφυλοκοκκική νουκλεάση	130.000 χρόνια	$1,7 \times 10^{-13}$	95	$5,6 \times 10^{14}$
Νουκλεοζιτάση της AMP	69.000 χρόνια	$1,0 \times 10^{-11}$	60	$6,0 \times 10^{12}$
Καρβοξυπεπτιδάση A	7,3 χρόνια	$3,0 \times 10^{-9}$	578	$1,9 \times 10^{11}$
Ισομεράση των κετοστεροειδών	7 εβδομάδες	$1,7 \times 10^{-7}$	66.000	$3,9 \times 10^{11}$
Ισομεράση των φωσφορικών τριοζών	1,9 ημέρες	$4,3 \times 10^{-6}$	4.300	$1,0 \times 10^9$
Μουτάση του χορισμικού	7,4 ώρες	$2,6 \times 10^{-5}$	50	$1,9 \times 10^6$
Ανθρακική ανυδράση	5 δευτερόλεπτα	$1,3 \times 10^{-1}$	1×10^6	$7,7 \times 10^6$

Συντομογραφίες: OMP, μονοφωσφορική οροτιδίνη· AMP, μονοφωσφορική αδενοσίνη.
 Πηγή: Κατά Α. Radzicka and R. Wofenden. *Science* 267 (1995):90-93.

Η δομή του ενεργού κέντρου είναι εξειδικευμένη στην αντίδραση που καταλύει, η οποία αντίδραση οφείλεται στην αλληλεπίδραση του ενεργού κέντρου με τα αντιδρώντα, μέσω ηλεκτροστατικών ή VanderWaals δυνάμεων.

Στο παρακάτω σχήμα δίνεται το μοντέλο, που εξηγεί την πρόσδεση του αντιδρώντος (υπόστρωμα) στο ενεργό κέντρο του ενζύμου.

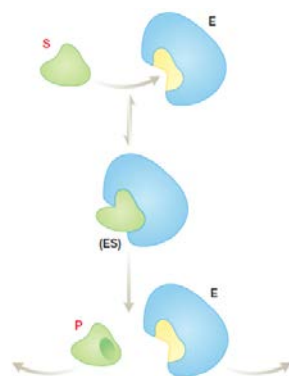
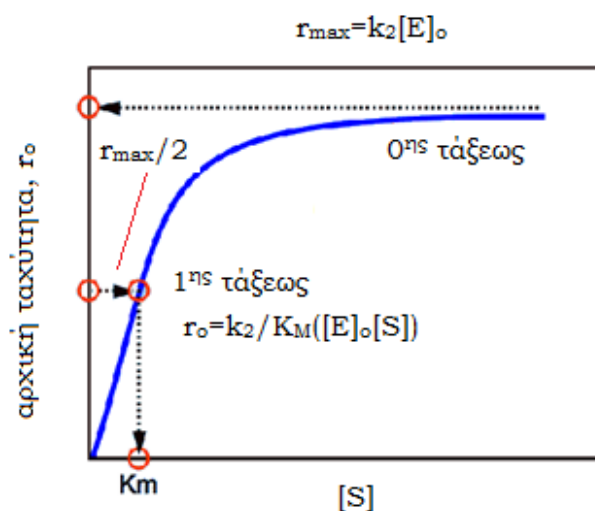


Figure 7.14 The basis of the Michaelis-Menten mechanism is the transient formation of an enzyme-substrate complex, ES.

Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, το οποίο ονομάζεται *μοντέλο κλειδιού-κλειδαριάς*, υπάρχει μια τρισδιάστατη συμπληρωματικότητα των δομών του ενεργού κέντρου και του υποστρώματος.

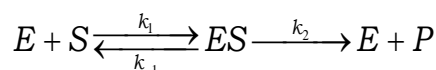
Στην κινητική μελέτη των ενζυμικών αντιδράσεων χρησιμοποιείται πάντα για το αντιδρών ο όρος *υπόστρωμα* και συμβολίζεται ως S (substrate) και για τον καταλύτη (δηλ. το ένζυμο) χρησιμοποιείται το σύμβολο E. Βρέθηκε, σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις, ότι η *αρχική ταχύτητα* της αντίδρασης για ορισμένη συγκέντρωση υποστρώματος [S] είναι ανάλογη προς τη συγκέντρωση του ενζύμου [E], η δε εξάρτηση της από τη συγκέντρωση του υποστρώματος για σταθερή συγκέντρωση ενζύμου έχει τη μορφή του σχήματος 7.12.



Σχήμα 7.12: Εξάρτηση της αρχικής ταχύτητας της ενζυμικής αντίδρασης από τη συγκέντρωση του υποστρώματος.

Όπως φαίνεται και από το Σχ. 7.12, στην περιοχή των μικρών συγκεντρώσεων του υποστρώματος η ταχύτητα είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του [S] και η αντίδραση ακολουθεί την κινητική των αντιδράσεων 1^{ης} τάξης, ενώ σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις του S η ταχύτητα τείνει σε οριακή τιμή (μέγιστη), καθίσταται ανεξάρτητη της [S] και η κινητική ακολουθεί τις αντιδράσεις μηδενικής τάξης.

Οι Michaelis και Menten το 1913, προσπαθώντας να εξηγήσουν τις ενζυμικά καταλυόμενες αντιδράσεις, πρότειναν έναν απλό μηχανισμό, τα στοιχειώδη βήματα του οποίου δίνονται παρακάτω



Σύμφωνα με αυτό το μηχανισμό, υποστρώμα και ένζυμο δημιουργούν σε πρώτο στάδιο ένα ενδιάμεσο σύμπλοκο ES (ενεργοποιημένο σύμπλοκο), το οποίο στη συνέχεια διασπάται και δίνει το προϊόν και το ένζυμο αναλλοίωτο.

Η κινητική εξίσωση που αναφέρεται στο μηχανισμό που προαναφέρθηκε και ο οποίος περιλαμβάνει την εξάρτηση της αρχικής ταχύτητας της αντίδρασης από τη συγκέντρωση του υποστρώματος, είναι η ακόλουθη

$$r = \frac{k_2 [E]_0 [S]}{K_m + [S]} \quad (7.30)$$

όπου

r η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης,

[E]₀ η ολική συγκέντρωση του ενζύμου,

[S] η συγκέντρωση του υποστρώματος,

$$K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \text{ (σταθερά Michaelis).}$$

Η κινητική των ενζυμικών αντιδράσεων, όπως διατυπώθηκε κυρίως από τους *Michaelis - Menten*, ασχολείται με τη μέτρηση των δύο χαρακτηριστικών σταθερών του κάθε ενζύμου, r_{max} ή (v_{max}) και K_m (σταθερά Michaelis), καθώς και με τη μελέτη των παραγόντων που επηρεάζουν την ενζυμική αντίδραση. Οι κυριότεροι από τους παράγοντες αυτούς είναι:

- η συγκέντρωση του ενζύμου,
- η συγκέντρωση του υποστρώματος και άλλων ουσιών, που μπορούν να συνδεθούν με το ένζυμο (προϊόντα αντίδρασης, συνένζυμα, ενεργοποιητές, αναστολείς),
- το pH,
- η θερμοκρασία και
- η ιοντική ισχύς.

Οι σταθερές, μέγιστη ταχύτητα r_{max} και K_M (σταθερά Michaelis), για κάθε ενζυματική αντίδραση, μπορούν να προσδιοριστούν εύκολα γραφικά, αν είναι γνωστή η σχέση ταχύτητα-συγκέντρωση υποστρώματος, όπως αυτή στο σχήμα 7.12.

Χρησιμοποιώντας τη εξίσωση 7.30 μπορεί εύκολα να δοθεί μια εξήγηση για την ιδιόμορφη εξάρτηση της ταχύτητας από τη συγκέντρωση του υποστρώματος.

Στην περίπτωση που ισχύει $[S] \ll K_M$, δηλαδή σε περιοχές με πολύ μικρή συγκέντρωση υποστρώματος, η $[S]$ μπορεί να παραληφθεί σε σύγκριση με τη σταθερά Michaelis. Τότε η εξίσωση 7.30 παίρνει τη μορφή

$$r = \frac{k_2 [E]_o}{K_m} [S] \quad (7.31)$$

δηλαδή η ταχύτητα, για σταθερή συγκέντρωση ενζύμου, εξαρτάται γραμμικά από τη συγκέντρωση του υποστρώματος, άρα υπακούει στις αντιδράσεις 1^{ης} τάξης.

Ανάλογα, στις περιπτώσεις όπου $[S] \gg K_M$, η συγκέντρωση του υποστρώματος είναι πολύ μεγαλύτερη από τη σταθερά K_M , αυτή μπορεί να παραληφθεί και η εξίσωση 7.30 παίρνει τη μορφή

$$r = k_2 [E]_o = r_{\max} \quad (7.32)$$

Η ταχύτητα αυτή είναι η μέγιστη δυνατή, που μπορεί να επιτευχθεί κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, και συμβολίζεται ως r_{\max} (ή στη βιβλιογραφία ως v_{\max}). Παρατηρούμε ότι είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσης του υποστρώματος και συνεπώς υπακούει στις αντιδράσεις μηδενικής τάξης.

Στην περίπτωση που η $[S] = K_M$ η εξίσωση 7.30 παίρνει τη μορφή

$$r = \frac{k_2 [E]_o}{2} = \frac{r_{\max}}{2} \quad (7.33)$$

Τα συμπεράσματα αυτά δίνονται παραστατικά στο Σχ. 7.12.

Αντικαθιστώντας την εξίσωση 7.32 στη γενική εξίσωση των Michaelis-Menten η τελευταία παίρνει τη μορφή

$$r = \frac{r_{\max} [S]}{K_m + [S]} \quad (7.34)$$

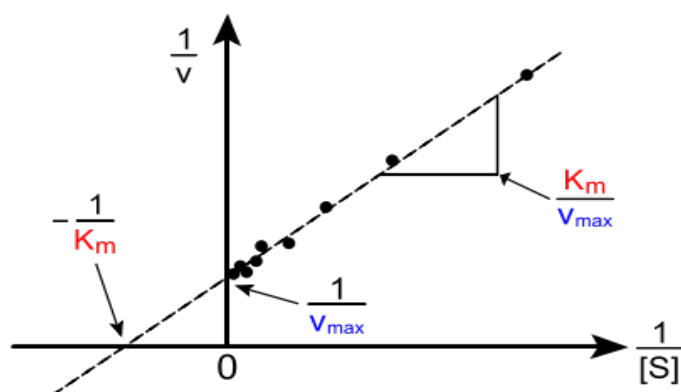
Η εξίσωση 7.30 των Michaelis-Menten μπορεί να αναδιαταχθεί με αντιστροφή των μελών της και να πάρει τη μορφή της εξίσωσης 7.35. Παρατηρούμε ότι υπάρχει μια γραμμική σχέση μεταξύ του αντιστρόφου της ταχύτητας με το αντίστροφο της συγκέντρωσης του υποστρώματος. Γνωρίζοντας από πειραματικές μελέτες τις τιμές για το r και $[S]$ χαράσσουμε ευθεία, από όπου μπορούμε να υπολογίσουμε τόσο το K_M όσο και το r_{\max} (Σχήμα 7.13).

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k_2 [E]_o} + \frac{K_m}{k_2 [E]_o} \frac{1}{[S]} \quad (7.35)$$

ή

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r_{\max}} + \frac{K_m}{r_{\max}} \frac{1}{[S]} \quad (7.36)$$

Η μαθηματική έκφραση που παρουσιάζεται στην εξίσωση 7.36 ονομάζεται *διάγραμμα Lineweaver-Burk*.



Σχήμα 7.13: Διάγραμμα Lineweaver-Burk μιας ενζυμικής αντίδρασης.

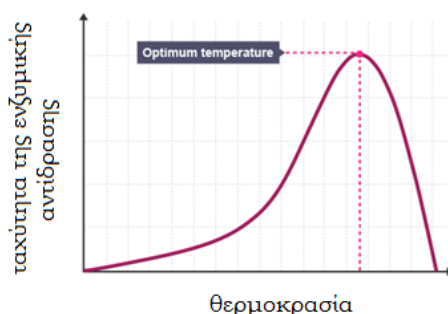
Η γραφική παράσταση του διπλού αντιστρόφου, αν και είναι γραμμική, τονίζει περισσότερο τα αρχικά σημεία και λιγότερο τα τελευταία. Εναλλακτικά μια καλύτερη προσέγγιση μπορεί να προκύψει με πολλαπλασιασμό όλων των όρων της εξίσωσης 7.30 με τη συγκέντρωση του υποστρώματος [S]. Η εξίσωση σ' αυτή την περίπτωση έχει την ακόλουθη μορφή

$$\frac{[S]}{r} = \frac{K_m}{r_{\max}} + \frac{1}{r_{\max}}[S] \quad (7.37)$$

Δηλαδή υπάρχει μια γραμμική σχέση μεταξύ του λόγου [S]/r ως προς το [S].

7.13 Επίδραση της θερμοκρασίας στη ταχύτητα των ενζυμικών αντιδράσεων

Η ταχύτητα των ενζυμικών αντιδράσεων αυξάνει, με την αύξηση της θερμοκρασίας, όπως και στις χημικές αντιδράσεις, μέχρι μια ορισμένη τιμή η οποία αποτελεί και την τιμή της μέγιστης ταχύτητας της αντίδρασης. Για κάθε ένζυμο υπάρχει μία βέλτιστη τιμή της θερμοκρασίας, πάνω από την οποία επέρχεται σημαντική μείωση της δραστηριότητάς του. Στα ένζυμα του ανθρώπου η θερμοκρασία αυτή είναι οι 36-38 °C. Αν η θερμοκρασία φτάσει στους 50 βαθμούς τότε το ένζυμο χάνει μόνιμα τη δραστηριότητά του, γιατί κάνει την τριτοταγή του δομή.

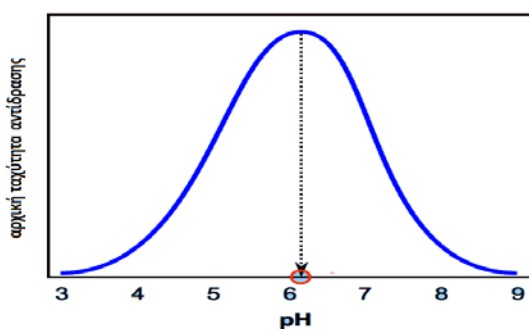


Σχήμα 7.14: Σχηματική παράσταση της επίδρασης της θερμοκρασίας στη ταχύτητα μιας ενζυμικής αντίδρασης.

7.14 Επίδραση του pH στη ταχύτητα των ενζυμικών αντιδράσεων

Η βέλτιστη δραστηριότητα των ενζύμων εμφανίζεται σε ορισμένη τιμή του pH, η οποία κυμαίνεται μεταξύ των τιμών pH=5-9, εκτός ορισμένων περιπτώσεων, όπως η πεψίνη η οποία δρα στο στομάχι σε pH=2 ή η θρυψίνη που δρα στο λεπτό έντερο σε pH=8,5.

Η μείωση της δραστηριότητας του ενζύμου εκατέρωθεν της βέλτιστης τιμής pH, οφείλεται, εκτός των άλλων, στην ελάττωση της δυνατότητας δημιουργίας του συμπλόκου ES με αποτέλεσμα τον ατελή κορεσμό του ενζύμου από το υπόστρωμα. Η μείωση της δραστηριότητας οδηγεί σε σοβαρές μεταβολές τόσο του K_M όσο και του r_{max} .



Σχήμα 7.15: Επίδραση του pH στη ταχύτητα μιας ενζυμικής αντίδρασης.

Κεφάλαιο

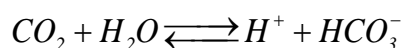
8

ΟΞΕΑ-ΒΑΣΕΙΣ-ΑΛΑΤΑ

8.1 Εισαγωγή

Τα οξέα, οι βάσεις και τα άλατα αποτελούν τρεις μεγάλες και πολύ σημαντικές κατηγορίες χημικών ενώσεων (ηλεκτρολυτών), οι οποίες παρουσιάζουν τεράστιο χημικό και βιολογικό ενδιαφέρον.

Οι περισσότερες βιολογικά σημαντικές ενώσεις βρίσκονται στον οργανισμό με μια ή περισσότερες όξινες ή βασικές ομάδες. Η ακριβής ισορροπία των συγκεντρώσεών τους ή αυτή των ιόντων του υδρογόνου (H^+), είναι καθοριστικής σημασίας για την εύρυθμη λειτουργία των ενζύμων, τη σταθερότητα της οσμωτικής πίεσης, τη ρύθμιση της οξύτητας του αίματος κ.ο.κ. Οι τροφές από την άλλη μεριά, που ως επί το πλείστον αποτελούνται από ουδέτερα μόρια (π.χ. άμυλο τριγλυκερίδια), μέσα στον οργανισμό μετατρέπονται σε ηλεκτρολύτες (π.χ. από το άμυλο και τους υδατάνθρακες παράγονται τα όξινα προϊόντα της γλυκολυτικής οδού, ενώ από τα λίπη δημιουργούνται λιπαρά οξέα). Από δε τις πρωτεΐνες, μέσω του κύκλου του Krebs, δημιουργούνται ενώσεις όπως η αμμωνία και τα δικαρβονικά οξέα. Το CO_2 που δημιουργείται συνεχώς στον κύκλο του Krebs και σε άλλες αντιδράσεις αποκαρβοξυλίωσης, μετατρέπεται και αυτό σε οξύ σύμφωνα με την αντίδραση



Τα **Οξέα** (από την [λατινική λέξη](#) *acidus*, που σημαίνει «ξινό») είναι ένα σύνολο χημικών ουσιών, των οποίων τα διαλύματα εμφανίζουν κοινές ιδιότητες, γνωστές ως «όξινος χαρακτήρας», ο οποίος οφείλεται στα κατιόντα του υδρογόνου (βλέπε Πίν. 1).

Ως **Βάσεις** χαρακτηρίζονται οι χημικές ενώσεις που παρουσιάζουν σύνολο κοινών χημικών ιδιοτήτων που είναι γνωστό ως "βασικός ή αλκαλικός χαρακτήρας" ή "βασική ή αλκαλική αντίδραση" (βλέπε Πίν. 1).

Οι ιδιότητες τους μακροσκοπικά συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 8.1: Ιδιότητες διαλυμάτων οξέων και βάσεων

Ιδιότητες διαλυμάτων οξέων	Ιδιότητες διαλυμάτων βάσεων
Όξινη γεύση	Καυστική ή πικρή γεύση.
Αλλάζουν το χρώμα των δεικτών.	Αλλάζουν το χρώμα των δεικτών.
Αντιδρούν με τα ανθρακικά άλατα και παράγουν διοξείδιο του άνθρακα.	Αντιδρούν με τα οξέα, μια αντίδραση που ονομάζεται εξουδετέρωση.
Αντιδρούν με πολλά μέταλλα και παράγουν υδρογόνο.	Έχουν αφή σαπωνοειδή.
Τα διαλύματά τους εμφανίζουν ηλεκτρική αγωγιμότητα, επιτρέπουν δηλαδή τη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος, γεγονός που χαρακτηρίζει τα οξέα ως ηλεκτρολύτες.	Τα διαλύματά τους εμφανίζουν ηλεκτρική αγωγιμότητα, επιτρέπουν δηλαδή τη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος, γεγονός που χαρακτηρίζει τις βάσεις ως ηλεκτρολύτες.
Αντιδρούν με τις βάσεις, μια αντίδραση που ονομάζεται εξουδετέρωση.	

Συνηθισμένα παραδείγματα οξέων περιλαμβάνουν το υδροχλωρικό οξύ(HCl), ένα διάλυμα υδροχλωρίου, το οποίο βρίσκεται στο γαστρικό οξύ στο στομάχι και ενεργοποιεί ορισμένα πεπτικά ένζυμα, το οξικό οξύ (CH₃COOH, αιθανικό οξύ), με το γνωστό ξίδι να αποτελεί αραιό διάλυμα αυτού του υγρού, το θειικό οξύ(H₂SO₄), που χρησιμοποιείται σε ηλεκτρικούς συσσωρευτές αυτοκινήτων, και το τρυγικό οξύ(C₄H₆O₆), ένα στερεό οξύ που χρησιμοποιείται στην παραγωγή αρτοσκευασμάτων και στη ζαχαροπλαστική.

Τα οξέα μπορούν να είναι διαλύματα ή και καθαρές χημικές ουσίες, οι οποίες βρίσκονται στην αέρια, υγρή ή στερεή κατάσταση. Τα ισχυρά οξέα και κάποια πυκνά ασθενή οξέα συνήθως είναι διαβρωτικά.

Συνηθισμένα παραδείγματα βάσεων που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον είναι η αμμωνία (NH₃) και τα υδροξείδια νατρίου (NaOH), καλίου (KOH), ασβεστίου (Ca(OH)₂) και βαρίου (Ba(OH)₂).

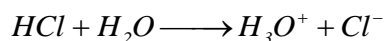
8.2 Θεωρίες περί οξέων και βάσεων

Για αυτές τις σημαντικές κατηγορίες ενώσεων, έχουν αναπτυχθεί διαχρονικά διάφορες θεωρίες, με σκοπό την κατανόηση των ιδιοτήτων που τις χαρακτηρίζουν.

Η πρώτη θεωρία περί οξέων και βάσεων αναπτύχθηκε από τον SvanteArrhenius (1883), ο οποίος συνέδεσε τους ορισμούς για τα οξέα και τις βάσεις με τη δυνατότητα απελευθέρωσης, σε ένα υδατικό διάλυμα, ιόντων υδρογόνου (H⁺) και υδροξυλίου (OH⁻), δηλαδή με δύο ειδών ιόντα, τα οποία προκύπτουν άμεσα από τον ιονισμό του νερού και υπάρχουν πάντα στα υδατικά διαλύματα.

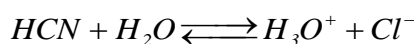
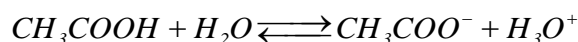
Θεωρία κατά Arrhenius

Οξέα κατά Arrhenius είναι οι ουσίες που ελευθερώνουν κατά τη διάλυσή τους στο νερό κατιόντα υδρογόνου (H⁺). Τα συνήθη ισχυρά οξέα είναι όλα οξέα κατά Arrhenius. Πρόκειται για μοριακές ενώσεις που είναι ισχυροί ηλεκτρολύτες και επομένως, διίστανται 100% στο νερό. Το υδροχλωρικό οξύ (HCl), παραδείγματος χάριν, είναι ισχυρό οξύ και διίσταται σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:

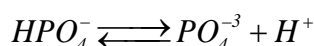
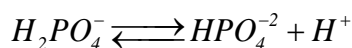
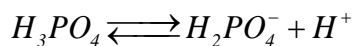


Πολλές μοριακές ενώσεις όμως, όπως τα οργανικά οξέα, που περιέχουν υδρογόνο, διίστανται μερικώς (<100%), παρέχοντας υδρογονοκατιόντα και σύμφωνα με τη θεωρία Arrhenius, είναι ασθενή οξέα.

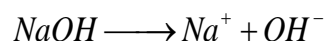
Το οξικό οξύ (CH₃COOH) και το υδροκυάνιο (HCN), παραδείγματος χάριν, είναι ασθενή οξέα και διίστανται μερικώς στο νερό σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



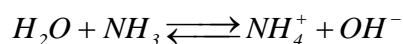
Υπάρχουν επίσης και ενώσεις όπως το θειικό (H_2SO_4) και το φωσφορικό οξύ (H_3PO_4) που περιέχουν στο μόριό τους περισσότερα από ένα άτομα υδρογόνου, τα οποία μπορούν, στα υδατικά διαλύματα, να απελευθερωθούν σταδιακά. Αυτά τα οξέα ονομάζονται *πολυπρωτικά* ή *πολυβασικά (polyprotic)* και διίστανται σε στάδια, όπως φαίνεται για το φωσφορικό οξύ στις παρακάτω αντιδράσεις.



Βάσεις κατά Arrhenius είναι οι ουσίες που όταν διαλυθούν στο νερό διίσταται δίνοντας ανιόντα υδροξυλίου (OH^-). Σύμφωνα με αυτό τον ορισμό, όλες οι βάσεις είναι ιοντικές ενώσεις που περιέχουν ιόντα υδροξυλίου, όπως π.χ. τα υδροξείδια των μετάλλων. Τα υδροξείδια των μετάλλων, κυρίως δε αυτά των αλκαλίων και αλκαλικών γαιών, διίστανται στα υδατικά τους διαλύματα πλήρως και γι' αυτό χαρακτηρίζονται ως ισχυρές βάσεις (π.χ. η διάσταση του υδροξειδίου του νατρίου).



Η θεωρία του Arrhenius αδυνατεί να διευρύνει την οικογένεια των οξέων και βάσεων με ενώσεις που δεν υπακούουν στους παραπάνω ορισμούς, παρ' όλο που αποδεδειγμένα τα υδατικά τους διαλύματα εμφανίζουν όξινες ή βασικές ιδιότητες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η αμμωνία (NH_3), τα υδατικά διαλύματα της οποίας, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση, εμφανίζουν βασικές ιδιότητες, ενώ δεν είναι ούτε ιοντική ένωση, ούτε υδροξείδιο.

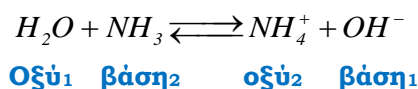
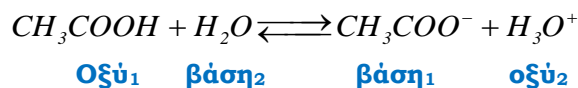


Θεωρία Brønsted-Lowry

Μια πιο ολοκληρωμένη προσέγγιση, περί οξέων και βάσεων, αποτελεί η *θεωρία των Brønsted-Lowry*, η οποία προτάθηκε το 1923, ανεξάρτητα, από τους Brønsted και Lowry, η οποία δίνει έμφαση στο ρόλο του πρωτονίου και μελετά τις αντιδράσεις των οξέων και των βάσεων σαν αντιδράσεις μεταφοράς πρωτονίων.

Οξέα κατά Brønsted-Lowry είναι τα μόρια ή τα ιόντα που δρουν σαν δότες πρωτονίων, *Βάσεις κατά Brønsted-Lowry* είναι τα μόρια ή τα ιόντα που δρουν σαν δέκτες πρωτονίων, Όταν λοιπόν ένα οξύ κάνει ένα πρωτόνιο προκύπτει μια βάση, διότι το μέρος του οξέος που απομένει έχει τη τάση να ξαναδεχθεί ένα πρωτόνιο, επομένως να δράσει σαν βάση. Το αρχικό οξύ και η βάση που προκύπτει αποτελούν ένα *συζυγές σύστημα*.

Δηλαδή, όπως φαίνεται και στην παρακάτω αντίδραση, κατά Brønsted-Lowry, κάθε οξύ έχει τη συζυγή του βάση και αντιστρόφως, κάθε βάση έχει το συζυγές της οξύ.



