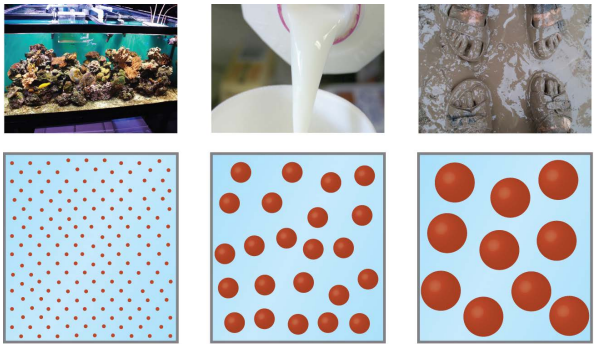
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΧΗΜΕΙΑ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ



Πέτρου Γ. Κουτσούκου

Καθηγητού

ΠΑΤΡΑ 1996



ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το μάθημα της χημείας των κολλοειδών, έχει σκοπό να δώσει μια γενική θεώρηση του πεδίου αυτού της επιστήμης. Η έμφαση θα δοθεί κατά κύριο λόγο στις βασικές αρχές, χωρίς να παραλείπονται οι αναφορές στις εφαρμογές. Σκοπός είναι η ανάπτυξη γενικού τρόπου αντιλήψεως των επιφανειών και των συστημάτων που είναι σε διασπορά, τα οποία βρίσκουν εφαρμογή σε μεγάλο αριθμό πρακτικών προβλημάτων.

Για το μάθημα αυτό δεν προαπαιτείται γνώση χημείας κολλοειδών και επιφανειών, ενώ θα γίνεται συχνά χρήση της γενικής φυσικοχημείας περιλαμβανομένης και της χημικής θερμοδυναμικής (ιδιαίτερα της ηλεκτροχημείας, ελευθέρας ενεργείας Gibbs, απλής στατιστικής (εξίσωση Boltzmann, στατιστική μηχανική). Ακόμα θα χρειασθούν γνώσεις ηλεκτροστατικής (Εξίσωση Poisson) και γενικών μαθηματικών.

Μερικά από τα βιβλία που χρησιμοποιήθηκαν για την συγγραφή του παρόντος βοηθήματος και στα οποία προτρέπεται ο αναγνώστης να ανατρέξει για την πληρέστερη κάλυψη των παρουσιαζομένων θεμάτων είναι τα παρακάτω:

1. A.W. Adamson, Physical Chemistry of Surfaces (777 pp.). J.Wiley, 5th Ed. 1990.

2. H. Freundlich, Kapillarchemie, 2nd Vol. (566+955 pages) Akad., Verlagsgeselischaft, Leipzig, 4th ed. 1930, 1932 (Στα γερμανικά). Το βιβλίο αυτό παρότι είναι παρωχημένο, είναι αξιόλογο για την πληρότητα της παλαιότερης βιβλιογραφίας που περιέχει. Κυκλοφόρησε και μετάφραση στην αγγλική που είναι βασισμένη στην μικροτέρας εκτάσεως 3η γερμανική έκδοση και έχει τον τίτλο: Colloid and Capillary Chemistry, Methuen, London, 1926.

3. N.K. Adam, The Physics and Chemistry of Surface (436 pp), Oxford University Press, 3rd Edition 1941.

Κλασσικό βιβλίο στην χημεία των επιφανειών.

4. J.T. Davies, E. K. Rideal, Interfacial Phenomena (480p), Academic Press, 2nd ed. 1963.

Καλό βιβλίο για την επιφανειακή χημεία, κάπως όμως περιωρισμένο ως προς την κάλυψη του κεφαλαίου των συστημάτων σε διασπορά (αιωρήματα).

5. H.R. Kruyt, Colloid Science, 2Vol. (389+753 pp), Elsevier 1949, 1952, 5th reprint 1969.

Μάλλον παρωχημένο βιβλίο με περιωρισμένη κάλυψη της χημείας επιφανειών.

6. K.J. Myssels, Introduction to Colloid Chemistry (475 pp), Interscience, 1959.

Απλά αγραμμένο, σύγχρονο, καλύπτει σε ίση έκταση την χημεία των επιφανειών και την χημεία των κολλοειδών.

7. A. Sheludko, Colloid Chemistry (277 pp), Elsevier 1966.

Η κάλυψη στο βιβλίο αυτό είναι μάλλον ανισότιμη, περιέχει πολύ λίγα στοιχεία για πολυμερή και δίνει έμφαση στην ρωσσική και ανατολικοευρωπαϊκή βιβλιογραφία.

8. J.Lyklema, Fundamentals of Interface and Colloid Science, Vol.1, Fundamentals. Academic Press, 1991.Vol 2, 1995

Ο συγγραφέας, επιχειρεί την ανάπτυξη της επιστήμης των κολλοειδών ξεκινώντας από θεμελιώδεις αρχές της φυσικής. Έχουν καλυφθεί θέματα όπως η ηλεκτρική διπλοστιβάδα και η προσρόφηση σε επιφάνειες. Θα εκδοθούν μέχρι την ολοκλήρωση του έργου τρεις ακόμα τόμοι.

9. R.J. Hunter, Introduction to Modern Colloid Science, Oxford University Press, 1993.

Το βιβλίο αυτό αποτελεί μία απλοποίηση προγενέστερου δίτομου έργου του συγγραφέα που

Ακόμα, τρία μικρότερα βιβλία, σε απλό εισαγωγικό επίπεδο είναι τα:

M. J.Vold, R. Vold, Colloid Chemistry (118 oo), Reinhold (1964) D.J. Shaw, Introduction to Colloid and Surface Chemistry 236 pp, 3nd ed. Butterworths (1980).

G.D. Parfitt, Surface and Colloid Chemistry (91 pp) in A.F. Trotman-Dickenson and G.D. Parfitt, Chemical Kinetics and Surface and Colloid Chemistry Pergamon Press (1966).

P.C. Hiemenz, Principles of Colloid and Surface Chemistry, M. Dekker, New York-Basel, 1977.

Βιβλία τα οποία ασχολούνται με τα φαινόμενα της πυρηνογενέσεως και της κρυσταλλώσεως είναι τα:

A.E.Nielsen, Kinetics of Precipitation, Pergamon Press, Oxford 1964 (pp151).

Παλαιό αλλά κλασσικό σύγγραμμα.

O.Söhnel, J. Garside, Precipitation, Butterwoth-Heinemann, 1993.

J.W.Mullin, Crystallization, Butterwoth-Heinemann, 1993.

Τα νεώτερα και πλέον ενημερωμένα συγγράμματα με εκτεταμένες συλλογές δεδομένων της βιβλιογραφίας για δυσδιάλυτα και ευδιάλυτα ανόργανα άλατα.

1.1. Κολλοειδή

Το κύριο αντικείμενο της φυσικής και της χημείας είναι η εξέταση των ιδιοτήτων των διαφόρων καταστάσεων της ύλης και των μετατροπών μιας φάσεως σε άλλη (τήξη, εξάτμιση, εξάχνωση). Αυτό που δεν είχε αναγνωρισθεί μέχρι πριν από ένα χρόνο, είναι το γεγονός ότι πέρα από τις γνωστές φάσεις υπάρχει και μιας ενδιάμεση κατάσταση μεταξύ των κυρίως φάσεων και των μοριακά διεσπαρμένων συστημάτων. Στην ενδιάμεση αυτή κατάσταση, παρόλο που το ένα συστατικό είναι διεσπαρμένο στο άλλο, ο βαθμός υποδιαιρέσεως δεν φτάνει αυτόν που αντιστοιχεί στα απλά μοριακά μίγματα. Τα συστήματα του είδους αυτού ονομάζονται **κολλοειδή**, και έχουν χαρακτηριστικές ιδιότητες που παρουσιάζουν από πρακτική άποψη πολύ μεγάλο ενδιαφέρον. Για τα συστήματα αυτά ο Ostwald αναφέρει ότι βρίσκονται στον χώρο των αμελητέων διαστάσεων. Αποτελούνται δε τα κολλοειδή από την **εν διασπορά φάση (ασυνεχής)** που κατανέμεται ομοιόμορφα και από το **μέσο διασποράς (συνεχής φάση)**.

Σαν παράδειγμα κολλοειδών συστημάτων αναφέρουμε τα εξής: ομίχλες και καπνοί (αιωρήματα σταγονιδίων υγρών ή στερεών σωματιδίων αντίστοιχα σε αέριο φάση - αεροζόλ), γάλα (αιώρημα σταγονιδίων λίπους σε υδατική φάση - γαλακτώματα), χρώματα λάσπες και αιωρήματα (αιωρήματα λεπτά διαμερισμένων στερών σε υγρά - sols ή κολλοειδή αιωρήματα) ζελέ (αιωρήματα μακρομορίων σε υγρά gels), οπάλιος και ρουμπίνι (αιωρήματα διοξειδίου του πυριτίου σε στερεό υπόστρωμα σωματιδίων χρυσού - στερεά αιωρήματα), φωτογραφικά γαλακτώματα (αιωρήματα βρωμιούχου αργύρου σε gel).

Σε όλα τα παραπάνω παραδείγματα, που είναι **απλά κολλοειδή** παρατηρούμε ότι υπάρχει μια σαφής διάκριση μεταξύ της φάσης που βρίσκεται σε διασπορά και του μέσου διασποράς. Στην περίπτωση που δεν είναι σαφής η διάκριση αυτή, έχουμε τα λεγόμενα **πλεγματικά κολλοειδή** στα οποία έχουμε διείσδυση του πλέγματος της φάσης σε διασπορά στο πλέγμα του μέσου διασποράς. Σε περίπτωση δε συνυρπάρξεως περισσοτέρων των δύο φάσεων έχουμε **πολλαπλά κολλοειδή**.

Γενικό χαρακτηριστικό των συστημάτων που παρουσιάζουν κολλοειδή χαρακτήρα, είναι ότι το μέγεθός τους βρίσκονται μεταξύ 1 - 1000 nm (10 Å - 1 μm).

Τα όρια αυτά βέβαια δεν είναι αυστηρά, μια και σε ειδικές περιπτώσεις (γαλακτώματα και μερικά αιωρήματα) βρίσκονται σωματίδια μεγαλυτέρου μεγέθους. Θα πρέπει δε να σημειωθεί ότι δεν είναι ανάγκη και οι τρεις διαστάσεις των σωματιδίων να βρίσκονται κάτω του ορίου του 1 μm, αφού κολλοειδής

συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί και σε συστήματα ινών των οποίων μόνο οι δύο διαστάσεις βρίσκονται στην περιοχή των κολλοειδών. Τα κολλοειδή των οποίων το μέγεθος είναι < 10 Å χρειάζονται ξεχωριστή θεώρηση. Το όριο μεγέθους κάτω από το οποίο η κολλοειδής συμπεριφορά ταυτίζεται με εκείνη των μοριακών διαλυμάτων είναι περίπου το 1 nm (10 Å).

Στον πίνακα Π.1.1, αναφέρονται τυπικά παραδείγματα κολλοειδών σωματιδίων με τα αντίστοιχα μεγέθη.

Πίνακας Π.1.1 : Παραδείγματα κολλοειδών

άμμος	> 50 μm
σκόνες	1 - 50 μm
ερυθρά αιμοσφαίρια	7 μm
βάκιλλοι Coli	3 μm
ιός γρίππης	0.1 μn - 100 nm
αιώρημα Au (μπλέ)	50 nm
ιλύς (φυσικά νερά)	10 - 100 nm
καπνός (από καύση άνθρακα)	30 - 40 nm
Au (κόκκινα)	20 nm
ιός ασθενείας στόματος και ποδιών	10 nm
μόριο γλυκογόνου	10 nm
Au (seed)	3 nm
πόροι άνθρακα	1 - 10 nm

Μια άλλη διάκριση των κολλοειδών που εχρησιμοποιείτο στο παρελθόν είναι σε **λυοφοβικά** και **λυοφιλικά**, ανάλογα με την σχέση τους προς το μέσο διασποράς (διαλύτη). Σε περίπτωση που το μέσο διασποράς είναι το νερό, τα κολλοειδή διακρίνονται σε **υδροφοβικά** και **υδροφιλικά**, αντίστοιχα. Η διάκριση βασίζεται στην σχετική ευκολία με την οποία τα σωματίδια επαναδιασπείρονται στο μέσο διασποράς όταν έχουν ξηρανθεί. Τα λυοφιλικά κολλοειδή, όταν προστεθεί το μέσον διασποράς στα ξηραμένα σωματίδια, διογκώνονται αρχικά με την απορρόφηση του υγρού διαλύτη και στην συνέχεια σχηματίζεται ένα ομογενές κολλοειδές διάλυμα. Τα λυοφοβικά κολλοειδή διασπείρονται μόνον με την προσφορά ενέργειας από τα έξω (π.χ. έντονη ανάδευση, υπέρηχοι κτλ.).

Λόγω των μικρών διαστάσεων των σωματιδίων των κολλοειδών αιωρημάτων, ο λόγος επιφάνεια / όγκος είναι αρκετά μεγάλος με αποτέλεσμα τα μόρια που βρίσκονται στην διαχωριστική διαφασική επιφάνεια να έχουν διαφορετικές

ιδιότητες (ενέργεια, μοριακή διαμόρφωση) σε σύγκριση με τα μόρια της κυρίως φάσης. Για τον λόγο αυτό δεν αρκεί για την περιγραφή του συστήματος η συνεισφορά των μορίων των κυρίως φάσεων αλλά παίζουν σημαντικό ρόλο και τα μόρια που βρίσκονται στην διαφασική επιφάνεια. Για τον λόγο αυτό ακριβώς η χημεία των επιφανειών παίζει σημαντικό ρόλο στην χημεία των κολλοειδών, ενώ οι χαρακτηριστικές ιδιότητες των κολλοειδών γίνονται εμφανείς για μεγέθη σωματιδίων < 1 μm.

Η επιφάνεια που αντιστοιχεί σε μάζα στερού που αποτελείται από ισομεγέθη σωματίδια, αυξάνει αντιστρόφως ανάλογα με τις γραμμικές διαστάσεις των σωματιδίων. Η επιφάνεια ανά μονάδα μάζας (**ειδική επιφάνεια**) δίνεται από το 6/ ρd, όπου ρ η πυκνότητα του υλικού και d το μήκος της ακμής στην περίπτωση κυβικού σχήματος σωματιδίων, ή η διάμετρος αν τα σωματίδια είναι σφαιρικά. Αν υποθέσουμε ότι το υλικό αποτελείται από σωματίδια με γραμμική διάσταση h και ο μοριακός του όγκος συνεπώς θα είναι ανάλογος του h^3, το κλάσμα των μορίων που βρίσκονται στην επιφάνεια θα είναι περίπου 6 (h / d). Αν δηλαδή έχουμε μια ουσία μοριακού όγκου 30 cm^3mol^{-1} , ή μοριακού όγκου 0.05 nm^3 (π.χ. AgBr) h=0.37 nm. Για ένα κύβο ακμής 1 cm μόνο 2 ή 3 μόρια στα 10,000,000 βρίσκονται στην επιφάνεια, με αποτέλεσμα να έχουν πολύ μικρή επίδραση στις ιδιότητές του. Αν όμως το υλικό υποδιαιρεθεί σε 10^{12} σωματίδια του 1 μm, ένα μόριο στα 450 ανήκει στην επιφάνεια, με αποτέλεσμα να αρχίζουν να επηρεάζονται οι ιδιότητες του συστήματος. Οταν το μέγεθος των σωματιδίων είναι 10 nm ο λόγος αυτός ανεβαίνει στο 1 στα 4, οπότε τα επιφανειακά φαινόμενα κυριαρχούν.

Ετσι λοιπόν φτάνουμε σε ένα πληρέστερο ορισμό των κολλοειδών, χαρακτηρίζοντάς τα σαν **μικροετερογενή συστήματα**, όπου η μικροετερογένεια χαρακτηρίζεται από μεγέθη μεταξύ 1 - 1000 nm.

1.2. Ονοματολογία

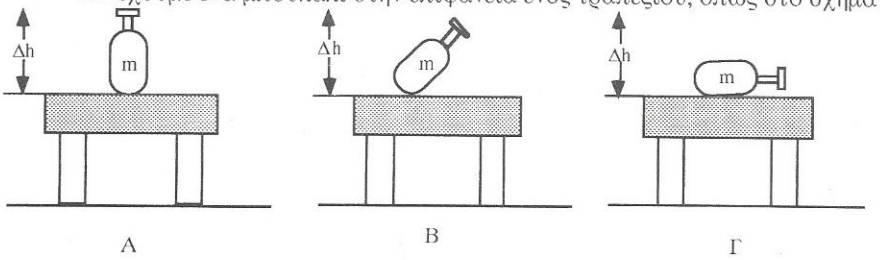
Τα συστήματα διασποράς στα οποία όλα τα σωματίδια έχουν περίπου το ίδιο μέγεθος ονομάζονται **μονοδιεσπαρμένα** (ή **ισοδιεσπαρμένα**). Αντίθετα, όταν τα σωματίδια έχουν διαφορετικά μεγέθη έχουμε **πολυδιεσπαρμένα** συστήματα. Κάτω από ωρισμένες συνθήκες, τα σωματίδια ενός αιωρήματος κολλάνε το ένα με το άλλο με αποτέλεσμα να δημιουργούνται συσσωματώματα (aggregates) συνεχώς αυξανομένου μεγέθους. Τα συσσωματώματα αυτά δεν διασπώνται από την αντιτιθέμενη θερμική κίνηση των σωματιδίων, αλλά δεν καθιζάνουν υπό την επίδραση της βαρύτητας. Η φύση του συσσωματώματος μπορεί να εξαρτάται από τον τρόπο του σχηματισμού του και να αλλάξει με τον χρόνο. Συσσωματώματα μάλλον

ανοικτής δομής που σχηματίζονται (flocs) με την διαδικασία της συσσωματώσεως (flocculation) μπορεί να σχηματίσουν ξεχωριστή φάση ή να μείνουν ως έχουν. Σε περίπτωση που το συσσωμάτωμα σχηματίζεται σε πυκνή μορφή (coagulum), είτε καταβυθίζεται (αν είναι πυκνότερο του μέσου διασποράς) είτε επιπλέει (αν είναι λιγώτερο πυκνό). Επειδή ωστόσο δεν είναι σαφές τι είδους συσσωματώματα σχηματίζονται οι όροι flocculation και aggregation χρησιμοποιούνται στην βιβλιογραφία, χωρίς ωστόσο να υπάρχει γενική συμφωνία. Ενα χαρακτηριστικό το οποίο χρησιμοποιείται για να γίνει μια διάκριση είναι η αντιστρεπτότητα. Συνήθως σαν coagulation ορίζεται η μη αντιστρεπτή συσσωμάτωση ενώ σαν flocculation ορίζεται η αντιστρεπτή συσσωμάτωση (deflocculation). Ωστόσο όμως, υπάρχουν περιπτώσεις που συστήματα που σχηματίζουν μη αντιστρεπτά συσσωματώματα, αποσυσσωματώνονται.

1.3.Σταθερότητα των Κολλοειδών

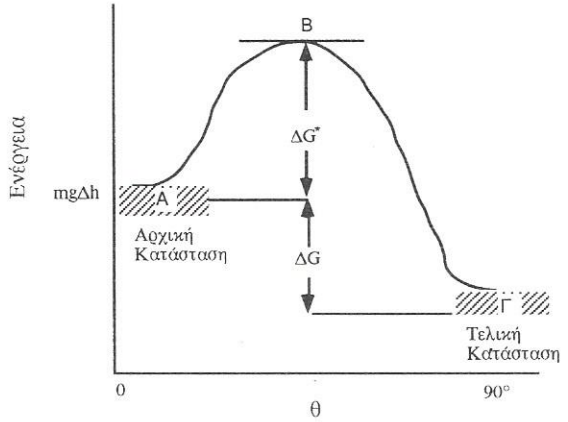
Οπως ήδη αναφέραμε, τα κολλοειδή συστήματα είναι είτε σταθερά, με αποτέλεσμα να παραμένουν σε διασπορά, είτε ασταθή, οπότε κροκκιδώνονται. Σύμφωνα με τις βασικές αρχές της θερμοδυναμικής, οι μεταβολές σε ένα θερμοδυναμικό σύστημα συμβαίνουν στην κατεύθυνση ελαττώσεως της ελευθέρας ενέργειας. Για παράδειγμα, αν αφήσουμε ένα βάρος από ένα ύψος θα πέσει αυθόρμητα, το αντίστροφο όμως απαιτεί να γίνει κάποιο έργο. Εδώ θα πρέπει να υπογραμμίσουμε ότι **τα συστήματα τείνουν να μεταπέσουν σε καταστάσεις μικρότερης ελεύθερης ενέργειας**, αλλά για να γίνει κάτι τέτοιο θα πρέπει να υπάρχει και ο κατάλληλος μηχανισμός. Ετσι, ένα αέριο μίγμα υδρογόνου και οξυγόνου παρόλο που έχει πολύ μεγαλύτερη ενέργεια από την αντίστοιχη ποσότητα του υγρού νερού, δεν μετατρέπεται σε νερό αυθόρμητα, αλλά χρειάζεται για τον σκοπό αυτό μια διαταραχή (π.χ. ηλεκτρικός σπινθήρας).

Αν έχουμε ένα μπουκάλι στην επιφάνεια ενός τραπεζιού, όπως στο σχήμα 1.1:



Σχήμα 1.1: Ένα σύστημα μπορεί να είναι σε Α: μετασταθή, Β: Ασταθή και Γ: σταθερή κατάσταση

Η κορυφή του μπουκαλιού σε σχέση με το επίπεδο του τραπεζιού έχει ενέργεια mgΔh όπου m η μάζα του μπουκαλιού, g η επιτάχυνση της βαρύτητας και Δh το ύψος του κέντρου βάρους σε σχέση με το επίπεδο του τραπεζιού. Στην θέση Α το μπουκάλι έχει μεγαλύτερη ενέργεια σε σχέση με την θέση Γ. Η τάση ωστόσο να μεταπέσει από την Α στην Γ κατάσταση δεν φανερώνεται εκτός και αν υπάρχει σημαντική διαταραχή (π.χ. αν χτυπηθεί με ένα αντικείμενο). Προκειμένου να ανατραπεί το μπουκάλι, θα πρέπει αρχικά να αυξηθεί η ενέργειά του, η οποία θα περάσει από ένα μέγιστο πριν φτάσει στην κατάσταση ισορροπίας, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.2:



Σχήμα 1.2: Το ενεργειακό διάγραμμα των θέσεων του μπουκαλιού του σχ.1.1

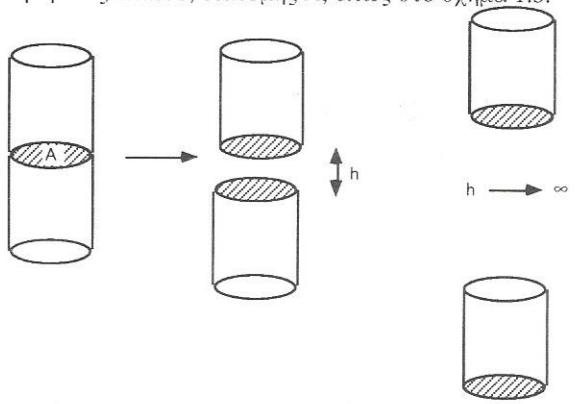
Η επιπλέον ενέργεια που χρειάζεται (ΔG*), ονομάζεται **ελεύθερη ενέργεια ενεργοποιήσεως** για την συγκεκριμένη διεργασία.

Σύμφωνα με το παραπάνω σχήμα η κατάσταση Γ είναι αυτή με την χαμηλώτερη ενέργεια, η κατάσταση ισορροπίας δηλαδή, ενώ η Α παρόλο που είναι μία σταθερή κατάσταση, με την επίδραση μιας εξωτερικής αιτίας μπορεί να μεταπέσει στην Γ, οπότε λέμε ότι είναι μια **μετασταθής** κατάσταση. Η ενδιάμεση κατάσταση Β που αντιστοιχεί στην μέγιστη ενέργεια είναι κατάσταση **ασταθούς ισορροπίας.** Παρόλο που τα φυσικοχημικά συστήματα είναι πιο πολύπλοκα, παριστάνονται με έναν ανάλογο τρόπο π.χ. δίνοντας την μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας συναρτήσει μιας "παραμέτρου αντιδράσεως". Ετσι, μια χημική αντίδραση χαρακτηρίζεται από μια ενέργεια ενεργοποιήσεως που χρειάζεται, συνήθως παρέχεται σαν κινητική ενέργεια. Οταν μία αντίδραση συμβαίνει με μηχανισμό

συγκρούσεων, οι πιθανότητες να γίνει είναι ανάλογες του κλάσματος των μορίων που έχουν την απαιτούμενη ενέργεια και της πιθανότητας συγκρούσεως.

1.4.Επιφανειακή Ελεύθερη Ενέργεια

Σύμφωνα με τα παραπάνω, είναι εξαιρετικά χρήσιμο να ασχοληθούμε με την ελεύθερη ενέργεια των κολλοειδών αιωρημάτων. Ενα από τα χαρακτηριστικά των κολλοειδών συστημάτων είναι και η μεγάλη επιφάνεια που εμφανίζουν στην διαχωριστική επιφάνεια του συνεχούς από το ασυνεχές μέσον. Αποτέλεσμα της μεγάλης δε επιφάνειας είναι η σημαντική συνεισφορά των μορίων που βρίσκονται στην επιφάνεια των σωματιδίων του αιωρήματος, στις θερμοδυναμικές ιδιότητες του συστήματος και δη στην ελεύθερή του ενέργεια. Για παράδειγμα, προκειμένου να σπάσουμε μια στήλη ενός υλικού, διατομής A, όπως στο σχήμα 1.3:



Σχήμα 1.3: Η δυναμική ενέργεια ενός συστήματος αυξάνεται καθώς τεμαχίζεται

Η αύξηση της δυναμικής ενέργειας του συστήματος κατά την διεργασία αυτή μετριέται από το έργο, ΔW, που πρέπει να δαπανηθεί προκειμένου να υπερνικηθούν οι δυνάμεις έλξεως που κρατούν τα δύο κομμάτια μαζί. Σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας το έργο αυτό είναι ίσο με την μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs :

$$\Delta \mathbf{W} = -\int_{0}^{\infty} \mathbf{F} d\mathbf{H} \quad (1\text{-}1)$$

Σύμφωνα με τον πρώτο νόμο της θερμοδυναμικής:

$$\Delta E = \Delta \mathbf{W} + \Delta \mathbf{Q} \quad (1\text{-}2)$$

και για αντιστρεπτές μεταβολές

$$\Delta Q = T\Delta S \quad (1\text{-}3)$$

οπότε,

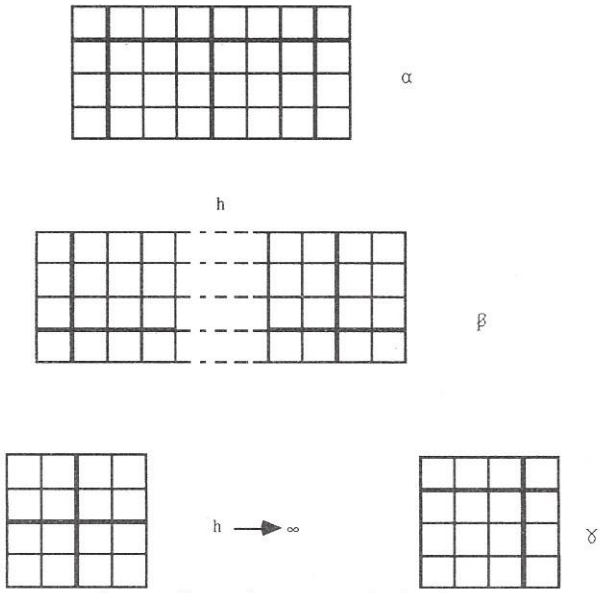
$$\Delta W = \Delta E - T\Delta S = \Delta G \quad (1\text{-}4)$$

Οταν τα κομμάτια βρίσκονται σε άπειρη απόσταση μεταξύ τους, η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας θα είναι ανάλογη με την επιφάνεια (2Α) που δημιουργήθηκε και ονομάζεται: **επιφανειακή ενέργεια:**

$$\Delta G = \Delta W = 2\sigma^0 A \qquad (1\text{-}5)$$

Ο συντελεστής αναλογίας σ^0, ονομάζεται **επιφανειακή ή διεπιφανειακή τάση.**

Αρχικά, όλα τα μόρια των φάσεων μεταξύ των οποίων θα γίνει ο διαχωρισμός είναι μόρια που ανήκουν στις κυρίως φάσεις. Οταν όμως γίνει ο χωρισμός των κομματιών όπως φαίνεται και στο σχήμα, τότε τα μόρια αυτά γίνονται μόρια της επιφάνειας, και βρίσκονται σε διαφορετικό μοριακό περιβάλλον που έχει βέβαια και διαφορετική ενέργεια. Η αύξηση της ελεύθερης ενέργειας λοιπόν, προκύπτει από την διαφορά μεταξύ των διαμοριακών δυνάμεων που ασκούνται μεταξύ των μορίων της επιφανείας και εκείνων που ησκούντο όταν τα μόρια ανήκαν στην κυρίως φάση. Μια απεικόνιση σε μοριακό επίπεδο φαίνεται στο σχήμα 1-4:



Σχήμα 1.4. Σχηματική απεικόνιση διαμοριακών δυνάμεων: (α) Σε στερεό πριν να σπάσει (β) Σε απόσταση h μετά τον χωρισμό του στερεού σε δύο μέρη, οπότε υπάρχει ακόμα αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων των δύο μερών (γ) Σε άπειρη απόσταση, οπότε τα μόρια της επιφάνειας αλληλεπιδρούν μόνο με εκείνα της κυρίως φάσης.

1.5. Επιφανειακή τάση. Ισορροπία

Φαινομενολογικά, λέμε ότι ένα θερμοδυναμικό σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία αν δεν λαμβάνουν χώραν αυθόρμητες μεταβολές και αν στην δεδομένη κατάσταση μπορεί να φθάσει κανείς από διάφορους δρόμους. Τα θερμοδυναμικά

κριτήρια, εξαρτώνται από την αλληλεπίδραση μεταξύ του συστήματος και του περιβάλλοντός του. Για παράδειγμα, ένα σύστημα με σταθερή σύσταση, P και T είναι σε ισορροπία όταν η ελεύθερη ενέργεια Gibbs, G είναι ελάχιστη. Αν η G δεν είναι ελάχιστη, τότε το σύστημα υφίσταται μεταβολές προς την κατεύθυνση της ισορροπίας με διεργασίες οι οποίες ονομάζονται ***αυθόρμητες (spontaneous)*** ή ***φυσικές.*** Η παρακολούθηση της πορείας των διεργασιών αυτών μπορεί να γίνει με μετρήσεις μιας ή περισσοτέρων μεταβλητών.

Εναλλακτικά, την μετάβαση του συστήματος προς την κατάσταση ισορροπίας μπορούμε να την δούμε σαν μια διεργασία *χαλάρωσης* (relaxation). Οταν το σύστημα έχει απομακρυνθεί από την κατάσταση ισορροπίας δεν είναι χαλαρωμένο. Η χαλάρωση οδηγεί σε ελάττωση της G, πράγμα που εκφράζεται σαν έργο το οποίο γίνεται από το σύστημα. Στην κατάσταση ισορροπίας, το σύστημα είναι πλήρως χαλαρωμένο, δεν μπορεί δηλαδή να παράγει έργο και παραμένει στην κατάσταση αυτή έως ότου μεταβληθεί μια από τις καταστατικές παραμέτρους.

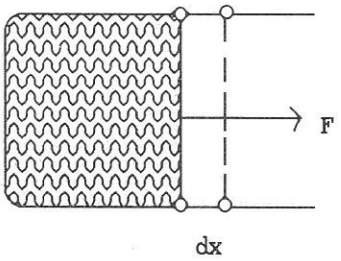
Μπορούμε λοιπόν τώρα να εισάγουμε την ένοια της *αντιστρεπτής μεταβλητής ή διεργασίας*. Η αντιστρεπτότητα δεν είναι πραγματική και προσεγγίζεται σε οριακές συνθήκες μόνον. Η χρήση της όμως είναι απαραίτητη για να περιγράψουμε τις μεταβολές της θερμοδυναμικής καταστάσεως οι οποίες γίνονται λόγω μεταβολών στο περιβάλλον. Σε μια αντιστρεπτή διεργασία, εξ ορισμού, η απομάκρυνση από την κατάσταση ισορροπίας είναι πολύ μικρή. Εδώ υπάρχει βέβαια μια αντίφαση μια και ένα σύστημα δεν μπορεί να είναι ταυτόχρονα σε ισορροπία και να υφίσταται μεταβολές. Ωστόσο, θεωρούμε ότι σε πολλές περιπτώσεις, η απομάκρυνση από την ισορροπία είναι αρκετά μικρή ώστε να έχουμε αντιστρεπτή διεργασία.

Η θερμοδυναμική βάση της μετρήσεως της επιφανειακής τάσης των υγρών είναι ένα καλό παράδειγμα. **Η επιφανεικαή τάση** είναι δύναμη ανά μονάδα μήκους και την μετράμε κάνοντας έργο αντιτιθέμενοι στην δύναμη αυτή, δηλαδή αυξάνοντας την επιφάνεια αντίθετα με την δύναμη αυτή.

Αν υποθέσουμε ότι στο σχήμα 1.5 έχουμε ισορροπία και ότι το πάχος του υμενίου είναι αρκετό ώστε οι δύο επιφάνειες να είναι ανεξάρτητες, οπότε :

$$\gamma_{\text{υμενίου}} = 2\gamma. \qquad (1\text{-}6)$$

Το έργο αντίθετα με την επιφανειακή τάση μπορεί να γίνει ασκώντας μια δύναμη F_z κατά την διεύθυνση z. Αυτό θα έχει σαν συνέπεια την απομάκρυνση του συστήματος από την κατάσταση ισορροπίας



Σχήμα 1.5. Αύξηση τη επιφάνειας με την άσκηση δύναμης F στο πλαίσιο.

