

# Απλά μείγματα

Ενεργότητες

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

## Ενεργότητες / Η ενεργότητα του διαλύτη

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  $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln\left(\frac{p_A}{p_A^*}\right)$  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 μπορούμε να διατηρήσουμε τη μορφή της παραπάνω σχέσης γράφοντας ότι:

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln \alpha_A \quad (5.48)$$

Η ποσότητα  $\alpha_A$  είναι η **ενεργότητα** του A, ένα είδος «ενεργού» γραμμομοριακού κλάσματος. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι:

$$\alpha_A = \frac{p_A}{p_A^*} \quad \text{Διαδικασία προσδιορισμού ενεργότητας διαλύτη} \quad (5.49)$$

# Απλά μείγματα

Ενεργότητες / Η ενεργότητα του διαλύτη

Επειδή όλοι οι διαλύτες υπακούουν στο νόμο του Raoult ( $\frac{p_A}{p_A^*} = x_A$ ) καθώς η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας  $\rightarrow 0$ :

$$a_A \rightarrow x_A \quad \text{καθώς} \quad x_A \rightarrow 1 \quad (5.50)$$

Για να εκφράσουμε αυτή τη σύγκλιση εισάγουμε τον **συντελεστή ενεργότητας**,  $\gamma$ , μέσω του ορισμού

$$a_A = \gamma_A x_A \quad \gamma_A \rightarrow 1 \quad \text{καθώς} \quad x_A \rightarrow 1 \quad (5.51)$$

Τότε το χημικό δυναμικό του διαλύτη είναι:

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A + RT \ln \gamma_A \quad (5.52)$$

# Απλά μείγματα

Ενεργότητες / Η ενεργότητα της διαλυμένης ουσίας

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  $\mu_B$  είναι:

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln \frac{p_B}{p_B^*} = \mu_B^* + RT \ln \frac{K_B}{p_B^*} + RT \ln x_B \quad (5.53)$$

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

$$\mu_B^\ominus = \mu_B^* + RT \ln \frac{K_B}{p_B^*} \quad (5.54)$$

Συνδυάζοντας τις εξ. (5.53) και (5.54) λαμβάνουμε ότι

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln x_B \quad (5.55)$$

Αν το διάλυμα είναι ιδανικό  $K_B = p_B^*$  και η εξ. (5.54), όπως αναμενόταν, δίνει:

$$\mu_B^\ominus = \mu_B^*$$

# Απλά μείγματα

Ενεργότητες / Η ενεργότητα της διαλυμένης ουσίας

Σε **πραγματικά διαλύματα**, όπου υπάρχουν αποκλίσεις από ντο νόμο του Henry για τη διαλυμένη ουσία εισάγουμε στην εξ. (5.55) αντί του  $x_B$  την  $a_B$  και παίρνουμε:

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln a_B \quad (5.56)$$

Η τιμή της  $a_B$  σε κάθε συγκέντρωση μπορεί να προκύψει με τον ίδιο τρόπο όπως και για το διαλύτη, αλλά στη θέση της εξ. (5.49) χρησιμοποιούμε την

$$a_B = \frac{p_B}{K_B} \quad (5.57)$$

Όπως κάναμε και το διαλύτη είναι χρήσιμο να εισάγουμε το συντελεστή ενεργότητας μέσω της σχέσης:  $a_B = \gamma_B x_B$  (5.58)

Όλες οι αποκλίσεις από την ιδανικότητα εμπεριέχονται στο συντελεστή ενεργότητας.

$$a_B \rightarrow x_B \quad \text{και} \quad \gamma_B \rightarrow 1 \quad \text{όταν} \quad x_B \rightarrow 0 \quad (5.59)$$

