

Ι. Α. Μουμτζής

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΦΥΣΙΚΗ - ΧΗΜΕΙΑ



ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Ένα πειραματικό βιβλίο έχει κατά κανόνα διδακτικό χαρακτήρα και γράφεται για την ευκόλυνση της διεξαγωγής των πειραματικών ασκήσεων σ' ένα Εργαστήριο Θετικής Επιστήμης. Από την άποψη αυτή το βιβλίο *Πειραματική Φυσική Χημεία* καλύπτει με το παραπάνω την ύλη των Εργαστηριακών Μαθημάτων που παραδίδονται από το Εργαστήριο Φυσικοχημείας στους φοιτητές του Τμήματος Χημείας της Σχολής Θετικών Επιστημών του Α.Π.Θ. Τους ίδιους διδακτικούς σκοπούς εξυπηρετούσε παλιότερα το πρώτο μέρος του βιβλίου του συγγραφέα *Ασκήσεις και Εφαρμογές Φυσικής Χημείας*, Θεσσαλονίκη 1977, με συν-συγγραφείς τους Δ. Γιαννακουδάκη και Γ. Σταλίδη. Η επιρροή λοιπόν της έκδοσης εκείνης πάνω στο βιβλίο που κρατάτε στα χέρια σας είναι, ως ένα βαθμό, φυσιολογική και αναμενόμενη. Ωστόσο, η εξελικτική πορεία του Εργαστηρίου Φυσικοχημείας και η επιτακτική ανάγκη ανανέωσης των εργαστηριακών ασκήσεων αλλά και η πολύ περιορισμένη ελληνική βιβλιογραφία στο αντικείμενο της Πειραματικής Φυσικής Χημείας αποτέλεσαν βασικά κίνητρα για τον συγγραφέα να επιχειρήσει ένα πόνημα, εμπλουτισμένο επαρκώς σε φυσικοχημικά εργαστηριακά θέματα και εμπεδωμένο θεωρητικά, ώστε και ο τίτλος του βιβλίου να αιτιολογείται αλλά και αυτό να ανταποκρίνεται στα πρότυπα της αντίστοιχης διεθνούς βιβλιογραφίας, ξεφεύγοντας από τα περιορισμένα πλαίσια ενός φοιτητικού εργαστηριακού βοηθήματος.

Διαρθρωτικά, λοιπόν, η *Πειραματική Φυσική Χημεία* συντίθεται από δύο μέρη. Το πρώτο, κύριο μέρος, περιλαμβάνει είκοσι τρία θεματικά κεφάλαια που καλύπτουν βασικά φυσικοχημικά αντικείμενα, όπως είναι, λόγου χάριν, οι φυσικοχημικές ιδιότητες υγρών κυρίως ουσιών και διαλυμάτων, η Θερμοδυναμική διάφορων συστημάτων και η Θερμοχημεία, η Κινητική χημικών αντιδράσεων, οι ωσμωτικές ιδιότητες, η ιονική ισορροπία, η οπτική (φασματοφωτομετρική, πολωσιμετρική και διαθλασιμετρική) συμπεριφορά διαλυμάτων, τα γαλβανικά συστήματα και η εν γένει ηλεκτροχημική (αγωγιμομετρική, ποτενσιομετρική και πολαρογραφική) συμπεριφορά ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων. Τα κεφάλαια μάλιστα με ηλεκτροχημικό περιεχόμενο μπορούν να καλύψουν θεωρητικά και ποσοτικά τις πειραματικές ασκήσεις και ενός εργαστηρίου Ηλεκτροχημείας.

Στο εισαγωγικό κάθε κεφαλαίου ορίζονται με τις σχετικές θεωρητικές εξισώσεις τα σχετιζόμενα με το θέμα μεγέθη και δίνονται οι μονάδες τους στο σύστημα *cgs*, που προτιμήθηκε χωρίς να αγνοηθεί, ωστόσο, το ορθολογικό *Διεθνές Σύστημα* (SI), όταν αυτό κρίνεται σκόπιμο. Περιγράφεται, ακόμη, με πολλές λεπτομέρειες η βασική πειραματική μεθοδολογία μέτρησης ή προσδιορισμού του κύριου φυσικοχημικού μεγέθους με εκτεταμένη αναφορά στα όργανα, στις συσκευές και τις διατάξεις που χρησιμοποιούνται γι'

αυτόν το σκοπό. Το εισαγωγικό συμπληρώνεται, τέλος, όπου χρειάζεται, με παραδειγματικά διαγράμματα και σχήματα για να ευκολύνεται ο ασκούμενος στην κατανόηση και στην εκτέλεση και των πιο πολύπλοκων ασκήσεων.

Μετά το εισαγωγικό κάθε κεφαλαίου ακολουθεί μια σειρά φυσικοχημικών εφαρμογών με τη μορφή πειραματικών ασκήσεων, που όλες στηρίζονται στον προσδιορισμό του βασικού μεγέθους του κεφαλαίου. Κάθε μια άσκηση-εφαρμογή έχει το θεωρητικό της μέρος στην έκταση που χρειάζεται –με την εξαγωγή λ.χ. των σχετικών εξισώσεων ή τον ορισμό παράγωγων μεγεθών– και συμπληρώνεται με το πειραματικό της μέρος, όπου δίνονται πειραματικές λεπτομέρειες για τη διεξαγωγή της άσκησης και επισημαίνονται τυχόν προφυλάξεις που πρέπει να παίρνει ο εργαζόμενος. Στο πειραματικό μέρος παρέχονται, ακόμη, υποδείγματα πινάκων και υποδείχονται τα διαγράμματα που απαιτούνται για την ολοκληρωμένη παρουσίαση των πειραματικών αποτελεσμάτων με τη μορφή μιας μικρής φυσικοχημικής εργασίας. Έτσι, ο συνολικός αριθμός των πειραματικών ασκήσεων του βιβλίου είναι περίπου εκατό και αποτελεί –σύμφωνα με τα διεθνή βιβλιογραφικά πρότυπα ανάλογου περιεχομένου– μια σοβαρή πηγή επιλογής πειραματικών ασκήσεων για κάθε φυσικοχημικό Εργαστήριο.

Το δεύτερο μέρος του βιβλίου είναι ένα ενημερωμένο και ικανοποιητικά περιεκτικό σε φυσικοχημικά δεδομένα εγχειρίδιο (Handbook) με τη μορφή δεκαεννιά παραρτημάτων. Τα δύο πρώτα, ωστόσο, από τα παραρτήματα αυτά διαφοροποιούνται, γιατί πραγματεύονται τρία βασικά για οποιαδήποτε φυσικοχημική πειραματική εργασία θέματα: τη μέτρηση του βάρους, τη μέτρηση της θερμοκρασίας και των διαφορών της και τη διατήρηση σταθερής θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια ενός πειράματος. Τα λοιπά δεκαεπτά παραρτήματα αποτελούν την κυρίως ατζέντα και καθένα από αυτά αφορά θεματικά σε συγκεκριμένο φυσικοχημικό μέγεθος ή μια ομάδα παρεμφερών και παράγωγων μεγεθών. Σε κάθε παράρτημα παρέχονται πίνακες των αντίστοιχων μεγεθών για καθαρές ουσίες ή για διαλύματα και μείγματά τους, πίνακες εξάρτησης των μεγεθών αυτών από διάφορες μεταβλητές, όπως η θερμοκρασία, η πίεση, η συγκέντρωση, η σύσταση του διαλυτικού συστήματος κ.ά. και, τέλος, πίνακες παράγωγων μεγεθών, όταν και όπου υπάρχουν. Οι τιμές των διάφορων φυσικοχημικών μεγεθών των πινάκων έχουν επιλεγεί από βιβλία, διεθνή χημικά εγχειρίδια (Handbooks of Chemistry) ή από ερευνητικές εργασίες, που αναφέρονται μετά από πίνακα ως βιβλιογραφία.

Ο συγγραφέας αισθάνεται την υποχρέωση να ευχαριστήσει τους συναδέλφους του στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας που διδάσκουν τα αντίστοιχα εργαστηριακά μαθήματα για τη θερμή διάθεσή τους να προτείνουν το βιβλίο ως διδακτικό. Χωρίς την πρόταση αυτή η έκδοση της *Πειραματικής Φυσικής Χημείας* θα ήταν ανέφικτη.

ΒΑΣΙΚΟΙ ΣΥΜΒΟΛΙΣΜΟΙ

Ελληνικό αλφάβητο

α	βαθμός διάστασης	λ	ισοδύναμη ιονική αγωγιμότητα
α	ενεργότητα	λ_-	ισοδύναμη αγωγιμότητα ανιόντος
α_-	ενεργότητα ανιόντος	λ_+	ισοδύναμη αγωγιμότητα κατιόντος
α_+	ενεργότητα κατιόντος	λ^0	ισοδύναμη ιονική αγωγιμότητα άπειρης αραιώσης
α_{\pm}	μέση ενεργότητα	λ^0	ισοδύναμη αγωγιμότητα άπειρης αραιώσης ανιόντος
α	στροφική ικανότητα ή γωνία στροφής επιπέδου πολωμένου φωτός	λ^0_+	ισοδύναμη αγωγιμότητα άπειρης αραιώσης κατιόντος
$[\alpha]_l^i$	ειδική στροφή ή ειδική στροφική ικανότητα	Λ	ηλεκτρική αγωγιμότητα
β	βαθμός σύζευξης	Λ	ισοδύναμη αγωγιμότητα
γ	συντελεστής ενεργότητας	Λ^0	ισοδύναμη αγωγιμότητα άπειρης αραιώσης
γ_-	συντελεστής ενεργότητας ανιόντος	μ	χημικό δυναμικό
γ_+	συντελεστής ενεργότητας κατιόντος	μ^0	κανονικό χημικό δυναμικό
γ_{\pm}	μέσος συντελεστής ενεργότητας	ν	αριθμός ιόντων στο τυπικό μόριο ηλεκτρολύτη
γ	συντελεστής επιφανειακής τάσης	ν_-	αριθμός ανιόντων
Γ_i	περίσσεια επιφανειακής συγκέντρωσης	ν_+	αριθμός κατιόντων
ε	βαθμός ελευθερίας ή μεταβλητότητας	ν	συχνότητα ακτινοβολίας
ε	διηλεκτρική σταθερά	π	ο αριθμός 3,14...
ε	μοριακός συντελεστής απορρόφησης ή απόσβεσης φωτός	ρ	ειδική αντίσταση
ζ	ζήτα δυναμικό	ρ	ειδικό βάρος ή σχετική πυκνότητα
η	συντελεστής εξώδους ή εσωτερικής τριβής	ρ	σταθερά εξίσωσης Hammett
η_{sp}	ειδικό ιξώδες	ρ_R	σταθερά αντίδρασης (εξίσ. Hammett)
$[\eta]$	εσωτερικό ιξώδες	P_X	ρεόχωρο
η_k	κινηματικό ιξώδες	σ_X	παράμετρος υποκαταστάτη X (εξίσ. Hammett)
θ	γωνία	Σ	αριθμός συστατικών συστημάτων
θ	γωνία συνεπαφής	Σ_i	άθροισμα
κ	ειδική αγωγιμότητα	Φ	αριθμός φάσεων συστήματος
λ	κλίση γραμμικής συνάρτησης	Φ	ρευστότητα
λ	μήκος κύματος φωτός	Φ	φαινόμενος μοριακός όγκος