Αύξηση της δυνάμεως κατά dF_Z θα έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της επιφάνειας κατά ένα στοιχειώδες ποσόν. Αν υποθέσουμε ότι η αύξηση της F_Z είναι αρκετά βραδεία ώστε να εξασφαλισθεί η ισορροπία, η επιφανειακή τάση, γ, θα είναι μια καλά ωρισμένη ποσότητα. Δηλαδή, η αύξηση της επιφανείας είναι αντιστρεπτή αν η απομάκρυνση από την ισορροπία γίενται αρκετά αργά ώτε να διασφαλισθεί ότι το σύστημα βρίσκεται σε διαρκή χαλάρωση. Δηλαδή θα πρέπει οι χρόνοι χαλαρώσεως:

$$\tau_{επιφ} << t_{μετρ} \qquad (1\text{-}7)$$

όπου $t_{μετρ}$ είναι η χρονική διάρκεια της ανάπτυξης του υμενίου. Δεδομένου δε ότι η χαλάρωση στα υγρά είναι πολύ γρήγορη, το παραπάνω κριτήριο αντιστρεπτότητος ισχύει. Στην περίπτωση βέβαια ιξωδών υγρών, όπου έχουμε βραδείες ισορροπίες προσροφήσεως δεν ισχύει το κριτήριο αυτό. Για το στερεό πάλι είναι αδύνατο να μετρηθεί η επιφανειακή τάση με αυτόν τον τρόπο, διότι δεν είναι δυνατόν να αυξήσουμε την επιφάνεια ενός στερεού υπό κανονικάς συνθήκας. Αν ασκήσουμε πίεση το στερεό θα θραυσθεί. Αυτό βέβαια δεν σημαίνει ότι τα στερεά δεν έχουν επιφανειακή τάση, αλλά ότι μέτρηση με αδιαμφισβήτητα αντιστρεπτή διαδικασία δεν είναι εφικτή.

Οπως λοιπόν είναι φανερό από τα παραπάνω, οι αντιστρεπτές διεργασίες είναι βραδείες και από πειραματική άποψη η αντιστρεπτότητα καθορίζεται από την χρονική διάρκεια του πειράματος σε σχέση με τον χρόνο χαλάρωσης του συστήματος. Ετσι, αν η μέτρηση της επιφανειακής τάσης γίνει με αύξηση της F_Z επί χρόνο $t_{μετρ.} = 10^{-5}$ s, το αποτέλεσμα θα ήταν μεγαλύτερο αυτού που αντιστοιχεί στην ισορροπία.

Στην ρεολογία, η παρατήρηση αυτή έχει οδηγήσει στην εισαγωγή του *αριθμού Deborah*, De:

$$De = \frac{\tau_{διεργασίας}}{t_{μετρ}} \qquad (1\text{-}8)$$

Συστήματα στα οποία De << 1 είναι χαλαρωμένα, ενώ για De >> 1 δεν υπάρχει χαλάρωση.

Το πρόβλημα της ισορροπίας στις διαφασικές επιφάνειες είναι ένα θέμα το οποίο υπόκειται σε πολλές συζητήσεις. Ενα παράδειγμα είναι η προσρόφηση αερίων σε πορώδεις επιφάνειες: Εχει παρατηρηθεί το φαινόμενο της *υστέρησης* δηλαδή η μη σύμπτωση των ισοθέρμων μετά από μεγάλο χρονικό διάστημα, δηλαδή χρειάζεται μεγάλος χρόνος για να εξασφαλισθεί η συνθήκη De <<1. Υπάρχουν όμως και περιπτώσεις που η υστέρηση είναι πραγματική λόγω μεταβολής της φυσικής καταστάσεως της προσροφημένης ουσίας, πράγμα το οποίο προϋποθέτει διαφορετικές καταστάσεις ισορροπίας. Οι δύο αυτές καταστάσεις έχουν ως κοινό χαρακτηριστικό το ότι με μια μικρή διαταραχή το σύστημα θα επιστρέψει στην προηγούμενη του κατάσταση. Η μια από τις δύο καταστάσεις θα είναι θερμοδυναμικά σταθερώτερη, μολονότι και οι δύο χαρακτηρίζονται από τοπικά ελάχιστα της ενέργειας Gibbs. Στην περίπτωση δε αυτή, η μια κατάσταση θα είναι *απόλυτα σταθερή* και η άλλη *μετασταθής*.

Συναφές είναι και το θέμα της *μερικής ισορροπίας*. Τα πραγματικά συστήματα υπόκεινται σε αρκετές μεταβολές οι οποίες ακολουθούν μεταβολές στο περιβάλλον τους. Κατά κανόνα οι μεταβολές αυτές έχουν διαφορετικούς χρόνους χαλάρωσης και είναι δυνατόν για κάποιες να είναι De >> 1 και για άλλες De<<1. Κάτω από αυτές τις συνθήκες είναι δυνατόν να εφαρμόσουμε αντιστρεπτή θερμοδυναμική μόνο για τις μεταβολές που γίνονται γρήγορα. Για παράδειγμα θα μπορούσε κανείς να χρησιμοποιήσει το εκρηκτικό αέριο (2 όγκοι H_2 + 1 όγκος O_2) για την μελέτη της σχέσεως μεταξύ P, V, T παρόλο που το σύστημα είναι μετασταθές ως προς την σύνθεση του H_2O. Ανάλογα η αλληλεπίδραση των κολλοειδών λόγω αλληλεπικάλυψης των διαχύτων διπλοστιβάδων μπορεί να εξετασθεί με την θερμοδυναμική και αγνοώντας την ωρίμανση κατά Ostwald, σύμφωνα με την οποία τα μεγαλύτερα σωματίδια αυξάνονται εις βάρος των μικρών. Μια κατάσταση μη ισορροπίας που όμως δεν μεταβάλλεται διότι ο χρόνος χαλάρωσης είναι πάρα πολύ μεγάλος (De>>1) λέγεται παγωμένη ισορροπία.

1.6.Ο πρώτος νόμος της θερμοδυναμικής

Η εσωτερική ενέργεια ενός κλειστού συστήματος, E, μπορεί να μεταβληθεί είτε με ανταλλαγή θερμότητος με το περιβάλλον του είτε με την επιτέλεση έργου από ή στο σύστημα. Η μεταβολή η οποία θα προκληθεί στην εσωτερική ενέργεια θα είναι:

$$\Delta E = q + w \qquad (1\text{-}9)$$

Στις διεργασίες στις οποίες δίδεται θερμότητα (ή απορροφάται) στο σύστημα το q>0 και οι διεργασίες ονομάζονται *ενδόθερμες*. Στην αντίθετη περίπτωση, q<0 και οι

διεργασίες ονομάζονται εξώθερμες. Στην (1-9) w είναι το ολικό έργο το οποίο γίνεται στο σύστημα (μηχανικό, ηλεκτρικό επιφανειακό κλπ). Εργο που γίνεται από το σύστημα είναι w. Η εξ. (1-9) έχει καθολική ισχύ τόσο για αντιστρεπτές όσο και για μη αντιστρεπτές διεργασίες. Η διαφορική μορφή της (1-9) είναι:

$$dE = dq + dw \qquad (1\text{-}10)$$

Με dw = - pdV όπου p η εξωτερική πίεση και V ο όγκος του συστήματος. Οταν έχουμε συμπίεση dV < 0 και γίνεται έργο στο σύστημα (dw >0) οπότε προκύπτει το πρόσημο - στην σχέση dw = - pdV. Προκειμένου να συμπιέσουμε το σύστημα, θα πρέπει να αυξήσουμε την πίεση του περιβάλλοντος κατά dp. Επειδή όμως dp << p το γινόμενο (p+dp) dV για αντιστρεπτές διαδικασίες γράφεται ως pdV. Σε συστήματα στα οποία έχουμε επέκταση σε μια διεύθυνση:

$$dw = \tau\, dl \qquad (1\text{-}11)$$

όπου l το μήκος του συστήματος και τ η συνιστώσα της δυνάμεως που ασκείται στο σύστημα στην διεύθυνση του l. Για το σύστημα που εξετάζουμε:

$$dw\ (\text{διαφ. επιφ.}) = \gamma\, dA \qquad (1\text{-}12)$$

όπου dA η διαφασική επιφάνεια. Σε περίπτωση που το σύστημα περιέχει περισσότερες της μια διαφασικές επιφάνειες:

$$dw_\kappa = \sum_\kappa \gamma_\kappa\, dA_\kappa \qquad (1\text{-}13)$$

Επί του παρόντος θα αναφερθούμε σε συστήματα στα οποία έχουμε ταυτόχρονα μηχανικό κα επιφανειακό έργο:

$$dE = dq - pdV + \gamma dA \quad (\text{κλειστό σύστημα}) \qquad (1\text{-}14)$$

Η (1-14) είναι αρκετή για να περιγράψει τις μεταβολές της εσωτερικής ενέργειας; Αν μελετάμε την μεταβολή μιας επιφάνειας στερεού με την θερμοκρασία, η Α παραμένει σχεδόν σταθερή αλλά μεταβάλλεται η γ. Θα ανεμένετο λοιπόν η ύπαρξη όρου Adγ μάλλον παρά του γdA στην έκφραση για την dE ο όρος Adγ όμως είναι περιττό διότι το υποτιθέμενο πείραμα οι μεταβολές dq και -pdV είναι αρκετές για την περιγραφή της μεταβολής dE. Αυτό θα φανεί και στην εξαγωγή της εξισώσεις Gibbs - Duhem.

Παρόλο που ο γ έχει διαστάσεις ενέργειας ανά μονάδα επιφάνειας, η επιφανειακή τάση δεν θα πρέπει να θεωρείται μόνον ως ενέργεια ανά μονάδα επιφάνειας. Από την εξ. (1.7) έπεται για dq = 0 ότι:

$$\gamma = \left(\frac{\partial E}{\partial A} \right)_V \qquad (1\text{-}15)$$

Δηλαδή είναι διαφορική ενέργεια ανά μονάδα επιφάνειας αν κάποιος επεκτείνει την επιφάνεια αυτή με σταθερό όγκο και αδιαβατικά. Κάτι τέτοιο βέβαια είναι δύσκολο να γίνει. Η οριακή στιβάδα μεταξύ δύο ρευστών δεν έχει την αυτή πυκνότητα με την κυρίως μάζα των ρευστών. Εστω ότι έχει μικρότερη πυκνότητα. Αν αυξήσουμε λοιπόν την διαφασική επιφάνεια, τότε έχουμε κάποια επέκταση και το σύστημα κάνει έργο PV. Για παρόμοιους λόγους απορροφάται θερμότητα από το περιβάλλον επειδή για να αυξηθεί η επιφάνεια A, πρέπει να μεταφερθούν μόρια στην διαφασική επιφάνεια και άρα να απομακρυνθούν από κάποια άλλα. Κατά συνέπειαν, αν η επιφάνεια A αυξάνεται υπό σταθερά P, T το επιφανειακό έργο το οποίο γίνεται στο σύστημα δεν είναι ισοδύναμο με την αύξηση της ενέργειας. Αν λέγεται εσφαλμένα ότι η επιφανειακή τάση είναι εσωτερική ενέργεια ανά μονάδα επιφανείας ο όρος της θερμότητας αγνοείται δηλ. η εξήγηση είναι μηχανική αντί να είναι θερμοδυναμική.

Στην περίπτωση των ανοικτών συστημάτων η εσωτερική ενέργεια μεταβάλλεται με την μεταβολή της συστάσεως του συστήματος. Κατ' αναλογία με τους μηχανικούς όρους, η συνεισφορά της προσθήκης dn_i moles στην μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας, dF, είναι $+\mu_i\, dn_i$ όπου μ_i είναι μια εντατική παραμέτρους χαρακτηριστική του συστατικού i, η οποία ονομάζεται *χημικό δυναμικό* του i. Οι μονάδες του είναι ενεργείας ανά ποσότητα ύλης ($j\ mol^{-1}$). Ετσι, δεν έχουμε ροή ύλης όταν το μ_i έχει παντού την ίδια τιμή (συνθήκη ισορροπίας). Αν υπάρχει διαφορά χημικού δυναμικού θα υπάρχει ροή ύλης. Ετσι, για ένα ανοικτό σύστημα:

$$dE = dq - pdV + \gamma dA + \Sigma \mu_i dn_i \qquad (1\text{-}16)$$

και για αντιστρεπτές μεταβολές

$$dE = TdS - pdV + \gamma dA + \Sigma \mu_i dn_i \qquad (1\text{-}17)$$

1.7.Η εξίσωση Kelvin

Οταν ένα υγρό βρίσκεται σε ισορροπία με τους ατμούς του

$\mu_l = \mu_g$

Για μικρές μεταβολές της πιέσεως υπό σταθερά θερμοκρασία, οι αντίστοιχες μεταβολές στα χημικά δυναμικά θα είναι:

$$d\mu_l = V_l\, dP \qquad \text{και} \qquad d\mu_g = RTd\ln p \tag{1-18}$$

όπου V_l ο γραμμομοριακός όγκος του υγρού, P η πίεση στην υγρή φάση και p η τάση ατμών σε ισορροπία με το υγρό.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι για πεπερασμένες μεταβολές (από την κατάσταση 1 στην κατάσταση 2):

$$\mu_{g_2} - \mu_{g_1} = RT\ln (P_2 / P_1) \tag{1-19}$$

Επειδή το υγρό βρίσκεται σε ισορροπία με την αέριο φάση:

$$V_l (P_2 - P_1) = RT\ln \frac{P_2}{P_1} \tag{1-20}$$

Αν η αύξηση της πίεσεως επετεύχθη κάνοντας την αρχικά επίπεδη επιφάνεια σφαιρική, η αύξηση της πιέσεως θα δίδεται από την **εξίσωση Young-Laplace**:

$$P_2 - P_1 = \frac{2\gamma}{r} \tag{1-27}$$

οπότε **η εξίσωση Kelvin** γίνεται:

$$RT \ln \left[\frac{P_r}{P_o} \right] = \frac{2\gamma V_l}{r} \tag{1-28}$$

όπου P_r η τάση ατμών του υγρού πάνω από μια σφαιρική επιφάνεια και P_o η τάση ατμών πάνω από μια επίπεδη επιφάνεια.

Η αύξηση της τάσεως ατμών όταν ελαττώνεται η ακτίνα της σταγόνας σχετίζονται άμεσα με φαινόμενα, όπως η υπέρψυξη, ο υπερκορεσμός και η ομογενής πυρηνοποίηση. Σε καθαρά συστήματα υπάρχει μια σημαντική αντίσταση στον σχηματισμό μιας νέας φάσεως ακόμα και αν η θερμοδυναμική προβλέπει τον σχηματισμό αυτό. Τα υγρά μπορούν να υπερψυχθούν και οι ατμοί να υπερκορεσθούν

προ της εμφανίσεως συμπυκνώσεως. Οταν όμως εμφανισθούν οι πρώτοι κρυσταλλίτες ή σταγονίδια η ανάπτυξή τους είναι ταχεία.

Κατά την συμπύκνωση των υδρατμών π.χ. τα μόρια του νερού συνενώνονται και σχηματίζουν πυρήνες στους οποίους γίνεται η συμπύκνωση των υδρατμών. Η νέα σταγόνα περνάει από ένα ενδιάμεσο στάδιο στο οποίο έχει πολύ μεγάλη ακτίνα καμπυλότητος και άρα μεγάλη τάση ατμών. Αν ο ατμός δεν είναι αρκούντως υπέρκορος η σταγόνα δεν θα αναπτυχθεί αλλά θα πρέπει να υπερπηδηθεί κάποια υπερπίεση η οποία θα είναι σημαντικά υψηλότερη από την πίεση την οποία χρειάζεται μια προϋπάρχουσα μακροσκοπικά φάση για να αναπτυχθεί. Ετσι, όταν εμφανισθούν οι πρώτες μικρές σταγόνες, αναπτύσσονται ταχύτατα.

Λόγω της μεγάλης αντιστάσεως στην **ομογενή πυρηνοποίηση**, στην πράξη κατά κανόνα έχουμε **ετερογενή πυρηνοποίηση**, δηλαδή πυρηνοποίηση η οποία γίνεται σε σωματίδια σκόνης τα οποία βρίσκονται σε κάθε σύστημα. Αν δούμε πάλι το παράδειγμα του νερού, τα μόριά του μπορούν να προσροφηθούν στα μικροσκοπικά σωματίδια στον ατμό και τα προσροφημένα αυτά μόρια σχηματίζουν ένα στρώμα, το οποίο αποτελεί την βάση για τον σχηματισμό δεύτερου στρώματος κ.ο.κ. μέχρι της εμφανίσεως μακροσκοπικής σταγόνας γύρω από το αρχικό σωματίδιο. Η κυριώτερη διαφορά από την ομογενή πυρηνοποίηση έγκειται στο ότι εν προκειμένω αρκεί μικρός μόνον υπερκορεσμός για να προχωρήσει η διεργασία. Τα σωματίδια πάνω στα οποία γίνεται η πυρηνοποίηση είναι γνωστά σαν **φύτρα** (seeds).

Παραδείγματα ετερογενούς πυρηνοποιήσεως υπάρχουν πολλά. Στην μετεωρολογία λ.χ. προσδιορίζεται το είδος της καθιζήσεως (μικρές ή μεγάλες σταγόνες βροχής, χαλάζι, νιφάδες χιονιού) σε υπέρκορα σύννεφα. Στην παρασκευή των κολλοειδών ο έλεγχος της πυρηνοποιήσεως και της αναπτύξεως είναι καθοριστικό για τα χαρακτηριστικά των κρυσταλλιτών.

Στην κλασσική θεωρία της πυρηνοποιήσεως τα αναπτυσσόμενα έμβρυα, σε όλα τα στάδια, θεωρούνται σαν μακροσκοπικά σωματίδια με ιδιότητες όπως η πυκνότητα, επιφανειακή τάση κτλ. έστω και να αποτελούνται από μερικές δεκάδες ή εκατοντάδες μορίων. Η παραδοχή αυτή είναι απαραίτητη για την εξαγωγή των θερμοδυναμικών σχέσεων.

Αν πάρουμε μια αέρια φάση θερμοκρασίας T, αρχικά $P_{κορ} = P_{\infty}$. Στην συνέχεια σχηματίζεται ένα σταγονίδιο ακτίνας α, το οποίο περιέχει n moles, τα οποία μεταφέρονται από την αέρια στην υγρή φάση. Τρεις είναι οι συνεισφορές στην ελευθέρα ενέργεια Gibbs κατά την διεργασία αυτή: συνεισφορά λόγω απωλείας n moles από την αέριο φάση, συνεισφορά λόγω προσθήκης n moles στην υγρή φάση και συνεισφορά από την δημιουργία νέας επιφανείας. Το άθροισμα των δύο πρώτων συνεισφορών θα είναι:

$$n(\mu^l - \mu^g) = nRT\ln\left[\frac{P(\alpha)}{P(\infty)}\right] \qquad (1\text{-}29)$$

Αυτό οφείλεται στην διαφορά χημικού δυναμικού μεταξύ της κυρίως φάσεως και της φάσεως που παρουσιάζει καμπυλότητα. Η συνεισφορά για την δημιουργία νέας επιφάνειας είναι : $4\pi\alpha^2\gamma$. Με:

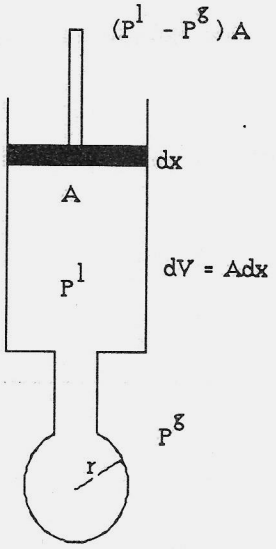
$$n = \frac{2\pi\alpha^3\rho}{3M}$$

θα έχουμε

$$\Delta G = -\frac{4\pi\alpha^3\rho RT}{3M}\ln\left[\frac{P(\alpha)}{P(\infty)}\right] + 4\pi\alpha^2\gamma \qquad (1\text{-}30)$$

Η μεταβολή της ΔG με την ακτίνα για $P(\alpha) / P(^\infty)$ φαίνεται στο σχήμα . Η συνάρτηση αυτή έχει ένα μέγιστο σε μια ακτίνα γνωστή σαν **κρίσιμη ακτίνα,** $\alpha_{κρ}$. Για $\alpha < \alpha_{κρισ}$ η πυρηνοποίηση δεν ευνοείται ενώ για μεγαλύτερες τιμές από την κρίσιμο, η πυρηνοποίηση είναι αυθόρμητη.

1.8.Συνέπειες της καμπυλότητας των επιφανειών στην κατάσταση ισορροπίας



Η επιφανειακή ενέργεια, ορίστηκε σαν το έργο που χρειάζεται να γίνει προκειμένου να αυξηθεί μια επιφάνεια. Στην περίπτωση των υγρών, κάτι τέτοιο μπορεί να γίνει με το να το υποχρεώσουμε να περάσει από ένα ακροφύσιο, με αντιστρεπτό

τρόπο. Επειδή σε μια τέτοια διεργασία αυξάνει η ολική επιφανειακή ενέργεια θα πρέπει να δαπανηθεί κάποιο έργο. Αν υποθέσουμε ότι για να εκτοπισθεί ένα σταγονίδιο χρειάζεται να μετακινηθεί ένα έμβολο κατά dx, μεταβάλοντας τον όγκο κατά dV. Στην εκτόπιση αυτή αντιτίθεται πίεση: $P^l - P^g$, οπότε το έργο που γίνεται θα είναι $(P^l - P^g)\, dV$. Το έργο αυτό θα χρησιμοποιηθεί γι αύξηση της επιφάνειας της σταγόνας της οποίας η ακτίνα θα αυξηθεί από r σε r+dr. Ετσι, παραλείποντας την βαρύτητα για λόγους απλούστευσης, η αύξηση της επιφάνειας θα είναι: $8\pi r dr$. Η αύξηση της ενέργειας λοιπόν ανά μονάδα επιφανείας θα πρέπει να είναι ίση με την επιφανειακή τάση:

$$\gamma = \left\{ \frac{(P^l - P^g)}{8\pi r} \right\} \left(\frac{dV}{dr} \right) \qquad (1\text{-}31)$$

για μία σφαίρα:

$$dV / dr = 4\pi r^2 \qquad (1\text{-}32)$$

οπότε:

$$\gamma = \frac{(P^l - P^g)\, r}{2}$$

ή

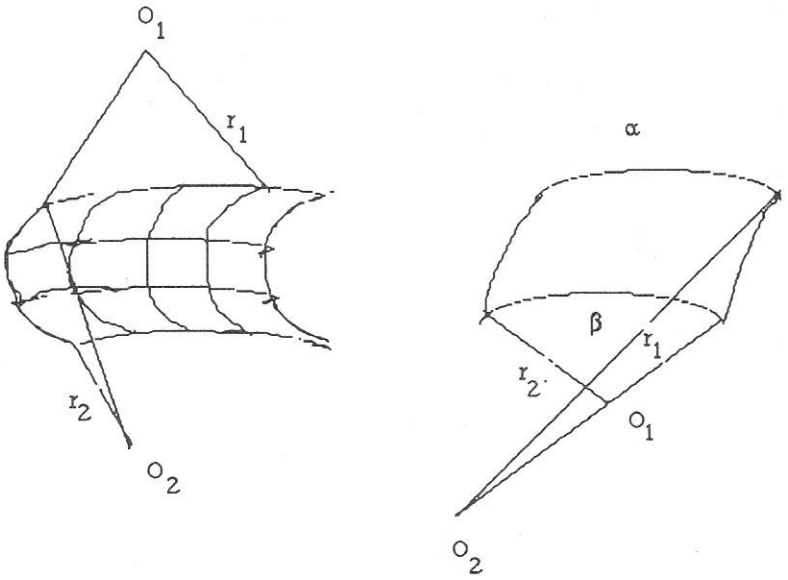
$$P^l - P^g = \frac{2\gamma}{r} \qquad (1\text{-}33)$$

Η εξίσωση αυτή, είναι γνωστή σαν **εξίσωση του Laplace** που μπορεί να διατυπωθεί ως:

$$P^\alpha - P^\beta = \Delta p = C\gamma \qquad (1\text{-}34)$$

όπου οι φάσεις α και β διαχωρίζονται από επιφάνεια που παρουσιάζει καμπυλότητα C, που ορίζεται ως:

$$C = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \qquad (1\text{-}35)$$



Σχήμα 1.6: Επίδραση της καμπυλότητος στην επιφανειακή τάση

r_1 και r_2 είναι οι κύριες ακτίνες καμπυλότητας της επιφάνειας, όπως φαίνονται στα παραπάνω σχήματα. Αν το κέντρο καμπυλότητας που αντιστοιχεί στο r_1 βρίσκεται στη φάση α τότε το r_1 έχει θετικο πρόσημο. Τα ίδια ισχύουν και για την ακτίνα r_2. Αν οι ακτίνες r_1 και r_2 είναι θετικές, και $C > 0$ οπότε η πίεση στην φάση α είναι μεγαλύτερη, απ' 'οτι στην β. Αν οι r_1, r_2 είναι ετερόσημες, δηλ. $r_1 r_2 < 0$ (όπως στο σχήμα 1.6β) η C μπορεί να είναι >0 ή <0 ανάλογα με τα μεγέθη των r_1 και r_2. Αν η διαφορά πιέσεως σε όλη την επιφάνεια είναι η ίδια, τότε η επιφάνεια είναι σταθερής ακτίνας καμπυλότητας.

Η επίδραση της καμπυλότητας γίνεται σημαντική στα κολλοειδή μεγέθη. Η εξάρτηση του χημικού δυναμικού από την πίεση είναι:

$$d\mu = \upsilon \, dP \qquad (1\text{-}36)$$

όπου υ ο γραμμομοριακός όγκος. Το χημικό δυναμικό ενός υγρού σε σφαιρική σταγόνα αυξάνει κατά

$$\mu^l(\text{σταγ}) - \mu^l(\text{κυρ. διαλ.}) = \frac{2\gamma\upsilon}{r} \qquad (1\text{-}37)$$

Στον ατμό:

$$\mu^g = \mu^{\upsilon,g} + RT \ln(P / P^\circ) \qquad (1\text{-}38)$$

P° η πίεση όταν $\mu^g = \mu^\circ$, g δηλαδή στον καθαρό ατμό.

Στην κατάσταση ισορροπίας μεταξύ ατμού και κυρίως υγρού:

$$\mu^{l}(\text{κυρ. διαλ.}) = \mu^{g} = \mu^{o,g} + RT\ln\frac{P^*}{P^\circ} \qquad (1\text{-}39)$$

όπου P* η τάση ατμών του υγρού:

$$\mu^{l}(\text{στγ}) = \mu^{g} + RT\ln\frac{P}{P^\circ} \qquad (1\text{-}40)$$

(1-39), (1-40) $\rightarrow$ (1-37):

$$\mu^{o,g} + RT\ln\frac{P}{P^\circ} - \mu^{g} - RT\ln\frac{P^*}{P^\circ} = \frac{2\gamma v}{r}$$

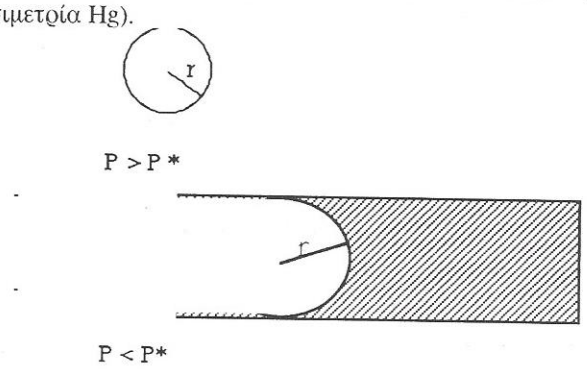
$$\ln\frac{P}{P^*} = 2\gamma v / r\,RT \qquad (1\text{-}41)$$

ή γενικώτερα

$$\ln\frac{P}{P^*} = \frac{C\gamma v}{RT} \qquad (1\text{-}42)$$

Οι εξισώσεις (1-41) και (1-42) είναι γνωστές σαν **εξισώσεις Kelvin**. Για μια σταγόνα C>0 άρα η τάση ατμών για μια σταγόνα είναι μεγαλύτερη απ' ότι αυτή του κυρίως διαλύματος.

Αντίθετα, στην περίπτωση υγρού σε τριχοειδή σωλήνα C<0 οπότε έχουμε ελάττωση της τάσης ατμών. Ετσι, αν μετρήσουμε την τάση ατμών υγρού που συμπυκνώνεται σε πορώδες στερεό μπορούμε να πάρουμε πληροφορίες για το μέγεθος των πόρων του στερεού. (Πορομετρία Hg).



Σχήμα 1.7: Συμπύκνωση τάσεως ατμών υγρού σε πορώδες στερεό

Στην περίπτωση των κρυσταλλικών στερεών παρόλο που οι επιφάνειες δεν είναι σφαιρικές, και πάλι υπάρχει αύξηση της τάσης ατμών ή της διαλυτότητας, όσο ελαττώνεται το μέγεθός τους. Στην περίπτωση αυτή, η ακτίνα καμπυλότητας, r , μπορεί να αντικατασταθεί από μια ισοδύναμη διάμετρο και οι μερικές πιέσεις με τις αντίστοιχες διαλυτότητες, S και S* αντίστοιχα.

$$\ln\left(\frac{S}{S_{\bullet}}\right) = 2\gamma\upsilon / dRT \qquad (1\text{-}43)$$

S η διαλυτότητα του μικτού κρυστάλλου και S* του κυρίως στερεού.

1.9.Μετρήσεις της επιφανειακής και διεπιφανειακής τάσεως υγρών

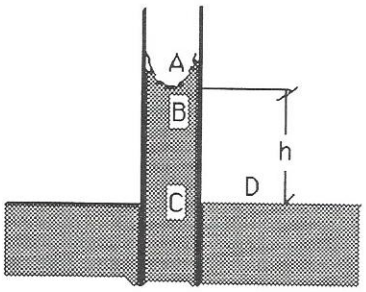
Η μέτρηση της επιφανειακής τάσεως υγρών γίνεται με τις παρακάτω μεθόδους:

1. Μέθοδος ανόδου του τριχοειδούς
2. Μέθοδος της μεγίστης πίεσης των φυσαλλίδων
3. Μέθοδος του σταλαγμομέτρου

1.9.1 Μέθοδος ανόδου του τριχοειδούς

Η μέθοδος αυτή συνίσταται στην παρατήρηση της κατακόρυφης ανύψωσης σε τριχοειδή σωλήνα, του οποίου τα τοιχώματα διαβρέχονται από το υπό μελέτη υγρό. Αν ο τριχοειδής σωλήνας είναι κυκλικής διατομής και δνε έχιε πολύ μεγάλη διάμετρο, ο μηνίσκος θα είναι περίπου ημισφαιρικός και θα έχει ακτίνα καμπυλότητας ίση με την ακτίνα του σωλήνα. Στην περίπτωση αυτή, η επιφανειακή τάση δίνεται από την σχέση:

$$\gamma = (\varrho_l - \varrho_g)\, ghr / 2 \qquad (1\text{-}44)$$



Σχήμα 1.8.: Μέθοδς ανυψώσεως της στάθμης του υγρού σε τριχοειδή σωλήνα για την μέτρηση της επιφανειακής τάσεως των υγρών

όπου γ η επιφανειακή τάση, ϱ_l, η πυκνότητα του υγρού, ϱ_g, η πυκνότητα του αερίου πάνω από το υγρό σε ισορροπία με αυτό, g, η επιτάχυνση της βαρύτητας, h το ύψος του υγρού στον τριχοειδή και r η ακτίνα του τριχοειδούς.

Σύμφωνα με την εξίσωση Young - Laplace η διαφορά πιέσεως σε μια καμπύλη διεπιφάνεια είναι:

$$P_A = P_B + 2\gamma / r \qquad (1\text{-}45)$$

Η πίεση στο σημείο C που είναι υδροστατική, λόγω της ανύψωσης στον τριχοειδή, είναι:

$$P_C = P_B + \varrho_l\, gh \qquad (1\text{-}46)$$

Παρόμοια εξίσωση ισχύει και για την αέρια φάση:

$$P_D = P_A + \varrho gh \qquad (1\text{-}47)$$

Τέλος, οι πιέσεις στα C, D πρέπει να είναι ίσες, επειδή τόσο η επιφανειακή καμπυλότητα, όσο και τ υδροστατικό μέτωπο είναι μηδέν, δηλαδή,

$$P_C = P_D \qquad (1\text{-}48)$$

Ετσι,

$$(I - 14) - (I - 13): \quad P_A - P_C = 2\gamma / r - \varrho\, gh \qquad (1\text{-}49)$$

και

$$(I - 15) + (I - 16): \quad P_A - P_C = -\varrho\, gh \qquad (1\text{-}50)$$

Τέλος,

$$(I\text{-}18) - (I\text{-}17) = \varrho gh - \varrho gh + 2\gamma / \varrho \qquad (1\text{-}51)$$

δηλαδή

$$\gamma = (p - p)\, ghr / 2 \qquad (1\text{-}52)$$

Η εξίσωση (1-52) ισχύει όταν η γωνία επαφής μεταξύ του υγρού και του τριχοειδούς είναι μηδέν. Οταν η γωνία επαφής είναι διάφορος του μηδενός, έχουμε:

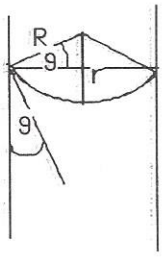
$$\cos\theta = r / R \qquad (1\text{-}53)$$

όπου θ η γωνία επαφής, r, η ακτίνα του τριχοειδούς και R η ακτίνα καμπυλότητας του μηνίσκου. Στην περίπτωση αυτή, η εξίσωση Laplace - Young προβλέπει ότι:

$$P_A = P_B + 2\gamma / R \qquad (1\text{-}54)$$

οπότε η εξίσωση για την επιφανειακή τάση θα είναι:

$$\gamma = (p_l - p_g)\, ghr / 2\cos\theta \qquad (1\text{-}55)$$



Σχήμα 1.9 .: Διορθώσεις μέτρησης επιφανειακής τάσης με την μέθοδο της ανύψωσης σε τριχοειδή σωλήνα

Δεύτερος τρόπος εξαγωγής της εξισώσεως (1-44): Η επιφανειακή τάση μπορεί να θεωρηθεί σαν δύναμη ανά ΄μονάδα μήκους στην διεπιφάνεια αερίου / υγρού της λεπτής στιβάδας που καλύπτει το γυαλί και υποστηρίζει τον υγρό κύλινδρο στον τριχοειδή. Το ισοζύγιο των δυνάμεων δίνει:

$$\gamma 2\pi r = (p_l - p_g)\, h\pi r^2 \qquad (1\text{-}56)$$

δηλαδή,

$$\gamma = (p_l - p_g)\, ghr / 2$$

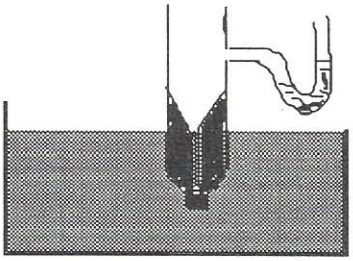
Η παραπάνω εξίσωση ισχύει για γωνία επαφής θ=0°. Για θ ≠ 0° η κάθετος συνιστώσα της δυνάμεως της επιφανειακής τάσεως είναι 2πrγcosθ. Το ισοζύγιο τω δυνάμεων οδηγεί στην (1-44) και πάλι. Τις περιπτώσεις εκείνες στις οποίες το υγρό δεν διαβρέχει καθόλου τα τοιχώμτα του τριχοειδούς (90 < θ ≤ 180), όπως π.χ. στην περίπτωση του Hg, ο μηνίσκος κατεβαίνει κάτω από το επίπεδο της επίπεδης διεπιφάνειας.