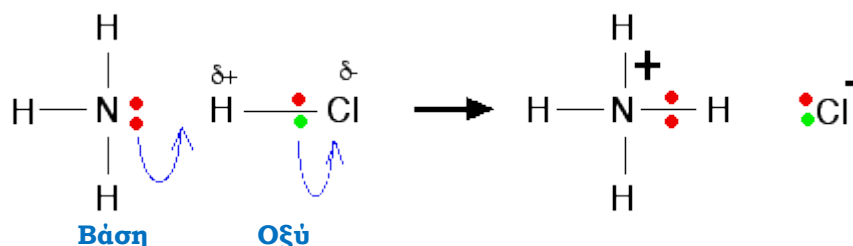
Θεωρία Lewis

Η θεωρία των Brønsted-Lowry αντιμετωπίζει τις αντιδράσεις οξέος-βάσης σαν αντιδράσεις μεταφοράς πρωτονίων και ως εκ τούτου είναι η πλέον κατάλληλη για τη μελέτη της συμπεριφοράς των οξέων και βάσεων σε υδατικά διαλύματα. Πράγματι, στα υδατικά διαλύματα, λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων του νερού, οι αντιδράσεις ανάμεσα στα οξέα και τις βάσεις εμπεριέχουν πάντα τη μεταφορά πρωτονίων. Παρ' όλα αυτά, ένας μεγάλος αριθμός αντιδράσεων δεν περιλαμβάνει μεταφορά πρωτονίων.

Ο Lewis έκανε μια ευρύτερη ακόμη επέκταση του ορισμού των οξέων και βάσεων χαρακτηρίζοντας ως

Οξέα κατά Lewis, τις ουσίες που προσλαμβάνουν ζεύγος ηλεκτρονίων (αντιπαράλληλου spin), δηλαδή είναι δέκτες ηλεκτρονίων και

Βάσεις κατά Lewis, οι ουσίες οι οποίες αποδίδουν ένα ζεύγος ηλεκτρονίων, δηλαδή είναι δότες ηλεκτρονίων.



Σύμφωνα με τον κατά *Lewis* ορισμό των οξέων και βάσεων, για να χαρακτηριστεί μια ένωση ως οξύ ή βάση, δεν είναι απαραίτητη η ύπαρξη υδρογόνου στο μόριο της ένωσης.

8.3 Ιονισμός και καμπύλη διαστάσεως ασθενών μονοπρωτικών οξέων

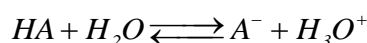
Η διάλυση ενός οξέος ή μιας βάσης σ' ένα διαλύτη (π.χ. H₂O) έχει σαν αποτέλεσμα τη διάσταση (ιονισμό) του/της σε ανιόντα και κατιόντα. Σε πολλές περιπτώσεις η συγκέντρωση των ιόντων που δημιουργούνται έχει υπολογισθεί ότι είναι μικρότερη από την αντίστοιχη για πλήρη διάσταση του οξέος ή της βάσης. Αυτό οδηγεί στην ανάγκη διάκρισης τους σε ισχυρά και ασθενή οξέα και βάσεις ή γενικά σε ισχυρούς και ασθενείς ηλεκτρολύτες.

Ισχυρά οξέα θεωρούνται τα ανόργανα οξέα όπως το HCl, HNO₃, HClO₄, H₂SO₄, τα οποία διίστανται πλήρως, δηλαδή η θέση της θερμοδυναμικής τους ισορροπίας είναι μετατοπισμένη στην περιοχική των δισταμένων ιόντων. Ισχυρές βάσεις θεωρούνται τα

υδροξειδία των αλκαλίων, όπως το KOH, NaOH, στα οποία πάλι λαμβάνει χώρα πλήρης διάσταση.

Αντιθέτως, στην περίπτωση των ασθενών ηλεκτρολυτών, κατά τη διάλυσή τους στο διαλύτη, μέρος μόνο των αρχικών μορίων διίσταται, με αποτέλεσμα την ύπαρξη στο διάλυμα ιόντων και αδιάστατων μορίων, τα οποία βρίσκονται σε θερμοδυναμική ισορροπία. Ασθενείς ηλεκτρολύτες θεωρούνται ως επί το πλείστον τα ασθενή οξέα (π.χ. CH₃COOH, HCOOH, HCN) και οι ασθενείς βάσεις (π.χ. NH₃, CH₃NH₂).

Η διάσταση (ιονισμός) ενός ασθενούς μονοπρωτικού οξέος του τύπου HA, όταν διαλυθεί στο νερό, δίνεται από την παρακάτω αντίδραση



Το νερό στην αντίδραση αυτή είναι, κατά τη θεωρία των Brønsted-Lowry, η βάση, ενώ το A⁻ η συζυγής βάση και το H₃O⁺ το συζυγές οξύ του H₂O.

Σύμφωνα με το νόμο της δράσεως των μαζών ισχύει

$$K^* = \frac{\alpha_{H_3O^+} \alpha_{A^-}}{\alpha_{H_2O} \alpha_{HA}} \quad (8.1)$$

Όπου α η ενεργότητα των αντιδρώντων και προϊόντων (βλέπε Κεφ. 7). Λαμβάνοντας υπόψη ότι πρόκειται για ένα αραιό διάλυμα, η συγκέντρωση του νερού μένει πρακτικά σταθερή, άρα το H₂O βρίσκεται στην πρότυπη κατάσταση του (καθαρό υγρό), η ενεργότητά του είναι ίση με τη μονάδα και μπορεί να συμπεριληφθεί στη σταθερά K*. Από την 8.1, κάνοντας τις απαραίτητες τροποποιήσεις, καταλήγουμε στη σχέση

$$K_\alpha = K^* \alpha_{H_2O} = \frac{\alpha_{H_3O^+} \alpha_{A^-}}{\alpha_{HA}} \quad (8.2)$$

Η K_α ονομάζεται *σταθερά διάστασης ή ιονισμού του οξέος*

Αν στην εξίσωση 8.2 αντικαταστήσουμε την ενεργότητα α με $\alpha = \gamma C$ καταλήγουμε στη σχέση

$$K_\alpha = \frac{\alpha_{H_3O^+} \alpha_{A^-}}{\alpha_{HA}} = \left(\frac{\gamma_{H_3O^+} \gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}} \right) \left(\frac{C_{H_3O^+} C_{A^-}}{C_{HA}} \right) \quad (8.3)$$

η οποία για αραιά διαλύματα (<0.05 M), όπου οι συντελεστές ενεργότητας γ είναι περίπου ίσοι με την μονάδα (1), παίρνει τη μορφή

$$K_\alpha = \left(\frac{C_{H_3O^+} C_{A^-}}{C_{HA}} \right) \quad (8.3a)$$

Αν για τη συγκέντρωση των υδρογονοκατιόντων, αντί για τον όρο C_{H₃O⁺}, χρησιμοποιήσουμε χάριν ευκολίας, τον όρο C_{H⁺}, η εξίσωση 8.3a, μπορεί να απλοποιηθεί στην 8.4

$$K_\alpha = \frac{C_{H^+} C_{A^-}}{C_{HA}} \quad (8.4)$$

Η σταθερά διάστασης που αναφέρεται στις ενεργότητες, σύμφωνα με την εξίσωση 8.2, ονομάζεται *θερμοδυναμική σταθερά διάστασης ενός ασθενούς οξέος*, ενώ η αντίστοιχη που αναφέρεται στις συγκεντρώσεις, ονομάζεται συνήθως *κλασσική σταθερά διάστασης ή ιονισμού*.

Όσο πιο ισχυρό είναι το οξύ, τόσο πιο μετατοπισμένη είναι η θέση ισορροπίας προς τη πλευρά των προϊόντων (δεξιά) και τόσο μεγαλύτερη είναι η σταθερά K_a . Άρα η σταθερά K_a αποτελεί μέτρο της ισχύος ενός οξέος.

Η λογαριθμική της εξ. 8.4 μας δίνει τη σχέση

$$\log K_a = \log C_{H^+} + \log \frac{C_{A^-}}{C_{HA}}$$

Λόγω της χαμηλής τιμής των σταθερών διάστασης K_a και K_b (σταθερά διάστασης ασθενούς βάσης), για πρακτικούς λόγους, χρησιμοποιούνται οι όροι pK_a , pK_b και pH και ορίζονται ως

$$pK_a = -\log K_a \text{ για τα ασθενή οξέα και}$$

$$pK_b = -\log K_b \text{ για τις ασθενείς βάσεις και}$$

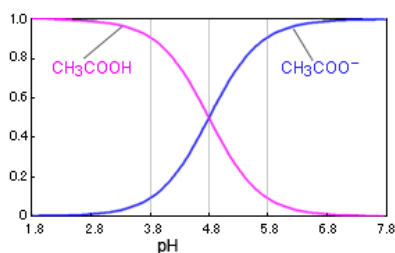
$$pH = -\log C_{H^+} \text{ (για τη συγκέντρωση των υδρογονοκατιόντων, βλέπε επόμενη ενότητα)}$$

Έτσι καταλήγουμε στη σχέση

$$pK_a = pH - \log \frac{C_{A^-}}{C_{HA}} \quad (8.5)$$

Άρα γνωρίζοντας το pH του διαλύματος και τις συγκεντρώσεις των ιόντων και των αδιάστατων μορίων του οξέος, μπορούμε να υπολογίσουμε το pK οξέος. Σύμφωνα δε με την εξίσωση 8.5, η τιμή του, για ίσες συγκεντρώσεις C_{A^-} και C_{HA} θα είναι ίση με τη τιμή του pH .

Η γραφική παράσταση της εξίσωσης 8.5, για τη διάσταση του οξικού οξέος, δίνεται στο Σχήμα 8.1, από όπου μπορούμε να βγάλουμε χρήσιμα αποτελέσματα. Παρατηρούμε ότι σε κάθε τιμή του pH του διαλύματος, είναι δυνατός ο προσδιορισμός των ποσοστών των ανιόντων και των αδιάστατων μορίων. Επιπλέον μπορούμε να προσδιορίσουμε, από τη τιμή του pH στη θέση $C_{CH_3COOH} = C_{CH_3COO^-}$ και τη τιμή του pK του οξέος, η οποία στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι ίση με 4.8.

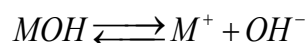


Σχήμα 8.1: Καμπύλη διάστασης του οξικού οξέος και δημιουργίας του οξικού ανιόντος ως συνάρτηση του pH .

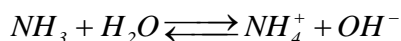
Η καμπύλες διάστασης όλων των ασθενών οξέων και βάσεων έχουν την ίδια μορφή, μόνο που η θέση τους είναι μετατοπισμένη ανάλογα με το pK του οξέος ή της βάσης. Για τα πολυπρωτικά οξέα, όπως θα δούμε σε επόμενη ενότητα, έχουμε περισσότερες από μια καμπύλες της ίδιας όμως μορφής.

Ανάλογα ισχύουν και για τις ασθενείς βάσεις.

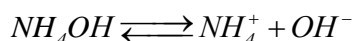
Στην περίπτωση μιας ασθενούς βάσης του τύπου M-OH (όπου M⁺ το κατιόν) ισχύει



π.χ.



ή



Και για τη σταθερά ισορροπίας, κάνοντας τις απαραίτητες απλοποιήσεις, όπως για τα ασθενή οξέα, ισχύει

$$K_b = \frac{C_{M^+} C_{OH^-}}{C_{MOH}} \quad K_b = \frac{C_{NH_4^+} C_{OH^-}}{C_{NH_4OH}} \quad (8.6)$$

και όπως αναφέρθηκε προηγουμένως για τα οξέα, και στην περίπτωση των βάσεων, η K_b αποτελεί κριτήριο ισχύος της βάσης.

8.4 Ιονισμός του νερού και η έννοια του pH

Η διάσταση του νερού είναι μια πολύ σημαντική παράμετρος στη μελέτη των διαλυμάτων, λόγω του γεγονότος ότι, οι περισσότερες αντιδράσεις οξέων-βάσεων πραγματοποιούνται σε υδατικά διαλύματα. Το νερό ακόμη και στην πιο καθαρή μορφή του (υπερκάθαρο) παρουσιάζει ηλεκτρική αγωγιμότητα, την οποία απέδωσαν στην αυτοδιάστασή του, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



η οποία πιο απλοποιημένη μπορεί να γραφεί ως



Ο νόμος της δράσεως των μαζών για την αυτοδιάσταση του νερού, όπως αναγράφεται στην εξίσωση 8.7a δίνεται από τη σχέση

$$K = \frac{a_{H^+} a_{OH^-}}{a_{H_2O}} \quad (8.8)$$

Με την ενεργότητα του νερού σταθερή, η εξίσωση 8.8 παίρνει τη μορφή

$$K_w = Ka_{H_2O} = a_{H^+} a_{OH^-} \quad (8.9)$$

ή

$$K_w = C_{H^+} C_{OH^-} \quad (8.10)$$

θεωρώντας ως δεδομένο ότι, η συγκέντρωση των H^+ και OH^- είναι πάρα πολύ μικρή, άρα πρόκειται για πολύ αραιό διάλυμα, οι ενεργότητες μπορούν να αντικατασταθούν με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις.

Η σταθερά K_w ονομάζεται *σταθερά διάστασης του νερού* και στους 25 °C η τιμή της είναι ίση με 10^{-14} , δηλαδή το νερό είναι ένα πολύ ασθενές οξύ και μία πολύ ασθενής βάση. Η σταθερά K_w , όπως κάθε θερμοδυναμική σταθερά, εξαρτάται από τη θερμοκρασία, σύμφωνα με τη θερμοδυναμική εξίσωση του Van'tHoff (βλέπε Κεφ. 4).

Από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης 8.7α προκύπτει ότι οι συγκεντρώσεις των υδρογονοκατιόντων και υδροξυλιόντων είναι ίσες μεταξύ τους και για τους 25 °C θα ισχύει

$$C_{H^+} = C_{OH^-} = 10^{-7} M \quad (8.11)$$

Τα υδρογονοκατιόντα παίζουν κεντρικό ρόλο σε παρά πολλές χημικές ή βιοχημικές διεργασίες και η συγκέντρωσή τους μεταβάλλεται σε ένα μεγάλο εύρος. Για πρακτικούς λόγους, λοιπόν, και λόγω της χαμηλής τιμής τους, χρησιμοποιείται ο πιο εύχρηστος όρος pH, ο οποίος ορίζεται ως

$$pH = -\log a_{H_3O^+} \quad (8.12)$$

Δηλαδή το pH είναι ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος της ενεργότητας των υδρογονοκατιόντων.

Για σχετικά αραιά διαλύματα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί, κατά προσέγγιση, η συγκέντρωση αντί της ενεργότητας, σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση

$$pH = -\log C_{H^+} \quad (8.13)$$

Με τον ίδιο τρόπο ορίζεται και το pOH ως

$$pOH = -\log C_{OH^-}$$

και για τη σταθερά διάστασης του νερού K_w στους 25 °C ισχύει

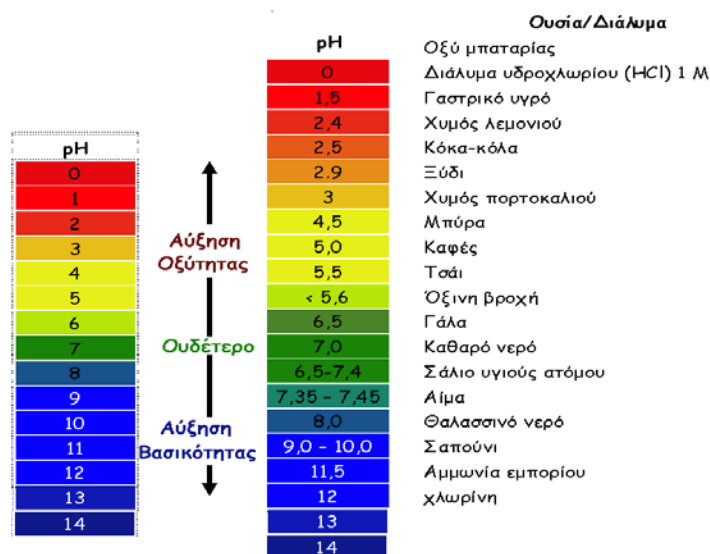
$$pK_w = pH + pOH = 14 \quad (8.14)$$

Τα διαλύματα τα χαρακτηρίζουμε ως *όξινα*, *βασικά* και *ουδέτερα* ανάλογα με την συγκέντρωση των H^+ σ' αυτά. Διαλύματα στα οποία η $C_{H^+} > 10^{-7}$ ονομάζονται *όξινα*, αυτά με $C_{H^+} < 10^{-7}$ *βασικά* και αυτά στα οποία $C_{H^+} = 10^{-7}$ *ουδέτερα διαλύματα*, με την προϋπόθεση ότι, η θερμοκρασία του διαλύματος είναι 25 °C.

Το μεγάλο πλεονέκτημα της σύνδεσης της οξύτητας ή αλκαλικότητας ενός διαλύματος με το pH, είναι ότι αυτές μπορούν να εκφραστούν από μια σειρά θετικών αριθμών μεταξύ του 0 και του 14, δημιουργώντας έτσι τη κλίμακα pH.

Όξινα διαλύματα (25 °C)	$C_{H^+} > 10^{-7}$	pH < 7
Βασικά διαλύματα (25 °C)	$C_{H^+} < 10^{-7}$	pH > 7
Ουδέτερα διαλύματα (25 °C)	$C_{H^+} = 10^{-7}$	pH = 7

Σε διαφορετικές θερμοκρασίες η τιμή της K_w αλλάζει, άρα αλλάζουν και οι τιμές των pH και pOH. Στους 0 °C η K_w είναι περίπου ίση με 10^{-15} , άρα το pH ενός ουδέτερου διαλύματος θα είναι 7.5, ενώ στους 60 °C, όπου $K_w=10^{-13}$, το ουδέτερο σημείο θα είναι pH=6.5.



Σχήμα 8.2: Τιμές pH διαφόρων ειδών και τροφίμων καθημερινής χρήσης

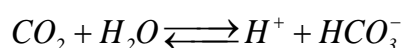
8.5 Ιονισμός πολυπρωτικών οξέων

Εκτός από τις περιπτώσεις των μονοπρωτικών οξέων που μελετήσαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο, μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζουν και τα πολυπρωτικά οξέα.

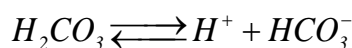
Γενικά τα οξέα, αν από το μόριό τους μπορεί να αποσπαστεί ένα, δύο ή περισσότερα πρωτόνια ως υδρογονοκατιόντα, χαρακτηρίζονται ως *μονοπρωτικά*, *διπρωτικά* ή *πολυπρωτικά*. Στα διπρωτικά ή πολυπρωτικά οξέα ο ιονισμός λαμβάνει χώρα σε περισσότερα του ενός στάδια, με την απόσπαση του πρώτου H^+ να γίνεται ευκολότερα, του δεύτερου πιο δύσκολα, κ.ο.κ.

Παραδείγματα πολυπρωτικών οξέων είναι το θειϊκό οξύ (H_2SO_4) και το υδρόθειο (H_2S), ενώ χαρακτηριστικά παραδείγματα πολυπρωτικών οξέων, με ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τους ζώντες οργανισμούς, αποτελούν το ανθρακικό (H_2O+CO_2) και το φωσφορικό οξύ (H_3PO_4), η διάσταση των οποίων δίνεται παρακάτω.

Το CO_2 διαλύεται εύκολα στο νερό, άλλα μόνο ένα πολύ μικρό ποσοστό αυτού (~0.25%) συναντάται με τη μορφή H_2CO_3 . Η διάστασή του γίνεται σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση



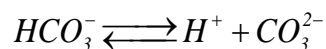
ή για πρακτικούς λόγους κάνοντας την υπόθεση ότι όλη η συγκέντρωση του CO_2 στο διάλυμα μπορεί να εκφραστεί ως H_2CO_3 , μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την αντίδραση



Βάσει αυτής, η πρώτη σταθερά διάστασης K_{a1} του ανθρακικού οξέος είναι

$$K_{a1} = \frac{C_{H^+} C_{HCO_3^-}}{C_{H_2CO_3}} = 4.2 \times 10^{-7} \quad (8.15)$$

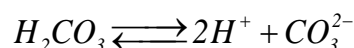
Η συζυγής βάση της πρώτης διάστασης, HCO_3^- , αποτελεί το οξύ στο στάδιο της δεύτερης διάστασης, σύμφωνα με την αντίδραση



Και για τη σταθερά της δεύτερης αντίδρασης K_{a2} ισχύει

$$K_{a2} = \frac{C_{H^+} C_{CO_3^{2-}}}{C_{HCO_3^-}} = 4.8 \times 10^{-11} \quad (8.16)$$

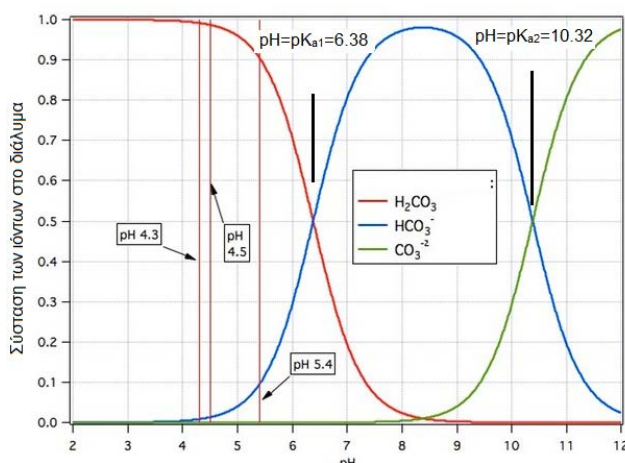
Οι σταθερές K_{a1} και K_{a2} λέγονται *διαδοχικές σταθερές διάστασης* και το *γινόμενο τους* ισούται με την *ολική σταθερά διάστασης* $K_{a,ολ}$, δηλαδή της σταθεράς εκείνης που αντιστοιχεί στη υποθετική περίπτωση που η διάσταση του οξέος γίνεται σε ένα στάδιο, σύμφωνα με την αντίδραση



$$K_{a,ολ} = \frac{C_{H^+}^2 C_{CO_3^{2-}}}{C_{H_2CO_3}} = K_{a1} K_{a2} \quad (8.17)$$

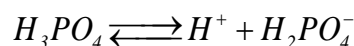
Η μεγάλη διαφορά μεταξύ των K_{a1} και K_{a2} οδηγεί στο συμπέρασμα, ότι τα υδρογονοκατιόντα παράγονται πρακτικά κατά τον ιονισμό της πρώτης βαθμίδας.

Στο Σχήμα 8.3 δίνονται οι σχετικές συγκεντρώσεις των ειδών που υπάρχουν στο διάλυμα σε διαφορετικές τιμές pH κατά τη διάσταση του H_2CO_3 . Η τιμή του pH που αντιστοιχεί στη τομή των καμπυλών δίνει το pK των δύο βαθμίδων διάστασης. Στο σημείο τομής η συγκεντρώσεις των H_2CO_3/HCO_3^- και HCO_3^-/CO_3^{2-} είναι ίσες μεταξύ τους και σύμφωνα με τις εξ. 8.15 και 8.16, η σταθερές K_{a1} και K_{a2} είναι συναρτήσεις μόνο της συγκέντρωσης των H^+ , άρα της τιμής του pH του διαλύματος.

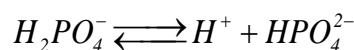


Σχήμα 8.3: Σύσταση του διαλύματος κατά τη διάσταση του H_2CO_3 ως συνάρτηση του pH.

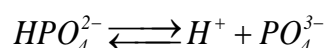
Το άλλο σημαντικό οξύ είναι το φωσφορικό οξύ H_3PO_4 , του οποίου οι τρεις βαθμίδες διάστασης δίνονται παρακάτω.



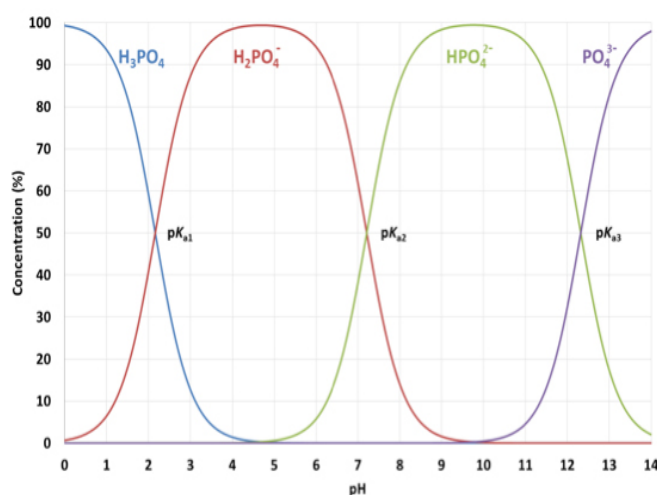
$$K_{a1} = \frac{C_{H^+} C_{H_2PO_4^-}}{C_{H_3PO_4}} = 7.52 \times 10^{-3} \quad pK_{a1} = 2.12 \quad (8.18)$$



$$K_{a2} = \frac{C_{H^+} C_{HPO_4^{2-}}}{C_{H_2PO_4^-}} = 6.23 \times 10^{-8} \quad pK_{a2} = 7.21 \quad (8.19)$$



$$K_{a3} = \frac{C_{H^+} C_{PO_4^{3-}}}{C_{HPO_4^{2-}}} = 2.2 \times 10^{-13} \quad pK_{a3} = 12.67 \quad (8.20)$$



Σχήμα 8.4: Σύσταση του διαλύματος κατά τη διάσταση του H_3PO_4 ως συνάρτηση του pH.

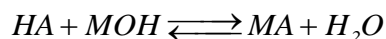
Όπως στην περίπτωση του ανθρακικού οξέος, και για το φωσφορικό οξύ ισχύει $K_{a1} \gg K_{a2} \gg pK_{a3}$.

Στο Σχήμα 8.4 δίνονται επίσης οι σχετικές συγκεντρώσεις των ειδών που υπάρχουν στο διάλυμα, κατά τη διάσταση του H_3PO_4 , σε διαφορετικές τιμές pH. Η τιμή του pH που αντιστοιχεί στη τομή των καμπυλών δίνει το pK των τριών βαθμίδων διάστασης. Στο σημείο τομής η συγκεντρώσεις των διαφόρων ειδών είναι ίσες μεταξύ τους και σύμφωνα με τις εξ. 8.18, 8.19 και 8.20, η σταθερές K_{a1} , K_{a2} και K_{a3} είναι συναρτήσεις μόνο της συγκέντρωσης των H^+ άρα του pH διαλύματος.

Άσκηση: Να βρεθεί η K_{a0L} και η pK_{a0L} του φωσφορικού οξέος

8.6 Εξουδετέρωση

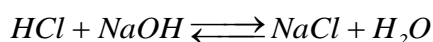
Εξουδετέρωση, ονομάζεται η αντίδραση που λαμβάνει χώρα μεταξύ ενός οξέος HA και μιας βάσης MOH, η οποία οδηγεί, όπως φαίνεται και στην παρακάτω αντίδραση, στο σχηματισμό ενός άλατος και νερού.



