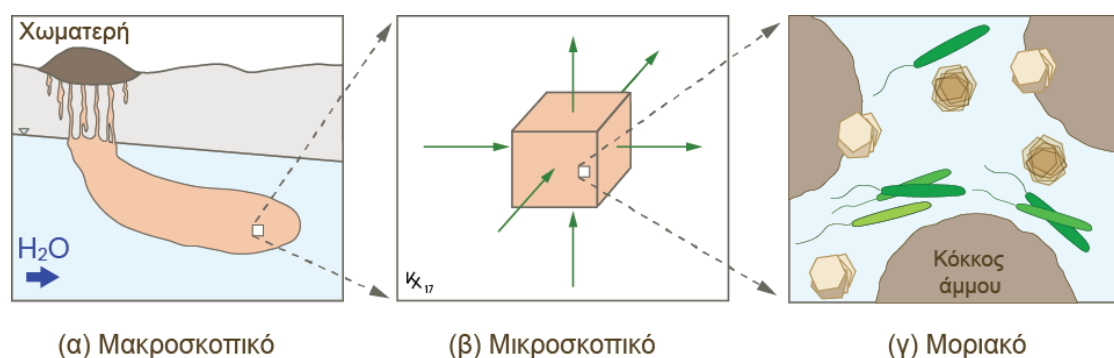


1.1 Εισαγωγή στα φαινόμενα μεταφοράς

Ένα σημαντικό κομμάτι της περιβαλλοντικής μηχανικής και της υδρογεωλογίας εστιάζει στην κατανόηση της μεταφοράς ρύπων στο υπέδαφος και σε περιβαλλοντικά συστήματα, ώστε να καταστεί δυνατή η ανάλυση και ο έλεγχος της μεταφοράς καθώς και ο σχεδιασμός των συστημάτων. Για τις διεργασίες αυτές εφαρμόζονται οι θεωρίες *φαινομένων μεταφοράς* ως ένα ιδιαίτερα δυνατό εργαλείο. Τα φαινόμενα μεταφοράς αξιοποιούν τις αλλαγές στη σύσταση, την ενέργεια και τη δομή που υφίστανται φυσικοχημικά συστήματα όταν βρίσκονται σε θέση εκτός ισορροπίας. Η διακίνηση, ανάμιξη και αντίδραση ρύπων στο υπέδαφος και σε περιβαλλοντικά συστήματα εξαρτάται από την χρονική εξέλιξη καθώς και την χωρική κατανομή της μάζας (συγκέντρωσης), της ενέργειας (θερμότητας) και της ορμής (ταχύτητας) των ρύπων ή εναλλακτικά των ρευστών που περιέχουν τους ρύπους.

Σε αντίθεση με την επιστήμη της Θερμοδυναμικής η οποία εξετάζει την ποσοστιαία μεταβολή ενέργειας ενός συστήματος μεταξύ δύο καταστάσεων ισορροπίας, χωρίς να παρέχει καμιά πληροφορία για τη χρονική διάρκεια πραγματοποίησης της μεταβολής αυτής, τα φαινόμενα μεταφοράς συσχετίζονται με το ρυθμό της μεταφερόμενης ποσότητας μάζας, ενέργειας ή ορμής. Επίσης θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα φαινόμενα μεταφοράς μελετώνται σε τρία διαφορετικά επίπεδα: (i) το μακροσκοπικό επίπεδο, όπου εξετάζονται και κατανοούνται όλες οι λεπτομέρειες του συνολικού συστήματος, (ii) το μικροσκοπικό επίπεδο, όπου εξετάζεται τι συμβαίνει σε ένα σχετικά μικρό όγκο του ρευστού, και (iii) το μοριακό επίπεδο, όπου εξετάζεται η θεμελιώδης κατανόηση των μηχανισμών μεταφοράς (π.χ. ενδομοριακές δυνάμεις, ρόφηση). Ένα κλασικό παράδειγμα των τριών επιπέδων μελέτης φαινομένων μεταφοράς σε μια περιοχή υγειονομικής ταφής (χωματερή) απεικονίζονται στο Σχήμα 1.1.



Σχήμα 1.1: Σχηματική απεικόνιση των τριών επιπέδων μελέτης των φαινομένων μεταφοράς.

Τα φαινόμενα μεταφοράς εξετάζουν τις τρεις ιδιότητες των ρύπων (συγκέντρωση, ενέργεια και ορμή) είτε μεμονωμένα είτε από κοινού. Σε πολλές περιπτώσεις είναι πιθανό να συνυπάρξει μεταφορά μάζας, ενέργειας και ορμής. Οι μοριακοί μηχανισμοί που εξηγούν τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας, ενέργειας και ορμής (καθώς και του όγκου και του ηλεκτρισμού) έχουν πολλές ομοιότητες, και κατά συνέπεια οι βασικές

μαθηματικές εξισώσεις που περιγράφουν τα διάφορα φαινόμενα μεταφοράς να έχουν επίσης πολλές ομοιότητες. Πολλές συσχετίσεις μεταφοράς μάζας μπορούν να χρησιμοποιηθούν αυτούσιες στη μεταφορά ενέργειας.

Για να μπορέσει να μετακινηθεί μάζα, ενέργεια, ορμή, όγκος ή ηλεκτρισμός, θα πρέπει να υπάρξει μια κινητήρια δύναμη. Επομένως, η γενικευμένη γραμμική φαινομενολογική εξίσωση του ρυθμού μεταφοράς ανά μονάδα επιφάνειας κάθετης στη ροή μεταφοράς μπορεί να εκφραστεί ως το γινόμενο της κινητήριας δύναμης επί ένα συντελεστή αναλογίας ως εξής:

$$J = -\Lambda \frac{\partial \Omega}{\partial x} \quad (1.1)$$

όπου Λ είναι ο φαινομενολογικός συντελεστής αναλογίας ο οποίος διαφοροποιείται ανάλογα με το είδος μεταφοράς και $-\partial \Omega / \partial x$ είναι η αρνητική βαθμίδα της ιδιότητας, Ω , υπό μελέτη (συγκέντρωση, θερμοκρασία, ταχύτητα, πίεση, ηλεκτρική τάση) στην κατεύθυνση x (κατεύθυνση μεταφοράς). Δηλαδή, η μεταφορά λαμβάνει χώρα από περιοχές με μεγαλύτερη Ω σε περιοχές με μικρότερη Ω . Στον Πίνακα 1.1 παρουσιάζονται όλα τα διάφορα είδη μεταφοράς μαζί με τις αντίστοιχες κινητήριες δυνάμεις, τις φαινομενολογικές εξισώσεις ρυθμού μεταφοράς, τους φαινομενολογικούς συντελεστές αναλογίας, τις μονάδες και τα τυπικά ονόματα των φαινομένων μεταφοράς.

Πίνακας 1.1: Διάφορα είδη μεταφοράς

Είδος μεταφοράς (Ω)	Κινητήρια δύναμη ($\partial \Omega / \partial x$)	Εξίσωση ρυθμού μεταφοράς	Συντελεστής αναλογίας (Λ)	Μονάδες ρυθμού μεταφοράς	Ονομασία
Μάζα (m)	Βαθμίδα συγκέντρωσης ($\partial c / \partial x$)	$J_m = -D \frac{\partial c}{\partial x}$	Μοριακή διάχυσης D [m^2/s]	$\left[\frac{kg}{m^2 \cdot s} \right]$	Νόμος του Fick
Ενέργεια (θερμότητα, h)	Βαθμίδα θερμοκρασίας ($\partial T / \partial x$)	$J_h = -k_h \frac{\partial T}{\partial x}$	Θερμική αγωγιμότητα k_h [$J/(s \cdot m \cdot K)$]	$\left[\frac{J}{m^2 \cdot s} \right]$	Νόμος του Fourier
Ορμή (n)	Βαθμίδα ταχύτητας ($\partial u / \partial x$)	$J_n = -\mu \frac{\partial u}{\partial x}$	Δυναμικό ιξώδες μ [$kg/(m \cdot s)$]	$\left[\frac{kg}{m \cdot s^2} \right]$	Νόμος του Newton
Όγκος (v)	Βαθμίδα πίεσης ($\partial P / \partial x$)	$J_v = -\frac{k}{\mu} \frac{\partial P}{\partial x}$	Διαπερατότητα k/μ [$s \cdot m^3/kg$]	$\left[\frac{m}{s} \right]$	Νόμος του Darcy
Ηλεκτρισμός (e)	Βαθμίδα ηλεκτρικής τάσης ($\partial V_e / \partial x$)	$J_e = -\sigma \frac{\partial V_e}{\partial x}$	Ηλεκτρική αγωγιμότητα σ [$C^2/(s \cdot m \cdot J)$]	$\left[\frac{C}{m^2 \cdot s} \right]$	Νόμος του Ohm

1.2 Εναλλακτικοί ορισμοί συγκέντρωσης

Κατά τη μεταφορά μάζας στο υπέδαφος, αλλά και σε διάφορα περιβαλλοντικά συστήματα, το πλέον σημαντικό μέγεθος είναι η συγκέντρωση που αποτελεί ένα μέτρο της μάζας ενός συστατικού μέσα σε ένα μίγμα. Σε μαθηματικούς όρους η συγκέντρωση ενός συστατικού i σε ένα μίγμα εκφράζει το λόγο της μάζας, m_i [M], του συστατικού i ως προς το συνολικό όγκο, V [L^3], του μίγματος:

$$\text{Συγκέντρωση} = \frac{m_i}{V} \quad (1.1)$$

Η συγκέντρωση ενός συστατικού σε ένα υδατικό διάλυμα μπορεί να εκφραστεί με αρκετούς διαφορετικούς τρόπους, είτε με φυσικές μονάδες (μάζα, όγκος), δηλαδή σε όρους *μαζικής συγκέντρωσης* (πυκνότητα μάζας), ρ_i [μάζα/όγκος]:

$$\rho_i = \frac{m_i}{V} \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] \quad (1.2)$$

είτε με χημικές μονάδες (γραμμομόριο, γραμμοίσοδύναμο), δηλαδή σε όρους *γραμμομοριακής συγκέντρωσης*, c_i [γραμμομόρια/όγκος]:

$$c_i = \frac{n_i}{V} \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right] \quad (1.3)$$

όπου n_i [mol] είναι ο αριθμός γραμμομορίων του συστατικού i . Η μάζα και ο αριθμός γραμμομορίων του συστατικού i συσχετίζονται μέσω του μοριακού βάρους (M.B. [kg/kmol]) ως εξής:

$$m_i = (\text{M.B.})_i n_i \quad (1.4)$$

και κατά συνέπεια η μαζική συγκέντρωση συσχετίζεται με την γραμμομοριακή συγκέντρωση ως εξής:

$$\rho_i = (\text{M.B.})_i c_i \quad (1.5)$$

Ο ολικός αριθμός γραμμομορίων είναι ίσος με το άθροισμα των γραμμομορίων όλων των συστατικών του μίγματος:

$$n = n_A + n_B + \dots = \sum_{i=1}^k n_i \quad (1.6)$$

όπου ο άνω δείκτης k [-] είναι ο αριθμός των συστατικών ($i=A, B, \dots$) στο διάλυμα. Η ολική μάζα, αντίστοιχα, είναι ίση με το άθροισμα των μαζών όλων των συστατικών του μίγματος:

$$m = m_A + m_B + \dots = \sum_{i=1}^k m_i \quad (1.7)$$

Προκύπτει ότι η ολική μαζική συγκέντρωση (πυκνότητα του μίγματος, ρ) είναι ίση με το άθροισμα των συγκεντρώσεων όλων των συστατικών του μίγματος:

$$\rho = \rho_A + \rho_B + \dots = \sum_{i=1}^k \rho_i \quad (1.8)$$

Αντίστοιχα, η ολική γραμμομοριακή συγκέντρωση δίνεται από τη σχέση:

$$c = c_A + c_B + \dots = \sum_{i=1}^k c_i = \sum_{i=1}^k \frac{\rho_i}{(\text{M.B.})_i} \quad (1.9)$$

Το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού i , x_i [-], ορίζεται με τη σχέση:

$$x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{c_i}{c} \quad (1.10)$$

ενώ το κλάσμα μάζας του συστατικού i , ω_i [-], δίνεται από τη σχέση:

$$\omega_i = \frac{m_i}{m} = \frac{\rho_i}{\rho} \quad (1.11)$$

και κατά συνέπεια ισχύει ότι:

$$\sum_{i=1}^n \omega_i = 1 \quad (1.12)$$

Επίσης ο λόγος γραμμομορίων, X_i (mol συστατικού i /mol διαλύτη) [-], δίνεται από τη σχέση:

$$X_i = \frac{x_i}{1-x_i} = \frac{c_i}{c-c_i} \quad (1.13)$$

και ο λόγος μαζών, Ω_i (kg συστατικού i /kg διαλύτη) [-], δίνεται από τη σχέση:

$$\Omega_i = \frac{\omega_i}{1-\omega_i} = \frac{\rho_i}{\rho-\rho_i} \quad (1.14)$$

1.2.1 Μορφές μαζικών συγκεντρώσεων

(i) Χιλιοστογραμμάρια ανά λίτρο (milligrams per liter) [mg/L].

$$\frac{\text{mg}}{\text{L}} = \frac{\text{μάζα συστατικού [mg]}}{\text{όγκος διαλύματος [L]}} \quad (1.15)$$

όπου $1 \text{ mg/L} = 1 \text{ g/m}^3$.