Με την κλασσική μέθοδο της ανύψωσης στον τριχοειδή σωλήνα, τα αποτελέσματα που λαμβάνονται είναι πολύ ακριβή, χρειάζεται όμως ιδιαίτερη προσοχή στην καθαριότητα, μια και η διεπιφάνεια είναι πολύ μικρή και μπορεί εύκολα να μολυνθεί. Η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μετρήσεις της διεπιφανειακής τάσης, εφ' όσον ένα από τα υγρά διαβρέχει τα τοιχώματα του τριχοειδούς (θ=0). Θεωρητικά, η μέθοδος αυτή μπορεί να τροποποιηθεί και στις περιπτώσεις εκείνες στις οποίες η γωνία επαφής δεν είναι μηδέν. Σε άλλες περιπτώσεις, όπου, είτε υπάρχουν φαινόμενα υστερήσεως, είτε οι γωνίες επαφής είναι άγνωστες, η μέθοδος αυτή δεν ενδείκνυται. Τέλος, θα πρέπει να σημειωθεί ότι στην προκειμένη περίπτωση, θεωρηθηκε ότι ο μηνίσκος ήταν σφαιρικός. Στις περιπτώσεις εκείνες όπου υπάρχουν αποκλίσεις από την σφαιρικότητα, θα πρέπει να γίνονται οι κατάλληλες διορθώσεις. Από πειραματική άποψη, στην μέθοδο αυτή χρησιμοποιούνται γυάλινοι τριχοειδείς σωλήνες, τόσο επειδή είναι διαφανείς, όσο και επειδή διαβρέχονται από τα περισσότερα υγρά. Ο τριχοειδής σωλήνας. εκτός από την καθαρότητά του θα πρέπει να είναι κάθετος προς την διεπιφάνεια, να είναι ακριβώς γνωστή και ομοιόμορφη η ακτίνα του κα ιως προς την διατομή, δεν απέχει του κυκλικού σχήμαος περισσότερο από 3-7%. Η ακρίβεια της μεθόδου είναι μερικά εκατοστά τοις εκατό.

1.9.2.Μέθοδος της μεγίστης πιέσεως τω φυσαλλίδων

Σύμφωνα με την μέθοδο αυτή, ασκείται πίεση στον τριχοειδή σωλήνα, όπως στο σχήμα. Οταν η πίεση αυξάνει σιγά - σιγά στο άκρο του τριχοειδούς σωλήνα

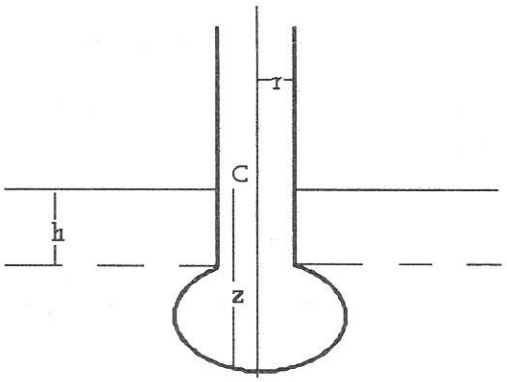
αναπτύσσεται μαι φυσαλλίδα. Παρατηρούμε δε, ότι μόλις πριν την διαφυγή της φυσαλλίδας, η πίεση περνάει από ένα μέγιστο. Αυτό συμβαίνει επειδή η ημισφαιρική σταγόνα που προβάλλει, έχει ελάχιστη ακτίνα καμπυλότητας. Η παρατηρούμενη πίεση της φυσαλλίδας, δίνεται από την :



Σχήμα 1.10: Μέτρηση της επιφανειακής τάσεως με την μέθοδο της μεγίστης πιέσεως των φυσαλλίδων

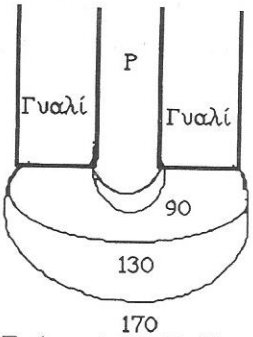
$$P_{max} = (p_l - p_g)\, g\, (h+r) + 2\gamma / r \qquad (1\text{-}57)$$

Από την παραπάνω εξίσωση, είναι δυνατός ο υπολογισμός της επιφανειακής τάσης.



Σχήμα 1.11: Μέτρηση της επιφανειακής τάσεως με την μέθοδο της μεγίστης πιέσεως της φυσαλλίδος. Σχηματισμός της σταγόνας στο άκρο του τριχοειδούς

Για γωνίες επαφής < 90°, η φυσαλλίδα θα σχηματισθεί στην εσωτερική ακτίνα ενώ για γωνίες επαφής > 90°, η φυσαλλίδα σχηματίζεται στην εξωτερική ακτίνα.
Η ύπαρξη καλά καθωρισμένων γωνιών, εξασφαλίζει ότι τα μεγέθη των φυσαλλίδων μέσα στις παραπάνω περιοχές των γωνιών επαφής είναι η ίδια. Η μέθοδος αυτή ενδείκνυται για μετρήσεις της επιφανειακής τάσης σε περιπτώσεις κατά τις οποίες η γωνία επαφής είναι α΄γνωστη. Ακόμα, στην περίπτωση αυτή, ο κίνδυνος μόλυνσης είναι περιωρισμένος λόγω της συνεχώς ανανεούμενης



Σχήμα 1.12: Επίδραση της γωνίας επαφής στην γεωμετρία της σχηματιζομένης σταγόνας

επιφάνειας της σταγόνας. Εκτός από την περίπτωση στην οποία χρησιμοποιούνται λεπτοί τριχοειδείς σωλήνες ($r / a < 0.05$ με $a^2 = 2g / g\Delta\rho$), θα πρέπει να γίνονται διορθώσεις για την σφαιρικότητα του σχήματος της φυσαλλίδας. Μια ακριβέστερη εξίσωση είναι η:

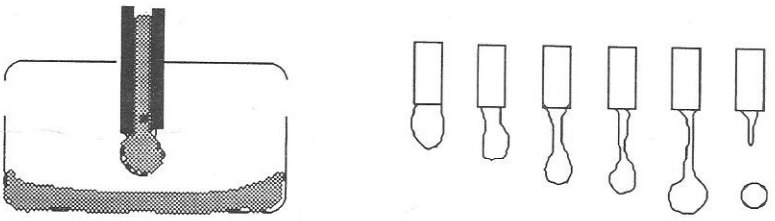
$$a^2 = rH(1 - 2r/ H\text{-}r^2 / 6H^2) \qquad (1\text{-}58)$$

όπου H είναι το ύψος του ρευστού που είναι ισοδύναμο με την πτώση της πίεσης στον μηνίσκο, και όπως και προηγουμένως $a^2 = 2\gamma / g\Delta\rho$.

Εναλλακτικά, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν οι πίνακες των Bashforth και Adams όπως τροποποιήθηκαν από τον Sugden.

1.9.3.Μέθοδος του σταλαγμομέτρου ή του βάρους της σταγόνας

Οταν σχηματίζεται μια σταγόνα στο κάτω μέρος κάθετου σωλήνα. το βάρος (ή όγκος) κατά την στιγμή της αποκόλλησης, εξαρτάται από την επιφανειακή τάση και την ακτίνα του σωλήνα.



Σχήμα 1.13..: Μέτρηση της επιφανειακής τάσης με την μέθοδο του σταλαγμομέτρου

Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα, σύμφωνα με την μέθοδο του σταλαγμομέτρου, στο άκρο ενός σωλήνα, σχηματίζεται σταγόνα, η οποία στην συνέχεια πέφτει σε δοχείο, μέχρι να συλλεγεί αρκετή ποσότητα για τον ακριβή υπολογισμό του ανά σταγόνα βάρους. Σύμφωνα με τον νόμο του Tate, το βάρος μιας σταγόνας θα είναι:

$$W = 2\pi r\gamma \qquad (1\text{-}59)$$

Στην πράξη, η δύναμη της επιφανειακής τάσης, δε δρα κάθετα στο σημείο αποκόλλησης, με αποτέλεσμα μόνο μέρος του υγρού στο άκρο του σωλήνα να πέφτει σαν σταγόνα, όπως φαίνεται στο Σχ. 9β. Προκειμένου να αντιμετωπισθεί το πρόβλημα αυτό, εισάγεται ένας συντελεστής διόρθωσης, f, οπότε το βάρος της σταγόνας, W δίνεται από την:

$$W = 2\pi\gamma rf \qquad (1\text{-}60)$$

όπου r η εξωτερική ακτίνα του σωλήνα αν η γωνία επαφής είναι κάτω των 90, και της εσωτερικής ακτίνας του σωλήνα, σε περίπτωση που η γωνία επαφής είναι μεγαλύτερη από 90°. Τιμές του παράγοντα διόρθωσης συναρτήσει της αδιάστατης ποσότητας r/ V (V ο όγκος της σταγόνας), έχουν προσδιορισθεί από τους Harkins, Brown, και συνοψίζονται στον πίνακα 1.2:

Πίνακας 1.2: Συντελεστές διόρθωσης για την μέθοδο του βάρους της σταγόνας

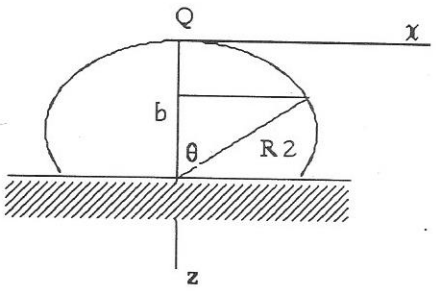
r/ V	f	r/ V	f	r/ V	f
0.000	(1.0000)	0.75	0.6032	1.225	0.656
0.30	0.7256	0.80	0.6000	1.225	0.656
0.30	0.7256	0.80	0.6000	1.25	0.652
0.35	0.7011	0.85	0.5992	1.30	0.640
0.40	0.6828	0.90	0.5998	1.35	0.623
0.45	0.6669	0.95	0.6034	1.40	0.603
0.50	0.6515	1.00	0.6098	1.45	0.583
0.55	0.6362	1.05	0.6179	1.50	0.567
0.60	0.6250	1.10	0.6280	1.55	0.551
0.65	0.6171	1.15	0.6407	1.60	0.535
0.70	0.693	1.20	0.6535		

Οι μετρήσεις, καλό είναι να γίνονται σε περιοχή τέτοια που ο r/ V να παίρνει τιμές μεταξύ 0.70 και 1.00. Στην περιοχή αυτή, ο συντελεστής f μεταβάλλεται λιγώτερο από

2%. Η μέθοδος αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί γι ατον προσδιορισμό επιφανειακών τάσεων υγρού / υγρού, και όπως η προηγούμενη μέθοδος, έχει τα πλεονεκτήματα ότι δεν χρειάζεται να είναι γνωστή η γωνια επαφή και ότι έχουμε επιφάνειες που συνεχώς ανανεώνονται, με συνέπεια ο κίνδυνος μόλυνσης να είναι περιωρισμένος. Το μόνο πρόβλημα που παρουσιάζει η μέθοδος αυτή στην περίπτωση των υγρών, είναι η αργή αποκατάσταση της ισορροπίας.

1.9.3.2.Μέθοδος της σταγόνας (εναποτεθημένης σε επιφάνεια και κρεμάμενης)

Αν έχουμε μια σταγόνα που δεν διαβρέχει την επιφάνεια, στην περίπτωση που είναι επάνω σε επίπεδη επιφάνεια, παρατηρούμε ότι λόγω της βαρύτητας παίρνει σχήμα πεπλατυσμένο. Για τον ίδιο λόγο, μια σταγόνα που κρέμεται παίρνει επίμηκες σχήμα. Το σχήμα της σταγόνας, αντανακλά την ισορροπία των δυνάμεων της βαρύτητας με εκείνες της επιφανειακής τάσης, και άρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση του μεγέθους των επιφανειακών και διεπιφανειακών τάσεων. Ο στατικός χαρακτήρας της επιφάνειας, κάνει την μέθοδο κατάλληλη για την παρατήρηση μακροπρόθεσμων μεταβολών στην επιφανειακή τάση.



Σχήμα 1.14: **Σταγόνα εναποτεθειμένη σε επιφάνεια**

Το σχήμα τόσο της εναποτεθημενης, όσο και της εξηρτημένης σταγόνας, καθορίζονται από το γεγονός ότι η μεταβολή της υδροστατικής πίεσης κατά την κατακόρυφο διεύθυνση εξισορροπείται από ατνίστοιχη μεταβολή στην πίεση Laplace. Στο σημείο Q,

$$\Delta P = 2\gamma / b \qquad (1\text{-}61)$$

όπου b η ακτίνα καμπυλότητας στην κορυφή Q. Στο σημείο P, σε απόσταση z από την κορυφή, η πτώση πίεσης δίνεται από την

$$\Delta P = \gamma(1/R_1 + 1/R_2) = 2\gamma + (p_l - p_g)\, gz \qquad (1\text{-}62)$$

όπου R_1, R_2 οι ακτίνες καμπυλότητας του κυλινδρικής συμμετρίας μηνίσκου. Σε αδιάστατη μορφή η εξ. (1-62) γίνεται:

$$1/(R_1/b) + \sin\theta/(x/b) = 2 + \frac{\Delta pgb^2}{\gamma}(z/b) = 2 + \frac{z}{b}\beta \qquad (1\text{-}63)$$

$$\beta = \Delta pgb^2/\gamma\,,\ R_1 = [1+(dz/dx)^2]^{3/2} / d^2z/dx^2$$

Οι Bashforth, Adams έκαναν αριθμητική ολοκλήρωση των εξισώσεων αυτών για διάφορες τιμές του β. Επειδή είναι δύσκολος ο πειραματικός προσδιορισμός του b οι Bashforth - Adams έδωσαν πίνακες των xe/ b συναρτήσει του β, όπου xe η ισημερινή διάμετρος, δηλ. xe/ b = f(β), οπότε,

$$\gamma = \frac{\Delta pgx_e^2}{\beta[f(\beta)]^2} \qquad (1\text{-}64)$$

Η τιμή του β προσδιορίζεται με σύγκριση του σχήματος της σταγόνας με διάφορα σχήματα για διάφορες τιμές του β από τους πίνακες. Για πολύ μεγάλες σταγόνες, μόνο η διάμετρος της καμπυλότητας στο επίπεδο του χαρτιού, R_1 μπορεί να ληφθεί υπ' όψιν. Στην περίπτωση αυτή, οι εξισώσεις (I-30 μπορούν να λυθούν και η επιφανειακή τάση δίνεται από την :

$$\gamma = \Delta pgh^2/2 \qquad (1\text{-}65)$$

Η εξίσωση (33) παριστά οριακή περίπτωση, όπου h είναι η απόσταση από την κορυφή στην ισημερινή γραμμή της σταγόνας. Στην περίπτωση αυτή, το h είναι ίσο με την σταθερά του τριχοειδούς α. Ο Porter απέδειξε ότι:

$$\frac{h^2}{2x_e^2} - \frac{\alpha^2}{2x_e^2} = 0.3047\,(h^3/x_e^3)\,(1 - 4h^2/x_e^2)$$

$$\text{με } \alpha^2 = 2\gamma/\Delta p\, g \qquad (1\text{-}66)$$

πράγμα που επιτρέπει τον απ' ευθείας υπολογισμό της επιφανειακής τάσης από τα h και x, που μπορούν να μετρηθούν να μετρηθούν με ακρίβεια. Η εξίσωση (I-31) ισχύει και για την κρεμάμενη σταγόνα, με την διαφορά ότι στην περίπτωση αυτή το β ορίζεται ως:

$$\beta = \Delta pgb^2/\gamma \qquad (1\text{-}67)$$

οπότε, για τον υπολογισμό της επιφανειακής τάσης συναρτήσει των εύκολα μετρούμενων ποσοτήτων d_l, d_s η εξίσωση (I-35) μπορεί να δώσει:

$$\gamma = -\Delta\rho g b^2 / \beta = \Delta\rho g d_e^2 / H \qquad (1\text{-}68)$$

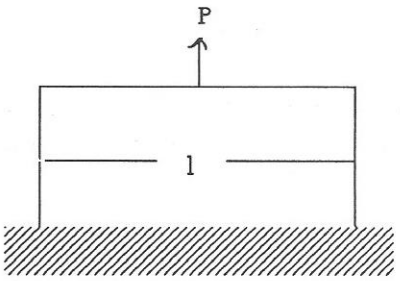
που d_e η ισημερινή διάμετρος της κρεμάμενης σταγόνας, d_s η διάμετρος της σταγόνας σε απόσταση d_e από την άκρη της σταγόνας, και

$$H = -\beta (d_e / b)^2 \qquad (1\text{-}69)$$

Οι πίνακες των Bashforth, Adams έχουν επεξεργασθεί από πολλούς, έτσι ώστε να δίνουν τις τιμές του 1/ H συναρτήσει του $S = d_s / d_e$. Η εφαρμογή της μεθόδου της κρεμάμενης σταγόνας προϋποθέτει μέτρηση των d_s, d_e. Ο λόγος S υπολογίζεται και προσδιορίζεται από τους σχετικούς πίνακες η τιμή του 1/ H. Στην συνέχεια, υπολογίζεται η επιφανειακή τάση με την βοήθεια της εξ. (1-68).

1.9.3.3. Μέθοδος του Wilhelmy

Στην απλή αυτή μέθοδο, της οποίας η αρχή σχηματικά αποδίδεται από το παραπλεύρως σχήμα, ένα πλαίσιο σε σχήμα ορθογωνίου παραλληλογράμμου από γυαλί, λευκόχρυσο ή μίκα.



Σχ. 1.15.: Μέθοδος Wilhelmy για την μέτρηση της επιφανειακής τάσης

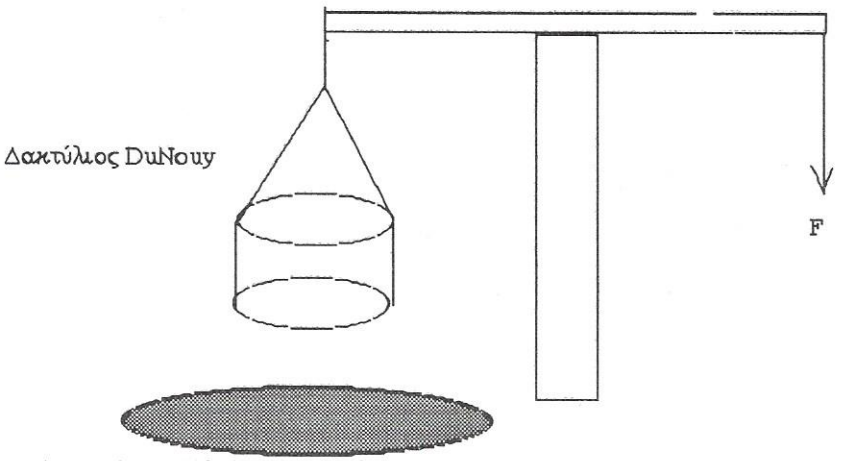
εξαρτάται από ζυγό και βυθίζεται στο προς μέτρηση υγρό. Προσδιορίζεται το βάρος του πλαισίου ξηρού, P_D, και στην συνέχεια πάλι, το βάρος του όταν είναι σε επαφή με την επιφάνεια, P_T. Ας σημειωθεί εδώ ότι P είναι δύναμη και όχι πίεση. Η διαφορά μεταξύ των δύο βαρών, θα είναι η επιφανειακή τάση επί την περίμετρο του πλαισίου που έχει διαβραχεί. Για λεπτό πλαίσιο και μηδενική γωνία επαφής:

$$\gamma = (P_T - P_D) / 21 \qquad (1\text{-}69)$$

Στην περίπτωση που το πλαίσιο βυθίζεται στο υγρό, χρειάζεται διόρθωση λόγω άνωσης. Η μέθοδος αυτή είναι απλή και ακριβής και δεν απαιτεί συντελεστές διόρθωσης.

1.9.3.4. Μέθοδος του δακτυλίου du Nouy

Στην μέθοδο αυτή, μετρείται η δύναμη P_T, που χρειάζεται για την αποκόλληση ενός δακτυλίου από την επιφάνεια ενός υγρού, με την προϋπόθεση ότι είναι γνωστό το βάρος του δακτυλίου ξηρού.



Σχήμα 1.16: Μέθοδος δακτυλίου du Nouy για τον προσδιορισμό της επιφανειακής τάσης υγρών

Σε πρώτη προσέγγιση, υποτίθεται ότι η δύναμη αποκόλλησης $P_T - P_D$ είναι το γινόμενο της επιφανειακής τάσης επί το μήκος της περιφέρειας του κυκλικού δακτυλίου, δηλαδή:

$$P_N = P_T - P_D = 4\pi R\gamma_\alpha \qquad (1\text{-}70)$$

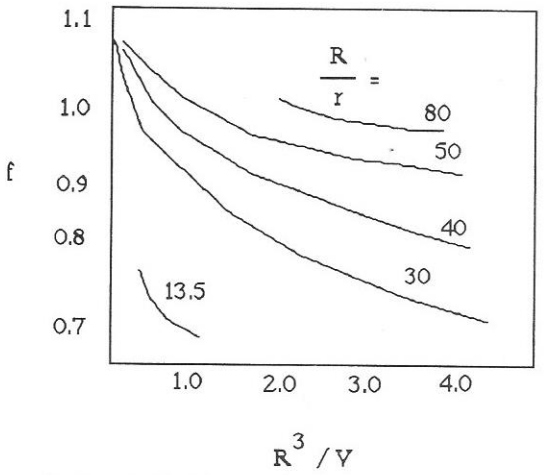
Στην μέθοδο ατυή υπεισέρχεται σοβαρό σφάλμα επειδή κατά την στιγμή της αποκόλλησης, η ασκούμενη δύναμη της επιφανειακής τάσης δεν είναι κάθετη και ακόμα, επειδή μαζί με τον δακτύλιο ανυψώνεται και ποσότητα υγρού. Οι Harkins, Jordan W.D. Harkins, H.F. Jordan, J. Am. Chem. Soc. 52, 1951 K(1930) έδωσαν εμπειρικούς συντελεστές διόρθωσης, έτσι ώστε

$$\gamma = \gamma_\alpha f \qquad (1\text{-}71)$$

Οι αναλυτικοί πίνακες φαίνονται στο παρακάτω σχήμα γραφικά (R είνια η διάμετρος του δακτυλίου και V ο όγκος του μηνίσκου). Οι Zuidema - Waters (Ind. Eng. Chem. 13, 312 (1941)) έδωσαν για τον συντελεστή διόρθωσης την παρακάτω σχέση:

$$(f - 0.725) = 0.01452\,\gamma / (2pR)\,\Delta p$$
$$- 1.679\,(r / R) + 0.04534 \qquad (1\text{-}72)$$

Η μέθοδος του δακτυλίου είναι εύκολη, ο δε δακτύλιος κατασκευάζεται συνήθως από κράμα Pt-Ir έτσι ώστε να μπορεί να καθαρίζεται εύκολα στην οξειδωτική φλόγα λύχνου Bunsen. Θα πρέπει να δίνεται προσοχή ώστε η γωνία επαφής να είναι μηδέν, ο δακτύλιος να είναι παράλληλος με την επιφάνεια του υγρού και η επιφάνεια του υγρού να μη εμφανίζει δονήσεις.



Σχήμα 1.17: Γραφική απεικόνιση συντελεστή διόρθωσης για την μέθοδο του δακτυλίου Du Nouy

1.10.Επιφανειική τάση και δομή της επιφανείας των στερεών

Κατά τρόπο ανάλογο με τα υγρά, επιφανειακή τάση έχουν και τα στερεά. Στην περίπτωση των στερεών όμως, η αντίσταση που παρουσιάζεται στην έκταση της επιφάνειας δεν οφείλεται στην επιφανειακή ενέργεια Gibbs μόνον, αλλά και σε ελαστικές δυνάμεις μέσα στο στερεό. Στο γεγονός αυτό οφείλεται η αδυναμία χρησιμοποίησης των τεχνικών που χρησιμοποιούνται στα υγρά, για τον προσδιορισμό της επιφανειακής τάσης των στερεών, όπου ο όρος "επιφανειακή τάση" είναι ταυτόσημος με τον όρο "επιφανειακή ελευθέρα ενέργεια Gibbs", και μόνον σε ειδικές περιπτώσεις με ενέργεια που χρειάζεται για να δημιουργηθεί μια καινούργια επιφάνεια με άπλωμα ή με την ανά μονάδα μήκους δύναμη που χρειάζεται προκειμένου να παεμποδισθεί η αυθόρμητη ελάττωση του εμβαδού της επιφανείας. Η επιφανειακή τάση ενός στερεού μπορεί να μετρηθεί με έκταση ("τράβηγμα") της επιφάνειας, μόνον όταν τα άτομα ή τα μόριά του μεταναστεύουν πολύ γρήγορα και όταν ή έκταση της επιφάνειας του στερεού παράγεται πολύ αργά. Με τον τρόπο αυτό

μετρήθηκαν οι επιφανειακές τάσεις του χαλκού και του χρυσού σε θερμοκρασίες οντά στα αντίστοιχα σημεία τήξεως (1083° C και 1063° C αντίστοιχα) και βρέθηκαν 1370 και 1400 dyne / cm αντίστοιχα, με την μέτρηση του βάρους που χρειάζοταν για να παρεμποδισθεί η βράχυνση ενός σύρματος Cu ή Au. Αλλος τρόπος άμεσης μέτρησης της επιφανειακής ενέργειας είναι η μέτρηση του έργου που χρειάζεται για το σχίσιμο ενός κρυστάλλου. Συγκεκριμένα, για την μίκα που έχει καλά καθωρισμένα επίπεδα σχισίματος, ώστε να σχίζεται σε μεγάλα φύλλα πάχους υποπολλαπλασίων του χιλιοστού, ισχύει η σχέση:

$$2\gamma = T^2 x / 2E \qquad (1\text{-}73)$$

όπου T η τάση σε φύλλο πάχους x, το οποίο σχίζεται και E το μέτρο της ελαστικότητας. Κατά βάση αντισταθμίζεται η ενέργεια επιφανειακής τάσης για τις δύο φάσεις που δημιουργούνται με τη ελαστική ενέργεια ανά τετραγωνικό εκατοστό. Η όλη πορεία δεν είναι τέλεια αντιστρεπτή, οπότε οι τιμές που παίρνονται και στην περίπτωση αυτή είναι πρεγγιστικές. Οι τιμές που βρέθηκαν γι ατην επιφανειακή ενέργεια είναι 375 erg/ cm στον αέρα και 4500 erg/ cm στο κενό. Η διφορά μεταξύ των δύο τιμών αντανακλά το έργο συγκόλλησης των δύο επιφανειακών τ΄σεων, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και η εξίσωση Kelvin όπου χρησιμοποιείται η ευξημένη τάση ατμών ή η διαλυτότητα των μικρών κρυστάλλων. Στην περίπτωση των σφαιρικών κρυστάλλων ουσίας που ιονίζεται τελείως σε διάλυμα, η κατάλληλη μορφή της εξισώσεως Kelvin είναι η:

$$\nu RT\ln(C_\tau / C_0) = \frac{2\gamma\overline{V}}{\tau} \qquad (1\text{-}74)$$

όπου ν ο αριθμός των ιόντων ανά μόριο διαλελυμένης ουσίας, R η σταθερά των αερίων, T η απόλυτη θερμοκρασία, C η διαλυτότητα της διαλελυμένης ουσίας σε επαφή με κρυστάλλους ακτίνας τ, C_0 η διαλυτότητα της διαλελυμένης ουσίας σε επαφή με κρυστάλλους ακτίνας r, C, η διαλυτότητα της διαλελυμένης ουσίας σε επαφή με επίπεδη επιφάνεια διαλελυμένης ουσίας, $\overline{V}$, ο γραμμομοριακός όγκος της διαλελυμένης ουσίας στην στερεά κατάσταση και r η ακτίνα των κρυστάλλων υποτιθεμένων σφαιρικών. Επειδή υποννοείται ότι όλος ο κρύσταλλος βρίσκεται σε ισορροπία, μπορούμε να υποθέσουμε ότι η επιφανειακή τάση και η ελεύθερη ενέργεια, είναι ίσες. Εστι, κατ ' αρχήν, οι μικροί κρύσταλλι θα πρέπει να έχουν μεγαλύτερη διαλυτότητα σε σχέση με τους μεγάλους κρυστάλλους. Αυτό έχει σαν συνέπεια την αύξηση των μεγαλυτέρων κρυστάλλων σε βάρους των μικρών. Αυτή είναι και η βάση του φαινομένου της ωριμάνσεως των κρυστάλλων κατά ostwald (Ostwald ripening). Οταν έχουμε ένα δυσδιάλυτο άλας που διϊσταται σε ν_+ κατιόντα M, και ν_- ανιόντα A, η διαλυτότητα S, θα είναι:

$$S = \frac{(M)}{\nu_+} = \frac{(A)}{\nu_-} \qquad (1\text{-}75)$$

η ενεργότητα δε της διαλελυμένης ουσίας είναι:

$$\alpha = (M)^{\nu} (A)^{\nu} = S^{(\nu_+ + \nu_-)} (\nu_+)^{\nu} (\nu_-)^{\nu} \qquad (1\text{-}76)$$

Παραλείποντας τους συντελεστές ενεργότητας, αντικατάσταση στην εξίσωση Kelvin δίνει:

$$RT(\nu_+ + \nu_-) \ln(S/S) = 2\gamma V/r \qquad (1\text{-}77)$$

Οι μελέτες που έχουν γίνει σε άλατα έχουν δώσει διάφορα, πολλές φορές αλληλοσυγκρουόμενα αποτελέσματα. Εστι, για το $SrSO_4$ έχει βρεθεί ότι είναι 85 erg/ cm^2 ενώ για το BaSO (0.1 μ) 1250 erg/ cm^2. Επίσης, η εξίσωση Kelvin εξηγεί το γιατί για τον σχηματισμό μιας νέας φάσης, απουσία ξένων επιφανειών, προϋποθέτεαι πολύ ψηλές τιμές υπερκορεσμού, που ξαθορίζουν την κινητήρια δύναμη για τον σχηματισμό νέας φάσης.

Μια άλλη τεχνική υπολογισμού της επιφανειακής ενέργειας των στερεών κάνει χρήση του γεγονότος ότι η θερμότητα διαλύσεως μικρών κρυστάλλων περιλαμβάνει μια επιπρέσθετη συνεισφορά που οφείλεται στην επιφανειακή ενέργεια. Την τεχνική αυτή θα δούμε διεξοδικώτερα στην συνέχεια.

Τα περισσότερα δεδομένα επιφανεικών ενεργειών βασίζονται σε θεωρητικούς υπολογισμούς. Ο απλούστερος από αυτούς παίρνει υπ' όψη τις επιδράσεις μόνο των γειτονικών μορίων και θεωρεί ότι κατά το σχίσιμο ενός κρυστάλου, σπάζουν ορισμένοι δεσμοί, ανάλογα με την δομή του κρυσταλλικού πλέγματος. Κατά την εξάτμιση σπάζουν όλοι οιο δεσμοί, οπότε η ελεύθερη ενέργεια της επιφάνειας είναι ένα μέρος της ελεύθερης ενέργειας εξάτμισης, που μπορεί να υπολογισθεί. Εστι, π.χ. στην περίπτωση του πάγου, κατά προσέγγιση $1cm^3 = 6x10^{23} / 20$ molecules = $3x10^{22}$ molecules και στην επιφάνεια ανά cm^2 θα έχουμε: (3E22) = 10 μόρια. Σπάζουν 1/ 6 δεσμών, δηλαδή σύνολο επιφανείας 2 cm^2 10^{15} / 12 μόρια εξατμίζονται και καθορίζουν την επιφανειακή ενέργεια ανά cm^2. Θερμότητα εξάχνωσης περ. 600 cal/ g περ. 600 cal/ cm^3= (600/ 3E22)x4.2E7 (erg/ moles)x(1E15/ 12) = 70 erg/ cm^2. Από την θερμότητα διαλύσεως μπορεί να γίνει ο υπολογισμός της επιφανειακής ενέργειας από τις σχέσεις:

$$H_T = H_{298} + (1/A) \int \Delta C dT$$

$$S = (1/A) \int \Delta C \, d\ln T$$

$$\gamma = H - TS \qquad (1\text{-}78)$$

Επιφανειακή τάση από θερμότητες διαλύσεως

Για μεγάλους κρυστάλλους, τα επιφανειακά φαινόμενα είναι αμελητέα, οπότε η θερμότητα διαλύσεως ανά γραμμάριο υλικού, είναι:

$$H_{\mu\varepsilon\gamma} = TS_{\mu\varepsilon\gamma} \qquad (1\text{-}78)$$

όπου $H_{\mu\varepsilon\gamma}$ η θερμότητα διαλύσεως ανά γραμμάριο μεγάλων κρυστάλλων, $S_{\mu\varepsilon\gamma.}$, η εντροπία διάλυσης μεγάλων κρυστάλλων και T η απόλυτη θερμοκρασία. Για τους μικρούς κρυστάλλους:

$$H_{\mu\iota\kappa\rho.} = TS_{\mu\iota\kappa\rho.} + \gamma A \qquad (1\text{-}79)$$

όπου A η επιφάνεια ανά γραμμάριο του υλικού και γ η επιφανειακή του τάση. Αφαίρεση κατά μέλη και διαίρεση δια του A δίνει την επιφανειακή περίσσεια ενθαλπίας, δηλ.

$$h_s = TS_s + g \qquad (1\text{-}80)$$

όπου h_S η περίσσεια ενθαλπίας ανά μονάδα επιφανείας

$$= (H_{\mu\iota\kappa\rho.} - H_{\mu\varepsilon\gamma.}) / A$$

και S_S η περίσσεια εντροπίας ανά μονάδα επιφανείας,

$$= (S_{\mu\iota\kappa\rho.} - S_{\mu\varepsilon\gamma.}) / A$$

Σύμφωνα με την εξ. (1-79) η επιφανειακή τάση μπορεί να υπολογισθεί αν προσδιορισθούν χωριστά οι διαλυτότητες μικρών και μεγάλων κρυστάλλων (γνωστής επιφάνειας) συναρτήσει της θερμοκρασίας, και γίνει προεκβολή της περίσσειας ενθαλπίας σε T = 0. Αν μετρήσουμε την διαφορά θερμοχωρητικότητας ΔC μεταξύ μικρών και μεγάλων κρυστάλλων, οι επιφανειακές περίσσειες ενθαλπίας και εντροπίας, μπορούν να υπολογισθούν συναρτήσει της θερμοκρασίας ακι από τα αποτελέσματα αυτά, η επιφανειακή τάση συναρτήσει της θερμοκρασίας.