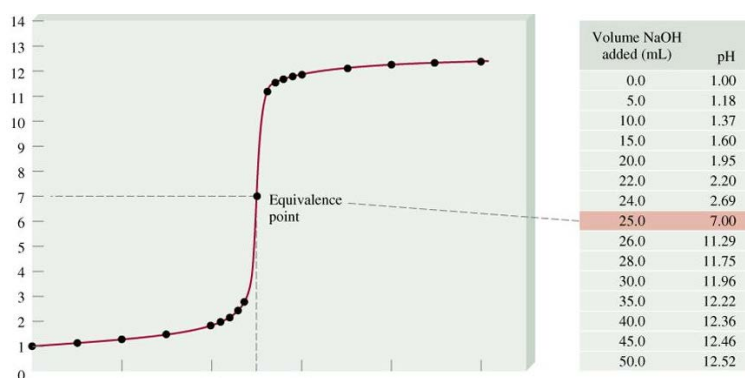
Κατά την προσθήκη βαθμιαία διαλύματος μιας βάσης σε διάλυμα ενός οξέος, επέρχεται βαθμιαία δέσμευση των H^+ , η οποία οδηγεί στην αύξηση της τιμής του pH του διαλύματος. Ανάλογα, η βαθμιαία προσθήκη οξέος σε διάλυμα βάσης οδηγεί στη μείωση της τιμής του pH.

Διακρίνουμε τις περιπτώσεις που για την εξουδετέρωση χρησιμοποιούνται ένα ισχυρό οξύ και μια ισχυρή βάση ή λαμβάνει χώρα εξουδετέρωση ενός ασθενούς οξέος από μια ισχυρή βάση ή αντίστροφα. Ο κλασικός τρόπος εργαστηριακά για την επίδειξη της εξουδετέρωσης είναι η ογκομετρική τιτλοδότηση διαλύματος ενός ασθενούς οξέος από μια ισχυρή βάση (Εργαστηριακή άσκηση Πεξαμετρίας).

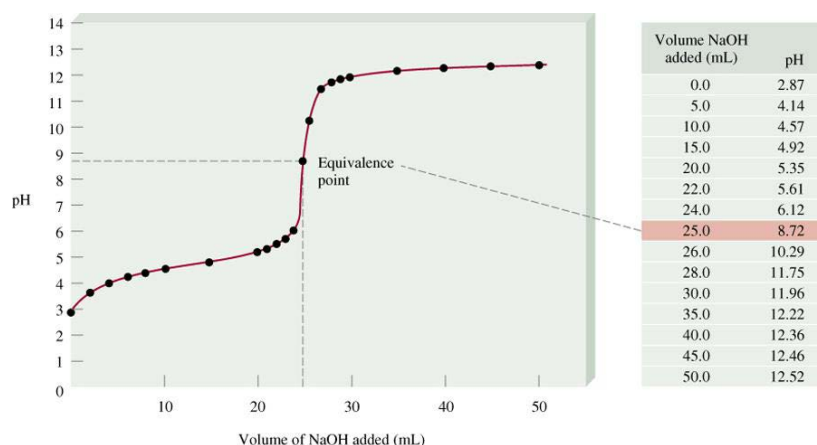
Στην πρώτη περίπτωση, εξουδετέρωσης ενός ισχυρού οξέος από μια ισχυρή βάση, όπως π.χ.



η αύξηση της τιμής του pH του διαλύματος του οξέος με την προσθήκη της βάσης, γίνεται στην αρχή σταδιακά. Κοντά στο *ισοδύναμο σημείο* όμως, με την προσθήκη πολύ μικρής ποσότητας βάσης, επέρχεται μια ραγδαία αύξηση του pH. Το *ισοδύναμο σημείο* είναι το σημείο στο οποίο το συνολικό ποσό της βάσης που προστέθηκε στο διάλυμα είναι ισοδύναμο με αυτό του υπάρχοντος οξέος. Η γραφική παράσταση της εξουδετέρωσης του HCl, από διάλυμα NaOH δίνεται παραστατικά στο Σχήμα 8.5, ενώ στο Σχήμα 8.6 δίνεται η καμπύλη εξουδετέρωσης ενός ασθενούς οξέος από μια ισχυρή βάση (CH₃COOH/NaOH). Η τιμή του ισοδύναμου σημείου εξαρτάται από την ισχύ του οξέος και της βάσης. Στην περίπτωση εξουδετέρωσης ισχυρών οξέων από ισχυρές βάσεις η τιμή του είναι περίπου 7, ενώ για συστήματα ισχυρό οξύ/ασθενής βάση είναι <7 και για ασθενές οξύ/ισχυρή βάση μεγαλύτερο του επτά.



Σχήμα 8.5: Εξουδετέρωση ισχυρού οξέος από ισχυρή βάση (HCl/NaOH)



Σχήμα 8.6: Εξουδετέρωση ασθενούς οξέος από ισχυρή βάση ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaOH}$)

8.7 Υδρόλυση αλάτων

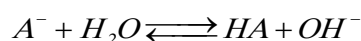
Άλατα είναι οι ενώσεις οι οποίες σχηματίζονται, κατά κύριο λόγο, κατά την εξουδετέρωση ενός οξέος από μια βάση. Στην περίπτωση που αυτά είναι προϊόντα εξουδετέρωσης ενός ισχυρού οξέος από μια ισχυρή βάση, η διάλυση τους στο νερό δεν μεταβάλλει το pH του διαλύματος, ενώ στις περιπτώσεις που σε αυτά συμμετέχουν ασθενή οξέα ή ασθενείς βάσεις η διάλυσή τους μεταβάλλει ανάλογα το pH του διαλύματος. Δηλαδή, στην περίπτωση ενός άλατος προερχόμενο από την εξουδετέρωση ενός ασθενούς οξέος από μια ισχυρή βάση, η διάλυσή του στο νερό δείχνει αλκαλική αντίδραση, ενώ αντιθέτως άλας προερχόμενο από ισχυρό οξύ και ασθενή βάση δείχνει όξινη αντίδραση. Η συμπεριφορά τους αυτή οφείλεται στη μερική υδρόλυσή αυτών των αλάτων στο νερό.

Πίνακας 8.2: pH αλάτων ως υδατικά διαλύματα

Τύπος Άλατος	pH Διαλύματος
Ισχυρόοξύ-Ισχυρή βάση	pH=7
Ισχυρόοξύ-Ασθενής βάση	pH<7
Ασθενέοξύ-Ισχυρή βάση	pH>7
Ασθενέοξύ-Ασθενής βάση	Εξαρτάται από το άλας

α) Διάλυση άλατος ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση, MA (π.χ. CH_3COONa)

Η γενική αντίδραση σ' αυτή την περίπτωση είναι



Η χημική ισορροπία όπως ήδη γνωρίζουμε εκφράζεται από την εξίσωση

$$K = \frac{a_{HA} a_{OH^-}}{a_{A^-} a_{H_2O}} \text{ ή απλούστερα για αραιά διαλύματα, από την}$$

$$K = \frac{C_{HA}C_{OH^-}}{C_{A^-}C_{H_2O}} \quad (8.21)$$

Επειδή δε η συγκέντρωση του νερού, όπως και προηγουμένως, θεωρείται κατά προσέγγιση σταθερή, μπορεί να ενσωματωθεί στη σταθερά K και η εξίσωση παίρνει τη μορφή

$$K_h = KC_{H_2O} = \frac{C_{HA}C_{OH^-}}{C_{A^-}} \quad (8.22)$$

Η σταθερά K_h ονομάζεται *σταθερά υδρολύσεως* του άλατος.

Συνδυάζοντας δε τις σχέσεις $K_w = C_{H^+}C_{OH^-}$ (σταθερά ιονισμού του νερού),

$$K_a = \frac{C_{H^+}C_{A^-}}{C_{HA}} \quad (\text{σταθερά ιονισμού του ασθενούς οξέος}) \quad \text{και την εξίσωση 8.22}$$

καταλήγουμε στη σχέση

$$K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

(8.23)

Δηλαδή η σταθερά υδρολύσεως K_h ενός άλατος ισούται με το λόγο των σταθερών K_w και K_a .

Μια ανάλογη σχέση μπορούμε να βρούμε στην περίπτωση διάλυσης ενός άλατος από ισχυρό οξύ και ασθενή βάση (π.χ. NH_4Cl).

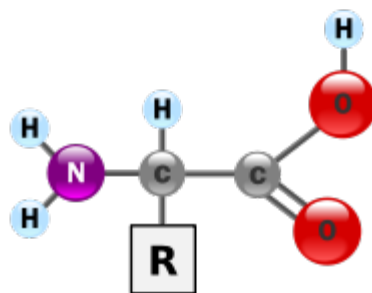
Η σταθερά υδρολύσεως σε αυτή την περίπτωση δίνεται από τη παρακάτω σχέση

$$K_h = \frac{K_w}{K_b}$$

(8.24)

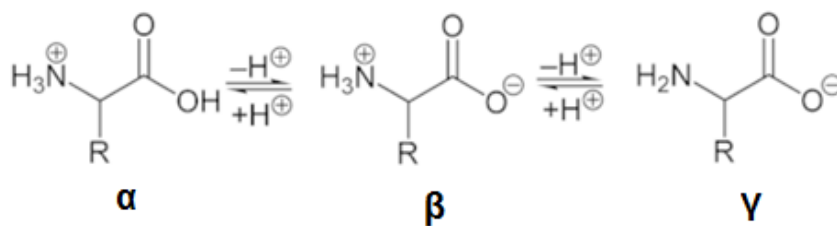
8.8 Οξεοβασικές ιδιότητες των αμινοξέων

Εξ ορισμού, ένα αμινοξύ περιέχει στο μόριο του τουλάχιστον μια αμινομάδα ($-\text{NH}_2$) και μια καρβοξυλική ομάδα ($-\text{COOH}$), με αποτέλεσμα να μπορεί να συμπεριφέρεται ως οξύ, λόγω της καρβοξυλικής ομάδας ($-\text{COOH}$) και ως βάση, λόγω της αμινομάδας ($-\text{NH}_2$). Για το λόγο αυτό τα αμινοξέα ονομάζονται και *αμφολύτες*. Διακρίνονται σε α-αμινοξέα, β-αμινοξέα, γ-αμινοξέα κ.ο.κ. ανάλογα με το άτομο άνθρακα -μετά το καρβοξύλιο- στο οποίο βρίσκεται η αμινομάδα. Περίπου είκοσι από τα α-αμινοξέα, με τον γενικό τύπο $(\text{NH}_2)\text{CHRCOOH}$ (Σχήμα 8.7), αποτελούν τα δομικά συστατικά των πρωτεϊνών και χαρακτηρίζονται ως *πρωτεϊνικά αμινοξέα*.



Σχήμα 8.7: Συντακτικός τύπος των α-αμινοξέων. Το R είναι μια μεγάλη ποικιλία οργανικών ομάδων ή H στην περίπτωση της γλυκίνης.

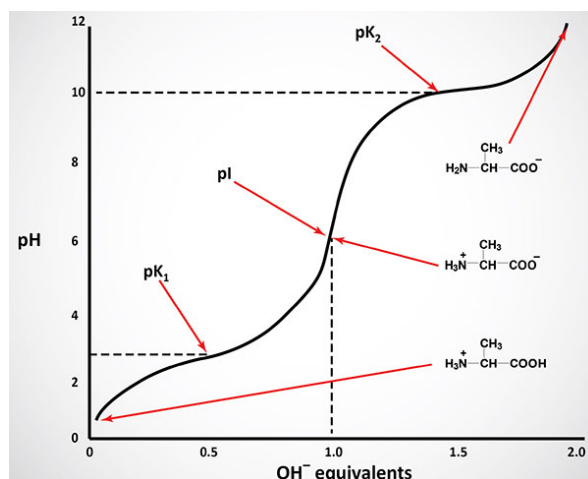
Σε υδατικά διαλύματα τα αμινοξέα εμφανίζονται ως *εσωτερικά δίπολα (Zwitterions)*, λόγω μεταφοράς του κατιόντος H^+ από την καρβοξυλομάδα στην αμινομάδα. Ο σχηματισμός κατιόντος ή ανιόντος εξαρτάται από τις συνθήκες pH και από την φύση της ομάδας R. Σε χαμηλές τιμές pH επικρατεί η μορφή του κατιόντος (Σχ. 8.8α), ενώ σε υψηλές τιμές pH η μορφή του ανιόντος (Σχ. 8.8γ). Δηλ. το κατιόν είναι πιο ισχυρό οξύ από το αντίστοιχο καρβοξυλικό οξύ, λόγω του αρνητικού επαγωγικού (-I) φαινομένου της ομάδας H_3N^+ , ενώ το ανιόν είναι πιο ασθενής βάση απ' ότι οι αντίστοιχες αμίνες, λόγω του θετικού επαγωγικού (+I) φαινομένου της ομάδας COO^- . Υπάρχει δε μια τιμή του pH που το αμινοξύ βρίσκεται σε ηλεκτρικά ουδέτερη κατάσταση, υπό τη μορφή εσωτερικού διπόλου (Σχ. 8.8β). Η τιμή αυτή του pH ονομάζεται *ισοηλεκτρικό σημείο (isoelectric point)* συμβολίζεται με pI, και ισούται με το ημίθροισμα των pK_a του διπόλου και του κατιόντος (Εξίσωση 8.25). Στο *ισοηλεκτρικό σημείο*, το συνολικό φορτίο του αμινοξέος είναι μηδέν, με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η μετακίνησή του παρουσία ηλεκτρικού πεδίου.



Σχήμα 8.8: Κατιονική (pK_1), ισοιονική(ισοηλεκτρική, pK_2) και ανιονική μορφή ενός αμινοξέος (pK_3).

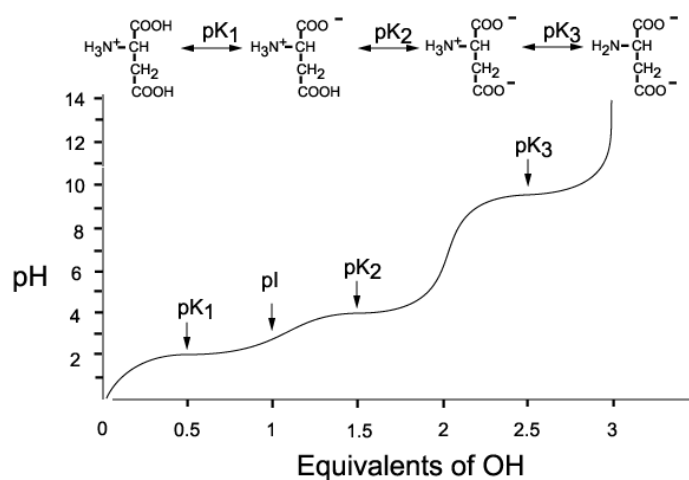
$$pI = \frac{pK_1 + pK_2}{2} \quad (8.25)$$

Στα Σχήματα 8.9 και 8.10 δίνεται η καμπύλη τιτλοδότησης δύο αμινοξέων, καθώς και το ισοηλεκτρικό σημείο αυτών.



Σχήμα 8.9: Καμπύλη τιτλοδότησης της Αλανίνης με NaOH.

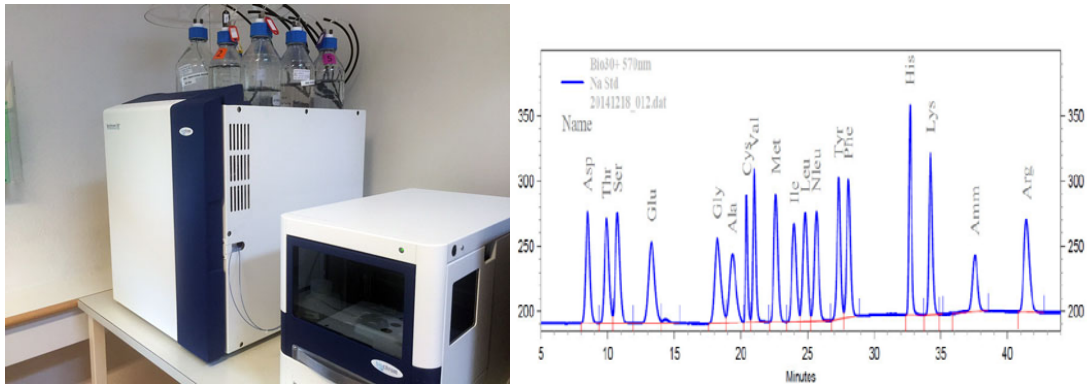
$$pI = \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{2.34 + 9.69}{2} = 6.01 \quad (8.26)$$



Σχήμα 8.10: Καμπύλη τιτλοδότησης του Ασπαραγινικού οξέος με NaOH.

$$pI = \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{1.88 + 3.65}{2} = 2.77 \quad (8.27)$$

Κάθε αμινοξύ λόγω της διαφορετικής φύσης των ομάδων R, έχει δική του ιδιαίτερη τιμή pI , και η ιδιότητα αυτή χρησιμοποιείται στον διαχωρισμό και την απομόνωση ενός αμινοξέος σε μίγμα με άλλα διαφορετικά αμινοξέα π.χ. με ηλεκτροφόρηση ή με χρωματογραφία ιοντοανταλλαγής (Βλέπε Σχήμα 8.11).



Σχήμα 8.11: Προσδιορισμός των αμινοξέων με χρωματογραφία ιοντοανταλλαγής.

8.9 Ρυθμιστικά διαλύματα

Κατά τη τέλεση πολλών χημικών ή βιοχημικών αντιδράσεων που παράγουν ή καταναλώνουν ιόντα υδρογόνου, είναι πολύ σημαντική η διατήρηση του pH του διαλύματος σε μια σταθερή τιμή. Αυτό επιτυγχάνεται με τη χρήση των λεγόμενων ρυθμιστικών διαλυμάτων.

Ως *ρυθμιστικό διάλυμα (buffer solution)* ορίζεται κάθε διάλυμα που μπορεί να αντισταθεί στις μεταβολές του pH, όταν μικρές ποσότητες οξέος ή βάσης προστίθενται σε αυτό ή όταν αυτό αραιώνεται. Τα ρυθμιστικά διαλύματα είναι συνήθως μίγματα ενός ασθενούς οξέος και ενός άλατος του οξέος (συζυγής βάση) ή μίας ασθενούς βάσης και ενός άλατος της βάσης (συζυγές οξύ).

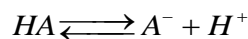
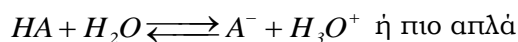
Οι ζωντανοί οργανισμοί μπορούν να λειτουργούν μόνο σε στενά όρια της κλίμακας pH, τα οποία στις περισσότερες των περιπτώσεων βρίσκονται κοντά στη τιμή $\text{pH}=7$. Από την άλλη μεριά όμως, υπάρχει ένα πολύ μεγάλο πλήθος βιοχημικών αντιδράσεων, κατά την τέλεση των οποίων δημιουργούνται οξέα και βάσεις, χημικές ενώσεις δηλαδή που μπορούν να μεταβάλλουν το pH στους οργανισμούς. Αν όμως δεν υπήρχαν τα συστήματα εκείνα, δηλαδή τα ρυθμιστικά διαλύματα, τα οποία να μπορούν να ρυθμίζουν το pH, η ζωή πρακτικά θα ήταν αδύνατη.

Τα ενδοκυτταρικά και εξωκυτταρικά υγρά των πολυκυτταρικών οργανισμών έχουν χαρακτηριστικό και σχεδόν σταθερό pH. Η πρώτη γραμμή άμυνας του οργανισμού έναντι των αλλαγών του εσωτερικού pH παρέχεται από ρυθμιστικά διαλύματα. Το κυτταρόπλασμα των περισσότερων κυττάρων περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις πρωτεϊνών, στις οποίες πολλά αμινοξέα διαθέτουν λειτουργικές ομάδες με δράση ασθενούς οξέος ή βάσης.

Στο πλάσμα του αίματος το pH διατηρείται σταθερό από οξέα και τα αντίστοιχα άλατά τους με νάτριο. Τα οξέα αυτά είναι το ανθρακικό οξύ (H_2CO_3), το δυσόξινο φωσφορικό ιόν (H_2PO_4^-), η αιμοσφαιρίνη (στα ερυθρά κύτταρα του αίματος) και οι πρωτεΐνες του πλάσματος.

Ο τρόπος δράσης των ρυθμιστικών διαλυμάτων μπορεί εξηγηθεί χρησιμοποιώντας ως παράδειγμα διάλυμα ενός ασθενούς οξέος (HA), αρχικής συγκέντρωσης C_{HA} και ενός

άλματος αυτού με μια ισχυρή βάση αρχικής συγκέντρωσης C_{A^-} (π.χ. $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$). Η αποκατάσταση της ισορροπίας κατά τη διάσταση του οξέος, δίνεται από την παρακάτω αντίδραση



η οποία μαθηματικά εκφράζεται από τη σχέση

$$K_a = \frac{C_{\text{H}^+} C_{\text{A}^-}}{C_{\text{HA}}}$$

και η λογαρίθμηση της οποίας μας δίνει τη σχέση που ήδη γνωρίζουμε (εξ. 8.5)

$$pK_a = pH - \log \frac{C_{\text{A}^-}}{C_{\text{HA}}} \quad \text{ή}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{C_{\text{A}^-}}{C_{\text{HA}}}$$

Η συγκέντρωση των ιόντων του υδρογόνου, άρα και το pH του διαλύματος, εξαρτάται λοιπόν από το λόγο των συγκεντρώσεων του C_{HA} και C_{A^-} . Επειδή όμως η διάσταση του άλατος είναι πλήρης, ενώ αυτή του οξέος πάρα πολύ μικρή, λόγω του ότι πρόκειται για ένα ασθενές οξύ, η συγκέντρωση του C_{A^-} στο διάλυμα πρακτικά είναι ίση μόνο με την συγκέντρωσή του την προερχόμενη από τη πλήρη διάσταση του άλατος. Για το ασθενές οξύ ισχύει, χωρίς μεγάλη απόκλιση από τη πραγματικότητα, ότι η διάσταση του είναι πολύ μικρή, άρα πρακτικά η συγκέντρωσή του στη κατάσταση ισορροπίας είναι ίση με την αρχική του συγκέντρωση (C_{HA}). Η προηγούμενη εξίσωση μπορεί λοιπόν να γραφεί

$$pH = pK_a + \log \frac{C_{\text{άλας}}}{C_{\text{οξύ}}} \quad (8.28)$$

Όπου $C_{\text{οξύ}}$ και $C_{\text{άλας}}$ οι αρχικές συγκεντρώσεις του οξέος και του άλατος αντίστοιχα.

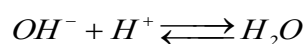
Η εξίσωση 8.28 είναι η πολύ γνωστή και σημαντική εξίσωση των *Henderson-Hasselbalch*. Από την εξίσωση αυτή μπορούμε να βρούμε την τιμή του ρυθμιστικού διαλύματος, για τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις του ασθενούς οξέος και του άλατος του ή να υπολογίσουμε το λόγο των συγκεντρώσεων οξέος/άλατος για να παρασκευάσουμε ρυθμιστικό διάλυμα ορισμένης τιμής.

Όταν λοιπόν προστίθεται στο διάλυμα μικρή ποσότητα οξέος, στιγμιαία αυξάνει η συγκέντρωση των υδρογονοκατιόντων, τα οποία όμως αντιδρούν/δεσμεύονται με την ποσότητα βάσης A^- , που υπάρχει σε επάρκεια στο διάλυμα, μετατοπίζοντας την ισορροπία της αντίδρασης προς τα αριστερά, σύμφωνα με την αρχή LeChatelier. Με

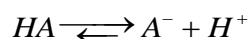
άλλα λόγια, ανάμεσα στη βάση A⁻ και την περίσσεια των H⁺ που προστέθηκαν, λαμβάνει χώρα η παρακάτω αντίδραση:



Όταν προστίθεται στο διάλυμα μικρή ποσότητα βάσης, στιγμιαία αυξάνεται η συγκέντρωση των ιόντων υδροξυλίου, τα οποία όμως δεσμεύονται από τα H⁺ που προέρχονται από τη διάσπαση του οξέος. Η δέσμευση των H⁺ έχει σαν συνέπεια την μετατόπιση της ισορροπίας της αντίδρασης, σύμφωνα με την αρχή LeChatelier, προς τα δεξιά, με τη δημιουργία νέων ιόντων H⁺ και συνεπώς, το pH του διαλύματος παραμένει πρακτικά σταθερό. Με άλλα λόγια, λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις



και



Ομοίως το pH ενός ρυθμιστικού διαλύματος, που αποτελείται από μία ασθενή βάση και ένα άλας αυτής, εκφράζεται από την παρακάτω εξίσωση

$$pOH = pK_b + \log \frac{C_{\text{άλας}}}{C_{\text{βάση}}} \quad (8.29)$$

ή

$$pH = 14 - pOH = 14 - pK_b - \log \frac{C_{\text{άλας}}}{C_{\text{βάση}}} \quad (8.30)$$

Από τις εξισώσεις 8.28 και 8.30 φαίνεται ότι η εξάρτηση του pH ενός ρυθμιστικού διαλύματος από το λόγο των συγκεντρώσεων άλας/οξύ ή άλας/βάση, είναι λογαριθμική. Αυτό σημαίνει ότι μεγάλη μεταβολή στο λόγο των συγκεντρώσεων δίνει μικρή μεταβολή στη τιμή του pH (π.χ. όταν ο λόγος των συγκεντρώσεων άλας/οξύ γίνει ίσος με 10, τότε το pH του ρυθμιστικού διαλύματος αυξάνει κατά μία μονάδα). Όταν οι συγκεντρώσεις του οξέος και του άλατος είναι ίσες, τότε, σύμφωνα με την εξίσωση 8.28, το pH του ρυθμιστικού διαλύματος είναι ίσο με το pK_a του οξέος.

Η αντίσταση στη μεταβολή του pH ενός ρυθμιστικού διαλύματος περιγράφεται από τη *ρυθμιστική χωρητικότητα* του διαλύματος. Για να είναι η ρυθμιστική χωρητικότητα ενός διαλύματος σημαντική, θα πρέπει το διάλυμα να χρησιμοποιείται σε μία περιοχική pH, που να μη διαφέρει περισσότερο από μία μονάδα από το pK_a, (pH = pK_a ± 1) όταν πρόκειται για ρυθμιστικό διάλυμα οξέος. Σύμφωνα με πειραματικές μελέτες έχει αποδειχθεί ότι για όλα τα ρυθμιστικά διαλύματα η βέλτιστη ρύθμιση γίνεται στην περιοχική του pK ± 1 μονάδες pH.

Επειδή κάθε ρυθμιστικό σύστημα είναι αξιόπιστο σε περιοχική δύο μονάδων pH, για τη κάλυψη της περιοχής από 0 έως 14 χρειάζεται ορισμένο πλήθος διαφορετικών

συστημάτων. Στον πίνακα 8.3 δίνονται μερικά παραδείγματα ρυθμιστικών συστημάτων που εκτείνονται σε όλη την περιοχή του pH.

