

Δ. Α. ΓΙΑΝΝΑΚΟΥΔΑΚΗ

**ΦΥΣΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ
ΟΜΟΓΕΝΩΝ ΚΑΙ ΕΤΕΡΟΓΕΝΩΝ
ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ**

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η έκδοση του βιβλίου αυτού έχει αποκλειστικά εκπαιδευτικό χαρακτήρα. Επιδιώκει να εισάγει και αυτό το φοιτητή προοδευτικά στο Αντικείμενο και τη Μεθοδολογία της Φυσικής Χημείας και αποτελεί μαζί με το βιβλίο της Φυσικής Χημείας των Καταστάσεων της Ύλης και της Θερμοδυναμικής τον Πρώτο Κύκλο των μαθημάτων της Φυσικοχημείας.

Σ' αυτό περιέχεται αναλυτικά όλη η ύλη του μαθήματος που αφορά στη Φυσική Χημεία των Ομογενών και Ετερογενών Συστημάτων. Αυτό χωρίζεται σε τρία μέρη.

Στο πρώτο μέρος αναπτύσσονται οι ιδιότητες και η Θερμοδυναμική Συμπεριφορά των Μη Ηλεκτρολυτικών Διαλυμάτων, των Κολλοειδών και των Αδρομερών Συστημάτων Διασποράς καθώς και των Ετερογενών Συστημάτων Επαφής. Εδώ εξετάζονται επίσης και τα ενδιαφέροντα φαινόμενα της Προσροφήσεως και των Διεπιφανειών.

Στο δεύτερο μέρος εξετάζονται κατά απλό τρόπο οι Βασικές Αρχές και Ιδιότητες των Ηλεκτρολυτικών Διαλυμάτων μαζί με την Ιονική Ισορροπία και τη Γαλβανική Συμπεριφορά σε απλά Ηλεκτροχημικά Συστήματα.

Στο τρίτο μέρος παρέχονται κατά πολύ συνοπτικό τρόπο η Κινητική, Φωτόχημική και Φασματομετρική Συμπεριφορά σε απλά Χημικά Συστήματα.

Την Επικ. Καθηγήτρια κ. Ε. Θεοδωρίδου, το Λέκτορα κ. Ν. Μισαηλίδη και τους Τεχνικούς Συνεργάτες στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας κ.κ. Θ. Κανελλόπουλο και Τ. Σαμαρά ευχαριστώ και από τη θέση αυτή για τη βοήθεια που μου προσέφεραν στη διόρθωση των δοκιμίων και του βιβλίου αυτού.

Δ. Α. ΓΙΑΝΝΑΚΟΥΔΑΚΗΣ

Εργαστήριο Φυσικοχημείας
Τμήματος Χημείας Α.Π.Θ.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΜΕΡΟΣ Ι

ΑΠΛΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ

| | Σελ. |
|-----------------------------------------------------------|------|
| Εισαγωγή | 1 |
| 1. ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΚΑΙ ΤΟΥΣ ΔΙΑΛΥΤΕΣ | |
| Γενικές και θερμοδυναμικές έννοιες | 4 |
| Φυσικοχημική συμπεριφορά ύδατος | 10 |
| 2. ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΑΕΡΙΩΝ ΣΕ ΑΕΡΙΑ ΚΑΙ ΣΕ ΥΓΡΑ | |
| Διαλύματα αερίων | 20 |
| Διαλύματα αερίων σε υγρά | 24 |
| 3. ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΥΓΡΩΝ | |
| Διαλύματα πλήρως αναμιγνύομενων υγρών | 30 |
| Συστήματα μερικής αναμιγνύομενων υγρών | 52 |
| Συστήματα μη αναμιγνύομενων υγρών | 58 |
| 4. ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΜΗ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΩΝ ΣΕ ΥΓΡΑ | |
| Γενικά για τις ωσμωτικές ιδιότητες | 67 |
| Ελάττωση τάσεως ατμών | 68 |
| Ανύψωση σημείου ζέσεως και ζεσεοσκοπία | 72 |
| Ταπείνωση σημείου πήξεως και κρυσκοπία | 77 |
| Ώσμωση και ωσμωτική πίεση | 80 |
| Διάχυση μορίων διαλυμένης ουσίας σε αραιά διαλύματα | 94 |

| | |
|------------------------------------------|----|
| Διαλυτότητα στερεών ουσιών σε υγρά | 98 |
|------------------------------------------|----|

5. ΣΤΕΡΕΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ, ΚΡΑΜΑΤΑ ΚΑΙ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΕΩΣ

| | |
|-------------------------------------------------------------------------|-----|
| Γενικά για τα στερεά συστήματα και τα κράματα | 104 |
| Αρχή θερμικής ανάλυσης και καμπύλες αποψύξεως | 107 |
| Θερμοδυναμικά διαγράμματα των τριών κατηγοριών στερεών συστημάτων | 112 |

6. ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ ΚΑΙ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

| | |
|----------------------------------------------------------|-----|
| Κατηγορίες και επιφάνεια κολλοειδών | 131 |
| Προσρόφηση και σημασία αυτής | 135 |
| Εφαρμογή προσροφήσεως στη χρωματογραφία | 149 |
| Διεπιφανειακή ιονανταλλαγή | 157 |
| Μέθοδοι παρασκευής και καθαρισμού κολλοειδών | 166 |
| Γενικές ιδιότητες κολλοειδών συστημάτων | 172 |
| Μέθοδοι θρομβώσεως κολλοειδών | 187 |
| Κολλοειδείς ηλεκτρολύτες και απλή ισορροπία Donnan | 190 |
| Ιδιότητες πηκτών και γαλακτωμάτων | 193 |
| Αιωρήματα αδρομερών σωματιδίων | 200 |

ΜΕΡΟΣ II

ΗΛΕΚΡΟΛΥΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

| | |
|----------------|-----|
| Εισαγωγή | 207 |
|----------------|-----|

1. ΘΕΜΕΛΙΩΔΕΙΣ ΣΧΕΣΕΙΣ, ΝΟΜΟΙ ΚΑΙ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

| | |
|-----------------------------------------|-----|
| Βασικοί ορισμοί | 211 |
| Νόμος του Ohm και απλές μετρήσεις | 212 |
| Νόμοι της ηλεκτρολύσεως, Faraday | 217 |

2. ΑΡΧΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗΣ ΔΙΑΣΤΑΣΕΩΣ

| | |
|------------------------------------------------------------|-----|
| Συντελεστής van't Hoff και βαθμός διαστάσεως | 224 |
| Θεωρία του Arrhenius, για την ηλεκτρολυτική διάσταση | 228 |
| Συμπεριφορά ισχυρών ηλεκτρολυτών | 232 |

3. ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΓΩΓΗ ΤΟΥ ΡΕΥΜΑΤΟΣ

| | |
|----------------------------------------------------------------|-----|
| Ευκίνησια και αριθμοί μεταφοράς ιόντων | 240 |
| Αγωγιμότητα ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων | 249 |
| Απλές εφαρμογές αγωγιμομετρίας ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων | 259 |

4. ΔΥΝΑΜΙΚΑ ΗΜΙΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΚΑΙ ΓΑΛΒΑΝΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

| | |
|----------------------------------------------------------------|-----|
| Γενικά για τα γαλβανικά συστήματα | 265 |
| Θερμοδυναμικές απόψεις για τα απλά γαλβανικά συστήματα | 269 |
| Ηλεκτροχημικές δράσεις στα ηλεκτρόδια και δυναμικά αυτών | 281 |
| Διάφορες εφαρμογές ποτενσιομετρίας | 289 |

5. ΙΟΝΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΣΤΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

| | |
|--------------------------------------------------------|-----|
| Ιονική ισορροπία δυσδιάλυτου ηλεκτρολύτη | 296 |
| Ιονική ισορροπία σε διαλύματα οξέων-βάσεων | 300 |
| Εξουδετέρωση, υδρόλυση, και ρυθμιστικά συστήματα | 310 |

ΜΕΡΟΣ ΙΙΙ

ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ, ΦΩΤΟΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΣΕ ΑΠΛΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

| | |
|----------------|-----|
| Εισαγωγή | 321 |
|----------------|-----|

1. ΚΙΝΗΤΙΚΕΣ ΤΑΞΕΙΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΣΕ ΑΠΛΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

| | |
|----------------------------------------------------------------------|-----|
| Γενικά για την ταχύτητα και τις τάξεις των χημικών αντιδράσεων | 324 |
| Απλές κινητικές σχέσεις αντιδράσεων πρώτης τάξεως | 331 |
| Απλές κινητικές σχέσεις αντιδράσεων δεύτερης τάξεως | 334 |
| Απλές κινητικές σχέσεις αντιδράσεων τρίτης τάξεως | 336 |
| Απλές κινητικές σχέσεις αντιδράσεων μηδενικής τάξεως | 338 |

2. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΣΤΗΝ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΑΠΛΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

| | |
|------------------------------------------------------------------------|-----|
| Εξισώσεις Arrhenius | 339 |
| Ενεργοποιημένο σύμπλοκο και διαγράμματα ενέργειας ενεργοποίησεως | 342 |

3. ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΕ ΑΠΛΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

| | |
|----------------------------------------------------------|-----|
| Απορρόφηση φωτός και θεμελιώδεις νόμοι Φωτοχημείας | 346 |
|----------------------------------------------------------|-----|

| | |
|------------------------------------------------------------------|-----|
| Αρχές φασματοφωτομετρίας ορατού και υπεριώδους | 356 |
| Αρχή φασματομετρίας υπερώθρου και Raman | 359 |
| Φωτοχημικές αντιδράσεις και μελέτη αυτών σε απλά συστήματα | 361 |
| Χημειοφωταύγεια απλών συστημάτων | 377 |

4. ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ NMR, EPR, ΜΑΖΩΝ, ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΚΑΙ ΦΛΟΓΩΝ ΣΕ ΑΠΛΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

| | |
|--------------------------------------------------------------------|-----|
| Αρχές φασματομετρίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) | 382 |
| Αρχές φασματομετρίας ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού | 391 |
| Αρχές φασματομετρίας μαζών | 393 |
| Αρχές φασματομετρίας φωτοηλεκτρονίων | 401 |
| Αρχές φασματομετρίας φλογών | 403 |
| ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ | 407 |

I ΑΠΛΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Συστήματα διασποράς λέγονται γενικά στη φυσικοχημεία αυτά που προκύπτουν από την ανάμιξη δύο ή περισσότερων ουσιών. Από αυτά εξετάζονται από απόψεως διδακτικής σκοπιμότητας κυρίως αυτά που αποτελούνται από δύο συστατικά, δηλ. τα ονομαζόμενα *δ्वαδικά συστήματα*.