(ii) Μέρη ανά εκατομμύριο (parts per million) [ppm]. Η μονάδα συγκέντρωσης ppm είναι ο λόγος της μάζας συστατικού προς τη μάζα του διαλύματος

$$\text{ppm} = \frac{\text{μάζα συστατικού [mg]}}{\text{όγκος διαλύματος [kg]}} \quad (1.16)$$

και προφανώς εξαρτάται από την πυκνότητα του νερού, ρ_w ως εξής:

$$\text{ppm} = \frac{\text{συγκέντρωση συστατικού [mg/L]}}{\rho_w \text{ [kg/L]}} \quad (1.17)$$

$$\rho_w [\text{kg/L}] = \frac{\text{μάζα διαλύματος} [\text{kg}]}{\text{όγκος διαλύματος} [\text{L}]} \quad (1.18)$$

Η μονάδα ppm ισοδυναμεί με την μονάδα mg/L μόνον όταν η πυκνότητα του νερού είναι $\rho_w = 1 \text{ kg/L} = 1000 \text{ kg/m}^3$.

1.2.2 Μορφές γραμμομοριακών συγκεντρώσεων

(i) Γραμμομοριακή συγκέντρωση, M (molarity): εκφράζει τη συγκέντρωση του διαλυμένου συστατικού σε γραμμομόρια ανά λίτρο ή moles ανά λίτρο [mol/L]:

$$M \left[\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right] = \frac{\text{moles συστατικού} [\text{mol}]}{\text{όγκος διαλύματος} [\text{L}]} \quad (1.19)$$

Σύμφωνα με τον διεθνή οργανισμό IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) το γραμμομόριο ή mole (συμβολίζεται mol) ορίζεται ως η ποσότητα μιας δεδομένης ουσίας η οποία περιέχει τόσα μόρια (ή τυπικές μονάδες), όσα υπάρχουν σε 12 g άνθρακα-12 (^{12}C). Ο αριθμός των ατόμων σε 12 g ^{12}C ονομάζεται Αριθμός Avogadro ($N_A = 6,0221367 \times 10^{23}$ άτομα).

(ii) Γραμμομοριακή συγκέντρωση ανά μάζα διαλύτη, m (molality): εκφράζει τη συγκέντρωση σε γραμμομόρια διαλυμένου συστατικού ανά 1000 g διαλύτη:

$$m \left[\frac{\text{mol}}{\text{kg}} \right] = \frac{\text{moles συστατικού} [\text{mol}]}{\text{μάζα διαλύτη} [\text{kg}]} \quad (1.20)$$

Αντίθετα από την molarity η molality είναι ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος γιατί η μάζα δεν μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία.

(iii) Κανονικότητα N (normality): εκφράζει τη συγκέντρωση συστατικού σε χιλιοστογραμμοίσοδύναμα ανά λίτρο (milliequivalents per liter [meq/L]).

$$N \left[\frac{\text{meq}}{\text{L}} \right] = \frac{\text{συγκέντρωση συστατικού} [\text{mg/L}]}{\text{Ισοδύναμο Βάρους} [\text{I.B.}]} \quad (1.21)$$

$$\text{I.B.} \left[\frac{\text{mg}}{\text{meq}} \right] = \frac{\text{Τυπικό Βάρος: A.B. ή M.B.} [\text{mg/mmol}]}{n [\text{meq/mmol}]} \quad (1.22)$$

όπου το n είναι ακέραιος αριθμός και εξαρτάται από τον τύπο αντίδρασης εκ της οποίας προέκυψε το ιόν (σε τυπικά ιόντα φυσικών νερών το n είναι ίσο με το σθένος του ιόντος, σε οξέα ή βάσεις είναι ίσο με τον αριθμό των H^+ ή OH^- που αντιδρούν και σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις είναι ίσο με τον αριθμό των μεταφερόμενων ηλεκτρονίων). Στην περίπτωση χημικών ενώσεων το n εξαρτάται από τον τύπο αντίδρασης στην οποία λαμβάνει μέρος η ένωση. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η μονάδα meq/L διευκολύνει τους υπολογισμούς της ποιότητας του νερού (π.χ., ηλεκτρική ουδετερότητα, σκληρότητα). Ορισμένες τιμές του n δίνονται στον Πίνακα 1.2.

Πίνακας 1.2: Διάφορες τιμές του n^+

n	Μεταθετικές Αντιδράσεις (οξέα, βάσεις, άλατα)	Οξειδοαναγωγικές Αντιδράσεις (οξειδωτικές, αναγωγικές ουσίες)
1	HCl, NaOH, NH ₃ , NaHPO ₄ (για το H ⁺)	FeSO ₄ (για Fe ²⁺ → Fe ²⁺)
2	H ₂ SO ₄ , Ca(OH) ₂ , FeSO ₄ , NaHPO ₄ (για το Na ⁺)	H ₂ S (για S ²⁻ → S)
3	Al(OH) ₃ , Na ₂ HPO ₄ (για το PO ₄ ³⁻)	KMnO ₄ (για MnO ₄ ⁻ → MnO ₂)
5		KMnO ₄ (για MnO ₄ ⁻ → Mn ²⁺)
6	Al ₂ (SO ₄) ₃	K ₂ Cr ₂ O ₇ (για Cr ₂ O ₇ ²⁻ → Cr ³⁺)

*Πηγή: Κλούρας (2002)

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η molarity και η normality ενός υδατικού διαλύματος σχετίζονται ως εξής:

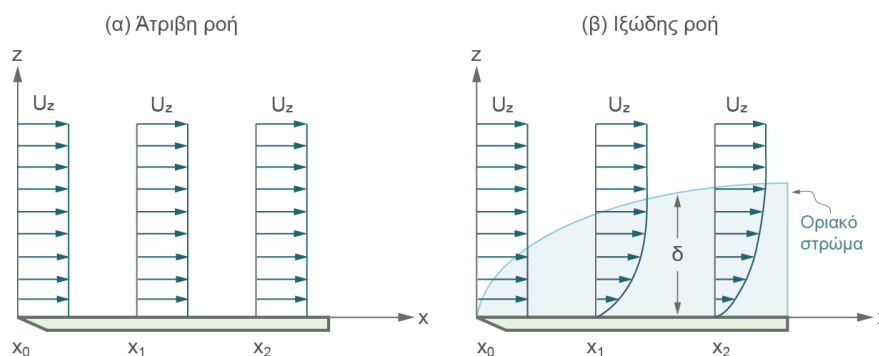
$$N = n M \quad (1.23)$$

1.3 Ορισμοί και θεμελιώδεις αρχές

1.3.1 Ρευστό (fluid)

Ρευστό ορίζεται η κατάσταση της ύλης που έχει την ικανότητα να ρέει υπό την επίδραση διατμητικής τάσης και να παίρνει το σχήμα του δοχείου που το περιέχει. Διατμητική τάση, ονομάζεται ο λόγος μιας διατμητικής ή εφαπτομενικής δύναμης που ασκείται επάνω σε μια επιφάνεια ως προς το εμβαδόν της επιφάνειας αυτής. Επομένως, ένα ρευστό βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας μόνον όταν καμία διατμητική τάση δεν ασκείται επάνω σε αυτό. Τα ρευστά είναι είτε υγρά είτε αέρια. Οι δύο σημαντικότερες ιδιότητες οι οποίες χαρακτηρίζουν και το είδος ροής καθώς και τη ρεολογική συμπεριφορά των ρευστών είναι η πυκνότητα και το ιξώδες. Η πυκνότητα, ρ [M/L³], είναι ο λόγος της μάζας του ρευστού προς τον όγκο που καταλαμβάνει. Το ιξώδες, μ [M/L·t], είναι το μέτρο της αντίστασης των ρευστών σε κάθε προσπάθεια αλλαγής της μορφής τους.

Ο όρος *ροή* περιγράφει την κίνηση ενός ρευστού σε ένα συγκεκριμένο χώρο που ονομάζεται *πεδίο ροής*. Η ροή ενός ρευστού μπορεί να είναι είτε ιξώδης είτε άτριβη όπου το ιξώδες είναι μηδενικό (π.χ. ιδανικά ρευστά). Στο παράδειγμα του Σχήματος 1.2α απεικονίζονται κατανομές ταχυτήτων σε άτριβη και ιξώδη ροή ρευστού επάνω σε επίπεδη επιφάνεια στερεού σώματος. Στην ιξώδη ροή το ρευστό δεν ολισθαίνει πάνω στην επιφάνεια του στερεού, δηλαδή το ρευστό έχει μηδενική ταχύτητα στα σημεία επαφής του ρευστού με την επιφάνεια και η κατανομή ταχύτητας δεν είναι ίδια στις τρεις διαφορετικές θέσεις (x_0 , x_1 , x_2) επάνω στη επιφάνεια. Αντιθέτως, στην άτριβη ροή η κατανομή ταχύτητας είναι ομοιόμορφη στις διαφορετικές θέσεις (x_0 , x_1 , x_2) επάνω στη επιφάνεια και ανεξάρτητη του ύψους z , γιατί το ρευστό ολισθαίνει πάνω στην επιφάνεια του στερεού. Η ιξώδης ροή μπορεί να διακριθεί σε στρωτή όπου τα μόρια του ρευστού έχουν ομαλή κίνηση και τυρβώδη όπου τα μόρια του ρευστού κινούνται σε ακανόνιστες (τυχαίες) τροχιές προς όλες τις κατευθύνσεις.

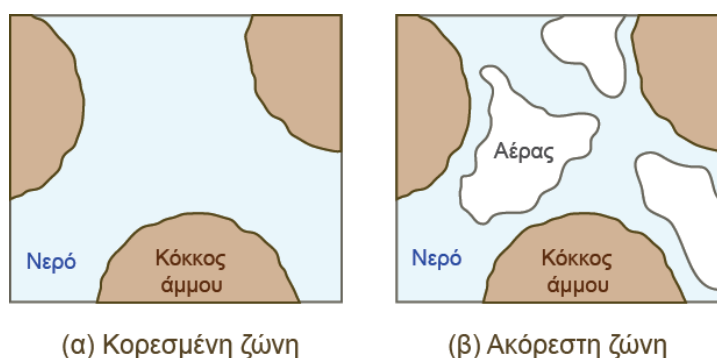


Σχήμα 1.2: Κατανομή ταχύτητας για άτριβη και ιξώδη ροή ρευστού επάνω σε επίπεδη επιφάνεια στερεού σώματος.

1.3.2 Φάση (phase)

Η ύλη είναι δυνατόν να βρίσκεται σε φάση (κατάσταση) στερεή, υγρή ή αέρια. Επίσης, η ύλη μπορεί να μετατραπεί από τη μια φάση στην άλλη, αρκεί να υπάρχει η δυνατότητα αφαίρεσης ή προσφοράς ενέργειας. Τα στερεά διατηρούν το σχήμα τους και έχουν σταθερό όγκο, ενώ τα υγρά και τα αέρια (ρευστά) έχουν σταθερό όγκο, αλλά όχι σταθερό σχήμα και κατά συνέπεια ρέουν και μπορούν να καταλαμβάνουν το χώρο στον οποίο βρίσκονται. Η μετατροπή ύλης από τη μια φάση στην άλλη λαμβάνει χώρα μέσω των διεργασιών τήξης (ένα στερεό μετατρέπεται σε υγρό), πήξης (ένα υγρό μετατρέπεται σε στερεό), συμπύκνωσης (ένα αέριο μετατρέπεται σε υγρό), εξάτμισης (ένα υγρό μετατρέπεται σε αέριο) και εξάχνωσης (ένα στερεό μετατρέπεται απευθείας σε αέριο).

Μια φάση ορίζεται ως ένα ομοιογενές τμήμα ενός συστήματος διαχωριζόμενο από τα άλλα μέρη με φυσικά όρια. Σε μια φάση, οι φυσικές ιδιότητες του υλικού (π.χ. πυκνότητα, χημική σύνθεση) είναι παντού ομοιόμορφες. Επομένως, μια φάση είναι φυσικά διακριτή (άρα μπορεί να διαχωριστεί) και χημικά ομοιόμορφη. Για παράδειγμα, ένας κορεσμένος υπόγειος υδροφορέας αποτελείται από δυο φάσεις, τον στερεό σκελετό (άμμο) και το νερό, ενώ ένας ακόρεστος υπόγειος υδροφορέας αποτελείται από τρεις φάσεις, τον στερεό σκελετό (άμμο), το νερό και τον αέρα (βλέπε Σχήμα 1.3).

