

ΧΗΜ 201-ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι

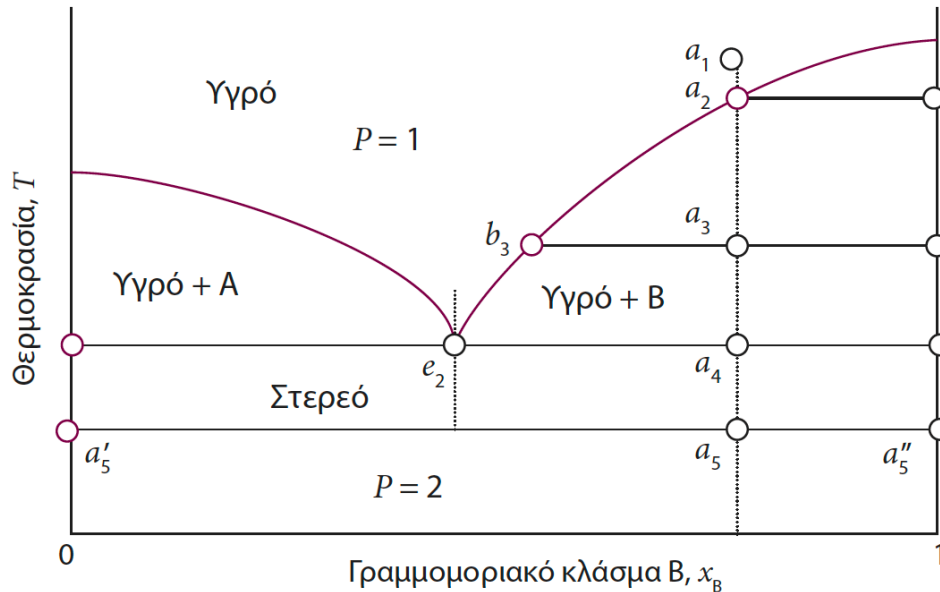
2^ο Εξάμηνο - 4^ο Εξάμηνο

**Διαγράμματα φάσεων δυαδικών συστημάτων: στερεά
Διαγράμματα τριαδικών συστημάτων
Ενεργότητες**

**Δρ. Πέτρος Γκίκας, Καθηγητής
Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος,
Πολυτεχνείο Κρήτης**

Ευτηκτικά μείγματα (1/3)

Διάγραμμα φάσεων για δύο σχεδόν μη αναμείξιμα στερεά και τα πλήρως αναμείξιμα υγρά τους.

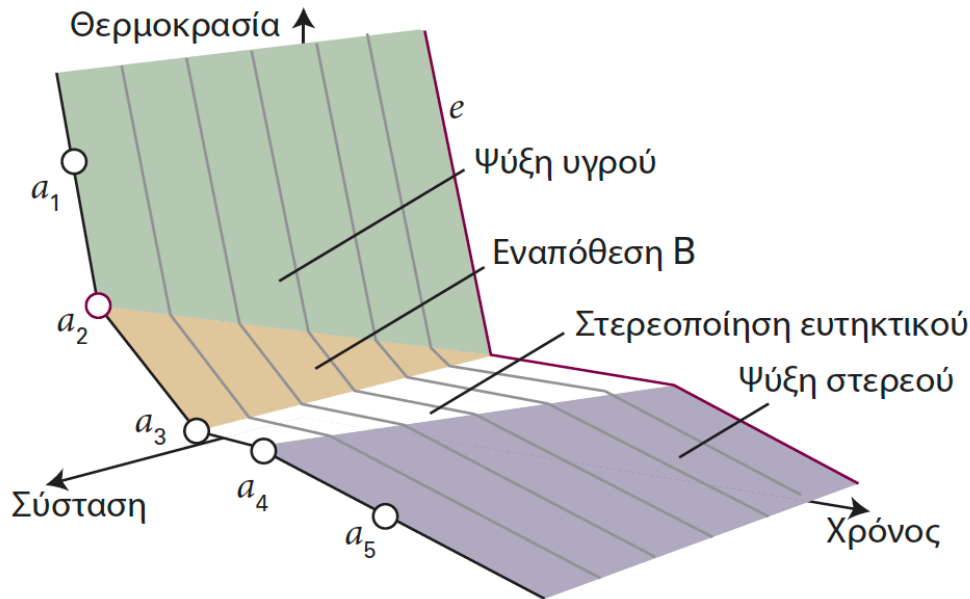


Καθώς το υγρό ψήχεται μπορούν να συμβαίνουν οι ακόλουθες αλλαγές:

- $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ Το σύστημα εισέρχεται στην περιοχή 2 φάσεων που ονομάζεται «Υγρό + B». Διαχωρίζεται από το διάλυμα καθαρό στερεό B και το υγρό γίνεται πλουσιότερο σε A.
- $\alpha_2 \rightarrow \alpha_3$ Σχηματίζεται περισσότερο B και οι σχετικές ποσότητες του στερεού και του υγρού (που βρίσκονται σε ισορροπία) δίνονται από τον κανόνα του μοχλού. Η υγρή φάση είναι πλουσιότερη σε A (η σύστασή της δίνεται από το b_3).
- $\alpha_3 \rightarrow \alpha_4$ Υπάρχει λιγότερο υγρό απ' όσο στο α_3 και η σύστασή του (στο α_4) δίνεται από το e_2 . Το υγρό αυτό στερεοποιείται δίνοντας ένα σύστημα 2 φάσεων, καθαρού B και καθαρού A.
- $\alpha_4 \rightarrow \alpha_5$ Υπάρχει καθαρό A και καθαρό B, όλα σε στερεή μορφή

Ευτηκτικά μείγματα (2/3)

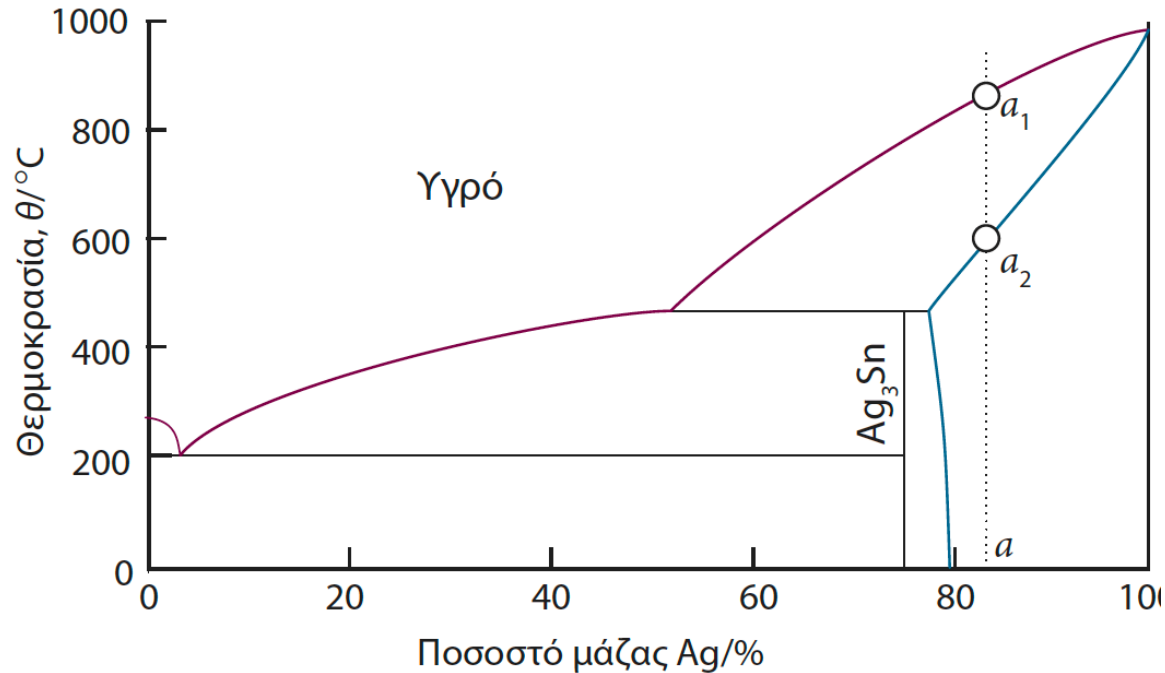
- Η θερμική ανάλυση είναι ένας πολύ χρήσιμος τρόπος ανίχνευσης των ευτηκτικών μειγμάτων.