Οι δυνατοί συνδυασμοί των τριών καταστάσεων των σωμάτων προς παραγωγή δ्वαδικού συστήματος διασποράς είναι εννέα, δηλ. οι ακόλουθοι:

1. A/A Αέριο σε Αέριο
2. Y/A Υγρό σε Αέριο
3. Σ/A Στερεό σε Αέριο
4. A/Y Αέριο σε Υγρό
5. Y/Y Υγρό σε Υγρό
6. Σ/Y Στερεό σε Υγρό
7. A/Σ Αέριο σε Στερεό
8. Y/Σ Υγρό σε Στερεό
9. Σ/Σ Στερεό σε Στερεό.

Σε κάθε δ्वαδικό σύστημα διακρίνουμε γενικά την ουσία που βρίσκεται σε διαμερισμό ή διασπορά και τη διαμερίζουσα ή διασπείρουσα ουσία. Η διασπείρουσα ουσία ονομάζεται γενικά *μέσο διασποράς*.

Ο Wolfgang Ostwald ανάλογα με τις διαστάσεις των σωματιδίων της ουσίας που βρίσκεται σε διασπορά ταξινόμησε τα συστήματα διασποράς στις ακόλουθες τρεις τάξεις: Αδρομερή, Κολλοειδή, Μοριακά.

Αδρομερή είναι τα συστήματα διασποράς, στα οποία τα σωματίδια της ουσίας που βρίσκεται σε διασπορά έχουν διαστάσεις μεγαλύτερες των $5 \cdot 10^{-5}$ cm, είναι δε ορατά με το κοινό μικροσκόπιο και σε ορισμέ-

νες περιπτώσεις με γυμνό οφθαλμό. Επομένως αυτά είναι ετερογενή συστήματα, που αποτελούνται από δύο ευδιάκριτες φάσεις, τη φάση που βρίσκεται σε διασπορά και τη διασπείρουσα φάση.

Κολλοειδή είναι τα συστήματα διασποράς, στα οποία τα σωματίδια της ουσίας που βρίσκεται σε διασπορά έχουν διαστάσεις μικρότερες των $5 \cdot 10^{-5}$ cm και μεγαλύτερες των 10^{-7} cm, δεν είναι ορατά με το κοινό μικροσκόπιο, γίνονται όμως ορατά (εμμέσως) με το υπερμικροσκόπιο (δια του φαινομένου της περιθλάσεως του φωτός). Και στα συστήματα αυτά διακρίνουμε δύο φάσεις, τη φάση σε διασπορά ή διαμερισμό (εσωτερική φάση) και τη διασπείρουσα ή διαμερίζουσα φάση (εξωτερική φάση). Τα κολλοειδή παριστούν και αυτά *ιδιάζουσα κατάσταση* της ύλης, στην οποία μπορούν να περιπέσουν όλες σχεδόν οι χημικές ουσίες υπό ορισμένες ευνοϊκές ή κατάλληλες συνθήκες, ανεξάρτητα από τη σύστασή τους.

Μοριακά είναι τα συστήματα, στα οποία τα σωματίδια της ουσίας που βρίσκεται σε διασπορά ή διαμερισμό έχουν διαστάσεις μικρότερες των 10^{-7} cm, δηλ. αυτά έχουν διαστάσεις συνηθισμένων απλών μορίων. Αυτά δεν είναι ορατά ούτε με το υπερμικροσκόπιο. Επομένως στα συστήματα αυτά δε διακρίνουμε δύο φάσεις, αλλά μια που αποτελείται από δύο συστατικά. Επομένως τα μοριακά συστήματα είναι ομογενή. Έχουν δηλ. την ίδια χημική σύσταση και τις ίδιες ιδιότητες σε οποιοδήποτε μέρος ή σημείο αυτών. Τα ομογενή αυτά συστήματα λέγονται γενικά στη φυσικοχημεία *διαλύματα*, τα δε συστατικά τους, δηλ. η ουσία σε διαμερισμό και η διασπείρουσα ουσία, ονομάζονται *διαλυμένη ουσία* και *διαλυτικό μέσο* ή *διαλύτης* αντίστοιχα.

Παρακάτω παρέχονται υπό μορφή πίνακα οι τρεις τάξεις των συστημάτων διασποράς με τα κυριότερα χαρακτηριστικά γνωρίσματά τους.

Εκτός από την περίπτωση A/A σ' όλα τα άλλα συστήματα συναντούμε και τις τρεις τάξεις των συστημάτων διασποράς (Μοριακά, Κολλοειδή, Αδρομερή).

Στην περίπτωση A/A έχουμε μόνο μοριακά συστήματα, διότι, όπως είδαμε, η ανάμιξη δύο αερίων οδηγεί πάντοτε σε ομογενές μίγμα μοριακής διασποράς.