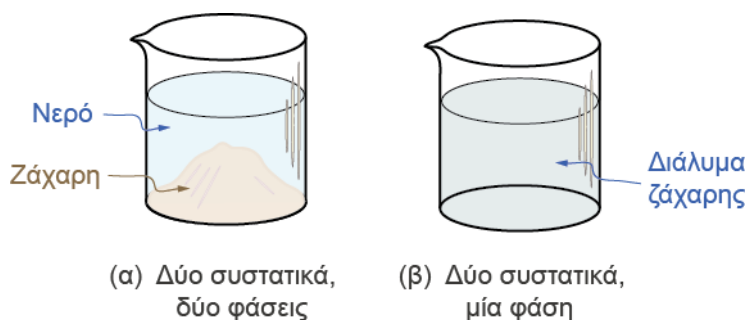


Σχήμα 1.3: Συστήματα με διαφορετικό αριθμό φάσεων: (α) κορεσμένη ζώνη με δύο φάσεις και (β) ακόρεστη ζώνη με τρεις φάσεις.

1.3.3 Συστατικά και Μίγματα

Ως συστατικό ορίζεται ένα ομοιογενές τμήμα ύλης με καθορισμένη χημική σύσταση. Μίγμα, αντίστοιχα, είναι ένα υλικό το οποίο μπορεί να διαχωριστεί σε δύο ή και περισσότερα συστατικά. Ένα μίγμα μπορεί να είναι είτε ομοιογενές με ενιαία σύσταση και φυσικοχημικές ιδιότητες, είτε ετερογενές με σύσταση η οποία δεν είναι ενιαία,

δηλαδή έχει διακριτά συστατικά. Τα διαλύματα είναι ομοιογενή μίγματα και ανάλογα με τη φυσική τους κατάσταση διακρίνονται σε στερεά (κράματα), υγρά και αέρια. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι όλα τα αέρια μίγματα είναι ομοιογενή. Τα διαλύματα είναι είτε κορεσμένα είτε ακόρεστα ως προς ένα συγκεκριμένο συστατικό. Κορεσμένο είναι το διάλυμα στο οποίο η συγκέντρωση του διαλυμένου συστατικού, σε δεδομένη θερμοκρασία και πίεση, είναι η μέγιστη δυνατή. Η μέγιστη συγκέντρωση αυτή είναι γνωστή και ως *διαλυτότητα*.



Σχήμα 1.4: Σχηματική απεικόνιση των διάφορων συστατικών και φάσεων σε ένα σύστημα νερού με ζάχαρη.

1.3.4 Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία είναι το φυσικό μέγεθος που καθορίζει τη θερμική κατάσταση, δηλαδή το πόσο ζεστό ή κρύο είναι ένα σώμα. Υπάρχουν διάφορες κλίμακες θερμοκρασίας, αλλά οι τρεις βασικές είναι: Kelvin [K], Κελσίου (Celsius) [$^{\circ}\text{C}$] και Φαρενάιτ (Fahrenheit) [$^{\circ}\text{F}$]. Η κλίμακα Kelvin [K] (θερμοδυναμική ή απόλυτη θερμοκρασία) ορίζεται θέτοντας τη θερμοκρασία του τριπλού σημείου του νερού (νερό, πάγος και υδρατμοί βρίσκονται σε ισορροπία) σε κανονική ατμοσφαιρική πίεση στους 273,16 K. Το σημείο τήξης του πάγου ή αντίστοιχα το σημείο πήξης του νερού έχει βρεθεί ότι είναι 0,01 K χαμηλότερα από το τριπλό σημείο, δηλαδή στους 273,15 K. Στην κλίμακα Kelvin η χαμηλότερη δυνατή θερμοκρασία (απόλυτο μηδέν) αντιστοιχεί σε 0 K. Δεν υπάρχουν αρνητικές τιμές στην κλίμακα Kelvin. Στην κλίμακα Φαρενάιτ σε κανονική ατμοσφαιρική πίεση το σημείο πήξης του νερού είναι 32 $^{\circ}\text{F}$ και το σημείο βρασμού 212 $^{\circ}\text{F}$. Στην κλίμακα Κελσίου, αντίστοιχα, σε κανονική ατμοσφαιρική πίεση το σημείο πήξης του νερού είναι στους 0 $^{\circ}\text{C}$ και το σημείο βρασμού στους 100 $^{\circ}\text{C}$. Οι σχέσεις που συνδέουν τις τρεις διαφορετικές κλίμακες θερμοκρασίας είναι οι εξής:

$$^{\circ}\text{C} = \frac{5}{9} (^{\circ}\text{F} - 32) \quad (1.24)$$

$$^{\circ}\text{F} = 32 + \frac{9}{5} ^{\circ}\text{C} \quad (1.25)$$

$$\text{K} = ^{\circ}\text{C} + 273,15 \quad (1.26)$$

Παράδειγμα 1.1

Να βρεθεί η θερμοκρασία T , για την οποία οι δύο κλίμακες Κελσίου [$^{\circ}\text{C}$] και Φαρενάιτ [$^{\circ}\text{F}$] θα έχουν την ίδια τιμή. Δηλαδή $T [^{\circ}\text{C}] = T [^{\circ}\text{F}]$.

Λύση:

$$\left. \begin{array}{l} {}^{\circ}\text{F} = 32 + \frac{9}{5} {}^{\circ}\text{C} \\ {}^{\circ}\text{F} = {}^{\circ}\text{C} = T \end{array} \right\} \Rightarrow T = \frac{32}{1-9/5}$$

$$\Rightarrow T = -40 {}^{\circ}\text{F} = -40 {}^{\circ}\text{C} \cdot$$

1.3.5 Πίεση

Ο ορισμός της πίεσης, P [$\text{M}/\text{L}\cdot\text{t}^2$], είναι η δύναμη, F [$\text{M}\cdot\text{L}/\text{t}^2$], διά της επιφάνειας, A [L^2], στην οποία εφαρμόζεται η δύναμη:

$$P = \frac{\text{Δύναμη}}{\text{Επιφάνεια}} = \frac{F}{A} \left[\frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right], [\text{Pa}] \quad (1.27)$$

Στα ρευστά η σχετική πίεση είναι γνωστή ως υδροστατική πίεση, $P_h = \rho gh$, μεταβάλλεται γραμμικά ως προς το βάθος του ρευστού, h [m]. Επίσης, η πίεση που ασκείται στην ελεύθερη επιφάνεια του ρευστού, P_o [N/m^2], ονομάζεται πίεση αναφοράς. Τις περισσότερες φορές η πίεση αναφοράς είναι η βαρομετρική ή ατμοσφαιρική πίεση ($P_o = P_{\text{atm}}$). Η απόλυτη πίεση ισούται με το άθροισμα της σχετικής ή υδροστατικής πίεσης με τη βαρομετρική πίεση.

$$\text{Απόλυτη πίεση} = \text{Σχετική πίεση} + \text{Ατμοσφαιρική πίεση} \quad (1.28)$$

Επομένως η πίεση σε βάθος h κάτω από την ελεύθερη επιφάνεια του ρευστού δίνεται από την εξίσωση (Finnemore and Franzini, 2002):

$$P = P_h + P_o = \rho gh + P_{\text{atm}} \quad (1.28)$$

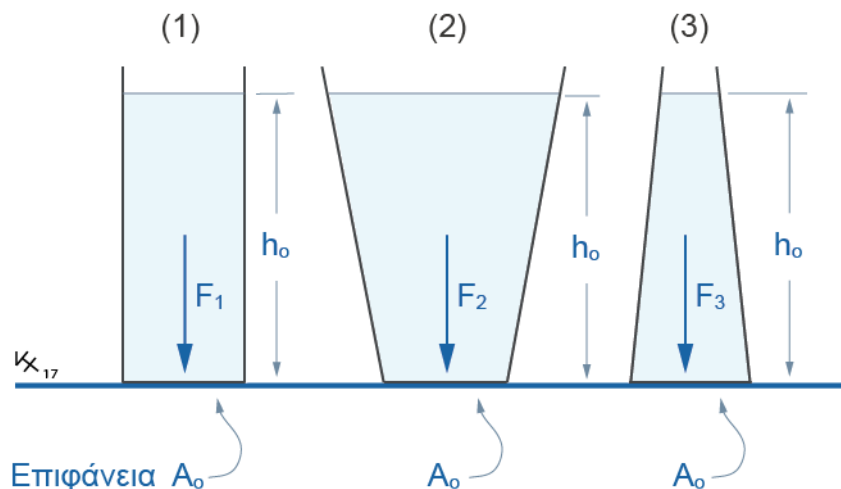
Στον Πίνακα 1.2 συνοψίζονται οι διάφορες μονάδες πίεσης και η συσχέτιση μεταξύ τους. Δηλαδή, για παράδειγμα, $1 \text{ Pa} = 10^{-5} \text{ bar} = 9.8692 \times 10^{-6} \text{ atm} = 7.5006 \times 10^{-3} \text{ mmHg} = 145.04 \times 10^{-6} \text{ psi}$.

Πίνακας 1.2: Διάφορες μονάδες πίεσης

	Pascal (Pa= N/m ²)	Bar (bar)	Atmosphere (atm)	Torr (mmHg)	Pound-force per square inch (psi)
1 Pa	1	10 ⁻⁵	9.8692×10 ⁻⁶	7.5006×10 ⁻³	145.04×10 ⁻⁶
1 bar	100 000	1	0.98692	750.06	14.504
1 atm	101 325	1.01325	1	760	14.696
1 mmHg	133.322	1.3332×10 ⁻³	1.3158×10 ⁻³	1	19.337×10 ⁻³
1 psi	6 894.76	68.948×10 ⁻³	68.046×10 ⁻³	51.715	1

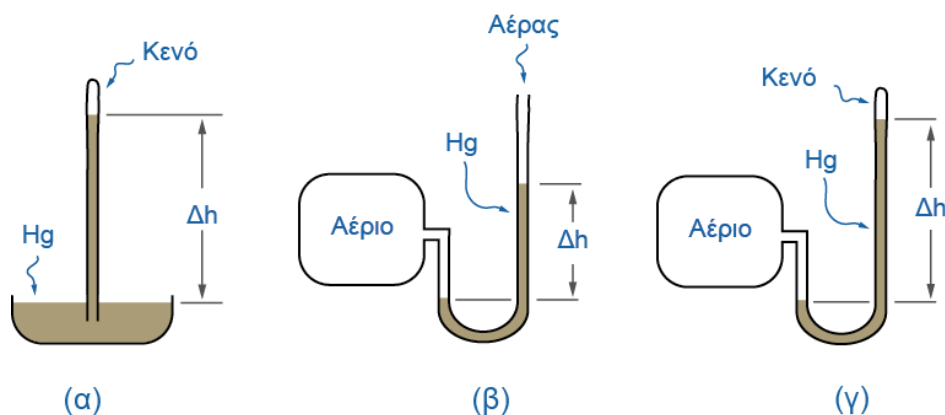
Σημειώστε ότι η υδροστατική πίεση είναι ανεξάρτητη του σχήματος και της διατομής του δοχείου που περιέχει το ρευστό. Στο Σχήμα 1.5 τρία δοχεία με διαφορετικό σχήμα και διαφορετικές ποσότητες του ίδιου ρευστού. Το ρευστό και στα τρία δοχεία έχει το ίδιο ύψος, h_o , επίσης η επιφάνεια του πυθμένα των τριών δοχείων, A , είναι ίδια. Επομένως, η υδροστατική πίεση, $P_h = \rho gh_o$, καθώς και η δύναμη, $F = P_h A$, που ασκείται στον πυθμένα των τριών δοχείων είναι ίδια. Το υδροστατικό παράδοξο είναι ότι και στις τρεις περιπτώσεις το ρευστό ασκεί στον πυθμένα του δοχείου μια κατακόρυφη δύναμη, $F = F_1 = F_2 = F_3$, η οποία είναι ίση με το βάρος μιας ορθογώνιας στήλης του ρευστού με ύψος h_o και βάση A . Το βάρος αυτό είναι μικρότερο του πραγματικού βάρους του ρευστού στο δεύτερο δοχείο και μεγαλύτερο του πραγματικού βάρους

του ρευστού στο τρίτο δοχείο. Το παράδοξο αυτό είχε εντοπιστεί πολύ πριν της εποχής του Pascal (Douglas et al., 1995).



Σχήμα 1.5: Υδροστατικό παράδοξο, και στις τρεις περιπτώσεις η δύναμη που ασκείται στον πυθμένα του δοχείου είναι ίδια ($F_1=F_2=F_3$).