Πίνακας 8.3: Επιλεγμένα ρυθμιστικά διαλύματα

Ρυθμιστικό διάλυμα	Περιοχή pH
Γλυκίνη-Υδροχλωρικό άλας αυτής	1.0-3.7
Φθαλικό οξύ-Όξινο φθαλικό κάλιο	2.2-3.8
Οξικό οξύ-Οξικό νάτριο	3.7-5.6
Μονόξινο κιτρικό νάτριο-Ουδέτερο κιτρικό νάτριο	5.0-6.3
Δισόξινο φωσφορικό νάτριο-Μονόξινο φωσφορικό νάτριο	5.8-8.0
Βορικό οξύ-Βόρακας	6.8-9.2
Βόρακας-Υδροξείδιο του νατρίου	9.2-11.0
Ανθρακικό νάτριο-Όξινο ανθρακικό νάτριο	9.3-11.3
Φωσφορικό νάτριο-Όξινο φωσφορικό νάτριο	11.3-13.3

Κεφάλαιο

9

ΦΩΤΟΧΗΜΕΙΑ-ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

9. ΦΩΤΟΧΗΜΕΙΑ-ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

9.1 Εισαγωγή

Η φωτοχημεία αποτελεί κεφάλαιο της φυσικοχημείας και μελετά τις διεργασίες (αλλαγές) που λαμβάνουν χώρα κατά την απορρόφηση του φωτός από τα χημικά συστήματα. Η απορρόφηση του φωτός μπορεί να οδηγήσει σε μία χημική αντίδραση (χημική μεταβολή) ή στη διέγερση των μορίων, χωρίς όμως μεταβολή της σύστασης του χημικού συστήματος (φυσική μεταβολή). Η διεξαγωγή μιας χημικής αντίδρασης όπου συμμετέχει και το φως ονομάζεται *φωτόλυση*. Το φως, ως μορφή ενέργειας, συνήθως προέρχεται από το υπεριώδες (UV), το ορατό (Vis) ή το υπέρυθρο τμήμα (IR) της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και έχει σαν αποτέλεσμα την διέγερση των μορίων από τη κατάσταση αφετηρίας σε μια διεγερμένη κατάσταση, η οποία είναι τελείως διαφορετική από την αρχική και η οποία στις χημικές αντιδράσεις οδηγεί τελικά στη μετατροπή των αντιδρώντων σε συγκεκριμένα προϊόντα, ενώ στις φυσικές μεταβολές στη διέγερση και αποδιέγερση του μορίου.

Γενικά φωτοχημικές αντιδράσεις ονομάζουμε όλες εκείνες τις αντιδράσεις που επιταχύνονται ή προκαλούνται από το φως και στις οποίες συγκαταλέγονται οι φωτοοξειδώσεις, φωτοαναγωγές, φωτοπολυμερισμοί, φωτοσυνθέσεις κ.α. Η σημαντικότερη φωτοχημική αντίδραση στη φύση, στην οποία οφείλεται και η ζωή στον πλανήτη, είναι η *φωτοσύνθεση*, κατά την οποία η απορρόφηση φωτός, συγκεκριμένου μήκους κύματος, από τη χλωροφύλλη των φυτών, μετά από πολλά στάδια παράγει υδατάνθρακες, χρησιμοποιώντας ως αντιδρώντα το διοξείδιο του άνθρακα και το νερό. Η φωτογραφική τέχνη από την άλλη μεριά αποτελεί μια σημαντική, ανθρωπογενούς προέλευσης, δραστηριότητα η οποία αξιοποιεί την επίδραση του φωτός σε κόκκους AgCl ή AgBr για τη δημιουργία της φωτογραφίας. Άλλη σημαντική διεργασία είναι η αλληλεπίδραση στη στρατόσφαιρα του φωτός με το οξυγόνο προς δημιουργία του στρώματος του όζοντος.

Η σημασία της φωτοχημείας με τη πάροδο του χρόνου κερδίζει έδαφος σε πολλούς τομείς όπως, στην αποθήκευση της ηλιακής ενέργειας, στη παρασκευή χημικών ουσιών, στην ιατρική, στη βιολογία κ.α.

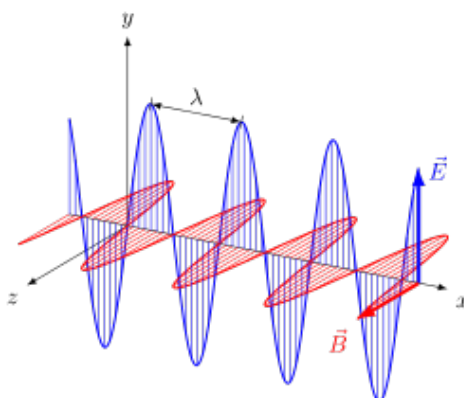
9.2 Ιδιότητες του Φωτός

Για τη καλύτερη κατανόηση της αλληλεπίδρασης του φωτός με την ύλη είναι απαραίτητη η γνώση μερικών βασικών εννοιών, που σχετίζονται με τη φύση του φωτός και τους νόμους που το διέπουν.

Το φως (φωτεινή ακτινοβολία) είναι μια μορφή ενέργειας, της οποίας οι ιδιότητες μπορούν να εξηγηθούν, είτε με τη θεωρία του κύματος (κυματική φύση του φωτός), είτε με τη θεωρία των κβάντα ή αλλιώς φωτονίων (σωματιδιακή φύση του φωτός). Η άποψη που επικρατεί μέχρι και σήμερα αποδίδει σε κάθε ακτινοβολία μία διττή υπόσταση. Η ακτινοβολία συνιστά μία υλική οντότητα, αλλά σε ορισμένα από τα φαινόμενα με τα

οποία εκδηλώνεται η ύπαρξή της - διάθλαση, συμβολή, περίθλαση, πόλωση,- μπορούμε να ερμηνεύσουμε και να προβλέψουμε τη συμπεριφορά της επικαλούμενοι την κυματική της υπόσταση. Σε άλλες πάλι περιπτώσεις, όπως είναι το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο ή το φαινόμενο που δίνει το σκεδασμό ακτινοβολιών υψηλής ενέργειας, (γ -ακτίνες), για να ερμηνεύσουμε και να προβλέψουμε τη συμπεριφορά τους, θεωρούμε ότι το φως αποτελείται από φωτόνια. Η θεωρία των κβάντα δεν αναιρεί την κυματική φύση του φωτός, διότι το φωτόνιο έχει και κυματικές ιδιότητες, λόγω του ότι η ενέργειά του εξαρτάται από τη συχνότητα του (το μήκος κύματος), που είναι κατ' εξοχήν κυματική ιδιότητα.

Η πιο σημαντική εξέλιξη τον 19ου αιώνα, σχετικά με τη μελέτη του φωτός, υπήρξε το έργο του Maxwell, ο οποίος το 1873 διατύπωσε τη θεωρία της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, το φως είναι εγκάρσια ηλεκτρομαγνητικά κύματα, τα οποία ξεκινούν από τη φωτεινή πηγή και διαδίδονται προς όλες τις κατευθύνσεις. Ο Maxwell απέδειξε ότι, όταν ένα ηλεκτρικό φορτίο ταλαντώνεται, παράγει ένα ηλεκτρομαγνητικό κύμα. Σύμφωνα με τη κλασική θεωρία του ηλεκτρομαγνητισμού, τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα είναι συγχρονισμένα ταλαντούμενα ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία, τα οποία ταλαντώνονται σε κάθετα επίπεδα μεταξύ τους και κάθετα προς την διεύθυνση διάδοσης (Σχ. 9.1). Διαδίδονται στο κενό με ταχύτητα ίση με τη ταχύτητα του φωτός ($c=299.792.458 \text{ ms}^{-1}$), αλλά και μέσα στην ύλη με ταχύτητες λίγο μικρότερες απ' τη ταχύτητα του φωτός.



Σχήμα 9.1: Διάδοση του φωτός με ηλεκτρικά (E) και μαγνητικά ανύσματα (B).

Η μονάδα μέτρησης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας είναι το *μήκος κύματος* ($\mu\kappa.$), το οποίο συμβολίζεται με λ και εκφράζει την απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών σημείων που έχουν την ίδια φάση (Σχήμα 9.1). Το μήκος κύματος μετράται σε μικρά ($\mu = 10^{-6}\text{m}$) στην περίπτωση της φασματοσκοπίας υπερέυθρου, ενώ στην ηλεκτρονική φασματοσκοπία χρησιμοποιούνται ως επί το πλείστον τα νανόμετρα ($1 \text{ nm} = 10^{-9}\text{m}$).

Ο αριθμός των κυμάτων που διέρχεται από ένα σημείο στη μονάδα του χρόνου,

καλείται *συχνότητα της ακτινοβολίας* και συμβολίζεται με ν . Η συχνότητα της ακτινοβολίας, σύμφωνα με την εξίσωση 9.1, είναι αντιστρόφως ανάλογη του μήκους κύματος και έχει ως μονάδα μέτρησης το *Hertz* ($1 \text{ Hz} = 1 \text{ κύμα sec}^{-1}$).

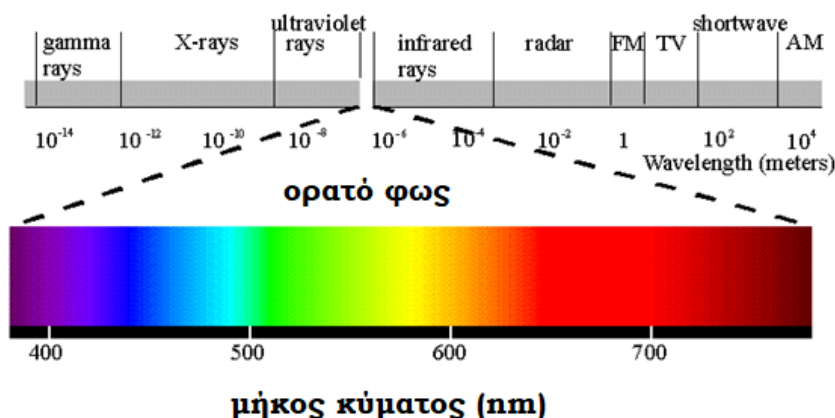
$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (9.1)$$

Όπου c η ταχύτητα διάδοσης του φωτός στο κενό $c \sim 3 \cdot 10^8 \text{ms}^{-1} \sim 300.000 \text{ kms}^{-1}$

Έτσι, μεγάλα μήκη κύματος παραπέμπουν σε χαμηλές συχνότητες και το αντίστροφο. Τα προαναφερθέντα ισχύουν με τη προϋπόθεση ότι η ακτινοβολία διαδίδεται με την ταχύτητα του φωτός.

Τέλος εκτός του μήκους κύματος (λ) και της συχνότητας (ν), ως μονάδα ενέργειας χρησιμοποιείται επίσης και ο *κυματαριθμός* $\bar{\nu}$, ο οποίος είναι το αντίστροφο του μήκους κύματος και δίνει τον αριθμό των κυμάτων στη μονάδα μήκους. Εκφράζεται ως επί το πλείστον σε cm^{-1} .

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$



Σχήμα 9.2: Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία ανάλογα με το μήκος κύματος (ή τη συχνότητα των κυμάτων της) και αντίστοιχα της ενέργειας που μεταφέρει, όπως φαίνεται και στο σχήμα 9.2, χωρίζεται σε περιοχές. Αυτές είναι τα ραδιοκύματα, τα μικροκύματα, οι υπέρυθρες ακτίνες, το ορατό φως, οι υπεριώδεις ακτίνες, οι ακτίνες X και οι ακτίνες γάμμα. Η περιοχή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην οποία αποκρίνεται ο ανθρώπινος οφθαλμός εκτείνεται μεταξύ των 400 και 800 nm και αντιπροσωπεύει το ορατό φως, το οποίο δεν είναι παρά ένα μικρό μόνο τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος.

Παρ' όλο που η κλασική θεωρία του ηλεκτρομαγνητισμού ερμήνευσε σωστά ορισμένα φαινόμενα του φωτός, όπως η συμβολή, η περίθλαση, η πόλωση κ.ά., δεν κατόρθωσε να

ερμηνεύσει κάποια άλλα, που σχετίζονται με την αλληλεπίδραση της φωτεινής ακτινοβολίας με την ύλη. Πολλά πειραματικά δεδομένα δεν μπορούσαν να ερμηνευτούν με την παραδοχή ότι το φως είναι μόνο κύμα, όπως π.χ. εκείνο της μελέτης του φωτοηλεκτρικού φαινομένου, δηλαδή της εκπομπής ηλεκτρονίων κατά την ακτινοβόληση ενός μετάλλου με φως κατάλληλου μήκους κύματος.

Για την ερμηνεία της εκπομπής και της απορρόφησης του φωτός δεν αρκούσαν μόνο κάποιες επεκτάσεις της κλασικής θεωρίας. Το 1900 ο Planck, για να ερμηνεύσει την ακτινοβολία που παράγει ένα θερμαινόμενο σώμα, εισήγαγε τη θεωρία των κβάντα (φωτονίων) φωτός, την οποία εφάρμοσε αργότερα ο Einstein, για να ερμηνεύσει το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο.

Σύμφωνα με τη κβαντική θεωρία του Planck, το φως (και γενικότερα κάθε ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία) εκπέμπεται και απορροφάται από τα άτομα της ύλης όχι κατά συνεχή τρόπο, αλλά, ασυνεχώς. Δηλαδή κάθε άτομο εκπέμπει ή απορροφά στοιχειώδη διακριτά ποσά ενέργειας, που ονομάζονται *κβάντα φωτός ή φωτόνια*. Από το άτομο λοιπόν δεν εκπέμπονται συνεχή κύματα, αλλά φωτόνια, καθένα από τα οποία χαρακτηρίζεται από συγκεκριμένη συχνότητα και έχει συγκεκριμένη ποσότητα ενέργειας E .

Όταν το φως προσπίπτει πάνω στην ύλη, τα άτομα της ύλης απορροφούν την ακτινοβολία ασυνεχώς, που σημαίνει ότι κάθε άτομο απορροφά μεμονωμένα φωτόνια. Η ενέργεια κάθε φωτονίου δίνεται από τη παρακάτω σχέση, η οποία αποτελεί τη θεμελιώδη εξίσωση της θεωρίας των κβάντων.

$$E = h\nu \quad (9.2)$$

και σύμφωνα με την εξίσωση 9.1

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (9.3)$$

Το h είναι μια σταθερά, που ονομάζεται *σταθερά του Planck*, και έχει τιμή $h=6,63 \cdot 10^{-34}$ J · s, ν η συχνότητα, λ το μήκος κύματος και c η ταχύτητα του φωτός.

Ποσότητα φωτονίων ίση με 1 mole ($6,02 \times 10^{23}$) ονομάζεται 1 *einstein* και η ενέργειά που περιέχει είναι:

$$E = N h \nu = 6,02 \times 10^{23} \frac{hc}{\lambda} = \frac{1,196 \times 10^8}{\lambda} \text{ Einstein}^{-1} \quad (9.4)$$

όπου N ο αριθμός Avogadro.

Γενικά η θεωρία του κύματος είναι απαραίτητη για την εξήγηση των φαινομένων που σχετίζονται με τη διάδοση του φωτός (διάθλαση, περίθλαση, πόλωση, κ.α.), ενώ η

θεωρία των κβάντα χρειάζεται για τις αλληλεπιδράσεις του φωτός με την ύλη (π.χ. απορρόφηση, εκπομπή).

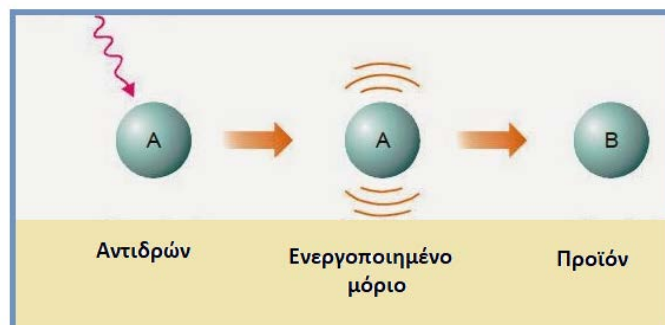
9.3 Θεμελιώδεις νόμοι φωτοχημείας

Νόμος των Grotthuss-Draper

Από όλες τις ακτίνες που προσπίπτουν σε ένα χημικό σύστημα, μόνο εκείνες που απορροφούνται από το αντιδρών συστατικό μπορούν να οδηγήσουν σε χημικές αντιδράσεις. Ο νόμος αυτός αποτελεί θεμελιώδη αρχή όλων των φωτοχημικών αντιδράσεων. Η απορρόφηση φωτός όμως από ένα χημικό σύστημα δεν σημαίνει οπωσδήποτε ότι θα λάβει χώρα κάποια χημική μεταβολή (χημική αντίδραση). Υδατικά διαλύματα, όπως π.χ. του KMnO_4 και του $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ απορροφούν φως από τη περιοχή του ορατού φάσματος χωρίς την τέλεση κάποιας αντίδρασης. Στις περιπτώσεις που οι συνθήκες δεν είναι κατάλληλες για να λάβει χώρα η χημική αντίδραση, η απορροφημένη ακτινοβολία μπορεί να μετατραπεί σε θερμότητα, ακτινοβολία με χαμηλότερη ενέργεια (μεγαλύτερο μ.κ.) ή να παραμείνει ακρησιμοποίητη.

Νόμος των Einstein-Stark

Κατά τη τέλεση μιας φωτοχημικής αντίδρασης, κάθε μόριο που υφίσταται χημική μεταβολή απορροφά ένα φωτόνιο. Η απορρόφηση από ένα μόριο ενός φωτονίου, είναι το πρώτο στάδιο, το οποίο δημιουργεί ένα ενεργοποιημένο μόριο το οποίο στη συνέχεια μπορεί να μην αντιδράσει ή να ξεκινήσει μια αλυσιδωτή αντίδραση με τη συμμετοχή πολλών μορίων (chain mechanism).



Νόμος των Bunsen-Roscoe

Η συγκέντρωση του προϊόντος (C) μιας φωτοχημικής αντίδρασης, είναι ανάλογη της έντασης (I) και του χρόνου (t) της προσπίπτουσας μονοχρωματικής ακτινοβολίας

$$C = aIt \quad (9.5)$$

όπου a μία σταθερά

Νόμος του Lambert

Σύμφωνα με το νόμο του Lambert, η ένταση της μονοχρωματικής ακτινοβολίας (I) που

εξέρχεται από μια καθαρή χημική ουσία, είναι εκθετική συνάρτηση του πάχους της στοιβάδας της ουσίας (d), μέσω της οποίας διέρχεται η ακτινοβολία, και της αρχικής της έντασης (I_0).

$$I = I_0 e^{-kd} \quad (9.6)$$

Όπου k μια σταθερά και d το πάχος της στοιβάδας.

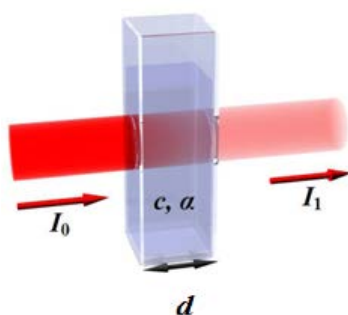
Νόμος των Lambert-Beer

Στην περίπτωση των διαλυμάτων, για την απορρόφηση του φωτός ισχύει ο νόμος των Lambert-Beer, σύμφωνα με τον οποίο ισχύει ότι η ένταση του εξερχομένου μονοχρωματικού φωτός από ένα διάλυμα είναι εκθετική συνάρτηση της συγκέντρωσης του διαλύματος και του πάχους της στοιβάδας, δια της οποίας διέρχεται το μονοχρωματικό φως.

$$I = I_0 e^{-aCd} \quad (9.7)$$

Όπου a μια σταθερά, C η συγκέντρωση του διαλύματος και d το πάχος της στοιβάδας.

Με το νόμο των Lambert-Beer θα ασχοληθούμε αναλυτικότερα αμέσως παρακάτω, λόγω της σημαντικής θέσης που κατέχει στη μελέτη χημικών συστημάτων σε υγρά μέσα.



Σχήμα 9.3: Εισερχόμενη και εξερχόμενη ακτινοβολία από διάλυμα ουσίας πάχους d .

Ας θεωρήσουμε ότι παράλληλη φωτεινή δέσμη, ορισμένου μήκους κύματος, αρχικής έντασης I_0 διαπερνά υλικό πάχους d , μέσα στο οποίο υπάρχει διάλυμα ουσίας με συγκέντρωση C , που απορροφά το φως, (Σχ.9.3).

Η ελάττωση της έντασης I_0 είναι ανάλογη του πάχους του δείγματος (dx), της συγκέντρωσης της ουσίας (C) και της έντασης του προσπίπτοντος φωτός, δηλαδή

$$dI = -aCIdx \quad (9.8)$$

όπου a είναι συντελεστής αναλογίας που ονομάζεται "συντελεστής απορρόφησης" και εξαρτάται κυρίως από τη φύση της εξεταζόμενης ουσίας και τη συχνότητα του προσπίπτοντος φωτός.

Η παραπάνω σχέση γράφεται

$$\frac{dI}{I} = -aCdx \quad (9.9)$$

Ολοκληρώνοντας την εξίσωση 9.9

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = -aC \int_0^{x=d} dx$$

Προκύπτει

$$\ln \frac{I}{I_0} = -aCd \quad \text{ή} \quad I = I_0 e^{-aCd} \quad (9.10)$$

Η σχέση αυτή ονομάζεται νόμος των *Lambert-Beer*.

Αντικαθιστώντας τη βάση των φυσικών λογαρίθμων e με τη βάση 10 η εξίσωση (4) γράφεται

$$I = I_0 10^{-\varepsilon Cd} \quad (9.11)$$

Η εξίσωση (9.11) με τη μορφή αυτή ονομάζεται νόμος του *Beer* και ο συντελεστής ε , που είναι ίσος με $a/2.303$, ονομάζεται *μοριακός συντελεστής απόσβεσης*.

Η σχέση του Beer γράφεται και υπό τη μορφή

$$\log \frac{I}{I_0} = -\varepsilon Cd \quad (9.12)$$

Ο λόγος $T = I/I_0$ ονομάζεται *οπτική διαπερατότητα* και δίνει το ποσοστό (συνήθως επί τις %) της αρχικής ακτινοβολία που εξέρχεται από το δείγμα..

Επιπλέον ορίζεται ένα καινούργιο μέγεθος D που δίνεται από την παρακάτω σχέση

$$D = -\log T \quad (9.13)$$

και ονομάζεται *οπτική πυκνότητα* του συστήματος.

Είναι φανερό ότι η οπτική πυκνότητα και η συγκέντρωση συνδέονται με τη σχέση:

$$D = \varepsilon Cd \quad (9.14)$$

Από την εξίσωση αυτή προκύπτει ότι η οπτική πυκνότητα D είναι, για την ίδια πάντα ουσία και για καθορισμένο μήκος κύματος, γραμμική συνάρτηση της συγκέντρωσης.

Η σχέση του Beer με τη μορφή της εξισ. 9.14 χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό άγνωστης συγκέντρωσης C ουσίας, όταν είναι γνωστές οι εντάσεις του φωτός I και I_0 , στο μήκος κύματος όπου η ουσία εμφανίζει μέγιστο απορρόφησης. Η εξίσωση 9.14 ισχύει για αραιά διαλύματα, όταν χρησιμοποιείται μονοχρωματικός φωτισμός του δείγματος και η θερμοκρασία κατά τη μέτρηση παραμένει σταθερή. Περισσότερες λεπτομέρειες θα δοθούν στα πλαίσια της εργαστηριακής άσκησης της φασματοφωτομετρίας.

9.4 Φασματοσκοπία

Φασματοσκοπία είναι το σύνολο των πειραματικών τεχνικών, με τις οποίες μελετάται η αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολία με την ύλη (άτομα, μόρια, ιόντα).

Η αλληλεπίδραση αυτή μπορεί να προκαλέσει ανακατεύθυνση της ακτινοβολίας ή/και μεταβάσεις των ηλεκτρονίων μεταξύ των ενεργειακών σταθμών των ατόμων ή των μορίων, οδηγώντας στις ακόλουθες τρεις περιπτώσεις:

- μετάβαση από ένα ενεργειακό επίπεδο προς ένα υψηλότερο με μεταφορά ενέργειας από την ακτινοβολία προς το άτομο ή το μόριο η οποία ονομάζεται *απορρόφηση*.
- μετάβαση από ένα ενεργειακά υψηλότερο επίπεδο σε ένα χαμηλότερο, όταν η διεργασία συνοδεύεται από μεταφορά ενέργειας στο πεδίο της ακτινοβολίας, και η οποία ονομάζεται *εκπομπή*.
- ανακατεύθυνση της ακτινοβολίας, σαν αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασής της με την ύλη, η οποία ονομάζεται *σκέδαση* και μπορεί να συνοδεύεται από μεταφορά ενέργειας (π.χ., αλλαγή στο μήκος κύματος).

Βάσει αυτών των ιδιοτήτων οι φασματοσκοπικές τεχνικές κατηγοριοποιούνται σε *Φασματοσκοπία Απορρόφησης*, *Φασματοσκοπία Εκπομπής* και *Φασματοσκοπία Σκέδασης*.

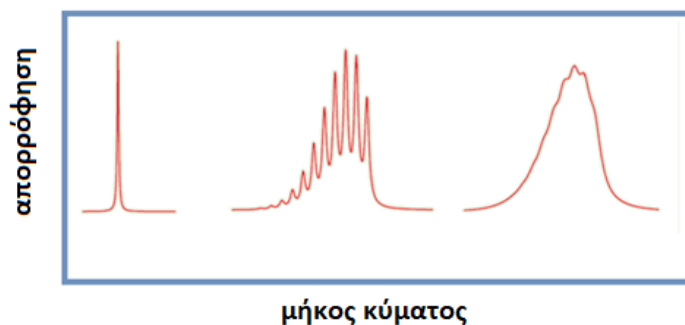
Τα αποτελέσματα της αλληλεπίδρασης μεταξύ της ακτινοβολίας και της ύλης μπορούν να αξιοποιηθούν για τη μελέτη της δομής των ατόμων και των μορίων.

Γενικά οι φασματοσκοπικές μέθοδοι ανάλυσης, χρησιμοποιούνται ευρύτατα για την επίλυση διαφόρων χημικών προβλημάτων, που σχετίζονται με τη δομή, τη κινητική, τη ταυτοποίηση, τη ποσοτική ανάλυση διαφόρων χημικών ενώσεων, κ.α. Τα πλεονεκτήματα αυτών των μεθόδων είναι ότι

- χρησιμοποιείται μικρή ποσότητα δείγματος,
- το δείγμα δεν καταστρέφεται στα τέλος της ανάλυσης,
- έχουν μεγάλη ακρίβεια και ευαισθησία,
- έχουν μικρόχρονομέτρησης.

Τα άτομα και τα μόρια, λόγω της παρουσίας σε αυτά ηλεκτρονίων, εμπεριέχουν ενέργεια η οποία ονομάζεται *ηλεκτρονιακή ενέργεια*, επιπλέον δε στη περίπτωση των μορίων και *δονητική ενέργεια*, η οποία οφείλεται στις δονήσεις των ατόμων από τα οποία αποτελείται το μόριο. Τόσο η ηλεκτρονιακή, η οποία είναι πολύ μεγαλύτερη, όσο και η δονητική καταλαμβάνουν ορισμένες καθορισμένες τιμές ενέργειας, οι οποίες ονομάζονται *ενεργειακές στάθμες*.

Οι περισσότερες από τις φασματοσκοπικές μεθόδους βασίζονται στην επίδραση κατάλληλης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε μια ουσία, η οποία ακτινοβολία δεσμεύεται από τα άτομα, ή τα μόρια της ύλης και προκαλεί ηλεκτρονικές διεγέρσεις, διεγέρσεις πυρήνων, αλλαγές στη περιστροφή και τη δόνηση των μορίων. Στη συνέχεια, στο στάδιο της αποδιέγερσης, τα άτομα και τα μόρια επιστρέφουν συνήθως στην αρχική τους κατάσταση, αφού αποβάλλουν το ποσό της ενέργειας που απορρόφησαν. Η καταγραφή της έντασης της απορρόφησης σε συνάρτηση με το μήκος κύματος, ή με τη συχνότητα ή με τον κυματαριθμό της ακτινοβολίας, αποτελεί το *φάσμα απορρόφησης*, που είναι γραμμικό στα άτομα και εμφανίζεται υπό μορφή ταινίας στα μόρια (Σχήμα 9.4).