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P \quad \text{και} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T} \qquad (1\text{-}81)$$

οπότε

$$h_s(T) = h_{s,298} + \frac{1}{A}\int_{298}^{T} \Delta C_P \, dT \qquad (1\text{-}82)$$

$$S_S(T) = \frac{1}{A}\int_{0}^{T} (\Delta C_P / T) \, dT \qquad (1\text{-}83)$$

Ετσι, υπολογίστηκαν οι τιμές 1090 erg/ cm^2 και 276 erg/ cm^2 για τα MgO και NaCl αντίστοιχα. Ενα είδος στερεών των οποίων η συνοχή οφείλεται κατά πρώτο λόγο στις δυνάμεις van der Waals ή σε συνδυασμό των δυνάμεων αυτών με δυνάμεις Coulomb είναι οι κρύσταλλοι των ευγενών αερίων. Αν οι θέσεις στο πλέγμα είναι κατειλημμένες από άτομα ή μονοσθενή ιόντα, δεν υπάρχουν φαινόμενα προσανατολισμού, και οι υπολογισμοί γίνονται ευκολώτερα. Σε 0° K οι επιφανειακές ενέργειες των ευγενών αερίων δίνονται από τον πίνακα 1.3:

Πίνακας 1.3. Επιφανειακή ενέργεια ευγενών αερίων

Αέριο	E / erg/ μόριο ατμού	E στερεού erg/cm^2			$E_{υγρού}$
		(100)	(110)	(111)	erg/cm^2
Ne	4.08E14	21.3	20.3	19.7	15.1
Ar	13.89	46.8	44.6	43.2	36.3
Kr	19.23	57.2	54.5	52.8	
Xe	26.87	67.3	64.1	62.1	

Οπως φαίνεται, με εξαίρεση τα ευγενή αέρια στα οποία οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ γειτονικών μορίων είναι ασθενείς, η επιφανειακή τάση των στερεών είναι κατά πολύ υψηλότερη από εκείνη των υγρών.

1.11.Η Δομή της επιφανείας των στερεών

Αντίθετα με τις επιφάνειες των υγρών, οι επιφάνειες τω στερεών είναι σπάνια επίπεδες και ομογενείς σε ατομική κλίμακα. Οι ιδιότητες της επιφανείας μορεί να επηρρεασθούν από ατέλειες του πλέγματος, δομικές ατέλειες, ακαθαρσίες, προσροφημένα ξένα μόρια, επιφανειακή ταχύτητα κτλ. Ετσι, η γνώση της δομής της επιφάνειας είναι βασική προϋπόθεση για την ερμηνεία της συμπεριφοράς τω στερεών. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τον σκοπό αυτό είναι ποικίλες:

1. *Χημικές μέθοδοι*, όπως π.χ. στην περίπτωση του ενεργού άνθρακα ή των οξειδίων, όπου με ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις μπορεί να γίνει η ανίχνευση της ύπαρξης όξινων ή βασικών ομάδων στην επιφάνεια.
2. *Φασματοσκοπία υπερύθρου*. Ιδιαίτερα χρήσιμη για την διερεύνηση ομάδων όπως π.χ. -OH στην επιφάνεια των στερεών.
3. *Μαγνητικός πυρηνικός συντονισμός (NMR)*. Χρησιμοποιείται ιδιαίτερα στην περίπτωση του νερού. Στην περίπτωση πρωτεϊνών στο νερό είναι πιθανόν ότι γύρω από το πρωτεϊνικό μόριο υπάρχει μια διευθέτηση των μορίων του νερού. Στην περίπτωση του silica gel βρέθηκε ότι το πρώτο μισό μονόστρωμα του νερού συνδέεται με μια πολύ

σταθερή μορφή που προϋποθέτει την ύπαρξη δομής του δεσμευμένου νερού, όμοιας με εκείνη του πάγου.

5. *Ισόθερμοι προσρόφησης.* Δίνουν πληροφορίες για την όλη επιφάνεια, τον βαθμό ανωμαλίας της επιφάνειας, την κατανομή του μεγέθους των πόρων και την ετερογένεια της επιφάνειας.

6. *Σκέδαση ηλεκτρονίων χαμηλης ενέργειας (LEED).* Σχετικά νέα τεχνική, σύμφωνα με την οποία ηλεκτρόνια χαμηλής ενέργειας (50-100 Volts) που μόλις διεισδύουν στα επιφανειακά στρώματα των υλικών, χρησιμοποιούνται για την λήψη φασμάτων σκέδασης. Λόγω της χαμηλής ενέργειας των ηλεκτρονίων, χρειάζεται πολύ ψηλό κενό (10^{-10} Torr). Είναι επίσης δυνατό να προσδιορίσουμε τα φάσματα σκέδασης μετά την προσρόφηση ξένων μορίων, προκειμένου να πάρουμε πληροφορίες σχετικά με την προσρόφηση των μορίων αυτών.

7. *Ελλειψομετρία.* Χρήσιμη τεχνική για ανακλώσες επιφάνειες. Επίπεδο πολωμένο φως ανακλάται από την επιφάνεια και έτσι το πάχος και ο δείκτης διάθλασης πορσδιορίζεται από την ελλειπτικότητα της ανακλώμενης δέσμης. Η ελλειπτικότητα αυτή θα είναι διαφορετική αν έχει γίνει προσρόφηση.

Οι παραπάνω τεχνικές 1- 7, είναι τεχνικές που δίνουν πληροφορίες για το σύνολο των επιφανειών. Πιό λεπτομερειακές πληροφορίες γι αμέρη των επιφανειών παίρνονται με τεχνικές μικροσοπίας¨

8. *Το οπτικό μικροσκόπιο*, με αναλυτικότητα 0.2 μ (2,000 A), μπορεί να δώσει χρήσιμες πληροφορίες γι ατην επιφάνεια.

9. *Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο*, στο οποίο δέσμη ηλεκτρονίων πρώτα περνάει μέσα από το δείγμα και στην συνέχεια εστιάζεται με την βοήθεια ηλεκτρικών και μαγνητικών πεδίων, με αποτέλεσμα να έχουμε μεγενθυμένη εικόνα σε μια οθόνη. Η αναλυτικότητα του οργάνου αυτού φτάνει τα 5 - 10 A, δηλ. περίπου σε μοριακές διαστάσεις.

10. *Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope - SEM)*, θυσιάζει την αναλυτικότητα σε όφελος του βάθους πεδίου. Μια λεπτή δέσμη ηλεκτρωνίων σαρώνει την επιφάνεια και τα σκεδαζόμενα ηελκτρόνια (είτε ακτίνες Χ είτε φωταύγεια) καταγράφονται και σαρώνονται στην ίδια αλλά μεγενθυμένη μορφή στην οθόνη.

11. *Μικροσκοπία πεδίου εκπομπής (Field Emission Microscopy).* Μια πολύ μικρή σφαιρική επιφάνεια ακτίνας 0.1 μ, τοποθετείται σε πεδίο 10,000 V σε μια πολύ μεγάλη σφαίρα που γίνεται άνοδος. Το πεδίο στην άκρη της ράβδου είναι 10^9 V/ cm και είναι αρκετό για να τραβήξει ηλεκτρόνια από την επιφάνεια. Ο παράγοντας μεγένθυσης είναι ίσος με τον λόγο των ακτίνων και μπορεί να φθάσει τις τιμές της τάξης του 10^6. Η τεχνική αυτή δίνει υψηλή αναλυτική ικανότητα, ώτε να μπορεί κανείς να δει τα συγκεκριμένα άτομα.

12. *Ιονική μικροσκοπία πεδίου (Field Ion Microscopy).* Η τεχνική αυτή είναι κατά βάση η ίδια με την μικροσκοπία πεδίου εκπομπής, με την διαφορά ότι η πολικότητα είναι αντίθετη στην περίπτωση αυτή και υπάρχει και αέριο, συνήθως ήλιο. Λόγω του υψηλού πεδίου, το He ιονίζεται και επιταχύνεται προς την οθόνη σαν θετικό ιόν.

1.12. Διαμοριακές Δυνάμεις

Επειδή μας ενδιαφέρουν πρώτιστα οι δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ των κολλοειδών σωματιδίων, οι οποίες απορρέουν από τις δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ των μορίων από τα οποία αποτελούνται, θα πρέπει να εξετάσουμε τις διαμοριακές δυνάμεις.

Δυνάμεις μεταξύ μη πολικών μορίων ήταν γνωστό ότι υπήρχαν από την θεμελιώδη εργασία του van der Waals το 1873, ενώ η εξήγησή τους με την βοήθεια κβαντομηχανικών υπολογισμών έγινε αρκετά αργότερα από τον London (1930), σύμφωνα με τον οποίο, οι δυνάμεις αυτές οφείλονται στην δημιουργία παροδικών διπόλων στα μόρια λόγω της κινήσεως των ηλεκτρονίων. Σύμφωνα με τους θεωρητικούς υπολογισμούς, η ελκτική δύναμη που ασκείται μεταξύ δύο μορίων αυξάνει όσο τα μόρια πλησιάζουν και είναι αντιστρόφως ανάλογη της εβδόμης δυνάμεως της μεταξύ τους αποστάσεως:

$$F = -A / r^7 \qquad (1\text{-}89)$$

Το έργο το οποίο γίνεται κατά τον διαχωρισμό δύο μορίων, από μία απόσταση d στο άπειρο, με την προϋπόθεση ότι γίνεται με αντιστρεπτό τρόπο, θα είναι:

$$\Delta W = -\int_d^\infty F dr = A\int_d^\infty (1/r^7)\, dr = A/6d^6 = A'/d^6 \qquad (1\text{-}90)$$

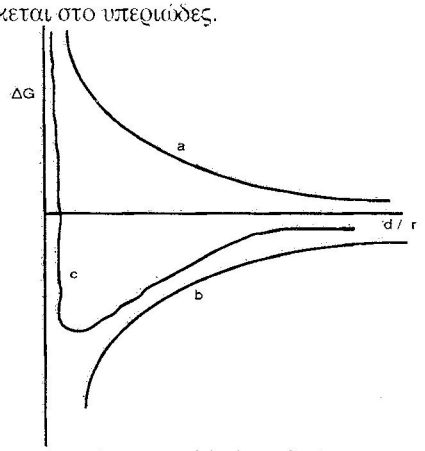
Επιλέγοντας δε σαν μηδέν της κλίμακας της ενέργειας την ενέργεια σε άπειρη απόσταση (πλήρης διαχωρισμός), η ελεύθερη ενέργεια έλξης μεταξύ δύο μορίων που βρίσκονται σε απόσταση d, θα είναι:

$$\Delta G = -\Delta W = -A'/d^6 \qquad (1\text{-}91)$$

και παρίσταται σχηματικά από το σχήμα 1.5. Η σταθερά A΄ σχετίζεται με την φύση των μορίων με την βοήθεια κβαντιμηχανικών ιδιοτήτων που εκφράζονται συναρτήσει πειραματικών μεγεθών. Μια έκφραση που χρησιμοποιείται π.χ. από τον London, δίνει την τιμή του A΄ για την αλληλεπίδραση δύο ίδιων μορίων ως:

$$A' = (3/4)\, h\nu\alpha^2 \qquad (1\text{-}92)$$

όπου α είναι η πολωσιμότητα του μορίου, h, η σταθερά του Plack (6.63×10^{-34} Js) και ν η χαρακτηριστική συχνότητα που είναι αυτή που αντιστοιχεί στο πρώτο δυναμικό ιονισμού και που βρίσκεται στο υπεριώδες.



Σχήμα 1.18. Δυναμική ενέργεια αλληλεπιδράσεως μεταξύ δύο μορίων σε απόσταση d (a) Ελξη κατά van der Waals (b) Απωση Born (c) Συνολικό διαμοριακό δυναμικό

Για δύο ανόμοια μόρια 1 και 2, θα έχουμε:

$$A_{12} = (3/2)\, h \left| \frac{\nu_1 \nu_2}{\nu_1 + \nu_2} \right| \alpha_1 \alpha_2 \qquad (1\text{-}93)$$

Η ελκτική δύναμη αυξάνει και η αντίστοιχη ελεύθερη ενέργεια γίνεται πιο αρνητική καθώς τα δύο μόρια προσεγγίζουν το ένα το άλλο. Οταν όμως πλησιάσουν πολύ, τότε αρχίζουν να αλληλεπιδρούν τα ηλεκτρονιακά τους νέφη. Εάν δε τα ηλεκτρόνιά τους βρίσκονται σε αντιδεσμικά τροχιακά, τότε δημιουργούνται απωστικές δυνάμεις που συνεπάγονται αύξηση της ενέργειας, η οποία και γίνεται άπειρη όταν τα ηλεκτρονικά νέφη αλληλοδιεισδύουν. Η απωστική αυτή δύναμη (πολλές φορές ονομάζεται *άπωση Born)* θα έχει την μορφή:

$$F = B\, e^{-ad} \qquad (1\text{-}94)$$

όπου a και B είναι σταθερές που οδηγούν σε συνεισφορά του διαμοριακού δυναμικού σε απόσταση d, ίση με:

$$\Delta G = (B/a)\, e^{-ad} \qquad (1\text{-}95)$$

Η αλγεβρική επεξεργασία των προβλημάτων που περιλαμβάνουν διαμοριακά δυναμικά απλουστεύεται, αν χρησιμοποιήσουμε την εξής προσεγγιστική μορφή του απωστικού δυναμικού:

$$\Delta G = B' / d^{12} \qquad (1\text{-}96)$$

που παριστάνεται γραφικά από την καμπύλη a του προηγουμένου σχήματος. Η ολική ενέργεια του συστήματος των δύο μορίων θα δίνεται από το άθροισμα των δύο συνεισφορών των δύο δυνάμεων:

$$\Delta G = \Delta G_{\alpha\pi} + \Delta G_{\epsilon\lambda\kappa\tau.} = (B' / d^{12}) - (A' / d^{6}) \qquad (1\text{-}97)$$

Η παραπάνω έκφραση είναι γνωστή σαν **δυναμικό Lennard-Jones**. Αντί να χρησιμοποιήσουμε τις σταθερές A΄ και B' είναι πιό εύχρηστο να χρησιμοποιούμε στην παραπάνω έκφραση το βάθος του φρέατος δυναμικού, ε_{min} και την απόσταση r_o, στην οποία το δυναμικό είναι μηδέν.

1.13.Δυνάμεις μεταξύ των σωματιδίων κολλοειδών αιωρημάτων

Ενας τρόπος για τον υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των σωματιδίων, είναι να υποθέσουμε ότι κάθε μόριο του ενός σωματιδίου αλληλεπιδρά με ένα μόριο του άλλου σωματιδίου σύμφωνα με το δυναμικό Lennard - Jones και ότι η ολική ελεύθερη ενέργεια αλληλεπιδράσεως προκύπτει σαν άθροισμα των συνεισφορών από όλους τους δυνατούς συνδυασμούς μορίων στα σωματίδια. Η απωστική συνεισφορά μπορεί να αγνοηθεί, εκτός από τα μόρια εκείνα που βρίσκονται στις απέναντι επιφάνειες. Η απλούστερη από μαθηματικής απόψεως περίπτωση είναι αυτή δύο σκληρών, επιπέδων και απείρου επιφανείας επιφανειών που βρίσκονται σε απόσταση H μεταξύ τους. Στην περίπτωση αυτή, αποδείχτηκε από τον Hamaker ότι ανά μονάδα επιφανείας:

$$\Delta G_{\epsilon\lambda\kappa\tau.} = A_H / (12 \pi H^2) \qquad (1\text{-}98)$$

όπου A_H είναι η σταθερά του Hamaker, της οποίας η τιμή συνδέεται με εκείνην του A΄, και δίνεται από την:

$$A_H = (3 / 4) h\nu\alpha^2\pi^2q^2 = A'\pi^2q^2 \qquad (1\text{-}99)$$

όπου q είναι ο αριθμός των μορίων ανά μονάδα όγκου των σωματιδίων. Παρόμοιος υπολογισμός για δύο ισομεγέθεις σφαίρες ακτίνας α δίνει κατά προσέγγιση, όταν οι σφαίρες είναι κοντά:

$$\Delta G_{\epsilon\lambda\kappa\tau.} = - (A_H\alpha/ 12H) [1+(3/ 4)H/ \alpha + \text{ανωτ. τάξεως όροι}] \qquad (1\text{-}100)$$

Οι παραπάνω εξισώσεις φανερώνουν ότι οι έλξεις μεταξύ των σωματιδίων ελαττώνονται πολύ πιο αργά σε σχέση με τις αντίστοιχες δυνάμεις μεταξύ των μορίων. Η μακρά εμβέλεια των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των κολλοειδών σωματιδίων είναι καθοριστικής σημασίας για τις ιδιότητές τους. Αν λάβουμε υπ όψιν και τις μακράς εμβέλειας απώσεις, τότε η εικόνα των καμπυλών ελευθέρας ενέργειας είναι αυτή που δόθηκε στα προηγούμενα σχήματα.

Επειδή οι δυνάμεις αλληλεπίδρασης μεταξύ των σωματιδίων είναι πολύ μακράς εμβέλειας σε σχέση με τις αντίστοιχες δυνάμεις μεταξύ μορίων, θα πρέπει να λάβουμε υπ όψιν και ένα επιπλέον παράγοντα. Στην θεωρία του London οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων θεωρούνται ότι συμβαίνουν στιγμιαία. Το ηλεκτρομαγνητικό όμως πεδίο που δημιουργείται από ένα μόριο λόγω των κινουμένων ηλεκτρονίων μεταδίδεται με την ταχύτητα του φωτός. Υπάρχει όμως μια καθυστέρηση μεταξύ εκπομπής, συλλήψεως από άλλο μόριο και ανταπόκρισής του η οποία θα ληφθεί και πάλι από το πρώτο μόριο. Εν τω μεταξύ, αν τα μόρια βρίσκονται και σε κάποια απόσταση μεταξύ τους, η ηλεκτρονική κατάσταση του πρώτου μορίου θα έχει μεταβληθεί. Προκειμένου όμως για μόρια τα σχετικά χρονικά διαστήματα είναι τέτοια που μπορούν τα φαινόμενα αυτά να παραβλεφθούν. Οταν όμως πρόκειται για σωματίδια τα φαινόμενα αυτά είναι σημαντικά. Για αποστάσεις της τάξεως των 10 nm μεταξύ των σωματιδίων, το φαινόμενο αυτό *της επιβράδυνσης* είναι σημαντικό και είναι η αιτία που η αλληλεπίδραση μειώνεται απότομα σε σύγκριση με την ελάττωση σε μικρότερες αποστάσεις. Οπως είδαμε, αρχικά, η ενέργεια αλληλεπίδρασης ανάμεσα σε δύο πλάκες ελαττώνεται ανάλογα με το H^{-2}. Σε μεγαλύτερες αποστάσεις, οπότε οι δυνάμεις "παρεμποδίζονται" η ελάττωση γίνεται ανάλογα με το H^{-3}. Παρόλο που το φαινόμενο της επιβράδυνσης είναι σημαντικό για τις ποσοτικές θεωρίες που περιγράφουν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των κολλοειδών, δεν μεταβάλλουν σε τίποτα την εικόνα που έχουμε αναπτύξει ως τώρα.

Σύμφωνα με τη ηλεκτροστατική θεωρία η δύναμη μεταξύ δύο φορτίων q_1, q_2 σε απόσταση d στο κενό, είναι:

$$F = \frac{q_1 q_2}{4\pi\varepsilon_o d^2} \qquad (1\text{-}101)$$

Αν τα q_1, q_2 είναι ομόσημα έχουμε άπωση ενώ αν είναι ετερόσημα έχουμε έλξη. Αν υπάρχει γύρω από τα φορτία ένα μέσο, θα έχει σαν αποτέλεσμα την ελάττωση της δυνάμεως που ασκούνται κατά ένα παράγοντα:

$$\varepsilon_r = \varepsilon / \varepsilon_o \qquad (1\text{-}102)$$

που είναι η διηλεκτρική σταθερά (ή σχετική διαπερατότητα). Το έργο που γίνεται για να έρθουν κοντά τα δύο φορτία:

$$\Delta G^{\eta\lambda} = \Delta W = -\int_{\infty}^{h} F dh = q_1 q_2 / (4\pi\varepsilon d) \qquad (1\text{-}103)$$

που αποτελεί το μέτρο της ηλεκτρικής συνεισφοράς στην ελεύθερη ενέργεια σε φάση με αυτήν σε άπειρη απόσταση. Τα φορτία q_1, q_2 μπορούμε να υποθέσουμε ότι

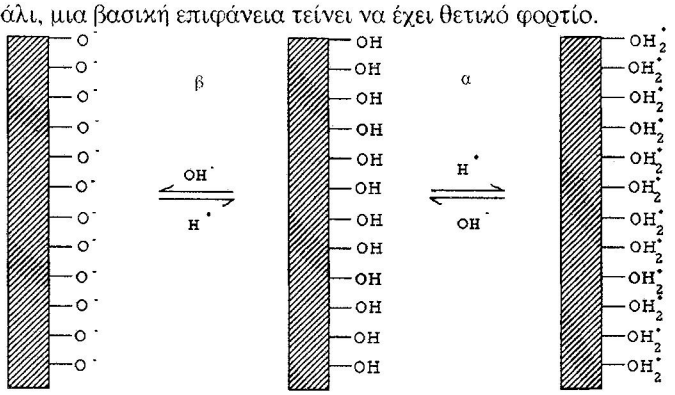
δημιουργούν ηλεκτρικό πεδίο σε σημείο d τέτοιο ώστε το έργο που χρειάζεται για να φέρουμε ένα σημειακό φορτίο στο σημείο αυτό είναι $q_1 / (4\pi\varepsilon d)$. Το πεδίο αυτό ονομάζεται ηλεκτρικό δυναμικό στο d που οφείλεται στο φορτίο q_2 και συμβολίζεται με το ψ. Το έργο που γίνεται για να φέρουμε ένα φορτίο q_2 στο σημείο αυτό είναι $q_2 \psi$ και είναι θετικό αν $q_2 > 0$ και αντίστροφα.

2. ΗΛΕΚΤΡΟΣΤΑΤΙΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ - ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΔΙΠΛΟΣΤΙΒΑΔΑ

2.1. Το φορτίο των διαφασικών επιφανειών

Τα κολλοειδή σωματίδια φέρουν ηλεκτρικό φορτίο, ενώ η προσθήκη ηλεκτρολυτών επηρεάζει σημαντικά την σταθερότητά τους. Ακόμα, μαρτυρία για την ύπαρξη φορτίου στα κολλοειδή έχουμε από την κίνησή τους σε εφαρμοζόμενα ηλεκτρικά πεδία (ηλεκτροφόρτηση). Οι επιφάνειες μπορούν να φορτιστούν με διάφορους τρόπους:

(i) **Ιονισμός επιφανειακών ομάδων**: Αν η επιφάνεια περιέχει όξινες ομάδες, η διάστασή τους συντελεί στην δημιουργία αρνητικά φορτισμένης επιφάνειας. Αντίθετα πάλι, μια βασική επιφάνεια τείνει να έχει θετικό φορτίο.



Σχήμα 2.1: Δημιουργία ηλεκτρικού φορτίου σε επιφάνεια οξειδίων

Και στις δύο περιπτώσεις, το μέγεθος του φορτίου θα εξαρτάται από την όξινη ή βασική ισχύ των επιφανειακών ομάδων και από το pH του διαλύματος. Το επιφανειακό φορτίο μηδενίζεται στο σημείο μηδενικού φορτίου (ΣΜΦ) πράγμα που γίνεται είτε με μείωση (περίπτωση α) είτε με αύξηση (περίπτωση β) του pH του αιωρήματος. Πολλά οξείδια των μετάλλων παρουσιάζουν επαμφοτερίζουσα συμπεριφορά.

Η παραπάνω έκφραση του Hamaker ωστόσο που είδαμε, ισχύει μόνο για την αλληλεπίδραση σωματιδίων στο κενό ή έστω παρουσία ενός αδρανούς αερίου όταν γίνεται η μελέτη των αερολυμάτων (aerosols).

Τα σωματίδια όμως που αιωρούνται σε υγρά "αισθάνονται" ασθενέστερες δυνάμεις. Ο υπολογισμός των δυνάμεων αλληλεπίδρασης σε σχέση με την φύση των σωματιδίων και το μέσο στο οποίο είναι διεσπαρμένο παραμένει ένα θεωρητικό πρόβλημα. Μια χρήσιμη έκφραση για την αλληλεπίδραση δύο σωματιδίων υλικού 1 που χωρίζονται από μέσο 2 είναι αυτή που δίνει τον συντελεστή Hamaker:

$$A_H = [A_{10}^{1/2} - A_{20}^{1/2}]^2 \qquad (2\text{-}1)$$

όπου A_{10} είναι ο συντελεστής Hamaker για την αλληλεπίδραση μεταξύ δύο σωματιδίων του υλικού 1, στο κενό και ανάλογα ισχύουν και για το A_{20}. Το κυριώτερο συμπέρασμα από την σχέση αυτή είναι ότι όσο πιό συγγενή είναι σωματίδια και το μέσο διασποράς, τόσο πιό παρόμοιες θα είναι οι τιμές των A_{10} και A_{20}. Επειδή δε η παραπάνω εξίσωση έχει τον όρο στο τετράγωνο, τα ίδια θα ισχύουν όταν το 2 διασπείρεται στο 1. Η θεωρία λοιπόν προβλέπει ότι τα κολλοειδή σωματίδια θα έλκονται σε όλες τις αποστάσεις μέχρι του πρωτεύοντος ελαχίστου. Θα πρέπει λοιπόν να αναζητήσουμε την αρχή των απωστικών δυνάμεων, οι οποίες και ευθύνονται για την σταθερότητα των κολλοειδών.

(ii)**Διαφορική διάλυση ιόντων από την επιφάνεια κρυστάλλου δυσδιαλύτου άλατος.**

Αν έχουμε για παράδειγμα, αιώρημα κρυστάλλων AgI σε νερό, θα έχουμε διάλυση ιόντων Ag^+ και J^- έως ότου $[Ag^+]\,[J^-] = K_S = 10^{-16}$ (mol $dm^{-3})^2$. Αν AgJ διελύετο στοιχειομετρικά τότε δεν θα υπήρχε μεταβολή στο φορτίο. Επειδή όμως διαλύονται περισσότερα Ag^+ (μη στοιχειομετρική διάλυση) ο AgJ μένει με αρνητικό φορτίο. Αν προσθέσουμε ιόντα Ag^+ ($AgNO_3$) τότε, λόγω επίδρασης κοινού ιόντος παύει η διάλυση και το φορτίο μηδενίζεται όταν pAg = 5.5 m. Παραπέρα προσθήκη οδηγεί σε θετικό φορτίο, ενώ προσθήκη J θα οδηγήσει σε αρνητικό φορτίο.

(iii) **Ισομορφική υποκατάσταση**: Ενα πέτρωμα είναι δυνατόν να ανταλλάζει ένα κατιόν με άλλο χαμηλώτερου σθένους, πράγμα που οδηγεί σε αρνητικό φορτίο. Π.χ. το Al μπορεί να αντικαταστήσει το Si στην επιφάνεια, δημιουργώντας αρνητικό φορτίο. Στην περίπτωση αυτή για να φτάσουμε στο ΣΜΦ πρέπει να ελαττώσουμε το pH.

(iv) **Φορτισμένες κρυσταλλικές έδρες** (καολινίτης - AlOH).

(v) **Ειδική προσρόφηση ιόντων**.

Προκειμένου να εξετάσουμε το πως οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις επηρρεάζουν τις ιδιότητες των κολλοειδών θα πρέπει να θυμηθούμε βασικές γνώσεις της ηλεκτροστατικής θεωρίας.

Για δύο φορτία, q_1 και q_2 που βρίσκονται σε απόσταση d, η δύναμη που υφίσταται μεταξύ τους είναι:

$$F = q_1\, q_2 / 4\pi\varepsilon_o\, d^2$$

όπου ε_O η διαπερατότητα του κενού. Αν τα q_1, q_2 είναι ομόσημα τότε η δύναμη (+) είναι απωστική. Αν όμως είναι ετερόσημα τότε η δύναμη (<0) θα είναι ελκτική. Οταν τα φορτία περιβάλλονται από ένα μέσο, η δύναμη ελαττώνεται κατά ένα παράγοντα $\varepsilon_r = \varepsilon / \varepsilon_O$ (σχετική διαπερατότητα). Το έργο που χρειάζεται για την μεταφορά των δύο φορτίων έτσι ώστε να εφάπτονται, από την κατάσταση πλήρους διαχωρισμού, είναι:

$$\Delta G^{\eta\lambda} = \Delta W = -\int_{\infty}^{d} Fdh = q_1 q_2 / 4\pi\varepsilon d \qquad (2\text{-}2)$$

Η εξίσωση 2-2 δίνει την ελεύθερη ηλεκτρική ενέργεια ενός συστήματος ως προς την αντίστοιχη ενέργεια σε άπειρη αραίωση.

Το φορτίο q_1 δημιουργεί ηλεκτρικό πεδίο στο σημείο d τέτοιο που το έργο που χρειάζεται για την μεταφορά ενός μοναδιαίου φορτίου στο σημείο αυτό, είναι $q_1 / 4\pi\varepsilon d$. Αυτό είναι το ηλεκτρικό δυναμικό στο d που οφείλεται στο φορτίο q_1 και δηλώνεται με το ψ_1. Το έργο που γίνεται για την μεταφορά φορτίου q_2 στο σημείο αυτό είναι $q_2 \psi$ και είναι > 0 αν q_2>0 και αντίθετα.

Προκειμένου δε να εισάγουμε την ηλεκτροστατική στα ηλεκτρολυτικά διαλύματα. Χρησιμοποιούμε κα μια άλλη θεμελιώση σχέση, τον *νόμο κατανομής Boltzmann* ο οποίος συνδέει την πιθανότητα να βρίσκονται ωρισμένα σωματίδια σε ένα σημείο όπου έχουν ενέργεια ΔG αναφορικά με μια κατάσταση αναφοράς. Η πιθανότητα αυτή, μπορεί να εκφραστεί στην συγκέντρωση σε δεδομένο σημείο, c, ως προς κάποια συγκέντρωση αναφοράς, c°:

$$c = c^\circ \exp(-\Delta G / kT) \qquad (2\text{-}3)$$

Το απλούστερο παράδειγμα είναι η κατανομή των μορίων των αερίων στην ατμόσφαιρα της γης. Η δυναμική ενέργεια κάθε μορίου είναι mg.Δg όπου Δh το ύψος του σημείου πάνω από την επιφάνεια, οπότε:

$$\ln (c / c_o) = - mg\Delta h / kT \qquad (2\text{-}4)$$

Σύμφωνα με την εξίσωση (2-4), αν η θερμοκρασία είναι σταθερή και ανεξάρτητη από το ύψος, τότε αναμένεται εκθετική ελάττωση της συγκεντρώσεως με τό ύψος, πράγμα που αληθεύει.

Η εφαρμογή του νόμου του Boltzmann σε διαλύματα ηλεκτρολυτών, προβλέπει ότι σε κάποιο σημείο του ηλ/ τη υπάρχει ένα δυναμικό ψ στην περιοχή αυτού του σημείου που η συγκέντρωση των θετικών φορτισμών ιόντων θα είναι:

$$C(t) = C^\circ \exp (-Z_\perp e\psi / kT) \qquad (2\text{-}5)$$

όπου C° η συγκέντρωση των κατιόντων σε περιοχή όπου ψ=0.

Για τα ανιόντα, κατ' αναλογίαν έχουμε:

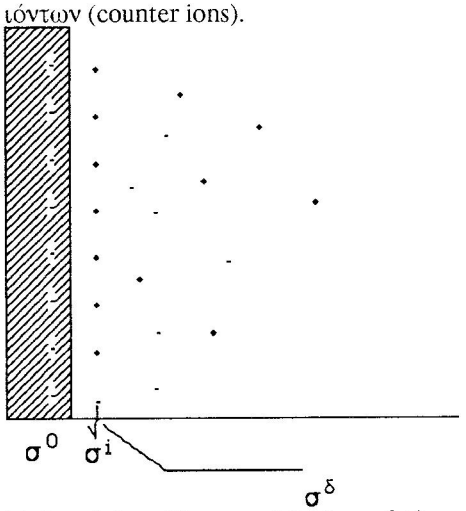
$$C(-) = C^{\circ}\exp(+Z_{-}e\psi / kT) \qquad (2\text{-}6)$$

στην περιοχή αυτή θα υπάρχει έλλειμμα στο ισοζύγιο του φορτίου, που θα είναι:

$$C(+) - C(-) = C^{\circ}\{\exp(-e\psi / kT) - \exp(+e\psi / kT)\} \qquad (2\text{-}7)$$

Σε περίπτωση που η περιοχή ενδιαφέροντος βρίσκεται κοντά στο αρνητικά φορτισμένο ιόν τότε $\psi < 0$ και $\{C(+) - C(-)\} > 0$. Αυτό σημαίνει πως γύρω από ένα αρνητικό ιόν υπάρχει περίσσεια θετικού φορτίου που ονομάζεται *νέφος φορτίου ή ιοντική ατμόσφαιρα* επειδή δε μακροσκοπικά το διάλυμα είναι ουδέτερο το ολοκλήρωμα $\int\left([c_{+}]-[c_{-}]\right)dv$ σε όλο τον όγκο του διαλύματος, έξω από το αρνητικό φορτίο θα πρέπει να αντισταθμίζει το ηλεκτρικό φορτίο. Αυτό είναι το βασικό σημείο της θεωρίας Debye-Hückel για τους ηλεκτρολύτες. Η θεωρία αυτή υπολογίζει την συνεισφορά των ηλεκτρικών φορτίων στην ελεύθερη ενέργεια του ηλεκτρολύτη.

Στην χημεία των κολλοειδών, ενδιαφερόμεθα ιδιαιτέρως για την ιονική ατμόσφαιρα γύρω από ένα φορτισμένο κολλοειδές σωματίδιο μάλλον, παρά γύρω από ένα φορτισμένο ιόν. Συνήθως, την ιοντική αυτή ατμόσφαιρα, τη ονομάζουμε **ηλεκτρική διπλοστιβάδα**. Το φορτίο στο σωματίδιο κατανέμεται σε όλη του την επιφάνεια και αντισταθμίζεται από το ολικό φορτίο στην ηλεκτρική διπλοστιβάδα στην οποία υπάρχει περίσσεια αντιθέτως φορτισμένων ή απλά αντισταθμιστικών ιόντων (counter ions).