Η ατμοσφαιρική πίεση μετριέται με το βαρόμετρο, ένα όργανο το οποίο εφευρέθηκε από τον Torricelli, μαθητή του Γαλιλαίου. Το βαρόμετρο είναι ένας απλός γυάλινος σωλήνας με κλειστό πάνω άκρο, γεμάτος με υδράργυρο. Ο σωλήνας είναι αντεστραμμένος με το ανοιχτό άκρο μέσα σε δοχείο υδραργύρου. Ο υδράργυρος μέσα στον σωλήνα κατεβαίνει μέχρι το βάρος του υδραργύρου που βρίσκεται μέσα στο σωλήνα να αντισταθμίσει την πίεση που ασκεί η ατμόσφαιρα στην επιφάνεια του δοχείου με τον υδράργυρο. Το ύψος της στήλης υδραργύρου είναι ανάλογο της ατμοσφαιρικής πίεσης, η τιμή της οποίας βρίσκεται από βαθμονομημένη κλίμακα, συνήθως σε χιλιοστά. Μια αρχική εκδοχή του βαρόμετρου απεικονίζεται στο Σχήμα 1.6. Για τη μέτρηση της πίεσης ενός ρευστού χρησιμοποιείται το μανόμετρο, ένα όργανο που δημιουργήθηκε το 1705 από τον Γάλλο μαθηματικό Barignon. Το βαρόμετρο αποτελείται από ένα σωλήνα γεμάτο με ένα υγρό, του οποίου το ύψος μέσα στον σωλήνα προσδιορίζεται από την πίεση που ασκεί το ρευστό. Υπάρχουν μανόμετρα τύπου ανοικτού σωλήνα που μετρούν μια πίεση μεγαλύτερη της ατμοσφαιρικής ή αλλιώς τη σχετική πίεση, ή τύπου κλειστού σωλήνα που μετρούν την απόλυτη πίεση (βλέπε Σχήμα 1.6).



Σχήμα 1.6: Απεικόνιση οργάνων μέτρησης πίεσης: (α) βαρόμετρο, (β) μανόμετρο ανοικτού σωλήνα και (γ) μανόμετρο κλειστού σωλήνα.

Παράδειγμα 1.2

Να βρεθεί η σχετική πίεση που ασκείται στον πυθμένα δεξαμενής νερού ύψους 3,5 m. Θεωρήστε ότι $g=9,807 \text{ m/s}^2$ και $\rho_w=997 \text{ kg/m}^3$ στους 25°C .

Λύση:

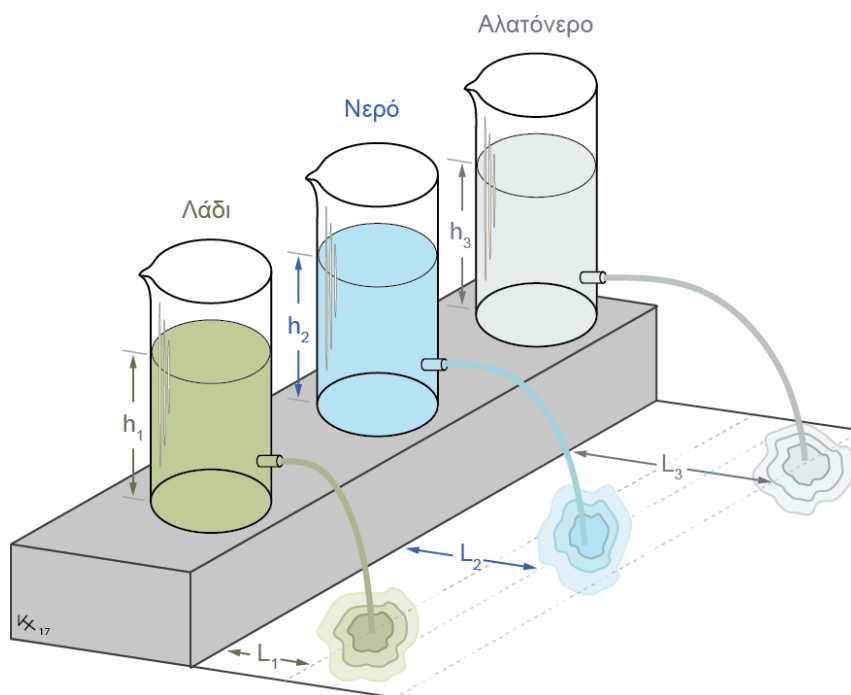
$$P = \rho_w g h = \left(997 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right) \left(9,807 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \right) (3,5 \text{ m})$$

$$\Rightarrow P = \left(34.221,5 \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}^2} \right) \left(\frac{\text{kPa}}{10^3 \text{ Pa}} \right)$$

$$\Rightarrow P = 34,2 \text{ kPa} \quad \bullet$$

Παράδειγμα 1.3

Τρία ομοιόμορφα δοχεία περιέχουν λάδι, νερό και αλατόνερο, αντίστοιχα (βλέπε Σχήμα Π1.3). Το κάθε δοχείο έχει μια τρυπούλα από την οποία το ρευστό εξέρχεται διαγράφοντας καμπύλη τροχιά η οποία συναντά το έδαφος σε απόσταση L από το τοίχωμα του δοχείου. Οι τρεις τρύπες απέχουν από την ελεύθερη επιφάνεια την ίδια απόσταση ($h_1=h_2=h_3$). Από ποια τρυπούλα το υγρό θα πεταχτεί μακρύτερα;



Σχήμα Π1.3: Εκτόξευση ρευστού από τρυπούλα σε δοχείο.

Λύση:

Γνωρίζουμε ότι η πυκνότητα του αλατόνερου είναι μεγαλύτερη από αυτή του νερού και η πυκνότητα του νερού είναι μεγαλύτερη από αυτή του λαδιού ($\rho_1 < \rho_2 < \rho_3$). Επομένως, η πίεση, $P = \rho g h + P_{\text{atm}}$, θα είναι μεγαλύτερη στην τρυπούλα του δοχείου με

το αλατόνερο. Κατά συνέπεια το αλατόνερο θα πεταχτεί μακρύτερα από το νερό και το νερό θα πεταχτεί μακρύτερα από το λάδι ($L_3 > L_2 > L_1$).

1.3.6 Μερική πίεση

Στην περίπτωση αέριων μιγμάτων, συχνά είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε τη συνεισφορά που έχει κάθε ένα συστατικό στην ολική πίεση του μείγματος. Επομένως, η μερική πίεση, P_i^* [M/L·t²], του συστατικού i σε ένα μείγμα αέριων ορίζεται ως εξής:

$$P_i^* = y_i P \quad (1.30)$$

όπου P είναι η απόλυτη πίεση του αέριου μείγματος και y_i [-] είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού i , δηλαδή:

$$y_i = \frac{n_i}{n} \quad (1.31)$$

όπου n_i [mol] είναι ο αριθμός γραμμομορίων του συστατικού i και n [mol] είναι ο συνολικός αριθμός γραμμομορίων στο μείγμα. Βάσει του παραπάνω ορισμού, για κάθε μείγμα ισχύει η σχέση:

$$y_1 + y_2 + y_3 + \dots = 1 \quad (1.32)$$

Κατά συνέπεια η ολική πίεση ενός αέριου μείγματος (τέλειου ή πραγματικού) είναι ίση με το άθροισμα των μερικών πιέσεων:

$$P = P_1^* + P_2^* + P_3^* + \dots = (y_1 + y_2 + y_3 + \dots)P \quad (1.33)$$

Να σημειωθεί ότι για τέλεια αέρια ισχύει ο *νόμος του Dalton* ο οποίος εκφράζει ότι η συνολική πίεση που ασκείται σε ένα δοχείο από ένα μείγμα αέριων ισούται με το άθροισμα των πιέσεων που θα ασκούσε το καθένα από τα συστατικά του μείγματος αν ήταν μόνο του στο ίδιο δοχείο.

Παράδειγμα 1.4

Η πίεση που ασκεί ένα αέριο μίγμα οξυγόνου, υδρογόνου και αζώτου είναι 284 kPa. Αν η μερική πίεση του οξυγόνου και του αζώτου είναι 104 και 76 kPa, αντίστοιχα, ποιο είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του υδρογόνου στο μείγμα;

Λύση:

Το γραμμομοριακό κλάσμα του H_2 στο μείγμα δίνεται από τη σχέση:

$$y_{H_2} = \frac{C_{H_2}}{C} = \frac{P_{H_2}^*}{P}$$

Η ολική πίεση είναι $P=284$ kPa και η μερική πίεση του υδρογόνου, βάσει του νόμου του Dalton, δίνεται από τη σχέση:

$$P = P_{O_2}^* + P_{H_2}^* + P_{N_2}^* \Rightarrow P_{H_2}^* = P - P_{O_2}^* - P_{N_2}^*$$

$$\Rightarrow p_{H_2}^* = 284 - 104 - 76 = 104 \text{ kPa}$$

Άρα το γραμμομοριακό κλάσμα του H_2 είναι:

$$y_{H_2} = \frac{P_{H_2}^*}{P} = \frac{104 \text{ kPa}}{284 \text{ kPa}} \Rightarrow y_{H_2} = 0,37 \quad \bullet$$

1.3.7 Νόμος των τέλειων αερίων

Η κατάσταση ενός αερίου καθορίζεται από τον όγκο του, V [m^3], την ποσότητα αερίου ή αριθμό των γραμμομορίων του αερίου, n [mol], την απόλυτη πίεση, P [Pa], και την απόλυτη θερμοκρασία, T [K]. Δηλαδή οι τέσσερις αυτές μεταβλητές περιγράφουν ένα αέριο (όπως και κάθε ουσία) με μια καταστατική εξίσωση. Να σημειωθεί ότι αν καθοριστούν τρεις από τις τέσσερις μεταβλητές, τότε και η τέταρτη είναι καθορισμένη. Μια καταστατική εξίσωση έχει τη γενική μορφή:

$$P = f(V, n, T) \quad (1.34)$$

Η παραπάνω γενική καταστατική εξίσωση περιγράφει ότι η πίεση έχει καθορισμένη τιμή αν οι τιμές των V , n και T είναι γνωστές. Για την περίπτωση των τέλειων αερίων η καταστατική εξίσωση είναι γνωστή ως νόμος των τέλειων αερίων:

$$PV = nRT \quad (1.35)$$

όπου $R=8,314 \text{ J/K}\cdot\text{mol}=0,08205 \text{ (atm}\cdot\text{m}^3)/(\text{kmol}\cdot\text{K})$ είναι η παγκόσμια σταθερά αερίων. Ο Νόμος των τέλειων αερίων δηλώνει ότι το PV/nT είναι μια σταθερά. Επομένως, αν για κάποιο λόγο μεταβληθούν οι συνθήκες από ένα σύνολο τιμών σε ένα διαφορετικό, τότε ισχύει ο παρακάτω συνδυαστικός νόμος των αερίων:

$$\frac{P_1 V_1}{n_1 T_1} = \frac{P_2 V_2}{n_2 T_2} \quad (1.36)$$

Ο νόμος των τέλειων αερίων είναι αυστηρά αληθής μόνο στο όριο όπου η πίεση τείνει στο μηδέν ($P \rightarrow 0$) και η προέλευσή του είναι από τους γνωστούς νόμους του Charles και του Boyle καθώς και την αρχή του Avogadro (Atkins, 1978). Ο νόμος του Charles έχει δύο μορφές, η πρώτη ορίζει ότι $P=(\text{σταθερά})\times T$ όταν τα n και V είναι σταθερά και η δεύτερη ορίζει ότι $V=(\text{σταθερά})\times T$ όταν τα n και P είναι σταθερά. Ο νόμος του Boyle ορίζει ότι $PV=(\text{σταθερά})$ όταν τα n και T είναι σταθερά. Η αρχή του Avogadro ορίζει ότι $V=(\text{σταθερά})\times n$ όταν τα P και T διατηρούνται σταθερά.

Παράδειγμα 1.5

Να βρεθεί η πυκνότητα του οξυγόνου (O_2) σε πίεση 9 atm και θερμοκρασία 200 °C.

Λύση:

$$\left. \begin{array}{l} PV = nRT \Rightarrow P = \frac{n}{V} RT \\ n = \frac{m}{M.B.} \end{array} \right\} \Rightarrow P = \frac{m}{V} \frac{RT}{M.B.} \Rightarrow P = \rho \frac{RT}{M.B.} \Rightarrow \rho = P \frac{M.B.}{RT}$$

$$\Rightarrow \rho = P \frac{M.B.}{RT} = (9 \text{ atm}) \frac{32 \text{ g/mol}}{\left(0,08205 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right)(200+273)\text{K}}$$

$$\Rightarrow \rho = 7,42 \frac{\text{g}}{\text{L}} \quad .$$

Παράδειγμα 1.6

Αν υποθέσουμε ότι ο αέρας αποτελείται αποκλειστικά από O_2 και N_2 , με μερικές πιέσεις σε αναλογία 0,21:0,79, να βρεθούν τα κλάσματα μάζας των δύο συστατικών του αέρα.