- Το υγρό ψύχεται σταθερά από το a_1 έως το a_2 , όπου αρχίζει η εναπόθεση του Β. Η ψύξη στη συνέχεια είναι πιο αργή επειδή η στερεοποίηση του Β είναι εξώθερμη και καθυστερεί την ψύξη.
- Όταν το εναπομένον υγρό φθάσει στην ευτηκτική σύσταση, η θερμοκρασία παραμένει σταθερή έως ότου στερεοποιηθεί όλο το δείγμα. Η περιοχή αυτή σταθερής θερμοκρασίας καλείται **ευτηκτική παύση**.
- Αν το υγρό είχε αρχικά την **ευτηκτική σύσταση e**, το υγρό ψύχεται σταθερά έως τη θερμοκρασία πήξης του ευτηκτικού, όπου λαμβάνει χώρα μιας μεγάλης διάρκειας ευτηκτική παύση έως ότου στερεοποιηθεί όλο το δείγμα.

Ευτηκτικά μείγματα (3/3)

Διάγραμμα φάσεων για το δυαδικό σύστημα άργυρος/κασσίτερος

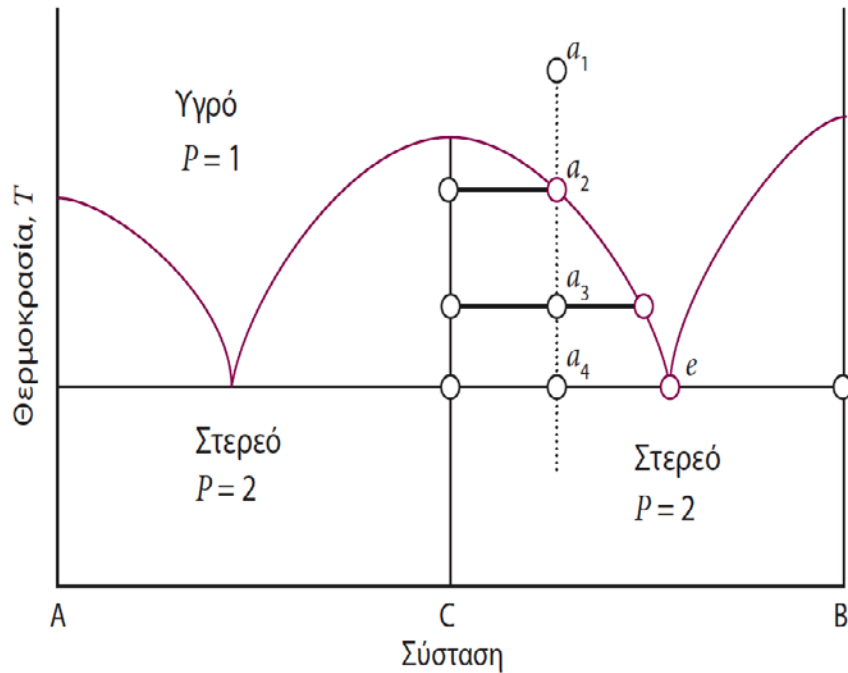


- Όταν το υγρό σύστασης a ψύχεται, στερεός άργυρος διαλυμένος σε κασσίτερο αρχίζει να εναποτίθεται στο a_1 και το μείγμα στερεοποιείται πλήρως στο a_2 .

Αντιδρώντα συστήματα

Πολλά δυαδικά μείγματα των A και B αντιδρούν παράγοντας νέες ενώσεις.

Διάγραμμα φάσεων για ένα σύστημα στο οποίο τα A και B σχηματίζουν την ένωση $C = AB$
(όπου το C είναι πραγματική ένωση και όχι απλά ένα ισογραμμιακό μείγμα)



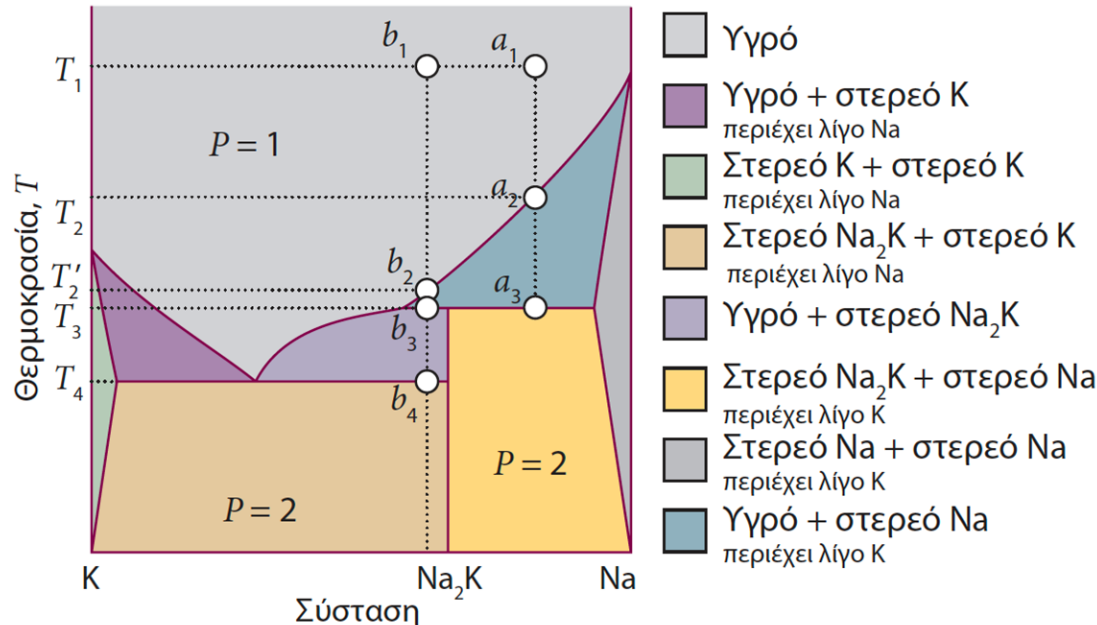
- Ένα σύστημα που περιέχει B σε περίσσεια και A, αποτελείται από C και B που δεν έχει αντιδράσει. Είναι ένα δυαδικό σύστημα B και C που σχηματίζει ευτηκτικό.
- Το στερεό που εναποτίθεται κατά την ψύξη κατά μήκος της ισοπληθούς α είναι η ένωση C.
- Σε θερμοκρασίες κάτω από το a_4 υπάρχουν δύο στερεές φάσεις η C και η B.

- Η καθαρή ένωση C ακολουθεί **συγκλίνουσα τήξη**, δηλαδή η σύσταση του υγρού που σχηματίζει είναι ίδια με εκείνη της στερεής ένωσης.

Αποκλίνουσα τήξη (1/3)

Σε μερικές περιπτώσεις η ένωση C δεν είναι σταθερή στην υγρή φάση.
Παράδειγμα: το κράμα Na_2K , το οποίο υπάρχει μόνο σε στερεή μορφή.

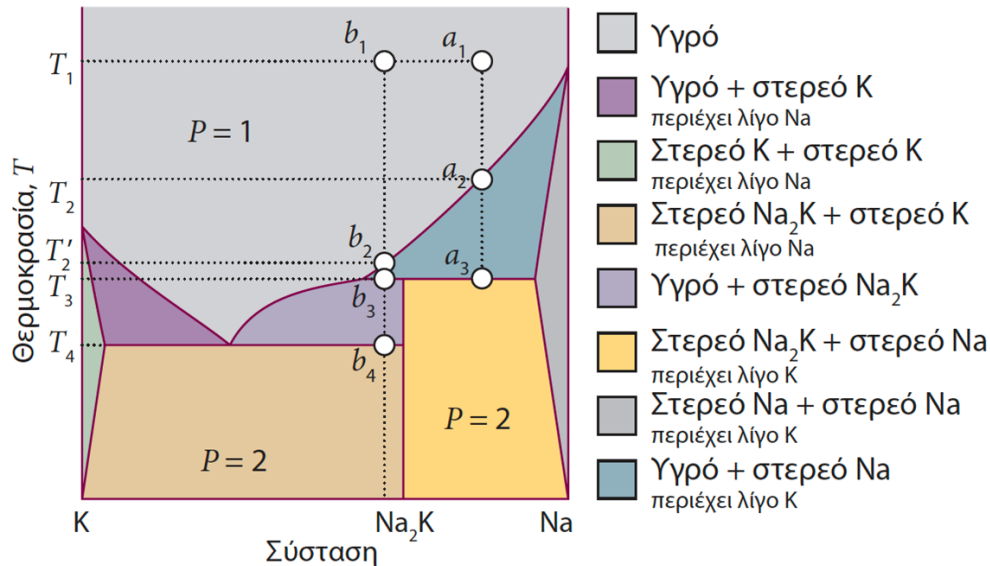
Ερμηνεία της ισοπληθούς που διέρχεται από το α_1 .