Σχήμα 2.2: Ηλεκτρική διπλοστιβάδα. σ^0: επιφανειακό φορτίο; σ^i, φορτίο λόγω ειδικής προσρόφησης και σ^{δ} φορτίο διάχυτης διπλοστιβάδας

Η ιδέα της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας εισήχθη από τον Helmholtz ο οποίος υπέθεσε ότι τα φορτία είναι διατεταγμένων σε παράλληλα επίπεδα (σχήμα 2.2) κατά το πρότυπο ενός πυκνωτού με παράλληλες πλάκες. Λόγω όμως της θερμικής

κινήσεως, τα ιόντα αντιθέτου φορτίου απλώνονται και σχηματίζουν την διάχυτο διπλοστιβάδα.

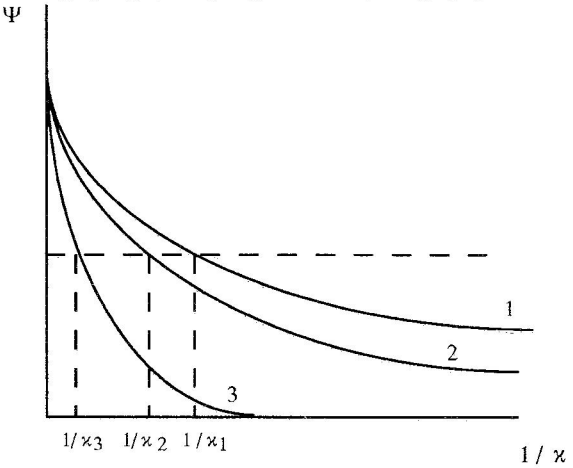
Για επίπεδη επιφάνεια με ομοιόμορφη κατανομή του ηλεκτρικού φορτίου, το δυναμικό ελαττώνεται στο διάλυμα εκθετικά, όσο απομακρυνόμαστε από την επιφάνεια προς το διάλυμα:

$$\psi = \psi^{\circ} \exp(-\kappa z) \qquad (2\text{-}8)$$

Ετσι, σε απόσταση $1/\kappa$ το δυναμικό θα έχει μειωθεί κατά ένα παράγοντα $1/e$. Η απόσταση αυτή είναι μέτρο του πόσο εκτείνεται η ηλεκτρική διπλοστιβάδα και ονομάζεται **πάχος της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας**. Το πάχος αυτό δίνεται από την εξίσωση (2-9)

$$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\varepsilon kT}{e^2 \sum C_i Z_i^2}} \qquad (2\text{-}9)$$

και ταυτίζεται με την παράμετρο που εισήχθη από τους Debye-Hückel όπου $1/\kappa$ είναι το πάχος της ιονικής ατμόσφαιρας. Ιδιαιτέρας σημασίας είναι το γεγονός ότι το πάχος της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας εξαρτάται από την ιοντική συγκέντρωση:

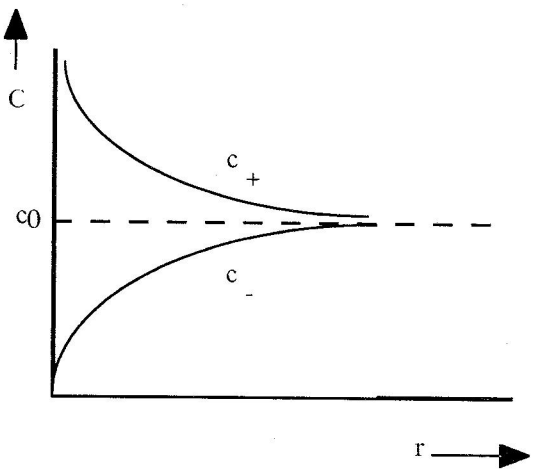


Σχήμα 2.3:Μεταβολή του δυναμικού συναρτήσει της αποστάσεως από την επιφάνεια και εξάρτηση από την συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη 1: χαμηλή, 2: μέτρια, 3: ψηλή συγκέντρωση

Οπως φαίνεται και στο σχήμα, αυξανομένης της ιοντικής συγκεντρώσεως το πάχος της διπλοστιβάδας ελαττώνεται απότομα. Ετσι, σε υδατικό διάλυμα ηλεκτρολύτη 1:1 στους 25° C οι τιμές του $1/\kappa$ είναι:

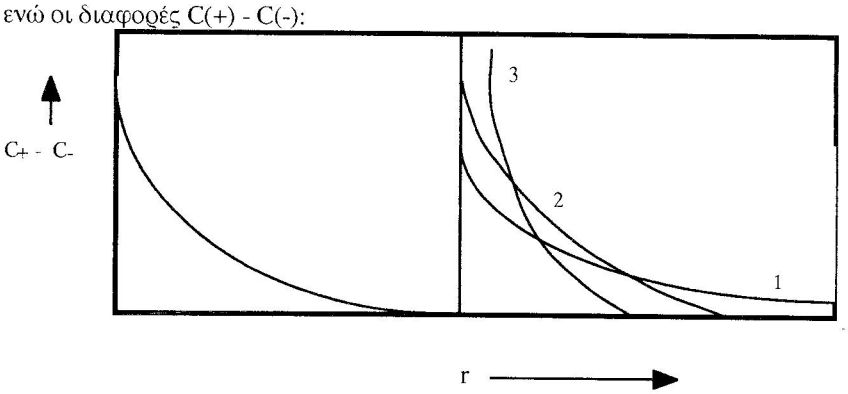
C / M	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
1/ κ/ nm	30,4	9,6	3.0	0,96

Οι τοπικές ιοντικές δηλαδή συγκεντρώσεις μεταβάλλονται με την απόσταση από την επιφάνεια:



Σχήμα 2.4. Μεταβολή συγκεντρώσεως συναρτήσει της αποστάσεως r από την επιφάνεια.

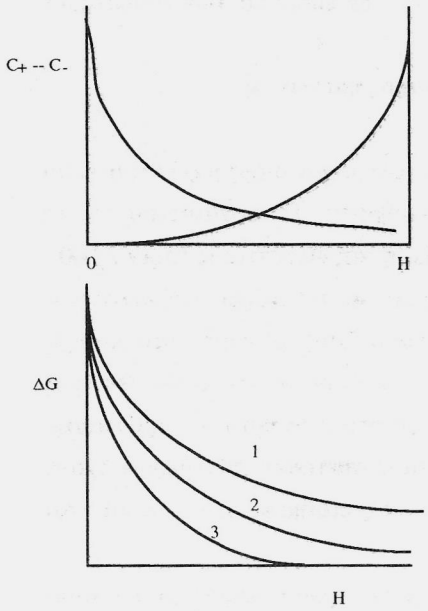
ενώ οι διαφορές C(+) - C(-):



Σχήμα 2.5: Μεταβολή των διαφορών συγκεντρώσεων συναρτήσει της αποστάσεως από την επιφάνεια. Ιοντική ισχύς: 1<2<3

Το εμβαδόν κάτω από τις καμπύλες των σχημάτων 2.4 και 2.5 είναι ίσο με το ηλεκτρικό φορτίο στην επιφάνεια. Το συμπέρασμα δηλαδή είναι ότι τα κολλοειδή σωματίδια είναι εγκλωβισμένα σε ένα στρώμα στο οποίο τα ιόντα που έχουν αντίθετο φορτίο από αυτό υπερτερούν. Η απόσταση κατά την οποία εκτείνεται η έλλειψη αυτή του ισοζυγίου φορτίων εξαρτάται από την συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη.

Στην επιστήμη των κολλοειδών μας ενδιαφέρει όχι μόνο η δομή μιας μεμονωμένης ηλεκτρικής διπλοστιβάδας αλλά και η αλληλεπίδραση δύο ηλεκτρικών διπλοστιβάδων όταν δύο σωματίδια έρχονται σε επαφή. Οταν δύο κολλοειδή σωματίδια ιδίου φορτίου πλησιάζουν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των "ουρών" των διπλοστιβάδων:



Σχήμα 2.6: Αλληλεπίδραση μεταξύ διπλοστιβάδων

Η αλληλεπίδραση αυτή αναπτύσσεται βαθμιαία, όσο γίνεται μεγαλύτερη η προσέγγιση (σχήμα 2.6). Η απλούστερη εικόνα είναι να φανταστούμε ότι η προσέγγιση των ομοσήμων ηλεκτρονιακών νεφών προκαλεί απωστική αλληλεπίδραση, όπως ακριβώς συμβαίνει και με τις ιοντικές ατμόσφαιρες γύρω από ιόντα ή μόρια. Ακόμα μπορούμε να πούμε ότι οι διπλοστιβάδες θωρακίζουν τα ηλεκτρικά φορτία δύο κολλοειδών σωματιδίων. Αν δούμε μακροσκοπικά ένα κολλοειδές, φαίνεται σαν μια αφόρτιστη οντότητα, ενώ όταν πλησιάσει αρκετά με ένα άλλο ίδιο σωματίδιο κάθε σωματίδιο "βλέπει" ένα μερικά φορτισμένο σωματίδιο του ιδίου φορτίου, με αποτέλεσμα να αναπτύσσονται απωστικές δυνάμεις. Προκειμένου να γίνει δυνατή η μαθηματική λύση, χρειάζονται βέβαια προσεγγίσεις, αλλά η συνολική εικόνα είναι ότι οι απωστικές δυνάμεις και οι αντίστοιχες ενέργειες εξαρτώνται από την συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.6.

Ο μηχανισμός δηλαδή άπωσης μεταξύ των κολλοειδών έχει τα εξής χαρακτηριστικά:

. Εξαρτάται από το ηλεκτρικό φορτίο στο σωματίδιο (και άρα και από το δυναμικό στην επιφάνειά του) και από

. την συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη

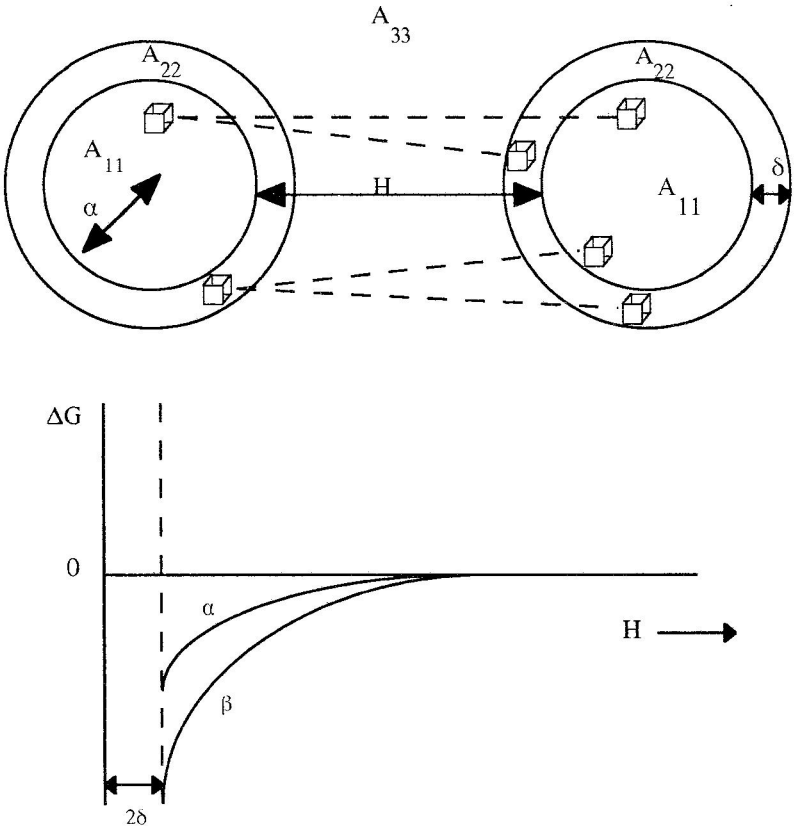
και οι δύο παραπάνω παράγοντες επηρεάζουν την εμβέλεια των απωστικών δυνάμεων.

2.2."Στερεοχημική άπωση", Επίδραση προσροφημένων ή προσκολλημένων στρωμάτων

Ηταν από παλιά γνωστό, ότι η προσθήκη πολυμερών όπως η ζελατίνη είναι δυνατόν να σταθεροποιήσει τα κολλοειδή αιωρήματα. Τα αρχαιότερα τέτοια παραδείγματα ανάγονται στους αρχαίους Κινέζους και Αιγυπτίους (πριν 2,000 - 3,000 χρόνια) που χρησιμοποιούσαν φυσικές γόμμες για την παρασκευή μελανιών. Το φαινόμενο αυτό αποδόθηκε από τον Faraday και άλλους ερευνητές, στο γεγονός ότι σχηματίζεται ένα στρώμα που περιβάλλει τα κολλοειδή, το οποίο δεν τους επιτρέπει να συσσωματωθούν. Η σταθεροποίηση αυτή ήταν γνωστή σαν **προστασία**. Πρόσφατες συστηματικές μελέτες σε συστήματα συνθετικών πολυμερών έχουν οδηγήσει στην κατανόηση του μηχανισμού σταθεροποίησης, που ονομάζεται "*στερεοχημική σταθεροποίηση*".

Σε περίπτωση που πάνω στα σωματίδια έχουμε προσροφημένα μόρια, αυτά μπορούν να επηρρεάσουν με δύο τρόπους τις δυνάμεις μεταξύ των σωματιδίων. Εν πρώτοις, επηρρεάζουν τις ελκτικές δυνάμεις van der Wan's κατά δεύτερον οδηγούν σε άπωση μεταξύ των σωματιδίων. Θα δούμε δύο περιπτώσεις:

(α) *Αγκυροβολημένα* (ή πραγματικά αγκυροβολημένα) στρώματα.



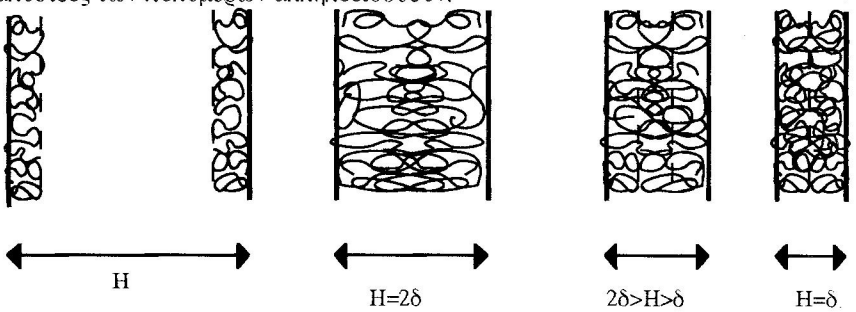
Σχήμα 2.7: Αλληλεπίδραση μεταξύ κολλοειδών σωματιδίων στα οποία έχει γίνει προσρόφηση πολυμερών. Σχηματική απεικόνιση (πάνω) και μεταβολή της ενέργειας με την απόσταση μεταξύ των σωματιδίων: (α) Αλληλεπίδραση πολυμερούς-διαλύτη (β) Αλληλεπίδραση πολυμερούς-κολλοειδούς σωματιδίου.

Σε περίπτωση που έχουμε συμπαγές προσροφημένο στρώμα πάχους δ, τότε τα κέντρα των δύο σωματιδίων δεν μπορούν να πλησιάσουν περισσότερο από 2(α+δ). Στην περίπτωση αυτή οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ στοιχειωδών όγκων και με την προϋπόθεση ότι τα σωματίδια είναι σφαιρικά, με διάμετρο σύγκρουσης 2(α+δ). Σε περίπτωση που η προσροφημένη ουσία έχει μεγάλη συγγένεια με τον διαλύτη (α), η έλξη δεν επηρεάζεται από το προσροφημένο στρώμα. Επειδή όμως η απόσταση μεταξύ των δύο κέντρων δεν μπορεί να γίνει μικρότερη από 2(α+δ) το δυναμικό έλξης θα είναι μικρότερο σε σχέση με εκείνο του ακάλυπτου σωματιδίου (δ=0). (Σχήμα 2.7.α). Από την άλλη μεριά αν η επικάλυψη έχει συγγένεια με το σωματίδιο πάνω στο οποίο βρίσκεται, το σωματίδιο θα συμπεριφέρεται σαν ένα μεγαλύτερο

σωματίδιο και άρα θα έχει μεγαλύτερο ελκτικό δυναμικό σε σχέση με το ακάλυπτο σωματίδιο (Σχήμα 2.7.β).

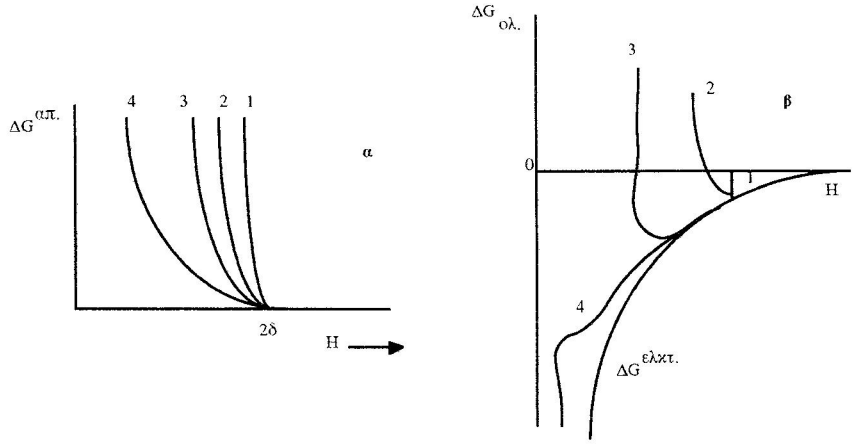
Είναι λοιπόν δυνατόν να μειώσουμε το βάθος του φρέατος δυναμικού με την επιλογή σαν προσροφημένης ουσίας, πολυμερούς το οποίο παρόλο που θα είναι ισχυρά προσροφημένο στην επιφάνεια θα έχει συγγένεια με το μέσο διασποράς. Αν πετύχουμε σημαντική μείωση, π.χ. με μεγάλο δ ώστε να μειωθεί το φρέαρ σε μερικά kT, η κίνηση Brown, θα κρατήσει το σύστημα σε κατάσταση διασποράς.

Η παραπάνω εικόνα όμως δεν είναι πλήρης μια και τα προσροφημένα πολυμερή δεν σχηματίζουν συμπαγή στρώματα, έτσι ώστε να συμπεριφέρονται σαν σκληρές επιφάνειες. Οι αλυσίδες των πολυμερών εκτείνονται μέσα στον διαλύτη σε βαθμό που εξαρτάται από τον τρόπο αλληλεπίδρασης με το μέσον. Οσο μεγαλύτερη είναι η συγγένεια του πολυμερούς προς το μέσο τόσο πιό ανοιχτή θα είναι και η διαμόρφωση της επιφάνειας. Οταν συγκρούονται μεταξύ τους τα σωματίδια οι αλυσίδες των πολυμερών αλληλοεισδύουν.



Σχήμα 2.8: Αλληλεπίδραση ηλεκτρικών διπλοστιβάδων στις οποίες έχουν προσροφηθεί αλυσίδες πολυμερών.

Αυτό έχει σαν συνέπεια δύο πράγματα: Πρώτον η τοπική πυκνότητα των τμημάτων των πολυμερών αυξάνει. Λόγω δε ωσμωτικών παραγόντων, το μέσον διασποράς θα διαχυθεί λόγω της τάσεως μειώσεως της συγκεντρώσεως των πολυμερών, με αποτέλεσμα να απομακρύνονται οι επιφάνειες. Κατά δεύτερο λόγο, λόγω του ότι τα τμήματα συνδέονται σε αλυσίδες πολυμερών, οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις θα οδηγήσουν σε ωρισμένες μόνον επιτρεπτές διαμορφώσεις των πολυμερών, πράγμα που οδηγεί σε ελάττωση της μεταβολής της εντροπίας, ΔS, του συστήματος και κατά συνέπεια σε αύξηση κατά |TΔS| της ενέργειας του συστήματος. Η συνεισφορά στο διαμοριακό δυναμικό ονομάζεται **εντροπικός απωστικός όρος.** Στην περίπτωση αυτή η απόσταση μεταξύ των κέντρων των σωματιδίων μπορεί να ελαττωθεί κάτω του 2(α+δ) αλλά ταυτόχρονα το δυναμικό αυξάνει απότομα. Αυτό φαίνεται στο σχήμα 2.9α.



Σχήμα 2.9: Μεταβολή της ενέργειας αλληλεπίδρασης κολλοειδών σωματιδίων στα οποία έχει προσροφηθεί πολυμερές: α: Μεταβολή απωστικής ενέργειας; β: Μεταβολή ολικής ενέργειας. 1: Σκληρή επιφάνεια, 2-4 : ελαττούμενη πυκνότητα προσροφημένων μορίων σε σταθερό δ.

Οπως φαίνεται, το μέγεθος των απωστικών εξαρτάται από την πυκνότητα της επιφανειακής κάλυψης. Οσο πιό αραιά είναι, τόσο μικρότερες και οι αλληλεπιδράσεις που παρεμποδίζουν την προσέγγιση μεταξύ των σωματιδίων. Η μεταβολή του ολικού δυναμικού με την επικάλυψη, δίνεται στο σχήμα 2.9.β.

Με ΔS σταθερό αυξανομένης της θερμοκρασίας η απωστική ελεύθερη ενέργεια αυξάνει. Παρόλο που η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της στερεοχημικής σταθεροποιήσεως, πάνω από ωρισμένες θερμοκρασίες η τάση αυτή αναστρέφεται. Για την μελέτη των φαινομένων αυτών χρειάζεται η παρασκευή κολλοειδών με αγκυροβολημένα στρώματα αρκετού πάχους και φύσεως συγγενούς προς τον διαλύτη.

Αντιστρεπτά προσροφημένες ενώσεις: Σε περίπτωση αντιστρεπτής προσρόφησης η επιφανειακή ενέργεια ελαττώνεται. Γενικά η προσρόφηση εξαρτάται από την απόσταση μεταξύ των επιφανειών. Αν αυξάνει η προσρόφηση όσο πλησιάζουν οι επιφάνειες, τότε ενισχύεται η έλξη, ενώ αν η προσρόφηση ελαττώνεται συνολικά, έχουμε άπωση. Προκειμένου να υπολογίσουμε την ολική μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας μεταξύ δύο κολλοειδών σωματιδίων θα πρέπει να ληφθούν υπ όψιν όλες οι συνεισφορές

$$\Delta G = \Delta G^{\text{ελκτ}}(\text{v.d.w}) + \Delta G^{\text{απ}}(\text{μικρας εμβ}) + \Delta G^{\text{απ}}(\text{ηλεκτροσ}) + \Delta G^{\text{απ}}(\text{στερεοχ}) + \Delta G(\text{άλλες επιδράσεις})$$

Στην πράξη, δεν είναι απαραίτητο να λάβουμε ταυτόχρονα υπ όψιν όλες αυτές τις συνεισφορές. Μας ενδιαφέρουν στις περισσότερες περιπτώσεις οι μακράς εμβέλειας απωστικές συνεισφορές λόγω ηλεκτροστατικών δυνάμεων και οι στερεοχημικές.

2.3. Περισσότερα για την ηλεκτρική διπλοστιβάδα των κολλοειδών. Επιφανειακά δυναμικά και μοντέλα για την δομή της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας

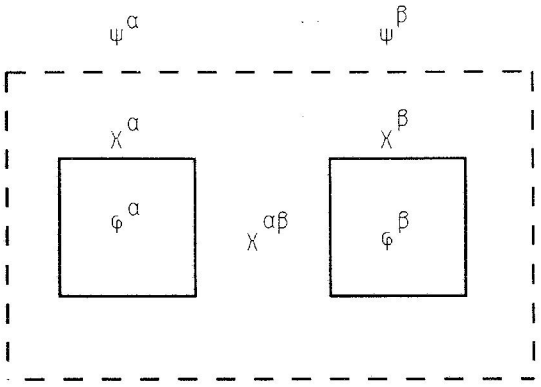
Προκειμένου να αποκτήσουμε βαθύτερη κατανόηση για την δομή της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας η οποία αναπτύσσεται στην διαφασική επιφάνεια κολλοειδών υγρής φάσης διασποράς είναι απαραίτητη η γνώση των διαφόρων ειδών δυναμικού στην περιοχή της διαφασικής επιφάνειας.

Η ύπαρξη εσωτερικού και εξωτερικού επιφανειακού δυναμικού, είχε ήδη αναγνωρισθεί από τον E. Lange. Σύμφωνα με τον Lange ο ορισμός του ηλεκτροστατικού δυναμικού σε ένα σημείο[1] είναι αυστηρός μόνο στην περίπτωση που η μεταφορά του φορτίου γίνεται εις το κενό. Στην περίπτωση όμως που η μεταφορά του φορτίου γίνεται σε μια φάση, τότε απαιτείται και ένας φορέας φορτίου (π.χ. ιόν) για την μεταφορά. Δηλαδή δεν αρκεί μόνον το ηλεκτρικό αλλά χρειάζεται και χημικό έργο το οποίο περιλαμβάνει δυνάμεις van der Waals, ανταλλαγής κτλ. Ετσι, ορίστηκε το **δυναμικό ψ** ή **εξωτερικό** ή **δυναμικό Volta** και το **δυναμικό φ** ή **εσωτερικό** ή **δυναμικό Galvani**. Το δυναμικό Volta ψ είναι το δυναμικό έξω από την φάση και είναι μετρήσιμο. Το δυναμικό Galvani είναι το δυναμικό μέσα στην φάση και δεν είναι μετρήσιμο. Η διαφορά μεταξύ των δύο αυτών δυναμικών είναι το δυναμικό χ όπου

$$\chi = \phi^{\alpha} - \psi^{\alpha} \qquad (2\text{-}10)$$

Εφ' όσον το φ δεν είναι μετρήσιμο, προφανώς και το δυναμικό χ δεν μπορεί να μετρηθεί.

[1]Εργο που απαιτείται για την μεταφορά ενός στοιχειώδους φορτίου από το άπειρο στο σημείο



Σχήμα 2.10: Επιφανειακά δυναμικά στην ηλεκτρική διπλοστιβάδα μεταξύ των φάσεων α και β

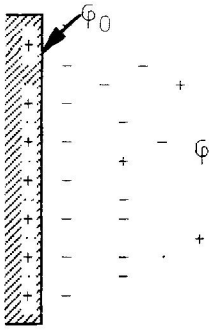
Η ύπαρξη του δυναμικού χ οφείλεται στον προσανατολισμό των διπόλων στην διαφασική επιφάνεια και στο γεγονός, ότι οι ηλεκτρικές διπλοστιβάδες των ελευθέρων φορέων ηλεκτρικών φορτίων αναπτύσσονται σε κάθε μία ή και στις δύο φάσεις στην διαφασική επιφάνεια. Το δυναμικό $\chi^{\alpha\beta}$ μεταξύ δύο φάσεων είναι:

$$\chi^{\alpha\beta} = \varphi^{\alpha} - \varphi^{\beta} = \chi^{0} + D \qquad (2\text{-}11)$$

Το δυναμικό χ^0 ονομάζεται διπολικό δυναμικό και αντιστοιχεί στον προσανατολισμό των διπόλων στην επιφάνεια, ενώ D είναι το δυναμικό της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας, το οποίο αντιστοιχεί στην ταξινόμηση των φορέων φορτίων στην διπλοστιβάδα. Το ηλεκτροχημικό δυναμικό μπορεί τώρα να γραφεί συναρτήσει μετρήσιμων ποσοτήτων:

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_i &= \mu_i + z_i F\varphi \\ &= \alpha_i + z_i F\psi \end{aligned} \qquad (2\text{-}12)$$

Στην εξ. (18) α_i είναι το **πραγματικό δυναμικό** (για ένα ηλεκτρόνιο το έργο εξόδου) και τα α_i και ψ είναι μετρήσιμα. Οταν μια επιφάνεια με ομοιόμορφη κατανομή φορτίου, εισαχθεί σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα, θα δημιουργηθεί στην μεριά του διαλύματος μια αντίστοιχα ομοιόμορφη κατανομή με αποτέλεσμα τον σχηματισμό μιας ηλεκτρικής στιβάδας στην επιφάνεια. Η ύπαρξη φορτίου στην επιφάνεια είναι υπεύθυνη για την παρουσία ηλεκτρικού πεδίου μέσα στο διάλυμα. Το δυναμικό, φ_0, μέσα στο πεδίο αυτό, στην επιφάνεια , είναι *το δυναμικό Galvani* της φάσης του διαλύματος στο σημείο αυτό. Το φ_0 δηλαδή, *δεν περιλαμβάνει* το χ_0 όπως φαίνεται στο σχήμα 2-11 .



Σχήμα 2.11: Η ηλεκτρική διπλοστιβάδα

Η εξίσωση του Poisson (νόμος Coulomb για πολλά φορτία) μας δίνει την μεταβολή της βάθμωσης του δυναμικού με την διηλεκτρική σταθερά και την πυκνότητα φορτίου σε οποιοδήποτε σημείο στο μέσον.

$$\Delta\varphi = -\frac{\rho}{\varepsilon\varepsilon_o} \qquad (2\text{-}13)$$

όπου

$$\Delta\varphi = (\nabla^2\varphi) = \frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2}$$

ε η διηλεκτρική σταθερά του μέσου και ε_0 η διηλεκτρική σταθερά του κενού.

Η πιθανότητα ευρεύσεως ενός ιόντος i φορτίου $z_i e$ σε ωρισμένο σημείο με δυναμικό φ δίνεται από τον όρο Boltzmann

$$\exp(-\frac{ze\varphi}{RT})$$

οπότε η κατανομή των ιόντων σε ένα πεδίο δυναμικού θα είναι:

$$c_i = c_{io}\exp(-\frac{z_i F\varphi}{RT}) \qquad (2\text{-}14)$$

όπου c_i η συγκέντρωση στο σημείο i όπου το δυναμικό είναι φ και c_{io} η συγκέντρωση στο σημείο i όπου φ=0. z_i είναι το φορτίο του ιόντος και F η σταθερά Faraday.

Η πυκνότητα φορτίου σε οποιοδήποτε σημείο δίνεται από το άθροισμα των συνεισφορών όλων των φορτίων:

$$\rho = \sum_i c_i z_i F \qquad (2\text{-}15)$$

Συνδυασμός των εξισώσεων (2-13) - (2-15) δίνει:

$$\Delta\varphi = -\frac{1}{\varepsilon\varepsilon_o}\sum_i z_i F c_{io} \exp(-\frac{z_i F\varphi}{RT}) \qquad (2\text{-}16)$$

Η διαφορική αυτή εξίσωση είναι δυσεπίλυτη. Είναι όμως δυνατόν να γίνουν προσεγγίσεις και να τεθούν οι κατάλληλοι περιορισμοί, έτσι ώστε να είναι δυνατή η ολοκλήρωσή της.

Οταν ο $z_jF\varphi/RT$ είναι μικρός είναι δυνατή η γραμμικοποίηση και η τήρηση μόνο των δύο πρώτων όρων, οπότε:

$$\Delta\varphi = \kappa^2\varphi \quad \mu\varepsilon \quad \kappa^2 = \frac{\sum_i c_{io}F^2 z_i^2}{\varepsilon\varepsilon_o RT} \qquad (2\text{-}17)$$

Η εξίσωση (2-17) είναι η **γραμμική προσέγγιση Debye-Hückel**. Η εξίσωση όμως αυτή δεν περιγράφει τα φαινόμενα των κολλοειδών επειδή τα φορτία κατιόντων και ανιόντων δεν διαφοροποιούνται στην έκφραση για το κ. Τα διαθέσιμα όμως πειραματικά αποτελέσματα δείχνουν διαφοροποίηση στην περίπτωση που τα φορτία των κολλοειδών σωματιδίων διαφέρουν.