Λύση:

Από την εξίσωση (1.11) γνωρίζουμε ότι το κλάσμα μάζας ορίζεται ως:

$$\omega_i = \frac{m_i}{m} = \frac{\rho_i}{\rho} = \frac{\rho_i}{\sum_{i=1}^n \rho_i} \quad (\text{Π1})$$

Επίσης από το νόμο των τέλειων αερίων (1.35) προκύπτει:

$$\left. \begin{array}{l} P_i V = n_i R T \Rightarrow P_i = \frac{n_i}{V} R T \\ n_i = \frac{m_i}{(M.B.)_i} \end{array} \right\} \Rightarrow P_i = \frac{m_i}{V} \frac{R T}{(M.B.)_i} \Rightarrow P_i = \rho_i \frac{R T}{(M.B.)_i} \Rightarrow \rho_i = P_i \frac{(M.B.)_i}{R T} \quad (\text{Π2})$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (Π1) και (Π2) το κλάσμα μάζας παίρνει τη μορφή:

$$\omega_i = \frac{P_i (M.B.)_i / P T}{\sum_{i=1}^n P_i (M.B.)_i / P T} = \frac{P_i (M.B.)_i}{\sum_{i=1}^n P_i (M.B.)_i} \quad (\text{Π3})$$

Γνωρίζουμε ότι:

$$\frac{P_{O_2}}{P_{N_2}} = \frac{0,21}{0,79}, \quad P_{O_2} + P_{N_2} = 1,0$$

$$(M.B.)_{O_2} = 2 \times 16 = 32 \frac{\text{g}}{\text{mol}}, \quad (M.B.)_{N_2} = 2 \times 14 = 28 \frac{\text{g}}{\text{mol}},$$

Επομένως χρησιμοποιώντας την εξίσωση (Π3) βρίσκονται τα κλάσματα μάζας των δύο συστατικών του αέρα:

$$\omega_{O_2} = \frac{P_{O_2} (M.B.)_{O_2}}{P_{O_2} (M.B.)_{O_2} + P_{N_2} (M.B.)_{N_2}} = \frac{0,21 \times 32}{(0,21 \times 32) + (0,79 \times 28)}$$

$$\Rightarrow \omega_{O_2} = 0,233 \quad .$$

$$\omega_{N_2} = \frac{P_{N_2} (M.B.)_{N_2}}{P_{O_2} (M.B.)_{O_2} + P_{N_2} (M.B.)_{N_2}} = \frac{0,79 \times 28}{(0,21 \times 32) + (0,79 \times 28)}$$

$$\Rightarrow \omega_{N_2} = 0,767 \quad \bullet$$

1.3.8 Νόμος του Raoult

Η *τάση ατμών* είναι η πίεση που ασκούν οι ατμοί ενός υγρού, όταν υγρό και ατμός βρίσκονται σε ισορροπία σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Αν στο υγρό προστεθεί μια μη-πτητική ουσία, τότε έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση της τάσης ατμών του υγρού, γιατί η παρουσία των μορίων της μη-πτητικής ουσίας στο υγρό και ιδιαίτερα στην επιφάνεια του υγρού εμποδίζει την εξάτμιση του υγρού. Όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση της μη-πτητικής ουσίας τόσο μεγαλύτερη είναι και η μείωση της τάσης ατμών του υγρού. Το φαινόμενο αυτό το μελέτησε ο Γάλλος χημικός Francois Raoult το 1886. Από αυτή τη μελέτη αυτή, προέκυψε ο γνωστός νόμος Raoult, ο οποίος συνδέει τη μερική πίεση ισορροπίας με την τάση ατμών ως εξής:

$$P_i^* = P_i x_i \quad (1.37)$$

όπου $x_i = n_i/n = c_i/c$ [-] είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού i εντός του υγρού διαλύματος, P_i^* [Pa] είναι η μερική πίεση του συστατικού i στο αέριο σε ισορροπία με το υγρό και P_i [Pa] είναι η τάση ατμών του καθαρού συστατικού i . Ο νόμος Raoult ισχύει σε ιδανικά διαλύματα, αλλά εφαρμόζεται αρκετά ικανοποιητικά και σε αραιά διαλύματα. Σε ένα *ιδανικό διάλυμα* οι διαμοριακοί δεσμοί μεταξύ υγρού και διαλυμένης ουσίας είναι περίπου της ίδιας ισχύος με τους διαμοριακούς δεσμούς μεταξύ υγρού και υγρού.

Συνδυάζοντας τους νόμους Raoult και Dalton προκύπτει η σχέση:

$$P_i x_i = P y_i \Rightarrow y_i = \frac{P_i}{P} x_i \quad (1.38)$$

η οποία είναι γνωστή ως νόμος Raoult-Dalton.

Παράδειγμα 1.7

Να βρεθεί η τάση ατμών υδατικού διαλύματος γλυκόζης ($C_6H_{12}O_6$) περιεκτικότητας 8% w/w στους 30°C. Θεωρήστε ότι η γλυκόζη είναι μη-πτητικό στερεό και η τάση ατμών του νερού στους 30°C είναι $P_i = 4,24$ kPa. (Ατομικά βάρη: H:1, O:16, C:12).

Λύση:

Η γλυκόζη είναι μη-πτητικό στερεό. Επομένως η τάση ατμών του διαλύματος θα είναι ίση με την μερική πίεση του νερού στους 30°C και φυσικά μικρότερη από ότι η τάση ατμών για το καθαρό νερό, και υπολογίζεται ως εξής:

$$P_i^* = P_i x_i = P_i \frac{n_i}{n}$$

$$\Rightarrow P_i^* = P_i \left(\frac{n_{H_2O}}{n_{H_2O} + n_{C_6H_{12}O_6}} \right)$$

$$\Rightarrow P_i^* = (4,24 \text{ kPa}) \left[\frac{(92 \text{ g})/(18 \text{ g/mol})}{(92 \text{ g})/(18 \text{ g/mol}) + (8 \text{ g})/(180 \text{ g/mol})} \right]$$

$$\Rightarrow P_i^* = 4,20 \text{ kPa}$$

Επομένως η τάση ατμών του διαλύματος θα είναι $P_{i(\text{διαλύματος})} = 4,20 \text{ kPa}$.

Παράδειγμα 1.8

Ένα ρεύμα αέρα (79% N_2 και 21% O_2) με παροχή $Q_1 = 2 \text{ kmol/min}$, $P_1 = 2,5 \text{ atm}$ πίεση και $T_1 = 25^\circ\text{C}$, αναμιγνύεται με ένα ρεύμα CO_2 με παροχή $Q_2 = 4 \text{ kmol/min}$, $P_2 = 2,5 \text{ atm}$ πίεση και $T_2 = 25^\circ\text{C}$. Να βρεθούν οι συγκεντρώσεις των O_2 και CO_2 σε kmol/m^3 μετά την ανάμιξη.

Λύση:

Η σύσταση του εξερχόμενου ρεύματος μετά την ανάμιξη, θεωρώντας ως βάση υπολογισμών το 1 min, είναι:

$$CO_2 : n_{CO_2} = Q_2 \times x_{CO_2} = 4 \times 1 = 4 \text{ kmol } CO_2$$

$$O_2 : n_{O_2} = Q_1 \times x_{O_2} = 2 \times 0,79 = 1,58 \text{ kmol } N_2$$

$$N_2 : n_{N_2} = Q_1 \times x_{N_2} = 2 \times 0,21 = 0,42 \text{ kmol } O_2$$

Το σύνολο γραμμομορίων στην έξοδο (n_{Tot}) είναι:

$$n_{Tot} = n_{CO_2} + n_{O_2} + n_{N_2} = 4 + 1,58 + 0,42 = 6 \text{ kmol}$$

Επομένως, τα γραμμομοριακά κλάσματα των τριών συστατικών μετά την ανάμιξη είναι:

$$y_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{n_{Tot}} = \frac{4}{6} = 0,667$$

$$y_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_{Tot}} = \frac{1,58}{6} = 0,263$$

$$y_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_{Tot}} = \frac{0,42}{6} = 0,070$$

$$y_{CO_2} + y_{N_2} + y_{O_2} = 1,000$$

Άρα μετά την ανάμιξη η συγκέντρωση του CO_2 , βάσει των νόμων των ιδανικών αερίων, Raoult και Dalton, είναι:

$$\left. \begin{aligned} c_{CO_2} &= \frac{n_{CO_2}}{V} \\ P_{CO_2}^* &= \frac{n_{CO_2} RT}{V} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left. \begin{aligned} c_{CO_2} &= \frac{P_{CO_2}^*}{RT} \\ P_{CO_2}^* &= y_{CO_2} P \end{aligned} \right\} \Rightarrow c_{CO_2} = \frac{y_{CO_2} P}{RT}$$

$$\Rightarrow c_{CO_2} = \frac{(0,667)(2,5 \text{ atm})}{\left(8,205 \times 10^{-2} \frac{\text{atm} \cdot \text{m}^3}{\text{kmol} \cdot \text{K}}\right)(273+25)\text{K}} \Rightarrow c_{CO_2} = 6,82 \times 10^{-2} \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3} \quad \bullet$$

Αντίστοιχα, μετά την ανάμιξη η συγκέντρωση του O_2 είναι:

$$c_{O_2} = \frac{y_{O_2} P}{RT} = \frac{(0,070)(2,5 \text{ atm})}{\left(8,205 \times 10^{-2} \frac{\text{atm} \cdot \text{m}^3}{\text{kmol} \cdot \text{K}}\right)(273+25)\text{K}}$$

$$\Rightarrow c_{CO_2} = 7,16 \times 10^{-3} \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3} \quad \bullet$$

1.3.9 Νόμος του Henry

Τα ιδανικά διαλύματα υπακούουν στο νόμο του Raoult. Με βάση την πειραματική μελέτη του Άγγλου χημικού William Henry, για τα πραγματικά διαλύματα αραιών συγκεντρώσεων η τάση ατμών είναι ανάλογη του γραμμομοριακού κλάσματος του πτητικού συστατικού i στο διάλυμα, με σταθερά αναλογίας διαφορετική από την τάση ατμών του καθαρού συστατικού i . Επομένως ο νόμος του Henry δίνεται από τη μαθηματική σχέση:

$$P_i^* = K_{H-pc} c_{L(i)} \quad (1.39)$$

όπου $c_{L(i)}$ [M/L^3] ή [$\text{mol}_{L(i)}/(\text{m}^3)_L$] η συγκέντρωση ισορροπίας του συστατικού i στο διάλυμα και K_{H-pc} [L^2/t^2] ή [$(\text{m}^3)_L \cdot \text{Pa}/\text{mol}_{L(i)}$] είναι η σταθερά Henry. Ο νόμος του Henry εκφράζει ότι η μεταφορά μιας ουσίας από την υγρή φάση στην αέρια (και το αντίθετο) είναι μια γραμμική σχέση. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η σταθερά Henry δίνεται με πολλές διαφορετικές μονάδες (Staudinger and Roberts, 2001; Sander, 2015). Στον Πίνακα 1.3 δίνονται μερικές από τις διαφορετικές μορφές του νόμου του Henry.

Πίνακας 1.3: Διάφορες μορφές του νόμου του Henry

Εξίσωση	Σταθερά Henry	Μονάδες σταθεράς Henry
$P_i^* = K_{H-pc} c_{L(i)}$	$K_{H-pc} = \frac{P_i^*}{c_{L(i)}} = \frac{Py_i}{c_{L(i)}}$	$\left[\frac{\text{mol}_{G(i)}/\text{mol}_G (\text{Pa})}{\text{mol}_{L(i)}/(\text{m}^3)_L} \right] = \left[\frac{(\text{m}^3)_L \cdot \text{Pa}}{\text{mol}_{L(i)}} \right]$
$c_{L(i)} = K_{H-cp} P_i^*$	$K_{H-cp} = \frac{c_{L(i)}}{P_i^*} = \frac{c_{L(i)}}{Py_i}$	$\left[\frac{\text{mol}_{L(i)}/(\text{m}^3)_L}{(\text{mol}_{G(i)}/\text{mol}_G) (\text{Pa})} \right] = \left[\frac{\text{mol}_L}{(\text{m}^3)_L \cdot \text{Pa}} \right]$
$P_i^* = K_{H-px} x_i$	$K_{H-px} = \frac{P_i^*}{x_i} = \frac{Py_i}{x_i}$	$\left[\frac{\text{mol}_{G(i)}/\text{mol}_G (\text{Pa})}{\text{mol}_{L(i)}/\text{mol}_L} \right] = [\text{Pa}]$
$c_{G(i)} = K_{H-cc} c_{L(i)}$	$K_{H-cc} = \frac{c_{G(i)}}{c_{L(i)}}$	$\left[\frac{\text{mol}_G/(\text{m}^3)_G}{\text{mol}_L/(\text{m}^3)_L} \right] = [-]$
$y_i = K_{H-yx} x_i$	$K_{H-yx} = \frac{y_i}{x_i}$	$\left[\frac{\text{mol}_{G(i)}/\text{mol}_G}{\text{mol}_{L(i)}/\text{mol}_L} \right] = [-]$

Παράδειγμα 1.9

Να υπολογιστεί η μάζα σε γραμμάρια του διοξειδίου του άνθρακα σε ένα μπουκάλι ανθρακούχο νερό 1 L, αν ο κατασκευαστής χρησιμοποιεί πίεση 2 atm κατά τη διεργασία εμφιάλωσης στους 25 °C. Θεωρήστε ότι η μερική πίεση ισούται με την πίεση του εισερχόμενου CO_2 . Δίνονται: Σταθερά Henry, $K_{H-pc} = 29,76 \text{ atm}/(\text{mol/L})$ για CO_2 στο νερό στους 25 °C (Ατομικά βάρη: O:16, C:12).