- $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$. Εναποτίθεται στερεό διάλυμα πλούσιο σε Na (στο α_2) και το απομένον υγρό είναι πλουσιότερο σε K.
- Κάτω από το α_3 . Το δείγμα είναι τώρα εξ ολοκλήρου στερεό και αποτελείται από ένα στερεό διάλυμα πλούσιο σε Na και από στερεό Na_2K .

Αποκλίνουσα τήξη (2/3)

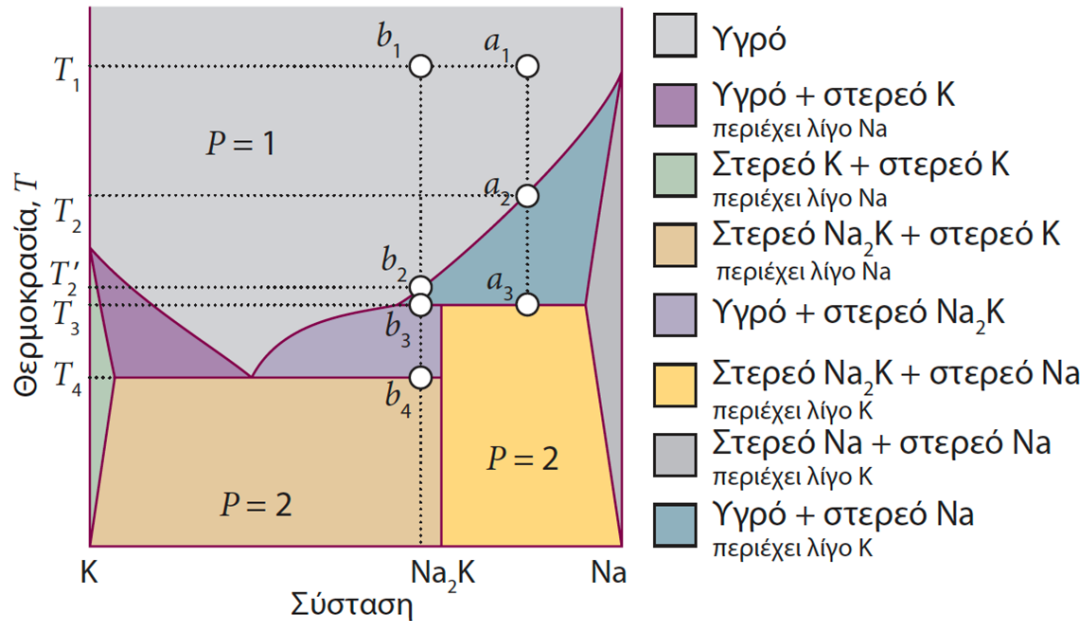
Ερμηνεία της ισοπληθούς που διέρχεται από το b_1 .



- $b_1 \rightarrow b_2$. Στην οριακή γραμμή (στο b_2) αρχίζει να εναποτίθεται στερεό διάλυμα πλούσιο σε Na.
- $b_2 \rightarrow b_3$ Εναποτίθεται στερεό διάλυμα πλούσιο σε Na, αλλά στο b_3 αρχίζει η αντίδραση σχηματισμού Na_2K .

- Στο b_3 υπάρχουν 3 φάσεις σε αμοιβαία ισορροπία: υγρό, η ένωση Na_2K και ένα στερεό διάλυμα πλούσιο σε Na. Η οριζόντια γραμμή που αναπαριστά αυτή την ισορροπία ονομάζεται **περιτηκτική γραμμή**. Το υγρό μείγμα Na/K είναι σε ισορροπία με λίγο στερεό Na_2K , αλλά δεν υπάρχει ακόμα σε υγρή ένωση.

Αποκλίνουσα τήξη (3/3)



- $b_3 \rightarrow b_4$ αυξάνει η ποσότητα της στερεής ένωσης, έως ότου στο b_4 το υγρό αποκτά την ευτηκτική του σύσταση. Τότε στερεοποιείται και προκύπτει ένα στερεό δυο φάσεων (στερεό πλούσιο σε K και στερεό Na_2K).

- Αν το στερεό επαναθερμανθεί, η ακολουθία των γεγονότων αντιστρέφεται. Δεν σχηματίστηκε υγρό Na_2K σε κανένα στάδιο (διότι είναι πολύ ασταθές για να υπάρξει ως υγρό).
- Η συμπεριφορά αυτή αποτελεί παράδειγμα **αποκλίνουσας τήξης**: όταν μια ένωση λιώνει διαχωρίζεται στα συστατικά της και δεν σχηματίζει η ίδια υγρή φάση.

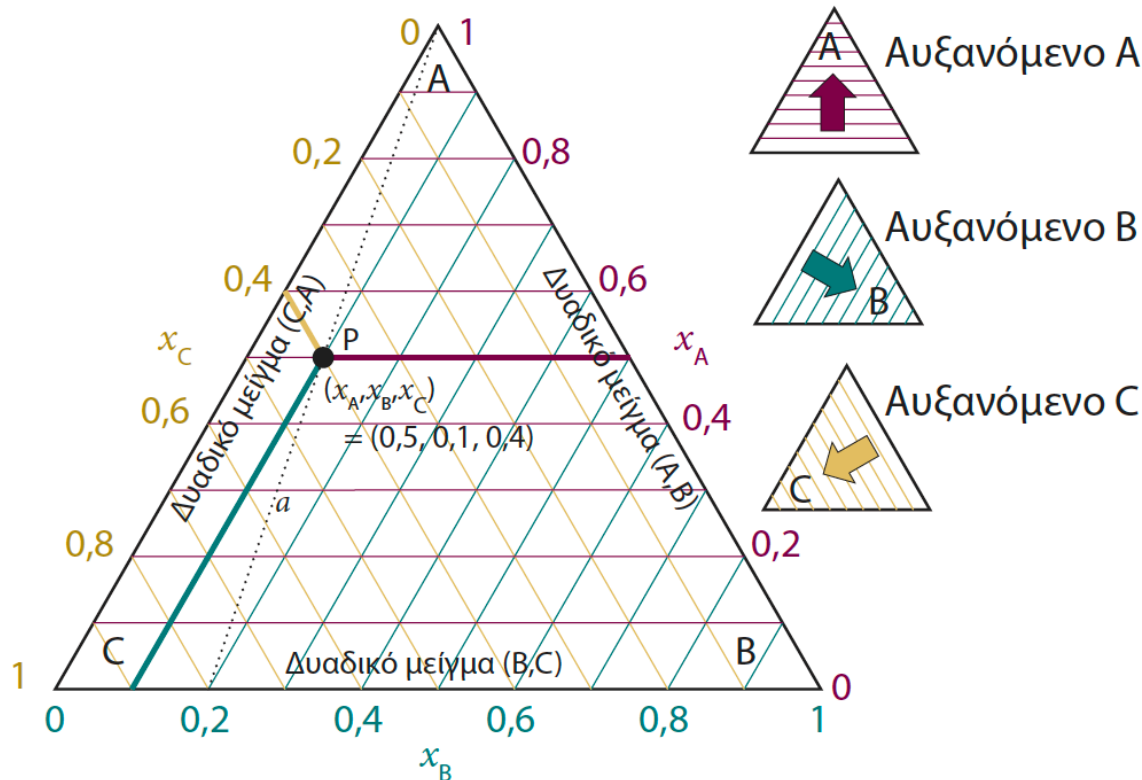
Τριγωνικά διαγράμματα φάσεων

Κανόνας των φάσεων: $F = C - P + 2$

Οπότε για τριαδικά συστήματα $F = 3$ (σε σταθερές $p, T \rightarrow F = 1$)

Τα γραμμομοριακά κλάσματα των τριών συστατικών ενός τριαδικού συστήματος ικανοποιούν τη σχέση:

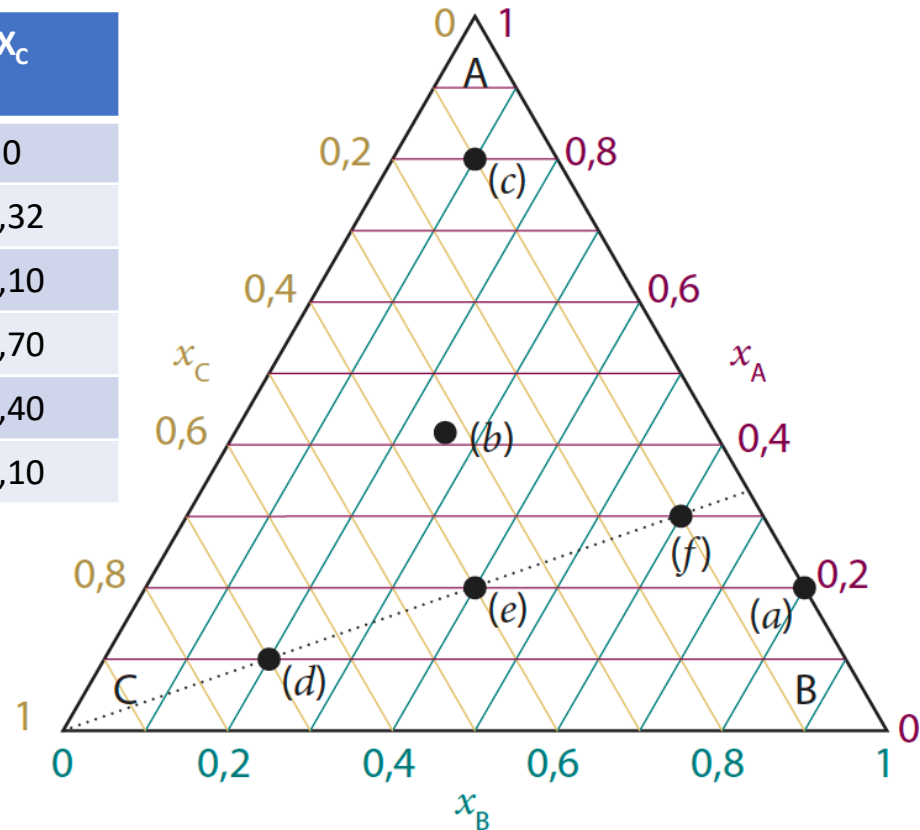
$$x_A + x_B + x_C = 1$$



- Κάθε κορυφή αντιστοιχεί σε καθαρή ουσία (A, B ή C)
- Κάθε πλευρά αντιστοιχεί σε ένα δυαδικό σύστημα.
- Όλα τα σημεία κατά μήκος της **εστιγμένης ευθείας α** αντιστοιχούν σε γραμμομοριακά κλάσματα των C και B με την ίδια αναλογία.

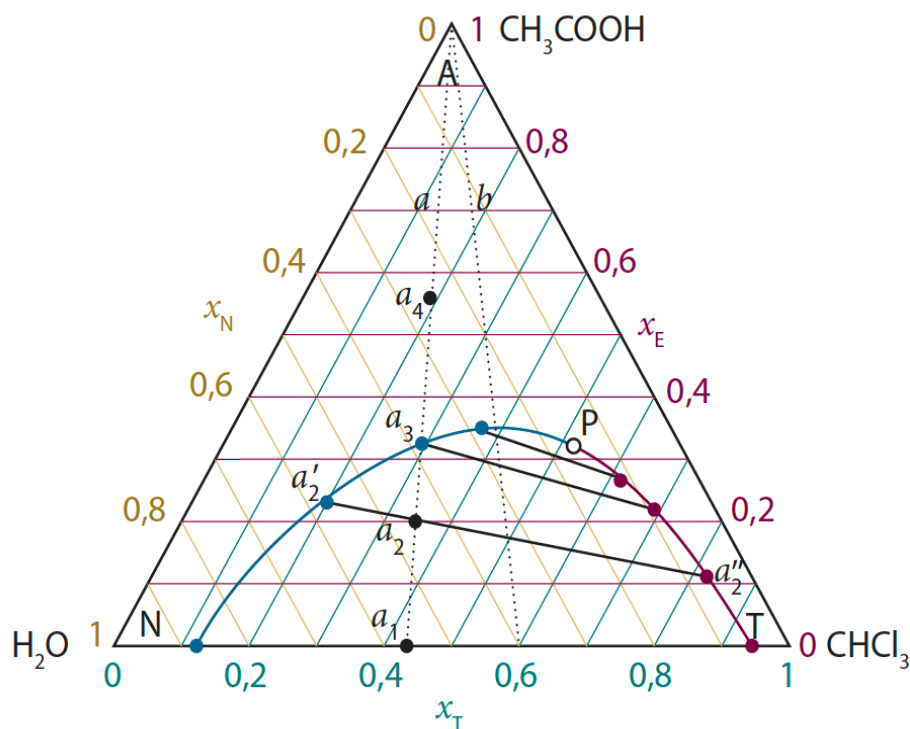
Τριγωνικά διαγράμματα φάσεων

Σημείο	x_A	x_B	x_C
a	0,20	0,80	0
b	0,42	0,26	0,32
c	0,80	0,10	0,10
d	0,10	0,20	0,70
e	0,20	0,40	0,40
f	0,30	0,60	0,10



- Ένα τρίγωνο αναπαριστά την ισορροπία όταν ένας από τους χαμένους βαθμούς ελευθερίας έχει ορισμένη τιμή, π.χ. η θερμοκρασία.
- Διαφορετικές θερμοκρασίες προκαλούν διαφορετική συμπεριφορά ισορροπίας και επομένως δημιουργούν διαφορετικά τριγωνικά διαγράμματα φάσεων.

Μερικώς αναμείξιμα υγρά (1/2)

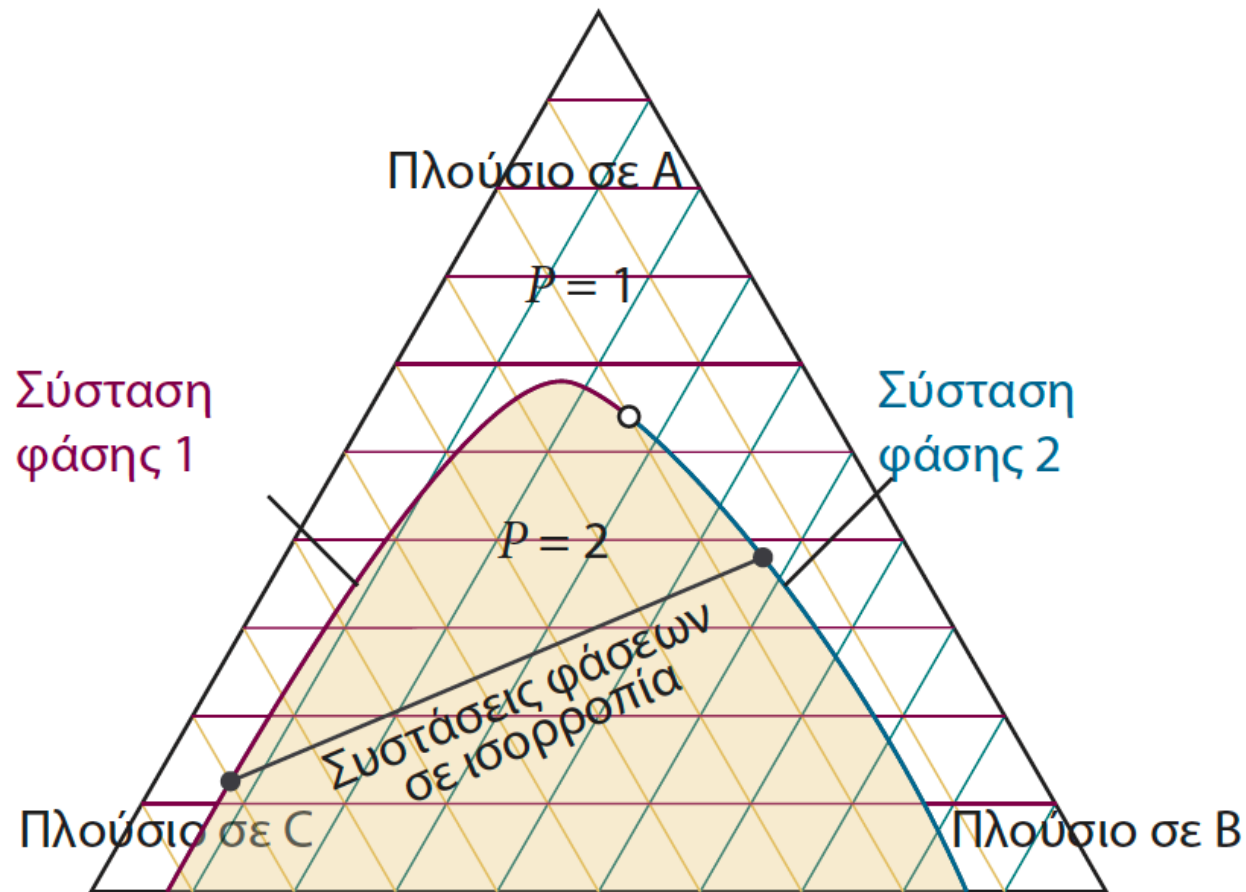


$N \rightarrow H_2O$, $A \rightarrow CH_3COOH$, $T \rightarrow CHCl_3$

Το σημείο P ονομάζεται **πλεκτό σημείο**, όπου οι συστάσεις των δύο φάσεων σε ισορροπία είναι ίδιες.

