

Δ. Α. Γιαννακουδάκη

Π. Δ. Γιαννακουδάκη

# Επίτομη Φυσιολογία

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η έκδοση του βιβλίου αυτού έχει αποκλειστικά εκπαιδευτικό σκοπό. Επιδιώκει να εισάγει το φοιτητή προοδευτικά στο αντικείμενο και στη βασική μεθοδολογία της Φυσικοχημείας και να μεταδώσει σ' αυτόν μέρος από την πείρα που αποκτήθηκε ύστερα από την πολυετή διδασκαλία του κλάδου αυτού των Φυσικών Επιστημών.

Σ' αυτό περιέχεται η ύλη του γενικού κύκλου των μαθημάτων της Φυσικοχημείας.

Η ύλη αυτή χωρίζεται, για λόγους καθαρά διδακτικούς, σε πέντε μέρη:

Στο πρώτο μέρος περιέχονται οι κλασσικές αρχές και οι θεμελιώδεις νόμοι της φυσικοχημικής συμπεριφοράς των τριών καταστάσεων της ύλης, δηλ. των αέριων, των υγρών και των στερεών ουσιών, και των φυσικών μεταβολών αυτών.

Στο δεύτερο μέρος εκτίθενται κατά απλό και φαινομενολογικό τρόπο οι θεμελιώδεις νόμοι της γενικής θερμοδυναμικής και οι βασικές θερμοδυναμικές σχέσεις και εξισώσεις που προβλέπονται ή που πηγάζουν από τους νόμους αυτούς. Στο ίδιο μέρος εξετάζονται και οι βασικές θεωρίες της Χημικής Θερμοδυναμικής, οι οποίες προκύπτουν από τις αρχές της γενικής θερμοδυναμικής για τις αντιστρεπτές και χημικές μεταβολές και ισορροπίες.

Στο τρίτο μέρος αναπτύσσονται οι φυσικοχημικές και θερμοδυναμικές ιδιότητες των διαλυμάτων, των κολλοειδών συστημάτων και των ετερογενών συστημάτων επαφής. Εδώ εξετάζονται επίσης και τα φαινόμενα της προσροφήσεως και γενικότερα των διεπιφανειών.

Στο τέταρτο μέρος περιέχονται κατά τρόπο περιληπτικό οι βασικές αρχές της ηλεκτροχημείας, η θεμελιώδης φυσικοχημική συμπεριφορά των ηλεκτρολυτικών ουσιών, των γαλβανικών συστημάτων και οι αρχές της ιονικής ισορροπίας.

Στο πέμπτο μέρος, τέλος, περιλαμβάνονται οι θεμελιώδεις αρχές της κινητικής απλών αντιδράσεων και οι βασικές σχέσεις του Arrhenius και της ενέργειας ενεργοποιήσεως.

Τους τεχνικούς συνεργάτες στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας κ.κ. Θ. Κανελλόπουλο, Τ. Σαμαρά και τη Δίδα Π. Χαραλαμπίδου ευχαριστούμε θερμά για τη βοήθεια που μας πρόσφεραν κατά τη διόρθωση των δοκιμίων.

Θεσσαλονίκη, Σεπτέμβριος, 1987

Δ. Α. ΓΙΑΝΝΑΚΟΥΔΑΚΗΣ  
Π. Δ. ΓΙΑΝΝΑΚΟΥΔΑΚΗΣ

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Σελ.

### I. ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΤΗΣ ΥΛΗΣ

Εισαγωγή .....	7
1. ΝΟΜΟΙ ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΑΕΡΙΩΝ .....	9
2. ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΩΝ ΑΕΡΙΩΝ .....	17
3. ΑΡΧΕΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΘΕΩΡΙΑΣ .....	27
4. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΥΓΡΩΝ .....	43
5. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΤΕΡΕΩΝ ΚΑΙ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΗ ΔΟΜΗ ΤΟΥΣ .....	71

### II. ΑΡΧΕΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Εισαγωγή .....	101
1. ΠΡΩΤΟΣ ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ .....	106
2. ΔΕΥΤΕΡΟΣ ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ .....	129
3. ΑΛΛΕΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ .....	150
4. ΜΕΡΙΚΕΣ ΓΡΑΜΜΟΜΟΡΙΑΚΕΣ ΠΟΣΟΤΗΤΕΣ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ .....	162
5. ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΣΧΕΣΕΙΣ ΑΥΤΗΣ .....	170

### III. ΑΠΛΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ

Εισαγωγή .....	193
1. ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ .....	196
2. ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΑΕΡΙΩΝ ΣΕ ΑΕΡΙΑ ΚΑΙ ΣΕ ΥΓΡΑ .....	201
3. ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΥΓΡΩΝ .....	205
4. ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΜΗ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΩΝ ΣΕ ΥΓΡΑ .....	213
5. ΣΤΕΡΕΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ, ΚΡΑΜΑΤΑ ΚΑΙ ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ .....	225
6. ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΚΑΙ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ .....	234