Λύση:

Ο Νόμος του Henry περιγράφεται από τη σχέση $P_{\text{CO}_2}^* = K_{\text{H-PC}} c_{\text{L}(\text{CO}_2)}$ όπου η συγκέντρωση $c_{\text{L}(\text{CO}_2)}$ εκφράζεται σε μονάδες (mole CO_2)/(L διαλύματος) ή (molarity). Επίσης η μερική πίεση ισούται με την πίεση του εισερχόμενου CO_2 , δηλαδή $P_{\text{CO}_2}^* = 2 \text{ atm}$. Επομένως,

$$c_{\text{L}(\text{CO}_2)} = \frac{P_{\text{CO}_2}^*}{K_{\text{H-PC}}} = \frac{2 \text{ atm}}{29,76 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol}}} \Rightarrow c_{\text{L}(\text{CO}_2)} = 0,067 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Το μοριακό βάρος του CO_2 είναι $M.B. = 12 + 2 \times 16 = 44$. Η γραμμομοριακή ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα στο μπουκάλι του 1 L και κατά συνέπεια η μάζα του είναι:

$$n_{\text{CO}_2} = c_{\text{L}(\text{CO}_2)} V = \left(0,067 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) (1 \text{ L}) \Rightarrow n_{\text{CO}_2} = 0,067 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow m_{\text{CO}_2} = (0,067 \text{ mol}) \left(\frac{44 \text{ g}}{\text{mol}} \right) \Rightarrow m_{\text{CO}_2} = 2,948 \text{ g} \quad \bullet$$

1.3.10 Ώσμωση και αντίστροφη ώσμωση

Ώσμωση είναι το φαινόμενο της μεταφοράς μορίων ενός διαλύτη διαμέσου μιας ημιπερατής μεμβράνης από ένα αραιότερο διάλυμα (χαμηλότερη συγκέντρωση) προς ένα πυκνότερο διάλυμα (μεγαλύτερη συγκέντρωση). Η ημιπερατή μεμβράνη δεν επιτρέπει τη μεταφορά της διαλυμένης ουσίας. Επομένως, η διεργασία της ώσμωσης οδηγεί στην εξισορρόπηση των συγκεντρώσεων των διαλυμάτων στις δύο πλευρές της ημιπερατής μεμβράνης.

Δίχως την ύπαρξη της μεμβράνης το αποτέλεσμα θα ήταν η ανάμιξη των δύο διαλυμάτων. Η ελάχιστη πίεση που πρέπει να ασκηθεί στο πυκνότερο διάλυμα για να διατηρηθεί σταθερός ο όγκος του πυκνότερου διαλύματος και κατά συνέπεια να ακυρωθεί το φαινόμενο της ώσμωσης, ονομάζεται “ωσμωτική πίεση” και συμβολίζεται με το γράμμα “π”. Η ωσμωτική πίεση είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας και της θερμοκρασίας, αλλά είναι ανεξάρτητη του είδους μεμβράνης. Όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση ή η θερμοκρασία τόσο μεγαλύτερη είναι και η ωσμωτική πίεση. Η ωσμωτική πίεση, π σε μονάδες [Pa], για ένα διάλυμα δίνεται από τη σχέση *van't Hoff* (Freeman, 1995):

$$\pi V = n R_a T \Rightarrow \pi = \frac{n}{V} R_a T$$

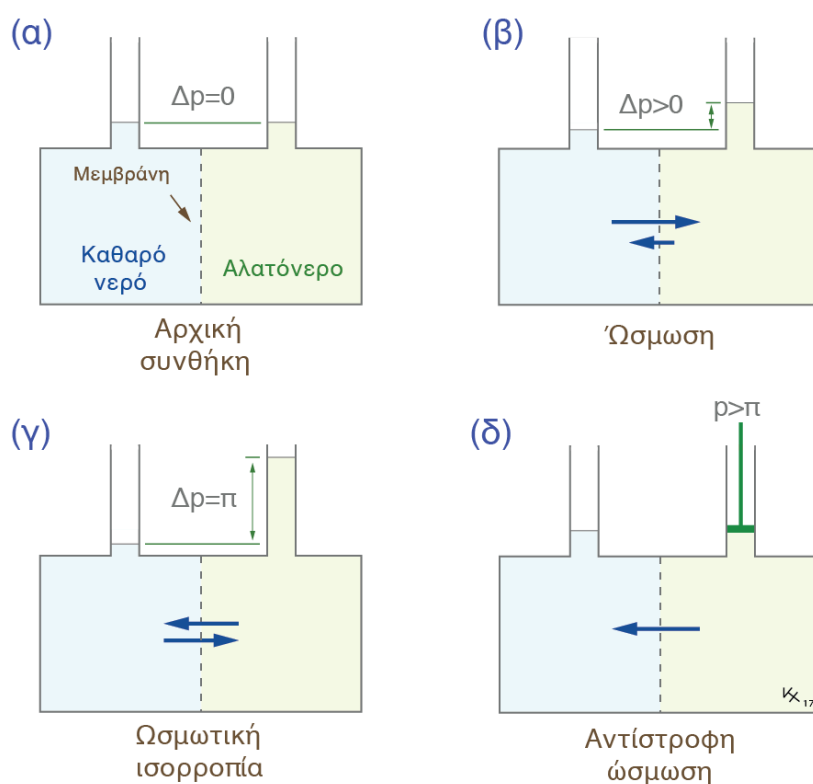
$$\Rightarrow \pi = c R_a T \quad (1.40)$$

όπου $R_a = 8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων, T [K] η απόλυτη θερμοκρασία, n [mol] ο αριθμός γραμμομορίων της διαλυμένης ουσίας, V [m^3] ο όγκος του διαλύματος και $C = n/V$ [mol/m^3] η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας στο διάλυμα. Για πυκνά (μη-ιδανικά) διαλύματα η ωσμωτική πίεση δίνεται από τη σχέση:

$$\pi = R_a T \sum_i \gamma_i c_i \quad (1.41)$$

όπου γ_i [-] είναι ο ιοντικός συντελεστής ενεργότητας των ιόντων ή μορίων i και c_i [mol/m³] είναι η συγκέντρωση των ιόντων ή μορίων i . Προφανώς, για πολύ αραιά (ιδανικά) διαλύματα $\gamma_i = 1$. Συγκρίνοντας δύο διαλύματα, το αραιότερο διάλυμα ή το διάλυμα με τη χαμηλότερη ωσμωτική πίεση ονομάζεται “υποτονικό”, το πυκνότερο διάλυμα ή το διάλυμα με τη μεγαλύτερη ωσμωτική πίεση ονομάζεται “υπερτονικό”, ενώ αν τα δύο διαλύματα έχουν την ίδια ωσμωτική πίεση ονομάζονται “ισοτονικά”.

Η αντίστροφη ώσμωση είναι η συνέπεια της εφαρμογής εξωτερικής πίεσης μεγαλύτερης της ωσμωτικής πίεσης. Δηλαδή όταν ασκηθεί στο πυκνότερο διάλυμα πίεση μεγαλύτερη της ωσμωτικής πίεσης το φαινόμενο της ώσμωσης αντιστρέφεται και η μεταφορά μορίων ή ουσιών διαμέσου της ημιπερατής μεμβράνης είναι προς την πλευρά του αραιότερου διαλύματος. Επομένως, με την αντίστροφη ώσμωση αυξάνεται η συγκέντρωση του πυκνότερου διαλύματος. Εάν η ασκούμενη πίεση στο πυκνότερο διάλυμα είναι μικρότερη της ωσμωτικής πίεσης, τότε το φαινόμενο της ώσμωσης εξακολουθεί να συνεχίζεται, αλλά η μεταφορά μορίων ή ουσιών διαμέσου μιας ημιπερατής μεμβράνης προς το πυκνότερο διάλυμα γίνεται με μικρότερο ρυθμό. Η αντίστροφη ώσμωση βρίσκει εφαρμογές στη βιομηχανία τροφίμων (π.χ. συμπύκνωση χυμών, γάλατος), καθαρισμό πόσιμου νερού και υγρών αποβλήτων, αλλά κυρίως στη διεργασία της αφαλάτωσης. Στο Σχήμα 1.7 απεικονίζονται τα φαινόμενα της ώσμωσης και της αντίστροφης ώσμωσης για την περίπτωση όπου το αραιότερο διάλυμα είναι καθαρό νερό και το πυκνότερο διάλυμα είναι αλατόνερο. Ο van't Hoff (1887) έλαβε το πρώτο βραβείο Νόμπελ χημείας το 1901, για την ερμηνεία της αντίστροφης ώσμωσης.



Σχήμα 1.7: Σχηματική απεικόνιση των διεργασιών ώσμωσης και αντίστροφης ώσμωσης: (α) αρχικό στάδιο διεργασίας, (β) φαινόμενο ώσμωσης, (γ) συνθήκη ωσμωτικής ισορροπίας και (δ) φαινόμενο αντίστροφης ώσμωσης.

Παράδειγμα 1.10

Θαλασσινό νερό περιέχει διαλυμένα άλατα με συγκέντρωση περίπου 1,24 mol/L. Να βρεθεί η πίεση η οποία πρέπει να εφαρμοστεί στους 25°C για τη συλλογή καθαρού νερού με τη διεργασία αντίστροφης ώσμωσης μέσω μιας μεμβράνης διαπερατής μόνο από τα μόρια νερού.

Λύση:

Η πίεση που πρέπει να εφαρμοστεί πρέπει να είναι μεγαλύτερη της ωσμωτικής πίεσης για το θαλασσινό νερό, η οποία μπορεί να υπολογιστεί ως εξής:

$$P > \pi = c R_a T \Rightarrow P > \left(1,24 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) \left(0,08205 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right) (25 + 273 \text{ K})$$

$$\Rightarrow P > 30,32 \text{ atm} \quad \bullet$$

Παράδειγμα 1.11

Η ωσμωτική πίεση διαλύματος βενζόλιου που περιέχει 6,0 g/L πολυστερίνη ανά λίτρο βρέθηκε να είναι 0,01 atm στους 25°C. Να βρεθεί το μέσο μοριακό βάρος (M.B.) της πολυστερίνης σε αυτό το δείγμα.

Λύση:

Βάση υπολογισμού: 1 L διαλύματος. Από τη σχέση van't Hoff μπορεί να υπολογιστεί ο αριθμός γραμμομορίων της πολυστερίνης ως εξής:

$$\pi V = n R_a T \Rightarrow n = \frac{\pi V}{R_a T} = \frac{(0,01 \text{ atm})(1 \text{ L})}{\left(0,08205 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right) (25 + 273 \text{ K})}$$

$$\Rightarrow n = 4,09 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow \text{M.B.} = \frac{6,0 \text{ g}}{4,09 \times 10^{-4} \text{ mol}} = 14670,5 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad \bullet$$

Παράδειγμα 1.12

Ένα οριζόντια τοποθετημένο κυλινδρικό δοχείο με μήκος $L=48 \text{ cm}$ και διάμετρο $d=20 \text{ cm}$, αρχικά είναι χωρισμένο στη μέση με μια ημιπερατή μεμβράνη, η οποία είναι κινητή. Το αριστερό μέρος του δοχείου έχει όγκο $V_{\text{Αριστερά}}$ και περιέχει υδατικό διάλυμα με 0,2 mol αιθανόλης ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) και το δεξί μέρος έχει όγκο $V_{\text{Δεξιά}}$ και περιέχει υδατικό διάλυμα με 0,4 mol αιθανόλης (βλέπε Σχήμα Π1.11). Να βρεθεί πόσο και σε πια κατεύθυνση θα κινηθεί η μεμβράνη του δοχείου. Αρχικά $V_{\text{Αριστερά}} = V_{\text{Δεξιά}} = (L/2)(\pi d^2/4)$.