Λατινικό αλφάβητο

amu	μονάδα ατομικής μάζας (1 amu = $1,66053 \cdot 10^{-24}$ g)	<i>F</i>	σταθερά Faraday (96487 <i>cb gequiv⁻¹</i>)
A	παράμετρος εξίσωσης συντελεστή ενεργότητας Debye-Hückel	g	επιτάχυνση βαρύτητας
A	απορρόφηση φωτός	G	ελεύθερη ενέργεια Gibbs
A	παράγοντας συχνότητας	ΔG	μεταβολές ελεύθερης ενέργειας Gibbs
B	παράμετρος εξίσωσης συντελεστή ενεργότητας Debye-Hückel	ΔG_f°	ελεύθερη ενέργεια (Gibbs) σχηματισμού
c	ειδική θερμοότητα	h	ύψος
c	περιεκτικότητα (%)	h	ύψος στήλης υδραργύρου
c	ταχύτητα φωτός ($2,998 \cdot 10^{10}$ <i>cm s⁻¹</i>)	<i>h</i>	σταθερά Planck ($6,627 \cdot 10^{-27}$ <i>erg s</i>)
C	γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα ή μοριακή θερμοότητα	H	ενθαλπία
<i>C_p</i>	γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση	ΔH	μεταβολές ενθαλπίας
<i>C_v</i>	γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο	ΔH_c	μοριακή θερμοότητα καύσης
C	molarity	ΔH_f	μοριακή θερμοότητα πήξης
<i>C₋</i>	molarity ανιόντος	ΔH_m	μοριακή θερμοότητα τήξης
<i>C₊</i>	molarity κατιόντος	ΔH_s	μοριακή θερμοότητα διάλυσης
<i>C_±</i>	μέση molarity	ΔH_v	μοριακή θερμοότητα εξαερίωσης
d	πυκνότητα	ΔH_f°	κανονική θερμοότητα σχηματισμού
D	οπτική πυκνότητα	pH	[$\equiv \log (1/\alpha_{H^+})$]
D	συντελεστής διάχυσης	i	ένταση ρεύματος
e	ηλεκτρόνιο	i	συντελεστής Van't Hoff
e	στοιχειώδες ηλεκτρικό φορτίο ($1,6022 \cdot 10^{-19}$ <i>cb</i>)	\bar{i}	μέσο ρεύμα
E	δυναμικό ηλεκτροδίου ή ημιστοιχείου	<i>i_d</i>	ορικό ρεύμα διάχυσης
E	δυναμικό ή ηλεκτρεγερτική δύναμη (HEΔ) στοιχείου	\bar{i}_d	μέσο ορικό ρεύμα διάχυσης
<i>E^o</i>	κανονικό δυναμικό	I	ένταση (ωμικού) ρεύματος
<i>E_a</i>	ενέργεια ενεργοποίησης	I	ένταση ακτινοβολίας
<i>E_c</i>	δυναμικό καθόδου	I	ιονική ισχύς
<i>E_δ</i>	δυναμικό διάχυσης ή παράσιτο δυναμικό	<i>I_d</i>	σταθερά ρεύματος διάχυσης
<i>E_E</i>	μοριακή επιφανειακή ενέργεια	k	σταθερά ταχύτητας αντίδρασης ή ειδική ταχύτητα
<i>E_{1/2}</i>	δυναμικό μισού κύματος	<i>k</i>	σταθερά Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-16}$ <i>erg °K⁻¹</i>)
<i>E</i>	ένταση ηλεκτρικού πεδίου	<i>k_E</i>	θερμικός συντελεστής μοριακής επιφανειακής ενέργειας
F	δύναμη	K	θερμοδυναμική σταθερά
		K	θερμοδυναμική σταθερά διάστασης ή ιονισμού
		K	σταθερά σταθερότητας συμπλόκου
		K	συντελεστής κατανομής
		<i>K_a</i>	σταθερά όξινης διάστασης

K_b	σταθερά βασικής διάστασης	r	ακτίνα
K_b	ζεσεοσκοπική σταθερά ή σταθερά μοριακής ανύψωσης του σημείου ζέσης	\mathbf{r}	ειδική διάθλαση
K_C	κλασική σταθερά διάστασης ή ιονισμού (κλίμακα molarity)	R	ηλεκτρική αντίσταση
K_f	κρουσκοπική σταθερά ή σταθερά μοριακής ταπείνωσης του σημείου τήξης	R_F	παράμετρος χρωματογραφίας
K_h	σταθερά υδρόλυσης	R_X	παράμετρος χρωματογραφίας
K_s	γινόμενο ιόντων αυτοπρωτολύμενου διαλύτη	$[R]$	μοριακή διάθλαση
K_T	σταθερά τριχοειδούς (Πολαρογραφία)	\mathfrak{R}	(παγκόσμια) σταθερά αερίων ($8,314 \cdot 10^7 \text{ erg mol}^{-1} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$)
K_w	γινόμενο ιόντων του νερού	s	τομή
pK	θερμοδυναμικό $pK [\equiv \log(1/K)]$	s	συντελεστής διαλυτότητας
pK_C	κλασικό pK (κλίμακα molarity)	S	επιφάνεια
I	μήκος	S	διαλυτότητα (κλίμ. molarity)
I_m	ειδική (λανθάνουσα) θερμοότητα τήξης	S	εντροπία
I_0	ειδική (λανθάνουσα) θερμοότητα εξαιρώσεως	ΔS	μεταβολές εντροπίας
L	γινόμενο διαλυτότητας	t	θερμοκρασία ($^\circ\text{C}$)
m	ταχύτητα ροής υδραργύρου	t	χρόνος
m	molality	t	αριθμός μεταφοράς
m_-	molality ανιόντος	t_-	αριθμός μεταφοράς ανιόντος
m_+	molality κατιόντος	t_+	αριθμός μεταφοράς κατιόντος
m_{\pm}	μέση molality	t_0	χρόνος σχηματισμού σταγόνας (Πολαρογραφία)
M	μοριακό βάρος	t_b	σημείο ή θερμοκρασία ζέσης ($^\circ\text{C}$)
\overline{M}	μέσο μοριακό βάρος	t_f	σημείο ή θερμοκρασία πήξης ($^\circ\text{C}$)
$[M]_x$	μοριακή στροφοική ικανότητα	t_m	σημείο ή θερμοκρασία τήξης ($^\circ\text{C}$)
n	αριθμός ηλεκτρονίων	t_k	κρίσιμο σημείο ή θερμοκρασία μείξης ($^\circ\text{C}$)
n	αριθμός <i>moles</i>	t_R	χρόνος κατακράτησης (χρωματογραφία)
\mathbf{n}	δείκτης διάθλασης	T	διαπερατότητα φωτός
N	μοριακό κλάσμα	T	θερμοκρασία ($^\circ\text{K}$)
N	αριθμ. Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)	T_b	σημείο ή θερμοκρασία ζέσης ($^\circ\text{K}$)
p	πίεση	T_f	σημείο ή θερμοκρασία πήξης ($^\circ\text{K}$)
p	τάση ατμών	T_m	σημείο ή θερμοκρασία τήξης ($^\circ\text{K}$)
p	αριθμός συναρμογής	T_k	κρίσιμη θερμοκρασία ($^\circ\text{K}$)
p^0	τάση ατμών καθαρού υγρού	ΔT_b	ανύψωση σημείου ζέσης
$[P]$	παράχωρο	ΔT_m	ταπείνωση σημείου πήξης
Q	ποσό θερμότητας	u	ευκνησία
Q_p	ποσό θερμότητας υπό σταθερή πίεση	u_-	ευκνησία ανιόντος
Q_v	ποσό θερμότητας υπό σταθερό όγκο	u_+	ευκνησία κατιόντος
		U	εσωτερική ενέργεια
		ΔU	μεταβολές εσωτερικής ενέργειας
		v	ταχύτητα
		v_f	οριακή ταχύτητα

v/v	περιεκτικότητα κατ' όγκο	w/w	περιεκτικότητα κατά βάρος
V	όγκος	w/v	περιεκτικότητα βάρος σε όγκο
V	αραίωση ($1/C$)	W	βάρος διαλύτη
\overline{V}	μερικός μοριακός όγκος	W	έργο
V_R	όγκος κατακράτησης (χρωματογρ.)	ΔW	μεταβολές έργου
V'_R	προσαρμοσμένος όγκος κατακράτησης (χρωματογραφία)	x	στατιστικός συντελεστής σύζευξης
V_N	καθαρός όγκος κατακράτησης (χρωματογραφία)	z	σθένος ιόντος
V	τάση ή διαφορά δυναμικού	z_+	σθένος κατιόντος
w	βάρος	z_-	σθένος ανιόντος

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΥΓΡΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΤΗΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ	1
1.1. Μέτρηση της πυκνότητας υγρών.....	1
α) Μέθοδος της ληκύθου.....	2
β) Μέθοδος ζυγού Mohr-Westphal	3
1.2. Μερικός μοριακός όγκος συστατικού σε δυαδικό σύστημα.....	5
1.3. Προσδιορισμός μοριακής σχέσης ή αναλογίας σύζευξης των συστατικών υγρού δυαδικού συστήματος.....	7
2. ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΤΑΣΗ ΥΓΡΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΤΗΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ	9
2.1. Μέτρηση του συντελεστή επιφανειακής τάσης υγρών.....	9
α) Μέθοδος ανύψωσης υγρού σε τριχοειδή σωλήνα.....	10
β) Μέθοδος του σταλαγμομέτρου του Traube	12
γ) Μέθοδος του ζυγού Du Nouy.....	13
2.2. Επίδραση της θερμοκρασίας στην επιφανειακή τάση ενός υγρού και μελέτη της σύζευξης.....	15
2.3. Προσδιορισμός του παραχώρου καθαρού υγρού και δυαδικού συστήματος και μελέτη της σύζευξης.....	18
2.4. Υπολογισμός της επιφάνειας μονομοριακού στρώματος κατά την προσρόφηση ουσίας στην επιφάνεια υγρού.....	20
3. ΙΞΩΔΕΣ ΥΓΡΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΤΟΥ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ	23
3.1. Μέτρηση του συντελεστή ιξώδους υγρών.....	23
α) Μέθοδος ιξωμέτρου Ostwald.....	24
β) Μέθοδος πτώσης σφαιράς.....	25
3.2. Επίδραση της θερμοκρασίας στο ιξώδες των υγρών	28
3.3. Επίδραση της συγκέντρωσης διαλυμένης ουσίας στο συντελεστή ιξώδους ενός υγρού	29
3.4. Ιξώδες κολλοειδών διαλυμάτων και προσδιορισμός της ακτίνας μικυλλίων.....	30
3.5. Προσδιορισμός μοριακού βάρους υψιπολυμερών	32
3.6. Προσδιορισμός του ρεοχώρου καθαρού υγρού και δυαδικού συστήματος και μελέτη της σύζευξης.....	33
3.7. Ρευστότητα υγρού δυαδικού συστήματος και μελέτη της σύζευξης	36
4. ΤΑΣΗ ΚΟΡΕΣΜΕΝΩΝ ΑΤΜΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΤΗΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ	38
4.1. Μέτρηση της τάσης ατμών ενός υγρού	38

α) Μέθοδος του ισοτασεοσκοπίου.....	39
β) Μέθοδος του σημείου ζέσης.....	41
4.2. Επίδραση της θερμοκρασίας στην τάση ατμών και προσδιορισμός της θερμοότητας εξαερίωσης υγρού.....	42
4.3. Προσδιορισμός του συντελεστή ενεργότητας ηλεκτρολύτη με μετρήσεις της τάσης ατμών σε ηλεκτρολυτικά διαλύματα.....	45
5. ΘΕΡΜΟΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΤΟΥΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ	49
5.1. Μέτρηση ποσοτήτων θερμοότητας. Θερμιδόμετρα.....	49
α) Ανοιχτό θερμιδόμετρο.....	51
β) Θερμιδόμετρο καύσης ή θερμιδομετρική οβίδα.....	54
5.2. Προσδιορισμός της θερμοότητας διάλυσης άλατος.....	59
5.3. Προσδιορισμός της θερμοότητας εξουδετέρωσης.....	61
5.4. Προσδιορισμός της θερμοότητας αραίωσης διαλύματος.....	63
5.5. Προσδιορισμός της θερμοότητας ενυδάτωσης άνυδρου άλατος.....	64
5.6. Προσδιορισμός της θερμοότητας καύσης.....	65
6. ΔΥΑΔΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΤΕΛΕΙΑ, ΜΕΡΙΚΑ ΚΑΙ ΕΛΑΧΙΣΤΑ ΑΝΑΜΕΙΞΙΜΩΝ ΥΓΡΩΝ	67
6.1. Διαγράμματα σημείου ζέσης - σύστασης δυαδικών συστημάτων τέλεια και μερικά αναμείξιμων υγρών.....	67
(α) Δυαδικά συστήματα τέλεια αναμείξιμων υγρών.....	67
1. Συστήματα που ακολουθούν το νόμο του Raoult.....	67
2. Συστήματα που παρουσιάζουν θετικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult.....	69
3. Συστήματα που παρουσιάζουν αρνητικές αποκλίσεις από το νόμο του Raoult.....	70
(β) Δυαδικά συστήματα μερικά αναμείξιμων υγρών.....	70
6.2. Διαγράμματα σημείου μείξης - σύστασης σε δυαδικό σύστημα μερικά αναμείξιμων υγρών.....	74
6.3. Επίδραση της συγκέντρωσης τρίτης ουσίας στο κρίσιμο σημείο μείξης δυαδικού συστήματος.....	77
6.4. Φασικά διαγράμματα τριαδικών συστημάτων υγρών συστατικών.....	78
6.5. Δυαδικά συστήματα ελάχιστα αναμείξιμων υγρών. Απόσταση με υδρατμούς.....	81
7. ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΤΟΥΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ	85
7.1. Προσδιορισμός του συντελεστή κατανομής ουσίας σε διφασικό σύστημα μη αναμείξιμων υγρών.....	85
7.2. Προσδιορισμός της σταθεράς ισορροπίας της αντίδρασης $K_1 + H_2 \rightleftharpoons KH_3$ βάσει του νόμου της κατανομής.....	87
7.3. Προσδιορισμός του συντελεστή σύζευξης ουσίας βάσει του νόμου της κατανομής.....	90
7.4. Προσδιορισμός της σταθεράς διάστασης μονοπωτικού οξέος βάσει του νόμου της κατανομής.....	92