# Απλά μείγματα

## Ενεργότητες συναρτήσεων γραμμομοριακότητας κατά βάρος

Η επιλογή μιας πρότυπης κατάστασης είναι εντελώς αυθαίρετη, έτσι είμαστε ελεύθεροι να επιλέξουμε εκείνη που ταιριάζει στο σκοπό μας και στην περιγραφή της σύστασης του συστήματος. Στη χημεία, οι συστάσεις εκφράζονται συχνά ως γραμμομοριακότητες κατά βάρος,  $b$ , αντί ως γραμμομοριακά κλάσματα. Είναι επομένως βολικό να γράψουμε

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln b_B \quad (5.60)$$

Όπου το  $\mu_B^\ominus$  έχει διαφορετική τιμή από τις πρότυπες τιμές που παρουσιάσαμε νωρίτερα. Σύμφωνα με αυτόν τον ορισμό, το χημικό δυναμικό έχει την πρότυπη τιμή του όταν η γραμμομοριακότητα κατά βάρος του B είναι  $b^\ominus$  ( $1 \text{ mol kg}^{-1}$ ). Σημειώστε ότι καθώς  $b_B \rightarrow 0$ ,  $\mu_B \rightarrow \infty$ . Η πρακτική συνέπεια αυτού του αποτελέσματος είναι ότι η απομάκρυνση των τελευταίων ιχνών μιας ουσίας από ένα διάλυμα καθίσταται δυσκολότερη.

Μπορούμε να ενσωματώσουμε τις αποκλίσεις από την ιδανικότητα εισάγοντας μια αδιάστατη ενεργότητα  $\alpha_B$ , έναν αδιάστατο συντελεστή ενεργότητας  $\gamma_B$ , και γράφοντας

$$\alpha_B = \gamma_B \frac{b_B}{b^\ominus} \quad \text{όπου} \quad \gamma_B \rightarrow 1 \quad \text{καθώς} \quad x_B \rightarrow 0 \quad (5.61)$$

# Απλά μείγματα

## Ενεργότητες συναρτήσει γραμμομοριακότητας κατά βάρος

Καταλήγουμε τότε στην ακόλουθη απλή έκφραση για το χημικό δυναμικό μιας πραγματικής διαλυμένης ουσίας σε κάθε γραμμομοριακότητα κατά βάρος:

$$\mu = \mu^o + RT \ln \alpha_b \quad (5.62)$$

## Η βιολογική πρότυπη κατάσταση

Η δυνατότητα να επιλέγουμε μια πρότυπη κατάσταση που να ταιριάζει στις περιστάσεις έχει μεγάλη σημασία στις βιολογικές εφαρμογές. Η συμβατική πρότυπη κατάσταση των ιόντων υδρογόνου (μοναδιαία ενεργότητα, που αντιστοιχεί σε  $pH = 0$ ) δεν είναι κατάλληλη για συνήθεις βιολογικές συνθήκες. Στη βιοχημεία υιοθετούμε συνήθως τη **βιολογική πρότυπη κατάσταση**, στην οποία είναι  $pH = 7$  (δηλαδή ενεργότητα  $10^{-7}$ , και ουδέτερο διάλυμα). Η σχέση μεταξύ των θερμοδυναμικών και των βιολογικών πρότυπων τιμών του χημικού δυναμικού των  $H^+$  περιγράφεται από την εξ. (5.63)

$$\mu^{\oplus} (H^+) = \mu^o (H^+) - 7RT \ln 10 \quad (5.63)$$

Στους 298 K,  $7RT \ln 10 = 39,96 kJ mol^{-1}$ , έτσι οι δυο πρότυπες τιμές διαφέρουν κατά περίπου  $40 kJ mol^{-1}$ .

# Απλά μείγματα

## Οι ενεργότητες των κανονικών διαλυμάτων

Αποδεικνύεται ότι οι συντελεστές ενεργότητας δίνονται από εκφράσεις της μορφής

$$\ln \gamma_A = \xi x_B^2 \quad \ln \gamma_B = \xi x_A^2 \quad (5.64)$$

Οι σχέσεις αυτές ονομάζονται **εξισώσεις Margules**.

