

# Απλά μείγματα

Υγρά μείγματα/Διαλύματα

Χρήστος Κορδούλης

Η δημιουργία των διαφανειών που ακολουθούν έχει στηριχθεί σε σχήματα και θεωρία από το 5<sup>ο</sup> κεφάλαιο του Βιβλίου «Φυσικοχημεία» των Peter Atkins και Julio de Paula, 9<sup>η</sup> έκδοση, Μετάφραση στα Ελληνικά του εκδοτικού οίκου Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.

# Απλά μείγματα

## Οι ιδιότητες των υγρών διαλυμάτων – ιδανικά διαλύματα

Η ενέργεια Gibbs ανάμειξης δύο υγρών που σχηματίζουν ιδανικό διάλυμα μπορεί να υπολογιστεί όπως ακριβώς και για δυο τέλεια αέρια. Επομένως, θα δίνεται από τη σχέση (5.25)

$$\Delta_{\text{mix}}G = nRT\{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B\} \quad (5.25)$$

όπου  $n=n_A+n_B$ . Ομοίως, η ιδανική εντροπία ανάμειξης δυο υγρών που σχηματίζουν ιδανικό διάλυμα είναι:

$$\Delta_{\text{mix}}S = -nR\{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B\} \quad (5.26)$$

Επειδή  $\Delta_{\text{mix}}H = \Delta_{\text{mix}}G + T\Delta_{\text{mix}}S = 0$ , η ιδανική ενθαλπία ανάμειξης είναι μηδέν.

Επίσης, ο ιδανικός όγκος ανάμειξης είναι μηδέν.

# Απλά μείγματα

Οι ιδιότητες των υγρών διαλυμάτων – ιδανικά διαλύματα

## Προσοχή!

Σε ένα **τέλειο αέριο** (ή μείγμα τέλειων αερίων) δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων.

Στα **ιδανικά διαλύματα** υπάρχουν αλληλεπιδράσεις, αλλά η μέση ενέργεια των αλληλεπιδράσεων A–B στο μείγμα είναι ίδια με τη μέση ενέργεια αλληλεπιδράσεων A–A και B–B στα καθαρά υγρά.

Τα πραγματικά διαλύματα αποτελούνται από σωματίδια (μόρια ή/και ιόντα) για τα οποία οι αλληλεπιδράσεις A–A, A–B και B–B είναι όλες διαφορετικές.

Γι' αυτό στα πραγματικά διαλύματα εκτός του ότι μπορεί  $\Delta_{mix}H \neq 0$  και  $\Delta_{mix}V \neq 0$ , μπορεί να υπάρχει επιπλέον συνεισφορά της εντροπίας εξαιτίας της πιθανής συσσώρευσης των μορίων της μιας ουσίας και όχι της ελεύθερης ανάμειξης τους με εκείνα της άλλης. Σε τέτοιες περιπτώσεις τα υγρά μπορεί να είναι **μη αναμείξιμα** ή **μερικώς αναμείξιμα**.

# Απλά μείγματα

Οι ιδιότητες των υγρών διαλυμάτων – Συναρτήσεις περίσσειας και κανονικά διαλύματα

Οι θερμοδυναμικές ιδιότητες των πραγματικών διαλυμάτων εκφράζονται μέσω των **συναρτήσεων περίσσειας**,  $X^E$ .

Η συνάρτηση περίσσειας είναι η διαφορά μεταξύ της παρατηρούμενης τιμής της θερμοδυναμικής συνάρτησης ανάμειξης και της τιμής της για ιδανικό διάλυμα.