7.5. Εφαρμογή του νόμου της κατανομής στην εκχύλιση ουσίας από διάλυμα	94
7.6. Θερμοδυναμική μελέτη της αντίδρασης $\text{Cu}^{2+} + n\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_n^{2+}$ βάσει της κατανομής της αμμωνίας στο σύστημα χλωροφορμίου-νερού.....	95
8. ΚΡΥΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΤΟΥΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ	98
8.1. Προσδιορισμός της ταπείνωσης του σημείου πήξης	98
α) Μέθοδος Beckmann.....	99
β) Μικρομέθοδος Rast.....	103
8.2. Κρυοσκοπικός προσδιορισμός μοριακού βάρους ουσιών	105
8.3. Προσδιορισμός του βαθμού διάστασης και του συντελεστή van't Hoff ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων με κρυοσκοπικές μετρήσεις.....	107
8.4. Προσδιορισμός του μέσου συντελεστή ενεργότητας ηλεκτρολύτη με κρυοσκοπικές μετρήσεις.....	108
9. ΖΕΣΕΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΤΟΥΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ	111
9.1. Προσδιορισμός της ανύψωσης του σημείου ζέσης.....	111
α) Μέθοδος Cottrell.....	112
β) Μέθοδος του ζεσεομέτρου.....	113
9.2. Ζεσεοσκοπικός προσδιορισμός μοριακού βάρους ουσιών.....	116
9.3. Προσδιορισμός του βαθμού διάστασης και του συντελεστή van't Hoff σε ηλεκτρολυτικά διαλύματα με ζεσεοσκοπικές μετρήσεις.....	117
9.4. Προσδιορισμός του βαθμού σύζευξης ασθενών οργανικών οξέων με ζεσεοσκοπικές μετρήσεις σε πολικούς και μη πολικούς διαλύτες	118
10. ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ ΣΤΕΡΕΩΝ ΣΕ ΥΓΡΑ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ	120
10.1. Προσδιορισμός της διαλυτότητας στερεού σε υγρό διαλύτη.....	120
α) Σταθμική μέθοδος προσδιορισμού του συντελεστή διαλυτότητας	121
β) Ογκομετρική μέθοδος προσδιορισμού της διαλυτότητας.....	122
10.2. Επίδραση της θερμοκρασίας στη διαλυτότητα των στερεών στα υγρά και προσδιορισμός της θερμότητας διάλυσης.....	123
10.3. Προσδιορισμός του σημείου μετάβασης ανάμεσα σε δύο στερεές φάσεις βάσει των καμπυλών διαλυτότητας.....	125
10.4. Προσδιορισμός του γινομένου διαλυτότητας δυσδιάλυτου άλατος και επίδραση της ιονικής ισχύος στη διαλυτότητά του	127
10.5. Επίδραση της συγκέντρωσης κοινού ιόντος στη διαλυτότητα και στο μέσο συντελεστή ενεργότητας δυσδιάλυτου άλατος.....	130
11. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΦΑΣΙΚΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΣΗΜΕΙΟΥ ΠΗΞΗΣ-ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΔΥΑΔΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ	132
11.1. Προσδιορισμός του σημείου πήξης δυαδικών συστημάτων. Θερμική ανάλυση.....	132
α) Ευτηκτικά συστήματα.	132

β) Συστήματα συνεχούς σειράς μεικτών κρυστάλλων.....	133
γ) Ευτηκτικά συστήματα σταθερής χημικής ένωσης.....	133
11.2. Θερμοδυναμικό φασικό διάγραμμα δυαδικού ευτηκτικού συστήματος.....	137
11.3. Θερμοδυναμικό φασικό διάγραμμα δυαδικών συστημάτων συνεχούς σειράς μεικτών κρυστάλλων.....	140
12. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΔΙΑΛΥΜΕΝΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΠΑΝΩ ΣΕ ΣΤΕΡΕΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ.....	143
12.1. Ισόθερμη προσρόφησης και προσδιορισμός της θερμοότητας προσρόφησης.....	143
13. ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ.....	147
13.1. Χρωματογραφία προσρόφησης.....	148
13.1.1. Χρωματογραφία σε στήλη.....	148
13.1.2. Χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας.....	151
13.1.3. Χρωματογραφία σε ιονανταλλακτική στήλη.....	152
13.2. Χρωματογραφία κατανομής.....	154
13.3. Αέρια χρωματογραφία.....	158
14. ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ.....	164
14.1. Ηλεκτροφόρηση και εφαρμογές της.....	164
α) Μέθοδος κινούμενης διαχωριστικής επιφάνειας.....	165
β) Μέθοδος ηλεκτροφόρησης σε χαρτί.....	166
14.2. Ηλεκτροόσμωση και εφαρμογές της.....	170
15. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΑΡΙΘΜΩΝ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΙΟΝΤΩΝ ΣΕ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.....	174
15.1. Προσδιορισμός αριθμών μεταφοράς ιόντων Ag^+ και Cu^{2+} σε ηλεκτρολυτικά διαλύματα αλάτων τους με τη μέθοδο του Hittorf.....	175
15.2. Προσδιορισμός του αριθμού μεταφοράς ιόντων H^+ σε διάλυμα HCl με τη μέθοδο της κινούμενης διαχωριστικής επιφάνειας.....	178
16. ΑΓΩΓΙΜΟΜΕΤΡΙΑ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ.....	182
16.1. Μέτρηση των ωμικών χαρακτηριστικών των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων.....	182
α) Αρχή της γέφυρας Wheatstone για τη μέτρηση αντιστάσεων.....	183
β) Μέθοδος Kohlrausch.....	184
16.2. Επίδραση της συγκέντρωσης στην ισοδύναμη αγωγιμότητα ασθενούς ηλεκτρολύτη και προσδιορισμός της σταθεράς διάστασης ασθενούς μονοπρωτικού οξέος.....	190
16.3. Επίδραση της συγκέντρωσης στην ισοδύναμη αγωγιμότητα ισχυρού 1:1 ηλεκτρολύτη και προσδιορισμός της ισοδύναμης αγωγιμότητας σε άπειρη αραιώση.....	193
16.4. Αγωγιμομετρικός προσδιορισμός του βαθμού και της σταθεράς υδρόλυσης άλατος σε υδατικό διάλυμα.....	195

16.5. Αγωγιμομετρικές τιτλοδοτήσεις. Προσδιορισμός του σημείου εξουδετέρωσης οξέος-βάσης και του ισοδύναμου σημείου καταβύθισης δυσδιάλυτου άλατος	197
16.6. Αγωγιμομετρικός προσδιορισμός της διαλυτότητας και του γινομένου διαλυτότητας δυσδιάλυτου άλατος.....	201
16.7. Αγωγιμομετρική παρακολούθηση κινητικής αντιδράσεων πρώτης τάξης. Υδρολύση τριτοταγών αλκυλαλογονιδίων	203
16.8. Αγωγιμομετρική παρακολούθηση κινητικής αντιδράσεων δεύτερης τάξης. Σαπωνοποίηση εστέρα	206
17. ΔΥΝΑΜΙΚΑ ΓΑΛΒΑΝΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥΣ.....	210
17.1. Παράσταση και τύποι γαλβανικών στοιχείων και ηλεκτροδίων. Μέτρηση της ΗΕΔ γαλβανικών στοιχείων και του δυναμικού ηλεκτροδίων.....	210
α) Μέτρηση της ΗΕΔ γαλβανικού στοιχείου.....	215
β) Μέτρηση του δυναμικού ηλεκτροδίου.....	219
17.2. Προσδιορισμός του κανονικού δυναμικού μεταλλοϊονικών ηλεκτροδίων.....	226
17.3. Ποτενσιομετρικός προσδιορισμός του μέσου συντελεστή ενεργότητας του υδροχλωρικού οξέος.....	227
17.4. Ποτενσιομετρικός προσδιορισμός του συντελεστή ενεργότητας ιόντων αργύρου	230
17.5. Ποτενσιομετρικός προσδιορισμός της διαλυτότητας και του γινομένου διαλυτότητας του AgCl στο νερό	232
17.6. Προσδιορισμός των θερμοδυναμικών συναρτήσεων χημικής αντίδρασης που διεξάγεται σε γαλβανικό στοιχείο.....	234
18. ΠΟΤΕΝΣΙΟΜΕΤΡΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ pH (ΠΕΧΑΜΕΤΡΙΑ). ΠΕΧΑΜΕΤΡΙΚΕΣ ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΕΙΣ.....	236
18.1. Προσδιορισμός του pH διαλυμάτων	236
α) Προσδιορισμός του pH με το ηλεκτρόδιο υδρογόνου.	237
β) Προσδιορισμός του pH με το ηλεκτρόδιο υάλου.....	237
γ) Μέτρηση του pH. Πεχάμετρα	240
18.2. Πεχαμετρική τιτλοδότηση και προσδιορισμός του pK_C ασθενούς μονοπρωτικού οξέος.....	242
18.3. Πεχαμετρικός προσδιορισμός των pK_1 και pK_2 διπρωτικών οξέων. Μέθοδος Noyes	246
18.4. Πεχαμετρικός προσδιορισμός του θερμοδυναμικού pK ασθενούς μονοπρωτικού οξέος και επίδραση της ιονικής ισχύος στο pK_C του οξέος	251
18.5. Πεχαμετρική μελέτη της επίδρασης της διηλεκτρικής σταθεράς του διαλύτη στο pK μονοπρωτικού οξέος.....	253
18.6. Πεχαμετρική μελέτη της επίδρασης των υποκαταστατών στο pK του βενζοϊκού οξέος. Εξίσωση Hammett.....	255

19. ΠΟΛΑΡΟΓΡΑΦΙΑ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ.....	258
19.1. Σταγονικό ηλεκτρόδιο υδραργύρου. Πολαρογραφική κυψέλη και α- θορισμός των χαρακτηριστικών του τριχοειδούς. Πολαρογράφοι	258
α) Πολαρογραφική διάταξη.....	262
β) Πολαρογράφοι.....	264
19.2. Προσδιορισμός του $E_{1/2}$ και του αριθμού ηλεκτρονίων απλής αντι- στρεπτής αναγωγικής δράσης στο σταγονικό ηλεκτρόδιο υδραρ- γύρου.....	267
19.3. Προσδιορισμός της συγκέντρωσης πολαρογραφικά ενεργής ουσίας.....	269
19.4. Επίδραση του pH στο $E_{1/2}$ μιας αντιστρεπτής ηλεκτροαναγωγικής δράσης.....	270
19.5. Επίδραση του περιβάλλοντος (pH) και των παρεμποδιστών στο μηχανισμό καθοδικών ηλεκτροδιακών δράσεων.....	272
19.6. Πολαρομετρική παρακολούθηση της κινητικής της μετατροπής νιτρο- ενάσεων στα ακυ-ιόντα τους σε αλκαλικά ρυθμιστικά συστήματα.....	274
19.7. Πολαρογραφικός προσδιορισμός της σταθεράς σταθερότητας και του αριθμού συναρμογής μεταλλοϊονικών συμπλόκων.....	277
19.8. Επίδραση των υποκαταστατών στο $E_{1/2}$ της πολαρογραφικής ανα- γωγής του αζωβενζολίου σε μεθανολικά διαλύματα	280
20. ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΤΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΑΠΛΩΝ	
ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ	283
20.1. Παρακολούθηση της κινητικής της οξείδωσης ιωδιούχων από υπερ- θειικά ιόντα.....	284
20.2. Επίδραση της ιονικής ισχύος στη σταθερά ταχύτητας μιας αντι- δρασης.....	287
20.3. Παρακολούθηση της κινητικής της υδρόλυσης εστέρα και καταλυτική επίδραση των ιόντων H^+ στη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης αυτής.....	288
20.4. Επίδραση της θερμοκρασίας στη σταθερά ταχύτητας μιας αντίδρα- σης και προσδιορισμός της ενέργειας ενεργοποίησής της.....	291
21. ΟΠΤΙΚΗ ΠΟΛΩΣΙΜΕΤΡΙΑ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ	
ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ	293
21.1. Μέτρηση της γωνίας στροφής του επιπέδου του πολωμένου φωτός και προσδιορισμός της στροφικής ικανότητας διαλύματος οπτικά ενεργής ουσίας.....	293
21.2. Προσδιορισμός της ειδικής στροφικής ικανότητας οπτικά ενεργής ουσίας και της συγκέντρωσής της σε διάλυμα.....	297
21.3. Πολωσιμετρική παρακολούθηση της κινητικής της ιμβεροποίησης του καλαμοσάκχαρου και καταλυτική επίδραση των ιόντων υδρογό- νου στην ταχύτητα της αντίδρασης αυτής.....	298
22. ΔΙΑΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ.....	301
22.1. Μέτρηση του δείκτη διάθλασης υγρών ουσιών και διαλυμάτων.....	301
α) Διαθλασίμετρο Pulfrich.....	303
β) Διαθλασίμετρο Abbe.....	305