Σχήμα 9.4: Φάσμα απορρόφησης ενός ατόμου, ενός δυατομικού μορίου και ενός μορίου με περισσότερα άτομα.

Μοριακή Φασματοσκοπία είναι η μελέτη της αλληλεπίδρασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με τα μόρια, όπως και Ατομική Φασματοσκοπία είναι η μελέτη της αλληλεπίδρασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με τα άτομα. Σε αντίθεση με την ατομικά φάσματα, τα οποία προέρχονται μόνο από μεταπτώσεις των ηλεκτρονίων μεταξύ ενεργειακών σταθμών διαφορετικής ενέργειας ενός ατόμου, τα μοριακά φάσματα οφείλονται τόσο σε ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις, όσο και σε μεταπτώσεις δονήσεως και περιστροφής των ατόμων εντός ενός μορίου. Από αυτές οι τελευταίες μπορούν να λάβουν χώρα μόνες τους, ενώ οι μεταπτώσεις δονήσεως συμβαίνουν μόνο σε συνδυασμό με αυτές της περιστροφής και οι ηλεκτρονικές μόνες σε συνδυασμό με τις μεταπτώσεις δονήσεως και περιστροφής. Για το λόγο αυτό τα μοριακά φάσματα είναι πολυπλοκότερα των ατομικών και αποτελούνται από ζώνες απορρόφησης ή εκπομπής.

Οι πληροφορίες που λαμβάνονται από τα φάσματα των μορίων εξαρτώνται από το τμήμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται. Για παράδειγμα:

- Η φασματοσκοπία υπεριώδους/ορατού (UV/Vis Spectroscopy) χρησιμοποιείται για τη μελέτη της ηλεκτρονικής δομής των μορίων. Τα φάσματα παρατηρούνται στην ορατή περιοχή ($\lambda=400-800$ nm), στην εγγύς υπεριώδη (200-400 nm) και στην άπω υπεριώδη (0.1-200nm).
- Η φασματοσκοπία υπέρυθρου (IR, Infrared Spectroscopy) χρησιμοποιείται για τη μελέτη της δόνησης των μορίων και δίνει πληροφορίες για την ακαμψία και την ιοχύ των χημικών δεσμών. Τα φάσματα παρατηρούνται στην εγγύς υπέρυθρη περιοχή ($\lambda=20-1$ μm , $\nu=500-10000$ cm^{-1}).
- Η φασματοσκοπία μικροκυμάτων (Microwave Spectroscopy) μελετά τη περιστροφή των μορίων και επιτρέπει τον υπολογισμό των ροπών αδράνειας και του μήκους των δεσμών των ατόμων εντός των μορίων. Τα φάσματα παρατηρούνται στη περιοχή των μικροκυμάτων ($\lambda=1-100\mu$, $\nu=1-100$ cm^{-1}) και στην άπω υπέρυθρη ($\lambda=100-20$ μm , $\nu=100-500$ cm^{-1}).

Επιπλέον υπάρχει ένα πλήθος άλλων φασματοσκοπικών τεχνικών, οι οποίες στηρίζονται στις ιδιαιτερότητες, τόσο της προς μελέτη ουσίας, όσο και στο τμήμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται. Σε αυτές ανήκουν μεταξύ άλλων, η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (nuclear magnetic resonance, NMR), η φασματοσκοπία συντονισμού του ηλεκτρονικού spin (electron spin resonance, ESR), η φασματοσκοπία RAMAN, η φασματοσκοπία Mossbauer, κ.α.

Με τις τεχνικές αυτές οι φοιτητές ενδεχομένως θα έλθουν σε επαφή σε μεγαλύτερα εξάμηνα των προπτυχιακών ή στο στάδιο των μεταπτυχιακών τους σπουδών.

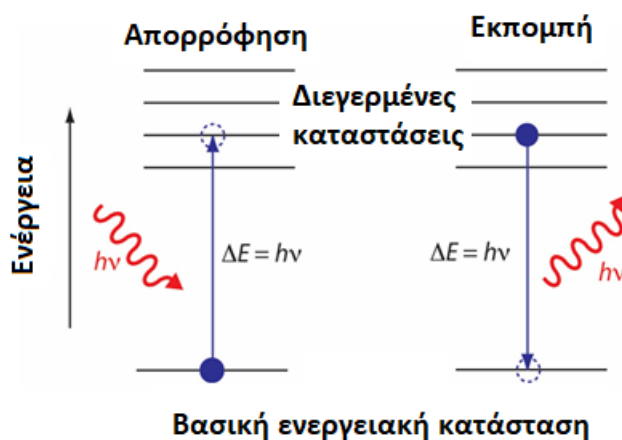
Παρακάτω δίνονται πληροφορίες σχετικά με μερικές φασματοσκοπικές τεχνικές που είναι σημαντικές, τόσο για τη χημεία, όσο και για τις βιολογικές επιστήμες.

Φασματοφωτομετρία Ορατού-Υπεριώδους (UV-Vis Spectroscopy)

Η πιο κοινή φασματοσκοπική μέθοδος είναι αυτή που μελετά την αλληλεπίδραση των μορίων με την περιοχική του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος που ανήκει στο υπεριώδες-ορατό, ονομάζεται φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού φωτός (UV-Vis) και εκτείνεται στην περιοχική των μ.κ από 100 έως 800 nm, τα οποία αντιστοιχούν σε ενέργειες μεταξύ $36-286 \text{ kcalmole}^{-1}$ ($\sim 170-1200 \text{ kJmol}^{-1}$). Διακρίνεται στις ακόλουθες περιοχές

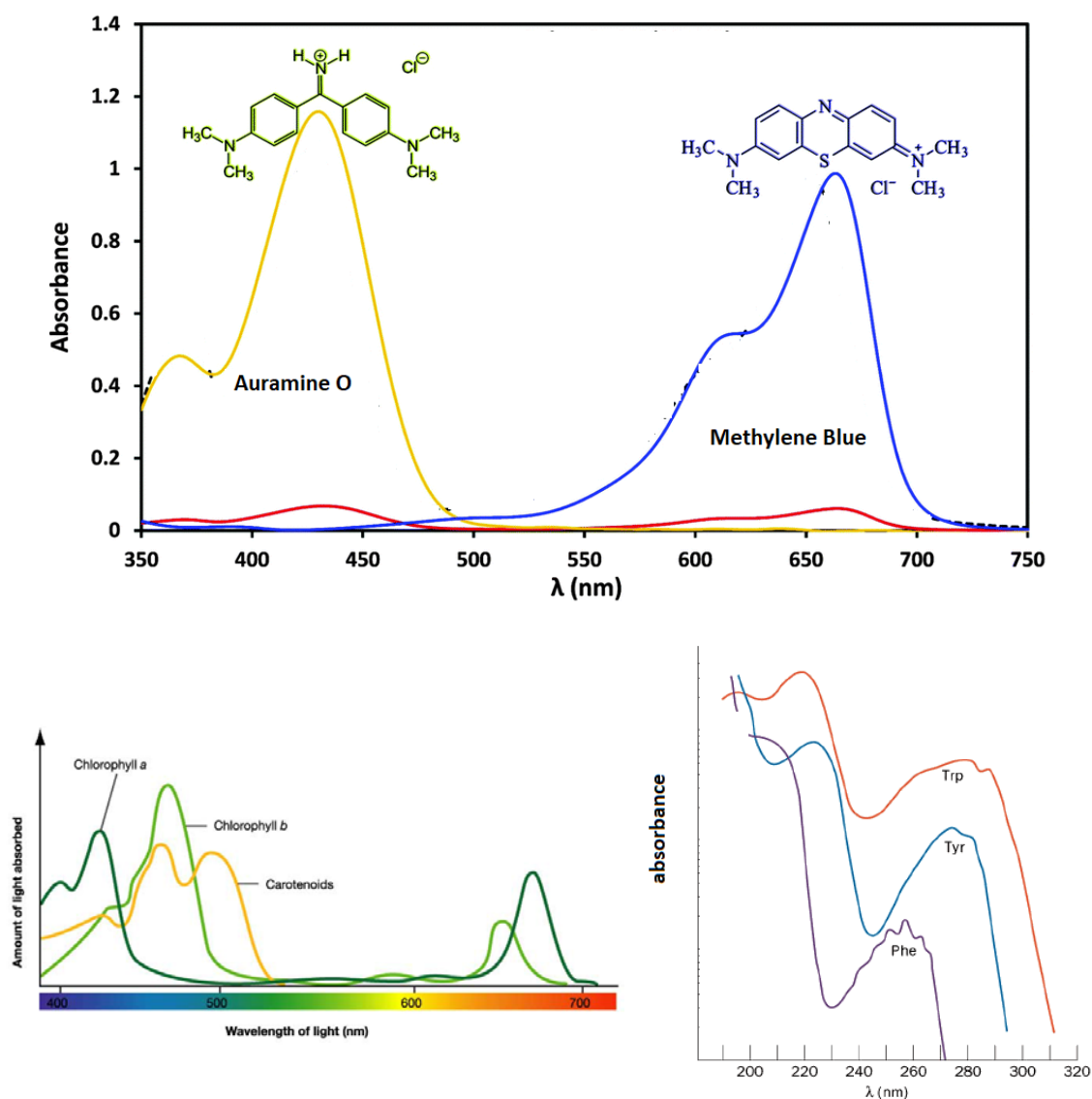
- Vacuum UV (VUV): 100-200 nm
- UV-C: 200-280 nm
- UV-B: 280-315 nm
- UV-A: 315-400 nm

Αποτέλεσμα αυτής της αλληλεπίδρασης είναι η μετακίνηση των ηλεκτρονίων από μια βασική σε μια διεγερμένη ενεργειακή κατάσταση, υπό την προϋπόθεση ότι η παρεχόμενη φωτεινή ενέργεια είναι επαρκής για αυτή τη μετακίνηση (Σχήμα 9.5):



Σχήμα 9.5: Διέγερση και αποδιέγερση κατά την απορρόφηση και εκπομπή φωτονίων.

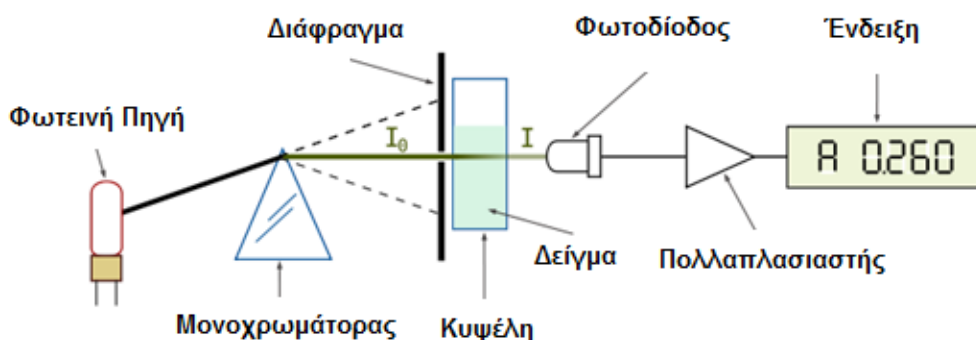
Αντικείμενο της φασματοφωτομετρίας Ορατού-Υπεριώδους (UV-Vis) είναι ο προσδιορισμός της κατάλληλης ακτινοβολίας, η οποία είναι ικανή να προκαλέσει, σε ένα είδος μορίων ή ατόμων, τη μετάβαση από μια βασική ενεργειακή κατάσταση σε μια άλλη διεγερμένη, καθώς επίσης και η μέτρηση του ποσοστού απορρόφησης της μονοχρωματικής ακτινοβολίας, που διέρχεται μέσα από μια ουσία ή ένα διάλυμα. Η γραφική παράσταση της ποσότητας της απορροφούμενης ακτινοβολίας σε συνάρτηση με το μήκος κύματος της δίνει το φάσμα απορρόφησης, το οποίο παριστάνει το ποσοστό της έντασης της φωτεινής ακτινοβολίας που απορροφήθηκε από μια ουσία ή ένα διάλυμα, ως συνάρτηση του μήκους κύματος. Στο Σχήμα 9.6 δίνονται μερικά παραδείγματα του φάσματος απορρόφησης ενώσεων χημικού και βιολογικού ενδιαφέροντος στην περιοχή του ορατού και υπεριώδους. Για τη γραφική παράσταση μπορεί να χρησιμοποιηθεί και η διαπερατότητα ως προς το μ.κ., αλλά συνήθως για τη καταγραφή χρησιμοποιείται η απορρόφηση (οπτική πυκνότητα).



Σχήμα 9.6: Παραδείγματα φάσματος απορρόφησης ενώσεων χημικού και βιολογικού ενδιαφέροντος στην περιοχή του ορατού και του υπεριώδους.

Τα όργανα που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση της σχετικής έντασης μονοχρωματικής ακτινοβολίας, η οποία διαπερνά ένα υλικό, σε συνάρτηση με το μήκος κύματος είναι τα φασματοφωτόμετρα.

Τα βασικά τμήματα από τα οποία αποτελείται ένα φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατής ακτινοβολίας, είναι η πηγή φωτός, ο μονοχρωμάτορας, η φασματοφωτομετρική κυψέλη και η φωτοδίοδος (Σχ. 9.7). Για τη καταγραφή των φασμάτων στη περιοχή του ορατού φωτός χρησιμοποιείται το λευκό φως της λυχνίας Βολφραμίου (W), το οποίο διέρχεται από τη "σχισημή εισόδου" και εστιάζεται πάνω στο μονοχρωμάτορα, ο οποίος είναι συνήθως ένα πρίσμα, το οποίο προκαλεί σκέδαση του φωτός. Με ειδική διάταξη (επιλογέας μήκους κύματος) απομονώνεται η ακτινοβολία με το επιθυμητό μήκος κύματος και κατευθύνεται προς τη λεπτή σχισμή. Στη συνέχεια η μονοχρωματική δέσμη διέρχεται από το προς εξέταση δείγμα (διάλυμα) που βρίσκεται εντός της φασματοφωτομετρικής κυψέλης και προσπίπτει στη φωτοδίοδο, όπου η φωτεινή ενέργεια μετατρέπεται σε ηλεκτρικό σήμα. Το παραγόμενο ρεύμα ενισχύεται και η έντασή του μετριέται με κατάλληλη διάταξη. Στο Σχ. 9.7 δίνεται σχηματικά η διάταξη του οπτικού συστήματος ενός φασματοφωτομέτρου.



Σχήμα 9.7: Σχηματική διάταξη του οπτικού συστήματος ενός φασματοφωτομέτρου.

Τα φασματοφωτόμετρα που χρησιμοποιούνται για τις εργαστηριακές ασκήσεις ανήκουν συνήθως στη κατηγορία των φασματοφωτομέτρων απλής δέσμης (Σχ. 9.8) και λειτουργούν στη φασματική περιοχή από 325 nm έως 1100 nm.

Για τη λήψη φασμάτων στη περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας (200-300 nm) πρέπει να γίνει αντικατάσταση της λυχνίας βολφραμίου με μια λυχνία δευτερίου.

Ο τρόπος λειτουργίας του φασματοφωτομέτρου, καθώς και η διεξαγωγή των πειραμάτων δίνονται αναλυτικά στις σημειώσεις των εργαστηριακών ασκήσεων.



Σχήμα 9.8: Φασματοφωτόμετρα ορατού φωτός (απλής δέσμης) που χρησιμοποιούνται στις εργαστηριακές ασκήσεις.

Φασματομετρία Υπερύθρου (IR Spectroscopy)

Η φασματοσκοπία υπερύθρου στηρίζεται στην αλληλεπίδραση της ύλης με το υπέρυθρο φως, δηλαδή με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκος κύματος που εκτείνεται μετά το ορατό και φθάνει ως τα μικροκύματα. Διακρίνεται στις ακόλουθες τρεις περιοχές.

- Εγγύς υπέρυθρο (Near IR) ($0.8-2.5 \mu\text{m}$),
- Μέσο υπέρυθρο (Mid IR) ($2.5-50 \mu\text{m}$) και
- Άπω υπέρυθρο (Far IR) ($50-1000 \mu\text{m}$).

Για τη χημική ανάλυση ενδιαφέρον παρουσιάζει το μέσο υπέρυθρο (Mid-IR), όπου συμβαίνουν μεταβολές της δονητικής ενέργειας των μορίων, ενώ αυτά παραμένουν στη θεμελιώδη ηλεκτρονική τους κατάσταση.

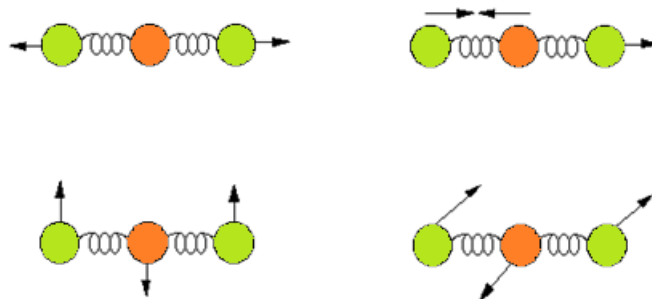
Η φασματοσκοπία υπερύθρου στηρίζεται στο χαρακτηριστικό γνώρισμα των ατόμων των μορίων, ότι ακόμη και στη βασική τους ενεργειακή κατάσταση δεν παραμένουν ακίνητα άλλα εκτελούν κινήσεις δόνησης και περιστροφής. Η απορρόφηση από τα άτομα των μορίων ακτινοβολίας κατάλληλης συχνότητας (μ.κ.) από την περιοχική του υπέρυθρου, προκαλεί διεγέρσεις των μορίων σε υψηλότερες ενεργειακές στάθμες δόνησης ή περιστροφής, ενώ το μόριο παραμένει στη θεμελιώδη ηλεκτρονιακή κατάσταση. Οι συχνότητες αυτές εξαρτώνται από τη μάζα των ατόμων, καθώς και από το τύπο του δεσμού και το σχήμα του μορίου. Χαρακτηρίζεται ως φασματοσκοπική τεχνική μοριακής δόνησης (ή περιστροφής).

Οι διεγέρσεις που λαμβάνουν χώρα μπορούν να γίνουν ενδεχομένως ευκολότερα κατανοητές αν θεωρήσουμε τα άτομα στο μόριο ως σφαίρες και τους μεταξύ τους χημικούς δεσμούς ως ελατήρια (Σχήμα 9.9), παραδοχές που δεν βρίσκονται μακριά από τη πραγματικότητα.

Οι δονήσεις κατά τη διέγερση ενός μορίου διακρίνονται σε *Δονήσεις τάσης*, (stretching vibrations), όπου η δόνηση γίνεται κατά μήκος του άξονα του δεσμού, αλλάζοντας την απόσταση των συνδεόμενων δονούμενων ατόμων. Οι

δονήσεις αυτές μπορεί να είναι είτε μεμονωμένες, όπως συμβαίνει στον δεσμό O – H, είτε συζευγμένες, όπως για παράδειγμα στην ομάδα του μεθυλενίου –CH₂-. Οι συζευγμένες δονήσεις διακρίνονται σε συμμετρικές (symmetricstretching) και ασύμμετρες (asymmetricstretching).

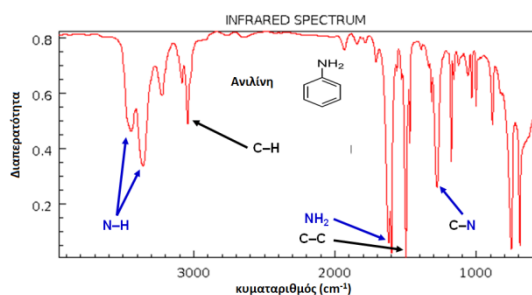
Δονήσεις κάμψης, όπου η δόνηση επιδρά στη γεωμετρία του μορίου μεταβάλλοντας τις γωνίες μεταξύ των μοριακών δεσμών.



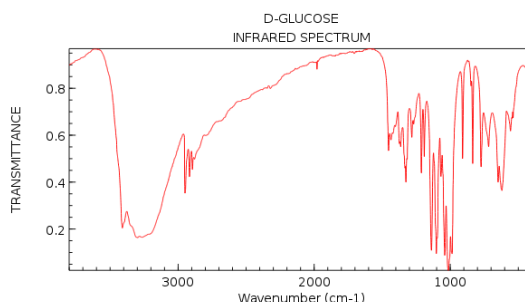
Σχήμα 9.9: Δονήσεις τάσης και κάμψης ατόμων σε ένα μόριο (π.χ. CO₂)

Για την ερμηνεία των φασμάτων IR ισχύουν τα εξής:

- Οι απορροφήσεις χαρακτηριστικών ομάδων εμφανίζονται στην περιοχή 4000-1500 cm⁻¹.
- Οι απορροφήσεις σκελετού εμφανίζονται στην περιοχή κάτω των 1500 cm⁻¹ (περιοχή δακτυλικών αποτυπωμάτων).
- Οι χαρακτηριστικές ομάδες δίνουν απορροφήσεις, που εξαρτώνται από τη θέση τους στο μόριο. (Πίνακας 9.2)



NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)



NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry>)

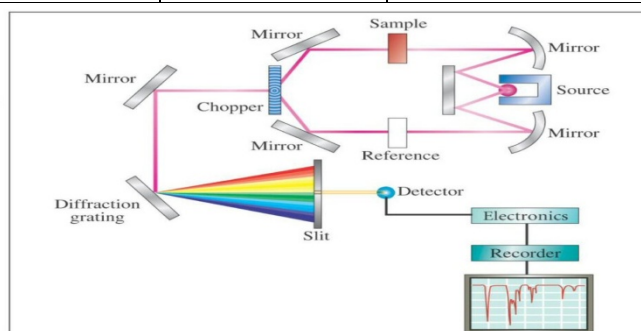
Σχήμα 9.10: Φάσματα απορρόφησης ενώσεων χημικού και βιολογικού ενδιαφέροντος στη περιοχή του υπερύθρου.

Η φασματοσκοπία υπερύθρου αποτελεί μια από τις σημαντικότερες φασματοσκοπικές τεχνικές, με τη βοήθεια της οποίας είναι δυνατή η διερεύνηση της μοριακής δομής των μορίων και σε συνδυασμό και με άλλες τεχνικές, η ταυτοποίηση αγνώστων οργανικών ενώσεων. Δίνει πληροφορίες σχετικά με τις χαρακτηριστικές ομάδες που βρίσκονται στο μόριο, καθώς επίσης και για τον προσανατολισμό τους στον χώρο. Έχει μεγάλη εκλεκτικότητα, γι' αυτό και το φάσμα τους χαρακτηρίζεται ως δακτυλικό αποτύπωμα

της ένωσης. ☐

Πίνακας 9.2: Χαρακτηριστικές συχνότητες απορρόφησης ορισμένων ομάδων

Δεσμός	Κυματαριθμός (cm ⁻¹)	Δεσμός	Κυματαριθμός (cm ⁻¹)
C-H	2700-3100	C=CΑλκένια	1600-1680
C-H	1350-1450	C-O αιθέρες	1000-1300
-OH Αλκοόλες	3500-3700	C-F	1000-1400
C-CΑλκάνια	600-1500	C-Cl	600-800
C=O αλδεΐδες, κετόνες	1660-1870	C-Br	500-600



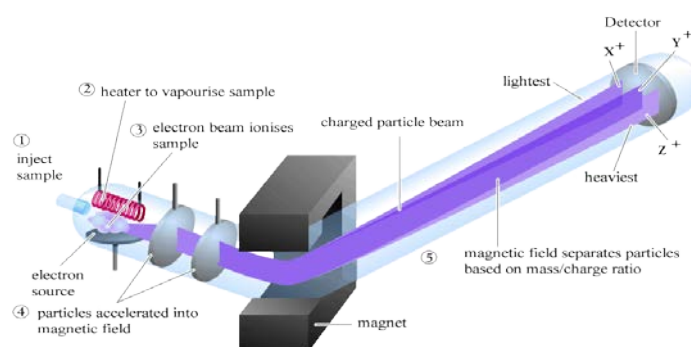
Σχήμα 9.11: Φασματοόμετρο Υπέρυθρου Μετασχηματισμού Fourier (FTIR), Nicolet 6700.

Η υπέρυθη φασματοσκοπία έχει αποδειχθεί ότι αποτελεί ισχυρό εργαλείο για τη μελέτη βιολογικών μορίων και ως εκ τούτου η εφαρμογή της στον τομέα των ιατρικών επιστημών συνεχώς επεκτείνεται. Ένα μεγάλο πλήθος βιολογικών συστημάτων, συμπεριλαμβανομένων των λιπιδίων, πρωτεϊνών, πεπτιδίων, μεμβρανών, νουκλεϊκών οξέων, μικροβιακών κυττάρων και ζώντων ιστών, έχουν μελετηθεί επιτυχώς με την υπέρυθη φασματοσκοπία. Καθένα από τα παραπάνω είναι δυνατό να ανιχνευτούν και να προσδιοριστούν μέσω των χαρακτηριστικών ταινιών απορρόφησης που εμφανίζουν σε συγκεκριμένα μήκη κύματος, και κυρίως στη μέση υπέρυθη περιοχή, όπου συνήθως απαντώνται και οι σπουδαιότεροι τύποι δονήσεων των περισσότερων οργανικών μορίων. Την τελευταία δεκαετία το ερευνητικό ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας έχει στραφεί στη διερεύνηση της αποτελεσματικότητας της FTIR φασματοσκοπίας για τη μελέτη της δομής πολυσύνθετων βιολογικών συστημάτων και το χαρακτηρισμό νοσούντων ανθρώπινων ιστών, που αποκλίνουν από τους φυσιολογικούς.

Φασματοσκοπία Μαζών

Φασματομετρία μάζας (Mass Spectrometry, MS) ονομάζεται η αναλυτική τεχνική κατά την οποία τα μόρια (συστατικά) ενός δείγματος, με την βοήθεια κατάλληλης διάταξης, μετατρέπονται σε ταχύτατα κινούμενα ιόντα και στη συνέχεια διαχωρίζονται σε σχέση με το λόγο της μάζας προς το φορτίο τους (m/z). Η φασματομετρία μαζών είναι από τις πλέον διαδεδομένες τεχνικές ανάλυσης και εφαρμόζεται, ευρέως, σε πολλούς

επιστημονικούς τομείς. Η πρόοδος στη μικροηλεκτρονική και οι αυξανόμενες απαιτήσεις στη χημική ανάλυση, έχουν προωθήσει την ανάπτυξη της και την έχουν καταστήσει σημαντικό εργαλείο για μεγάλο φάσμα επιστημονικών δραστηριοτήτων. Κύριο πεδίο εφαρμογής είναι οι επιστήμες ζωής, των τροφίμων, οι περιβαλλοντικές επιστήμες και οι τεχνολογίες omics. Αυτό συμβαίνει γιατί η φασματομετρία μαζών μπορεί να προσφέρει πληροφορίες για: α) τη ποιοτική και ποσοτική σύσταση αγνώστων μιγμάτων, β) τη χημική δομή πολύ μεγάλου αριθμού ενώσεων, γ) τη παρουσία και το ποσοστό ισοτόπων, δ) τη δομή και σύσταση επιφανειών με μορφή απεικόνισης (MS Imaging).