Με βάση τις εξισώσεις Margules μπορούμε να γράψουμε για την  $\alpha_A$  τη σχέση (5.65) και μια αντίστοιχη για την  $\alpha_B$ .

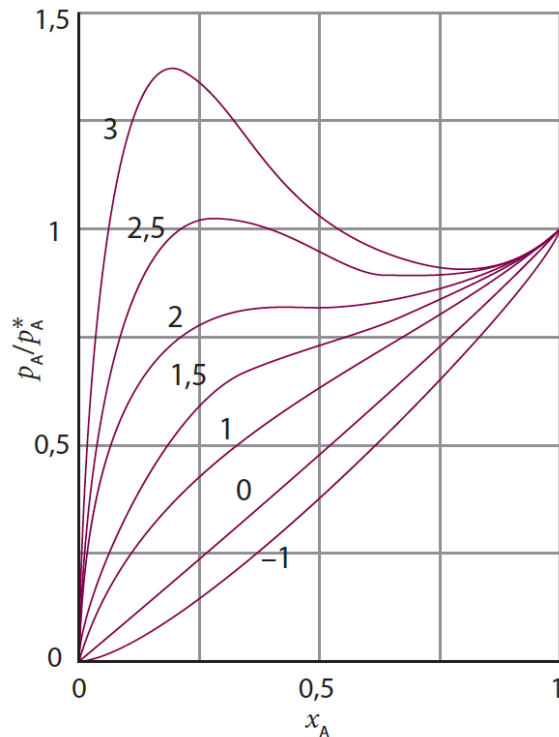
$$\alpha_A = \gamma_A x_A = x_A e^{\xi x_B^2} = x_A e^{\xi(1-x_A)^2} \quad (5.65)$$

Η  $\alpha_A = \frac{p_A}{p_A^*}$  (εξ. 5.49) έτσι μπορούμε να γράψουμε

$$p_A = \{x_A e^{\xi(1-x_A)^2}\} p_A^* \quad (5.66)$$

Η συνάρτηση αυτή παριστάνεται γραφικά στο [Σχ. 5.59](#). 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  $x_A \ll 1$  η εξ. (5.66) τείνει στην εξ. (5.67) με τη μορφή του νόμου του Henry.

$$p_A = x_A e^{\xi} p_A^* \quad (5.67)$$



**Σχ. 5.59** Η τάση ατμών ενός μείγματος με βάση ένα μοντέλο στο οποίο η ενθαλπία περίσσειας είναι ανάλογη του  $\xi RT x_A x_B$ . Ένα ιδανικό διάλυμα αντιστοιχεί σε  $\xi = 0$  και δίνει ευθεία γραμμή, σε συμφωνία με το νόμο του Raoult. Θετικές τιμές του  $\xi$  δίνουν τάσεις ατμών μεγαλύτερες από την ιδανική. Αρνητικές τιμές του  $\xi$  δίνουν χαμηλότερη τάση ατμών.



# Απλά μείγματα

## 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  $< 1 \text{ mmol kg}^{-1}$ ). Όταν απαιτείται ακρίβεια πρέπει να χρησιμοποιηθούν οι ίδιες οι ενεργότητες. Ιδιαίτερα όταν πρόκειται να μελετήσουμε ηλεκτροχημικά φαινόμενα.

## Μέσος συντελεστής ενεργότητας

Αν το χημικό δυναμικό του κατιόντος  $M^+$  συμβολίζεται με  $\mu_+$  και εκείνο του ανιόντος  $X^-$  με  $\mu_-$ , 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

$$G_m^{\text{ιδανικό}} = \mu_+^{\text{ιδανικό}} + \mu_-^{\text{ιδανικό}} \quad (5.68)$$

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

$$G_m = \mu_+ + \mu_- = \mu_+^{\text{ιδανικό}} + \mu_-^{\text{ιδανικό}} + RT \ln \gamma_+ + RT \ln \gamma_- = G_m^{\text{ιδανικό}} + RT \ln \gamma_+ \gamma_- \quad (5.69)$$