22.2. Μοριακή διάθλαση υγρών ουσιών και προσδιορισμός ατομικών διαθλάσεων και διαθλαστικών ισοδυνάμων.....	308
22.3. Διαθλασιμετρική μελέτη του φαινομένου της σύζευξης σε δυαδικό σύστημα υγρών.....	310

23. ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ	312
23.1. Μέτρηση της απορρόφησης του φωτός από διαλύματα ουσιών. Φασματοφωτομετρία.....	312
α) Φασματοφωτόμετρα απλής δέσμης.....	321
β) Φασματοφωτόμετρα διπλής δέσμης.....	322
23.2. Φάσμα απορρόφησης και φασματοφωτομετρικός ποσοτικός προσδιορισμός έγχρωμης ουσίας σε διάλυμα.....	323
23.3. Φασματοφωτομετρικός προσδιορισμός του pK_c δείκτη.....	326
23.4. Φασματοφωτομετρικός προσδιορισμός του pK_c ασθενούς μονοπρωτικού οξέος (μέθοδος δεικτών).....	329
23.5. Φασματοφωτομετρικός προσδιορισμός του pK κατιονικών οξέων.....	330
23.6. Φασματοφωτομετρικός προσδιορισμός της σταθερής σταθερότητας απλού 1:1 συμπλόκου μεταλλικού ιόντος-ligand.....	333
23.7. Φασματοφωτομετρική παρακολούθηση της κινητικής της οξειδωσης ιωδιούχων από υπεροξειδίο υδρογόνου.....	337

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

I. Μέτρηση του βάρους. Ζυγοί.....	343
II. Μέτρηση και διατήρηση σταθερής θερμοκρασίας.....	348
III. Πυκνότητες και ειδικά βάρη καθαρών υγρών και διαλυμάτων.....	356
IV. Συντελεστές επιφανειακής τάσης καθαρών υγρών και διαλυμάτων. Παράγωγα.....	366
V. Συντελεστές ιξώδους καθαρών υγρών και διαλυμάτων.....	372
VI. Τάσεις ατμών καθαρών υγρών ουσιών.....	378
VII. Σημεία ζέσης καθαρών υγρών και διαλυμάτων. Ζεσεοσκοπικές σταθερές. Αζεοτροπικά συστήματα.....	382
VIII. Σημεία τήξης και φυσικές σταθερές χημικών στοιχείων και κραμάτων. Ψυκτικά συστήματα. Κρυοσκοπικές σταθερές.....	391
IX. Θερμοδυναμικά και θερμοχημικά δεδομένα.....	403
X. Σταθερές ιονικής ισορροπίας.....	415
XI. Διαλυτότητα και γινόμενα διαλυτότητας.....	426
XII. Ηλεκτρολυτικά διαλύματα.....	443
XIII. Γαλβανικά συστήματα.....	454
XIV. Πολαρογραφικά δεδομένα.....	457
XV. Συντελεστές διάχυσης.....	464
XVI. Διηλεκτρικές σταθερές υγρών και διαλυμάτων.....	467
XVII. Δείκτες διάθλασης υγρών και διαλυμάτων. Ατομικές και μοριακές διαθλάσεις.....	478

XVIII. Στροφοική ικανότητα στερεών, υγρών και διαλυμάτων	483
XIX. Φυσικοχημικές ιδιότητες του νερού και των κυριότερων διαλυτικών μέσων συγκεντρωτικά	486
Ευρετήριο	489
Ευρετήριο Πινάκων	495
Γενική Βιβλιογραφία.....	499

1 ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΥΓΡΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΤΗΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

1.1. Μέτρηση της πυκνότητας υγρών

Όπως είναι γνωστό, **απόλυτη πυκνότητα** ενός σώματος είναι γενικά η μάζα που αντιστοιχεί στη μονάδα του όγκου ή ο λόγος της μάζας προς τον όγκο του σώματος. Η μονάδα μέτρησης της πυκνότητας στο σύστημα *cgs* είναι $g\ cm^{-3}$, ενώ στο *SI* είναι $kg\ m^{-3}$.

Στην περίπτωση των υγρών ή των μικτών υγρών συστημάτων ή πυκνότητα στο *cgs* εκφράζεται συνήθως σε $g\ ml^{-1}$, η διαφορά όμως στους δύο αυτούς τρόπους έκφρασης της πυκνότητας είναι πολύ μικρή και λαμβάνεται υπόψη μόνο σε μετρήσεις πολύ μεγάλης ακρίβειας.

Σε πολλές περιπτώσεις χρησιμοποιείται και η **σχετική πυκνότητα**, ο λόγος δηλαδή της απόλυτης πυκνότητας ενός υγρού ή ενός υγρού συστήματος προς την απόλυτη πυκνότητα ενός υγρού αναφοράς σε ορισμένη θερμοκρασία. Η σχετική πυκνότητα λέγεται πολλές φορές και **ειδικό βάρος** (δες παράρτημα III) και είναι αδιάστατο μέγεθος.

Γενικά, η μέτρηση της πυκνότητας είναι απαραίτητη σε πολλές φυσικοχημικές εφαρμογές και πολλές φυσικοχημικές παράμετροι μπορούν να προσδιορισθούν από μετρήσεις της πυκνότητας των συστημάτων που εξετάζονται.



Πειραματική μεθοδολογία

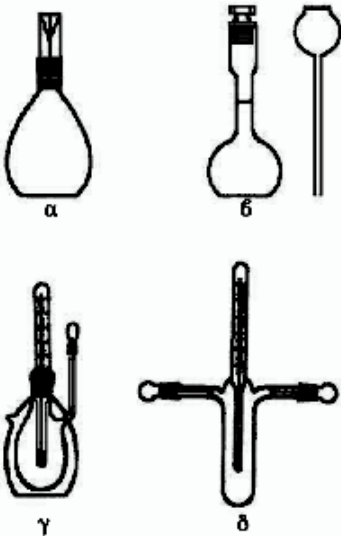
Ο προσδιορισμός της πυκνότητας των υγρών γίνεται γενικά με μεθόδους που στηρίζονται είτε στη μέτρηση της μάζας ή του βάρους ορισμένου

όγκου του υγρού είτε στον προσδιορισμό της άνωσης. Στις πρώτες ανήκει η γνωστή **μέθοδος της ληκύθου** (ή των διάφορων *πυκνομέτρων*), ενώ στις δεύτερες, η **μέθοδος των εμβαπτιζόμενων πυκνομέτρων ή αραιομέτρων** καθώς και η **μέθοδος του ζυγού Mohr-Westphal**.

α) Μέθοδος της ληκύθου. Η μέθοδος της ληκύθου με τις διάφορες παραλλαγές της είναι η ακριβέστερη μέθοδος μέτρησης της πυκνότητας των υγρών. Με τη μέθοδο αυτή ο καθορισμός του όγκου ορισμένης μάζας του εξεταζόμενου υγρού ανάγεται στη μέτρηση του βάρους ίσου όγκου υγρού με γνωστή πυκνότητα (υγρό αναφοράς). Ως υγρό αναφοράς χρησιμοποιείται συνήθως το νερό. Έτσι βρίσκειται η σχετική πυκνότητα (ειδικό βάρος) ενός υγρού ως προς την πυκνότητα του νερού στη θερμοκρασία του πειράματος από τη σχέση

$$\rho = \frac{w'' - w}{w' - w} \quad (1.1)$$

όπου w , w' και w'' είναι τα αντίστοιχα βάρη της ληκύθου κενής, γεμάτης με νερό και τέλος γεμάτης με το υγρό στη θερμοκρασία του πειράματος.



Σχ. 1.1. Διάφοροι τύποι πυκνομέτρων

Έτσι, αν χρησιμοποιείται η κοινή ληκύθος (Σχ.1.1β), για την πλήρωσή της χρησιμεύει ειδικό χωνί. Η ληκύθος γεμίζεται ως τη χαραγή σε θερμοκρασία 2° με $3^\circ C$ χαμηλότερη από την επιθυμητή και μετά τοποθετείται σε θερμοστάτη (δες παράρτημα II) με την επιθυμητή θερμοκρασία για 25 περίπου λεπτά. Αφού αποκατασταθεί η θερμοκρασιακή ισορροπία, αφαιρούμε την ποσότητα του υγρού που υπάρχει πάνω από τη χαραγή καθώς και τα τυχόν σταγονίδια στο εσωτερικό τοίχωμα της ληκύθου με τη βοήθεια λεπτού κυλίνδρου από διηθητικό χαρτί, βγάζουμε τη ληκύθο απ' το θερμοστάτη, την πωματίζουμε, τη στεγνώνουμε και τη ζυγίζουμε. Μετά το τέλος της ζύγισης αδιάζουμε τη ληκύθο εύκολα με τη βοήθεια της άκρης του χωνιού.

Όπως είπαμε, με τη βοήθεια της σχέσης (1.1) βρίσκειται το ειδικό βάρος ρ ενός υγρού ως προς το νερό. Από αυτό στη συνέχεια υπολογίζεται η απόλυτη πυκνότητα του υγρού d στη θερμοκρασία του πειράματος, αν είναι γνωστή η απόλυτη πυκνότητα d_0 του νε-

ρού στην ίδια θερμοκρασία (δες παράρτημα ΙΙΙ) με τη βοήθεια της σχέσης

$$d = \rho d_v \quad (1.2)$$

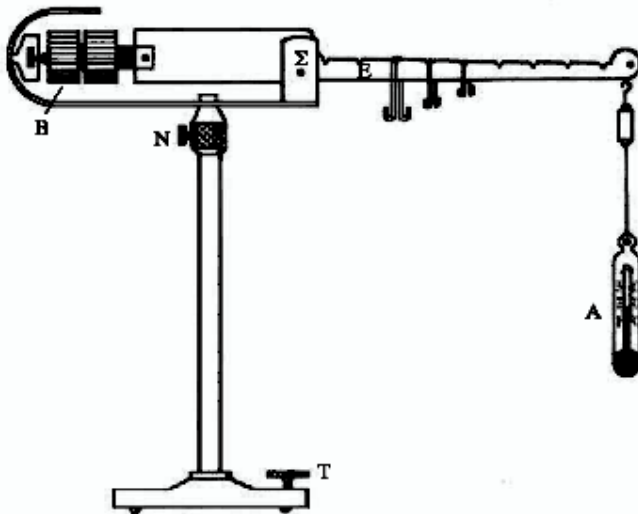
Όπως είναι γνωστό, η πυκνότητα εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Έτσι, για την πυκνότητα του νερού στην περιοχή θερμοκρασιών 15°C μέχρι 35°C ισχύει η σχέση

$$d_v = 0,99913 - 1,57 \cdot 10^{-4}(t - 15) - 4,9 \cdot 10^{-6}(t - 15)^2 \quad (1.3)$$

από την οποία βρίσκεται η απόλυτη πυκνότητα του νερού στη θερμοκρασία t ($^\circ\text{C}$) του πειράματος, αν αυτή βρίσκεται μέσα στα παραπάνω όρια.

Τέλος, για περισσότερο ακριβείς μετρήσεις χρησιμοποιούνται ειδικά πυκνόμετρα εφοδιασμένα με θερμομέτρο (Σχ.1.1γ,δ), όπως είναι το γνωστό πυκνόμετρο *Sprengel-Ostwald* (Σχ.1.1δ).

β) Μέθοδος ζυγού *Mohr-Westphal*. Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στη μέτρηση της άνωσης που υφίσταται γυάλινος πλωτήρας, εφοδιασμένος με θερμομέτρο και εμβαπτισμένος στο υγρό που θέλουμε να βρούμε την πυκνότητά του. Στο σχήμα 1.2 εικονίζεται ένας τύπος ζυγού *Mohr-Westphal*. Ο



Σχ. 1.2. Ζυγός *Mohr-Westphal*.