Σχήμα 9.12: Διάταξη φασματογράφου μαζών

9.5 Φωτοχημικές αντιδράσεις

Όπως αναφέρθηκε και στην αρχή του κεφαλαίου, φωτοχημικές ονομάζουμε όλες εκείνες τις αντιδράσεις που επιταχύνονται ή προκαλούνται από το φως, το οποίο προέρχεται κυρίως από τη περιοχή του υπεριώδους ορατού (UV/Vis).

Οι φωτοχημικές αντιδράσεις παίζουν σημαντικό ρόλο σε πολλές εφαρμογές, όπως στη σύνθεση οργανικών ενώσεων, στις φωτοοξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, στη φωτοκατάλυση, φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση ρύπων, στη φωτοσύνθεση, στην όραση, στη φωτολιθογραφία, στην αποθήκευση ηλιακής ενέργειας, κ.α.

Οι φωτοχημικές αντιδράσεις διακρίνονται στις *άμεσες* και στις *ευαισθητοποιημένες*. Στις άμεσες ένα από τα αντιδρώντα απορροφά τη φωτεινή ακτινοβολία και στη συνέχεια λαμβάνει χώρα η χημική μετατροπή. Αντιθέτως στις φωτοευαισθητοποιημένες αντιδράσεις, εντός του δοχείου της αντίδρασης υπάρχουν ουσίες οι οποίες απορροφούν το φως και μεταβιβάζουν την ενέργεια στα αντιδρώντα για τη τέλεση της αντίδρασης. Οι ουσίες αυτές που ονομάζονται φωτοευαισθητοποιητές, δεν αλλοιώνονται και με το πέρας της αντίδρασης, παραμένουν στην αρχική τους κατάσταση (δρουν ως καταλύτες).

Επίσης οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα με τη βοήθεια του φωτός διακρίνονται σε *πρωτεύουσες* και *δευτερεύουσες*. Στις πρώτες εντάσσονται εκείνες οι αντιδράσεις οι οποίες ενεργοποιούνται από το φως και οδηγούν σε διεγερμένα μόρια, τα οποία στη συνέχεια, μέσω αντιδράσεων (δευτερεύουσες αντιδράσεις) με άλλα μόρια οδηγούν στη δημιουργία προϊόντων, χωρίς απαραίτητα τη συμμετοχή του φωτός.

Κβαντική απόδοση φωτοχημικών αντιδράσεων

Με τον όρο κβαντική απόδοση, η οποία συμβολίζεται με Φ , μιας φωτοχημικής αντίδρασης, εννοούμε τον λόγο του αριθμού των μορίων που υπέστησαν μια μεταβολή, προς τον αριθμό των φωτονίων μονοχρωματικής ακτινοβολίας που απορροφήθηκαν.

$$\Phi = \frac{\text{Αριθμός μορίων που υπέστησαν μεταβολή}}{\text{Αριθμός φωτονίων που απορροφήθηκαν}} \quad (9.15)$$

Η στη περίπτωση που αντί για αριθμό μορίων χρησιμοποιηθούν τα γραμμομόρια (moles) μιας ουσίας, η κβαντική απόδοση δίνεται από τη παρακάτω σχέση

$$\Phi = \frac{\text{Αριθμός των moles που υπέστησαν μεταβολή}}{\text{Αριθμός Einsteins που απορροφήθηκαν}} \quad (9.16)$$

Όταν η κβαντική απόδοση αναφέρεται μόνο στη πρωτεύουσα χημική αντίδραση, τότε σύμφωνα με το νόμο των Einstein-Stark, ο οποίος λέει ότι, κατά τη τέλεση μιας φωτοχημικής αντίδρασης, κάθε μόριο που υφίσταται χημική μεταβολή απορροφά ένα φωτόνιο, η απόδοση θα είναι ίση με τη μονάδα. Στις περιπτώσεις όμως που η πρωτεύουσα συνοδεύεται με δευτερεύουσες αντιδράσεις, η κβαντική απόδοση της συνολικής αντίδρασης μπορεί να διαφέρει σημαντικά από τη μονάδα. Υπάρχουν περιπτώσεις που η απορρόφηση ενός φωτονίου μπορεί να προκαλέσει μεγάλο πλήθος προϊόντων με $\Phi > 1$ (φωτοχημικές αντιδράσεις που περιλαμβάνουν αλυσιδωτές αντιδράσεις μεταξύ ελευθέρων ριζών) και άλλες στις οποίες η δημιουργία ενός μορίου του προϊόντος χρειάζεται πλήθος φωτονίων ($\Phi < 1$).

Ακτινομετρία-Μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας

Η ακτινομετρία επιτρέπει τον καθορισμό της προσπίπτουσας ροής φωτονίων (αριθμός φωτονίων ανά μονάδα χρόνου) για ένα φωτοχημικό σύστημα συγκεκριμένων γεωμετρικών χαρακτηριστικών και για συγκεκριμένο μήκος κύματος. Η χημική ακτινομετρία αποτελεί μία από τις πλέον διαδεδομένες μεθόδους μέτρησης του αριθμού των φωτονίων στη μονάδα του χρόνου, η οποία βασίζεται σε μία ουσία αναφοράς (χημικό ακτινόμετρο) γνωστής κβαντικής απόδοσης. Στη περίπτωση αυτή, η φωτοχημική μετατροπή είναι ανάλογη με τη ποσότητα των φωτονίων που απορροφώνται. Υπάρχουν διάφορα ακτινόμετρα για διάφορα μήκη κύματος. Σε κάθε περίπτωση, η ακτινομετρική μέθοδος πρέπει να πληροί τις παρακάτω προϋποθέσεις:

- ✚ Το φωτοχημικό σύστημα πρέπει να είναι απλό και η αντίδραση του χημικού ακτινόμετρου να είναι επαναλήψιμη, υπό καθορισμένες, ελεγχόμενες συνθήκες. Η απόδοση φωτονίων πρέπει να είναι γνωστή για όλο το εύρος των μηκών κύματος της μελετούμενης ακτινοβολίας.

- ✚ Η απόδοση φωτονίων πρέπει να είναι ανεξάρτητη από την έντασή της, από τη συγκέντρωση του χημικού ακτινόμετρου και από τη θερμοκρασία.
- ✚ Τα αντιδραστήρια και τα προϊόντα πρέπει να είναι αρκετά σταθερά για να μην προκύπτουν σφάλματα λόγω του χρόνου που θα μεσολαβήσει από τη στιγμή που θα ληφθεί το δείγμα μέχρι τη στιγμή της ανάλυσής του.
- ✚ Οι αναλυτικές μέθοδοι πρέπει να είναι απλές και τα αντιδραστήρια να παρασκευάζονται εύκολα ή και να είναι έτοιμα εμπορικά σκευάσματα. Ειδικά στη περίπτωση αντιδραστήρων μεγάλου όγκου αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό, λόγω της μεγάλης ποσότητας χημικού ακτινόμετρου που απαιτείται.
- ✚ Το σύστημα πρέπει να είναι αρκετά ευαίσθητο για χαμηλές εντάσεις ακτινοβολίας και ο υπολογισμός των φωτονίων να γίνεται με απλό τρόπο.

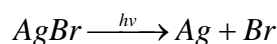
Παρά το γεγονός ότι έχουν χρησιμοποιηθεί στη χημική ακτινομετρία πολλές ουσίες, το πλέον διαδεδομένο ακτινόμετρο για μετρήσεις στο εγγύς υπεριώδες, αλλά και σε τμήμα του ορατού φάσματος (350-500 nm) είναι το άλας του οξαλικού σιδήρου (III), με κάλιο ($K_3[Fe(III)C_2O_4]$). Η συνολική φωτοχημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα παρουσία φωτός οδηγεί στην αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου σε δισθενή, σύμφωνα με τη παρακάτω αντίδραση:



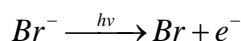
Η συγκέντρωση των παραγόμενων ιόντων δισθενούς σιδήρου υπολογίζεται φασματοφωτομετρικά στα 510 nm, όπου απορροφά το παραγόμενο σύμπλοκο του δισθενούς σιδήρου με 1,10-φαιναθρολίνη. Η συγκεκριμένη αναλυτική μέθοδος είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη.

Διάσπαση του βρωμιούχου αργύρου (AgBr) στις φωτογραφικές πλάκες

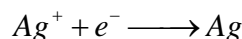
Η φωτοχημική διάσπαση του AgBr αποτελεί τη βάση για τη δημιουργία της φωτογραφίας και έχει μελετηθεί σε πολύ σημαντικό βαθμό παγκοσμίως. Ο AgBr απορροφά φως από τη περιοχή του κυανού και ιώδους του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, η οποία προκαλεί τη διάσπαση του, σύμφωνα με την παρακάτω συνολική αντίδραση



Η αντίδραση αυτή είναι στην πραγματικότητα μια οξειδοαναγωγική αντίδραση, η οποία αποτελείται από μία πρωτεύουσα φωτοχημική δράση, κατά την οποία το ιόν του βρωμίου οξειδώνεται αποδίδοντας ένα ηλεκτρόνιο



και μια αναγωγική δράση στο σκοτάδι, η οποία σχετίζεται με την πρόσληψη του ηλεκτρονίου από το κατιόν του αργύρου

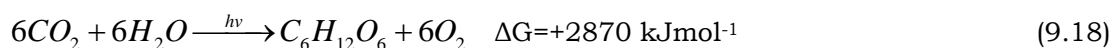


Φωτοσύνθεση

Η φωτοσύνθεση αποτελεί τη βασική πηγή ενέργειας, τόσο για τους ζώντες οργανισμούς, όσο και για τον πλανήτη γενικά και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως σημείο αναφοράς (παράδειγμα) σχετικά με τους τρόπους, με τους οποίους ο άνθρωπος θα μπορούσε να αξιοποιήσει τις δυνατότητες που του παρέχει ο ήλιος. Μέσω της φωτοσύνθεσης δημιουργείται ετησίως βιομάζα σε ξηρή μορφή ίση με $2 \cdot 10^{11}$ τόνους, που περιέχει ενέργεια ίση με $3 \cdot 10^{21}$ J. Η ενέργεια αυτή ισοδυναμεί με το δεκαπλάσιο της συνολικής ενέργειας που καταναλώνεται από τον άνθρωπο ετησίως.

Εκτός από την ενέργεια, που αποθηκεύεται στον πλανήτη ως αποτέλεσμα της φωτοσυνθετικής δραστηριότητας των φυτών και των βακτηρίων, η κατανόηση των φωτοσυνθετικών διεργασιών από τον άνθρωπο μπορεί να τον οδηγήσει στην ανάπτυξη τεχνητών συστημάτων, ικανών να δεσμεύουν και να μετατρέπουν την ηλιακή σε ωφέλιμη ενέργεια. Η κατανόηση όμως αυτών των διεργασιών, παρά την έντονη ερευνητική προσπάθεια που καταβάλλεται παγκοσμίως, είναι ιδιαίτερα δύσκολή, διότι πρόκειται για ένα σύστημα υψηλής μοριακής οργάνωσης, το οποίο, στη σημερινή του μορφή, είναι αποτέλεσμα προσπαθειών της φύσης δισεκατομμυρίων ετών. Παρά ταύτα όμως, η κατανόηση των γενικών αρχών, που διέπουν τη φωτοσύνθεση, μπορεί να συμβάλει καταλυτικά στις προσπάθειες του ανθρώπου για ανάπτυξη, εναλλακτικών στις συμβατικές, μεθόδων αξιοποίησης της ηλιακής ενέργειας.

Φωτοσυνθετική δραστηριότητα παρουσιάζουν στη φύση τα φωτοσυνθετικά βακτήρια (κυανοβακτήρια), τα φυτά και τα φύκη (κόκκινα, πράσινα και μπλε-πράσινα). Τα πρώτα έχουν την ικανότητα να δεσμεύουν το CO_2 και να το μετατρέπουν σε υδατάνθρακες, χωρίς όμως την οξείδωση του νερού προς O_2 , ενώ η δεύτερη κατηγορία, η οποία είναι και η σημαντικότερη, εκτός της δέσμευσης και μετατροπής του CO_2 προς υδατάνθρακες, έχει την ικανότητα επιπλέον να οξειδώνει το νερό προς O_2 . Η συνολική αντίδραση, που λαμβάνει χώρα κατά τη φωτοσύνθεση π.χ. της γλυκόζης, είναι η ακόλουθη,



Η φωτοσύνθεση της γλυκόζης είναι αποτέλεσμα πολλών ενδιάμεσων αντιδράσεων, οι οποίες, ανάλογα αν διεγείρονται από το φως ή όχι, κατατάσσονται σε *φωτοεξαρτώμενες* και μη *φωτοεξαρτώμενες* αντιδράσεις (κύκλος του Krebs).

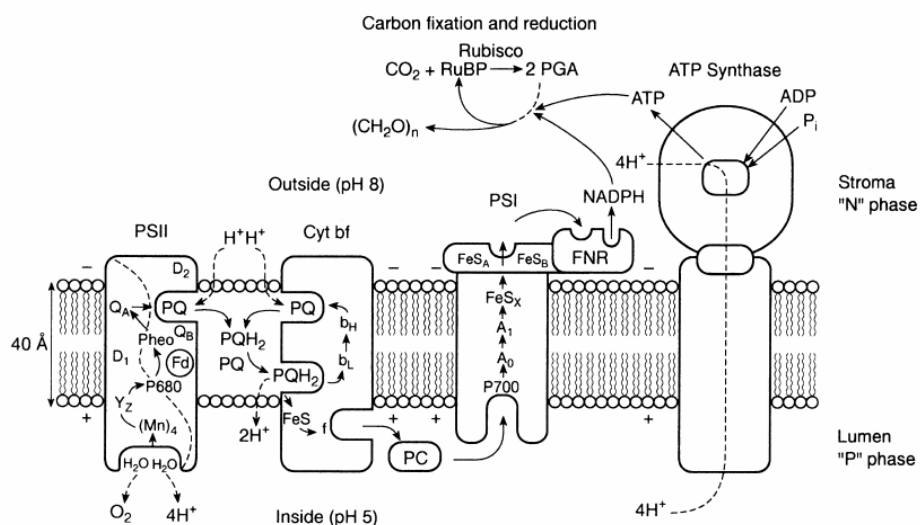
Η αντίδραση 9.18 μαζί με την αντίστροφη της, δηλαδή τη κατανάλωση του οξυγόνου και την παραγωγή του CO_2 μέσω ετερότροφων οργανισμών (οξείδωση της γλυκόζης), οδήγησαν μέσα από εκατομμύρια χρόνια σε μία ατμοσφαιρική ισορροπία, η οποία δυστυχώς τα τελευταία 60 χρόνια έχει πληγεί σημαντικά, ενώ δεν προβλέπεται αναστροφή αυτής της τάσης για το άμεσο μέλλον.

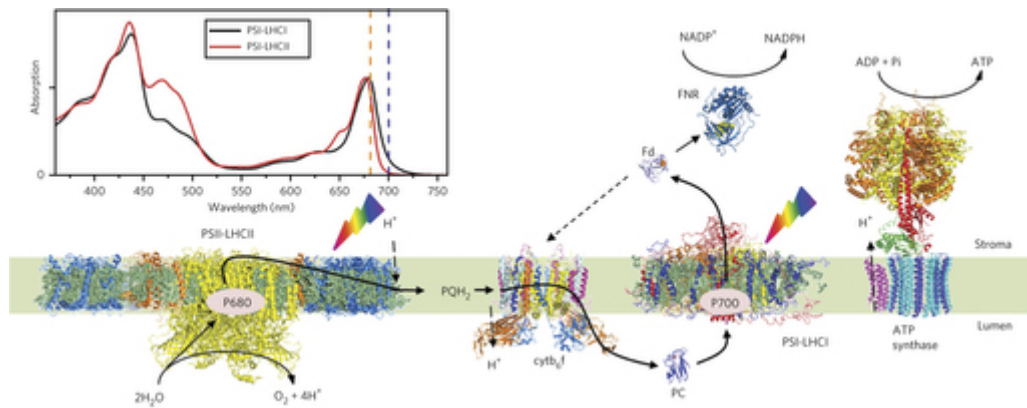
Οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά τη φωτοσυνθετική μετατροπή, είναι ιδιαίτερα πολύπλοκες και μια σε βάθος μελέτη δεν εμπίπτει στο σκοπό των παρούσων σημειώσεων.

Κατά τη φωτοσυνθετική διεργασία στα φυτά και στους ευκαρυωτικούς οργανισμούς, που φωτοσυνθέτουν, η συλλογή της ηλιακής ενέργειας λαμβάνει χώρα στα θυλακοειδή των χλωροπλάστων, από συγκεκριμένες φωτοσυνθετικές μονάδες, οι οποίες ονομάζονται φωτοσύστημα I και φωτοσύστημα II και οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους μέσω αντιδράσεων μεταφοράς ηλεκτρικού φορτίου. Καθένα από αυτά είναι υπεύθυνο για την απορρόφηση φωτονίων συγκεκριμένου εύρους μηκών κύματος (Σχήμα 9.13).

Και τα δύο φωτοσυστήματα περιέχουν χλωροφύλλη α και β, αλλά σε διαφορετική αναλογία. Η διαφορά τους βρίσκεται στο γεγονός ότι στο φωτοσύστημα I υπάρχουν μεγάλες ποσότητες συμπλόκων χλωροφύλλης-α/πρωτεϊνών, που απορροφούν σε μήκη κύματος < 710 nm, ενώ το φωτοσύστημα II διεγείρεται από φως με μήκη κύματος < 680 nm. Τα δύο φωτοσυστήματα είναι γνωστά ως P700 και P680, από το μήκος κύματος της μέγιστης απορρόφησης, που παρουσιάζουν στο φάσμα του ηλιακού φωτός ή ως P1 και PII αντίστοιχα.

Για τη μέγιστη δυνατή απορρόφηση του φωτός στις φωτοσυνθετικές μονάδες, υπάρχουν κι επιπλέον χρωστικές (π.χ. καροτινοειδή), οι οποίες μπορούν να απορροφούν φωτόνια, τα οποία αδυνατούν να απορροφήσουν οι χλωροφύλλες, και να μεταφέρουν την απορροφούμενη ενέργεια κατόπιν σ' αυτές. Η απορρόφηση δύο φωτονίων (1+1) έχει σαν αποτέλεσμα τη διέγερση των δύο φωτοσυστημάτων και τη μετάβασή τους στις φωτοευαισθητοποιημένες ενεργειακά υψηλότερες μορφές PII* και PI*. Από αυτές, το μόν φωτοσύστημα PII* μέσω οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων οδηγεί, εκτός των άλλων, και στη διάσπαση του νερού, ενώ το φωτοσύστημα PI* μέσω διαφορετικών οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων ανάγει το NADPH⁺ σε NADPH (Nicotinamide-Adenine-Dinucleotide-Phosphate), το οποίο στη συνέχεια ανάγει το CO₂ σε υδατάνθρακες.





Σχήμα 9.13: Μεταφορά ηλεκτρικού φορτίου μέσω των θυλακοειδών μεμβρανών κατά τη φωτοσυνθετική διεργασία.

Στο σχήμα 9.13 δίνεται σχηματικά η ενεργειακή εικόνα των δύο φωτοοξειδοαναγωγικών αντιδράσεων, που λαμβάνουν χώρα κατά την ενεργειακή μετατροπή και οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους με αλυσιδωτές αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου (Σχήμα Ζ).

Οι κυριότερες ιδιότητες της φωτοσυνθετικής δραστηριότητας μπορούν να συνοψισθούν ως εξής:

- Το φάσμα απορρόφησης του φωτός είναι ανεξάρτητο από το μ.κ. της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, για μ.κ. μικρότερα από 680 nm (1.8 eV). Αυτό σημαίνει ότι για όλα τα φωτόνια με ενέργεια μεγαλύτερη από 1.8 eV η κβαντική απόδοση είναι πρακτικά ίδια.
- Σε κάθε κέντρο αντίδρασης υπάρχουν εκατοντάδες μόρια, τα οποία απορροφούν τη φωτεινή ενέργεια και τη διοχετεύουν στα φωτοσυστήματα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη συγκέντρωση (αύξηση) της δεσμευόμενης ενέργειας, άρα και αύξηση των αποδόσεων της φωτοσύνθεσης.
- Μεταξύ των δύο φωτοσυστημάτων, τα οποία είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους με αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου, υπάρχει μία περιοχή, η οποία λειτουργεί στιγμιαία ως χώρος αποθήκευσης των ηλεκτρονίων. Αυτή η αποθήκευση (~ 10 ηλεκτρόνια) σκοπό έχει το συγχρονισμό των δύο φωτοσυστημάτων.

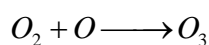
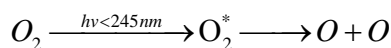
Η ταχύτητα της φωτοσυνθετικής διεργασίας εξαρτάται από την εκφόρτιση του αποθηκευτή. Με τον τρόπο αυτό μπορούν να εξομοιωθούν συνθήκες φωτισμού διαφορετικών εντάσεων (η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας κατά τη διάρκεια της ημέρας είναι διαφορετική).

Καταστροφή του όζοντος της στρατόσφαιρας (τρύπα του όζοντος).

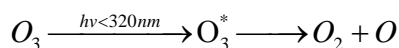
Ένα άλλο πολύ σημαντικό και ενδιαφέρον φαινόμενο, το οποίο είναι αποτέλεσμα μιας φωτοχημικής αντίδρασης, είναι η δημιουργία και η καταστροφή του όζοντος στην στρατόσφαιρα, καθώς και η δημιουργία του στην τροπόσφαιρα, ως αποτέλεσμα ανθρωπογενών δραστηριοτήτων.

Το στρατοσφαιρικό όζον ή αλλιώς το «καλό» όζον δρα ως φίλτρο που προστατεύει όλα τα ενβια όντα από τις επιβλαβείς υπεριώδεις ακτινοβολίες. Η δημιουργία του είναι αποτέλεσμα της φωτοχημικής αντίδρασης του οξυγόνου με υπεριώδη ακτινοβολία μήκους κύματος μικρότερου των 245 nm, η οποία εκπέμπεται από τον ήλιο και εισέρχεται στην ατμόσφαιρα ή ως αποτέλεσμα ηλεκτρικών εκκενώσεων.

Η απορρόφηση από ένα μόριο οξυγόνου ενός φωτονίου ενέργειας που αντιστοιχεί σε μήκη κύματος από την περιοχή του υπεριώδους ($\lambda < 245 \text{ nm}$) έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός ενεργοποιημένου μορίου, το οποίο κατόπιν διασπάται σε δύο ιδιαίτερα δραστικά άτομα οξυγόνου. Κάθε άτομο οξυγόνου κατόπιν αντιδρά με ένα μόριο O_2 προς δημιουργία ενός μορίου όζοντος (O_3).

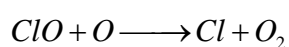
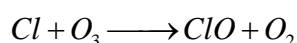
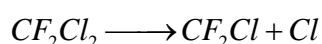
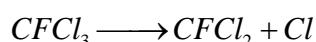


Τα δημιουργούμενα μόρια του όζοντος λειτουργούν κατόπιν ως φίλτρα απορροφώντας την υπεριώδη ακτινοβολία και θωρακίζοντας έτσι την επιφάνεια της Γης από τη υπεριώδη ακτινοβολία που προέρχεται από τον Ήλιο, η οποία προκαλεί βλάβες στο DNA των βιολογικών οργανισμών. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι ακόλουθες



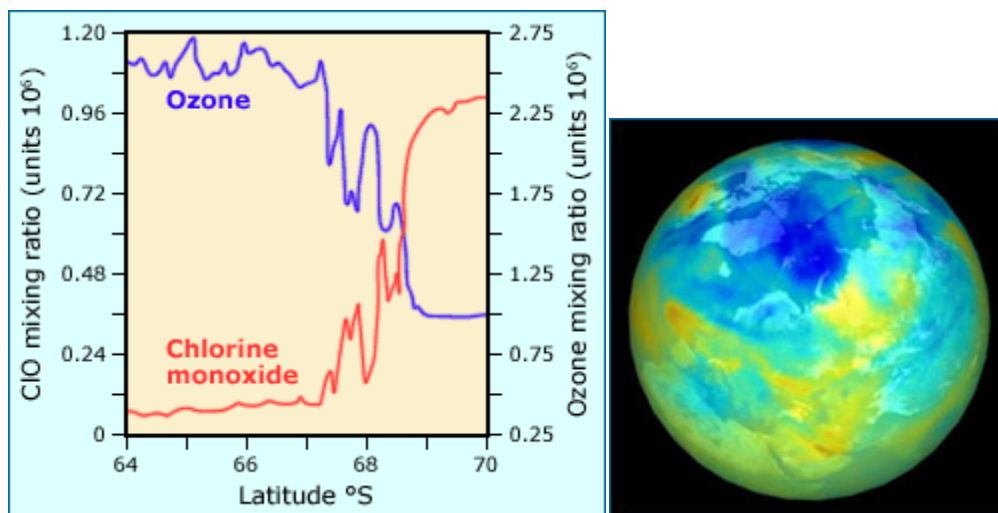
Στη στρατόσφαιρα (15-50 km) βρίσκεται περίπου το 90% του ολικού όζοντος της ατμόσφαιρας της γης. Η μείωση του, γνωστή και ως «τρύπα του όζοντος», από την χρήση ανθρωπογενών χημικών προϊόντων, όπως οι χλωροφθοράνθρακες ($CClF_3$, CCl_2F_2 , κ.α.), τις τελευταίες δεκαετίες του 20^{ου} αιώνα είναι ένα πρόβλημα παγκόσμιας κλίμακας και απασχολεί τόσο την επιστημονική κοινότητα, όσο και την κοινή γνώμη και τις κυβερνήσεις των κρατών. Το υπόλοιπο 10% του όζοντος βρίσκεται στο χαμηλότερο στρώμα της ατμόσφαιρας, την τροπόσφαιρα (0-15 km).

Οι χλωροφθοράνθρακες, οι οποίοι χρησιμοποιούνται ως ψυκτικά, προωθητικά για σπρέι και ως διογκωτικά μέσα, είναι σχετικά αδρανείς χημικές ενώσεις (χρόνος ημίσειας ζωής ~ 100 χρόνια), οι οποίες συσσωρεύονται στην ατμόσφαιρα και κατόπιν εισέρχονται στη στρατόσφαιρα. Ευρισκόμενα εκεί διασπώνται από την υπεριώδη ακτινοβολία του ήλιου, δίνοντας ιδιαίτερα δραστικά άτομα χλωρίου, τα οποία αντιδρούν με το O_3 σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις



Η συνολική αντίδραση οδηγεί στην μείωση του O_3 από τη στρατόσφαιρα. Τα άτομα του χλωρίου παίζουν το ρόλο ενός ομογενούς καταλύτη και οδηγούν στη δημιουργία του ενδιάμεσου προϊόντος, του μονοξειδίου του χλωρίου (ClO). Κάθε άτομο χλωρίου

μπορεί να οδηγήσει στην διάσπαση ~ 100.000 μορίων O₃, πριν το ίδιο απενεργοποιηθεί μέσω άλλων αντιδράσεων. Στο Σχ. 9.14 δίνεται η αλληλεξάρτηση της αύξησης της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του χλωρίου και της ταυτόχρονης μείωσης του όζοντος στη στρατόσφαιρα.