Για επίπεδες διπλοστιβάδες και συμμετρικούς ηλεκτρολύτες ($z_+=z_-=z$ και $c_{+o}=c_{-o}=c$) η εξίσωση (2-16) γίνεται:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{2zFc}{\varepsilon\varepsilon_o}\left(\frac{\exp(\frac{zF\varphi}{RT}) - \exp(\frac{zF\varphi}{RT})}{2}\right) = \frac{2zFc}{\varepsilon\varepsilon_o}\sinh(\frac{zF\varphi}{RT}) \qquad (2\text{-}18)$$

δεδομένου ότι $\sinh y = \frac{e^y - e^{-y}}{2}$

Αυτή είναι η μεθοδολογία Gouy-Chapman. Η πρώτη ολοκλήρωση γίνεται ως εξής:

$$\frac{2d\varphi}{dx}\left(\frac{d^2\varphi}{dx^2}\right) = \frac{4zFc}{\varepsilon\varepsilon_o}\left(\frac{RT}{zF}\right)\sinh(\frac{zF\varphi}{RT})\frac{d\varphi}{dx}(\frac{zF}{RT}) \qquad (2\text{-}19)$$

$$\frac{d\varphi}{dx}\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 = \frac{4RTc}{\varepsilon\varepsilon_o}\frac{d}{dx}[\cosh(\frac{zF\varphi}{RT})]$$

ολοκληρώνοντς ως προς x με οριακές συνθήκες: $\varphi=\varphi_0$ σε x=0 και $\varphi=0$, $\frac{d\varphi}{dx}=0$ σε $x=\infty$

έχουμε:

$$(\frac{d\varphi}{dx})^2_{x=0}-(\frac{d\varphi}{dx})^2_{x=\infty}=\frac{4RTe}{\varepsilon\varepsilon_0}[\cosh(\frac{zF\varphi_0}{RT})-\cosh(\frac{zF\varphi_0}{RT})]$$

$$\frac{d\varphi}{dx}=-\sqrt{\frac{8RTc}{\varepsilon\varepsilon_0}}\sinh(\frac{zF\varphi_0}{2RT}) \qquad (2\text{-}20)$$

Το σημείο - τέθηκε στην τετραγωνική ρίζα επειδή το dφ/ dx και το φ0 έχουν αντίθετα πρόσημα. Λόγω ηλεκτρικής ουδετερότητας στην ηλεκτρική διπλοστιβάδα η επιφανειακή πυκνότητα φορτίου πρέπει να εξουδετερώνεται από την πυκνότητα φορτίου από την μεριά του διαλύματος.

$$\begin{aligned}\sigma&=-\int_0^\infty \rho dx=\int_0^\infty \varepsilon\varepsilon_0\Delta\varphi dx\\&=\varepsilon\varepsilon_0\frac{d\varphi}{dx}\Big|_0^\infty\\&=-\varepsilon\varepsilon_0(\frac{d\varphi}{dx})_{x=0}\\&=\sqrt{8\varepsilon\varepsilon_0RTc}\ \sinh(\frac{zF\varphi_0}{2RT})\end{aligned} \qquad (2\text{-}21)$$

Η εξίσωση (2-21) γενικά, είναι μη γραμμική μεταξύ σ και φ0 . Για μικρές όμως τιμές του φ_0

$$\frac{zF\varphi_0}{2RT}<1 \quad \text{ή} \quad z\varphi_0<50mV$$

μπορούμε να αναλύσουμε τον όρο του υπερβολικού ημιτόνου καινα κρατήσουμε μόνο τους όρους πρώτης τάξης έτσι ώστε:

$$\sigma=\sqrt{\frac{2z^2F^2c\varepsilon\varepsilon_0}{RT}}\varphi_0$$

ή

$$\sigma=\varepsilon\varepsilon_0\kappa\varphi_0 \quad \text{με} \quad \kappa=\sqrt{\frac{2z^2F^2c}{\varepsilon\varepsilon_0RT}} \qquad (2\text{-}22)$$

Η εξίσωση (2-22) είναι η έκφραση για πυκνωτή πάχους 1/ κ και οδηγεί στην έννοια του πάχους της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας κ^{-1} (Βλέπε και ανωτέρω εξ. 2-9). Σύμφωνα με την εξίσωση (2-22) αναμένεται ότι η διπλοστιβάδα έχει και χωρητικότητα, κατ αναλογία με έναν ηλεκτρικό πυκνωτή:

$$\frac{\sigma}{\varphi_0} = \varepsilon\varepsilon_0\kappa \qquad (2\text{-}23)$$

αλλά η σχέση αυτή ισχύει για μικρές μόνον τιμές του φ0. Προκειμένου να εφαρμοσθεί η έννοια της χωρητικότητας της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας για μεγάλες τιμές του δυναμικού ορίζεται η διαφορική χωρητικότητα:

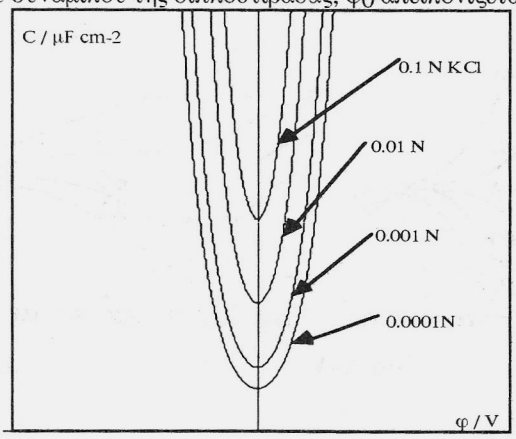
$$C_{diff} = \frac{\partial\sigma}{\partial\varphi_0} = -(\frac{\partial^2\gamma}{\partial\varphi_0^2})_{T,P,\sigma\upsilon\sigma\tau\alpha\sigma\eta} \qquad (2\text{-}24)$$

Η εξίσωση (2-24) είναι η **εξίσωση Lipmann**. Παραγώγιση της εξ. (2-23) ως προς φ0 δίνει:

$$C_{diff} = \frac{\partial\sigma}{\partial\varphi_0} = \varepsilon\varepsilon_0\kappa\cosh(\frac{zF\varphi_0}{2RT}) \qquad (2\text{-}25)$$

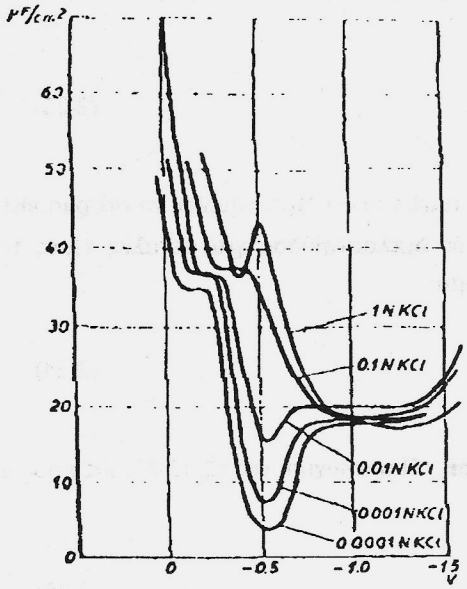
όπου σύμφωνα και με την εξ. (2-24) $\kappa \sim z\sqrt{C}$

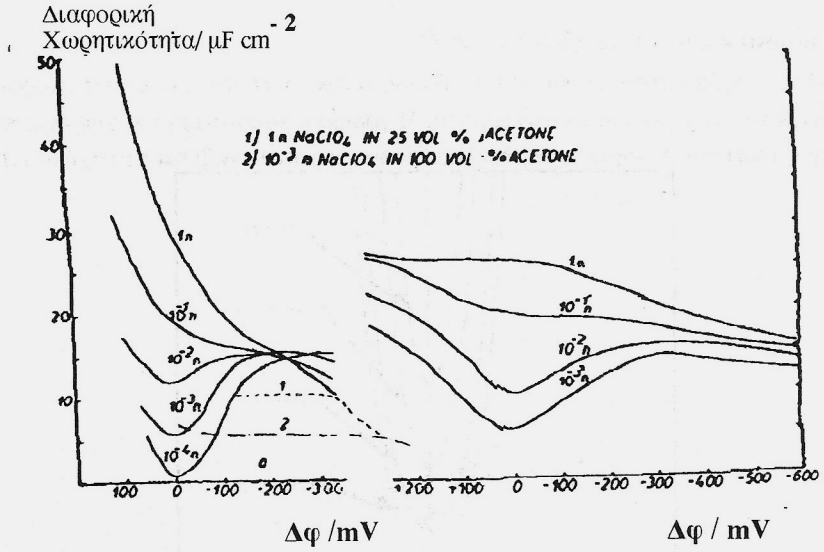
Με τον τρόπο αυτό έχουμε ήδη ένα θεωρητικό μοντέλο προς το οποίο μπορούν να συγκριθούν τα πειραματικά αποτελέσματα. Η γραφική παράσταση της χωρητικότητας C_{diff} συναρτήσει του δυναμικού της διπλοστιβάδας, φ0 απεικονίζεται στο σχήμα 2.12:



Σχήμα 2.12: Μεταβολή της χωρητικότητας της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας με το δυναμικό σύμφωνα με την εξ. (2-24)

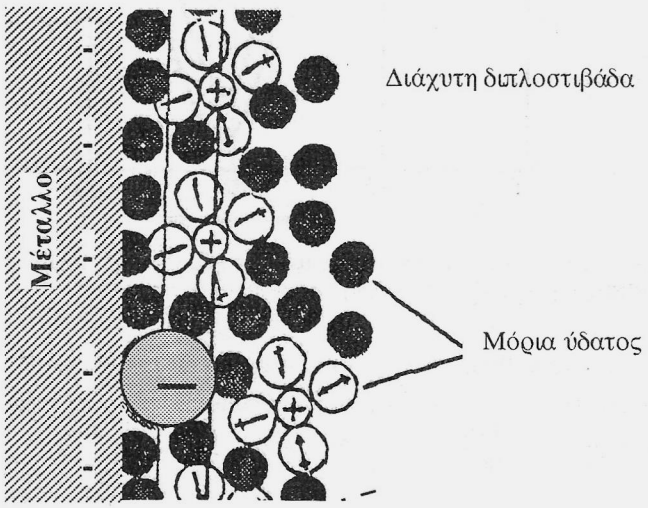
Πειραματικές όμως μετρήσεις της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας για τα συστήματα Hg- H2O με ηλεκτρολύτη KCl , AgJ-Ακετόνης με ηλεκτρολύτη $NaClO_4$ και Hg-H_2O με ηλεκτρολύτη NaF έδωσαν τις γραφικές παραστάσεις του σχήματος 2.13:





Σχήμα 2.13: Γραφική παράσταση της διαφορικής χωρητικότητας συναρτήσει του δυναμικού για τα συστήματα Hg-H_2O (KCl) και AgJ - ακετόνης ($NaClO_4$).

Οπως φαίνεται το ελάχιστο των καμπυλών βρίσκεται κοντά στο δυναμικό μηδέν της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας και η εξάρτηση από την συγκέντωση είναι η αναμενόμενη. Μακρυά όμως από το φ_0 η συμπεριφορά είναι αντίθετη από τις προβλέψεις της θεωρίας. Οι αποκλίσεις αυτές εξηγήθηκαν στο μεγαλύτερο μέρος τους από τον Stern το 1923, ο οποίος έκανε την παρατήρηση ότι τα ιόντα τα οποία σχηματίζουν την ηλεκτρική διπλοστιβάδα δεν είναι σημειακά και ως εκ τούτου δεν είναι δυνατόν να πλησιάζουν μεταξύ τους και προς την επιφάνεια στον βαθμό που υποτίθεται από τη εξίσωση Poisson Boltzmann. Ακόμη ο Stern, αναγνώρισε την ύπαρξη της **ειδικής προσρόφησης** (μη ηλεκτροστατικής) των ιόντων κοντά στην επιφάνεια, κάτι που σύμφωνα με την θεωρία που αναπτύχθηκε έως εδώ είχε αγνοηθεί. Το πρότυπο που προτάθηκε από τον Stern (για διαφασική επιφάνεια μετάλλου-ηλεκτρολύτη) περιλαμβάνει μια περιοχή σε επαφή με την επιφάνεια του μετάλλου στην οποία δεν υπάρχει φορτίο και της οποίας η διηλεκτρική σταθερά είναι άγνωστη. Δηλαδή τα κατιόντα είναι και παραμένουν ενυδατωμένα ενώ μερικά από τα ανιόντα που δεν ενυδατώνονται βρίσκονται στην επιφάνεια. Το αποτέλεσμα όμως είναι ότι τα κατιόντα δεν μπορούν να προσεγγίζουν την επιφάνεια η οποία καλύπτεται είτε από προσροφημένα μόρια ύδατα ή από ανιόντα. Αυτό το μέρος ορίζεται σαν **εσωτερική ή συμπαγής (compact) διπλοστιβάδα** (σχήμα 2.14) της οποίας το πάχος είναι συνήθως της τάξεως των 0.5 nm.

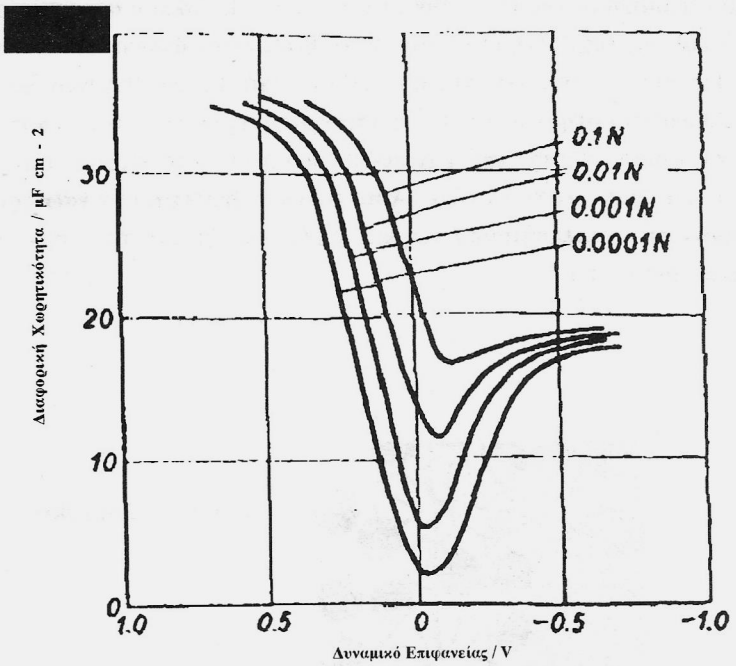


Σχήμα 2.14: Πρότυπο Stern για την ηλεκτρική διπλοστιβάδα

Στην εξωτερική επιφάνεια της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας όπου ευρίσκονται τα ενυδατωμένα κατιόντα, το δυναμικό θα είναι μικρότερο του φ_0, φ_δ και η ολική χωρητικότητα της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας δίνεται από την

$$\frac{1}{C_{ολ}} = \frac{1}{C_{Stern}} + \frac{1}{C_\delta} \qquad (2\text{-}26)$$

Η γραφική παράσταση της διαφορικής χωρητικότητας σύμφωνα με το πρότυπο Stern δίνεται στο σχήμα 2.14 και όπως φαίνεται ποιοτικά τουλάχιστον, εξηγούνται ωρισμένα πειραματικά αποτελέσματα.



Σχήμα 2.14: Η ολική χωρητικότητα της ηλεκτρικής διπλοστιβάδος συναρτήσει του δυναμικού της επιφανείας, σύμφωνα με το πρότυπο Stern

Αν επανέλθουμε στην δεύτερη ολοκλήρωση της εξίσωσης Poisson - Boltzmann (εξ. 2-16) μπορούμε να υπολογίσουμε το δυναμικό φ συναρτήσει της αποστάσεως x. Για μικρές τιμές του $\frac{zF\varphi_0}{2RT}$ η εξ. (2-16) γίνεται:

$$\frac{d\varphi}{dx} = -\kappa\varphi \qquad (2\text{-}27)$$
$$\varphi = \varphi_0 e^{-\kappa x}$$

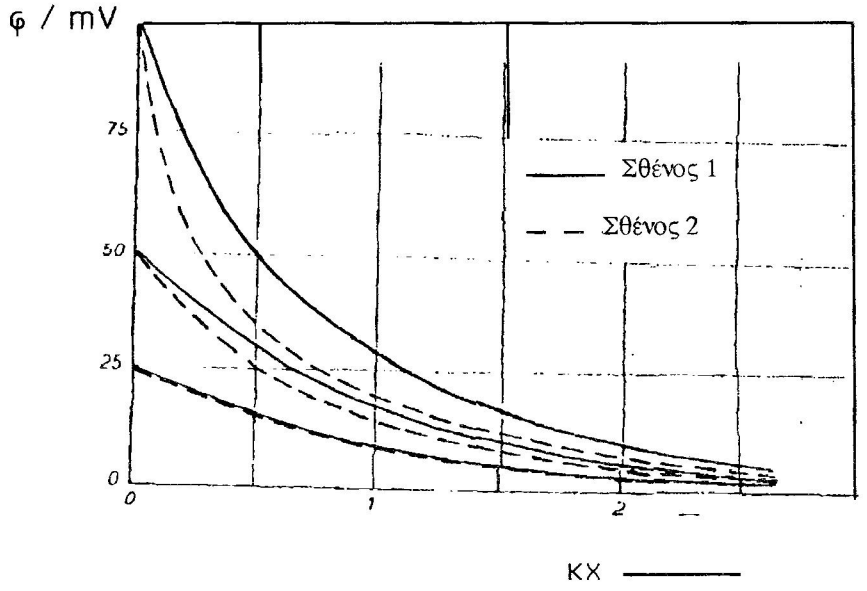
από την σχέση αυτή έχουμε έναν καινούργιο ορισμό της έννοιας του "**πάχους της διπλοστιβάδας**" με $x=1/\kappa$ σε $\varphi = (1/e)\,\varphi_0$

Η εξίσωση (2-16) αν ολοκληρωθεί κατ' ευθείαν δίνει:

$$\kappa x = \ln \frac{[\exp(\frac{zF\varphi}{2RT})+1][\exp(\frac{zF\varphi_0}{2RT})-1]}{[\exp(\frac{zF\varphi}{2RT})-1][\exp(\frac{zF\varphi_0}{2RT})+1]}$$

$$\tanh(\frac{zF\varphi}{4RT}) = \tanh(\frac{zF\varphi_0}{4RT})e^{-\kappa x} \qquad (2\text{-}28)$$

Η μεταβολή του δυναμικού συναρτήσει του κx φαίνεται στο σχ΄ hma 2.16, για διάφορα δυναμικά φ_0.



Σχήμα 2.16: Μεταβολή του δυναμικού της ηλεκτρικής διπλοστιβάδαςσυναρτήσει του κx

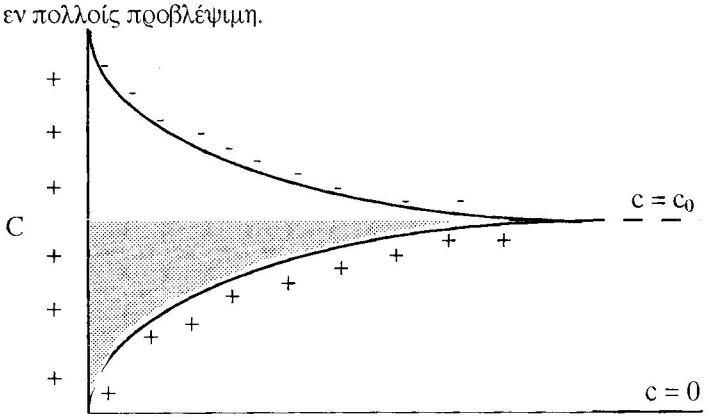
Μια προσέγγιση που γίνεται συνήθως όταν τα φ_0 και κx είναι μεγάλο, δίνει:

$$\varphi = (\frac{4RT}{zF})e^{-\kappa x} \qquad (2\text{-}29)$$

Η εξ. (33) μοιάζει με την (31) αλλά με $\varphi_0 = \frac{4RT}{zF}$. Η εικόνα αυτή της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας ερμηνεύει ικανοποιητικά τα περισσότερα πειραματικά αποτελέσματα.

2.4.Η αρνητική προσρόφηση

Η αρνητική προσρόφηση μπορεί να αναλυθεί ευκολώτερα από την θετική προσρόφηση διότι είναι απλούστερη διεργασία. Στην θετική προσρόφηση δρουν και οι ηλεκτροστατικές και οι δυνάμεις ειδικής προσρόφησης, οπότε η ελεύθερη ενέργεια Gibbs είναι ισχυρή και δεν μπορεί να υπολογισθεί εύκολα. Ετσι, η ισόθερμος προσρόφησης προσδιορίζεται εμπειρικά. Στην αρνητική προσρόφηση όμως ενεργεί μόνο η απωστική ηλεκτροστατική δύναμη. Η επίδραση των δυνάμεων ειδικής προσρόφησης (δυνάμεις van der Waals) είναι αμελητέα λόγω της μεγάλης αποστάσεως μεταξύ φορτισμένης επιφάνειας και του συμπληρωματικού ιόντος (co-ion). Οι νόμοι της ηλεκτροστατικής απώσεως είναι γνωστοί, οπότε και η ειδική προσρόφηση ανά μονάδα επιφάνειας , είναι εν πολλοίς προβλέψιμη.



Σχήμα 2.17: Αρνητική προσρόφηση

$$-\Gamma_{\sigma.i} = \int_{x=0}^{\infty}(C_{+0} - C_{+})dx = \int_{x=0}^{\infty}(C_{+0} - C_{+})\frac{dx}{d\varphi}d\varphi *$$

$$= \int_{\varphi_0}^{0} \frac{C_{+0}[1-\exp(\frac{-zF\varphi}{RT})]}{-(\frac{2C_0RT}{\varepsilon\varepsilon_0})^{1/2}[\exp(\frac{zF\varphi}{RT}) - \exp(\frac{zF\varphi}{RT})]}d\varphi \qquad (2\text{-}30)$$

$$= \frac{-C_{+0}}{(\frac{2C_0RT}{\varepsilon\varepsilon_0})^{1/2}}\int_{\varphi_0}^{0}\exp(-\frac{zF\varphi}{2RT})d\varphi$$

ολοκλήρωση δίνει

$$-\Gamma_{\sigma.i.} = 2(\frac{\varepsilon\varepsilon_0RT}{2z^2F^2C_0})^{1/2}C_0[1-\exp(-\frac{zF\varphi_0}{2RT})]$$

$$= \frac{2C_0}{K}[1-\exp(-\frac{zF\varphi_0}{2RT})] \qquad (2\text{-}31)$$

$$\approx \frac{2C_0}{K}$$

Η προσέγγιση ισχύει για μεγάλες τιμές του φ0 όπου C0= συγκέντρωση ιόντων σε μεγάλη απόσταση από την επιφάνεια. Η αρνητική αυτή προσρόφηση φανερώνεται από μια ελαφρά αύξηση της συγκεντρώσεως η οποία μπορεί να μετρηθεί στο κυρίως διάλυμα έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για την μέτρηση (ειδικών) επιφανειών πηλών (υψηλό αρνητικό φορτίο), AgJ κ.τ.λ.. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την ερμηνεία της ισορροπίας Donnan.

2.5. Ιοντοανταλλαγή

Η ανταλλαγή στην διπλοστιβάδα μεταξύ ιόντων του αυτού σθένους δεν γίνεται σύμφωνα με το πρότυπο Gouy-Chapman όπως φαίνεται από την σχέση:

$$\frac{d\varphi}{dx} = -\sqrt{\frac{8RTC}{\varepsilon\varepsilon_0}}\sinh(\frac{zF\varphi_0}{2RT}) \qquad (2\text{-}32)$$

Η δομή της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας είναι συνάρτηση του φορτίου του συμπληρωματικού ιόντος. Ετσι, η ισορροπία ανταλλαγής ιόντων του αυτού σθένους είναι 1. Σταθερές ισορροπίας ≠1 δείχνουν την παρουσία ειδικής προσροφήσεως, για την εξήγηση της οποίας θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί η διόρθωση Stern.

Η ανταλλαγή ιόντων όμως με διαφορετικό φορτίο μπορεί να αναλυθεί με μεγαλύτερη ακρίβεια, επειδή η επίδραση του φορτίου είναι σημαντικώτερη από την ειδική προσρόφηση στην στιβάδα Stern. Τα δισθενή συμπληρωματικά για παράδειγμα, ιόντα, συσσωρεύονται στην διπλοστιβάδα πολύ πιό έντονα από τα μονοσθενή όταν το δυναμικό είναι υψηλό. Εδώ λαμβάνουν χώραν δύο φαινόμενα.

Ακόμα και σε χαμηλές τιμές δυναμικού, στατιστικοί εντροπικοί παράγοντες θα πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν επειδή ένα δισθενές ιόν αντικαθιστά δύο μονοσθενή. Σε μια διπλοστιβάδα πάλι με υψηλό δυναμικό οι σχετικές συγκεντρώσεις δισθενών προς μονοσθενή, δίνονται από τους όρους Boltzmann:

$$\frac{\exp(\frac{-2F\varphi}{RT})}{\exp(\frac{-1F\varphi}{RT})}$$

ο λόγος αυτός μπορεί να είναι πολύ μεγάλος.

Το δυναμικό φ δίνεται κατά προσέγγιση από μια εκθετική μείωση του φ_0, π.χ.

$$\varphi = \varphi_0 e^{-\kappa x} \qquad (2\text{-}33)$$

ενώ το φ_0 είναι αντιστρόφως ανάλογο της τετραγωνικής ρίζας της ολικής συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη, c, για ωρισμένη πυκνότητα φορτίου:

$$\sigma = \sqrt{8\varepsilon\varepsilon_0 RTc}\,\sinh(\frac{zF\varphi_0}{2RT}) \qquad (2\text{-}34)$$

Η επιλεκτική συσσώρευση είναι ισχυρότερη σε μικρές συγκεντρώσεις του ηλεκτρολύτη παρά σε υψηλές. Για πολύ ψηλές συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη ($c0 \to \infty$) $\varphi 0 \to 0$ οπότε η ιοντοανταλλαγή καθορίζεται από εντροπικούς στατιστικούς παράγοντες. Ετσι, για την ανταλλαγή μεταξύ ενός δισθενούς, x, και ενός μονοσθενούς ιόντος y:

$$x^{2+}(\text{διαλ}) + 2y^{2+}(\text{προσ}) \xleftrightarrow{K} x^{2+}(\text{προσ}) + 2y^{+}(\text{διαλ}) \qquad (2\text{-}34)$$

$$K = \frac{(\Gamma_{\text{δισθ}})(C_{\text{μονο}})^2}{(\Gamma_{\text{μονο}})^2(C_{\text{δισθ}})} \qquad (2\text{-}35)$$

Η ισορροπία είναι τόσο πιό μετατοπισμένη προς τα δεξιά, όσο μεγαλύτερο είναι το δυναμικό $|\varphi_0|$ οπότε η K είναι μεγαλύτερη, όσο μεγαλύτερο το $\varphi 0$. Για $\varphi 0=0$ το $K = \frac{C_{\text{ολ}}}{\Gamma_{\text{ολ}}}$ ($[L^{-1}]$), οποότε η ανταλλαγή περιγράφεται από την

$$\frac{\Gamma_{\delta\iota\sigma\theta}}{(\Gamma_{\mu o\nu o})^2} \geq K_0 \frac{C_{\delta\iota\sigma\theta}}{(C_{\mu o\nu o})^2} \qquad (2\text{-}36)$$

2.6.Το σημείο μηδενικού φορτίου (ΣΜΦ)

Είναι γνωστό ότι το δυναμικό του ημιστοιχείου $H_2|H^+$ έχει ληφθεί αυθαίρετα ως μηδέν. Στην περίπτωση της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας, το επίπεδο αναφοράς ορίζεται λιγώτερο αυθαίρετα. Συγκεκριμένα το επίπεδο αναφοράς είναι το δυναμικό εκείνο στο οποίο το φορτίο στην διαφασική επιφάνεια είναι μηδέν. Το σημείο αυτό μπορεί να προσδιοριστεί με αναλυτικές μεθόδους (Προσδιορισμός του σημείου στο οποίο η επιφανειακή περίσσεια των ιόντων τα οποία καθορίζουν το δυναμικό είναι μηδέν) ή με θερμοδυναμικές ($\sigma = (-\frac{\partial\gamma}{\partial E})_{T,P;\sigma\upsilon\sigma} = 0$). Ας σημειωθεί ότι το ΣΜΦ δεν προϋποθέτει x=0. Πράγματι, διπλοστιβάδα μπορεί να υπάρχει ακόμα και παρουσία ειδικής προσροφήσεως στην στιβάδα Stern. Το ΣΜΦ για το σύστημα Hg| H_2O που περιέχει ηλεκτρολύτες που δεν προσροφώνται ειδικά (NaF, Na_2SO_4) είναι ένα δυναμικό στην σειρά Η.Ε.Δ. (emf). Για τον AgJ το ΣΜΦ πρέπει να δοθεί συναρτήσει των ιόντων που καθορίζουν το δυναμικό. Μπορεί δε να αποδεχθεί ότι η συγκέντρωση στην οποία αντιστοιχεί μπορεί να εκφρασθεί θερμοδυναμικά. Εξισώνοντας τα ηλεκτροχημικά δυναμικά σε κάθε φάση, στην ισορροπία, στο ΣΜΦ έχουμε:

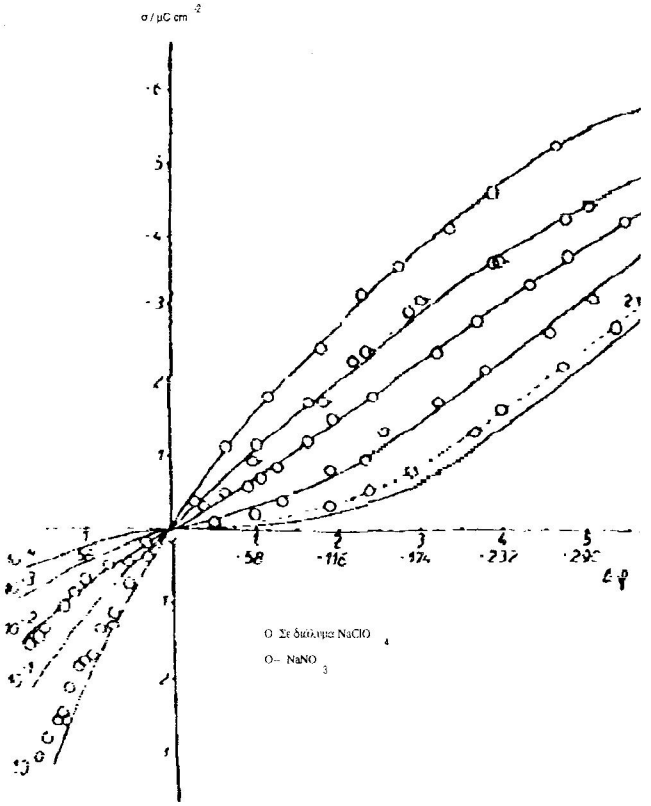
$$\mu_{Ag^+}^{AgJ} + F\varphi = \mu_{Ag^+}^{0,\delta\iota\alpha\lambda.} + RT\ln C_{Ag^+}^0 \qquad (2\text{-}37)$$

όπου $\mu_{Ag^+}^{AgJ}$ το χημικό δυναμικό των ιόντων Ag^+ στο πλέγμα του AgJ και φ το δυναμικό στο στερεό. Στο ΣΜΦ φ=0 $\mu_{Ag^+}^{0,\delta\iota\alpha\lambda.}$ είναι το πρότυπο χημικό δυναμικό του Ag^+ στο διάλυμα και ο όρος $RT\ln C_{Ag^+}^0$ είναι η συνεισφορά στην ελεύθερη ενέργεια λόγω της συγκεντρώσεως $C_{Ag^+}^0$ των ιόντων Ag^+ στο διάλυμα σε σχέση με την πρότυπη συγκέντρωση. Η συγκέντρωση αυτή θα είναι λοιπόν:

$$C_{Ag^+}^0 = \exp\frac{\mu_{Ag^+}^{AgJ} - \mu_{Ag^+}^{0,\delta\iota\alpha\lambda.}}{RT} \qquad (2\text{-}38)$$

Ανάλογη έκφραση είναι δυνατόν να εξαχθεί και για την $C_{J^-}^0$. Εχει αποδειχθεί ότι το ΣΜΦ των αλάτων και των ημιαγωγών, εξαρτάται από τον τρόπο παρασκευής των. Ετσι διαφορετικά είναι τα ΣΜΦ για AgBr με πλεγματικές εκτελέσεις, ή με μη στοιχειομετρική αναλογία Ag|Br η οποία μπορεί να οφείλεται στην παρουσία ακαθαρσιών. Διπλοστιβάδα μπορεί να δημιουργηθεί μέσα σε στερεά στην περίπτωση ιοντικών κρυστάλλων ανάλογα με την συγκέντρωση των κινητών φορέων φορτίου, ενώ στους ημιαγωγούς εξαρτάται από την συγκέντρωση των οπών και των ηλεκτρονίων (M.J.

Sparnaay, Adv. Coll. and Interace Science, 1, 277-333 (1967)). Προκειμένου για κολλοειδή αιωρήματα πολυκρυσταλλικών συστημάτων δυσδιαλύτων αλάτων, οι ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις στηρίζονται στον προσδιορισμό της επιφανειακής περίσσειας των ιόντων που καθορίζουν το δυναμικό (ΙΚΔ). Σαν ΙΚΔ ορίζονται τα πλεγματικά ιόντα του κρυσταλλικού στερεού καί έμμεσα τα ιόντα εκείνα των οποίων η ενεργότητα επηρρεάζει έμμεσα την ενεργότητα των ΙΚΔ (π.χ στην περίπτωση των σουλφιδίων ή των ανθρακικών αλάτων τα H^+ θεωρούνται ως ΙΚΔ διότι επηρρεάζουν τις ενεργότητες των S^{2-} και CO_3^{2-} αντίστοιχα. Είναι προφανές λοιπόν ότι προκειμένου να γίνει μία ποτενσιομετρική τιτλοδότηση χρειάζεται και αισθητήρας ο οποίος να έχει ικανοποιητική απόκριση στην ενεργότητα ενός από τα ΙΚΔ. Για ένα αιώρημα AgJ σε νερό π.χ. χρησιμοποιούμε ηλεκτρόδιο AgJ. Δύο διαλύματα με περίσσεια J^- τιτλοδοτούνται με Ag^+. Το ένα περιέχει αιώρημα AgJ με μεγάλη ολική επιφάνεια, ενώ το δεύτερο μόνον ηλεκτρολύτη. Χαρακτηριστικά παραδείγματα καμπύλων ποτενσιομετρικών τιτλοδοτήσεων φαίνονται στο σχήμα 2.18.