Η **εντροπία περίσσειας**,  $S^E$ , για παράδειγμα, ορίζεται ως

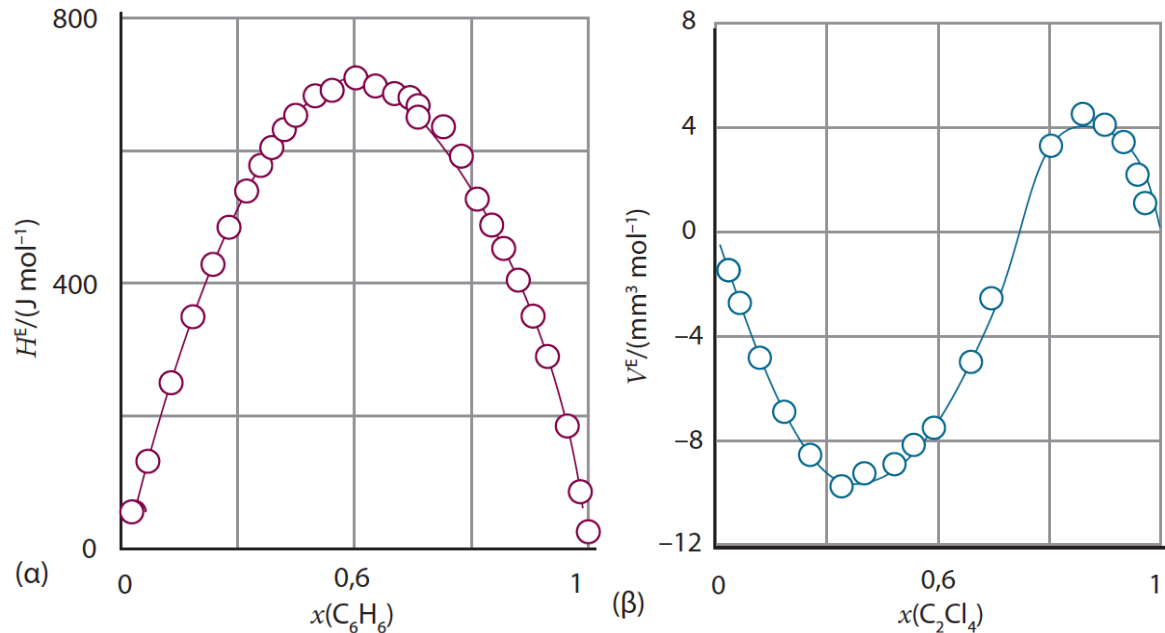
$$S^E = \Delta_{\text{mix}} S - \Delta_{\text{mix}} S^{\text{ιδανικού}} \quad (5.27)$$

όπου η  $\Delta_{\text{mix}} S^{\text{ιδανικού}}$  δίνεται από την εξ. (5.26).

Η  $H^E$  και ο  $V^E$ , ισούνται αντίστοιχα με  $\Delta_{\text{mix}} H$  και  $\Delta_{\text{mix}} V$ , διότι οι αντίστοιχες ιδανικές τιμές είναι μηδέν.

# Απλά μείγματα

Οι ιδιότητες των υγρών διαλυμάτων – Συναρτήσεις περισσειας και κανονικά διαλύματα



**Σχ. 5.17** Πειραματικές συναρτήσεις περισσειας στους 25°C. (α) Η  $H^E$  για βενζόλιο/κυκλοεξάνιο· αυτή η γραφική παράσταση δείχνει ότι η ανάμειξη είναι ενδόθερμη (επειδή  $\Delta_{\text{mix}} H = 0$  για ιδανικό διάλυμα). (β) Ο όγκος περισσειας,  $V^E$ , για τετραχλωροαιθάνιο/κυκλοπεντάνιο· εδώ υπάρχει ελάττωση του όγκου σε μικρά γραμμομοριακά κλάσματα τετραχλωροαιθανίου, και αύξηση σε μεγάλα γραμμομοριακά κλάσματα (επειδή  $\Delta_{\text{mix}} V = 0$  για ιδανικό μείγμα).

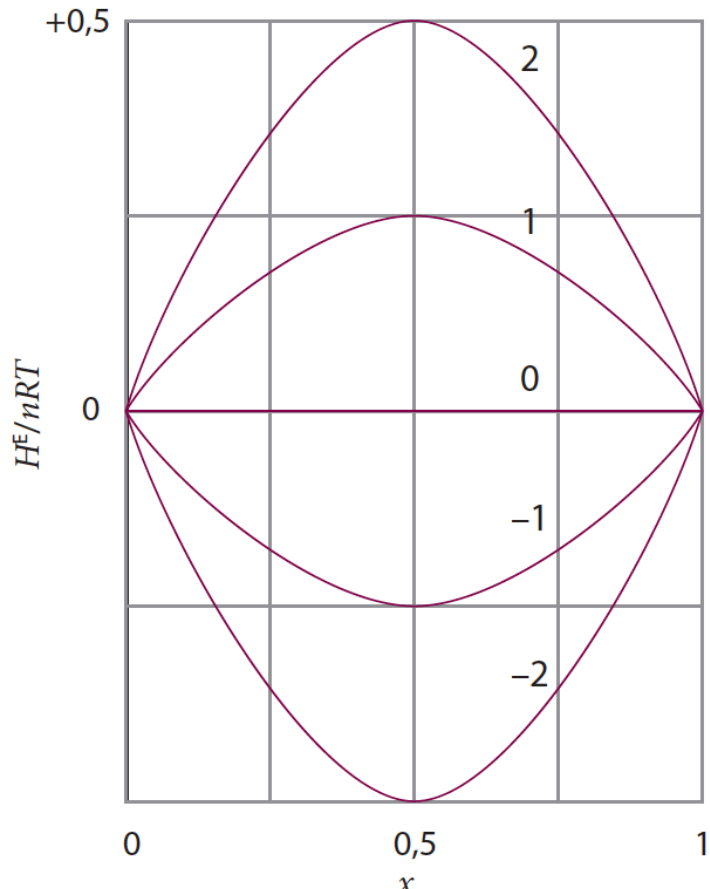
Οι αποκλίσεις των ενεργειών περισσειας από το μηδέν είναι ένα μέτρο της απόκλισης ενός διαλύματος από την ιδανική κατάσταση.