Σχήμα 9.14:(α) Επίδραση του ClO στη μείωση της συγκέντρωσης του O₃ στη στρατόσφαιρα, (β) Δορυφορική λήψη της Γης με εμφανή τη περιοχή με μειωμένη συγκέντρωση του O₃ στη στρατόσφαιρα.

Το όζον χαμηλά στο έδαφος είναι ένας ρύπος που συνδέεται με επεισόδια φωτοχημικού νέφους σε αστικά κέντρα και γύρω από αυτά, όπου μπορεί να προκαλέσει ποικίλα προβλήματα στον άνθρωπο και την φύση, όταν ξεπεραστούν κάποιες οριακές τιμές. Για αυτό τον λόγο έχει επικρατήσει να αποκαλούμε το *τροποσφαιρικό όζον* ως το «κακό» όζον.

Σήμερα γνωρίζουμε ότι η προέλευση του τροποσφαιρικού όζοντος αφενός είναι η φωτοχημική παραγωγή υπό την παρουσία διάφορων πρωτογενών ρύπων (π.χ. οξείδια του αζώτου, υδρογονάνθρακες) και του φωτός, και αφετέρου η μεταφορά στρατοσφαιρικού όζοντος προς την τροπόσφαιρα.

Ακόμα και όταν το όζον είναι σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις η εισπνοή του μπορεί να προκαλέσει μια σειρά από προβλήματα υγείας όπως πόνους στο στήθος, βήχα, ερεθισμό του λαιμού, συμφόρηση, και να επιδεινώσει καρδιακά προβλήματα, βρογχίτιδα, εμφύσημα και άσθμα.

Επιπλέον το όζον λόγω της οξειδωτικής του δράσης είναι και φυτοτοξικό στοιχείο, λόγω της ικανότητας διείσδυσης στους πόρους των φύλλων των φυτών και της οξειδωτικής του δράσης σε πολλά ένζυμα και βιομόρια (μείωση της φωτοσυνθετικής ικανότητας). Όταν βρίσκεται σε μεγάλες συγκεντρώσεις γίνεται επικίνδυνο για τα φυτά και τα δάση, κάνοντας τα πιο ευάλωτα στις αρρώστιες, τα έντομα και τις άσχημες καιρικές συνθήκες.

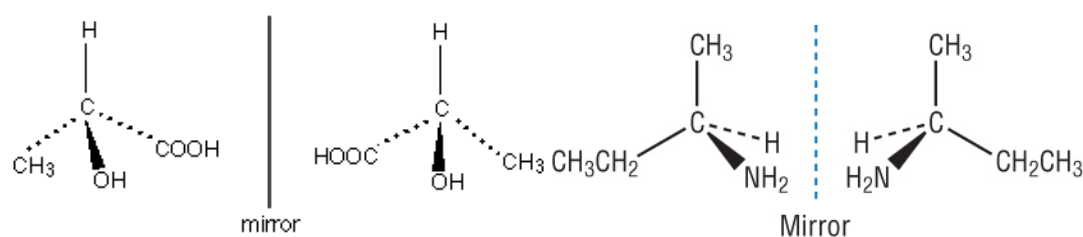
Οπτική Πολωσιμετρία

Πόλωση του φωτός είναι το φαινόμενο κατά το οποίο το φως από μια πηγή ακτινοβολίας το οποίο διαδίδεται με εγκάρσια ηλεκτρομαγνητικά κύματα προς όλες τις διευθύνσεις του χώρου, εξαναγκαστεί, σε ευθύγραμμη διάδοση προς μια και μόνο διεύθυνση του χώρου. Αυτό πραγματοποιείται με τη βοήθεια πρισμάτων (πολωτές).

Οι ουσίες που έχουν την ικανότητα να στρέφουν το επίπεδο πόλωσης του ευθύγραμμου πολωμένου φωτός καλούνται *οπτικά ενεργές ουσίες*.

Η ιδιότητα αυτή αποδίδεται σε *κρυσταλλική* ή σε *ενδομοριακή ασυμμετρία*.

- Η *κρυσταλλική ασυμμετρία* οφείλεται στην εναντιόμορφη διάταξη των υλικών μονάδων στο χώρο, δηλαδή σε κρυσταλλική δομή, που δεν έχει ούτε επίπεδο ούτε κέντρο συμμετρίας.
- Η *ενδομοριακή ασυμμετρία* οφείλεται στην ύπαρξη ασυμμέτρων ατόμων στο μόριο των οπτικά ενεργών ουσιών. Η ύπαρξη ενδομοριακής ασυμμετρίας σε ένα σώμα (ουσία) συνεπάγεται στροφική ικανότητα για το σώμα αυτό ακόμα και όταν βρίσκεται σε υγρή ή αέρια κατάσταση. Οι ενώσεις αυτές είναι ισομερείς και καλούνται οπτικοί αντίποδες ή χειρόμορφες. Δομικά έχουν σχέση αντικειμένου-ειδώλου και διαφέρουν ως προς τη φορά στροφής του επιπέδου του πολωμένου φωτός (Σχ. 9.15). Οι αντίποδες έχουν τις ίδιες φυσικές και χημικές ιδιότητες διαφέρουν όμως στη φορά στροφής (+) δεξιά ή (-) αριστερά και στη βιολογική τους δράση. Επίσης οι ταχύτητες αντίδρασης των δύο αντιπόδων είναι διαφορετικές όταν η αντίδραση γίνεται στο οπτικά ενεργό κέντρο. Το πιο γνωστό παράδειγμα ενδομοριακής ασυμμετρίας μας το δίνει το άτομο του άνθρακα σε μια οργανική ένωση, το οποίο είναι συνδεδεμένο με τέσσερα διαφορετικά άτομα ή ομάδες ατόμων (Σχ. 9.15).



Σχήμα 9.15: Άτομα άνθρακα με ενδομοριακή ασυμμετρία

Οι οπτικά ενεργές ουσίες διακρίνονται ανάλογα με τη φορά στροφής του επιπέδου πόλωσης του ευθύγραμμου πολωμένου φωτός σε *δεξιόστροφες* και *αριστερόστροφες*.

Η γωνία στροφής α , του επιπέδου πόλωσης του ευθύγραμμου πολωμένου φωτός, που προκαλείται από διάλυμα οπτικά ενεργής ουσίας, μετράται με ειδικά όργανα τα οποία ονομάζονται πολωσίμετρα και δίνεται από τη σχέση

$$a = [a]_{\lambda}^t \frac{lC}{100} \quad (9.19)$$

όπου $[a]$ = συντελεστής αναλογίας, ο οποίος ονομάζεται *ειδική στροφική ικανότητα*, l (σε dm) = πάχος της στοιβάδος του οπτικά ενεργού μέσου μέσα από την οποία διέρχεται το πολωμένο φως, C (%w/v) = συγκέντρωση του διαλύματος.

Η ειδική στροφική ικανότητα παριστάνει τη γωνία στροφής για πάχος στοιβάδος 1 dm και συγκέντρωση του διαλύματος 1gr/cm³ και εκφράζεται συνήθως σε μοίρες για τη ράβδωση D του νατρίου. Εξαρτάται από τη θερμοκρασία, το μήκος κύματος του χρησιμοποιούμενου φωτός και από τη φύση της οπτικά ενεργού ουσίας.

Εάν η συγκέντρωση C του διαλύματος της οπτικά ενεργού ουσίας εκφράζεται σε mol·L⁻¹, τότε η γωνία στροφής υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση

$$a = [a]_{\lambda}^t \frac{lCM}{1000} \quad (9.20)$$

Όπου C =η συγκέντρωση του διαλύματος σε mol·L⁻¹

M =μοριακό βάρος της οπτικά ενεργού ουσίας.

Αντί για την ειδική στροφική ικανότητα χρησιμοποιείται συχνά και η έννοια της *μοριακής στροφικής ικανότητας* $[M]_{\lambda}^t$ που ορίζεται από τη σχέση

$$[M]_{\lambda}^t = [a]_{\lambda}^t \frac{M}{100}$$

Έτσι η σχέση (9.20) γίνεται:

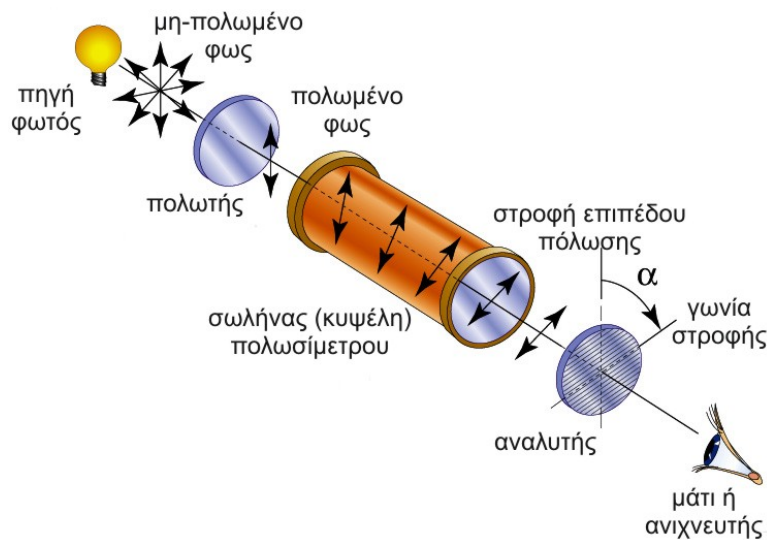
$$a = [M]_{\lambda}^t \frac{lC}{100} \quad (9.21)$$

Για τη μέτρηση της γωνίας στροφής του επιπέδου πόλωσης του πολωμένου φωτός, χρησιμοποιούνται όργανα που λέγονται *πολωσίμετρα* (Σχήμα 9.16).



Σχήμα 9.16. : Πολωσίμετρο

Ο τρόπος λειτουργίας του πολωσιμέτρου, καθώς και η διεξαγωγή των πειραμάτων δίνονται αναλυτικά στις σημειώσεις των εργαστηριακών ασκήσεων.



Σχήμα 9.17: Σχηματική παράσταση του τρόπου λειτουργίας ενός πολωσιμέτρου.

Η αρχή λειτουργίας του οργάνου φαίνεται στο Σχήμα 9.17 και είναι η εξής: Μονοχρωματικό φως μήκους κύματος 589 nm που προέρχεται συνήθως από λάμπα ατμών Na, συγκεντρώνεται με τη βοήθεια αντικειμενικών φακών και περνώντας από τον πολωτή (ακίνητο πρίσμα Nicol), υφίσταται διπλή διάθλαση. Η "τακτική ακτίνα" παθαίνει ανακλασιακώς και απομακρύνεται, ενώ η "έκτακτη ακτίνα" υφίσταται ευθύγραμμη πόλωση. Στη συνέχεια η ευθύγραμμη πολωμένη ακτίνα περνά κατά το ήμισυ από ένα άλλο πρίσμα Nicol, το πάχος του οποίου είναι ίσο με το μισό του πάχους του πολωτή και στη συνέχεια περνά από το σωλήνα, ο οποίος ονομάζεται *πολωσιμετρική κυψέλη*, όπου βρίσκεται το προς εξέταση διάλυμα. Από τη *πολωσιμετρική κυψέλη* η ακτίνα περνά διαδοχικά στον αναλυτή, που είναι ένα περιστρεφόμενο πρίσμα Nicol και η αρχική του θέση είναι κάθετη με τον πολωτή, κατόπιν από σύστημα φακών και τέλος προσπίπτει στο σύστημα του οπτικού πεδίου, που προσδιορίζει τη γωνία στροφής

- Από τη γωνία στροφής α και τη σχέση της πολωσιμετρίας υπολογίζεται, είτε η ειδική στροφική ικανότητα μιας ουσίας, αν χρησιμοποιηθεί διάλυμα γνωστής συγκέντρωσής της, είτε η συγκέντρωση της ουσίας αν είναι γνωστή η ειδική στροφική της ικανότητα.

Η οπτική πολωσιμετρία χρησιμοποιείται

- στη βιομηχανία τροφίμων: ταυτοποίηση σακχάρων σε διάλυμα ή εύρεση συγκέντρωσης σακχαρούχων διαλυμάτων.
- στη βιομηχανία φαρμάκων και αρωμάτων: έλεγχος καθαρότητας φαρμακευτικών παρασκευασμάτων και αιθέριων ελαίων.
- στα νοσοκομεία: εξετάσεις σακχάρων και πρωτεϊνών στα ούρα.
- στα χημικά εργαστήρια: εκπαιδευτικές και ερευνητικές εφαρμογές.

ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΓΕΝΙΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

- 1) Δώστε την κανονική κατάσταση (στερεό, υγρό ή αέριο) καθεμιάς από τις ακόλουθες ενώσεις:
 - α. Υδρογονοτριτυλικό κάλιο (λευκή τρυγία)
 - β. Οξυγόνο
 - γ. Άνθρακας (διαμάντι)
 - δ. Βρώμιο
- 2) Χρησιμοποιώντας επιστημονικό συμβολισμό, μετατρέψτε:
 - α. 6,15 ps σε s
 - β. 3,781 μm σε m
 - γ. 1,546 Å σε m
 - δ. 9,7 mg σε g
- 3) Χρησιμοποιώντας επιστημονικό συμβολισμό, μετατρέψτε:
 - α. 8,55 km σε m
 - β. 1,98 ns σε s
 - γ. 2,54 cm σε m
 - δ. 6,923 μg σε g
- 4) Εκφράστε τις ακόλουθες ποσότητες χρησιμοποιώντας προθέματα και βασικές μονάδες SI. Παραδείγματος χάριν, $1,6 \times 10^{-6}\text{m} = 1,6 \mu\text{m}$. Μία ποσότητα, όπως 0,000168 g θα μπορούσε να γραφεί ως 0,168 mg ή 168 μg.
 - α. $1,84 \times 10^{-9}\text{m}$
 - β. $5,67 \times 10^{-12}\text{s}$
 - γ. $7,85 \times 10^{-3}\text{g}$
 - δ. $9,7 \times 10^3\text{m}$
 - ε. 0,000732 s
 - στ. 0.000000000154 m
- 5) Δείγμα ανθρακικού νατρίου μάζας 15,9 g προστίθεται σε διάλυμα οξικού οξέος που ζυγίζει 20,0 g. Οι δύο ουσίες αντιδρούν ελευθερώνοντας αέριο διοξείδιο του άνθρακα στην ατμόσφαιρα. Στο τέλος της αντίδρασης το περιεχόμενο του δοχείου αντίδρασης ζυγίζει 29,3 g. Πόση είναι η μάζα του διοξειδίου του άνθρακα που ελευθερώθηκε σε αυτή την αντίδραση;
- 6) Σύρμα σιδήρου που ζυγίζει 5,6 g τοποθετείται σε ποτήρι και καλύπτεται με 15,0 g αραιού υδροχλωρικού οξέος. Το οξύ αντιδρά με το μέταλλο και εκλύεται υδρογόνο στην ατμόσφαιρα. Μετά την αντίδραση, το περιεχόμενο του ποτηριού ζυγίζει 20,4 g. Πόση είναι η μάζα του υδρογόνου που παράχθηκε σε αυτή την αντίδραση;
- 7) Το όξινο συστατικό του ξιδιού είναι το οξικό οξύ. Ένα δείγμα ορισμένου ξιδιού, όγκου 10,0 mL, περιέχει 483 mg οξικού οξέος. Πόση είναι η μάζα του οξικού οξέος σε μικρογραμμάρια;
- 8) Ένα μικροσκοπικό σωματίδιο αιωρούμενο σε διάλυμα έχει όγκο $1,4 \mu\text{m}^3$. Πόσος είναι ο όγκος αυτός σε λίτρα;

- 9) Το μεταλλικό νάτριο αντιδρά βίαια με το νερό. Ένα κομμάτι νατρίου μάζας 19,70 g προστέθηκε σε ποτήρι που περιείχε 126,22 g νερού. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης ελευθερώθηκε στο περιβάλλον αέριο υδρογόνο. Στο τέλος, το διάλυμα περιείχε υδροξείδιο του νατρίου και ζύγιζε 145,06 g. Πόσα γραμμάρια υδρογόνου παράχθηκαν;
- 10) Ένα αντιόξινο δισκίο μάζας 0,853 g περιείχε ανθρακικό ασβέστιο ως δραστικό συστατικό και αδρανή συνδετική ύλη. Όταν το δισκίο προστέθηκε σε ένα όξινο διάλυμα που ζύγιζε 56,519 g, ελευθερώθηκε υπό αναβρασμό αέριο διοξείδιο του άνθρακα. Το διάλυμα που προέκυψε ζύγιζε 57,152 g. Πόσα γραμμάρια διοξειδίου του άνθρακα παράχθηκαν;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΤΗΣ ΥΛΗΣ-ΑΕΡΙΑ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

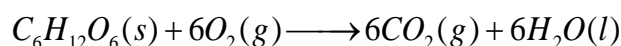
- 1) Πόσα γραμμάρια οξυγόνου (O_2) υπάρχουν σε δεξαμενή 50 L στους 21 °C, όταν η πίεση του O_2 είναι 15.7 atm;
- 2) Να υπολογισθεί η ολική πίεση που εξασκείται από 2 g C_2H_6 και 3 g CO_2 που περιέχονται σε δοχείο 10 L στους 50 °C.
- 3) Η πυκνότητα των ατμών ενός υδρογονάνθρακα με τον εμπειρικό τύπο C_xH_x είναι 2.55 g L^{-1} στους 100 °C υπό πίεση 1 atm. Ποιο είναι το μοριακό βάρος και ο τύπος του υδρογονάνθρακα;
- 4) Να βρεθεί η πυκνότητα σε g L^{-1} και ο συνολικός αριθμός του ανά λίτρο ισομοριακού μίγματος μεθανίου και αιθανίου, που βρίσκεται από πίεση 700 mmHg και συμπεριφερομένου ιδανικώς.
- 5) Να βρεθεί η πίεση, η οποία ασκείται από 1 mole διοξειδίου του θείου εντός δοχείου 10 L στους 127°C, εάν το αέριο συμπεριφέρεται:
 - α. ως ιδανικό και
 - β. ως πραγματικό.

Δίνονται οι σταθερές vanderWaals: $a=6,69 \text{ atm} \cdot L^2 \cdot \text{mole}^{-2}$ και $b=0,0565 \text{ L} \cdot \text{mole}^{-1}$.
- 6) Κατά την εξάτμιση μιας υγρής ουσίας στους 100 °C μετρήθηκε πίεση ίση με 755 mmHg. Ο όγκος 0.548 g ατμού είναι 237 mL. Να υπολογισθεί το MB της ουσίας.
- 7) Ο αέρας που εισέρχεται στους πνεύμονες καταλήγει σε μικρούς σάκους που ονομάζονται κυψελίδες, από όπου κατόπιν το οξυγόνο διαχέεται στο αίμα. Η μέση ακτίνα των κυψελίδων είναι 0.0050 cm και ο αέρας εντός των κυψελίδων περιέχει 14% σε mole οξυγόνο (O_2). Αν η πίεση στις κυψελίδες είναι 1 atm και η θερμοκρασία 37°C, να υπολογισθεί ο αριθμός των μορίων του O_2 σε μία κυψελίδα ($1.7 \cdot 10^{12}$).
- 8) Κατά τη διάρκεια ενός πειράματος φωτοσύνθεσης παράγεται O_2 το οποίο συλλέγεται εντός φιάλης, η οποία περιέχει και ποσότητα νερού. Ο όγκος του O_2 που συλλέχθηκε στους 22 °C και σε ατμοσφαιρική πίεση 1 atm είναι 186 mL. Να υπολογισθεί η μάζα του O_2 , γνωρίζοντας ότι η τάση των ατμών του H_2O στους 22 °C είναι 0.026 atm.
- 9) Να βρεθούν οι μερικές πιέσεις των O_2 , N_2 και CO_2 στις κυψελίδες σύμφωνα με τα παρακάτω δεδομένα: Οι κυψελίδες είναι κορεσμένες με υδρατμούς, των οποίων η τάση των ατμών σε θερμοκρασία δωματίου (25 °C) είναι 0.063 atm, η δε ολική πίεση είναι 1 atm. Η σύσταση των αερίων σε moles είναι: 14% O_2 , 5.6% CO_2 και 80% N_2 .

- 10) Να υπολογισθεί η πίεση που ασκείται από 1 mol SO₂ εντός δοχείου 10 lit στους 127 °C όταν το αέριο συμπεριφέρεται ως ιδανικό και ως πραγματικό. Οι σταθερές VanderWaals είναι α=6.69 atmlit²mole⁻² και β=0.0565 litmole⁻¹.
- 11) Υπολογίστε την πίεση του υδρατμού στους 120 °C, αν 1 mol υδρατμού καταλαμβάνει 32.5 L. Χρησιμοποιείστε την εξίσωση VanderWaals. Συγκρίνετε τα αποτελέσματα με τα αντίστοιχα που δίνει ο νόμος των ιδανικών αερίων. (α=5.46 L² atm mol⁻², β=0.0305 L mol⁻¹)
- 12) Η κρίσιμη θερμοκρασία του CO₂ είναι 31 °C και η κρίσιμη πίεση του 73.1 atm. Να υπολογισθεί ο κρίσιμος όγκος του αερίου, καθώς και η πίεση υπό την οποία 88 g του CO₂ καταλαμβάνουν όγκο 2.5 L στους 40°C, εάν το αέριο συμπεριφέρεται ιδανικά. Ισχύει η σχέση

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

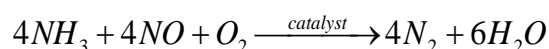
- 13) Ένα αέριο στους 250 K και σε πίεση 15 atm έχει γραμμομοριακό όγκο 12% μικρότερο από αυτόν που υπολογίζεται από την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων. Να υπολογισθούν: (α) ο γραμμομοριακός όγκος του αερίου, (β) ο παράγοντας συμπίεσιμότητας για τις δεδομένες συνθήκες (α) 1.2 L, (β) 0.88.
- 14) Ποια πίεση θα εξασκούσαν 131 g Xe (Ατομικό Βάρος=131) στους 25 °C μέσα σε δοχείο όγκου 1.0 L, αν το Xe συμπεριφερόταν (α) ως ιδανικό αέριο και (β) ως πραγματικό αέριο με σταθερές vanderWaals α=419 L² atmmol⁻² και b=0.051 Lmol⁻¹. (α) 24.4 atm και (β) 21.6 atm;
- 15) Ο συντελεστής συμπίεσιμότητας Z για το CO είναι 1.7412 σε 25 °C και 800 atm. Ποιο είναι το % σφάλμα, αν ο γραμμομοριακός όγκος του CO υπολογισθεί με την εξίσωση των ιδανικών αερίων; (42.6%)
- 16) Σε ύψος 300 Km από την επιφάνεια της γης ένας αστροναύτης βρήκε ότι η ατμοσφαιρική πίεση είναι 10⁻⁸mmHg και η θερμοκρασία 500 K. Να υπολογισθεί ο αριθμός των μορίων που υπάρχουν σε 1 mL σε αυτό το υψόμετρο.
- 17) Μια μεγάλη ποσότητα μεταβολικής ενέργειας στους οργανισμούς προέρχεται από τη βιολογική καύση της γλυκόζης, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση



(s) Στερεό, (l) υγρό, (g) αέριο

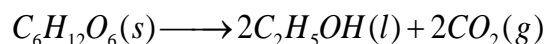
Αν η αντίδραση αυτή λαμβάνει χώρα σε δοχείο, που μπορεί να εκτονωθεί στους 37°C και 760 mmHg (=1 Atm), να υπολογισθεί ο όγκος του CO₂ που παράγεται από 20 g γλυκόζης και περίσσεια οξυγόνου. Αν η αντίδραση λαμβάνει χώρα κάτω από τις ίδιες συνθήκες αλλά παρουσία στοιχειομετρικής ποσότητας O₂, να υπολογισθεί η μερική πίεση των αερίων που υπάρχουν στο δοχείο όταν κατά την αντίδραση καταναλώνεται το 50% της γλυκόζης.

- 18) Ένας τρόπος μείωσης της μόλυνσης από το ρύπο μονοξείδιο του αζώτου (NO) στηρίζεται στην αντίδραση του με αμμωνία, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση



Αν η μερική πίεση του NO στα εξερχόμενα μετά την αντίδραση αέρια είναι 4.5X10⁻⁵atm, πόσα λίτρα NH₃ χρειάζονται ως προς 1 λίτρο εξερχόμενου αερίου σε πίεση 1 atm;

- 19) Η ζύμη, καθώς και άλλοι μικροοργανισμοί μεταβολίζουν τη γλυκόζη σε αιθανόλη με τη διεργασία που ονομάζεται αλκοολική ζύμωση, σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση



(s) Στερεό, (l) υγρό, (g) αέριο

Να υπολογισθεί η μάζα της γλυκόζης που απαιτείται για την παραγωγή 1 L CO₂ σε P=1 atm και T=300 K.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΤΗΣ ΥΛΗΣ-ΥΓΡΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

- 1) Το σημείο ζέσεως του κ-εξανίου είναι 69 °C. Να βρεθεί η τάση των ατμών του εξανίου στους 60 °C θεωρώντας ότι το συγκεκριμένο υγρό δείχνει κανονική συμπεριφορά.

Λύσις

Τα υγρά που παρουσιάζουν κανονική συμπεριφορά (δηλαδή δεν υφίστανται το φαινόμενο της συζεύξεως) ακολουθούν τον κανόνα του Trouton.

Σύμφωνα με τον κανόνα του Trouton στα κανονικά υγρά ισχύει για το θερμοότητα βρασμού και το σημείο ζέσεως του η ακόλουθη σχέση

$$\frac{\Delta H}{T_z} = 21$$

$$\Delta H = 21 (273+69)=7182 \text{ calmole}^{-1}$$

Η τάση των ατμών του κ εξανίου μπορεί να υπολογισθεί από την ολοκληρωμένη εξίσωση του Clausius-Clapeyron

$$\log P_{60} = \log P_{69} - \frac{\Delta H}{2.303R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

Στο σημείο ζέσεως όμως θα είναι P₆₉=760 mmHg. Συνεπώς

$$\log P_{60} = \log P_{69} - \frac{7182}{2.303R} \left(\frac{342 - 333}{333 \times 342} \right)$$

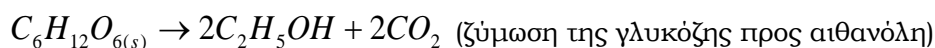
ή logP₆₀=2.75759 και **P₆₀=572.3 mmHg**

- 2) Να υπολογισθεί η τάση των ατμών του νερού στους 85 °C. Το σημείο ζέσεως του νερού είναι 100 °C και η θερμοότητα εξατμίσεως του 40.7 kJmol⁻¹.
- 3) Εάν τα τριχοειδή αγγεία φυτικού οργανισμού έχουν διάμετρο 0.01 mm, να υπολογισθεί μέχρι ποιο ύψος μπορεί να ανέλθει υγρό πυκνότητας 1.3 gcm⁻³ και συντελεστού επιφανειακής τάσης 65 dyncm⁻¹ (g= 980 cm²sec⁻¹) (204 cm).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

- 1) Προβλέψτε για τις ακόλουθες χημικές αντιδράσεις αν η μεταβολή της εντροπίας είναι θετική ή αρνητική





2) Η θερμότητα εξάτμισης ΔH του τετραχλωριδίου του άνθρακα (CCl₄) στους 25 °C είναι 43 kJmol⁻¹. Αν 1 mol υγρού τετραχλωριδίου του άνθρακα στους 25 °C έχει εντροπία 214 JK⁻¹, πόση εντροπία έχει 1 mol του ατμού σε ισορροπία με το υγρό σε αυτή τη θερμοκρασία;

Λύσις

Η μεταβολή της εντροπίας για την εξάτμιση στη θέση ισορροπίας είναι ΔH/T.