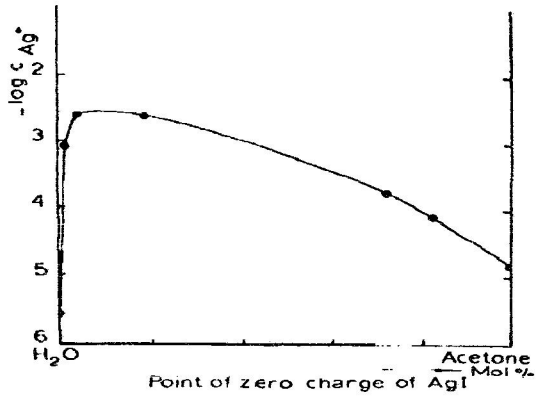
Σχήμα 2.18: Καμπύλες ποτενσιομετρικών τιτλοδοτήσεων αιωρημάτων AgJ

Οι καμπύλες τέμνονται στο ΣΜΦ. Σε pAg μεγαλύτερο από αυτά τα ιόντα Ag^+ προσροφώνται αρνητικά. Το ποσό που ροφάται είναι μέτρο της πυκνότητας φορτίου. Το αντίστοιχο επιφανειακό δυναμικό υπολογίζεται από τις ενεργότητες των ιόντων Ag^+ στο διάλυμα εξισώνοντας τις ελεύθερες ενέργειες των ιόντων Ag^+ στο πλέγμα και στο διάλυμα σε τυχόν σημείο και στο ΣΜΦ:

$$F\varphi_0 + \mu_{Ag^+}^{AgJ} = F\varphi_{sol} + \mu_{Ag^+}^{sol} \qquad (\text{στο } \varphi 0) \qquad (2\text{-}39)$$

$$F\varphi_0^0 (= 0) + \mu_{Ag^+}^{AgJ} = F\varphi_{sol} + \mu_{Ag^+}^{0,sol} \qquad (\text{στο ΣΜΦ}) \qquad (2\text{-}40)$$

με φδιαλ=0 αφαίρεση κατά μέλη και με μ_i = σταθ +RTlna_i. Στην περίπτωση που έχουμε ειδική προσρόφηση, το ΣΜΦ μετατοπίζεται. Η επίδραση της προσρόφησης της ακετόνης στην διαφασική επιφάνεια AgJ/ H_2O στο ΣΜΦ φαίνεται στο σχήμα 2-19:



Σχήμα 2-19: Μετατόπιση του ΣΜΦ λόγω ειδικής προσρόφησης

Εάν έχουμε ένα σύστημα στο οποίο περιέχονται: KNO3, KJ, AgNO3 και μια οργανική ουσία A

$$\mu_{KJ} + \mu_{AgNO_3} = \mu_{AgJ} + \mu_{KNO_3}$$

$$AgNO_3 + KJ \Leftrightarrow AgJ + KNO_3 \qquad (2\text{-}41)$$

Από εξίσωση Gibbs - Duhem:

$$d\gamma = -SdT - \Gamma_{AgJ}d\mu_{AgJ} - \Gamma_{AgNO_3}d\mu_{AgNO_3} - \Gamma_{KJ}d\mu_{KJ}$$

$$= -\Gamma_{KNO_3}d\mu_{KNO_3} - \Gamma_A d\mu_A \qquad (2\text{-}42)$$

Η (1) επιτρέπει απαλοιφή του μKJ ή του μ_{AgNO_3}:

$$d\gamma = -SdT - (\Gamma_{AgJ} + \Gamma_{KJ})d\mu_{AgJ} - (\Gamma_{AgNO_3} - \Gamma_{KJ})d\mu_{AgNO_3}$$

$$-(\Gamma_{KNO_3} + \Gamma_{KJ})d\mu_{KNO_3} - \Gamma_A d\mu$$

και

$$d\gamma = -SdT - (\Gamma_{AgJ} + \Gamma_{AgNO_3})d\mu_{AgJ} - (\Gamma_{KJ} - \Gamma_{AgNO_2})d\mu_{KJ}$$

$$-(\Gamma_{KNO_3} + \Gamma_{AgNO_3})d\mu_{KNO_3} - \Gamma_A d\mu_A$$

λόγω ισορροπίας των Ag^+ το στερεό και στο διάλυμα

$$\mu^{0.5}_{Ag^+} + F\varphi^3 = \mu^{0,1}_{Ag^+} + RT\ln\alpha_{Ag^+} + F\varphi^1$$

$$\Delta\varphi = \varphi^s - \varphi^l = \frac{\mu^{0,1}_{Ag^+} - \mu^{0,s}_{Ag^+}}{F} + \frac{RT}{F}\ln\alpha_{Ag^+} \qquad (2\text{-}43)$$

$$d\Delta\varphi = d(\varphi^s - \varphi^l) = \frac{RT}{F}d\ln Ag^+$$

Επιλέγοντας το J^- ως ΙΚΔ

$$\Delta\varphi = \varphi^s - \varphi^l = \frac{\mu^{0,1}_{J^-} - \mu^{0,s}_{J^-}}{F} - \frac{RT}{F}\ln\alpha_{J^-} \qquad (2\text{-}44)$$

$$d\Delta\varphi = d(\varphi^s - \varphi^l) = -\frac{RT}{F}d\ln\alpha_{J^-}$$

Πειραματικά μετράμε:

$$\sigma \equiv F(\Gamma_{AgNO_3} - \Gamma_{KJ})$$

συναρτήσει του α_{AgNO_3} ή α_{KJ} σε περίσσεια KNO3

$$\alpha_{KNO_3} >> \alpha_{AgNO_3} \quad \text{ή} \quad \alpha_{KJ}$$

$$(\Gamma^s_{AgNO_3} - \Gamma^s_{KJ})d\mu_{AgNO_3} \sim (\Gamma_{AgNO_3} - \Gamma_{KJ})d\mu_{Ag^+}$$

ή

$$\sigma_0 d(\varphi^s - \varphi^l)_T = \sigma_0 d\Delta\varphi \qquad (2\text{-}45)$$

Οταν έχουμε ειδική προσρόφηση παρατηρούνται μετατοπίσεις του ΣΜΦ.

Στην περίπτωση των οξειδίων τα ιόντα της επιφάνειας είναι τα H^+ και OH^-. Η επιφανειακή πυκνότητα φορτίου λοιπόν ορίζεται:

$$\sigma^0 = F(\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-}) \qquad (2\text{-}46)$$

Ο προσδιορισμός του σ^0 γίνεται με ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις. Δεν μετρείται δε μόνον το Γ_{H^+} ή το Γ_{OH^-} αλλά μόνον η διαφορά τους. Το ΣΜΦ μπορεί να προσδιορισθεί μόνον με πρόσθετα πειράματα

$$\sigma^0 = F(\Gamma_{HNO_3} - \Gamma_{KOH}) \qquad (2\text{-}47)$$

Η εξίσωση (2-47) είναι φυσική και όχι θερμοδυναμική μια και η θερμοδυναμική δεν καθορίζει την θέση των ιόντων. Υπάρχουν και τα συμπληρωματικά ιόντα (NO_3^-) και K^+ που συνεισφέρουν)

$$\sigma_{H^+} \equiv F\Gamma_{H^+} = F\Gamma_{HNO_3}$$

$$\sigma_{OH^-} \equiv F\Gamma_{OH^-} = F\Gamma_{OH^-}$$

$$\sigma_{K^+} \equiv F\Gamma_{K^+} = F(\Gamma_{KOH} + \Gamma_{KNO_3})$$

$$\sigma_{NO_3} \equiv -F\Gamma_{NO_3^-} = -F(\Gamma_{HNO_3} + \Gamma_{KNO_3})$$

Το άθροισμα είναι προφανώς μηδέν

$$d\gamma = -SdT - \Sigma\Gamma_i d\mu_i \qquad \text{Εξίσωση Gibbs}$$

$$d\gamma = -STdT - \Gamma_{KOH}d\mu_{KOH} - \Gamma_{HNO_3}d\mu_{HNO_3} - \Gamma_{KNO_3}d\mu_{KNO_3}$$
$$= -\Gamma_{ox}d\mu_{ox} - \Gamma_w d\mu_w$$

Επειδή

$$KOH + HNO_3 \Leftrightarrow KNO_3 + H_2O$$

$$d\mu_{KOH} + d\mu_{HNO_3} = d\mu_{KNO_3} + d\mu_w$$

Gibbs Duhem $\quad SdT - VdP - \Sigma x_i d\mu_i = 0$

Οι δύο αυτές σχέσεις χρησιμοποιούνται για να μειώσουμε τους όρους

$x_i << x_w$ (για όλα τα συστατικά περιλαμβανομένου του οξειδίου)

$$S_w dT \approx 0 \quad - x_w d\mu_w = -d\mu_w$$

Με σταθερά θερμοκρασία

$$d\mu^i_{ox} = d\mu^s_{ox} = -SudT = 0$$
$$d\mu_w = SdT = 0$$

Με συνδυασμό των:

$$\sigma_0 = F(\Gamma_{HNO_3} - \Gamma_{KOH})$$

$$\sigma_{K^+} = F(\Gamma_{KOH} + \Gamma_{KNO_3})$$

$$d\mu_{KOH} + d\mu_{KNO_3} = d\mu_{KNO_3} + d\mu_w$$

με την (2-47):

$$Fd\gamma = -\sigma^0 d\mu_{HNO_3} - \sigma_{K^+} d\mu_{KNO_3}$$

$$Fd\gamma = -\sigma^0 d\mu_{KOH} - \sigma_{NO_3^-} d\mu_{KNO_3}$$

Επειδή στις περισσότερες περιπτώσεις

$$C_{KNO_3} >> C_{HNO_3}$$
$$d\mu_{HNO_3} = d\mu_{H^+} + d\mu_{NO_3^-}$$
$$= \sigma\tau\alpha\theta$$

$$d\mu_{H^+} = RTd\ln\alpha_{H^+} = -2.303RTdpH$$

$$Fd\gamma = 2.303RT\sigma^0 dpH - \sigma^+_{K^+} d\mu_{KNO_3}$$

Αν η διαφασική επιφάνεια υπακούει στον νόμο Nernst

$$\Delta\varphi = \sigma\tau\alpha\theta + \frac{RT}{z_i F}\ln\alpha_i$$

$$d\gamma = -\sigma^0 d\Delta\varphi - \frac{\sigma_{K^+} d\mu_{KNO_3}}{F} \qquad (2\text{-}48)$$

Τα αυτά ισχύουν με το KOH σαν μεταβλητή ο πρώτος όρς της (2-48) είναι ηλεκτρικός και είναι αρνητικός επειδή σ^0, Δφ έχουν το ίδιο πρόσημο ο δεύτερος όρος περιλαμβάνει συνεισφορές από αρνητική προσρόφηση και θετική προσρόφηση του K^+ από το KOH. Το πρόσημα εξαρτάται από το σ^0. Για $\sigma^0>0$ (θετικά του ΣΜΦ) κυριαρχεί ο όρος Donnan και τα ιόντα K^+ προσροφώνται αρνητικά για $\sigma^0<0$ η προσρόφηση των ιόντων K^+ είναι θετική. Τα αντίθετα ισχύουν για τα ανιόντα $NO3^-$. Το Fdγ είναι πλήρες διαφορικό, οπότε οι εξισώσεις μπορούν να παραγωγισθούν σταυρωτά

$$\left(\frac{\partial\sigma_{K^+}}{\partial\mu_{HNO_3}}\right)_{\mu_{KNO_3}} = \left(\frac{\partial\sigma^0}{\partial\mu_{KNO_3}}\right)_{\mu_{HNO_3}}$$

με

$C_{KNO_3} >> C_{HNO_3}$ το αριστερό μέλος γίνεται $-\frac{\partial\sigma_{K^+}}{RTdpH}$

Για το δεξιό μέλος:

$$\left(\frac{\partial\sigma^0}{\partial\mu_{KNO_3}}\right)_{pH} = \left(\frac{\partial\sigma^0}{\partial\mu_{KNO_3}}\right)_{\mu_{HNO_3}} + \left(\frac{\partial\sigma^0}{\partial\mu_{HNO_3}}\right)_{\mu_{KNO_3}} \left(\frac{\partial\mu_{HNO_3}}{\partial\mu_{KNO_3}}\right)_{pH}$$

$$\frac{1}{2RT}\left(\frac{\partial\sigma^0}{\partial\ln\alpha_\pm}\right)_{pH} = \left(\frac{\partial\sigma^0}{\partial\mu_{KNO_3}}\right)_{\mu_{HNO_3}} - \frac{1}{4.606RT}\left(\frac{\partial\sigma^0}{\partial pH}\right)_{\alpha_\pm}$$

οπότε

$$\left(\frac{\partial\sigma_{K^+}}{\partial pH}\right)_{\alpha_\pm} = -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial\sigma^0}{\partial\log\alpha_\pm}\right)_{pH} - \frac{1}{2}\left(\frac{\partial\sigma^0}{\partial pH}\right)_{\alpha_\pm} \qquad (2\text{-}49)$$

Το δεξιό μέλος της (2-49) περιέχει μετρήσιμες ποσότητες με την προϋπόθεση ότι η διαφασική επιφάνεια υπακούει στον νόμο NERNST η $\frac{\partial\sigma^0}{\partial pH}$ είναι η διαφορική

χωρητικότητα της διπλοστιβάδας $C = \frac{\partial \sigma^0}{\partial \Delta\varphi}$ ολοκλήρωση ως προς pH και με επιλογή του ΣΜΦ ως αναφοράς έχουμε:

$$\sigma_{K^+}(pH) = \sigma_{K^+}(\Sigma M\Phi) - \frac{1}{2}\int_{\Sigma M\Phi}^{pH}\left(\frac{\partial \sigma^0}{\partial \log \alpha_{\pm}}\right)_{pH} dpH - \frac{1}{2}\sigma^0(pH) \qquad (2\text{-}50)$$

ανάλογα

$$\sigma_{NO_3^-}(pH) = \sigma_{NO_3^-}(\Sigma M\Phi) - \frac{1}{2}\int_{\Sigma M\Phi}^{pH}\left(\frac{\partial \sigma^0}{\partial \log \alpha_{\pm}}\right)_{pH} dpH - \frac{1}{2}\sigma^0(pH) \qquad (2\text{-}51)$$

Συντελεστής Esin Markov: Για ωρισμένη τιμή pH (οξείδια), pAg (αργυροαλογονίδια), E±(Hg/ H_2O) το σ^0 κατά κανόνα εξαρτάται από την ενεργότητα $\alpha_{\pm}$ του ηλεκτρολύτη

$$\beta = \left(\frac{\partial pH}{\partial \log \alpha_{\pm}}\right)_{\sigma^0} \qquad \text{(οξείδια)} \qquad (2\text{-}52)$$

$$\beta = \left(\frac{\partial pHg}{\partial \log \alpha_{\pm}}\right)_{\sigma^0} \qquad \text{(αργυροαλογονίδια)} \qquad (2\text{-}53)$$

$$\beta = \frac{F}{RT}\left(\frac{\partial \Delta\varphi}{\partial \ln \alpha_{\pm}}\right)_{\sigma^0} \qquad \text{(Hg)} \qquad (2\text{-}54)$$

3. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ

Κολλοειδή μπορούν να παρασκευσθούν με δύο τρόπους:

(i) Με μηχανική κατάτμιση των υλικών μέχρι κολλοειδών διαστάσεων (μέθοδος διασποράς)

(ii)Με ανάπτυξη μοριακών συσσωμάτων μέχρι τις διαστάσεις των κολλοειδών (μέθοδος πυρηνογένεσης)

3.1. Μέθοδος διασποράς

- *Κατάτμηση*: Εδώ το κριτήριο για την κατάτμηση με λειοτρίβιση ενός υλικού είναι αφ' ενός η επιφανεική του ενέργεια, αφ' ετέρου δε το μέγεθος των σωματιδίων. Αν η κατάτμηση συνεχιζόταν μέχρι να φτάσουμε σε απλά μόρια, η ενέργεια που θα χρειάζοταν θα ήταν η ενέργεια εξάχνωσης ή εξάτμισης τους υλικού. Δεν είναι λοιπόν περίεργο το γεγονός ότι έχουν πραθεί εμπειρικές και θεωρητικές σχέσεις που συνδέουν την επιφανειακή τάση με την ενέργεια εξάχνωσης ή εξάτμισης στερεών και υγρών αντίστοιχα. Επειδή η εμβάπτιση του στερεού σε υγρό έχει σαν αποτέλεσμα την ελάττωση της επιφανεικής ενέργειας η λειοτρίβηση γίνεται σε πολλές περιπτώσεις σε υγρό προσθήκη μέσων διασποράς.

- *Γαλακτωματοποίηση*: Με την κατάτμηση υγρού σε άλλο δημιουργούνται γαλακτώματα. Η διεργασία αυτή μπορεί να γίνει μηχανικά με ανάδευση ή ισχυρή ανακίνηση. Οταν χρειάζεται μεγαλύτερη μηχανική ενέργεια για την δημιουργία τέτοιων κολλοειδών χρησιμοποιούνται οι λεγόμενοι γαλακτωματοποιητές ή μύλοι γαλακτωμάτων. Σ' αυτούς το μίγμα των δύο υγρών υποχρεώνεται να περάσει με πίεση από ένα άνοιγμα, οπότε υφίσταται ταυτόχρονα και τριβές. Η επιτυχία της γαλακτωματοποίησης εξαρτάται κυρίως από την επιφανεική τάση μεταξύ των δύο υγρών που μπορεί να μεταβληθεί με την προσθήκη γαλακτωματοποιητών. Η διαφασική τάση όταν είναι μικρή τα γαλακτώματα σχηματίζονται εύκολα και αντιθέτως. Η αυθόρμητη γαλακτωματοποίηση, όταν η διαφασική τάση είναι μικρή, είναι μια διεργασία ιδιαίτερα σπουδαία στην διασπορά υτοφαρμάκων και πιθανόν στην ανάκτηση του πετρελαίου. Σε πολλές περιπτώσεις (μικρογαλακτώματα) τα γαλακτώματα που δημιουργούνται με τον τρόπο αυτό είναι θερμοδυναμικά σταθερά.

Μέθοδοι αιωρημάτων και Αεροζόλ. Στις μεθόδους αυτές υπάρχει ένας πρόδρομος ο οποίος μετασχηματίζεται στο τελικό μέγεθος των κολλοειδών. Ο πολυμερισμός σε αιώρημα είναι ένα κλασσικό παράδειγμα: Ενα γαλάκτωμα μονομερών σταγονιδίων που σταθεροποιούνται με την προσθήκη επιφανειοδραστικής ένωσης. Στην συνέχεια γίνεται ο πολυμερισμός με την προσθήκη εκκινητή, ο οποίος είναι διαλυτός στο μονομερές. Με τον τρόπο αυτό, παράγεται πολυμερές latex . Η χρήση των σωματιδίων αεροζόλ έχει αναπτυχθεί πρόσφατα π.χ. Αν ένα αεροζόλ αιθοξειδίου του Ti αντιδράσεις με υδρατμούς σχηματίζονται σφαιρικά σωματίδια TiO_2.

3.2. Μέθοδοι Συμπύκνωσης

Πυρηνογένεση και ανάπτυξη των σωματιδίων . Κατ' αρχήν, κολλοειδή μπορούν να δημιουργηθούν από μοριακά είδη (π.χ. $AuCl_3 \rightarrow$ αναγωγή $\rightarrow$ Au κολλοειδής ή $AgNO_3$ + HCl, Br, J $\rightarrow$ AgCl, Br, J) Η διεργασία αυτή γίνεται μέσα από την *πυρηνογένεση* η οποία αποδίδεται από την αλληλουχία των αντιδράσεων 3-1:

$$A_1 + A_2 \rightarrow A_3$$

$$A_1 + A_3 \rightarrow A_4$$

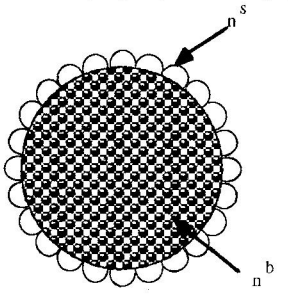
.....

$$A_1 + A_{n-1} \rightarrow A_n^* \qquad (3\text{-}1)$$

Η ελεύθερη ενέργεια του συσσωματώματος είναι:

$$g(u) = n^b g^b + n^s g^s \qquad (3\text{-}2)$$

Όπου g^b, g^s : μοριακές ελεύθερες ενέργειες στα κυρίως διαλύματα και στην επιφάνεια αντίστοιχα, n ο αριθμός των μορίων στο *έμβρυο* αποτελούμενο από n^b μόρια που έχουν τις ιδιότητες του κυρίως στερεού και n^s μόρια της επιφάνειας που περιβάλλουν τα προηγούμενα όπως φαίνεται στο σχήμα 3.1.



Σχήμα 3.1. Ανάπτυξη πυρήνων κολλοειδών (πυρηνογένεση)

$$g(u) = (n^b + n^s) g^b + n^s(g^s - g^b) \qquad (3\text{-}3)$$

Οπως έχουμε δει, η επιφανειακή ενέργεια ανά μονάδα επφανείας είναι η διαφορά ενέργειας των μορίων που βρίσκονται στην επιφάνεια ως προς εκείνα της κυρίως φάσεως έτσι:

$$g(u) = ng^b + \sigma A \qquad (3\text{-}4)$$

με

$$\sigma = \frac{(g^s - g^b)\, n^s}{A}$$ και A η επιφάνεια

Προκειμένου για σφαίρες $Aan^{2/3}$ και η ελεύθερη ενέργεια του κυρίως στερεού είναι ίση με το αντίστοιχο χημικό δυναμικό, μ^b, δηλαδή:

$$g(n) = n\mu^b + \sigma b^{2/3} \qquad (3\text{-}5)$$

όπου b ένας γεωμετρικός παράγων ο οποίος αντιστοιχεί στο σχήμα των πυρήνων. Ο σχηματισμός ενός συσσωματώματος από μόρια A μπορεί να γίνει και ως:

$$n\,A \rightarrow A_u \qquad (3\text{-}6)$$

οπότε η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας ανά mol Au που σχηματίζεται, θα είναι:

$$\Delta G = g(n) - n\mu \qquad (3\text{-}7)$$

όπου μ το μοριακό χημικό δυναμικό των μονομερών. Για αραιά διαλύματα:

$$\mu = \mu^{\circ} + KT \ln x \qquad (3\text{-}8)$$

$$\Delta G = (n\mu^{b} + \sigma b n^{2/3}) - n(\mu^{\circ} + kT \ln x)$$

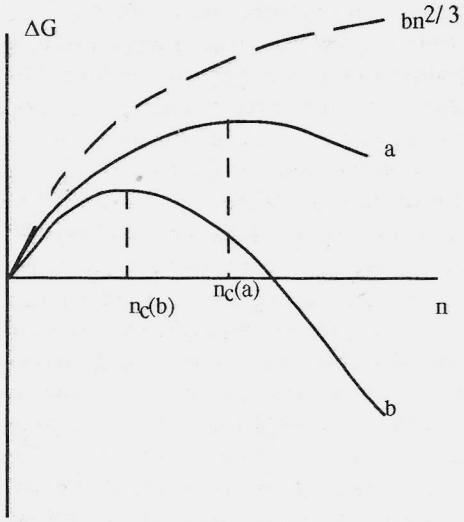
$$= n(\mu^{b} - \mu^{\circ} - kT \ln x) + \sigma b n^{2/3} \qquad (3\text{-}9)$$

Για ένα κορεσμένο διάλυμα $x = x^{sat}$ και $\mu^{b} = \mu^{\circ} + kT \ln x^{sat}$ οπότε

$$\Delta G = -nkT \ln\left|\frac{x}{x_{sat}}\right| + \sigma b n^{2/3} \qquad (3\text{-}10)$$

$$\left|\frac{\partial \Delta G}{\partial n}\right| = -kT \ln\left|\frac{x}{x^{sat}}\right| + \frac{2}{3}\sigma b n^{-1/3} \qquad (3\text{-}11)$$

Ο λόγος x / x^{sat} ονομάζεται **υπερκορεσμός** του διαλύματος. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η μεταβολή του ΔG συναρτήσει του n



Σχήμα 3.2: Μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας συναρτήσει του μεγέθους του σχηματιζόμενου πυρήνα

Στο n_{ci} $\partial\Delta G / \partial n = 0$. Αρα για $n < n_c$ η προσθήκη μορίων στο έμβρυο δεν ευνοείται και το έμβρυο διαλύεται, ενώ για $n > n_c$ έχουμε ανάπτυξη που συνοδεύεται από ελάττωση της ελεύθερης ενέργειας που γίνεται αυθόρμητα. Το έμβρυο που περιέχει n_c μόρια ονομάζεται **κρίσιμος πυρήνας**. Ο σχηματισμός ή όχι πυρήνων με κρισίμο μέγεθος είναι στατιστικός και εξαρτάται από το φράγμα της ενέργειας. Αν το ενεργειακό φράγμα είναι μεγάλο σε σχέση με το kT (θερμική ενέργεια) δεν υπάρχει πιθανότητα σχηματισμού πυρήνων. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι καμπύλες της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας με το μέγεθος των πυρήνων εξαρτώνται από τον υπερκορεσμό. Όσο αυξάνει ο υπερκορεσμός (καμπύλη b) το φράγμα ελαττώνεται με αποτέλεσμα να φτάσουμε ένα σημείο όπου ο σχηματισμός κρισίμων πυρήνων γίνεται

αυθόρμητα και στην συνέχεια αναπτύσσονται οι πυρήνες . Η συγκέντρωση αυτή ονομάζεται **κρίσιμος υπερκορεσμός**. Οι απαραίτητες προϋποθέσεις για τον σχηματισμό κολλοειδών με τον τρόπο αυτό είναι:

(i) Αραιά διαλύματα

(ii)παραγωγή μεγάλου αριθμού πυρήνων σε λίγο χρόνο έτσι ώστε τα μόρια που διατίθενται να τελειώσουν πριν προλάβουν τα συσσωματώματα να αναπτυχθούν πέρα από τις διαστάσεις των κολλοειδών.

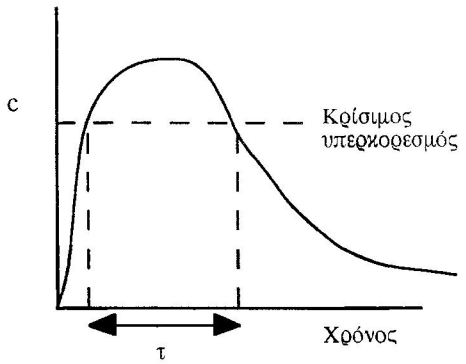
Στις παρασκευές αυτές απαιτείται σταθεροποίηση των κολλοειδών που στα μεν υδατικά αιωρήματα γίνεται με την άπωση των ηλεκτρικών διπλοστιβάδων στους δε μη υδατικούς διαλύτες με στερεοχημική σταθεροποίηση.

3.3. Πολυμερισμός γαλακτώματος και σε διασπορά

Διεργασίες που παρουσιάζουν μεγάλο βιομηχανικό ενδιαφέρον και στις οποίες η πυρηνογένεση και η ανάπτυξη διαδραματίζουν σπουδαίο ρόλο, περιλαμβάνουν τον πολθμερισμό γαλακτώματος και σε διασπορά. Το μονομερές που δεν είναι διαλυτό διασπείρεται με την μορφή σταγονιδίων γαλακτώματος, αλλά αντίθετα με τον πολυμερισμό σε αιωρήματα, ο εκκινητής είναι αδιάλυτος στο μονομερές και διαλυτός στο συνεχές μέσον. Ο πολυμερισμός συνεπώς γίνεται στην συνεχή φάση, ενώ οι σταγόνες του μονομερούς χρησιμεύουν σαν πηγές μονομερούς. Οταν ο πολυμερές που αναπτύσσεται στο διάλυμα φτάνει σε ένα κρίσιμο μοριακό βάρος,. γίνεται πυρηνοποίηση και σχηματισμός των αδιάλυτων σωματιδίων του πολυμερούς, που μπορούν να αναπτυχθούν παραπέρα με την προσθήκη μορίων του πολυμερούς με την απ' ευθείας αντίδραση μεταξύ των επιφανειακών ελεύθερων ριζών και του μονομερούς στο διάλυμα. Ανάλογα βέβαια με το σύστημα, μπορεί να χρειάζεται και σταθεροποιητής του γαλακτώματος για σταθεροποίηση ενώ το πολυμερές που συντίθεται μπορεί να σταθεροποιηθεί είτε με το επιφανειακό φορτίο ή με προσρόφηση στερεοχημικού σταθεροποιητή.

3.4. Παρασκευή Μονοδιεσπαρμένων (monodisperse) Κολλοειδών

Η παρασκευή των μονοδιασπαρμένων κολλοειδών έχει μεγάλη τεχνολογική σημασία και συνίσταται στον σχηματισμόν πολλών κρισίμων πυρήνων σε μικρό χρονικό διάστημα, παύση της πυρηνογένεσης και ταυτόχρονη ανάπτυξη με την ίδια ταχύτητα. Για να πραγματοποιηθεί κάτι τέτοιο, θα πρέπει κατ' αρχήν, η αντίδραση που οδηγεί στο σχηματισμό της καταβυθιζόμενης ένωσης να προχωρήσει γρήγορα αναβάζοντας την συγκέντρωση πάνω από τον κρίσιμο υπερκορεσμό. Στην συνέχεια, γίνεται αυθόρμητη πυρηνογένεση που ελαττώνει την συγκέντρωση κάτω από την κρισιμη με αποτέλεσμα να μη γίνεται πυρηνογένεση.



Σχήμα 3.3. Κινητική της πυρηνογένεσης

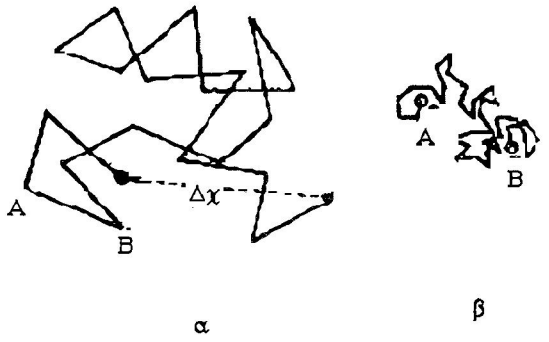
Ετσι, η ευνοούμενη διεργασία είναι η ανάπτυξη των υπαρχόντων πυρήνων, παρά ο σχηματισμός νέων. Η διασπορά των μεγεθών των παραγομένων σωματιδίων (λόγω της διασποράς του χρόνου τ) γίνεται πιό στενή όσο μικρότερος ο χρόνος τ.

3.5.Ιδιότητες των κολλοειδών

3.5.1 . *Κινητικές ιδιότητες . Κίνηση Brown*

Η εκ πρώτης όψεως τυχαία κίνηση ζίγκ-ζάγκ των κολλοειδών σωματιδίων παρατηρήθηκε για πρώτη φορά το 1827 από τον βοτανολόγο Robert Brown και ο τύπος αυτός της κινήσεως πήρε και το όνομά του.

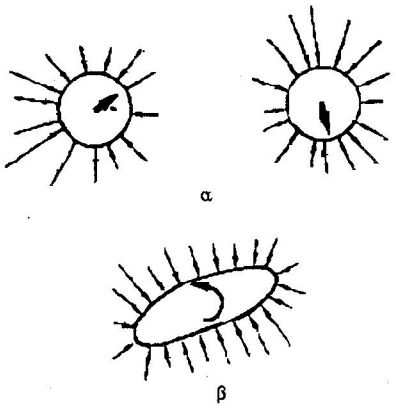
Η κίνηση Brown οφείλεται σε συγκρούσεις των σωματιδίων με τα μόρια του διαλύτη που τα περιβάλλουν όπως αποδίδεται σχηματικά στο σχήμα 3.4 .



Σχήμα 3.4: Σχηματική απεικόνιση της κινήσεως Brown την οποία εκτελεί κολλοειδές σωματίδιο. (α) Φαίνεται η θέση του σωματιδίου μετά από διαδοχικά χρονικά διαστήματα δt και η ολική μετατόπιση Δχ μετά από χρόνο Δt (β) Αν ο δt είναι μεγάλος συγκριτικά μέ τον χρόνο που μεσολαβεί για την σύγκρουση μορίων του μέσου και του κολλοειδούς, το κάθε ένα από τα βήματα AB αποτελείται από επιμέρους βήματα. Όσο μικρότερο το δt τόσο πιο μικρά και τα επιμέρους βήματα.

Η διεύθυνση της κίνησης των μορίων του μέσου διασποράς που βρίσκονται σε επαφή με τα κολλοειδή σωματίδια έχει τυχαίο προσανατολισμό, ενώ οι ταχύτητες

έχουν κατανομή σύμφωνα με τον νόμο Boltzmann. Η δύναμη που ενεργεί στην επιφάνεια των κολλοειδών είναι ανάλογη τόσο της συχνότητας συγκρούσεως των μορίων του διαλύτη με την επιφάνειά τους όσο και με την ταχύτητα που έχουν τα μόρια αυτά. Η συχνότητα σύγκρουσης είναι ανάλογη με την τοπική πυκνότητα των μορίων σε μια ελεύθερη διαδρομή (= διάστημα μεταξύ δύο διαδοχικών συγκρούσεων) της επιφάνειας. Η δύναμη αυτή είναι μεταβλητή επειδή μεταβάλλεται, τόσο η πυκνότητα όσο και η ταχύτητα των μορίων . Σε οποιαδήποτε στιγμή δεν θα υπάρχει ομοιομορφία στην δύναμη που ασκείται σε διάφορα μέρη της επιφάνειας. Η συνολική δύναμη θα μεταβάλλεται συνεπώς από στιγμής σε στιγμή και θα οδηγεί σε κίνηση zig-zag του σωματιδίου (σχήμα 3.5 α).



Σχήμα 3.5: Δυνάμεις και η συνισταμένη δύναμη οι οποίες ασκούνται σε ένα σωματίδιο λόγω των συγκρούσεων κολλοειδούς σωματιδίου με μόρια του μέσου διασποράς

Μια μέθοδος προσέγγισης του προβλήματος είναι αυτή του Langevin (1908) που θεωρεί ότι η εξίσωση κίνησης του σωματιδίου καθορίζεται από την τυχαία μεταβαλλόμενη στιγμιαία δύναμη που ενεργεί πάνω στο σωματίδιο. Η κίνηση που προκαλείται σαν συνέπεια της δύναμης αυτής αντιτίθεται στο ιξώδες, που είναι ανάλογο της ταχύτητας του σωματιδίου. Η λύση της εξίσωσης αυτής δίνει την μέση τετραγωνική ταχύτητα για μεγάλο αριθμό σωματιδίων (ή την μέση ταχύτητα σωματιδίου για μεγάλο χρονικό διάστημα). Σύμφωνα με την αρχή της ισοκατανομής της ενέργειας, η μέση τετραγωνική ταχύτητα είναι 3kT / m όπου m η μάζα του σωματιδίου. Ετσι, μπορεί να αποδειχθεί ότι η μέση απόσταση Δx που διανύεται, από σωματίδια σε χρόνο Δt θα είναι:

$$\overline{\Delta x^2} = (2kT / B)\,\Delta t \qquad (3\text{-}12)$$

όπου B είναι ο **συντελεστής ιξώδους τριβής**.

Για σφαιρικά σωματίδια μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την εξίσωση Stokes που συσχετίζει το Β με το ιξώδες του μέσου και την ακτίνα του σωματιδίου, α:

$$B = 6 \pi \eta \alpha$$

οπότε

$$\overline{\Delta x^2} = \frac{k T}{3 \pi \eta \alpha} \Delta t \qquad (3\text{-}13)$$

Θα μπορούσε ακόμα να θεωρήσει κανείς την κίνηση τω σωματιδίων σαν "τυχαίο περίπατο" (random walk) ο οποίος αποτελείται από αλληλουχία βημάτων τα οποία είναι τυχαία και ο προσανατολισμός ενός βήματος δεν εξαρτάται από τον προσανατολισμό του προηγουμένου. Στην πραγματικότητα το μήκος των βημάτων προσδιορίζεται από διακυμάνσεις στο μέσον, αλλά μπορούμε να υποθέσουμε ότι τα βήματα είναι του αυτού μεγέθους, λ. Μπορεί να αποδειχθεί ότι η μέση μετατόπιση του σωματιδίου μετά από n βήματα δίνεται από την:

$$\overline{\Delta x_2} = \lambda^2 n \qquad (3\text{-}14)$$

Ο αριθμός των βημάτων που γίνονται σε χρόνο Δt είναι Δt / τ όπου τ είναι η μέση διάρκεια ενός βήματος, οπότε:

$$\overline{\Delta x^2} = (\lambda^2 / \tau) \Delta t \qquad (3\text{-}15)$$

και πάλι, βάσει της αρχής της ισοκατανομής της ενέργειας:

$$\frac{\lambda^2}{\tau} = \frac{2 k T}{B} \qquad (3\text{-}16)$$

οπότε καταλήγουμε και πάλι στις προηγούμενες εξισώσεις.