### IV. ΑΡΧΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑΣ

Εισαγωγή .....	255
1. ΘΕΜΕΛΙΩΔΕΙΣ ΣΧΕΣΕΙΣ, ΝΟΜΟΙ ΚΑΙ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ .....	258
2. ΑΡΧΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗΣ ΔΙΑΣΤΑΣΕΩΣ .....	269
3. ΑΓΩΓΗ ΤΟΥ ΡΕΥΜΑΤΟΣ ΑΠΟ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ .....	284

4. ΔΥΝΑΜΙΚΑ ΓΑΛΒΑΝΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ .....	290
5. ΙΟΝΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΣΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ .....	311

## V. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΑΠΛΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ

Εισαγωγή .....	329
1. ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΚΑΙ ΤΙΣ ΤΑΞΕΙΣ ΤΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ .....	331
2. ΚΙΝΗΤΙΚΕΣ ΣΧΕΣΕΙΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΠΡΩΤΗΣ ΤΑΞΕΩΣ .....	338
3. ΚΙΝΗΤΙΚΕΣ ΣΧΕΣΕΙΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΔΕΥΤΕΡΗΣ ΤΑΞΕΩΣ .....	342
4. ΚΙΝΗΤΙΚΕΣ ΣΧΕΣΕΙΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΤΡΙΤΗΣ ΤΑΞΕΩΣ .....	344
5. ΚΙΝΗΤΙΚΕΣ ΣΧΕΣΕΙΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΜΗΔΕΝΙΚΗΣ ΤΑΞΕΩΣ .....	346
6. ΞΕΙΣΩΣΕΙΣ ARRHENIUS ΚΑΙ ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΕΩΣ .....	347

$$PV = nRT,$$

όπου  $P$  = πίεση του αερίου,  
 $V$  = όγκος αυτού,  
 $n$  = γραμμομόρια (moles) του αερίου,  
 $R$  = παγκόσμια σταθερά των αερίων,  
 $T$  = απόλυτη θερμοκρασία ( $^{\circ}\text{K}$ ).

Στη δεύτερη κατηγορία κατατάσσονται τα αέρια που δεν υπακούουν, ούτε κατά προσέγγιση, στην παραπάνω απλή καταστατική εξίσωση, αλλά σ' άλλες πολυπλοκότερες καταστατικές εξισώσεις.

Απολύτως ιδανικά αέρια δεν υπάρχουν στη φύση. Αυτά αποτελούν επινόηση των ερευνητών για την υποβοήθηση της περιγραφής και της μελέτης των αερίων.

Στα ιδανικά αέρια θεωρούμε:

- α) Ότι μεταξύ των μορίων τους δεν ενεργούν δυνάμεις.
- β) Ότι ο συνολικός όγκος των μορίων τους είναι αμελητέος έναντι του όγκου, τον οποίο καταλαμβάνει στο σύνολό του το αέριο.

Η κατάταξη ενός αερίου στην κατηγορία των σχεδόν ιδανικών ή των πραγματικών αερίων εξαρτάται από το αν οι συνθήκες (καταστάσεις), κάτω από τις οποίες βρίσκεται, πλησιάζουν ή όχι τις συνθήκες υγροποίησής του.

**Όσο περισσότερο οι συνηθισμένες συνθήκες ενός αερίου απέχουν από τις συνθήκες της υγροποίησής του, τόσο η συμπεριφορά του πλησιάζει περισσότερο τη συμπεριφορά των ιδανικών αερίων.**

Αντίθετα, όσο οι συνθήκες κάτω από τις οποίες βρίσκεται το αέριο πλησιάζουν τις συνθήκες υγροποίησής του, τόσο η συμπεριφορά του απομακρύνεται από εκείνη των ιδανικών αερίων.

Από τα παραπάνω γίνεται φανερό ότι, αν μεταβληθούν οι συνθήκες ενός πραγματικού αερίου και φθάσουν σε περιοχή που απέχει σημαντικά από τις συνθήκες υγροποίησής του, το αέριο πλησιάζει προς την ιδανική συμπεριφορά. Γενικώς:

**Τα φυσικά αέρια πλησιάζουν προς την ιδανική συμπεριφορά, όταν βρίσκονται κάτω από μικρές πιέσεις και μεγάλες θερμοκρασίες.**

Από θερμοδυναμική άποψη, κριτήριο της ιδανικής συμπεριφοράς των αερίων αποτελεί το αμετάβλητο της εσωτερικής ενέργειας, κατά τη μεταβολή του όγκου υπό σταθερή θερμοκρασία.