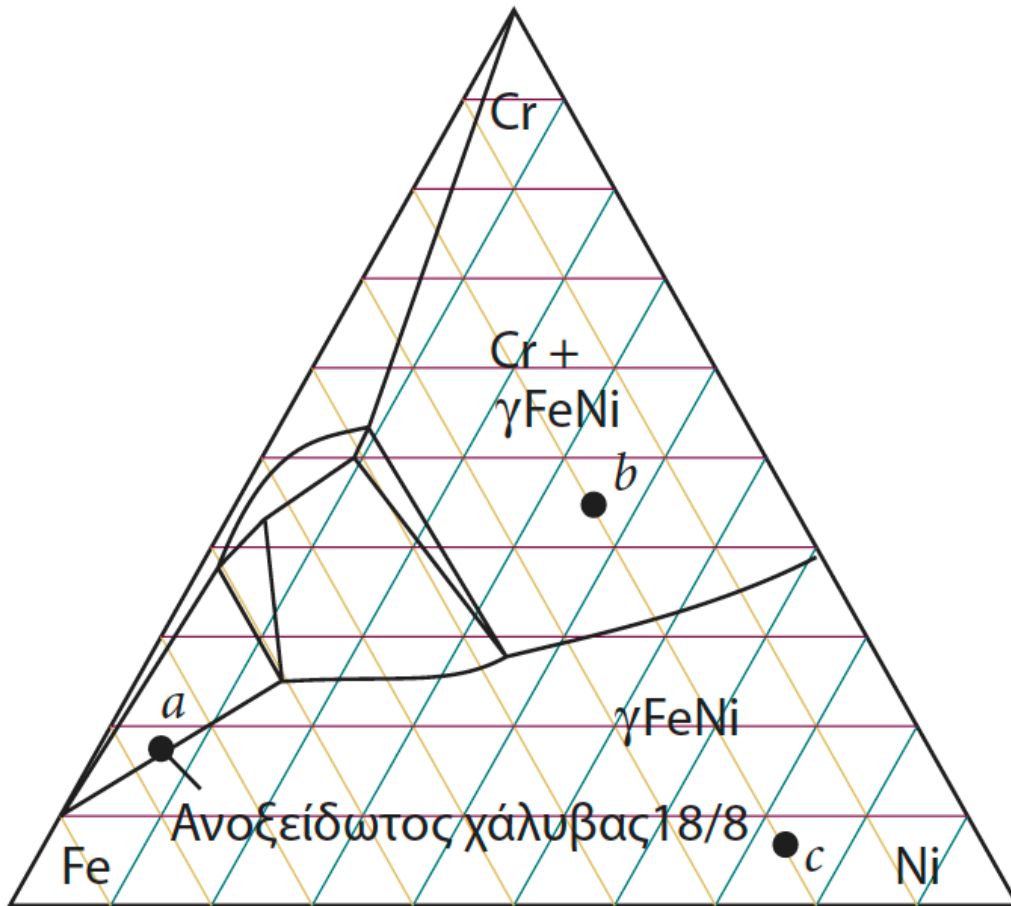
- Τα δυαδικά μείγματα N-A και A-T είναι πλήρως αναμείξιμα
- Το δυαδικό μείγμα N-T είναι μερικώς αναμείξιμο
- α_1 Δύο φάσεις μειγμάτων N και T
- $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ Η πρόσθεση A οδηγεί το σύστημα κατά μήκος της ευθείας που ενώνει το α_1 με την κορυφή A. Το σύστημα παραμένει διφασικό, με τις συστάσεις των δύο φάσεων (στο α_2) να δίνονται από τα a'_2 και a''_2
- $\alpha_2 \rightarrow \alpha_3$ Στο α_3 υπάρχουν δύο φάσεις, αλλά η πλούσια σε T φάση υπάρχει μόνο σε ίχνη (κανόνας του μοχλού)
- $\alpha_3 \rightarrow \alpha_4$ Περαιτέρω πρόσθεση A (πέραν του α_3) δημιουργεί μονοφασικό σύστημα

Μερικώς αναμείξιμα υγρά (2/2)



Η περιοχή κάτω από την καμπύλη αποτελείται από δύο φάσεις και οι συστάσεις τους (στην ισορροπία) δίνονται από τα άκρα των συνδετικών γραμμών (οι οποίες προσδιορίζονται πειραματικά)

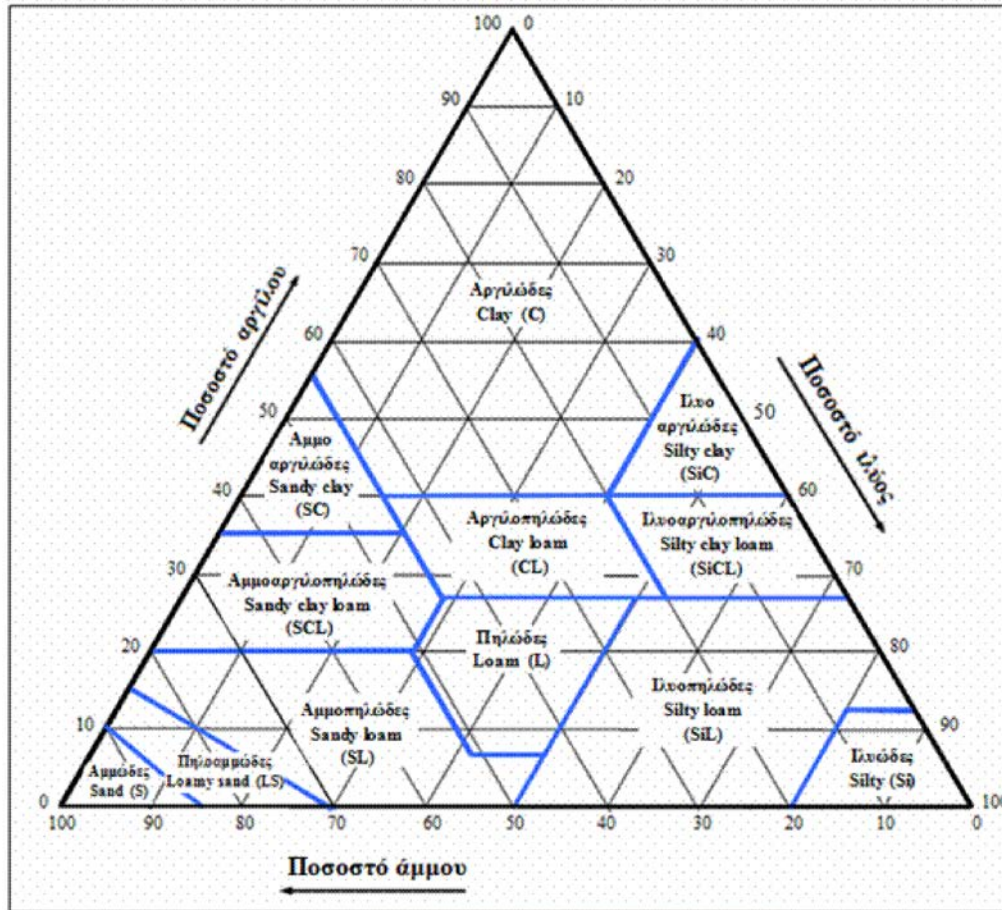
Τριαδικά στερεά (1/2)



- Οι άξονες δηλώνουν συστάσεις ποσοστιαίας μάζας.
- Το σημείο α αντιστοιχεί σε σύσταση 74% Fe, 18% Cr και 8% Ni. Πρόκειται για η σύσταση της πιο συνηθισμένης μορφής ανοξείδωτου χάλυβα (γνωστό ως «ανοξείδωτος χάλυβας 18-8»)

Τριγωνικό διάγραμμα φάσεων για το τριαδικό σύστημα του ανοξείδωτου χάλυβα που αποτελείται από σίδηρο, νικέλιο και χρώμιο

Τριαδικά στερεά (2/2)



Αμμώδης	1	Αμμώδης	Χονδρόκοκκα
	2	Πηλοαμμώδης	
Πηλώδης	3	Αμμοπηλώδης	Μετρίως χονδρόκοκκα
	4	Λίαν λεπτή αμμοπηλώδης	Μέσα
	5	Πηλώδης	
	6	Ιλοπηλώδης	
	7	Ιλυώδης	Μετρίως λεπτόκοκκα
	8	Αμμοαργιλοπηλώδης	
	9	Αργιλοπηλώδης	
	10	Ιλοαργιλοπηλώδης	
Αργιλώδης	11	Αμμοαργιλώδης	Λεπτόκοκκα
	12	Ιλοαργιλώδης	
	13	Αργιλώδης	

Τριγωνικό διάγραμμα για την κατάταξη εδαφών ανάλογα με την κοκκομετρική τους σύσταση

Η ενεργότητα του διαλύτη (1/2)

- Η ενεργότητα είναι μια ενεργός συγκέντρωση που διατηρεί τη μορφή της έκφρασης για το χημικό δυναμικό.