# Απλά μείγματα

## 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. Το καλύτερο που μπορούμε να κάνουμε είναι να αποδώσουμε τις αποκλίσεις από την ιδανική κατάσταση εξίσου και στα δύο είδη ιόντων. Επομένως, για έναν ηλεκτρολύτη (1,1), εισάγουμε τον **μέσο συντελεστή ενεργότητας** ως το γεωμετρικό μέσο των δύο συντελεστών

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+\gamma_-)^{1/2} \quad (5.70)$$

και εκφράζουμε τα επιμέρους χημικά δυναμικά των ιόντων ως

$$\mu_+ = \mu_+^{\text{ιδανικό}} + RT \ln \gamma_{\pm} \quad \mu_- = \mu_-^{\text{ιδανικό}} + RT \ln \gamma_{\pm} \quad (5.71)$$

Το άθροισμα αυτών των δύο χημικών δυναμικών είναι ίδιο με αυτό που προβλέπει η εξ. (5.69), αλλά τώρα η μη ιδανικότητα μοιράζεται εξίσου στα δυο είδη ιόντων.

Μπορούμε να γενικεύσουμε αυτή την προσέγγιση για την περίπτωση μιας ένωσης  $M_pX_q$ .

$$G_m = p\mu_+ + q\mu_- = G_m^{\text{ιδανικό}} + pRT \ln \gamma_+ + qRT \ln \gamma_- \quad (5.72)$$

# Απλά μείγματα

## Μέσος συντελεστής ενεργότητας

Αν εισάγουμε το μέσο συντελεστή ενεργότητας ορισμένο με πιο γενικό τρόπο ως

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^p \gamma_-^q)^{1/s} \quad s = p + q \quad (5.73)$$

και γράψουμε το χημικό δυναμικό κάθε ιόντος ως

$$\mu_i = \mu_i^{\text{ιδανικό}} + RT \ln \gamma_{\pm} \quad (5.74)$$

παίρνουμε την ίδια έκφραση όπως στην εξ. (5.72) για το  $G_m$  αν γράψουμε  $G = p\mu_+ + q\mu_-$ . Τώρα όμως οι δυο τύποι ιόντων μοιράζονται εξίσου την ευθύνη για τη μη ιδανικότητα.

## Ο οριακός νόμος 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 υπερिशύει όλων των άλλων συνεισφορών στη μη ιδανικότητα (**Θεωρία Debye-Hückel**).

# Απλά μείγματα

## Ο οριακός νόμος Debye – Hückel

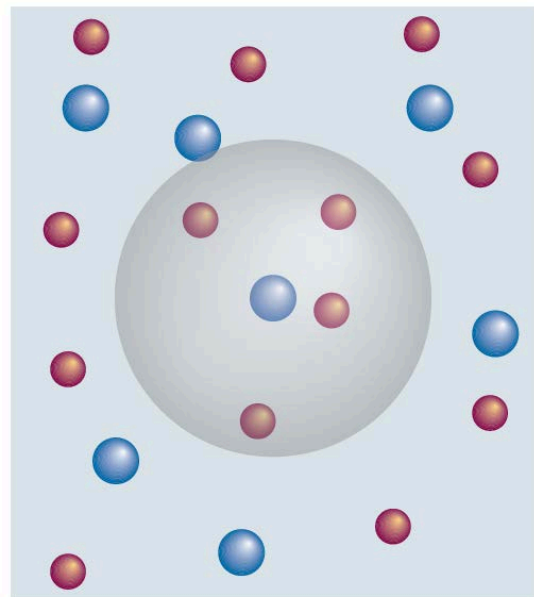
Τα αντίθετα φορτισμένα ιόντα έλκονται. Γι' αυτό τα ανιόντα είναι πιο πιθανό να βρεθούν κοντά σε κατιόντα στο διάλυμα, και αντίστροφα (Σχ. 5.60).