Λύση:

Εξαιτίας του φαινομένου της ώσμωσης, περισσότερα μόρια νερού θα περάσουν διά μέσου της ημιπερατής μεμβράνης από το αριστερό μέρος του δοχείου με την μικρότερη συγκέντρωση αιθανόλης προς το δεξί μέρος του δοχείου με την

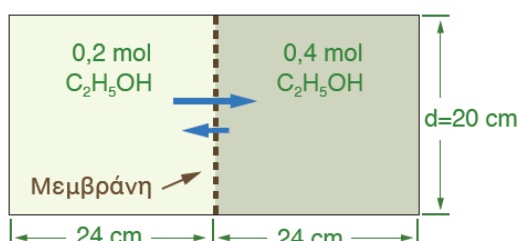
μεγαλύτερη συγκέντρωση αιθανόλης, από ότι αντίστροφα. Συγχρόνως η μεμβράνη θα κινηθεί προς τα αριστερά προσφέροντας περισσότερο χώρο στο νερό που μετακινείται στη δεξιά πλευρά. Η μεμβράνη θα έχει μετακινηθεί αριστερά κατά x cm, όταν το σύστημα ισορροπήσει. Δηλαδή όταν ο ίδιος αριθμός μορίων νερού διαπερνά την μεμβράνη και από τις δύο κατευθύνσεις. Στη θέση ισορροπίας η συγκέντρωση της αιθανόλης θα είναι ίδια και στις δύο πλευρές του δοχείου. Επομένως η απόσταση x cm που θα έχει κινηθεί η μεμβράνη του δοχείου στην τελική της κατάσταση (βλέπε Σχήμα Π1.11) βρίσκεται ως εξής:

$$\frac{0,2 \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{OH}}{V_{\text{αριστερά}}} = \frac{0,4 \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{OH}}{V_{\text{δεξιά}}}$$

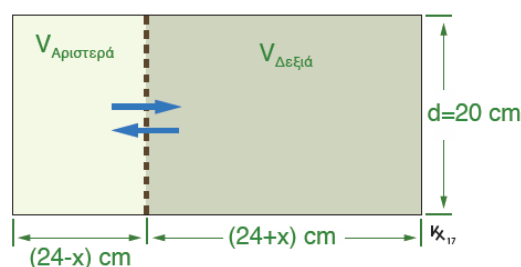
$$\Rightarrow \frac{0,2 \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{OH}}{\left[(24-x)(\pi d^2/4)\right] \text{cm}^3} = \frac{0,4 \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{OH}}{\left[(24+x)(\pi d^2/4)\right] \text{cm}^3}$$

$$\Rightarrow x = 8 \text{ cm} \quad \bullet$$

(α) Αρχική κατάσταση



(β) Τελική κατάσταση



Σχήμα Π1.11: Οριζόντια τοποθετημένο κυλινδρικό δοχείο με κινητή ημιπερατή μεμβράνη στην: (α) αρχική και (β) τελική κατάσταση.

1.4 Θερμοδυναμική και θερμοδυναμικά αξιώματα

Σε ένα σύστημα το οποίο βρίσκεται σε ισορροπία καμία μεταβολή δεν είναι δυνατή χωρίς εξωτερική διαταραχή. Τυπικές ισορροπίες περιλαμβάνουν: (i) τη θερμική ισορροπία, η οποία αναφέρεται στην ομοιομορφία της θερμοκρασίας του συστήματος, (ii) τη μηχανική ισορροπία, η οποία αναφέρεται στην ισορροπία δυνάμεων οι οποίες καθορίζουν την κίνηση ενός ρευστού, (iii) την ομοιομορφία σύστασης, η οποία καθορίζει τη διάχυση, (iv) τη χημική ισορροπία, η οποία αναφέρεται στην ομοιομορφία του χημικού δυναμικού σε σχέση με πιθανές χημικές αντιδράσεις και (v) την ισορροπία φάσεων, η οποία αναφέρεται στη μεταφορά μεταξύ φάσεων.

Ο πρώτος νόμος της θερμοδυναμικής είναι γνωστός ως η αρχή διατήρησης της ενέργειας. Η ενέργεια μπορεί να μετατραπεί από μια μορφή σε άλλη, αλλά δεν είναι δυνατόν να δημιουργηθεί ενέργεια ούτε να καταστραφεί. Η ενέργεια ενός συστήματος είναι απλά η ικανότητα του συστήματος να εκτελεί έργο. Να σημειωθεί ότι στη θερμοδυναμική το *σύστημα* είναι ο χώρος για τον οποίο ενδιαφερόμαστε, *έργο* πραγματοποιείται για να επιτευχθεί μια κίνηση ενάντια σε μια ασκούμενη δύναμη και *εσωτερική ενέργεια* είναι η ολική ενέργεια ενός συστήματος. Η εσωτερική ενέργεια ενός συστήματος, U_E [J], είναι μια καταστατική συνάρτηση, δηλαδή η τιμή της εξαρτάται από τις τρέχουσες συνθήκες (κατάσταση) και όχι από τον τρόπο που

έχει βρεθεί στην κατάσταση αυτή. Η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας ενός συστήματος, ΔU_E [J], υπό σταθερό όγκο συνδέεται με τη θερμοχωρητικότητα του συστήματος, C_V [J/K], και τη μεταβολή της θερμοκρασίας ως εξής:

$$\Delta U_E = C_V \Delta T \quad (1.42)$$

Επομένως η θερμοχωρητικότητα συνδέει τη μεταβολή της θερμοκρασίας με τη μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας ενός συστήματος με σταθερό όγκο. Συχνά η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας ενός συστήματος εξισώνεται με την διαθέσιμη θερμότητα, Q_T [J], υπό σταθερό όγκο ($Q_T = \Delta U_E$). Επομένως, η παραπάνω εξίσωση μπορεί επίσης να γραφεί ως εξής:

$$Q_T = C_V \Delta T \quad (1.43)$$

Η σχέση αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση της θερμοχωρητικότητας υπό σταθερό όγκο δείγματος από το λόγο της ενέργειας που μεταφέρεται ως θερμότητα προς τη μεταβολή της θερμοκρασίας που προκαλείται από τη μεταφορά αυτή ($Q_T/\Delta T$).

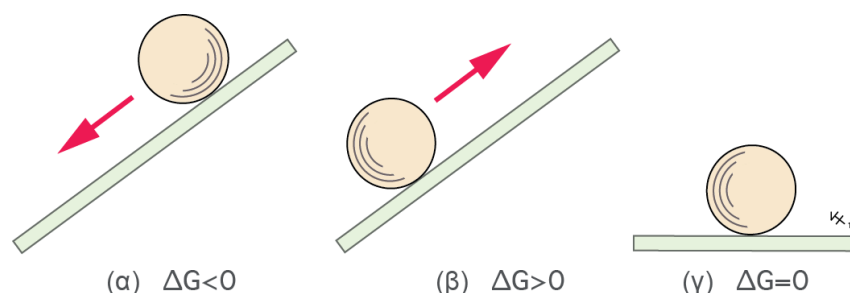
Ο δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής αναφέρεται στην εντροπία και εξετάζει το πόσο αυθόρμητη είναι μια διεργασία. Για τον προσδιορισμό του πόσο αυθόρμητη είναι η πορεία μιας διεργασίας χρησιμοποιείται η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, G [J] και περιγράφεται από τη σχέση (καταστατική συνάρτηση):

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (1.44)$$

όπου H [J] είναι η ενθαλπία, η οποία ισούται με την εσωτερική ενέργεια, U_E [J], του συστήματος και την πίεση, P [M/t²L], επί τον όγκο του συστήματος V [L³]:

$$H = U_E + PV \quad (1.45)$$

και S [J/K] είναι η εντροπία και περιγράφει το βαθμό αταξίας του συστήματος. Η ενθαλπία είναι καταστατική συνάρτηση γιατί εξαρτάται από τα U_E , P και V , τα οποία είναι καταστατικές συναρτήσεις. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.8 μια διεργασία είναι αυθόρμητη όταν $\Delta G < 0$, μια διεργασία δεν είναι αυθόρμητη όταν $\Delta G > 0$ και ένα σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία όταν $\Delta G = 0$.



Σχήμα 1.8: Ελεύθερη ενέργεια Gibbs για: (α) μια αυθόρμητη διεργασία, (β) μια διεργασία η οποία δεν είναι αυθόρμητη και (γ) ένα σύστημα σε ισορροπία.

Ο τρίτος νόμος της θερμοδυναμικής περιγράφει ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία αυξάνεται και η εντροπία και ορίζει ότι σε θερμοκρασία $T = 0$ K (απόλυτο μηδέν, -273 °C) η εντροπία ενός συστήματος είναι μηδέν ($S = 0$), γιατί όλη η ενέργεια της θερμικής κίνησης έχει αποσβεστεί. Επομένως, τα άτομα, ιόντα ή μόρια μιας κρυσταλλικής

ουσίας με μηδενική εντροπία (τέλειο κρύσταλλο) βρίσκονται σε ομοιόμορφη τακτικά επαναλαμβανόμενη διάταξη. Στην πραγματικότητα, σε συνήθεις συνθήκες, όλα τα κρυσταλλικά στερεά εμφανίζουν ορισμένες σημειακές ατέλειες ή ελαττώματα, που έχουν ουσιαστική επίδραση στη χημεία των υλικών.

1.5 Εισαγωγή στις έννοιες μεταφοράς μάζας

1.5.1 Ρυθμός και ταχύτητα μεταφοράς

Ο όρος μεταφορά μάζας αναφέρεται στη σχετική κίνηση ενός ή περισσότερων συστατικών σε σχέση με τα υπόλοιπα συστατικά του μείγματος. Ο ρυθμός μεταφοράς μάζας ενός συστατικού A είναι ένα διανυσματικό μέγεθος και περιγράφει την ποσότητα του συστατικού A που διέρχεται από μια επιφάνεια κάθετη στην κατεύθυνση μεταφοράς του συστατικού A ανά μονάδα χρόνου. Ο ρυθμός μεταφοράς μάζας μπορεί να είναι είτε γραμμομοριακός, N [mol/m²·s], είτε μαζικός, $\dot{m}$ [kg/m²·s].

Ο ρυθμός μεταφοράς (ή ροής) γραμμομορίων ή γραμμομοριακός ρυθμός μεταφοράς (ή ροής), N [mol/m²·s] περιγράφεται από τη σχέση:

$$N = N_A + N_B + \dots = \sum_{i=1}^k N_i \quad (1.46)$$

όπου N_A και N_B είναι τα γραμμομόρια των συστατικών A και B, αντίστοιχα, που διέρχονται ανά μονάδα επιφάνειας και χρόνου, και k [-] ο αριθμός των συστατικών ($i=A, B, \dots$) στο διάλυμα. Ο ρυθμός μεταφοράς γραμμομορίων για ένα συστατικό i , N_i [M/L²·t], ορίζεται ως εξής:

$$N_i = c_i u_i \quad (1.47)$$

όπου c_i [mol/L] είναι η γραμμομοριακή συγκέντρωση του συστατικού i και u_i [m/s] η ταχύτητα του συστατικού i σε σχέση με ένα ακίνητο παρατηρητή (άξονα). Κατ' επέκταση ο ρυθμός μεταφοράς γραμμομορίων των συστατικών σε ένα διάλυμα ορίζεται επίσης ως εξής:

$$N = c u^M \quad (1.48)$$

όπου $c = \sum c_i$ [mol/L] είναι η ολική γραμμομοριακή συγκέντρωση και u^M [L/t] είναι η μέση γραμμομοριακή ταχύτητα, η οποία βρίσκεται από τη σχέση:

$$\begin{aligned} N = c u^M &= c_A u_A + c_B u_B + \dots = \sum_{i=1}^k c_i u_i \\ \Rightarrow u^M &= \frac{1}{c} \sum_{i=1}^k c_i u_i \\ \Rightarrow u^M &= \frac{1}{c} \sum_{i=1}^k N_i = \sum_{i=1}^k x_i u_i \end{aligned} \quad (1.49)$$

όπου $x_i = n_i/n = c_i/c$ [-] είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού i .

Ο ρυθμός μεταφοράς (ή ροής) μάζας, ή μαζικός ρυθμός μεταφοράς (ή ροής), $\dot{m}^n$ [kg/m²·s], περιγράφεται από τη σχέση:

$$\dot{m}^n = \dot{m}_A^n + \dot{m}_B^n + \dots = \sum_{i=1}^k \dot{m}_i^n \quad (1.50)$$

όπου $\dot{m}_A^n$ [kg A/m²·s] και $\dot{m}_B^n$ [kg B/m²·s] είναι η μαζική ποσότητα των συστατικών A και B, αντίστοιχα, που διέρχονται ανά μονάδα επιφάνειας και χρόνου. Επίσης, ο μαζικός ρυθμός μεταφοράς (ή ρυθμός ροής μάζας) του συστατικού i, $\dot{m}_i^n$ [M/L²·t], ορίζεται ως εξής:

$$\dot{m}_i^n = \rho_i u_i \quad (1.51)$$

όπου ρ_i [kg/L] είναι η μαζική συγκέντρωση του συστατικού i και u_i [m/s] η ταχύτητα του συστατικού i σε σχέση με ένα ακίνητο παρατηρητή (άξονα). Κατ' επέκταση ο μαζικός ρυθμός μεταφοράς (ή ρυθμός ροής μάζας) των συστατικών σε ένα διάλυμα ορίζεται επίσης ως:

$$\dot{m}^n = \rho u^m \quad (1.52)$$

όπου $\rho = \sum \rho_i$ [kg/L] είναι η συνολική μαζική συγκέντρωση και u^m [L/t] η μέση μαζική ταχύτητα, η οποία βρίσκεται από τη σχέση:

$$\begin{aligned} \dot{m}^n = \rho u^m &= \rho_A u_A + \rho_B u_B + \dots = \sum_{i=1}^k \rho_i u_i \\ \Rightarrow u^m &= \frac{1}{\rho} \sum_{i=1}^k \rho_i u_i \\ \Rightarrow u^m &= \sum_{i=1}^k \omega_i u_i \end{aligned} \quad (1.53)$$

όπου $\omega_i = m_i/m = \rho_i/\rho$ [-] είναι το κλάσμα μάζας του συστατικού i.