**Κανονικό διάλυμα:** ένα διάλυμα για το οποίο  $H^E \neq 0$  αλλά  $S^E = 0$ .

Σε ένα κανονικό διάλυμα τα δυο είδη μορίων είναι κατανεμημένα τυχαία (όπως στο ιδανικό διάλυμα) αλλά έχουν διαφορετικές ενέργειες αλληλεπίδρασης το ένα με το άλλο.

# Απλά μείγματα

Οι ιδιότητες των υγρών διαλυμάτων – Συναρτήσεις περισσειας και κανονικά διαλύματα



**Σχ. 5.18** Η ενθαλπία περισσειας σύμφωνα με το μοντέλο στο οποίο είναι ανάλογη του  $\xi x_A x_B$ , για διαφορετικές τιμές της παραμέτρου  $\xi$ .

Σε ένα κανονικό διάλυμα η  $H^E$  εξαρτάται από τη σύσταση ως εξής:

$$H^E = n\xi RT x_A x_B \quad (5.28)$$

όπου  $\xi$  μια αδιάστατη παράμετρος που αποτελεί μέτρο της ενέργειας των αλληλεπιδράσεων A–B σε σχέση με εκείνη των αλληλεπιδράσεων A–A και B–B.

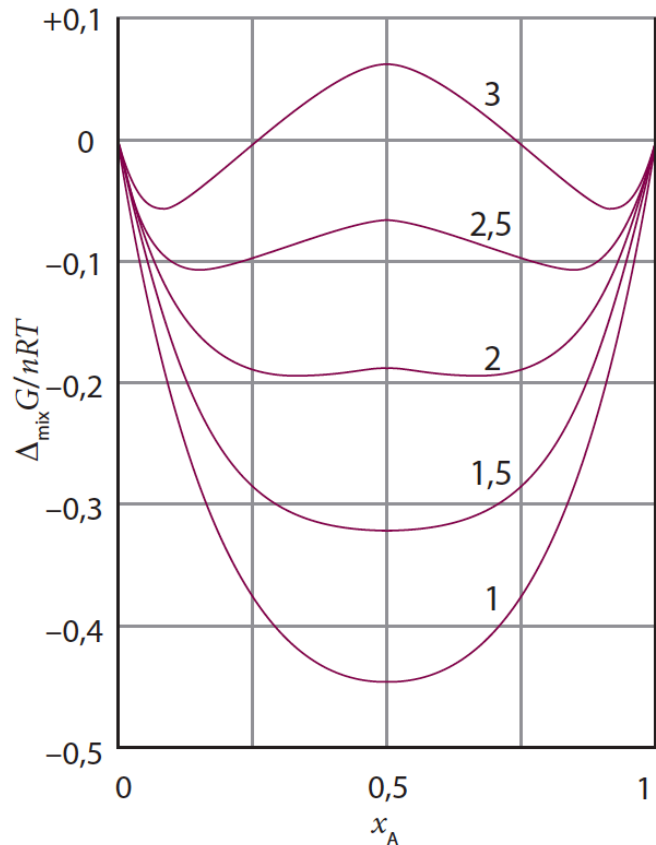
Στο [Σχ. 5.18](#) μπορείτε να δείτε τη γραφική αναπαράσταση της εξ. (5.28) για διάφορες τιμές του  $\xi$ .

Αν  $\xi < 0$ , η ανάμειξη είναι **εξώθερμη** και οι αλληλεπιδράσεις A–B υπερισχύουν έναντι των αλληλεπιδράσεων A–A και B–B.

Αν  $\xi > 0$ , η ανάμειξη είναι **ενδόθερμη**.

# Απλά μείγματα

Οι ιδιότητες των υγρών διαλυμάτων – Συναρτήσεις περισσειας και κανονικά διαλύματα



Επειδή σε ένα κανονικό διάλυμα η  $S^E=0$ , η  $G^E=H^E$  επομένως  $\Delta_{mix}G$  δίνεται από τη σχέση:

$$\Delta_{mix}G = nRT\{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + \xi x_A x_B\} \quad (5.29)$$

Στο [Σχ. 5.19](#) μπορείτε να δείτε πώς μεταβάλλεται  $\Delta_{mix}G$  με τη σύσταση για διάφορες τιμές του  $\xi$ .

Για  $\xi > 2$  η γραφική παράσταση παρουσιάζει δυο ελάχιστα. Αυτό σημαίνει ότι για  $\xi > 2$  το σύστημα θα διαχωριστεί αυθόρμητα σε δυο φάσεις με συστάσεις που αντιστοιχούν στα δυο ελάχιστα.