Μαζί με τα συστήματα διασποράς εξετάζονται συνήθως και τα ονομαζόμενα *συστήματα επαφής*, δηλ. τα ετερογενή συστήματα που δημιουργούνται με τη χωρίς διασπορά επαφή δύο ή περισσότερων ουσιών. Τα συστήματα αυτά χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη *ιδιάζουσας επιφανείας διαχωρισμού*, δηλ. χαρακτηριστικής *διεπιφανείας*. Πολλά από τα χαρακτηριστικά φαινόμενα των διεπιφανειών εξετάζονται επίσης

στο μέρος αυτό, όπως π.χ. τα φαινόμενα της κατανομής, της προσροφήσεως και του σχηματισμού και συμπεριφοράς των υμενίων.

ΤΑΞΕΙΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ ΚΑΙ ΓΝΩΡΙΣΜΑΤΑ ΑΥΤΩΝ

| | Μέγεθος σωματιδίων (Διάμετρος) | Κυριότερα χαρακτηριστικά γνωρίσματα |
|----------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. Αδρομερή (Ετερογενή) | $> 0,5 \mu$ ($> 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$) | Δε διέρχονται από τους κοινούς ηθμούς. Δεν παρουσιάζουν διάχυση. Είναι ορατά με το κοινό μικροσκόπιο. |
| 2. Κolloειδή | 0,5 μ έως 1 μm ($5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$) | Διέρχονται από τους κοινούς ηθμούς. Δε διέρχονται από τους υπερηθμούς. Εμφανίζουν πολύ μικρή ταχύτητα διαχύσεως. Δεν είναι ορατά με το μικροσκόπιο. Γίνονται ορατά με το υπερμικροσκόπιο (λόγω περιθλάσεως του φωτός). |
| 3. Μοριακά (Διαλύματα) (Ομογενή) | $< 1 \mu\text{m}$ ($< 1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$) | Διέρχονται από τους υπερηθμούς. Παρουσιάζουν μεγάλη ταχύτητα διαχύσεως και διαπιδύσεως. Δεν είναι ορατά ούτε με το υπερμικροσκόπιο. |

Κατ' αρχή όμως θα ασχοληθούμε με τη γενική μελέτη της συμπεριφοράς των διαλυμάτων, τα οποία παρουσιάζουν και το μεγαλύτερο φυσικοχημικό ενδιαφέρον. Άλλωστε η γνώση της συμπεριφοράς των διαλυμάτων είναι απαραίτητη για τη μελέτη της συμπεριφοράς και των ιδιοτήτων των άλλων συστημάτων διασποράς και επαφής.

1

ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΚΑΙ ΤΟΥΣ ΔΙΑΛΥΤΕΣ

ΓΕΝΙΚΕΣ ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ

Όπως είδαμε, διαλύματα ονομάζονται γενικά τα ομογενή (μονοφασικά) συστήματα χημικών ουσιών, τα οποία έχουν την ίδια χημική σύσταση και τις ίδιες ιδιότητες σε οποιοδήποτε μέρος τους.

Όταν π.χ. μικρή σχετικά ποσότητα απόλυτης αιθυλικής αλκοόλης προστίθεται σε αποσταγμένο νερό, λέμε ότι σχηματίζεται υδατικό διάλυμα αιθυλικής αλκοόλης. Η αιθυλική αλκοόλη, και γενικά η ουσία που βρίσκεται στο σύστημα σε μικρότερη αναλογία, ονομάζεται *διαλυμένη*, το δε νερό, και γενικά η ουσία που βρίσκεται στο σύστημα σε μεγαλύτερη αναλογία, λέγεται *διαλυτικό μέσο ή διαλύτης*.

Στην περίπτωση όμως που το ένα συστατικό του διαλύματος είναι υγρό και το άλλο στερεό ή αέριο, λέμε διαλύτη πάντοτε το υγρό και διαλυμένη το στερεό ή το αέριο, ακόμη και αν το στερεό ή το αέριο είναι σε μεγαλύτερη αναλογία από το υγρό.

Το μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα διαλύματα με υγρό διαλύτη και από αυτά τα υδατικά διαλύματα.

Ας θεωρήσουμε δύο υγρές ουσίες, οι οποίες αναμιγνύονται σε οποιαδήποτε αναλογία. Αν φέρουμε αυτές σε επαφή, αποτελούν στην αρχή δύο στιβάδες, οι οποίες με την πάροδο του χρόνου εισχωρούν δι' αμοιβαίας διαχύσεως η μια μέσα στην άλλη και σχηματίζουν ομογενές σύστημα, δηλ. διάλυμα, που έχει την ίδια σύσταση και τις ίδιες ιδιότητες σε οποιοδήποτε μέρος του. Το φαινόμενο αυτό της αμοιβαίας διαχύσεως είναι αυθόρμητο.

Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας ΔG κατά τη διεργασία αυτή είναι αρνητική. Δηλ. η ελεύθερη ενέργεια του διαλύματος που προέκυψε μετά την ανάμιξη των δύο υγρών είναι μικρότερη του αθροίσματος των ελεύθερων ενεργειών των δύο ουσιών που αναμίχθηκαν.