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

Η σταθεροποίηση των ιόντων μέσω της αλληλεπίδρασης τους με τις ιοντικές του ατμόσφαιρες εξηγεί γιατί προτιμάμε αραιά ηλεκτρολυτικά διαλύματα για την καταβύθιση των ιόντων τους.



**Σχ. 5.60** Η εικόνα στην οποία βασίζεται η θεωρία Debye–Hückel είναι η τάση των ανιόντων να βρεθούν γύρω από κατιόντα, και των κατιόντων να βρεθούν γύρω από ανιόντα (μια τέτοια περιοχή συσσώρευσης παρουσιάζεται με τον κύκλο). Τα ιόντα βρίσκονται σε αδιάκοπη κίνηση, και το διάγραμμα αναπαριστά ένα στιγμιότυπο της κίνησής τους. Τα διαλύματα στα οποία εφαρμόζεται η θεωρία αντιστοιχούν σε πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις από αυτές που φαίνονται εδώ.

# Απλά μείγματα

## Ο οριακός νόμος Debye – Hückel

Σύμφωνα με το παραπάνω μοντέλο σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις ο μέσος συντελεστής ενεργότητας μπορεί να υπολογιστεί από τον **οριακό νόμο Debye-Huckel**.

$$\log \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A I^{1/2} \quad (5.75)$$

όπου  $A=0,509$  για υδατικό διάλυμα στους  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  και  $I$  είναι η αδιάστατη ιοντική ισχύς του διαλύματος:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 (b_i / b^{\ominus}) \quad (5.76)$$

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  $b_-$ ,

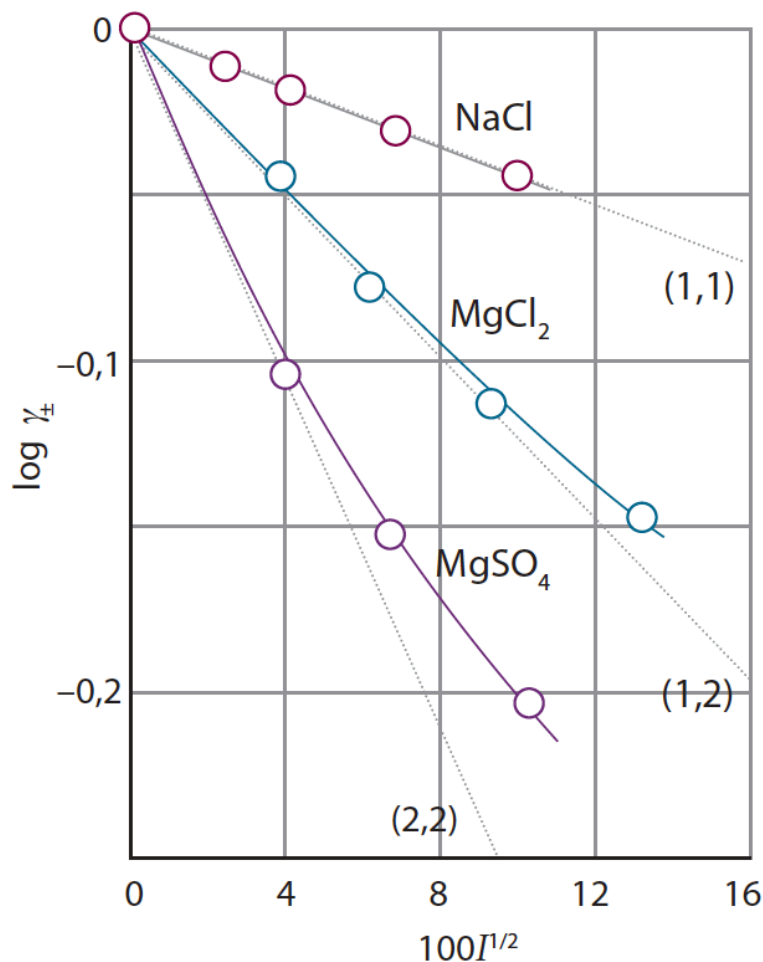
$$I = \frac{1}{2} (b_+ z_+^2 + b_- z_-^2) / b^{\ominus} \quad (5.77)$$