γυάλινος πλωτήρας *A* κρέμεται από το άκρο φάλαγγας που είναι διαιρεμένη σε 10 ισαπέχουσες (ανά *cm*) εγχοπές και ο ζυγός ισορροπεί με τη βοήθεια του κοχλιωτού αντίβαρου *B*. Στη συνέχεια ο πλωτήρας εμβαπτίζεται ολόκληρος μέσα στο υγρό, οπότε από την ασκούμενη άνωση η ισορροπία του

ζυγού καταστρέφεται. Για την αποκατάσταση της ισορροπίας πρέπει στις εγκοπές της φάλαγγας να τοποθετηθούν σταθμά (ιπλείς), το βάρος των οποίων θα πρέπει να είναι ίσο με το βάρος του εκτοπιζόμενου απ' τον πλωτήρα υγρού, δηλαδή ίσο προς την εξασκούμενη άνωση. Πιο σωστά, για την αποκατάσταση της ισορροπίας θα πρέπει η ροπή της άνωσης ως προς το σημείο στήριξης Σ (υπομόχλιο) να είναι ίση προς τη ροπή του βάρους των προστιθέμενων σταθμών ως προς το ίδιο σημείο.

Κάθε ζυγός συνοδεύεται από μια σειρά σταθμά (ιπλείς). Έτσι, υπάρχουν δύο όμοιοι ιπλείς με βάρος αριθμητικά ίσο προς τον όγκο (σε cm^3) του πλωτήρα και, ακόμη, μικρότεροι ιπλείς με βάρη ίσα προς το $1/10$, $1/100$ και $1/1000$ του βάρους των δύο μεγάλων όμοιων ιππέων.

Αν είναι l το μήκος της φάλαγγας από το άκρο εξάρτησης E του πλωτήρα μέχρι το σημείο στήριξης Σ , d η πυκνότητα του εξεταζόμενου υγρού και V (cm^3) ο όγκος του πλωτήρα, τότε η ροπή άνωσης θα είναι

$$P_A = B l = V d g l \quad (1.4)$$

Εξάλλου, μια τυχαία εγκοπή v θα απέχει $v/10$ cm από το σημείο στήριξης Σ , επειδή, όπως είπαμε, η φάλαγγα διαιρείται σε 10 ισαπέχοντα τμήματα. Αν ο όγκος του πλωτήρα είναι V cm^3 , τότε τα βάρη των ιππέων από το μεγαλύτερο προς το μικρότερο θα είναι (αριθμητικά) V g , $V/10$ g , $V/100$ g κ.ο.κ. Επομένως, αν οι ιπλείς στη θέση της ισορροπίας βρίσκονται με τη σειρά μεγέθους στις εγκοπές x , y , z και φ αντίστοιχα, η ολική ροπή του βάρους των ιππέων θα είναι

$$P_I = g \left(Vx \frac{l}{10} + \frac{V}{10} y \frac{l}{10} + \frac{V}{100} z \frac{l}{10} + \frac{V}{1000} \varphi \frac{l}{10} \right) \quad (1.5)$$

Επειδή όμως στη θέση της ισορροπίας είναι $P_A = P_I$, θα έχουμε

$$V d g l = V g l \left(\frac{x}{10} + \frac{y}{100} + \frac{z}{1000} + \frac{\varphi}{10000} \right) \quad (1.6)$$

και τελικά

$$d = 0,1x + 0,01y + 0,001z + 0,0001\varphi \quad (1.7)$$

Από τη σχέση αυτή φαίνεται ότι οι ιπλείς κατά σειρά μεγέθους αντιστοιχούν στο δέκατο, εκατοστό, χιλιοστό και δεκάκις χιλιοστό της μονάδας πυκνότητας ανά διαίρεση της φάλαγγας του ζυγού. Έτσι π.χ., αν ο μεγάλος ιππέας βρίσκεται στην 8η από το σημείο στήριξης εγκοπή ($x=8$), ο δεύτερος σε μέγεθος στην 5η ($y=5$), ο τρίτος και ο τέταρτος στις εγκοπές 3 ($z=3$) και 7 ($\varphi=7$) αντίστοιχα, η πυκνότητα του υγρού θα είναι

$$d = 0,1 \cdot 8 + 0,01 \cdot 5 + 0,001 \cdot 3 + 0,0001 \cdot 7 = 0,8537 \text{ g cm}^{-3}.$$

Πριν από κάθε σειρά μετρήσεων επιβάλλεται η ρύθμιση του ζυγού με τη βοήθεια ενός υγρού γνωστής πυκνότητας σε ορισμένη θερμοκρασία. Η ρύθμιση γίνεται με τη βοήθεια των κοχλιών N και T , ώστε ο ζυγός να ισορροπεί, όταν ο πλωτήρας είναι εντελώς εμβαπτισμένος μέσα στο υγρό αναφοράς, ενώ στις εγκοπές της φάλαγγας έχουν τοποθετηθεί οι ιπλείς, ώστε να παρέχουν –σύμφωνα με τη σχέση (1.7)– τη γνωστή πυκνότητα του υγρού αναφοράς. Μετά τη ρύθμιση δεν πρέπει να μετακινείται ο ζυγός, αλλιώς θα πρέπει να ξαναρυθμιστεί.

1.2. Μερικός μοριακός όγκος συστατικού σε δυαδικό σύστημα

Όπως κάθε εκτατική θερμοδυναμική ιδιότητα έτσι και ο όγκος ενός δυαδικού συστήματος είναι συνάρτηση της πίεσης, της θερμοκρασίας και της σύστασής του

$$V = f(p, T, n_1, n_2) \quad (1.8)$$

Για σταθερή πίεση και θερμοκρασία το ολικό διαφορικό της συνάρτησης αυτής θα είναι

$$dV_{p, T} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_1} dn_2 \quad (1.9)$$

$$\text{ή} \quad dV_{p, T} = \bar{V}_1 dn_1 + \bar{V}_2 dn_2 \quad (1.10)$$

άν βάλουμε

$$\bar{V}_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_2} \quad \text{και} \quad \bar{V}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_1}$$

Τα \bar{V}_1 και \bar{V}_2 παριστάνουν τους **μερικούς μοριακούς όγκους** των συστατικών του συστήματος, οπότε ο όγκος του θα είναι

$$V = \bar{V}_1 n_1 + \bar{V}_2 n_2 \quad (1.11)$$

Αν τώρα πρόκειται για διάλυμα n_1 moles διαλύτη και n_2 moles διαλυμένης ουσίας και είναι V_0 ο μοριακός όγκος του καθαρού διαλύτη, τότε ο όγκος του διαλύματος θα δίνεται από την προσεγγιστική σχέση

$$V = V_0 n_1 + \Phi_2 n_2 \quad (1.12)$$

όπου Φ_2 είναι ο **φαινόμενος μοριακός όγκος** της διαλυμένης ουσίας.

Παραγωγίζοντας τη σχέση (1.12) ως προς n_2 για σταθερό n_1 , παίρνουμε

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_1} \equiv \bar{V}_2 = \Phi_2 + n_2 \left(\frac{\partial \Phi_2}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_1} \quad (1.13)$$

ενώ για το μερικό μοριακό όγκο του διαλύτη –όπως εύκολα προκύπτει από τις σχέσεις (1.11), (1.12) και (1.13)– θα έχουμε

$$\bar{V}_1 = \frac{1}{n_1} \left[n_1 V_0 - n_2^2 \left(\frac{\partial \Phi_2}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_1} \right] \quad (1.14)$$

Ο φαινόμενος μοριακός όγκος της διαλυμένης ουσίας μπορεί να υπολογιστεί από μετρήσεις πυκνότητας διαλυμάτων με διάφορες molalities. Αν είναι M_1 και M_2 τα μοριακά βάρη διαλύτη και διαλυμένης, \mathbf{d}_0 και \mathbf{d} οι πυκνότητες του καθαρού διαλύτη και του διαλύματος και αναφερόμαστε σε ποσότητα διαλύτη ίση με 1000 g, τότε τα n_2 moles της διαλυμένης ουσίας θα παριστάνουν τη molality του διαλύματος. Στη περίπτωση αυτή η σχέση (1.12), λυμένη ως προς Φ_2 , παίρνει τελικά τη μορφή

$$\Phi_2 = \frac{1}{m} \left[\frac{1000 + m M_2}{\mathbf{d}} - \frac{1000}{\mathbf{d}_0} \right] \quad (1.15)$$

Για τον υπολογισμό τώρα της μερικής παραγώγου του φαινομένου μοριακού όγκου της διαλυμένης ως προς n_2 , για σταθερά p , T και n_1 –που υπάρχει στις σχέσεις (1.13) και (1.14)– βρίσκεται ο Φ_2 της διαλυμένης για διάφορες molalities του διαλύματος και κατασκευάζεται διάγραμμα Φ_2 – m . Η κλίση της εφαπτομένης σε κάθε σημείο της λαμβανόμενης καμπύλης δίνει τη μερική παράγωγο του Φ_2 για την αντίστοιχη molality του διαλύματος. Με βάση την τιμή αυτή και τη σχέση (1.13) υπολογίζεται τελικά ο μερικός μοριακός όγκος της διαλυμένης, ενώ για το μερικό μοριακό όγκο του διαλύτη χρησιμοποιείται η σχέση (1.14).

Σε *αραιά ηλεκτρολυτικά διαλύματα* βρέθηκε ότι ο φαινόμενος μοριακός όγκος του ηλεκτρολύτη αυξάνει γραμμικά με την τετραγωνική ρίζα της molality του στο διάλυμα

$$\Phi_2 = \Phi_0 + \alpha \sqrt{m} \quad (1.16)$$

όπου Φ_0 είναι ο φαινόμενος όγκος του ηλεκτρολύτη σε άπειρη αραίωση και α , σταθερά. Στην περίπτωση αυτή γίνεται διάγραμμα Φ_2 – \sqrt{m} , οπότε ο συντελεστής κατεύθυνσης της λαμβανόμενης καμπύλης $(\partial \Phi_2 / \partial \sqrt{m})_{p, T, n_1}$ σε κάθε σημείο συνδέεται με τη μερική παράγωγο του Φ_2 με τη σχέση

$$\left(\frac{\partial \Phi_2}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_1} = \frac{1}{2\sqrt{m}} \left(\frac{\partial \Phi_2}{\partial \sqrt{m}} \right)_{p, T, n_1} \quad (1.17)$$

Έτσι υπολογίζονται το Φ_2 και η μερική του παράγωγος ως προς n_2 και με βάση τις σχέσεις (1.13) και (1.14) βρίσκονται τελικά οι μερικοί μοριακοί όγκοι του ηλεκτρολύτη και του διαλύτη αντίστοιχα.



Πειραματικό μέρος

Παρασκευάζονται διαλύματα διάφορων ηλεκτρολυτικών ή και μη ηλεκτρολυτικών ουσιών σε νερό ή άλλο διαλύτη διαφορετικής κάθε φορά molality και υπολογίζεται η πυκνότητα των διαλυμάτων αυτών στους 25°C , χρησιμοποιώντας μια λήκυθο και ένα θερμοστάτη. Από τη γνωστή πυκνότητα του καθαρού διαλύτη στην ίδια θερμοκρασία και με τη βοήθεια της σχέσης (1.15) υπολογίζεται ο Φ_2 για κάθε molality του διαλύματος. Στη συνέχεια γίνεται διάγραμμα Φ_2 - m (ή Φ_2 - \sqrt{m} , αν πρόκειται για ηλεκτρολυτικό διάλυμα) και από την κλίση της εφαπτομένης σε κάθε σημείο της λαμβανόμενης καμπύλης (με τη βοήθεια και της σχέσης (1.17) στην περίπτωση ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων) υπολογίζεται το $(\partial\Phi_2/\partial n_2)_{p, T, n_1}$.