**Σχ.5.19** Η ενέργεια Gibbs ανάμειξης για διαφορετικές τιμές της παραμέτρου  $\xi$ .

# Απλά μείγματα

## Αθροιστικές ιδιότητες

Μια αθροιστική ιδιότητα εξαρτάται μόνο από τον αριθμό των σωματιδίων της διαλυμένης ουσίας και όχι από το είδος τους.

Η ελάττωση της τάσης ατμών, ανύψωση του σημείου ζέσεως, η ταπείνωση του σημείου πήξεως και η εμφάνιση ωσμωτικής πίεσης είναι χαρακτηριστικά παραδείγματα, καθώς σε αραιά διαλύματα εξαρτώνται μόνο από τον αριθμό των υπαρχόντων μορίων διαλυμένης ουσίας και όχι από το είδος τους.

Η μελέτη των αθροιστικών ιδιοτήτων θα βασιστεί σε δυο παραδοχές. Θεωρούμε ότι :

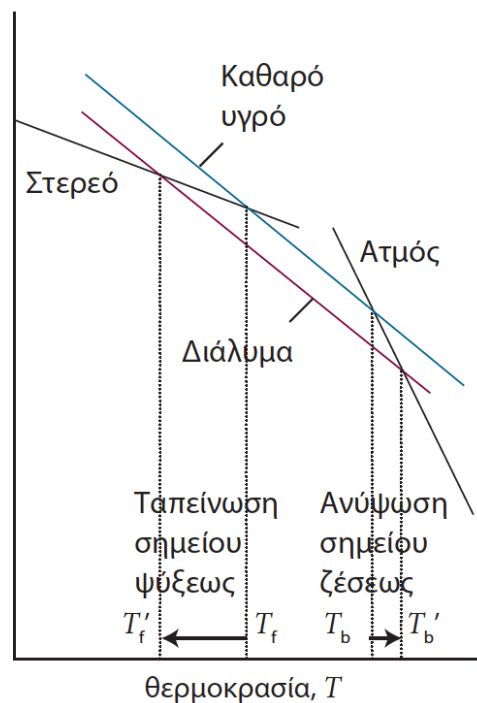
1. η διαλυμένη ουσία δεν είναι πτητική, έτσι δεν συνεισφέρει στην αέρια φάση.
2. η διαλυμένη ουσία δεν δίσταται στη στερεή φάση του διαλύτη, δηλαδή, όταν το διάλυμα παγώνει, διαχωρίζεται ο καθαρός διαλύτης.



# Απλά μείγματα

## Αθροιστικές ιδιότητες – Τα κοινά χαρακτηριστικά των αθροιστικών ιδιοτήτων

Όλες οι αθροιστικές ιδιότητες πηγάζουν από την ελάττωση του χημικού δυναμικού του υγρού διαλύτη ως αποτέλεσμα της παρουσίας της διαλυμένης ουσίας.



Για αραιό ιδανικό διάλυμα το  $\mu_A^*$  του καθαρού διαλύτη ελαττώνεται σε  $\mu_A^* + RT \ln x_A$  εξαιτίας της ύπαρξης της διαλυμένης ουσίας (επειδή  $x_A < 1 \Rightarrow \ln x_A < 0$ ).

Όπως φαίνεται στο [Σχ. 5.20](#), η ελάττωση του χημικού δυναμικού του διαλύτη συνεπάγεται ότι η ισορροπία υγρού – ατμού συμβαίνει σε υψηλότερη θερμοκρασία και η ισορροπία στερεού – υγρού συμβαίνει σε χαμηλότερη θερμοκρασία.

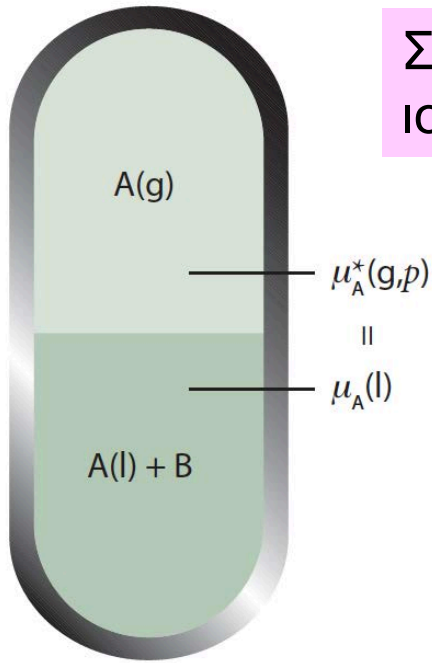
Για να μελετήσουμε ποσοτικά την ανύψωση του σημείου ζέσεως και την ταπείνωση του σημείου πήξεως αναζητούμε τη θερμοκρασία στην οποία, στη 1atm, μια φάση (οι ατμοί του καθαρού διαλύτη ή ο καθαρός στερεός διαλύτης) έχει το ίδιο χημικό δυναμικό με το διαλύτη στο διάλυμα.