Αλλά και η εντροπία του συστήματος είναι μεγαλύτερη της εντρο-

πίας των δύο συστατικών. Έχουμε δηλ. και αύξηση της εντροπίας ($\Delta S > 0$). Επομένως το σύστημα περιπίπτει σε μια πιθανότερη κατάσταση. Εφόσον λοιπόν ο σχηματισμός του διαλύματος αυτού συνοδεύεται από τελική ελάττωση της ελεύθερης ενέργειας, θα έχουμε και παραγωγή κάποιου έργου. Συνεπώς για το διαχωρισμό του συστήματος στα συστατικά του πρέπει να δαπανήσουμε έργο. Αυτό πράγματι παρατηρείται σχεδόν σ' όλες τις περιπτώσεις των διαλυμάτων της κατηγορίας αυτής.

Σύμφωνα με την κινητική θεωρία των μορίων μπορούμε να παραβάλλουμε το φαινόμενο της αμοιβαίας διαλύσεως των δύο υγρών ουσιών προς την αμοιβαία λόγω διαχύσεως ανάμιξη δύο αερίων. Πρέπει δηλαδή να δεχθούμε ότι η τάση των μορίων προς διάχυση και εξάπλωση υπάρχει και στην υγρή κατάσταση των σωμάτων.

Ένας άλλος παράγοντας που καθορίζει την αμοιβαία διαλυτότητα δύο χημικών ουσιών είναι η σχέση των δυνάμεων συνοχής μεταξύ των μορίων κάθε ουσίας ως προς τις δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων των δύο συστατικών στο διάλυμα. Όσο μεγαλύτερες είναι οι δυνάμεις συνάφειας ως προς τις δυνάμεις συνοχής, τόσο μεγαλύτερη διαλυτότητα των δύο ουσιών θα έχουμε. Κατά κανόνα:

Η αμοιβαία διαλυτότητα δύο ουσιών είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο συγγενέστερες από χημικής απόψεως είναι οι δύο ουσίες.

Έτσι οι οργανικές ουσίες είναι ευδιάλυτες μεν σε οργανικούς διαλύτες, αδιάλυτες δε συνήθως στο H_2O . Με την εισαγωγή όμως στις οργανικές ενώσεις σουλφονικών ομάδων, $-SO_2OH$, δια σουλφουρώσεως, καθίστανται και αυτές διαλυτές στο H_2O , διότι οι σουλφονικές ομάδες έχουν μεγάλη συγγένεια προς το H_2O . Αυτή η διαλυτοποίηση των οργανικών ουσιών στο H_2O με την εισαγωγή σουλφονικών ομάδων στο μόριό τους βρίσκει σημαντική εφαρμογή στη βιομηχανία των χρωμάτων και φαρμάκων, για την αύξηση γενικά της διαλυτότητας των ουσιών αυτών στο H_2O . Η εισαγωγή των σουλφονικών ομάδων δε συνεπάγεται ουσιώδη αλλοίωση της χροιάς ή της φαρμακολογικής δράσεως των αντίστοιχων ουσιών.

Όπως είπαμε, κατά τη διάλυση μιας ουσίας μέσα σε μια άλλη τα μόρια του διαλύτη παρεμβαλλόμενα μεταξύ των μορίων της ουσίας προς διάλυση επιφέρουν το διαμερισμό αυτής μέχρι μοριακής διασποράς. Σε ορισμένες όμως περιπτώσεις μόρια της διαλυμένης ουσίας δε βρίσκονται στο διάλυμα υπό την απλή μονομοριακή μορφή, αλλά σε συζεύματα ή συσσωματώματα δύο ή περισσότερων μορίων. Και το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στη φυσικοχημεία με τον όρο *σύζευξη των μορίων*. Από τις χημικές ουσίες που παρουσιάζουν το φαινόμενο της συζεύσεως και στην κατάσταση της διαλύσεως, ιδιαίτερο ενδιαφέρον εμφανίζουν

και πάλι οι αλκοόλες και τα οργανικά οξέα, όπου το φαινόμενο της συζεύξεως οφείλεται στην παρουσία ατόμου υδρογόνου ενωμένου με άτομο οξυγόνου που μπορεί να σχηματίσει γέφυρα υδρογόνου με άλλο όμοιο μόριο. Αν το υδρογόνο αυτό αντικατασταθεί από άλλο στοιχείο ή ομάδα, τότε οι αντίστοιχες ουσίες παύουν να εμφανίζουν το φαινόμενο της συζεύξεως, οπότε στα διαλύματά τους βρίσκονται υπό τη μονομοριακή (μονομερή) μορφή.

Στην περίπτωση της διαλύσεως μιας ουσίας σ' ένα διαλύτη υπό μορφή απλών μορίων ή ιόντων αυτά είναι γενικώς περιβεβλημένα υπό «ατμόσφαιρας μορίων» του διαλυτικού μέσου, τα οποία συνδέονται ισχυρά με τα διασπαρμένα μόρια ή ιόντα και τα ακολουθούν, λίγο ή πολύ, κατά τη θερμική τους κίνηση.