# 1. ΝΟΜΟΙ ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΑΕΡΙΩΝ

## ΝΟΜΟΣ BOYLE - MARIOTTE

Το 1662 ο Boyle, κατά τις εργασίες του σε αέρια κάτω από πιέσεις μεγαλύτερες της ατμοσφαιρικής, βρήκε ότι με την αύξηση της πίεσεως, ορισμένης πάντοτε μάζας αερίου υπό σταθερή θερμοκρασία, επέρχεται κανονική ελάττωση του όγκου. Βάσει των αποτελεσμάτων του ο Boyle διατύπωσε τελικά για τη μεταβολή αυτή, την οποία ονομάζουμε *ισόθερμη μεταβολή* των ιδανικά συμπεριφερόμενων αερίων, τον εξής νόμο:

*Ο όγκος ορισμένης μάζας ιδανικά συμπεριφερόμενου αερίου υπό σταθερή θερμοκρασία είναι αντιστρόφως ανάλογος της πίεσεως αυτού:*

$$[V]_{m, T} = \frac{C}{P} \quad (I.1,1)$$

Από την απλή αυτή σχέση προκύπτει:

$$[PV]_{m, T} = \text{σταθ.} \quad (I.1,2)$$

*Δηλ.: Το γινόμενο της πίεσεως επί τον όγκο ορισμένης μάζας ιδανικά συμπεριφερόμενου αερίου υπό σταθερή θερμοκρασία είναι σταθερό.*

Ο νόμος αυτός του Boyle βρέθηκε κατόπι και από το Γάλλο E. Mariotte (1676) και είναι γνωστός σήμερα ως *νόμος των Boyle-Mariotte*, για την ισόθερμη μεταβολή των ιδανικών αερίων.

Η γραφική παράσταση της σχέσεως (I.1,2) σε διάγραμμα συντεταγμένων  $P$ ,  $V$  είναι *ισοσκελής υπερβολή*. Αν η ισόθερμη μεταβολή ορισμένης μάζας αερίου λαμβάνει χώρα σε διάφορες θερμοκρασίες, προκύπτει τότε μια οικογένεια συμμετρικών υπερβολών, οι οποίες λέγονται *ισόθερμες καμπύλες των ιδανικών αερίων* (σχ. I.1,1). Κάθε ισόθερμη καμπύλη αναφέρεται σε ορισμένη θερμοκρασία (πάντοτε για ορισμένη μάζα του αερίου).

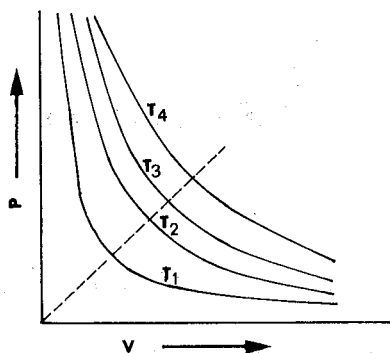
Από το διάγραμμα των ισόθερμων καμπυλών, το οποίο είναι γνωστό και ως **Διάγραμμα Clapeyron**, βλέπουμε ότι, όσο η *ισόθερμη μεταβολή*

λαμβάνει χώρα σε υψηλότερη θερμοκρασία, τόσο η κορυφή της υπερβολής απομακρύνεται από την αρχή των συντεταγμένων, πράγμα το οποίο σημαίνει ότι η σταθερά  $C$  αυξάνεται με την άνοδο της θερμοκρασίας.

Η κλίση των ισόθερμων καμπυλών είναι αρνητική και η απόλυτη τιμή αυτής ελαττώνεται με την αύξηση του όγκου. Η κλίση αυτή αντιστοιχεί στην παράγωγο της πίεσης ως προς τον όγκο. Επομένως από τη σχέση (I.1,1) θα έχουμε  $P = C/V$  και απ' αυτή:

$$\frac{dP}{dV} = -\frac{C}{V^2} = -\frac{PV}{V^2} = -\frac{P}{V}$$

Δηλ. η κλίση των ισόθερμων καμπυλών σε κάθε σημείο είναι ίση με το αντίθετο του πηλίκου της πίεσης προς τον όγκο.



Σχ. I.1,1. Ισόθερμες (καμπύλες) ιδανικών αερίων (Διάγραμμα Clapeyron).

## NOMOI GAY - LUSSAC

### NOMOS ΙΣΟΒΑΡΟΥΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ

Πρώτος ο J. A. Charles (1787) παρατήρησε ότι ο όγκος των αερίων υπό σταθερή πίεση αυξάνεται κανονικά με την άνοδο της θερμοκρασίας. Η μεταβολή αυτή, την οποία ονομάζουμε *ισοβαρή μεταβολή*, μελετήθηκε ποσοτικά από τον J. L. Gay - Lussac το 1802. Αυτός απέδειξε ότι η μεταβολή του όγκου ορισμένης μάζας αερίου υπό σταθερή πίεση είναι ανάλογη προς τον αρχικό όγκο και προς τη θερμοκρασία:

$$V_t - V_0 = a V_0 t, \quad (I.1,3)$$

όπου  $V_t$  = όγκος του αερίου σε θερμοκρασία  $t$  °C,  
 $V_0$  = όγκος του αερίου σε θερμοκρασία  $0$  °C,  
 $a$  = συντελεστής θερμικής διαστολής,  
 $t$  = θερμοκρασία σε βαθμούς Κελσίου (°C).

Ο συντελεστής θερμικής διαστολής  $a$  είναι ο ίδιος για όλα τα ιδανικώς συμπεριφερόμενα αέρια.