**Σχ. 5.20** Το χημικό δυναμικό ενός διαλύτη παρουσία διαλυμένης ουσίας. Η ελάττωση του χημικού δυναμικού του υγρού έχει μεγαλύτερη επίδραση στο σημείο πήξεως από ό,τι στο σημείο ζέσεως λόγω των γωνιών που σχηματίζουν οι τεμνόμενες ευθείες.

# Απλά μείγματα

## Αθροιστικές ιδιότητες – Η ανύψωση του σημείου ζέσεως

Η ετερογενής ισορροπία που μας ενδιαφέρει όταν μελετάμε το βρασμό είναι μεταξύ των ατμών του διαλύτη και του υγρού διαλύτη στο διάλυμα στη 1 atm (Σχ. 5.22).



Συμβολίζοντας το διαλύτη με A και τη διαλυμένη ουσία με B η ισορροπία αποκαθίσταται σε μια θερμοκρασία για την οποία:

$$\mu_A^*(g) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A \quad (5.30)$$

Αποδεικνύεται εύκολα (δείτε την αιτιολόγηση 5.1 στο βιβλίο) ότι η εξ. (5.30) συνεπάγεται ότι η παρουσία της διαλυμένης ουσίας B σε γραμμομοριακό κλάσμα  $x_B$  προκαλεί αύξηση του κανονικού σημείου ζέσεως από  $T^*$  σε  $T^* + \Delta T$ , όπου

$$\Delta T = K x_B \quad K = \frac{RT^{*2}}{\Delta_{\text{vap}} H} \quad (5.31)$$

Σχ. 5.22 Η ετερογενής ισορροπία που υπεισέρχεται στον υπολογισμό της ανύψωσης του σημείου ζέσεως είναι μεταξύ του A στον καθαρό ατμό και του A στο μείγμα, με το A να αντιστοιχεί στο διαλύτη και το B σε μια μη πτητική διαλυμένη ουσία.

Επειδή η εξ. (5.31) δεν εξαρτάται από το είδος της B αλλά μόνο από το  $x_B$ , προκύπτει ότι η ανύψωση του σ.ζ. είναι αθροιστική ιδιότητα.

# Απλά μείγματα

## Αθροιστικές ιδιότητες – Η ανύψωση του σημείου ζέσεως

Για πρακτικές εφαρμογές της εξ. (5.31) σημειώνουμε ότι το γραμμομοριακό κλάσμα του Β είναι ανάλογο της γραμμομοριακότητάς του κατά βάρος,  $b$ , στο διάλυμα (αριθμό των moles της διαλυμένης ουσίας ανά χιλιόγραμμο διαλύτη) και γράφουμε

$$\Delta T = K_b b \quad (5.32)$$

όπου  $K_b$  είναι η **εμπειρική σταθερά σημείου ζέσεως** του διαλύτη (Πίνακας 5.2).

**Πίνακας 5.2** Σταθερές σημείων πήξεως και σημείων ζέσεως

	$K_f/(K \text{ kg mol}^{-1})$	$K_b/(K \text{ kg mol}^{-1})$
Βενζόλιο	5,12	2,53
Καμφορά	40	
Φαινόλη	7,27	3,04
Νερό	1,86	0,51

# Απλά μείγματα

## Αθροιστικές ιδιότητες – Η ταπείνωση του σημείου πήξεως

Η ετερογενής ισορροπία που μας ενδιαφέρει όταν μελετάμε την πήξη είναι μεταξύ του καθαρού στερεού διαλύτη A και του διαλύτη στο διάλυμα, παρουσία διαλυμένης ουσίας σε γραμμομοριακό κλάσμα  $x_B$  (Σχ. 5.23).

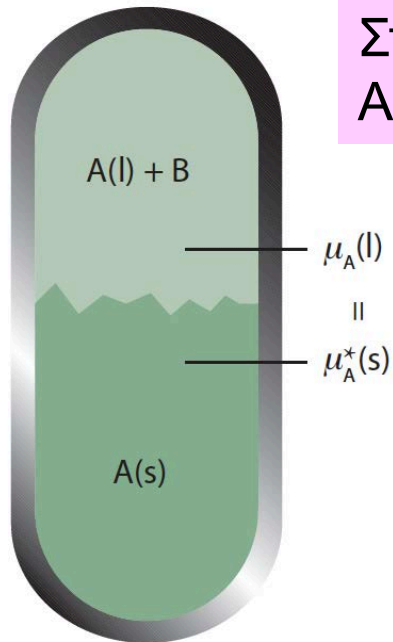
Στο σημείο πήξεως, τα χημικά δυναμικά των δυο φάσεων του A είναι ίσα:

$$\mu_A^*(s) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A \quad (5.33)$$

Η μόνη διαφορά της εξ. (5.33) με την εξ. (5.30) είναι η παρουσία του χημικού δυναμικού του στερεού στη θέση εκείνου του ατμού. Επομένως, μπορούμε κατ' αναλογία με την εξ. (5.31) να γράψουμε

$$\Delta T = K' x_B \quad K' = \frac{RT^{*2}}{\Delta_{\text{fus}} H} \quad (5.34)$$

όπου  $\Delta T = T^* - T$  είναι η ταπείνωση του σημείου πήξεως και  $\Delta_{\text{fus}} H$  είναι η ενθαλπία τήξης του διαλύτη.