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

# Απλά μείγματα

## Ο οριακός νόμος Debye – Hückel

Τα ιοντικά διαλύματα ενδιάμεσων γραμμομοριακότητων μπορεί να έχουν ενεργότητες που να διαφέρουν από τις τιμές που προβλέπει η εξ. (5.75). Όμως, καθώς  $b \rightarrow 0$ , όλα τα διαλύματα αναμένεται να συμμορφώνονται με αυτή. Για το λόγο αυτό η εξ. (5.75) χαρακτηρίζεται ως «**οριακός νόμος**».

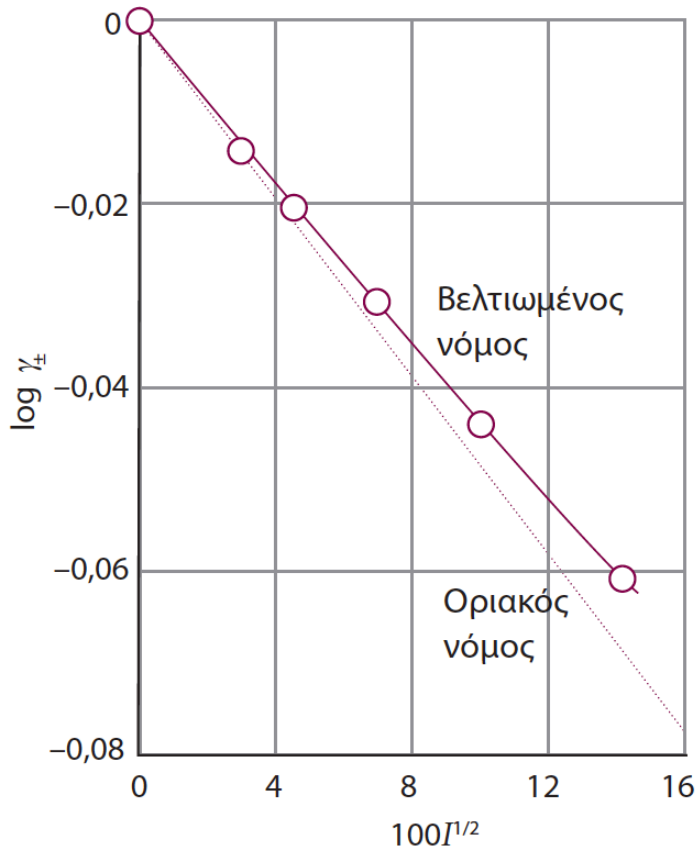


**Σχ. 5.61** Ένας πειραματικός έλεγχος του οριακού νόμου Debye–Hückel. Παρόλο που παρατηρούνται αποκλίσεις για ενδιάμεσες τιμές της ιοντικής ισχύος, οι οριακές κλίσεις καθώς  $I \rightarrow 0$  είναι σε καλή συμφωνία με τη θεωρία, έτσι ο νόμος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την επέκταση των δεδομένων σε πολύ χαμηλές γραμμομοριακότητες.

# Απλά μείγματα

## Ο βελτωμένος νόμος Debye – Hückel

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**:



$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{A |z_+ z_-| I^{1/2}}{1 + B I^{1/2}} + C I \quad (5.78)$$

όπου  $B$  και  $C$  αδιάστατες σταθερές.

**Σχ. 5.62** Ο βελτιωμένος νόμος Debye–Hückel δίνει συμφωνία με το πείραμα σε μεγαλύτερο εύρος γραμμομοριακότητας (όπως φαίνεται εδώ για έναν ηλεκτρολύτη 1,1), αλλά αποτυγχάνει σε μεγαλύτερες γραμμομοριακότητες.