Τέλος, με τη βοήθεια των σχέσεων (1.13) και (1.14) υπολογίζονται οι μερικοί μοριακοί όγκοι της διαλυμένης και του διαλύτη αντίστοιχα και τα αποτελέσματα δίνονται συγκεντρωτικά σε πίνακα.

m	\sqrt{m}	d (g cm^{-3})	Φ_2	$\left(\frac{\partial\Phi_2}{\partial n_2}\right)_{p, T, n_1}$	\bar{V}_2	\bar{V}_1
0,0	0,0	$(d_{\text{διαλύτη}})$	0	0	0	1

1.3. Προσδιορισμός μοριακής σχέσης ή αναλογίας σύζευξης των συστατικών υγρού δυαδικού συστήματος

Σε ένα δυαδικό υγρό σύστημα συνολικού βάρους w και όγκου V που αποτελείται από n_1 και n_2 moles των δύο συστατικών η πυκνότητα δίνεται από τη σχέση

$$d = \frac{w}{V} = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{V} \quad (1.18)$$

όπου M_1 και M_2 είναι τα μοριακά βάρη των συστατικών του συστήματος. Αν ο ολικός όγκος του συστήματος είναι 1 l , τότε οι λόγοι n_1/V και n_2/V παριστάνουν τις molarities των δύο συστατικών στο σύστημα, ενώ η σχέση (1.18) παίρνει τη μορφή

$$\mathbf{d} = C_1 M_1 + C_2 M_2 \quad (1.19)$$

και η πυκνότητα αναφέρεται σε $g\ l^{-1}$ σε ορισμένη θερμοκρασία. Με τη βοήθεια της σχέσης (1.19) υπολογίζεται η πυκνότητα ενός ιδανικού δυαδικού συστήματος θεωρητικώς. Αν όμως ανάμεσα στα μόρια των συστατικών του χωρεί το *φαινόμενο της σύζευξης*, η πυκνότητα του συστήματος, που βρίσκεται πειραματικά για διάφορες συστάσεις του παρουσιάζει αποκλίσεις από την πυκνότητα, που υπολογίζεται θεωρητικώς με βάση τη σχέση (1.19). Οι αποκλίσεις αυτές επιτρέπουν έτσι τη μελέτη της σύζευξης και τον προσδιορισμό της **μοριακής σχέσης ή μοριακής αναλογίας σύζευξης** στο δυαδικό σύστημα.



Πειραματικό μέρος

Παρασκευάζονται διαλύματα δύο υγρών συστατικών με περιεκτικότητες 0–100% v/v σε ένα από τα δύο συστατικά –που βέβαια πρέπει να αναμειγνύονται πλήρως– και βρίσκεται η πυκνότητά τους σε ορισμένη θερμοκρασία με τη βοήθεια μιας ληκύθου και θερμοστάτη. Για τη μέτρηση της πυκνότητας μπορεί ακόμη να χρησιμοποιηθεί και ο ζυγός Mohr. Έπειτα υπολογίζεται η θεωρητική πυκνότητα των ίδιων διαλυμάτων με βάση τη σχέση (1.19) και βρίσκονται οι διαφορές $\Delta \mathbf{d}$ ανάμεσα στις πειραματικές και θεωρητικές τιμές της πυκνότητας, που φυσικά εκφράζονται στις ίδιες μονάδες. Στη συνέχεια δίνεται η σύσταση του συστήματος σε μοριακά κλάσματα, τα οποία υπολογίζονται από τους όγκους και τις πυκνότητες των καθαρών συστατικών που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή του συστήματος στη θερμοκρασία του πειράματος, και τα πειραματικά αποτελέσματα δίνονται συγκεντρωτικά σε πίνακα.

Υγρό 1 (% v/v)	N_1	$\mathbf{d} (g\ cm^{-3})$	$\Delta \mathbf{d}$

Με βάση τις τιμές του πίνακα το μοριακό κλάσμα, στο οποίο αντιστοιχεί η μέγιστη τιμή του $\Delta \mathbf{d}$ παρέχει την αναλογία των μορίων, με την οποία συζεύγνυνται τα δύο συστατικά, δηλαδή δίνει τη μοριακή αναλογία σύζευξης τους.

2

ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΤΑΣΗ ΥΓΡΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΤΗΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

2.1. Μέτρηση του συντελεστή επιφανειακής τάσης υγρών

Επιφανειακή τάση χαρακτηρίζεται το σύνολο των δυνάμεων που ασκούνται στην επιφάνεια ενός υγρού λόγω ασύμμετρης έλξης των επιφανειακών μορίων με συνέπεια την ελάττωση της επιφάνειας του υγρού.

Μέτρο της επιφανειακής τάσης είναι ο **συντελεστής επιφανειακής τάσης** (γ), ο οποίος παριστάνει την επιφανειακή τάση (δύναμη, F) που ενεργεί κάθετα σε ευθεία γραμμή, που βρίσκεται στην επιφάνεια του υγρού και έχει μήκος (l), ίσο με τη μονάδα. Ο συντελεστής επιφανειακής τάσης παρέχει ακόμη το έργο W που απαιτείται για την αύξηση της επιφάνειας S ενός υγρού κατά μία μονάδα. Έτσι, για το συντελεστή επιφανειακής τάσης έχουμε τις παρακάτω μαθηματικές εκφράσεις

$$\gamma = \frac{F}{2l} \quad \text{ή} \quad \gamma = \frac{dW}{dS} \quad (2.1)$$

Από τις δύο αυτές σχέσεις προκύπτουν και οι μονάδες του γ στο σύστημα *cgs*, που είναι: dyn cm^{-1} ή erg cm^{-2} . Ακόμη θα πρέπει να τονισθεί ότι η επιφανειακή τάση ενεργεί κατά την εφαιπτομένη της ελεύθερης επιφάνειας του υγρού.

Η διάλυση διάφορων ουσιών επιφέρει γενικά μεταβολή στην επιφανειακή τάση των καθαρών υγρών. **Τασενεργές ουσίες** όμως ονομάζονται μόνον αυτές που προκαλούν ελάττωση της επιφανειακής τάσης των καθαρών υγρών, όταν διαλύονται σ' αυτά. Όλα τα απορρυπαντικά είναι τέτοιες τασενεργές ουσίες.



Πειραματική μεθοδολογία

Η μέτρηση του συντελεστή επιφανειακής τάσης των υγρών στηρίζεται κυρίως στα γνωστά *τριχοειδή φαινόμενα* –που λαμβάνουν χώρα σε λεπτούς (τριχοειδείς) σωλήνες– αλλά και σε *δυναμικές μεθόδους*, όπου οι επιφανειακές δυνάμεις έχουν τον πρώτο ρόλο. Στα τριχοειδή φαινόμενα έχουν την αρχή τους η **μέθοδος της ανύψωσης υγρού σε τριχοειδείς σωλήνες** και η **μέθοδος του σταλαγομέτρου Traube**, ενώ η **μέθοδος του ζυγού Du Nouy** είναι δυναμικού χαρακτήρα.

α) Μέθοδος ανύψωσης υγρού σε τριχοειδή σωλήνα. Η μέθοδος στηρίζεται στο γεγονός ότι η ανύψωση υγρού σε τριχοειδή σωλήνα είναι ανάλογη του συντελεστή επιφανειακής τάσης του υγρού. Στην περίπτωση αυτή ισχύει ο **τύπος του Jurin**

$$h = \frac{2\gamma}{dgr} \cos \theta \quad (2.2)$$

σύμφωνα με τον οποίο η ανύψωση h (cm) σε τριχοειδή σωλήνα ακτίνας r (cm) υγρού πυκνότητας d ($g\ cm^{-3}$) είναι ανάλογη του συντελεστή επιφανειακής τάσης γ ($dyn\ cm^{-1}$ ή $erg\ cm^{-2}$) και του συνημιτόνου της *γωνίας συνεπαφής* θ και αντιστρόφως ανάλογη της ακτίνας του τριχοειδούς σωλήνα και της πυκνότητας του υγρού. Για σχετικά φαρδιούς τριχοειδείς σωλήνες και για τέλεια διαβροχή των τοιχωμάτων του σωλήνα από το υγρό, το $\cos \theta$ θεωρείται ίσο προς τη μονάδα, οπότε για το συντελεστή επιφανειακής τάσης έχουμε

$$\gamma = \frac{1}{2} d g r h \quad (2.3)$$

όπου g είναι η επιτάχυνση της βαρύτητας ($dyn\ g^{-1}$ ή $cm\ s^{-2}$). Στο σχήμα 2.1 φαίνεται η ανύψωση υγρού σε τριχοειδή σωλήνα, τον οποίο διαβρέχει. Η ανύψωση αυτή μετριέται με τη βοήθεια *καθετομέτρου*, αφού προηγουμένως με αναρρόφηση από το πάνω μέρος του τριχοειδούς –ή με άσκηση πίεσης στην ελεύθερη επιφάνεια του υγρού έξω από τον τριχοειδή– αναγκασθεί το υγρό να ανέρθει στον τριχοειδή και αφεθεί στη συνέχεια να ισορροπήσει χωρίς εξωτερική επίδραση. Έτσι μετριέται το ύψος h της υγρής στήλης και με τη βοήθεια της σχέσης (2.3) υπολογίζεται ο συντελεστής επιφανειακής τάσης του υγρού. Αναφέρεται ακό-

Σχ.2.1. Τριχοειδής ανύψωση.

μη ότι και ο καθορισμός της ακτίνας του τριχοειδούς γίνεται με την ίδια μέθοδο, χρησιμοποιώντας υγρό με γνωστό συντελεστή επιφανειακής τάσης, οπότε άγνωστη είναι μόνον η ακτίνα, που έτσι προσδιορίζεται με βάση πάλι τη σχέση (2.3).

Η βασική μέθοδος τριχοειδούς ανύψωσης που περιγράφηκε παραπάνω είναι βέβαια απλή στη διεξαγωγή της αλλά δε δίνει ακριβή αποτελέσματα για δύο κυρίως λόγους: α) Δεν είναι δυνατό να μετρηθεί με ακρίβεια η ακτίνα του τριχοειδούς και β) δεν είναι εύκολη η μέτρηση της διαφοράς ύψους ανάμεσα στην ελεύθερη επιφάνεια του υγρού στο φαρόδύ δοχείο και στον τριχοειδή. Τα δύο αυτά μειονεκτήματα αποφεύγονται με μια τροποποιημένη **μέθοδο διαφορικής τριχοειδούς ανύψωσης**. Σύμφωνα με την τεχνική αυτή χρησιμοποιούνται δύο τριχοειδείς διαφορετικής ακτίνας –συνήθως 0,15 - 0,20 mm ο ένας και 0,7 - 1,0 mm ο άλλος– που βυθίζονται διαδοχικά μέσα σε υγρό αναφοράς (A) –με γνωστό συντελεστή επιφανειακής τάσης γ_A – και στη συνέχεια στο εξεταζόμενο υγρό (B) (σχήμα 2.2), και μετριέται η διαφορά ύψους Δh κάθε φορά με τη βοήθεια καθετομέτρου και όσο το δυνατόν ακριβέστερα. Η όλη διάταξη θερμοστατείται με τη βοήθεια θερμοστάτη, ενώ στην ίδια θερμοκρασία μετριέται και η πυκνότητα των δύο υγρών με τη μέθοδο λ.χ. της ληκύθου. Σύμφωνα με τη σχέση (2.2) για κάθε υγρό ξεχωριστά στους δύο τριχοειδείς η διαφορά ύψους θα είναι

$$\Delta h_A = (h_2 - h_1)_A = \frac{2\gamma_A}{d_A g} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) \quad (2.4)$$

Σχ.2.2. Μέθοδος διαφορικής τριχοειδούς ανύψωσης.

και

$$\Delta h_B = (h_2 - h_1)_B = \frac{2\gamma_B}{d_B g} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) \quad (2.5)$$

Διαιρώντας τις σχέσεις αυτές κατά μέλη και λύνοντας ως προς γ_B , παίρνουμε τελικά για το συντελεστή επιφανειακής τάσης του υγρού B

$$\gamma_B = \gamma_A \frac{d_B \Delta h_B}{d_A \Delta h_A} \quad (2.6)$$

Έτσι υπολογίζουμε το συντελεστή επιφανειακής τάσης του υγρού αποφεύγοντας τα σφάλματα μέτρησης της ακτίνας του τριχοειδούς, αφού μετρούμε απλά διαφορές ύψους ανάμεσα σε καλά διακρινόμενους μηνίσκους της ελεύθερης επιφάνειας του υγρού στους δύο σωλήνες.