- Το χημικό δυναμικό ενός πραγματικού ή ιδανικού διαλύτη δίνεται από τη σχέση:

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln \frac{p_A}{p_A^*}$$

- όπου p_A είναι η τάση ατμών του καθαρού A και p_A^* η τάση ατμών του A όταν αποτελεί συστατικό ενός διαλύματος.

- Για ιδανικό διάλυμα, ο διαλύτης υπακούει στο νόμο του Raoult σε όλες τις συγκεντρώσεις οπότε προκύπτει ότι:

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A$$

- Όταν το διάλυμα δεν υπακούει στο νόμο του Raoult, τότε μπορούμε να διατηρήσουμε τη μορφή της σχέσης, γράφοντας:

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln \alpha_A$$

- Η ποσότητα α_A είναι η ενεργότητα του A, ένα είδος «ενεργού» γραμμομοριακού κλάσματος. Ισχύει ότι:

$$\alpha_A = \frac{p_A}{p_A^*}$$

Η ενεργότητα του διαλύτη (2/2)

- Επειδή όλοι οι διαλύτες υπακούουν στο νόμο του **Raoult** καθώς και η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας $\rightarrow 0$:

$$\alpha_A \rightarrow x_A, \text{ καθώς } x_A \rightarrow 1$$

- Για να εκφράσουμε αυτή τη σύγκλιση εισάγουμε τον **συντελεστή ενεργότητας**, γ , μέσω του ορισμού:

$$\alpha_A = \gamma_A x_A, \quad \gamma_A \rightarrow 1 \text{ καθώς } x_A \rightarrow 1$$

- Τότε το χημικό δυναμικό του διαλύτη είναι:

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A + RT \ln \gamma_A$$

- Η πρότυπη κατάσταση του διαλύτη επιτυγχάνεται όταν $x_A = 1$ πίεση είναι **1 bar**.

Η ενεργότητα της διαλυμένης ουσίας (1/2)

- Σε **αραιά ιδανικά διαλύματα**, η τάση ατμών μιας διαλυμένης ουσίας B που υπακούει στο νόμο του Henry δίνεται από τη σχέση $p_B = K_B x_B$, όπου K_B είναι μια εμπειρική σταθερά. Σε αυτή την περίπτωση το μ_B είναι:

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln \frac{p_B}{p_B^*} = \mu_B^* + RT \ln \frac{K_B x_B}{p_B^*} = \mu_B^* + RT \ln \frac{K_B}{p_B^*} + RT \ln x_B$$

- Οι παράμετροι K_B και p_B^* είναι χαρακτηριστικές της διαλυμένης ουσίας οπότε προκύπτει ένα νέο χημικό δυναμικό:

$$\mu_B^\ominus = \mu_B^* + RT \ln \frac{K_B}{p_B^*}$$

- Συνδυάζοντας τις παραπάνω εξισώσεις προκύπτει ότι:

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln x_B$$

- Αν το διάλυμα είναι ιδανικό $K_B = p_B^*$, τότε ισχύει ότι: $\mu_B^\ominus = \mu_B^*$

Η ενεργότητα της διαλυμένης ουσίας (2/2)

- Σε **πραγματικά διαλύματα**, όπου υπάρχουν αποκλίσεις από τον νόμο του Henry εισάγουμε την ενεργότητα α_B στη θέση του x_B , οπότε γράφουμε:

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln \alpha_B$$

- Η τιμή της α_B σε κάθε συγκέντρωση ισούται με:

$$\alpha_B = \frac{p_B}{K_B}$$

- Ο **συντελεστής ενεργότητας** της διαλυμένης ουσίας ορίζεται ως:

$$\alpha_B = \gamma_B x_B$$

- Όλες οι αποκλίσεις από την **ιδανικότητα** εμπεριέχονται στο συντελεστή ενεργότητας γ_B . Επειδή η διαλυμένη ουσία υπακούει στον νόμο του Henry ($p_B = K_B x_B$), καθώς η συγκέντρωση τείνει στο μηδέν, ισχύει ότι:

$$\alpha_B \rightarrow x_B \text{ και } \gamma_B \rightarrow 1 \text{ καθώς } x_B \rightarrow 0$$

Ενεργότητες συναρτήσε γραμμομοριακότητων κατά βάρος

- Στη χημεία, οι συστάσεις εκφράζονται συχνά ως γραμμομοριακότητες κατά βάρος, b , αντί ως γραμμομοριακά κλάσματα. Είναι επομένως βολικό να γράψουμε ότι:

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln b_B$$

- Σύμφωνα με αυτόν τον ορισμό, το χημικό δυναμικό έχει την πρότυπη τιμή του όταν η γραμμομοριακότητα κατά βάρος του B είναι ίση με $b^\ominus$ (1 mol kg^{-1}).
- Καθώς $b_B \rightarrow 0$, $\mu_B \rightarrow \infty$. Δηλαδή όσο πιο αραιωμένη είναι η διαλυμένη ουσία, τόσο πιο θερμοδυναμικά σταθερή καθίσταται. Η πρακτική συνέπεια αυτού του αποτελέσματος είναι ότι είναι πολύ δύσκολο να απομακρύνουμε τα τελευταία ίχνη της διαλυμένης ουσίας από ένα διάλυμα.
- Οι αποκλίσεις ενσωματώνονται από την ιδανικότητα με την εισαγωγή μιας αδιάστατης ενεργότητας a_B , έναν αδιάστατο συντελεστή ενεργότητας γ_B και έτσι ισχύει ότι:

$$a_B = \gamma_B \frac{b_B}{b^\ominus} \text{ όπου } \gamma_B \rightarrow 1 \text{ καθώς } b_B \rightarrow 1$$

- Το χημικό δυναμικό μιας πραγματικής διαλυμένης ουσίας σε κάθε γραμμομοριακότητα κατά βάρος είναι:

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln a_B$$

Οι ενεργότητες των κανονικών διαλυμάτων

- Οι συντελεστές ενεργότητας ενός κανονικού διαλύματος δίνονται από εξισώσεις που είναι γνωστές ως εξισώσεις Margules:

$$\ln \gamma_A = \xi x_B^2$$

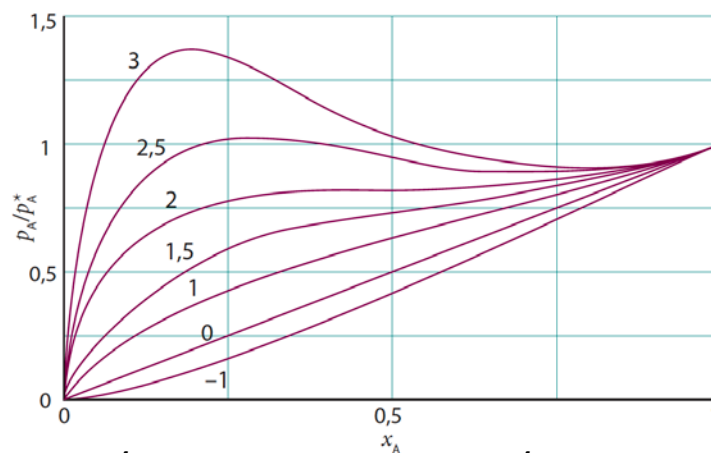
$$\ln \gamma_B = \xi x_A^2$$

- Με βάση τις εξισώσεις Margules, η ενεργότητα του A γράφεται ως εξής:

$$a_A = \gamma_A x_A = x_A e^{\xi x_B^2} = x_A e^{\xi(1-x_A)^2}$$

- Η ενεργότητα του A ισούται με τον λόγο της τάσης ατμών του A στο διάλυμα προς την τάση ατμών του καθαρού A. Έτσι, ισχύει ότι:

$$p_A = p_A^* x_A e^{\xi(1-x_A)^2}$$



- Όλες οι καμπύλες τείνουν προς ευθείες που συμπίπτουν με τη γραμμή του νόμου του Raoult καθώς $x_A \rightarrow 1$ και $\xi(1-x_A)^2 \rightarrow 0$. Όταν $x_A \ll 1$ (πολύ αραιά διαλύματα), τότε ισχύει:

$$p_A = p_A^* x_A e^{\xi}$$

Οι ενεργότητες των ιόντων σε διάλυμα

- Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ ιόντων σε ένα διάλυμα είναι τόσο ισχυρές που η προσέγγιση της αντικατάστασης των ενεργοτήτων με γραμμομοριακότητες κατά βάρος ισχύει μόνο **σε πολύ αραιά διαλύματα** (ολική συγκέντρωση ιόντων $< 1\text{mmol kg}^{-1}$).
- Αν το χημικό δυναμικό του κατιόντος M^+ συμβολίζεται με μ_+ και εκείνο του ανιόντος X^- με μ_- , η ολική γραμμομοριακή ενέργεια Gibbs των ιόντων στο ηλεκτρικά ουδέτερο διάλυμα είναι το άθροισμα αυτών των μερικών γραμμομοριακών ποσοτήτων. Η γραμμομοριακή ενέργεια Gibbs ενός ιδανικού διαλύματος τέτοιων ιόντων είναι:

$$G_m^{\text{ιδανικό}} = \mu_+^{\text{ιδανικό}} + \mu_-^{\text{ιδανικό}}$$

- Για ένα πραγματικό διάλυμα των M^+ και X^- της ίδιας γραμμομοριακότητας κατά βάρος προκύπτει ότι:

$$G_m = \mu_+ + \mu_- = \mu_+^{\text{ιδανικό}} + \mu_-^{\text{ιδανικό}} + RT \ln \gamma_+ + RT \ln \gamma_- \rightarrow$$
$$G_m = G_m^{\text{ιδανικό}} + RT \ln \gamma_+ \gamma_-$$

- Όπου όλες οι αποκλίσεις από την ιδανικότητα εμπεριέχονται στον τελευταίο όρο.

Μέσος συντελεστής ενεργότητας

- Δεν υπάρχει πειραματικός τρόπος να διαχωριστεί το γινόμενο $\gamma_+ \gamma_-$ και να αποδοθεί το ένα μέρος στα κατιόντα και το άλλο στα ανιόντα. Έτσι, οι αποκλίσεις αποδίδονται από την ιδανική κατάσταση εξίσου και στα δύο είδη ιόντων, εισάγοντας τον «μέσο συντελεστή ενεργότητας», ως τον γεωμετρικό μέσο όρο των επιμέρους συντελεστών.

- Για ιόντα x^p και y^q , ο γεωμετρικός μέσος όρος υπολογίζεται ως $(x^p y^q)^{1/(p+q)}$

- Για έναν ηλεκτρολύτη 1,1 ($p=1, q=1$), εισάγεται ο **μέσος συντελεστής ενεργότητας** ως ο γεωμετρικός μέσος όρος των δύο συντελεστών:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \gamma_-)^{(1/2)}$$

- Τα επιμέρους χημικά δυναμικά γράφονται ως:

$$\mu_+ = \mu_+^{\text{ιδανικό}} + RT \ln \gamma_+$$

$$\mu_- = \mu_-^{\text{ιδανικό}} + RT \ln \gamma_-$$

- Για την περίπτωση μιας ένωσης $M_p X_q$, που διαλύεται δίνοντας p κατιόντα και q ανιόντα από κάθε μονάδα τύπου, η γραμμομοριακή ενέργεια Gibbs υπολογίζεται ως:

$$G_m = p \mu_+ + q \mu_- = G_m^{\text{ιδανικό}} + pRT \ln \gamma_+ + qRT \ln \gamma_-$$

- Ο **μέσος συντελεστής ενεργότητας** ισούται με:

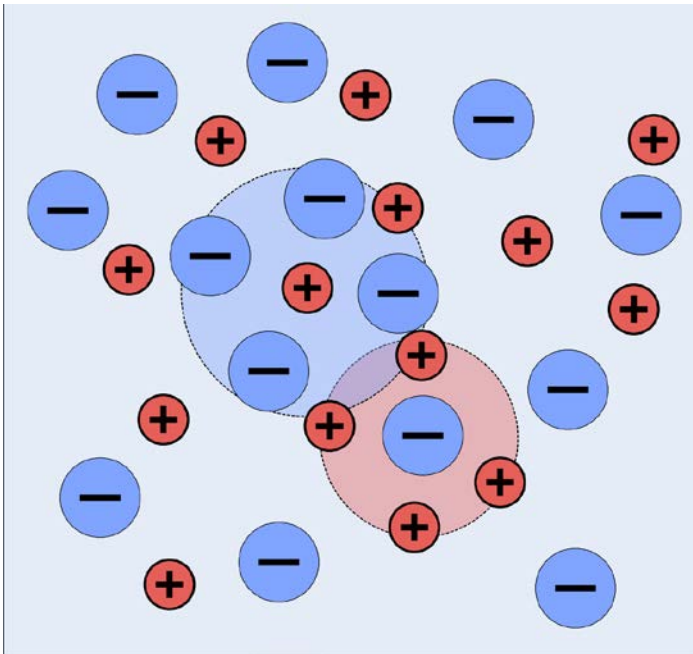
$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^p \gamma_-^q)^{(1/(p+q))}$$

- Το **χημικό δυναμικό** κάθε ιόντος ισούται με:

$$\mu_i = \mu_i^{\text{ιδανικό}} + RT \ln \gamma_{\pm}$$

Ο οριακός νόμος Debye – Hückel (1/5)

- **Θεωρία Debye-Hückel:** Η αλληλεπίδραση Coulomb μεταξύ ιόντων, εξαιτίας της μεγάλης εμβέλειας και ισχύος της, είναι πιθανώς η κύρια υπεύθυνη για τις αποκλίσεις από την ιδανικότητα στα ιοντικά διαλύματα και υπερσχύει όλων των άλλων συνεισφορών στις παρακλήσεις από την ιδανική συμπεριφορά.

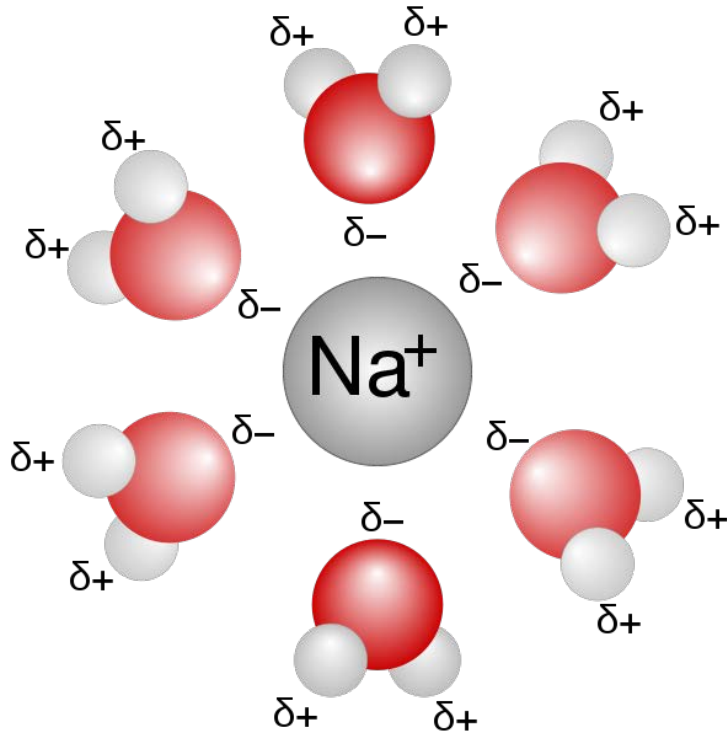


- Τα αντίθετα φορτισμένα ιόντα έλκονται.
- Το διάλυμα παραμένει ηλεκτρικά ουδέτερο, αλλά κοντά σε οποιοδήποτε δεδομένο ιόν υπάρχει περίσσεια ιόντων αντιθέτου φορτίου, σχηματίζοντας μια ιοντική ατμόσφαιρα.
- Η ενέργεια, άρα και το χημικό δυναμικό, κάθε δεδομένου κεντρικού ιόντος ελαττώνεται, λόγω της αλληλεπίδρασης του με την ιοντική ατμόσφαιρα.