Προκειμένου περί ιοντικών ουσιών πρέπει, όπως είπαμε, για να υπερνικηθούν οι δυνάμεις μεταξύ των ιόντων και να διαχωρισθούν αυτά, το υγρό διαλυτικό μέσο να έχει μεγάλη σχετικά διηλεκτρική σταθερά.

Για να παραμείνουν δε γενικά τα μόρια ή τα ιόντα μέσα στο διαλυτικό μέσο σχετικά μακριά μεταξύ τους και για να μην επιδράσουν ξανά οι δυνάμεις συνοχής και γενικότερα οι ελκτικές δυνάμεις και ξαναπροκαλέσουν τη συσσωμάτωσή τους, πρέπει αυτά να περιβληθούν μόνιμα από μόρια του διαλύτη.

Το σπουδαιότατο αυτό φαινόμενο της μόνιμης περιβολής των διασπαρμένων μορίων ή ιόντων υπό των μορίων του υγρού διαλύτη ονομάσθηκε, όπως είπαμε, *επιδιαλύτωση*. Η επιδιαλύτωση ονομάζεται πολλές φορές και *διαλύτωση* των μορίων ή ιόντων. Όταν δε σαν διαλύτης χρησιμοποιείται το H_2O , τότε ονομάζεται ειδικότερα *εφυδάτωση* ή *υδάτωση των μορίων ή ιόντων*.

Προϋπόθεση για την ισχυρή πρόσφυση και δέσμευση των μορίων του διαλύτη στα μόρια ή ιόντα της διαλυμένης ουσίας είναι, σ' ό,τι αφορά το διαλυτικό μέσο, η ύπαρξη διπολικότητας ή πολικότητας στα μόριά του. Για το λόγο αυτό το H_2O , η υγρή NH_3 , το υγρό HF , το υγρό SO_2 που έχουν στην υγρή κατάσταση ασύμμετρη δομή, εμφανίζουν έντονη πολικότητα και συνεπώς είναι άριστα διαλυτικά μέσα, κυρίως ανόργανων ενώσεων.

Για τη διάλυση όμως οργανικών ουσιών καταλληλότερα είναι άλλα διαλυτικά συστήματα, κυρίως οργανικές ενώσεις ή μίγματα αυτών με νερό. Οι κυριότερες οργανικές ουσίες που χρησιμοποιούνται σήμερα στην έρευνα σαν διαλυτικά μέσα σε μίγματα με νερό είναι: η μεθυλική και η αιθυλική αλκοόλη, το διμεθυλοφορμαμίδιο και διμεθυλοακεταμίδιο, το ακετονιτρίλιο, το διμεθυλοσουλφοξείδιο, το διοξάνιο, το τετραϋδροφουράνιο κ.ά.

Τα διαλυτικά μέσα που δεν περιέχουν νερό χαρακτηρίζονται ως

άνυδρα διαλυτικά συστήματα. Τα άνυδρα αυτά διαλυτικά μέσα χρησιμοποιούνται τα τελευταία χρόνια πάρα πολύ σε διάφορους κλάδους και στις διάφορες μεθόδους της φυσικοχημείας. Έτσι έχουν διαμορφωθεί σήμερα και επί μέρους κλάδοι φυσικοχημικών μεθόδων ή τομέων που χαρακτηρίζονται ως *άνυδροι*, π.χ. «Άνυδρη φασματομετρία», «Άνυδρη πολαρογραφία», «Άνυδρη αγωγιμομετρία», «Άνυδρη χρωματογραφία», κ.ά.

Η Φυσικοχημεία στα μη υδατικά αυτά διαλυτικά συστήματα και στα μίγματα τους με H_2O αποκτά καθημερινά μεγαλύτερη σημασία. Μέσα σ' αυτά πραγματοποιούνται δράσεις εντελώς διαφορετικές από εκείνες που συμβαίνουν μέσα σε απλά υδατικά διαλύματα.

Όπως και αν έχει όμως το πράγμα, τα υδατικά διαλύματα εξακολουθούν να κατέχουν και σήμερα την πρώτη θέση και να αποτελούν το κέντρο θάρους του ενδιαφέροντός μας τόσο από ερευνητικής, όσο και από πρακτικής απόψεως. Έτσι το H_2O δεν παύει να είναι το σπουδαιότερο διαλυτικό μέσο. Γι' αυτό το λόγο στα συστήματα διασποράς εξετάζεται και η όλη φυσικοχημική συμπεριφορά του νερού.

ΙΔΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ ΤΩΝ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΩΝ ΜΕΓΕΘΩΝ ΚΑΤΑ ΤΟ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ ΤΟΥΣ

Στα διαλύματα υφίσταται γενικά, όπως και στα αέρια, η έννοια της ιδανικότητας της συμπεριφοράς τους. Στα ιδανικώς συμπεριφερόμενα διαλύματα δεχόμαστε ότι οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων των συστατικών είναι πολύ μικρές ή ότι οι μεταξύ των μορίων ασκούμενες, μικρές οπωσδήποτε, δυνάμεις είναι όλες ίσες, ανεξάρτητα αν τα μόρια είναι όμοια ή ανόμοια. Δεχόμαστε επίσης ότι κατά την ανάμιξη των συστατικών δε συμβαίνει καμμία μεταβολή στην εσωτερική ενέργεια του συστήματος. Τα ιδανικά διαλύματα έχουν αυστηρά προσθετικές ιδιότητες, όπως π.χ. γραμμομοριακό όγκο, δείκτη διαθλάσεως, ρευστότητα, τάση κεκορεσμένων ατμών κ.ά. Έτσι κάθε μέση γραμμομοριακή ιδιότητα X_m ενός ιδανικά συμπεριφερόμενου διαλύματος θα δίνεται από τη σχέση:

$$X_m = N_1 X_1 + N_2 X_2,$$

όπου X_1 είναι η γραμμομοριακή ιδιότητα του συστατικού 1, γραμμομοριακού κλάσματος N_1 και X_2 η γραμμομοριακή ιδιότητα του 2, γραμμομοριακού κλάσματος N_2 .