β) Μέθοδος του σταλαγμομέτρου του Traube. Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στον **κανόνα του Traube**, σύμφωνα με τον οποίο το βάρος των σταγόνων ενός υγρού που αποσπώνται από το άκρο κάθετου, λεπτού (τριχοειδούς) σωλήνα είναι ανάλογο του συντελεστή επιφανειακής τάσης του υγρού αυτού

$$w = k \gamma \quad (2.7)$$

Με τη βοήθεια του σταλαγμομέτρου του Traube βρίσκεται ο συντελεστής επιφανειακής τάσης γ_1 του εξεταζόμενου υγρού σε σύγκριση προς το γνωστό συντελεστή επιφανειακής τάσης γ_2 ενός υγρού αναφοράς. Μετριέται ο αριθμός των σταγόνων α_1 κατά την εκροή από το σταλαγμόμετρο ορισμένου όγκου V του υγρού καθώς και ο αριθμός των σταγόνων α_2 κατά την εκροή ίσου όγκου υγρού αναφοράς. Αν είναι W_1 και W_2 τα βάρη των δύο υγρών που αντιστοιχούν στον όγκο V , τότε το βάρος κάθε σταγόνας είναι αντίστοιχα

$$w_1 = \frac{W_1}{\alpha_1} \quad \text{και} \quad w_2 = \frac{W_2}{\alpha_2} \quad (2.8)$$

Αν είναι όμως d_1 και d_2 οι πυκνότητες του υγρού και του υγρού αναφοράς αντίστοιχα, τότε τα βάρη W_1 και W_2 είναι

$$W_1 = V d_1 \quad \text{και} \quad W_2 = V d_2 \quad (2.9)$$

Συνδυάζοντας τώρα τις σχέσεις (2.7), (2.8) και (2.9), εύκολα προκύπτει ότι

$$k \gamma_1 = \frac{V d_1}{\alpha_1} \quad \text{και} \quad k \gamma_2 = \frac{V d_2}{\alpha_2} \quad (2.10)$$

από όπου τελικά παίρνουμε τις σχέσεις

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{\alpha_2 d_1}{\alpha_1 d_2} \quad \text{ή} \quad \gamma_1 = \frac{\alpha_2 d_1}{\alpha_1 d_2} \gamma_2 \quad (2.11)$$

Από τη σχέση (2.11) βρίσκεται λοιπόν ο συντελεστής επιφανειακής τάσης ενός υγρού, αφού προηγουμένως έχουμε μετρήσει τον αριθμό των σταγόνων του υγρού και του υγρού αναφοράς για εκροή ίσου όγκου και από τα δύο, καθώς και τις πυκνότητες των δύο υγρών με μια από τις μεθόδους που περιγράφηκαν σε προηγούμενο κεφάλαιο, όπως π.χ. με τη μέθοδο της ληκύθου (δες άσκ. 1.1). Ως υγρό αναφοράς χρησιμοποιείται συνήθως το αποσταγμένο νερό, για το οποίο ο συντελεστής επιφανειακής τάσης στους 25°C έχει τιμή $71,97 \text{ dyn cm}^{-1}$ (δες παράρτημα IV, πίνακα IV.1).

2.2. Επίδραση της θερμοκρασίας στην επιφανειακή τάση ενός υγρού και μελέτη της σύζευξης

Για την επίδραση της θερμοκρασίας στο συντελεστή επιφανειακής τάσης των υγρών έχουν προταθεί πολλές εμπειρικές σχέσεις, από τις οποίες οι πιο σπουδαίες είναι η σχέση που δίνει τη μαθηματική έκφραση του **κανόνα του Eötvös**

$$\gamma \left(\frac{M}{d} \right)^{2/3} = k (T_k - T) \quad (2.14)$$

και η **σχέση των Ramsay-Shields**

$$\gamma \left(\frac{M}{d} \right)^{2/3} = k (T_k - T - \delta) \quad (2.15)$$

που διαφέρει από την προηγούμενη μόνον ως προς τον αριθμητικό συντελεστή δ . Στις σχέσεις αυτές M , γ , d είναι το μοριακό βάρος, ο συντελεστής επιφανειακής τάσης και η πυκνότητα του υγρού, T και T_k η θερμοκρασία και η κρίσιμη θερμοκρασία του και k ο **θερμικός συντελεστής της μοριακής επιφανειακής ενέργειας** του υγρού, η οποία ορίζεται από το πρώτο μέλος των παραπάνω σχέσεων. Δηλαδή είναι

$$E_E = \gamma \left(\frac{M}{d} \right)^{2/3} \quad (2.16)$$

Η **μοριακή επιφανειακή ενέργεια** παριστάνει την ενέργεια της επιφάνειας ενός *mole* του υγρού και οφείλεται στην επίδραση της επιφανειακής τάσης πάνω στα επιφανειακά μόρια. Παραγωγίζοντας τη σχέση (2.14) ή (2.15), για το θερμικό συντελεστή της μοριακής επιφανειακής ενέργειας προκύπτει

$$-\frac{dE_E}{dT} = k \quad (2.17)$$

Αν ολοκληρώσουμε τη σχέση αυτή ανάμεσα στα όρια θερμοκρασίας T_1 και T_2 , παίρνουμε τελικά

$$k = \frac{\gamma_1 \left(\frac{M}{d_1} \right)^{2/3} - \gamma_2 \left(\frac{M}{d_2} \right)^{2/3}}{T_2 - T_1} \quad (2.18)$$

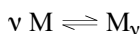
Μετρώντας επομένως το συντελεστή επιφανειακής τάσης και την πυκνότητα του υγρού σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες, βρούμε με τη βοήθεια

της σχέσης (2.18) το θερμοικό συντελεστή της μοριακής επιφανειακής ενέργειας. Ο θερμοικός συντελεστής όμως είναι δυνατό να βρεθεί και από μετρήσεις του συντελεστή επιφανειακής τάσης και της πυκνότητας του υγρού σε περισσότερες θερμοκρασίες. Στην περίπτωση αυτή γίνεται διάγραμμα της μοριακής επιφανειακής ενέργειας με την απόλυτη θερμοκρασία, οπότε από την κλίση της λαμβανόμενης ευθείας –όπως προκύπτει από τις σχέσεις (2.14) και (2.15)– βρίσκεται η σταθερά k .

Η τιμή του θερμοικού συντελεστή μοριακής επιφανειακής ενέργειας για τα κανονικά υγρά –αυτά δηλαδή που δεν εμφανίζουν το φαινόμενο της σύζευξης– είναι περίπου 2,1. Ωστόσο, αν ανάμεσα στα μόρια του υγρού υπάρχει σύζευξη, η τιμή της k είναι σημαντικά μικρότερη (δες παράρτημα IV, πίνακα IV.2). Επομένως, η k αποτελεί κριτήριο κανονικής ή όχι συμπεριφοράς ενός καθαρού υγρού. Έτσι, στην περίπτωση αυτή μπορεί να βρεθεί βάσει της τιμής της k ο (στατιστικός) **συντελεστής σύζευξης** από τη σχέση

$$x = \left(\frac{2,1}{k'} \right)^{3/2} \quad (2.19)$$

όπου k' είναι ο πειραματικά προσδιοριζόμενος θερμοικός συντελεστής της μοριακής επιφανειακής ενέργειας του υγρού που εμφανίζει σύζευξη. Γνωρίζοντας το συντελεστή σύζευξης, μπορούμε στη συνέχεια να υπολογίσουμε και το **βαθμό σύζευξης** του υγρού, δηλαδή το κλάσμα των συζευγμένων μορίων του. Έτσι, αν είναι n το σύνολο των *moles* του υγρού, β ο βαθμός σύζευξής του και ν ο αριθμός των απλών μορίων που συζεύγνυνται για το σχηματισμό ενός συζευγμένου μορίου, τότε θα είναι $(1-\beta)n$ τα *moles* των απλών μορίων και $\nu\beta n$ τα *moles* των συζευγμένων μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας σύζευξης



Εξάλλου, αν είναι x ο συντελεστής σύζευξης, N_A και N_Σ τα μοριακά κλάσματα των απλών και των συζευγμένων μορίων και M_A , M_Σ τα μοριακά τους βάρη αντίστοιχα, το μέσο μοριακό βάρος του υγρού θα είναι

$$\bar{M} \equiv x M_A = N_A M_A + N_\Sigma M_\Sigma = N_A M_A + N_\Sigma \nu M_A \quad (2.20)$$

από όπου προκύπτει

$$x = N_A + \nu N_\Sigma \quad (2.21)$$

Αλλά το σύνολο των συζευγμένων και των απλών μορίων στην ισορροπία είναι

$$\Sigma n = (1 - \beta)n + \frac{\nu\beta}{\nu} = \frac{n[\nu - \beta(\nu - 1)]}{\nu} \quad (2.22)$$

οπότε για τα μοριακά κλάσματα N_A και N_Σ θα έχουμε

$$N_A = \frac{(1-\beta)n}{\sum n} = \frac{v(1-\beta)}{v-(v-1)\beta}, \quad N_\Sigma = \frac{n\beta}{v\sum n} = \frac{\beta}{v-(v-1)\beta} \quad (2.23)$$

Άρα η σχέση (2.21) παίρνει τελικά τη μορφή

$$x = \frac{v(1-\beta) + \beta v}{v-(v-1)\beta} \quad (2.24)$$

από όπου για το βαθμό σύζευξης προκύπτει

$$\beta = \frac{(x-1)v}{(v-1)x} \quad (2.25)$$

Στη συνηθέστερη περίπτωση το v είναι 2 –δηλαδή σύζευξη σε διπλά μόρια– οπότε η σχέση (2.25) γίνεται

$$\beta = \frac{2(x-1)}{x} \quad (2.26)$$



Πειραματικό μέρος

Μετρίεται ο συντελεστής επιφανειακής τάσης του υγρού που μελετούμε, για να διαπιστώσουμε αν υπάρχει σύζευξη ανάμεσα στα μόριά του, σε διάφορες θερμοκρασίες με μια κατάλληλη για το σκοπό αυτό μέθοδο –όπως λ.χ. με τη μέθοδο διαφορικής τριχοειδούς ανύψωσης– καθώς και η πυκνότητά του. Υπολογίζεται στη συνέχεια από τη σχέση (2.16) η μοριακή επιφανειακή ενέργεια του υγρού και τα πειραματικά δεδομένα παρέχονται σε πίνακα.

t ($^{\circ}\text{C}$)	T ($^{\circ}\text{K}$)	d (g cm^{-3})	γ (dyn cm^{-1})	E_E

Βάσει των τιμών του πίνακα κατασκευάζεται διάγραμμα E_E - T . Από την κλίση της λαμβανόμενης ευθείας βρίσκεται η τιμή του θερμοικού συντελεστή της μοριακής επιφανειακής ενέργειας. Για λιγότερο ακριβή τιμή της k η μέτρηση του συντελεστή επιφανειακής τάσης και της πυκνότητας του υγρού μπορεί να γίνει σε δύο μόνο θερμοκρασίες. Στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιείται η σχέση (2.18) για τον προσδιορισμό της k . Αν η τιμή της k φανερώσει σύζευξη ανάμεσα στα μόρια του υγρού, τότε με τη βοήθεια των σχέσεων (2.19) και (2.25) προσδιορίζεται ο συντελεστής και ο βαθμός σύζευξης του υγρού αντίστοιχα, αν είναι γνωστός ο αριθμός v των απλών μορίων που συζευγνυται για το σχηματισμό ενός συζευγμένου μορίου.

2.3. Προσδιορισμός του παραχώρου καθαρού υγρού και δυαδικού συστήματος και μελέτη της σύζευξης

Από μετρήσεις του συντελεστή επιφανειακής τάσης μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα για τη δομή του μορίου υγρών ουσιών. Η γνώση του συντελεστή επιφανειακής τάσης και της πυκνότητας ενός υγρού επιτρέπει τον υπολογισμό της σπουδαίας προσθετικής ιδιότητας του **παραχώρου** που παρέχεται από τη σχέση

$$[P] = \frac{M}{d} \gamma^{1/4} \quad (2.27)$$

όπου M είναι το μοριακό βάρος του υγρού. Παρότι ο συντελεστής επιφανειακής τάσης και η πυκνότητα εξαρτώνται από τη θερμοκρασία –και πρέπει συνεπώς να μετρώνται στην ίδια σταθερή θερμοκρασία– το παράχωρο είναι για μεγάλη περιοχή θερμοκρασιών πρακτικά ανεξάρτητο της θερμοκρασίας. Το παράχωρο –ως προσθετική ιδιότητα– μπορεί να υπολογισθεί και θεωρητικά, αθροίζοντας τα **ατομικά παράχωρα** των στοιχείων που αποτελούν το μόριο, στα οποία πρέπει να συνυπολογισθούν και τα σχετικά **προσαυξήματα** που οφείλονται στην ύπαρξη διπλού ή τριπλού δεσμού ή και δακτυλίου στο μόριο (δες παράρτημα IV, πίνακα IV.5). Η σύγκριση της πειραματικά προσδιοριζόμενης τιμής του παραχώρου με τη θεωρητικά υπολογιζόμενη επιτρέπει την ταυτοποίηση του υγρού ανάμεσα από άλλες ισομερείς υγρές ουσίες.