Η εντροπία του ατμού ισούται με την εντροπία του υγρού συν τη μεταβολή της εντροπίας.

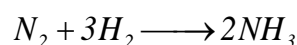
Όταν εξατμίζεται υγρό CCl₄ απορροφάται θερμότητα ΔH=43 kJmol⁻¹ στους 298 K. Η μεταβολή της εντροπίας ΔS είναι

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{43 \times 1000 \text{ Jmol}^{-1}}{298 \text{ K}} = 144 \text{ Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

Η εντροπία ενός mole CCl₄ αυξάνεται κατά 144 JK⁻¹ όταν αυτό εξατμίζεται. Η εντροπία ενός ατμού ισούται με την εντροπία ενός υγρού συν 144 JK⁻¹.

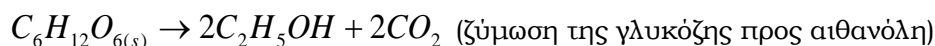
$$\text{Εντροπία ατμού} = (214 + 144) \text{ JK}^{-1} \text{mol}^{-1} = 358 \text{ JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

3) Πόση είναι η μεταβολή της πρότυπης ελεύθερης ενέργειας, ΔG°, για την ακόλουθη αντίδραση στους 25 °C.



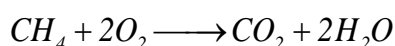
Χρησιμοποιείτε τα δεδομένα στους πίνακες (τέλος κεφαλαίου)

4) Να υπολογισθεί η ΔG° της αντίδρασης



Χρησιμοποιείτε τα δεδομένα στους πίνακες (τέλος κεφαλαίου 3)

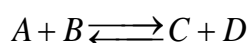
5) Πόση είναι η μεταβολή της πρότυπης ελεύθερης ενέργειας, ΔG°, για την ακόλουθη αντίδραση στους 25 °C.



Χρησιμοποιείτε τα δεδομένα στους πίνακες (τέλος κεφαλαίου 3)

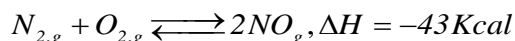
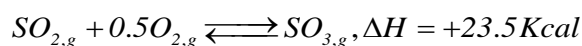
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

1) Τι θα συμβεί στο σύστημα αν τα A, B, C είναι υγρά και το D αέριο το οποίο απομακρύνεται από το σύστημα;



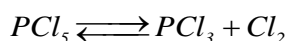
2) Πότε η αύξηση της πίεσης αυξάνει και πότε ελαττώνει την απόδοση μιας αντίδρασης (στην αέρια φάση); Πότε δεν επηρεάζει την απόδοσή της.

3) Ποιά από τις δύο αντιδράσεις:



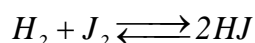
ευνοείται από την αύξηση της θερμοκρασίας και ποια από την αύξηση της πίεσης;

4) Η σταθερά της χημικής ισορροπίας K_c για την αντίδραση



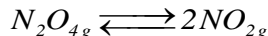
στους 450°C είναι ίση με 30. Αν σ' ένα δοχείο όγκου 0,1 lit εισαχθεί 1 mole PCl_5 πόσα mole PCl_3 και πόσα Cl_2 θα σχηματιστούν στην παραπάνω θερμοκρασία; Πόσα mole PCl_5 θα μείνουν στην κατάσταση της ισορροπίας; (0.79 mol PCl_3 και Cl_2 και 0.21 mol PCl_5).

5) 46 g I_2 και 1 g H_2 θερμαίνονται μέσα σε δοχείο 10 lit στους 480°C. Μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας βρέθηκε ότι έμειναν 2 g I_2 . Να υπολογιστεί η σταθερά ισορροπίας K_c στη θερμοκρασία αυτή για την αντίδραση



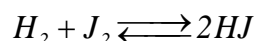
καθώς και τα moles όλων των συστατικών στη θέση ισορροπίας.

6) Για την αντίδραση



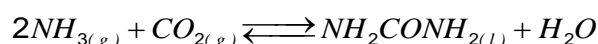
στους 25°C, για ολική πίεση ισορροπίας ίση με 1 atm, βρέθηκε ότι το ποσοστό διάσπασης του N_2O_4 είναι 18,46%. Πόση είναι η K_p της αντίδρασης αυτής στην παραπάνω θερμοκρασία; Πόσος θα είναι ο βαθμός της θερμικής διάσπασης, αν η ολική πίεση ισορροπίας γίνει 10 atm στην ίδια θερμοκρασία;

7) Η σταθερά χημικής ισορροπίας K_c για την αντίδραση



στους 440°C είναι ίση με 49. Αν σ' ένα δοχείο όγκου 10 lit εισαχθούν mole H_2 και 1 mole I_2 , πόσα mole HI θα σχηματιστούν στην ίδια θερμοκρασία; Πόσα mole H_2 και πόσα I_2 θα υπάρχουν στη θέση ισορροπίας;

8) (α) Να βρεθεί η τιμή της σταθεράς χημικής ισορροπίας K στους 25 °C για την αντίδραση

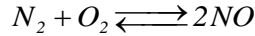


Η μεταβολή της πρότυπης ελεύθερης ενέργειας στους 25°C ισούται με -13.6 kJmol^{-1} .

(β) Γράψτε την έκφραση της σταθεράς K

(αποτέλεσμα, $K=2.4 \cdot 10^2$)

9) Η K_p της αντίδρασης

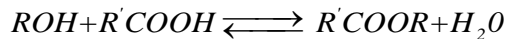


σε διαφορετικές θερμοκρασίες δίνεται στον παρακάτω πίνακα

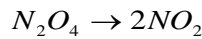
T [K]	2100	2200	2300	2500	2800	3000
$K_p \cdot 10^4$	6.86	11	16.9	36	91.2	166.6

Να βρεθεί η μεταβολή της ενθαλπίας (θερμότητα) της αντίδρασης. (43.84 Kcal)

- 10) Αναμιγνύονται 2 moles αλκοόλης και 2 moles οξέος στους 25 °C. Μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας της εστεροποίησης βρέθηκαν 0.667 moles οξέος. Να βρεθεί η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης στους 35 °C, αν η θερμότητα της αντίδρασης είναι -30 Kcalmole⁻¹



- 11) Να υπολογισθεί η πρότυπη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας, ΔG_o της αντίδρασης



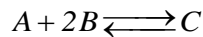
Στους 25 °C όπου $K_p = 0.141$

θα έχουμε

$$\Delta G_o = -RT \ln K_p = -1.987 \cdot 298.2 \cdot 2.303 \log 0.141 = +1160 \text{ (cal mole}^{-1}\text{)}$$

Το αποτέλεσμα αυτό σημαίνει ότι όταν ξεκινάμε από την κατάσταση ισορροπίας $Q_p = 1$, τότε για να μετατραπεί 1 mole NO_2 σε 2 mole N_2O_4 απαιτείται προσφορά θερμότητας. Δηλαδή όπως είναι γραμμένη η συγκεκριμένη αντίδραση από τα αριστερά προς τα δεξιά δεν είναι αυθόρμητη.

- 12) Θεωρούμε την παρακάτω αντίδραση, η οποία λαμβάνει χώρα στους 500 °C στην αέρια φάση



Η ΔG_o στους 500 °C είναι 10 Kcalmol⁻¹.

Έστω ότι αρχικά έχουμε 1 mol A και 2 mol B.

Να υπολογισθούν οι τιμές της συνολικής πίεσης, ώστε στην ισορροπία να υπάρχουν στο δοχείο της αντίδρασης 0.01 ή 0.1 ή 0.5 mol C. Για την αέρια φάση ισχύει

$$K = \frac{P_C}{P_A P_B^2}$$

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΜΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

- 1) Οι μερικοί γραμμομοριακοί όγκοι δύο υγρών A και B σ' ένα μίγμα, στο οποίο το γραμμομοριακό κλάσμα του A είναι 0.3713, είναι 188.2 cm³mol⁻¹ και 176.14 cm³mol⁻¹, αντίστοιχα. Οι γραμμομοριακές μάζες των A και B είναι 241.1 g mol⁻¹ και 198.2 g mol⁻¹. Ποιο είναι ο όγκος διαλύματος μάζας 1.000 kg;
- 2) Στους 25 °C, η πυκνότητα ενός διαλύματος αιθανόλης-νερού 50 τοις εκατό κατά μάζα είναι 0.914 g cm⁻³. Δεδομένου ότι ο μερικός γραμμομοριακός όγκος του νερού στο διάλυμα είναι 17.4 cm³mol⁻¹, υπολογίστε το μερικό γραμμομοριακό όγκο της αιθανόλης.

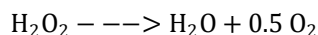
Ο γραμμομοριακός όγκος της καθαρής μεθανόλης είναι $40 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$. Ο όγκος ενός διαλύματος, που περιέχει 1000 g νερού και n mol μεθανόλης, δίνεται από τη σχέση $V = 1000 + 35n + 0,5n^2$. α) Υπολογίστε το μερικό γραμμομοριακό όγκο της μεθανόλης για $n = 0$ και $n = 1$.

- 3) Στους 90°C η τάση ατμών του 1,2-διμεθυλοβενζολίου είναι 20 kPa και αυτή του 1,3-διμεθυλοβενζολίου είναι 18 kPa. Ποια είναι η σύσταση ενός υγρού μίγματος, που βράζει στους 90°C , όταν η πίεση είναι 19 kPa; Ποια είναι η σύσταση του ατμού που παράγεται;
- 4) Ένα διάλυμα βενζολίου-τολουολίου βράζει σε 90°C υπό πίεση 1 atm. Οι τάσεις ατμών του καθарού βενζολίου και του καθарού τολουολίου στη θερμοκρασία αυτή είναι 1022 και 406 mmHg, αντίστοιχα. Υπολογίστε τις συστάσεις του υγρού και του ατμού, υποθέτοντας ότι το διάλυμα είναι ιδανικό.
- 5) Το βενζόλιο και το τολουόλιο σχηματίζουν ιδανικό διάλυμα. Στους 30°C η τάση των ατμών του βενζολίου είναι 0.155 atm και του τολουολίου 0.05 atm. Ποιά είναι η ολική πίεση των ατμών διαλύματος, που αποτελείται από 100 g από το κάθε συστατικό; Ποια η σύσταση της αέριας φάσης;()
- 6) Δύο υγρά A και B σχηματίζουν ιδανικό διάλυμα. Στους 50°C η ολική τάση των ατμών του διαλύματος, που αποτελείται από 2 mol του A και 3 mol του B, είναι 0.33 atm. Με την προσθήκη 1 ακόμη mol του A στο διάλυμα, η τάση των ατμών του αυξάνει σε 0.4 atm. Να υπολογισθούν οι τάσεις των ατμών των καθарών υγρών A και B.()
- 7) Διάλυμα βενζολίου/τολουολίου βράζει στους 90°C υπό πίεση 1 atm. Οι τάσεις των ατμών του καθарού βενζολίου και του καθарού τολουολίου στη θερμοκρασία αυτή είναι 1.34 atm και 0.54 atm αντίστοιχα. Να υπολογισθούν οι συστάσεις στο υγρό και στον ατμό, υποθέτοντας ότι το διάλυμα συμπεριφέρεται ιδανικά.()
- 8) Η τάση ατμών της 2-προπανόλης είναι 50.00 kPa στους 338.8°C , αλλά πέφτει στα 49.62 kPa, όταν 8.69 g μιας μη πτητικής ανόργανης ένωσης διαλυθούν σε 250 g 2-προπανόλης. Υπολογίστε τη γραμμομοριακή μάζα της ένωσης.
- 9) Η προσθήκη 100 g μιας ένωσης σε 750 g CCl_4 χαμηλώνει το σημείο πήξης του διαλύτη κατά 10.5 K. Υπολογίστε τη γραμμομοριακή μάζα της ένωσης.
- 10) Η προσθήκη 5.00 g μιας ένωσης σε 250 g ναφθαλίνης χαμηλώνει το σημείο πήξης του διαλύτη κατά 0.780 K. Υπολογίστε τη γραμμομοριακή μάζα της ένωσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

- 1) Αναφέρατε 4 μεταβλητές ή παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν την ταχύτητα μιας αντίδρασης.
- 2) Το H_2O_2 διασπάται, παρουσία καταλύτη, σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση

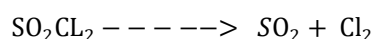


Η μείωση της συγκέντρωσης του H_2O_2 με το χρόνο δίνεται στον παρακάτω πίνακα.

t (min)	C (mol L⁻¹)
0.0	2.540
7.5	1.590
15.0	0.983
22.5	0.617
30.0	0.381

Να αποδειχθεί γραφικά ότι η αντίδραση είναι 1^{ης} τάξης και να υπολογισθούν η σταθερά της ταχύτητας της αντίδρασης k και η ημιπερίοδος ζωής $t_{1/2}$.

- 3) Η προσθήκη ενός καταλύτη σε μία αντίδραση επέφερε μείωση της ενέργειας ενεργοποίησής της κατά 40%. Να υπολογισθεί το ποσοστό επιτάχυνσης της αντίδρασης με την παρουσία του καταλύτη.
- 4) Το σουλφουρυλοχλωρίδιο, SO_2Cl_2 , όταν θερμανθεί διασπάται σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση



Αν η αντίδραση ακολουθεί το νόμο των αντιδράσεων 1^{ης} τάξης και η σταθερά ταχύτητας της διάσπασης είναι $2.2 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$, πόση είναι η συγκέντρωση του SO_2Cl_2 μετά από 3 ώρες; $C_0 = 0.0248 \text{ M} (= \text{mol L}^{-1})$.

- 5) Να υπολογισθεί η ενέργεια ενεργοποίησης για τη διάσπαση του NO_2 προς NO και O_2 , όταν η σταθερά k στους 600 K είναι $83.9 \times 10^{-5} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ και $407 \times 10^{-5} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ στους 640 K.
- 6) Για τη διάσπαση του N_2O_5 υπολογίσθηκαν οι παρακάτω τιμές της σταθεράς k

θ °C	k X10⁵ s⁻¹
25	1.72
35	6.65
45	24.94
55	75.00
65	240.00

Να υπολογισθεί η ενέργεια ενεργοποίησης, ο συντελεστής A και η ημιπερίοδος ζωής στους 50 °C.

- 7) Να υπολογισθεί η μέγιστη ταχύτητα μιας ενζυματικά καταλυόμενης αντίδρασης, που ακολουθεί την κινητική των Michaelis-Menten. Κάτω από ποιες συνθήκες η τιμή της υποδιπλασιάζεται;
- 8) Το πεντοξείδιο του διαζώτου, N_2O_5 , διασπάται κατά τη θέρμανση μέσα σε διαλύτη τετραχλωρίδιο του άνθρακα.



Αν η σταθερά ταχύτητας για τη διάσπαση του N_2O_5 είναι $6,2 \times 10^{-4} / \text{min}$, πόσος είναι ο χρόνος ημιζωής; (Ο νόμος ταχύτητας είναι πρώτης τάξης ως προς N_2O_5). Πόσος χρόνος θα χρειαζόταν, ώστε η συγκέντρωση του N_2O_5 να ελαττωθεί πρώτα στο 25% και κατόπιν στο 12,5% της αρχικής της τιμής;

9) Οι ακόλουθες τιμές της σταθεράς ταχύτητας ελήφθησαν για τη διάσπαση του ιωδιδίου του υδρογόνου σε διάφορες θερμοκρασίες. Παραστήστε γραφικά το λογάριθμο του k έναντι του $1/T$ και από το γράφημα βρείτε την ενέργεια ενεργοποίησης.

Θερμοκρασία (°C)	k (L/mol · s)
440	$2,69 \times 10^{-3}$
460	$6,21 \times 10^{-3}$
480	$1,40 \times 10^{-2}$
500	$3,93 \times 10^{-2}$

10) Το κυκλοπροπάνιο, C_3H_6 , όταν θερμαίνεται, μετατρέπεται στο ισομερές του προπυλένιο, $CH_2=CHCH_3$. Ο νόμος ταχύτητας είναι πρώτης τάξης ως προς το κυκλοπροπάνιο και η σταθερά ταχύτητας είναι $6,0 \times 10^{-4}/s$ στους $500^\circ C$. Αν η αρχική συγκέντρωση του κυκλοπροπανίου είναι $0,0226 \text{ mol/L}$, πόση είναι η συγκέντρωσή του μετά από 899 s ;

11) Για μια ενζυμική αντίδραση δίνονται τα παρακάτω δεδομένα:

[S] (mM)	r (mMs ⁻¹)
0.6	3.3
1.5	6.2
3	8.7
4	9.5
10	12.5
18	14

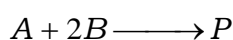
Να γίνουν οι γραφικές παραστάσεις r -[S], r^{-1} - [S]⁻¹ και $r/[S]$ - r και σε κάθε περίπτωση να υπολογισθεί η σταθερά Michaelis.

12) Για μια ενζυμική αντίδραση δίνονται τα παρακάτω δεδομένα:

[S] x 10 ³ (M)	r x 10 ⁵ (mMs ⁻¹)
1	6.5
2	10
4	14.5
6	16.5
8	18
12	19

Η συγκέντρωση του ενζύμου είναι 2 gL^{-1} και το μοριακό του βάρος 50000. Να υπολογισθεί η σταθερά Michaelis και η οριακή ταχύτητα v_{\max} .

13) Για την αντίδραση

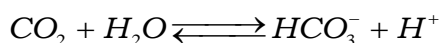


δίνονται τα παρακάτωδεδομένα

$C_A \times 10^2 \text{ (M)}$	$C_B \times 10^2 \text{ (M)}$	$R \times 10^5 \text{ (M s}^{-1}\text{)}$
3.5	2.3	0.5
7	4.6	2
7	9.2	4

Να υπολογισθούν τα x και ψ , καθώς και η σταθερά k στην κινητική εξίσωση $r = kC_A^x C_B^\psi$, η οποία περιγράφει την ταχύτητα σχηματισμού του προϊόντος P.

14) Οι DeVoe και Kistiakowsky το 1961 μελέτησαν την κινητική της ενζυμικής υδρόλυσης του CO_2 με τη βοήθεια του ενζύμου carbonicanhydrase



Στην αντίδραση αυτή το CO_2 μετατρέπεται σε HCO_3^- , μεταφέρεται στο αίμα και κατόπιν μετατρέπεται ξανά σε CO_2 στους πνεύμονες με τη βοήθεια του ίδιου ενζύμου. Για μια αρχική συγκέντρωση του ενζύμου 2.3 nM στη θερμοκρασία των 0.5 °C μετρήθηκαν οι ακόλουθες τιμές της αρχικής ταχύτητας, σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση του CO_2

Αρχική ταχύτητα $\times 10^5 \text{ (Ms}^{-1}\text{)}$	Συγκέντρωση $CO_2 \text{ (mM)}$
2.78	1.25
5	2.5
8.33	5
16.7	20

Να προσδιορισθεί η K_M και η k_2

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Καραϊσκάκης, Φυσικοχημεία, Εκδόσεις Τραυλός-Κωσταράκη
- P.W. Atkins, Φυσικοχημεία, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.
- Δ. Γιαννακουδάκη, Επίτομη Φυσικοχημεία, Εκδόσεις Ζήτη.
- Κατσάνος, Φυσικοχημεία, Εκδόσεις Παπαζήση.
- Ι.Γ. Γεωργάτσου, Εισαγωγή στη Βιοχημεία, Εκδόσεις Γιαχούδη, 2005.
- G. Hammes, Φυσικοχημεία για τις Βιολογικές Επιστήμες, Κωσταράκη, 2012.
- R. Chang, Physical Chemistry for the Chemical and Biological Sciences, University Science Books, 2000.
- Peter Atkins, Julio de Paula Physical Chemistry for the Life Sciences, W. H. Freeman and Company, New York, 2011.
- W. Brey, Physical Chemistry and Its Biological Applications, Academic Press, N.Y., 1978.
- James P. Allen, Biophysical Chemistry, Wiley & Blackwell Publishing, 2008.
- G. Hammes, Physical Chemistry for the Biological Sciences, Wiley, 2007.
- T. Engel, G. Drobny, P. Reid, Physical Chemistry for the Life Sciences, Pearson, Prentice Hall, 2008.
- Adam, Lauger, Stark, Physikalische Chemie und Biophysik, Springer Verlag, 5th Auflage, 2009.

ΦΥΣΙΚΕΣ ΣΤΑΘΕΡΕΣ ΣΕ ΜΟΝΑΔΕΣ SI

Μέγεθος	Σύμβολο	Τιμή	Μονάδες
Ταχύτητα φωτός στο κενό	c	2.998 10⁸	m s ⁻¹
Σταθερά βαρύτητας	g	9.80665	ms ⁻²
Σταθερά Plank	h	6.63 10⁻³⁴	J s
Ατομική Μάζα			
Διηλεκτρική σταθερά κενού	ε₀	8.85 10⁻¹⁴	F cm ⁻¹
Σταθερά Boltzmann	k	1.38 10⁻²³	J K ⁻¹
Αριθμός Avogadro	N	6.02 10²³	mol ⁻¹
Σταθερά Faraday	F=Ne	9.65 10⁴	A s equiv ⁻¹
Στοιχειώδες φορτίο	e	1.6 10⁻¹⁹	A s
Σταθερά των αερίων	R	8.315 1.988 0.8206	J K ⁻¹ mol ⁻¹ cal K ⁻¹ mol ⁻¹ L atm ⁻¹ K ⁻¹ mol ⁻¹
	k_BT	25.7 4.12 x10⁻²¹	meV J
	RT/F	25.693	mV

	J	KJ mol⁻¹	erg	Kcal mol⁻¹	eV
1 J	1	6.0225 10 ²⁰	10 ⁷	1.4395 10 ²⁰	6.2420 10 ¹⁸
1 KJ mol ⁻¹	1.6604 10 ⁻²¹	1	1.6604 10 ⁻¹⁴	2.3900 10 ⁻¹	1.0363 10 ⁻²
1 erg	10 ⁻⁷	6.0225 10 ⁻¹³	1	1.4395 10 ¹³	6.2420 10 ¹¹
1 Kcal mol ⁻¹	6.9467 10 ⁻²¹	4.184	6.9467 10 ⁻¹³	1	4.3361 10 ⁻²
1 eV	1.6021 10 ⁻¹⁹	9.6490 10	1.6021 10 ⁻¹²	2.3068 10	1

Μονάδες πίεσης

1 bar=0.987 atm=10⁵ Nm⁻²=10⁵ Pa=10⁶dyn cm⁻²=750 torr=750 mmHg

ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

Mendeleev's Periodic Table of Elements

1		2		3										4										5										6										7										8										9										10										11										12										13										14										15										16										17										18																																																																																																																																																																																																							
IA		IIA		IIIB										IVB										VB										VIB										VIIB										VIII										IB										IIB										IIIA										IVA										VA										VIA										VIIA										VIIIA																																																																																																																																																																																																																											
1		2		3										4										5										6										7										8										9										10										11										12										13										14										15										16										17										18																																																																																																																																																																																																							
1		2		3										4										5										6										7										8										9										10										11										12										13										14										15										16										17										18																																																																																																																																																																																																							
1	H	1.008	2	He	4.003	3	Li	6.941	4	Be	9.0122	5	B	10.811	6	C	12.011	7	N	14.007	8	O	15.999	9	F	18.998	10	Ne	20.179	11	Na	22.990	12	Mg	24.305	13	Al	26.982	14	Si	28.086	15	P	30.974	16	S	32.065	17	Cl	35.453	18	Ar	39.948	19	K	39.098	20	Ca	40.078	21	Sc	44.956	22	Ti	47.867	23	V	50.942	24	Cr	51.996	25	Mn	54.938	26	Fe	55.845	27	Co	58.933	28	Ni	58.693	29	Cu	63.546	30	Zn	65.39	31	Ga	69.723	32	Ge	72.64	33	As	74.922	34	Se	78.96	35	Br	79.904	36	Kr	83.80	37	Rb	85.468	38	Sr	87.62	39	Y	88.906	40	Zr	91.224	41	Nb	92.906	42	Mo	95.94	43	Tc	(98)	44	Ru	101.07	45	Rh	102.91	46	Pd	106.42	47	Ag	107.87	48	Cd	112.41	49	In	114.82	50	Sn	118.71	51	Sb	121.76	52	Te	127.60	53	I	126.90	54	Xe	131.29	55	Cs	132.91	56	Ba	137.33	57	La	138.91	58	Ce	140.12	59	Pr	140.91	60	Nd	144.24	61	Pm	(145)	62	Sm	150.36	63	Eu	151.96	64	Gd	157.25	65	Tb	158.93	66	Dy	162.50	67	Ho	164.93	68	Er	167.26	69	Tm	168.93	70	Yb	173.04	71	Lu	174.97	72	Hf	178.49	73	Ta	180.95	74	W	183.84	75	Re	186.21	76	Os	190.23	77	Ir	192.22	78	Pt	195.08	79	Au	196.97	80	Hg	200.59	81	Tl	204.38	82	Pb	207.2	83	Bi	208.98	84	Po	(209)	85	At	(210)	86	Rn	(222)	87	Fr	(223)	88	Ra	(226)	89	Ac	227	90	Th	232.04	91	Pa	231.04	92	U	238.03	93	Np	(237)	94	Pu	(244)	95	Am	(243)	96	Cm	(247)	97	Bk	(247)	98	Cf	(251)	99	Es	(252)	100	Fm	(257)	101	Md	(258)	102	No	(259)	103	Lr	(262)	104	Rf	(261)	105	Db	(262)	106	Sg	(266)	107	Bh	(264)	108	Hs	(277)	109	Mt	(268)	110	Uun	(281)	111	Uuu	(272)	112	Uub	(285)	113	Uut	(284)	114	Uuq	(289)	115	Uup	(288)	116	Uuh	(291)	117	Uus	(294)	118	Uuo	(294)

Table of Common Polyatomic Ions

acetate	CH ₃ CO ₂ ⁻	silicate	SiO ₄ ⁴⁻
chloride	Cl ⁻	sulfate	SO ₄ ²⁻
hydroxide	OH ⁻	thiosulfate	S ₂ O ₃ ²⁻
nitrate	NO ₃ ⁻	arsenite	AsO ₃ ³⁻
permanganate	MnO ₄ ⁻	phosphate	PO ₄ ³⁻
carbonate	CO ₃ ²⁻	ammonium	NH ₄ ⁺
chromate	CrO ₄ ²⁻	hydronium	H ₃ O ⁺
dichromate	Cr ₂ O ₇ ²⁻		

Element Categories

- Alkali metals
- Alkaline-earth metals
- Transition metals
- Other metals
- Hydrogen
- Semiconductors
- Halogens
- Noble gases
- Other nonmetals

State of matter at 25 °C

- Gas
- Liquid
- Solid
- Artificially prepared
- Unknown

Selected Oxidation States

Atomic Number: 21

Symbol: Sc

Electron Configuration: [Ar] 3d¹ 4s²

Atomic Mass: 44.956