Έτσι μπορούμε να υπολογίσουμε τις γραμμομοριακές ιδιότητες των ιδανικά συμπεριφερόμενων διαλυμάτων, όταν γνωρίζουμε τις γραμμομοριακές ιδιότητες των συστατικών τους.

Γενικότερα μπορούμε να πούμε ότι:

Κατά την ανάμιξη δύο συστατικών προς παραγωγή ιδανικού διαλύματος ο όγκος αυτού είναι ακριβώς ίσος με το άθροισμα των όγκων των συστατικών και κανένα θερμικό αποτέλεσμα δε συμβαίνει κατά τη δημιουργία του ιδανικού διαλύματος.

Στην περίπτωση μη ιδανικών διαλυμάτων παρατηρείται, όπως είπαμε, μεταβολή του όγκου κατά την ανάμιξη των συστατικών, η οποία συνοδεύεται από αισθητό θερμικό αποτέλεσμα. Έτσι υπενθυμίζουμε ότι, όταν η αιθυλική αλκοόλη αναμιγνύεται με το νερό έχουμε ελάττωση του όγκου και ανύψωση αισθητή της θερμοκρασίας.

Είδαμε επίσης ότι σε ιδανικά συμπεριφερόμενες διαλυμένες ουσίες ισχύει η σχέση

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln C_i.$$

Αν αντί της C_i , για την έκφραση της περιεκτικότητας της διαλυμένης ουσίας, χρησιμοποιηθεί το γραμμομοριακό κλάσμα, τότε θα έχουμε:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln N_i.$$

Το μ_i^* στην περίπτωση αυτή δίνει το χημικό δυναμικό του συστατικού i σε καθαρή κατάσταση ($N_i = 1$).

Άρα ο όρος $RT \ln N_i$ δίνει τη διαφορά, $(\mu_i - \mu_i^*)$ μεταξύ του χημικού δυναμικού συστατικού i σε ένα ιδανικό διάλυμα και του χημικού δυναμικού του ίδιου συστατικού σε καθαρή κατάσταση.

Επειδή δε το χημικό δυναμικό είναι, όπως είδαμε, η γραμμομοριακή ή η μερική γραμμομοριακή ελεύθερη ενέργεια ενός συστατικού για την καθαρή και τη «διαλυμένη» κατάσταση αντιστοίχως, οι σχέσεις του χημικού δυναμικού μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας, ΔG , που συνοδεύει το σχηματισμό ιδανικά συμπεριφερόμενων διαλυμάτων. Από τη μεταβολή δε ΔG μπορούμε κατόπι να βρούμε και τις μεταβολές των άλλων θερμοδυναμικών ποσοτήτων του διαλύματος.

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

$$\Delta G_{\text{αναμ.}} = G_{\text{μιγμ.}} - \sum G_i^{\circ}, \quad (\text{I.1,1})$$

όπου G_i° είναι η ελεύθερη ενέργεια του συστατικού i σε καθαρή κατάσταση, δηλ. προ της αναμίξεως.

Σύμφωνα με όσα είδαμε στη γενική και χημική θερμοδυναμική θα είναι:

$$G_{\text{μιγμ.}} = \sum n_i \mu_i \quad (\text{I.1,2})$$

$$\text{και} \quad G_i^0 = n_i \mu_i^* \quad (\text{I.1.3})$$

Συνεπώς θα έχουμε:

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{αναμ.}} &= \sum n_i \mu_i - \sum n_i \mu_i^* \\ \Delta G_{\text{αναμ.}} &= \sum n_i (\mu_i - \mu_i^*) \\ \text{και} \quad \Delta G_{\text{αναμ.}} &= RT \sum n_i \ln N_i. \end{aligned} \quad (\text{I.1.4})$$

Επειδή δε $n_i > 0$ και $\ln N_i < 0$, θα είναι:

$$\Delta G_{\text{αναμ.}} < 0.$$

Πράγματι λοιπόν η ανάμιξη των συστατικών προς δημιουργία ιδανικά συμπεριφερόμενου διαλύματος συνοδεύεται από ελάττωση της ελεύθερης ενέργειας και αποτελεί αυθόρμητη διεργασία.

Για τη μεταβολή της εντροπίας κατά την ανάμιξη βάσει της απλής θερμοδυναμικής εξισώσεως του Gibbs, θα έχουμε:

$$\Delta S_{\text{αναμ.}} = - \left[\frac{\partial (\Delta G_{\text{αναμ.}})}{\partial T} \right]_P = - R \sum n_i \ln N_i. \quad (\text{II.1.5})$$

Από αυτή προκύπτει ότι πράγματι $\Delta S_{\text{αναμ.}} > 0$.