Σχ. 5.23 Η ετερογενής ισορροπία που υπεισέρχεται στον υπολογισμό της ταπείνωσης του σημείου πήξεως είναι μεταξύ του A στον στερεό διαλύτη και του A στο μείγμα, με το A να αντιστοιχεί στο διαλύτη και το B στη διαλυμένη ουσία που είναι όμως αδιάλυτη στο στερεό A.

# Απλά μείγματα

## Αθροιστικές ιδιότητες – Η ταπείνωση του σημείου πήξεως

Μεγάλη ταπείνωση του σημείου πήξεως παρατηρείται σε διαλύτες με χαμηλή  $\Delta_{\text{fus}}H$  και υψηλό σημείο τήξης.

Όταν το διάλυμα είναι αραιό, το  $x_B$  είναι ανάλογο της γραμμομοριακότητας κατά βάρος της διαλυμένης ουσίας,  $b$ , και συνήθως γράφουμε την εξ. (5.34) στη μορφή

$$\Delta T = K_f b \quad (5.34)$$

όπου  $K_f$  είναι η **εμπειρική σταθερά σημείου πήξεως** του διαλύτη (Πίνακας 5.2).

Γνωρίζοντας την  $K_f$  του διαλύτη μπορούμε μετρώντας πειραματικά την ταπείνωση του σημείου πήξεως να υπολογίσουμε με βάση την εξ. (5.34) τη γραμμομοριακή μάζα της διαλυμένης ουσίας. Η μέθοδος αυτή είναι γνωστή ως **κρυσκοπία**. Ωστόσο, η τεχνική δεν έχει παρά μόνο ιστορικό ενδιαφέρον.

# Απλά μείγματα

## Διαλυτότητα

**Προσοχή!** Η διαλυτότητα δεν αποτελεί αθροιστική ιδιότητα, καθώς εξαρτάται από το είδος της διαλυμένης ουσίας.

Μια στερεή ουσία που αφήνεται σε επαφή με ένα διαλύτη διαλύεται έως ότου το διάλυμα κορεστεί.

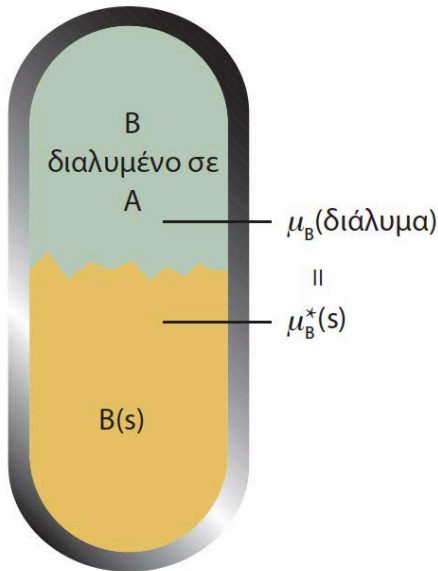
Ο **κορεσμός είναι μια κατάσταση ισορροπίας**, όπου η αδιάλυτη στερεή ουσία είναι σε ισορροπία με αυτή που έχει διαλυθεί.

Σε ένα κορεσμένο διάλυμα το  $\mu_B = \mu_B^*(s)$  (Σχ. 5.24). Επειδή, όμως,  $\mu_B = \mu_B^*(l) + RT \ln x_B$ , μπορούμε να γράψουμε

$$\mu_B^*(s) = \mu_B^*(l) + RT \ln x_B \quad (5.36)$$

Από την εξ. (5.36), ακολουθώντας την αιτιολόγηση 5.2 του βιβλίου, προκύπτει ότι η **ιδανική διαλυτότητα** υπολογίζεται από την εξ. (5.37)

$$\ln x_B = \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{R} \left( \frac{1}{T_f} - \frac{1}{T} \right) \quad (5.37)$$