- Η ελάττωση αυτή της ενέργειας εμφανίζεται ως η διαφορά:

$$G_m - G_m^{\text{ιδανικό}} = RT \ln \gamma_{\pm}$$

Ο οριακός νόμος Debye – Hückel (2/5)



- Τα ιόντα σε υδατικό διάλυμα δημιουργούν ιοντική ατμόσφαιρα, διατάσσοντας γύρω τους κατάλληλα τα μόρια του νερού.
- Πιο πάνω φαίνεται η πρώτη βαθμίδα ιοντικής ατμόσφαιρας για υδατικό διάλυμα που περιέχει ιόντα νατρίου. Τα άτομα οξυγόνου είναι διατεταγμένα στις κορυφές ενός οκταέδρου με το ιόν νατρίου στο κέντρο του.
- Γύρω από την πρώτη βαθμίδα ιοντικής ατμόσφαιρας δημιουργείται δευτερογενής ιοντική ατμόσφαιρα, η οποία είναι πιο ασθενής.

Ο οριακός νόμος Debye – Hückel (3/5)

- Σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις ο μέσος συντελεστής ενεργότητας μπορεί να υπολογιστεί από τον οριακό νόμο Debye-Huckel:

$$\log \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| I^{\frac{1}{2}}$$

- όπου $A=0,509$ για υδατικό διάλυμα στους 25°C και I είναι η αδιάστατη **ιοντική ισχύς** του διαλύματος:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \left(\frac{b_i}{b^{\ominus}} \right)$$

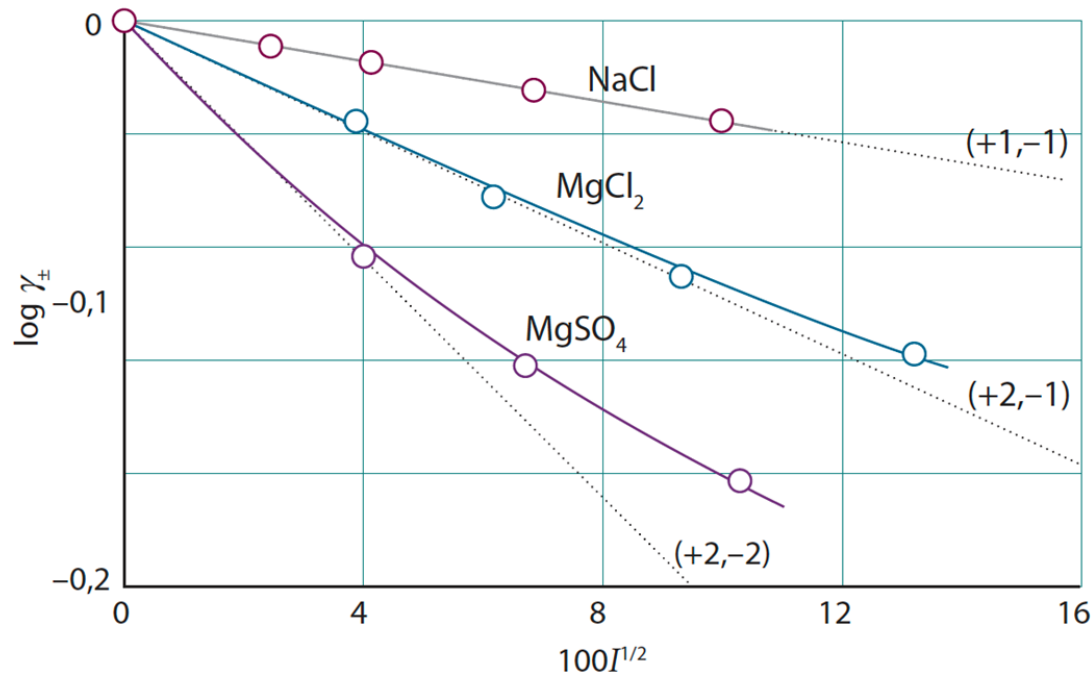
- όπου z_i είναι ο αριθμός φορτίου του ιόντος i (θετικός για κατιόντα και αρνητικός για ανιόντα) και b_i είναι η γραμμομοριακότητά του. Το άθροισμα περιλαμβάνει όλα τα ιόντα που υπάρχουν στο διάλυμα.
- Για διαλύματα που αποτελούνται από δύο τύπους ιόντων με γραμμομοριακότητες b_+ και b_- ισχύει ότι:

$$I = \frac{1}{2} \left(\frac{b_+ z_+^2 + b_- z_-^2}{b^{\ominus}} \right)$$

- Η ιοντική ισχύς δίνει έμφαση στα φορτία των ιόντων καθώς οι αριθμοί τους είναι υψωμένοι στο τετράγωνο.

Ο οριακός νόμος Debye – Hückel (4/5)

Πειραματικός έλεγχος του οριακού νόμου Debye-Hückel.



- Παρόλο που παρατηρούνται αποκλίσεις για ενδιάμεσες τιμές της ιοντικής ισχύος, οι οριακές κλίσεις καθώς η ιοντική ισχύς (I) τείνει στο 0 είναι σε καλή συμφωνία με τη θεωρία.
- Έτσι ο νόμος, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την επέκταση των δεδομένων σε πολύ χαμηλές γραμμομοριακότητες.

Ο οριακός νόμος Debye – Hückel (5/5)

- Όταν η ιοντική ισχύς του διαλύματος είναι πολύ μεγάλη για να ισχύει ο οριακός νόμος, ο συντελεστής ενεργότητας μπορεί να εκτιμηθεί από το βελτιωμένο νόμο **Debye – Huckel**:

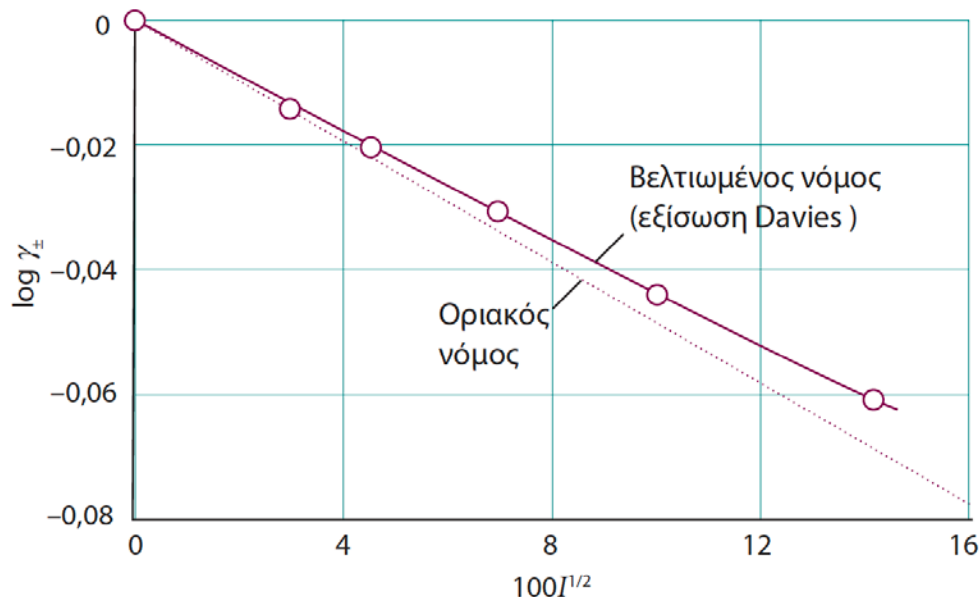
$$\log \gamma_{\pm} = - \frac{A|z_+z_-|I^{\frac{1}{2}}}{1+BI^{\frac{1}{2}}}$$

Όπου B αδιάστατη σταθερά

- Μια πιο ευέλικτη βελτίωση για τον υπολογισμό του συντελεστή ενεργότητας έχει προταθεί από τον **Davies**, ο οποίος εισήγαγε στην πιο πάνω σχέση ένα επιπλέον παράγοντα C:

$$\log \gamma_{\pm} = - \frac{A|z_+z_-|I^{\frac{1}{2}}}{1+BI^{\frac{1}{2}}} + CI$$

Όπου B,C αδιάστατες σταθερές



Η εξίσωση Davies συμφωνεί με το πείραμα σε μεγαλύτερο εύρος γραμμομοριοτήτων από ότι ο οριακός νόμος Debye-Huckel (διακεκομμένη γραμμή (αλλά αποτυγχάνει σε μεγαλύτερες γραμμομοριακότητες. (δεδομένα για ηλεκτρολύτη 1,1)