Όταν, εξάλλου, ένα δυαδικό σύστημα υγρών συμπεριφέρεται ιδανικά, το παράχωρο του δίνεται από τη σχέση

$$[P]_{1,2} = N_1 [P]_1 + N_2 [P]_2 \quad (2.28)$$

ως συνάρτηση των μοριακών κλασμάτων και των παραχώρων των δύο καθαρών συστατικών του συστήματος. Αν όμως το σύστημα δεν ακολουθεί το γενικό αυτό **νόμο της ιδανικότητας των μειγμάτων** και παρατηρείται σ' αυτό το φαινόμενο της σύζευξης, τότε το παράχωρο του μείγματος βρίσκεται πειραματικά με τη βοήθεια της σχέσης

$$[P]_{1,2}' = \left(\frac{M_{1,2}}{d_{1,2}} \right) \gamma_{1,2}^{1/4} \quad (2.29)$$

όπου $M_{1,2}$, $d_{1,2}$ και $\gamma_{1,2}$ είναι το μέσο μοριακό βάρος του συστήματος για ορισμένη σύσταση, η πυκνότητα και ο συντελεστής επιφανειακής τάσης του, που βρίσκονται πειραματικά για την ίδια φυσικά σύσταση. Είναι φανερό ότι, αν η συμπεριφορά του συστήματος είναι ιδανική, παρατηρείται τέλεια σχεδόν σύμπτωση στις τιμές του παραχώρου που υπολογίζεται θεωρητικά (σχέση 2.28) και που βρίσκεται πειραματικά (σχέση 2.29) για την αυτή φυσική

κά σύσταση και στις δύο περιπτώσεις. Αν όμως στο σύστημα παρατηρείται σύζευξη των ετεροειδών μορίων των συστατικών του, υπάρχουν αποκλίσεις ανάμεσα στη θεωρητική και στην πειραματική τιμή του παραχώρου και πάλι για την ίδια σύσταση του συστήματος. Οι αποκλίσεις αυτές επιτρέπουν τη μελέτη της σύζευξης και τον προσδιορισμό της μοριακής σχέσης σύζευξης στο σύζευγμα.



Πειραματικό μέρος

α) Για τον πειραματικό προσδιορισμό του παραχώρου μιας καθαρής υγρής χημικής ουσίας μετρούμε τον αριθμό των σταγόνων που εκρέουν από το σταλαγμόμετρο Traube και τις πυκνότητες της υγρής ουσίας και του υγρού αναφοράς σε ορισμένη θερμοκρασία –με τη βοήθεια ενός θερμοστάτη– και υπολογίζουμε το συντελεστή επιφανειακής τάσης της ουσίας. Έτσι, από τις τιμές αυτές, εφαρμόζοντας τη σχέση (2.27), βρίσκουμε το παράχωρο της υγρής ένωσης. Η εργασία αυτή επαναλαμβάνεται δυο-τρεις φορές ακόμη και ως πειραματική τιμή για το παράχωρο του υγρού λογίζεται ο μέσος όρος των τιμών που προκύπτουν από κάθε ξεχωριστό πείραμα. Έτσι πετυχαίνουμε μια όσο το δυνατόν πιο ακριβή τιμή πειραματικού παραχώρου, αφού στην τιμή αυτή θα βασισθούμε για την ταυτοποίηση της υγρής ουσίας και αυτή την τιμή θα συγκρίνουμε με διάφορες θεωρητικές τιμές που παίρνουμε, όπως είπαμε, από τα ατομικά παράχωρα για διάφορες ισομερείς δομές.

β) Αν τώρα αντικείμενο της μελέτης μας είναι να διαπιστώσουμε αν υπάρχει σύζευξη σ' ένα σύστημα δύο τέλεια αναμειγνύομενων υγρών, τότε παρασκευάζουμε με αραιώση σε ογκομετρικές φιάλες των 50 ml μια σειρά διαλυμάτων των δύο υγρών που να καλύπτει όλη την περιοχή περιεκτικότητας 0-100% v/v. Με το σταλαγμόμετρο Traube, με μια λήκυθο και με τη βοήθεια του θερμοστάτη βρίσκουμε το συντελεστή επιφανειακής τάσης και την πυκνότητα των καθαρών υγρών και των διαλυμάτων σε ορισμένη θερμοκρασία. Από αυτές τις τιμές βρίσκουμε μετά τα πειραματικά παράχωρα των υγρών και των διαλυμάτων με τη βοήθεια των σχέσεων (2.27) και (2.29) αντίστοιχα καθώς και της γνωστής για το μέσο μοριακό βάρος του συστήματος σχέσης

$$M_{1,2} = N_1 M_1 + N_2 M_2 \quad (2.30)$$

Αφού εκφράσουμε τη σύσταση των διαλυμάτων σε μοριακά κλάσματα, υπολογίζουμε κατόπιν το θεωρητικό παράχωρο των καθαρών υγρών και των μειγμάτων από τη σχέση (2.28) και τελικά βρίσκουμε τις διαφορές $\Delta[P]$ ανάμεσα στις πειραματικές και θεωρητικές τιμές του παραχώρου για κάθε σύσταση του συστήματος. Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα καταstrώνεται ο πίνακας:

α/α	Υγρό 1 (% v/v)	N_1	N_2	$\mathbf{d}_{1,2}$ ($g\ cm^{-3}$)	$\gamma_{1,2}$ ($dyn\ cm^{-1}$)	$M_{1,2}$	$[P]_{1,2}'$	$[P]_{1,2}$	$\Delta[P]$
1	0	0	1	(\mathbf{d}_2)	(γ_2)	(M_2)	$([P]_2)'$	$([P]_2)$	
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	
n	100	1	0	(\mathbf{d}_1)	(γ_1)	(M_1)	$([P]_1)'$	$([P]_1)$	

Αν οι διαφορές $\Delta[P]$ είναι σχετικά μικρές και έχουν, άλλες θετικές και άλλες αρνητικές τιμές, τότε οφείλονται σε σφάλματα κατά τις μετρήσεις και ανάμεσα στα μόρια των δύο υγρών δεν υπάρχει σύζευξη. Αν αντίθετα οι διαφορές $\Delta[P]$ είναι σχετικά μεγάλες και ομόσημες, τότε ανάμεσα στα μόρια των δύο υγρών εμφανίζεται το φαινόμενο της σύζευξης. Τότε, με βάση τον πίνακα κατασκευάζεται διάγραμμα $\Delta[P]-N_1$, οπότε η τιμή του μοριακού κλάσματος, για την οποία μεγιστοποιείται το $\Delta[P]$, δίνει και τη μοριακή αναλογία στο σύζευγμα. Έτσι π.χ., αν $(N_1)_{\max}=0,5$, τα δύο συστατικά συζεύγνυνται με μοριακή αναλογία 1:1, αν $(N_1)_{\max}=0,66$, η μοριακή αναλογία είναι 2:1, δηλαδή δύο μόρια του συστατικού (1) είναι συζευγμένα με ένα μόριο του συστατικού (2) κ.ο.κ.

Η μέθοδος αυτή για τη μελέτη της σύζευξης ανάμεσα σε δύο υγρά χρησιμοποιείται τελείως ανάλογα και με άλλες φυσικοχημικές ιδιότητες των υγρών αυτών και αποτελεί την αρχή της **μεθόδου των συνεχών μεταβολών του Job**.

2.4. Υπολογισμός της επιφάνειας μονομοριακού στρώματος κατά την προσρόφηση ουσίας στην επιφάνεια υγρού

Στην ελεύθερη επιφάνεια ενός υγρού μπορούν να συμβούν φαινόμενα προσρόφησης κατά τη διάλυση διάφορων ουσιών. Παρατηρείται τότε σχετικά αυξημένη επιφανειακή συγκέντρωση της ουσίας σε σύγκριση με τη συγκέντρωσή της στο εσωτερικό του διαλύματος. Το επιφανειακό αυτό φαινόμενο προσρόφησης έχει τελικά αποτέλεσμα να σχηματισθεί στην επιφάνεια του υγρού *υμένιο*. Το φαινόμενο αυτό είναι πιο έντονο όσο περισσότερο τασηνεργή είναι η διαλυμένη ουσία κι όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωσή της. Η επιπλέον συγκέντρωση της ουσίας (Γ_i) σε κάθε cm^2 επιφάνειας του υγρού λέγεται **περίσσεια επιφανειακής συγκέντρωσης** και δίνεται από την **εξίσωση W. Gibbs**

$$\Gamma_i = - \frac{C_i}{\mathfrak{R}T} \frac{d\gamma}{dC_i} = - \frac{1}{\mathfrak{R}T} \frac{d\gamma}{d \ln C_i} \quad (2.31)$$

Στη σχέση αυτή γ , C_i , T και \mathfrak{R} είναι ο συντελεστής επιφανειακής τάσης, η συγκέντρωση στο εσωτερικό του διαλύματος (*bulk-συγκέντρωση*), η απόλυτη θερμοκρασία του διαλύματος και η παγκόσμια σταθερά των αερίων αντίστοιχα. Σύμφωνα με την παραπάνω σχέση ο προσδιορισμός του Γ_i ανάγεται στην παρακολούθηση της μεταβολής του συντελεστή επιφανειακής τάσης με τη συγκέντρωση του διαλύματος σε σταθερή θερμοκρασία. Η τιμή του Γ_i , εξάλλου, με την αύξηση της bulk συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας τείνει προς ένα όριο που μπορεί να προσδιορισθεί. Η οριακή αυτή τιμή του Γ_i θα αντιστοιχεί τότε στο σχηματισμό του πιο συνεκτικού μονομοριακού υμενίου, ενώ το αντίστροφο της τιμής αυτής θα δίνει την έκταση της επιφάνειας ανά *mole* προσροφημένης ουσίας στο μονομοριακό στρώμα του υμενίου. Θα πρέπει τέλος να αναφερθεί ότι ιδιαίτερη σημασία έχει η μελέτη του φαινομένου αυτού κατά την προσρόφηση ελαιωδών ουσιών πάνω στην επιφάνεια του νερού.



Πειραματικό μέρος

Παρασκευάζεται μια σειρά υδατικών διαλυμάτων αμυλικής αλκοόλης στην περιοχή συγκεντρώσεων 0,01 - 0,1 *M* και προσδιορίζεται ο συντελεστής επιφανειακής τάσης τους με τη μέθοδο της διαφορικής τριχοειδούς ανύψωσης με υγρό αναφοράς το αποσταγμένο νερό. Ταυτόχρονα μετρείται και η απαραίτητη πυκνότητα των διαλυμάτων. Όλες οι μετρήσεις γίνονται φυσικά σε σταθερή θερμοκρασία με τη βοήθεια θερμοστάτη και δίνονται σε πίνακα.

C_i (<i>mol l⁻¹</i>)	d (<i>g cm⁻³</i>)	$\ln C_i$	γ (<i>dyn cm⁻¹</i>)

Κατόπιν κατασκευάζεται διάγραμμα $\gamma - \ln C_i$. Η εφαπτομένη σε κάθε σημείο της καμπύλης –που αντιστοιχεί σε κάθε bulk συγκέντρωση της αμυλικής αλκοόλης που χρησιμοποιήθηκε– δίνει την παράγωγο ($d\gamma/d\ln C_i$). Από τη σχέση (2.31) και τις τιμές της παραγώγου αυτής υπολογίζονται οι τιμές του Γ_i για κάθε bulk συγκέντρωση του διαλύματος καθώς και οι τιμές του $1/\Gamma_i$. Οι τελευταίες δίνουν την επιφάνεια του μονομοριακού υμενίου ανά *mole* προσροφημένης ουσίας για την αντίστοιχη bulk συγκέντρωσή της.

Τώρα καταστρώνεται νέος πίνακας:

C_i (<i>mol l⁻¹</i>)	$\ln C_i$	$d\gamma/d\ln C_i$	Γ_i (<i>mol cm⁻²</i>)	$1/\Gamma_i$ (<i>cm² mol⁻¹</i>)

και βάσει των τιμών του γίνεται διάγραμμα Γ_i-C_i . Από το διάγραμμα αυτό φαίνεται ότι το Γ_i τείνει σε μία μέγιστη οριακή τιμή $\Gamma_{i, \max}$, η οποία μπορεί να προσδιορισθεί κατά προσέγγιση με προέκταση της αντίστοιχης καμπύλης.

Το αντίστροφο τώρα της μέγιστης επιφανειακής συγκέντρωσης $1/\Gamma_{i, \max}$ δίνει την επιφάνεια του μονομοριακού υμενίου ανά *mole* προσροφημένης ουσίας για την πιο συμπαγή του δομή. Η επιφάνεια αυτή δίνεται στο *cgS* σε $cm^2 mol^{-1}$.

Τέλος, αν οι τιμές του $1/\Gamma_i$ του δεύτερου πίνακα πολλαπλασιαστούν με τον παράγοντα $1/6,023 \cdot 10^7$ δίνουν την επιφάνεια που καταλαμβάνει ένα μόριο του μονομοριακού στρώματος της αμυλικής αλκοόλης σε Å^2 για ορισμένη bulk συγκέντρωσή της.