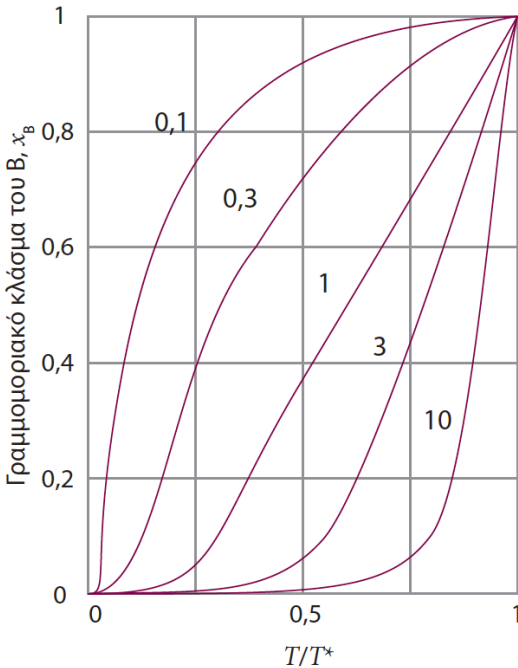


**Σχ. 5.24** Η ετερογενής ισορροπία που υπεισέρχεται στον υπολογισμό της διαλυτότητας είναι μεταξύ του καθαρού στερεού B και του B στο μείγμα.

# Απλά μείγματα

## Διαλυτότητα

Η εξ. (5.37) παριστάνεται γραφικά στο Σχ. 5.25, από το οποίο φαίνεται ότι η διαλυτότητα του Β ελαττώνεται εκθετικά με μείωση της θερμοκρασίας κάτω από το σημείο τήξης του.



Η εξ. (5.37) δείχνει ότι ουσίες με χαμηλά σημεία τήξης και μεγάλες  $\Delta_{\text{fus}}H$  έχουν χαμηλές διαλυτότητες σε συνήθεις θερμοκρασίες.

Η εξ. (5.37) βασίζεται σε πολύ προσεγγιστικές παραδοχές (π.χ. ιδανικότητα του διαλύματος), γι' αυτό οι λεπτομέρειες του περιεχομένου της δεν θα πρέπει να λαμβάνονται πολύ σοβαρά υπόψη.

Ένα σοβαρό μειονέκτημα της εξ. (5.37) είναι πώς, καθώς δεν περιέχει κάποιον όρο που να εξαρτάται από τις ιδιότητες του διαλύτη, δεν προβλέπει ότι οι διαλυμένες ουσίες θα έχουν διαφορετικές διαλυτότητες σε διαφορετικούς διαλύτες.

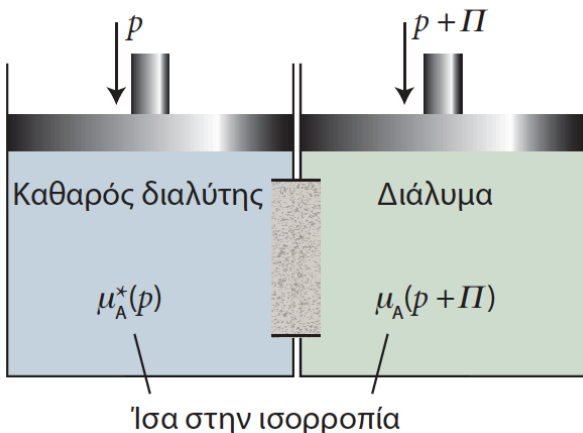
Σχ. 5.25 Η μεταβολή της διαλυτότητας (του γραμμομοριακού κλάσματος της διαλυμένης ουσίας σε ένα κορεσμένο διάλυμα) με τη θερμοκρασία ( $T^*$  είναι η θερμοκρασία πήξης της διαλυμένης ουσίας). Οι καμπύλες διακρίνονται με την τιμή του  $\Delta_{\text{fus}}H/RT^*$ .

# Απλά μείγματα

## Αθροιστικές ιδιότητες – Ώσμωση

Η **ώσμωση** είναι το φαινόμενο κατά το οποίο καθαρός διαλύτης διεισδύει αυθόρμητα σε ένα διάλυμα, από το οποίο διαχωρίζεται με μια **ημιπερατή μεμβράνη**, μια μεμβράνη διαπερατή από το διαλύτη αλλά όχι από τη διαλυμένη ουσία (Σχ. 5.26).

Η **ωσμωτική πίεση**,  $\Pi$ , είναι η πίεση που πρέπει να εφαρμοστεί στο διάλυμα για να διακοπεί η εισροή του διαλύτη.



Η **ώσμωση** βρίσκει εφαρμογή στη μεταφορά υγρών μέσω κυτταρικών μεμβρανών, τη διαπίδηση και την ωσμωμετρία, τον προσδιορισμό δηλαδή της γραμμομοριακής μάζας με τη μέτρηση της ωσμωτικής πίεσης.

Η **ωσμωμετρία** χρησιμοποιείται ευρέως για τον προσδιορισμό των γραμμομοριακών μαζών μακρομορίων.

Σχ. 5.26 Η ισορροπία που υπεισέρχεται στον υπολογισμό της ωσμωτικής πίεσης,  $\Pi$ , είναι μεταξύ του καθαρού διαλύτη A υπό πίεση  $p$  στη μια μεριά της ημιπερατής μεμβράνης και του A ως συστατικού του μείγματος από την άλλη μεριά της μεμβράνης, όπου η πίεση είναι  $p + \Pi$ .