1.5.2 Ταχύτητα διάχυσης

Η ταχύτητα διάχυσης είναι η διαφορά της ταχύτητας ενός συστατικού από τη μέση ταχύτητα του μίγματος. Η ταχύτητα διάχυσης μπορεί να υπολογιστεί είτε σε σχέση με τη μέση γραμμομοριακή ταχύτητα είτε σε σχέση με τη μέση μαζική ταχύτητα. Η ταχύτητα διάχυσης του συστατικού i σε σχέση με τη μέση γραμμομοριακή ταχύτητα ονομάζεται γραμμομοριακή ταχύτητα διάχυσης, $u_{i, \delta i \alpha \chi}^M$ [m/s], και ορίζεται ως:

$$u_{i, \delta i \alpha \chi}^M = u_i - u^M \quad (1.54)$$

Αντίστοιχα, η ταχύτητα διάχυσης του συστατικού i σε σχέση με τη μέση μαζική ταχύτητα ονομάζεται μαζική ταχύτητα διάχυσης, $u_{i, \delta i \alpha \chi}^m$ [m/s], και ορίζεται ως:

$$u_{i, \delta i \alpha \chi}^m = u_i - u^m \quad (1.55)$$

Ο ρυθμός διάχυσης περιγράφει τη σχετική κίνηση κάποιου συστατικού σε σχέση με τα υπόλοιπα συστατικά του μείγματος. Ο ρυθμός διάχυσης μπορεί να υπολογιστεί είτε με τη γραμμομοριακή ταχύτητα διάχυσης είτε με τη μαζική ταχύτητα διάχυσης. Ο ρυθμός διάχυσης του συστατικού i που υπολογίζεται με τη μέση γραμμομοριακή ταχύτητα ονομάζεται *γραμμομοριακός ρυθμός διάχυσης*, J_i^M [kg/m²·s], και ορίζεται ως εξής:

$$J_i^M = c_i u_{i,\delta\alpha\chi}^M \quad (1.56)$$

Αντίστοιχα, ο ρυθμός διάχυσης του συστατικού i που υπολογίζεται με τη μέση μαζική ταχύτητα ονομάζεται *μαζικός ρυθμός διάχυσης*, j_i^m [kg/m²·s], και ορίζεται ως:

$$j_i^m = \rho_i u_{i,\delta\alpha\chi}^m \quad (1.57)$$

Μια εναλλακτική έκφραση για το *ρυθμό μεταφοράς γραμμομορίων* του συστατικού i βρίσκεται συνδυάζοντας τις εξισώσεις (1.47), (1.54) και (1.56) ως εξής:

$$\left. \begin{aligned} J_i^M &= c_i u_{i,\delta\alpha\chi}^M \\ u_{i,\delta\alpha\chi}^M &= u_i - u^M \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left. \begin{aligned} J_i^M &= c_i (u_i - u^M) \\ N_i &= c_i u_i \end{aligned} \right\} \Rightarrow J_i^M = N_i - c_i u^M$$

$$\Rightarrow N_i = J_i^M + c_i u^M \quad (1.58)$$

Πίνακας 1.4: Διάφορες εξισώσεις γραμμομορίων και μάζας.

Εξισώσεις γραμμομορίων		Εξισώσεις μάζας	
Γραμμομοριακή συγκέντρωση	$c_i = \frac{n_i}{V} \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right]$	Μαζική συγκέντρωση	$\rho_i = \frac{m_i}{V} \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]$
Γραμμομοριακό κλάσμα	$x_i = \frac{c_i}{c} = \frac{n_i}{n}$	Κλάσμα μάζας	$\omega_i = \frac{\rho_i}{\rho} = \frac{m_i}{m}$
Λόγος γραμμομορίων	$X_i = \frac{c_i}{c - c_i} = \frac{x_i}{1 - x_i}$	Λόγος μαζών	$\Omega_i = \frac{\rho_i}{\rho - \rho_i} = \frac{\omega_i}{1 - \omega_i}$
Μέση γραμμομοριακή ταχύτητα	$u^M = \sum_{i=1}^n x_i u_i \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right]$	Μέση μαζική ταχύτητα	$u^m = \sum_{i=1}^n \omega_i u_i \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right]$
Γραμμομοριακή ταχύτητα διάχυσης	$u_{i,\delta\alpha\chi}^M = u_i - u^M \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right]$	Μαζική ταχύτητα διάχυσης	$u_{i,\delta\alpha\chi}^m = u_i - u^m \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right]$
Γραμμομοριακός ρυθμός διάχυσης	$J_i^M = c_i u_{i,\delta\alpha\chi}^M \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right]$	Μαζικός ρυθμός διάχυσης	$j_i^m = \rho_i u_{i,\delta\alpha\chi}^m \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right]$
Ρυθμός μεταφοράς γραμμομορίων	$N_i = c_i u_i \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right]$ $N_i = J_i^M + c_i u^M \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right]$	Ρυθμός ροής μάζας	$\dot{m}_i^n = \rho_i u_i \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right]$ $\dot{m}_i^n = j_i^m + \rho_i u^m \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right]$

Ανάλογα, μια εναλλακτική έκφραση για το *ρυθμό ροής (ή μεταφοράς) μάζας* του συστατικού i βρίσκεται συνδυάζοντας τις εξισώσεις (1.51), (1.55) και (1.57) ως εξής:

$$\left. \begin{aligned} j_i^m &= \rho_i u_{i, \delta\alpha\chi}^m \\ u_{i, \delta\alpha\chi}^m &= u_i - u^m \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left. \begin{aligned} j_i^m &= \rho_i (u_i - u^m) \\ \dot{m}_i^n &= \rho_i u_i \end{aligned} \right\} \Rightarrow j_i^m = \dot{m}_i^n - \rho_i u^m \\
 \Rightarrow \dot{m}_i^n = j_i^m + \rho_i u^m \quad (1.59)$$

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι ποσότητες $c_i u^m$ και $\rho_i u^m$ είναι όροι συναγωγής (δηλαδή μεταφορά μάζας που οφείλεται στην κίνηση ενός ρευστού), ενώ οι ποσότητες j_i^m και $\dot{m}_i^n$ είναι όροι διάχυσης. Στον Πίνακα 1.4 εμφανίζεται μια συνοπτική λίστα με τις πιο εύχρηστες εξισώσεις γραμμομορίων και μάζας.

1.5.3 Μεταφορά μάζας μεταξύ φάσεων

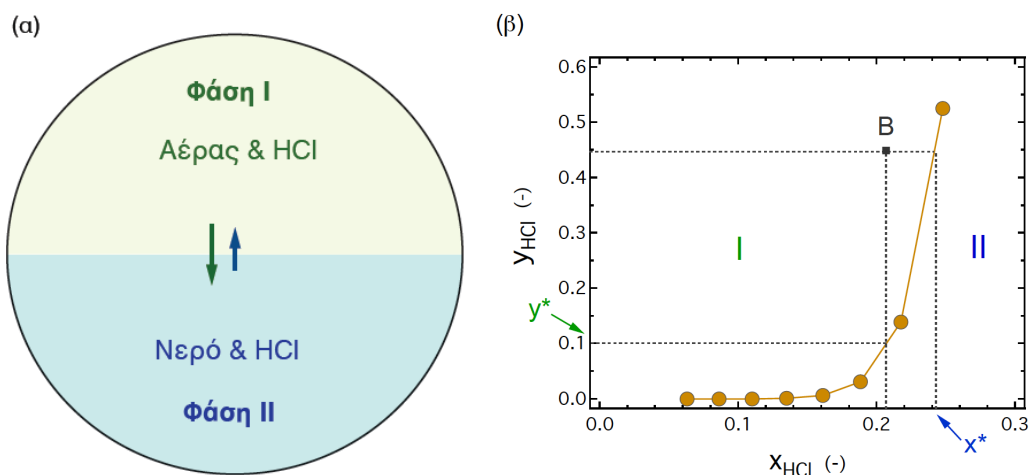
Όταν δύο φάσεις οι οποίες περιέχουν ένα κοινό συστατικό αλλά δεν βρίσκονται σε ισορροπία έρθουν σε επαφή, θα υπάρξει μεταφορά μάζας του κοινού συστατικού από την μια φάση στην άλλη μέχρι το σύστημα να βρεθεί σε ισορροπία, δηλαδή δεν υπάρχει καθαρή μεταφορά του κοινού συστατικού μεταξύ των δύο φάσεων. Για παράδειγμα, εάν ένα υδατικό διάλυμα αερίου υδροχλωρίου (υδροχλωρικό οξύ, HCl) βρεθεί σε επαφή με αέριο μείγμα που περιέχει υδροχλώριο, θα υπάρξει μεταφορά μάζας του υδροχλωρίου είτε από την υγρή στη αέρια φάση είτε από την αέρια στην υγρή φάση μέχρι το σύστημα να έλθει σε ισορροπία, όπου δεν υπάρχει καθαρή μεταφορά υδροχλωρίου από τη μία φάση στην άλλη.

Στο Σχήμα 1.9 απεικονίζεται το φυσικό σύστημα υδατικού διαλύματος υδροχλωρίου (φάση II) σε επαφή με αέριο μίγμα που περιέχει υδροχλώριο (φάση I), επίσης δίνεται και το διάγραμμα ισορροπίας των δύο φάσεων σε σταθερή θερμοκρασία. Τα γραμμομοριακά κλάσματα y_{HCl} και x_{HCl} του HCl στις δύο φάσεις δίνονται από τις σχέσεις:

$$y_{\text{HCl}} = \frac{\text{mol HCl}}{\text{mol αερίου μίγματος}}$$

$$x_{\text{HCl}} = \frac{\text{mol HCl}}{\text{mol υγρού μίγματος}}$$

και προσδιορίζουν το σημείο B στο Σχήμα 9β. Η σχέση των γραμμομοριακών κλασμάτων ή αντίστοιχα η θέση του σημείου B στο διάγραμμα ισορροπίας των δύο φάσεων καθορίζει την κατεύθυνση και ρυθμό μεταφοράς του υδροχλωρίου. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ο εκθέτης “*” στα γραμμομοριακά κλάσματα y_{HCl}^* και x_{HCl}^* του HCl στην αέρια και υγρή φάση, αντίστοιχα, υποδηλώνει τιμές οι οποίες βρίσκονται επάνω στην καμπύλη ισορροπίας.



Σχήμα 1.9: Μεταφορά μάζας σε σύστημα αέρα-νερού-υδροχλωρίου: (α) οι δύο φάσεις του συστήματος και (β) καμπύλη ισορροπίας των δύο φάσεων στους 20°C.

Όταν το B βρίσκεται επάνω στην καμπύλη ισορροπίας ($x_{\text{HCl}} = x_{\text{HCl}}^*, y_{\text{HCl}} = y_{\text{HCl}}^*$) το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία, δεν υπάρχει μεταφορά υδροχλωρίου και ο ρυθμός μεταφοράς είναι μηδενικός. Όταν το B βρίσκεται επάνω από την καμπύλη ισορροπίας ($y_{\text{HCl}} > y_{\text{HCl}}^*, x_{\text{HCl}} < x_{\text{HCl}}^*$) το σύστημα δεν βρίσκεται σε ισορροπία, υπάρχει μεταφορά υδροχλωρίου από την αέρια φάση (φάση I) στην υγρή φάση (φάση II) και ο ρυθμός μεταφοράς είναι ανάλογος της διαφοράς $y_{\text{HCl}} - y_{\text{HCl}}^*$ ή $x_{\text{HCl}}^* - x_{\text{HCl}}$. Όταν το B βρίσκεται κάτω από την καμπύλη ισορροπίας ($y_{\text{HCl}} < y_{\text{HCl}}^*, x_{\text{HCl}} > x_{\text{HCl}}^*$) το σύστημα δεν βρίσκεται σε ισορροπία, υπάρχει μεταφορά υδροχλωρίου από την υγρή φάση (φάση II) στην αέρια φάση (φάση I) και ο ρυθμός μεταφοράς είναι ανάλογος της διαφοράς $y_{\text{HCl}}^* - y_{\text{HCl}}$ ή $x_{\text{HCl}} - x_{\text{HCl}}^*$.