Για τη μεταβολή του όγκου κατά την ανάμιξη, βάσει της σχέσεως $\left[\frac{\partial (\Delta G_{\text{αναμ.}})}{\partial P} \right] = \Delta V$, θα έχουμε:

$$\Delta V_{\text{αναμ.}} = \left[\frac{\partial (\Delta G_{\text{αναμ.}})}{\partial P} \right] = 0, \quad (\text{I.1.6})$$

διότι το N_i είναι ανεξάρτητο της πίεσεως.

Πράγματι λοιπόν, όταν καθαρά συστατικά αναμιγνύονται για τη δημιουργία ιδανικά συμπεριφερόμενου διαλύματος δε συμβαίνει καμμία μεταβολή του όγκου.

Για τη μεταβολή του θερμικού περιεχομένου ή της ενθαλπίας, θα έχουμε:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{αναμ.}} &= \Delta G_{\text{αναμ.}} + T \Delta S_{\text{αναμ.}}, \\ \Delta H_{\text{αναμ.}} &= RT \sum n_i \ln N_i + T (-R \sum n_i \ln N_i) = 0. \end{aligned} \quad (\text{I.1.7})$$

Συνεπώς:

Κανένα θερμικό φαινόμενο δε συνοδεύει το σχηματισμό ιδανικού διαλύματος κατά την ανάμιξη των συστατικών του. Ούτε δηλ. εκλύεται, ούτε απορροφάται θερμότητα.

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΥΔΑΤΟΣ

Το H_2O είναι η μόνη χημική ουσία, για την οποία χρησιμοποιούνται τρία ονόματα, ένα για κάθε φυσική κατάσταση:

Πάγος, για τη στερεή.

Νερό, για την υγρή.

Υδρατμός, για την αέρια.

Η ονομασία «νερό» προήλθε από τις λέξεις «νεαρό ύδωρ», δηλ. «φρέσκο ύδωρ».

Τα σημεία μεταβάσεως του H_2O είναι υπό κανονική πίεση $0^\circ C$ και $100^\circ C$, με αντίστοιχες ειδικές (λανθάνουσες) θερμότητες 80 και 540 cal/gr περίπου. Οι φυσικοχημικές αυτές σταθερές του H_2O είναι σημαντικά υψηλές και δεν μπορούν να δικαιολογηθούν βάσει του απλού μοριακού βάρους του. Και τα δύο σημεία μεταβάσεως του H_2O επηρεάζονται, όπως είδαμε, αισθητά από την πίεση. Αύξηση της πιέσεως κατά μια ατμόσφαιρα συνεπάγεται ελάττωση στο σημείο πήξεως (σ.π.) κατά $7,5 \cdot 10^{-3}^\circ C$. Το σημείο ζέσεως (σ.ζ.) του H_2O ελαττώνεται κανονικά με την ελάττωση της πιέσεως. Υπό πίεση 525 Torr το σ.ζ. γίνεται $90^\circ C$ και υπό πίεση 230 Torr, μόνο $70^\circ C$. Τέτοιες πιέσεις αντιστοιχούν σε ύψος μέσα στον ατμοσφαιρικό αέρα περίπου 2900 m, δηλ. όσο περίπου είναι το υψόμετρο της κορυφής του Ολύμπου και 8880 m, όσο είναι το υψόμετρο της κορυφής του Έβερεστ.

Η επίδραση της πιέσεως στο σ.π. παρέχεται, όπως είδαμε, από την εξίσωση Clapeyron και εκείνη στο σ.ζ., από την εξίσωση Clausius-Clapeyron.

Ενδιαφέρον, όπως εξετάσαμε, παρουσιάζει και η επίδραση της θερμοκρασίας πάνω στην πυκνότητα και το γραμμομοριακό όγκο του H_2O . Καθώς η θερμοκρασία του H_2O μειώνεται από τους $100^\circ C$, υπό σταθερή πίεση 1 atm, η πυκνότητά του ανέρχεται κανονικά. Αυτό όμως συμβαίνει μέχρι τη θερμοκρασία των $4^\circ C$ (και για την ακρίβεια μέχρι τους $3,98^\circ C$ υπό κανονική πίεση). Παραπέρα μείωση της θερμοκρασίας προκαλεί ελάττωση της πυκνότητας του H_2O μέχρι τη θερμοκρασία $0^\circ C$, στην οποία με την πήξη επέρχεται απότομη ελάττωση της πυκνότητας λόγω της μετατροπής του νερού σε πάγο. Τα αντίθετα ακριβώς συμβαίνουν στην περίπτωση του γραμμομοριακού όγκου του H_2O .

Το χαρακτηριστικό ελάχιστο του γραμμομοριακού όγκου του νερού επηρεάζεται σημαντικά από την πίεσή του. Αύξηση της πιέσεως συνεπάγεται γενικά μετατόπιση του ελαχίστου προς χαμηλότερες από τους $4^\circ C$ θερμοκρασίες.

Η αύξηση όμως της πιέσεως πάνω στο νερό έχει και μια άλλη πύ