# Απλά μείγματα

## Αθροιστικές ιδιότητες – Ώσμωση

Για να μελετήσουμε την **ώσμωση** θερμοδυναμικά, αρκεί να σημειώσουμε ότι, στην ισορροπία, το χημικό δυναμικό του διαλύτη πρέπει να είναι το ίδιο και στις δυο πλευρές της μεμβράνης.

Το χημικό δυναμικό του διαλύτη ελαττώνεται από τη διαλυμένη ουσία, αλλά επανέρχεται στην «καθαρή» τιμή του με την εφαρμογή κατάλληλης **ωσμωτικής πίεσης**,  $\Pi$ , στην πλευρά του διαλύματος.

Για αραιά διαλύματα η ωσμωτική πίεση δίνεται από την εξίσωση **van't Hoff**:

$$\Pi = [B]RT \quad (5.38)$$

όπου  $[B]=n_B/V$  η γραμμομοριακή συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας.

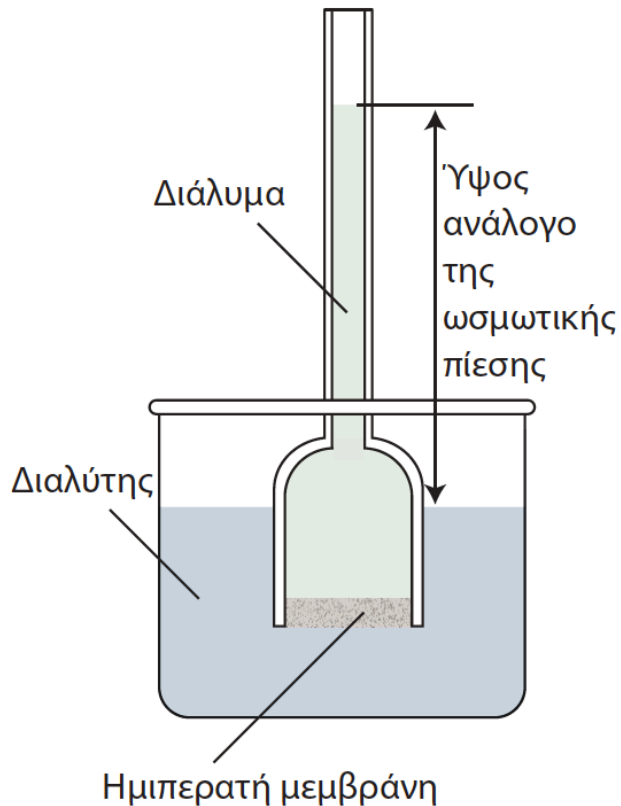
Επειδή, η επίδραση της ωσμωτικής πίεσης είναι τόσο εύκολα μετρήσιμη, όπως αναφέραμε, εφαρμόζουμε πολύ συχνά την ωσμωμετρία για τον προσδιορισμό της γραμμομοριακής συγκέντρωσης μακρομορίων. Καθώς αυτά τα διαλύματα απέχουν πολύ από τα ιδανικά, θεωρούμε ότι η εξίσωση van't Hoff είναι ο 1<sup>ος</sup> όρος ενός αναπτύγματος τύπου virial:

$$\Pi = [J]RT\{1 + B[J] + \dots\} \quad (5.40)$$

Εδώ η διαλυμένη ουσία συμβολίζεται με  $J$  και η εμπειρική σταθερά  $B$  ονομάζεται **ωσμωτικός συντελεστής virial**. Οι επιπλέον όροι λαμβάνουν υπόψη τη μη ιδανικότητα αυτών των διαλυμάτων.

# Απλά μείγματα

## Αθροιστικές ιδιότητες – Ώσμωση



Στο Σχ. 5.27 φαίνεται μια απλή διάταξη μέτρησης της ωσμωτικής πίεσης. Εδώ η αντιτιθέμενη πίεση προέρχεται από τη στήλη διαλύματος που δημιουργεί η ίδια η **ώσμωση**. Η ισορροπία επιτυγχάνεται όταν η υδροστατική πίεση της στήλης γίνει ίση με την ωσμωτική πίεση.

Το μειονέκτημα αυτής της διάταξης είναι ότι η είσοδος διαλύτη στο διάλυμα το αραιώνει και έτσι είναι πιο δύσκολο να γίνει ανάλυση των αποτελεσμάτων σε σχέση με τη διάταξη του Σχ. 5.26.

**Σχ. 5.27** Σε μια απλή εκδοχή του πειράματος ωσμωτικής πίεσης, ο διαλύτης A είναι σε ισορροπία και από τις δύο μεριές της μεμβράνης, όταν έχει διεισδύσει στο διάλυμα αρκετός ώστε να δημιουργηθεί διαφορά υδροστατικής πίεσης.