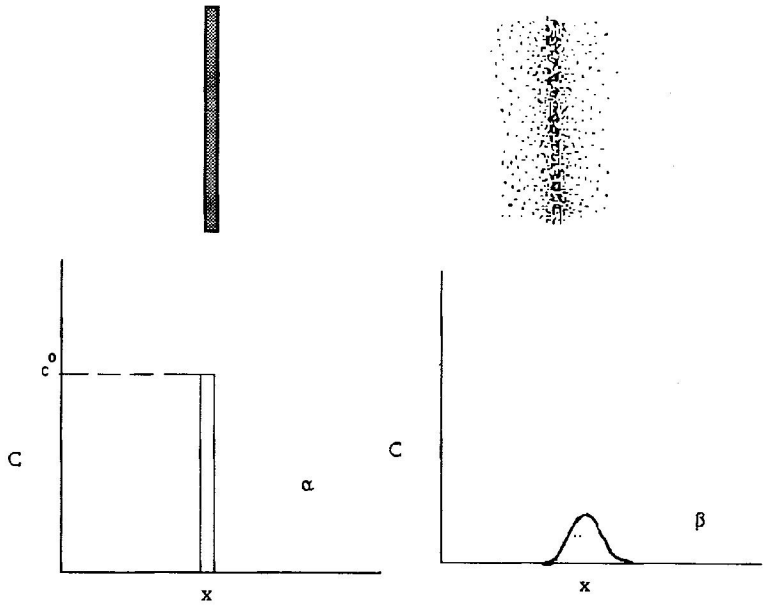
Η μάζα των σωματιδίων δεν εμφανίζεται στις εξισώσεις αυτές η μέση όμως τετραγωνική μετατόπιση είναι ανάλογη του αντιστρόφου της ακτίνας του και συνεπώς του αντιστρόφου της κυβικής ρίζας του όγκου του. Αυτό σημαίνει ότι όσο μικρότερο το σωματίδιο τόσο πιό έντονη η κίνηση Brown. Παρατηρούμε επίσης το σημαντικό αποτέλεσμα ότι η ρίζα της μέσης τετραγωνικής απόστασης είναι ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου.

Αν τα σωματίδια είναι μη σφαιρικά, η απλή εξίσωση Skokes δεν ισχύει και δευτερευόντως οι ασύμμετρες δυνάμεις που ασκούνται στο σωματίδιο από τα μόρια του διαλύτη προκαλούν περιστροφή των σωματιδίων που κάνουν περιστροφική κίνηση Brown ή *περιστροφική διάχυση* (σχήμα 3.5).

3.6. Διάχυση

Η κίνηση Brown είναι χαρακτηριστική της κινήσεως μεμονωμένων κολλοειδών σωματιδίων αλλά υπάρχουν σημαντικές συνέπειες, όταν είναι παρόντα πολλά σωματίδια. Ας υποθέσουμε για παράδειγμα ότι θεωρούμε ένα

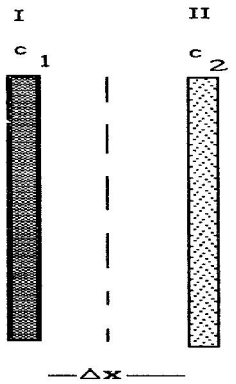
λεπτό φύλλο στο οποίο υπάρχουν αρχικά c° σωματίδια σε μια μονάδα όγκου (Σχ.6α) και στην συνέχεια εξετάζουμε την κατανομή των σωματιδίων αυτών μετά



Σχήμα 3.6 : Διάχυση σωματιδίων από λεπτό στρώμα συγκέντρωσης c^0 (α) σε χρόνο 0 και (β) μετά την παρέλευση χρονικού διαστήματος t

από την πάροδο χρόνου Δt, οπότε θα υπάρχει διασπορά και στις δύο κατευθύνσεις. Η πιθανότητα ένα σωματίδιο να φτάσει σε απόσταση Δx είναι ανάλογη του $\Delta t^{1/2}$. Η αρχική οξεία κορυφή της συγκέντρωσης απλώνεται και δίνει πλατειά κορυφή, που έχει την μορφή καμπύλης πιθανότητας Gauss. Η τοπική συγκέντρωση, είναι ανάλογη του γινομένου της αρχικής συγκέντρωσης c° και της συναρτήσεως πιθανότητος της οποίας το πλάτος αυξάνει αναλόγως του $\Delta t^{1/2}$.

Ας δούμε δύο στιβάδες I και II που βρίσκονται σε μικρή μεταξύ τους απόσταση με συγκεντρώσεις C_1 και C_2 αντίστοιχα, και με $C_1 > C_2$ (σχήμα)και εξετάζουμε την ροή από μια ενδιάμεση επιφάνεια. Τα σωματίδια θα κινούνται μέσα από το επίπεδο αυτό και προς τις δύο κατευθύνσεις αλλά η ροή το I θα είναι μεγαλύτερη σε σύγκριση με την ροή από το II, έτσι ώστε θα υπάρξει ροή από την περιοχή υψηλοτέρας στην περιοχή χαμηλοτέρας συγκεντρώσεως. Η καθαρή ροή ανά μονάδα επιφανείας θα είνα $(C_1 - C_2)$ u , όπου u η μέση ταχύτητα ροής ενός μορίου κατά τον άξονα x.



Σχήμα 3.7: Διάχυση σε αιωρήματα διαφορετικών συγκεντρώσεων

Σύμφωνα με την θεωρία της κίνησης Brown έχουμε την έκφραση για το $\overline{(\Delta x)^2}$ και μπορούμε να κάνουμε την προσέγγιση:

$$\Delta x^2 = (\overline{\Delta x})^2 \qquad (3\text{-}17)$$

οπότε η μέση ταχύτητα:

$$u = d\,\Delta x / dt = k\,T / 6\,\pi\,\eta\,\alpha\,\Delta x \qquad (3\text{-}18)$$

Η καθαρή ροή των σωματιδίων είναι συνεπώς:

$$dn / dt = u\,(C_1 - C_2) = - u\,(dc / dx)\,\Delta x$$

ή

$$\frac{dn}{dt} = - [\,k\,T / (6\pi\eta\alpha)\,]\,(dc / dx) \qquad (3\text{-}19)$$

Πράγματι, πειραματικά έχει βρεθεί ότι η ροή είναι ανάλογη της βάθμωσης της συγκέντρωσης. Αυτός είναι ο **πρώτος νόμος της διάχυσης του Fick**.

$$\frac{dn}{dt} = - D \frac{dc}{dx} \qquad (3\text{-}20)$$

όπου D είναι ο *συντελεστής διάχυσης*, δηλ.

$$D = \frac{k\,T}{6\,\pi\,\eta\,\alpha} \qquad (3\text{-}21)$$

Δηλαδή ένας άλλος τρόπος γραφής της κίνσης Brown είναι ο :

$$\overline{\Delta x^2} = 2\,D\,\Delta t \qquad (3\text{-}22)$$

Στο ίδιο αποτέλεσμα μπορούμε να καταλήξουμε και με θερμοδυναμικούς συλλογισμούς όπως όταν μια σφαίρα πέφτει, πηγαίνει από υψηλότερο σε χαμηλώτερο δυναμικό βαρύτητας, έτσι και η θερμότητα ρέει από υψηλότερη σε χαμηλώτερη θερμοκρασία και τα μόρια διαχέονται από περιοχές υψηλότερου σε

περιοχές χαμηλώτερου χημικού δυναμικού, μ. Γενικά, το αρνητικό του διαφορικού ενός δυναμικού μπορεί να θεωρηθεί σαν κινητήρια δύναμη. Ετσι, στην περίπτωση του βαρυτικού δυναμικού μάζας m, η δυναμική ενέργεια είναι m g Δh και η κινητήρια δύναμη είναι - d (mg Δh) / dh = - mg. Ομοίως η κινητήρια δύναμη για την ροή θερμότητας είναι - dT / dx. Αναλογικά, - dμ / dx, είναι η χημική δύναμη που οδηγεί τα μόρια σε περιοχές χαμηλώτερου χημικού δυναμικού. Στην περίπτωση σταθερής ροής μορίων, η δύναμη αυτή αντισταθμίζεται από την ιξώδη αντιτιθέμενη δύναμη που είναι η συνολική ταχύτητα ροής u, έτσι ώστε

$$-\frac{d\mu}{dx} = B\,u \qquad (3\text{-}23)$$

Το χημικό δυναμικό ενός σωματιδίου είναι:

$$\mu = \mu^{\circ} + k\,T \ln c \qquad (3\text{-}24)$$

όπου μ° είναι το πρότυπο χημικό δυναμικό ανεξάρτητο του c και άρα του x, οπότε:

$$-d\mu / dx = (-k\,T / c)\,(dc / dx) = B\,u \qquad (3\text{-}25)$$

οπότε

$$u = -(k\,T / Bc)\,(dc / dx) \qquad (3\text{-}26)$$

Το ποσό του υλικού που μεταφέρεται ανά μονάδα επιφανείας είναι:

$$dn / dt = u\,c = (k\,T / B)\,(dc / dx) \qquad (3\text{-}27)$$

ή

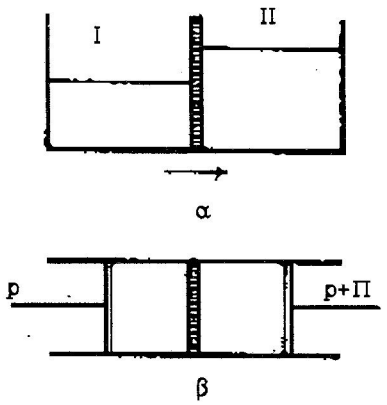
$$D = k\,T / B \qquad (3\text{-}28)$$

και για σφαιρικά σωματίδια

$$D = k\,T / 6\,\pi\,\eta\,\alpha \qquad (3\text{-}29)$$

3.7.Οσμωση.

Το φαινόμενο της ώσμωσης είναι ακόμη ένα φαινόμενο στο οποίο έχουμε ροή μορίων από περιοχές υψηλοτέρου χημικού δυναμικού σε περιοχές χαμηλοτέρου δυναμικού. Σε ένα ωσμωτικό πείραμα ένα δείγμα αιωρήματος στο τμήμα II χωρίζεται από το καθαρό μέσο στο τμήμα I, με ένα ημιπερατό διάφραγμα που επιτρέπει την διέλευση μορίων του μέσου, αλλά δεν είναι διαπερατό στα σωματίδια του αιωρήματος. Το χημικό δυναμικό του καθαρού διαλύτη μ_1^* στο I είναι μεγαλύτερο από ότι στα μόρια του διαλύτη του αιωρήματος στο II (μ_1 II).



I: Καθαρός Διαλύτης
II: Αιώρημα

Σχήμα 3.8: Όσμωση. (α) Αιώρημα διαχωρισμένο από τον καθαρό διαλύτη (μέσο διασποράς) με ημιπερατή μεμβράνη. Διάχυση μορίων διαλύτη στο αιώρημα. (β) Αποκατάσταση ισορροπίας με άσκηση πιέσεως Π από την πλευρά του αιωρήματος προκειμένου να σταματήσει η διάχυση μορίων του καθαρού μέσου διασποράς.

Για ένα ιδανικό σύστημα:

$$\mu_1 = \mu_1^* + RT \ln x_1 \qquad (3\text{-}30)$$

οπότε

$$\mu_1^{*I} - \mu_1^{II} = -RT \ln x_1 > 0 \qquad (3\text{-}31)$$

όπου x_1 το γρ/ κό κλάσμα του διαλύτη στο ΙΙ. Θα γίνει συνεπώς αυθόρμητη διάχυση των μορίων του διαλύτη στο αιώρημα, το οποίο και θα αραιώνεται. Αν η πίεση στα δύο διαμερίσματα παραμένει σταθερή, τότε η διεργασία αυτή συνεχίζεται, έως ότου το αιώρημα γίνει απείρως αραιό ($x_1 \rightarrow 1$). Αν όμως στο διαμέρσμα ΙΙ ασκήσουμε πίεση, η ωσμωτική ροή σταματά όταν η πίεση στα 2 τμήματα γίνει ίση με την **ωσμωτική πίεση**, Π του αιωρήματος. Στο σημείο αυτό, η επιπλέον πίεση Π που εφαρμόζεται στο αιώρημα, αυξάνει το χημικό δυναμικό του συστατικού 1 (διαλύτης) στο διαμέρισμα ΙΙ, μ_1^{II} (P+Π) έτσι ώστε να γίνει ίσο με αυτό του καθαρού διαλύτη Ι, μ_1^{*I} (P).

Η αύξηση του χημικού δυναμικού που προκαλείται με αύξηση της πίεσης κατά dp θα είναι:

$d\mu_1 = \upsilon_1 \, dp$ οπότε:

$$\Delta\mu_1^{II} = \upsilon_1 \Pi = \mu_1^{*II}(p + \Pi) - \mu_1^{*I}(p) \qquad (3\text{-}32)$$

με υ_1 το γραμμομοριακό όγκο του διαλύτη, οπότε:

$$\mu_1^{*II}(p+\Pi) = \mu_1^{*II}(p+\Pi) + R\,T\,\ln x_1 = \mu_1^{*I}(p)$$

ή

$$\mu_1^{*II}(p+\Pi) - \mu_1^{*I}(p) = \Pi\,\upsilon_1 = -R\,T\,\ln x_1 \qquad (3\text{-}33)$$

οπότε

$$\Pi = -\left(\frac{RT}{\upsilon_1}\right)\ln x_1$$

Αν $x_1 \approx 1$ (αραιά αιωρήματα)

$$\ln x_1 = \ln(1-x_2) \approx -x_2 \qquad (3\text{-}34)$$

και

$$\Pi = \frac{R\,T\,x_2}{\upsilon_1} \qquad (3\text{-}35)$$

όταν η συγκέντρωση των σωματιδίων $\rho = m_2 / v$ αντικαθιστά το γρ / κο κλάσμα

$$x_2 \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{(m_2 / M_2)}{(v / \upsilon_1)} = \frac{\rho\,\upsilon_1}{M_2} \qquad (3\text{-}36)$$

τότε

$$\Pi = \frac{R\,T\,\rho}{M_2} \qquad (3\text{-}37)$$

Η εξίσωση αυτή είναι **η εξίσωση Van' t Hoff**.

Ετσι, η γραμμομοριακή μάζα των σωματιδίων μπορεί να υπολογισθεί από μετρήσεις της Π συναρτήσει της πυκνότητας ρ σε αραιό αιώρημα. Το Π όμως στην πράξη, για αιωρήματα σωματιδίων είναι πολύ μικρό. [Για $c_2 = 10^{15}$ σωμ. cm^{-3}, $\Pi = 4 \times 10^{-5}$ atm] με αποτέλεσμα η ωσμομετρία να μην είναι χρήσιμη αρκετά για τον υπολογισμό μεγεθών των σωματιδίων. Παρόλα αυτά όμως, χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό ΜΒ πολυμερών με τον περιορισμό τόσο των μικρών τιμών της Π για μεγάλα M_2 όσο και τη δυσκολία παρασκευής των κατάλληλων ημιπερατών μεμβρανών όταν το M_2 είναι μικρό (< x 1000 $gmol^{-1}$). Επειδή τα διαλύματα των μακρομορίων παρουσιάζουν αποκλίσεις από την ιδανική συμπεριφορά, ακόμα και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις το γεγονός αυτό, θα πρέπει να συνυπολογισθεί:

Η εξ. $\Pi = -(RT/\upsilon_1)\ln x_1$ θα πρέπει να γραφεί ως:

$$\frac{\Pi\upsilon_1}{RT} = -\ln(1-x_2) = x_2 + \frac{1}{2}x_2^2 + \ldots \qquad (3\text{-}38)$$

Για μη ιδανικά διαλύματα:

$$\frac{\Pi\,\upsilon_1}{R\,T} = x_2 + B x_2^2 \ldots\ldots \quad \text{με } B = \frac{1}{2} \text{ για ιδανικά διαλύματα} \qquad (3\text{-}39)$$

Για Β = 0 το σύστημα ακολουθεί την Van' t Hoff σε πολύ μεγαλύτερες συγκ. απ' ότι θα ίσχυε για ιδανικά διαλύματα. Η παραπάνω εξ. μπορεί να γραφεί και σαν:

$$\frac{\Pi}{R\,T} = \frac{P}{M_2} + B\,(\upsilon_1 / M_2^2)\,\rho^2 .... \qquad (3\text{-}40)$$

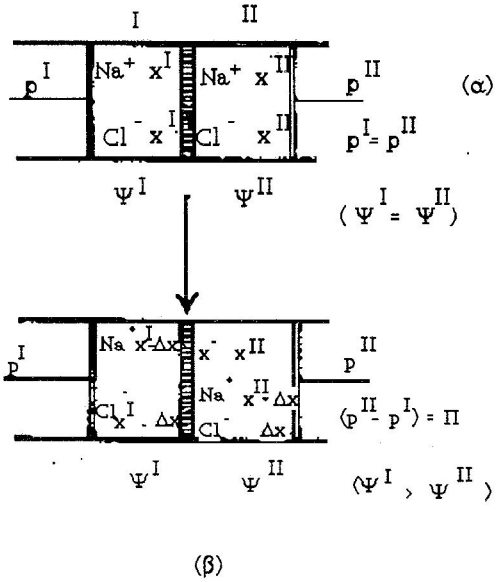
Ο όρος Β' (υ_1 / M_2^2) ονομάζεται δεύτερος ωσμωτικός δυναμικός συντελεστής και συμβολίζεται από το Β. Τότε:

$$\frac{\pi}{\rho} = \frac{R\,T}{M_2} + B\,R\,T\,\rho \qquad (3\text{-}41)$$

μετρήσεις της Π συναρτήσει της π μπορούν να δώσουν την γρ/κή μάζα M_2.

3.8. Ισορροπία Donnan

Μια ιδιάζουσα περίπτωση προκύπτει όταν η ωσμωτική ισορροπία δημιουργείται μεταξύ δύο ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων ένα από τα οποία περιέχει ιόντα στα οποία η μεμβράνη δεν είναι διαπερατή. Τα ιόντα αυτά μπορεί να είναι σπό μακρομόρια (κολλοειδείς ηλεκτρολύτες) έως και κολλοειδή, φορτισμένα σωματίδια. Ετσι από τις δύο μεριές της μεμβράνης, θα υπάρχει διαφορά τόσο πιέσεως, όσο και χημικού δυναμικού.



Σχήμα 3.9: Το φαινόμενο Donnan. Αρχική κατάσταση (α), πιέσεις και ηλεκτρικά δυναμικά ίσα στα Ι και ΙΙ (β): Τελική κατάσταση. Μετά την διάχυση NaCl υφίσταται πίεση Π και διαφορά δυναμικού ΔΨ μεταξύ Ι και ΙΙ.

Στο σχήμα 3.9α στο τμήμα I περιέχεται διάλυμα NaCl με γραμμομοριακό κλάσμα X^I σε επαφή μέσω μεμβράνης με το Na- άλας ενός κολλοειδούς ηλεκτρολύτου, που βρίσκεται στο διαμέρισμα II. Το ανιόν X^- δεν μπορεί να διαχυθεί μέσω της μεμβράνης. Ας υποθέσουμε ότι στα δύο τμήματα υπάρχουν οι ίδιες ποσότητες υλικών. Επειδή η συγκέντρωση των ιόντων Cl στο I είναι > από ότι στο II, τα ιόντα αυτά ρέουν από τα I στο II. Για να διατηρηθεί ηλεκτρική ουδετερότητα θα πρέπει να υπάρξουν και τα αντίστοιχα ιόντα Na^+. Θα πρέπει δε να υπάρχει και διάχυση του διαλύτη προκειμένου να αποκατασταθεί ωσμωτική ισορροπία. Ετσι, αν στο μέρος I η συγκέντρωση μειώνεται κατά Δx οι συγκεντρώσεις θα γίνουν όπως στο σχ. (β). Η ισορροπία αποκαθίσταται, όταν το χημικό δυναμικό όλων των ουσιών που μπορούν να διαχυθούν είναι το ίδιο και στις δύο πλευρές της μεμβράνης:

$$\mu_s^I = \mu_s^{II}$$

που απαιτεί ύπαρξη ωσμωτικής πιέσεως Π στη μεμβράνη που δίνεται:

$$\Pi = p^{II} - p^I = -\left(\frac{R\,T}{\upsilon_s}\right) \ln\left(\frac{x_s^{II}}{x_s^I}\right) \qquad (3\text{-}42)$$

Για τα ιόντα που διαχέονται:

$$\mu_{Na}^I = \mu_{Na}^I$$

$$\mu_{Cl}^I = \mu_{Cl}^{II} \qquad (3\text{-}43)$$

Επειδή οι ιοντικές συγκεντρώσεις στα I και II είναι διαφορετικές οι παραπάνω ισότητες μπορούν αν επαληφθούν αν άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν το χημικό δυναμικό διαφέρουν στα δύο τμήματα. Η διαφορά πιέσεως είναι μικρή και θα παραλειφθεί. Η ευρεία διαφορά προέρχεται από την διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού. Το ηλεκτροχημικό δυναμικό ιόντος:

$$\Delta\tilde{\mu} = z\,F\Delta\,\psi \qquad (3\text{-}44)$$

Θα πρέπει να προστίθεται στο χημικό δυναμικό, που μεταβάλλεται λόγω διαφοράς συγκεντρώσεων μεταξύ των δύο διαμερισμάτων. Για ιόντα Na^+ (z=+1)

$$\mu_{Na}^{II} - \mu_{Na}^I = R\,T \ln\left(X_{Na}^{II} / X_{Na}^I\right) + F\left(\Psi^{II} - \Psi^I\right) = 0 \qquad (3\text{-}45)$$

ομοίως, για τα ιόντα Cl^- : (z = -1)

$$\mu^{II}_{Cl} - \mu^{I}_{Cl} = R\,T \ln (X^{II}_{Cl} - X^{I}_{Cl}) - F\,(\Psi^{II} - \Psi^{I}) = 0 \qquad (3\text{-}46)$$

$$\Psi^{II} - \Psi^{I} = (R\,T/F) \ln (X^{I}_{Na} / X^{II}_{Na}) = R\,T / F \ln (X^{II}_{Cl} / X^{I}_{Cl}) \qquad (3\text{-}47)$$

οπότε:

$$X^{I}_{Na} X^{I}_{Cl} = X^{II}_{Na} X^{II}_{Cl} \quad (\mu_{NaCl} = \mu_{Na} + \mu_{Cl}\,, \quad Cl = X_{Na} X_{Cl}) \qquad (3\text{-}48)$$

και χρησιμοποιώντας τις συγκεντρώσεις του σχήματος 3.9β, έχουμε για το ποσό του μεταφερόμενου άλατος:

$$\Delta x = (x^{I})^2 / (x^{II} + 2x^{I}) \qquad (3\text{-}49)$$

Αυτό είναι πάντα θετικό. Παρατηρούμε λοιπόν 3 φαινόμενα:

(1) Δημιουργία ωσμωτικής πιέσεως.

(2) Μεταφορά άλατος στο τμήμα το οποίο περιέχει το μη διαχεόμενο ιόν. Αυτό ισχύει τόσο για κατιόντα όσο και για ανιόντα.

(3) Στα άκρα της μεμβράνης αναπτύσσεται διαφορά δυναμικού (δυναμικό μεμβράνης). Στο παράδειγμά μας το $\Psi^{II} - \Psi^{I} < 0$. Αν το μη διαχεόμενο είδος ήταν κατιόν τότε $\Psi^{II} - \Psi^{I} > 0$.

Τα δυναμικά μεμβράνης που μπορούν να δημιουργηθούν και με άλλους μηχανισμούς είναι μεγάλης σπουδαιότητας στα κολλοειδή, ιδιαιτέρως αυτά των βιολογικών συστημάτων.

3.9. Διάλυση

Η ώσμωση εφαρμόζεται στην *διάλυση(dialysis)* με την οποία και καθαρίζονται τα κολλοειδή, από διάφορες ακαθαρσίες. Χρησιμοποιούνται συνήθως μεμβράνες από ημιπερατό ύλικό (ειδική κυτταρίνη), η οποία και βυθίζεται σε απεσταγμένο νερό. Η ολοκλήρωση της διεργασίας διαπιστώνεται με παρακολούθηση της αγωγιμότητας ή της επιφανειακής τάσης του νερού

4.ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ

Τα σωματίδια που έχουν ηλεκτρικό φορτίο, όταν βρεθούν σε ένα ηλετρκικό πεδίο, κινούνται προς την μια ή την άλλη κατεύθυνση, ανάλογα με το αν το φορτίο τους είναι θετικό ή αρνητικό. Η ηλεκτροστατική δύναμη που ασκείται σε σωματίδιο φορτίου q, όταν βρεθεί σε ηλεκτρικό πεδίο εντάσεως Ε, και δυναμικού ψ θα είναι:

$$F_{ηλ} = q\,E = -\,q\left(\frac{d\psi}{dx}\right) \qquad (4\text{-}1)$$

Στην ηλεκτροστατική αυτή δύναμη αντιτίθεται η ιξώδης δύναμη:

$$F_{ιξ} = B\,\upsilon = 6\,\pi\,\nu\,\alpha\,\upsilon \qquad (4\text{-}2)$$

όπου υ η ταχύτητα του σωματιδίου, η το ιξώδες του μέσου διασποράς του σωματιδίου και α η ακτίνα του σωματιδίου, υποθέτοντας ότι είναι σφαιρικού σχήματος. Στην κατάσταση εκείνη όπου το σωματίδιο κινείται σταθερά, οι δύο δυνάμεις που αντιτίθενται είναι ίσες, οπότε:

$$\upsilon = q\,E / 6\,\pi\,\eta\,\alpha \qquad (4\text{-}3)$$

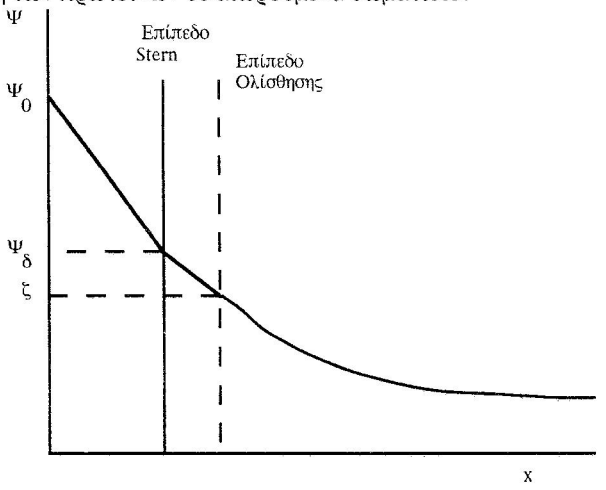
Το ηλεκτρικό δυναμικό (ζ) στην επιφάνεια μιας σφαίρας με ακτίνα α και φορτίο q είναι:

$$\zeta = \frac{q}{4\,\pi\,\varepsilon\,\alpha} \qquad (4\text{-}4)$$

όπου ε η διαπερατότητα του μέσου στο οποίο βρίσκεται το σφαιρικό σωματίδιο.

Το **δυναμικό ζ**, ενός σωματιδίου είναι το δυναμικό στο εξώτατο όριο της διαχωριστικής στιβάδας σωματιδίου / μέσου δισποράς. Το επίπεδο αυτό ονομάζεται **επίπεδο ολίσθησης** (slipping plane) ή **διατμητικό επίπεδο** (shear plane). Το δυναμικό ζ είναι ένα πειραματικά μετρούμενο μέγεθος που προκύπτει από την μέτρηση των ταχυτήτων των σωματιδίων σε ένα ηλεκτρικό πεδίο Ε. Επειδή είναι δύσκολος ο ορισμός της θέσεως του επιπέδου ολίσθησης, το δυναμικό ζ είναι μια αμφισβητούμενη παράμετρος. Το δυναμικό ζ είναι το δυναμικό της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας κοντά στην επιφάνεια, αλλά όμως το κοντά αυτό δεν μπορεί να προσδιορισθεί ακριβώς. Το πειραματικά μετρούμενο μέγεθος είναι η ηλεκτροφορητική κνητικότητα. Η πειραματική τεχνική που εφαρμόζεται ονομάζεται μικροηλεκτροφόρηση. Με την τεχνική αυτή, μετρείται η **ηλεκτροφορητική κινητικότητα** των σωματιδίων ενός αιωρήματος και εξαρτάται από την δυνατότητα οπτικής μικροσκοπικής διάκρισης των σωματιδίων, τα οποία κινούνται υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου. Ετσι η τεχνική της μικροηλεκτροφορτήσεως, δεν μπορεί να εφαρμοστεί στην περίπτωση μοριακών κολλοειδών όπως οι πρωτεΐνες. Ωστόσο όμως η η

μικροηλεκτροφόρηση μπορεί να δώσει χρήσιμες πληροφορίες για την προσρόφηση των πρωτεϊνών σε αιωρούμενα σωματίδια.



Σχήμα 4.1: Μεταβολή του δυναμικού στην ηλεκτρική διπλοστιβάδα συναρτήσει της αποστάσεως από την επιφάνεια : Ψ_0 δυναμικό στην επιφάνεια, Ψ_δ δυναμικό διάχυτης διπλοστιβάδας, ζ δυναμικό στο επίπεδο ολίσθησης

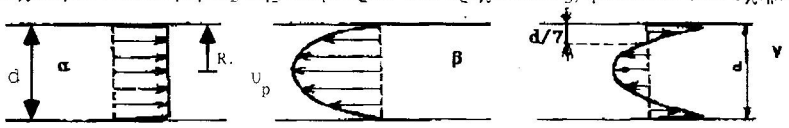
Τα σωματίδια που κινούνται, παρατηρούνται σε κυλινδρική ή επίπεδη κυψελλίδα. Το ηλεκτρικό πεδίο δημιουργείται με την εφαρμογή τάσεως μεταξύ ηλεκτροδίων από Pt τα οποία είναι αντιστρεπτά για χαμηλές πυκνότητες ρεύματος. Σε ψηλότερες τιμές ηλεκτρικού ρεύματος όμως, δημιουργούνται προβλήματα λόγω της εκλύσεως φυσαλλίδων. Η ένταση του πεδίου, $\overline{E}$ βρίσκεται με την βοήθεια ενός ακριβούς αμπερομέτρου που παρεμβάλλεται στο κύκλωμα σε συνδυασμό με μέτρηση της αγωγιμότητας του διαλύματος k, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\overline{E} = \frac{I}{A\,k} \qquad (4\text{-}5)$$

όπου A η διατομή της κυψελλίδας και I η ένταση του μετρούμενου ρεύματος. Η ταχύτητα των κινούμενων σωματιδίων προσδιορίζεται με την μέτρηση του χρόνου, με την βοήθεια χρονομέτρου, που απαιτείται για να διανύσει ένα σωματίδιο μια απόσταση βαθμολογημένου προσοφθάλμιου φακού στο μικροσκόπιο παρατήρησης. Η μικροηλεκτροφορητική κίνηση επηρεάζεται τόσο από την κίνηση Brown , όσο και από την ηλεκτροώσμωση καταβύθιση και ανάδευση.

Η κίνηση Brown και η ανάδευση που είναι κυρίως θερμική μπορούν να εξαλειφθούν με κατάλληλη θερμοστάτηση της κυψελλίδας. Η ηλεκτροωσμωτική όμως κίνηση υπάρχει λόγω της παρουσίας του ηλεκτρολυτικού διαλύματος, ακόμα και όταν δεν υπάρχουν αιωρούμενα κολλοειδή σωματίδια. Ετσι, η

ταχύτητα των σωματιδίων που παρατηρούνται αποτελείται από δύο φαινόμενα: την πραγματική ηλεκτροφορητική ταχύτητα σχετικά με το ακίνητο ρευστό και την ταχύτητα του ρευστού ως προς τα στατικά τοιχώματα. Η κατανομή των ταχυτήτων κατά μήκος της διαμέτρου του τριχοειδούς, φαίνεται στο σχήμα 4.2.



Σχήμα 4.2: Κατανομή ταχυτήτων σε κυλινδρικό τριχοειδή σωλήνα κυψελλίδας μικροηλεκτροφόρησης. α: Μόνο με ηλεκτροώσμωση, β: Σύμφωνα με την εξίσωση Poiseuille γ: συνολική κατανομή

Επειδή το ρευστό κυκλοφορεί μέσα στην κυψελλίδα θα υπάρχουν σημεία στα οποία οι ταχύτητες ροής προς τις δύο κατευθύνσεις είναι ίσες. Για να βρούμε την ηλεκτροφορητική ταχύτητα των σωματιδίων θα πρέπει να παρατηρήσουμε τα σωματίδια σε τέτοια σημεία όπου η ταχύτητα του ρευστού είναι μηδενική. Σε κλειστή κυλινδρική κυψελλίδα, η ανάλυση του φαινομένου γίνεται αν αφαιρέσουμε από την ηλεκτροωσμωτική ταχύτητα, υ_H την ταχύτητα του ρευστού, υ, σύμφωνα με την εξίσωση Poiseuille:

$$\upsilon_P = c\,(r^2 - R^2) \qquad (4\text{-}6)$$

δηλαδή, η ταχύτητα του ρευστού δίνεται από:

$$\upsilon_P = \upsilon_H - \upsilon_P$$

$$= \upsilon_H - c\,(r^2 - R^2) \qquad (4\text{-}7)$$

Για να βρούμε τα σημεία μηδενικής κινήσεως του ρευστού, ολοκληρώνουμε την παραπάνω ως προς τα όρια της κυλινδρικής κυψελλίδας και εξισώνουμε με μηδέν το αποτέλεσμα:

$$\int_0^R \upsilon_P\,(2\,\pi\,r)\,dr = 0 \qquad (4\text{-}8)$$

Επειδή R η ακτίνα του τριχοειδούς και r η απόσταση από τον άξονα του τριχοειδούς σωλήνα, υνδυάζοντας τις εξισώσεις (4-7), (4-8) και ολοκληρώνοντας:

$$C = -\frac{2\,\upsilon_H}{R^2} \qquad (4\text{-}9)$$

αντικατάσταση δε στην εξίσωση (4-8) προκειμένου να υπολογίσουμε την θέση εκείνη στην κυλινδρική κυψελλίδα στην οποία η ταχύτητα κίνησης του ρευστού είναι μηδέν, δίνει:

$$\upsilon_\varrho = 0 = \upsilon_H \left\{ 1 + \frac{2}{R^2} (r^2 - R^2) \right\} = \upsilon_H \left\{ \frac{2r^2}{R^2} - 1 \right\} \qquad (4\text{-}10)$$

Το αποτέλεσμα αυτό δείχνει ότι η ηλεκτροωσμωτική ροή και η ροή προς την αντίθετη κατεύθυνση αναιρούνται όταν

$$\frac{2r^2}{R^2} - 1 = 0 \qquad (4\text{-}11)$$

δηλαδή όταν r / R = 0.707. Δηλαδή σε 70.7 % της ακτινικής απόστασης από το κέντρο της κυψελλίδας υπάρχει μια κυκλικού σχήματος επιφάνεια με μηδενική ροή. Στην απόσταση αυτή δηλαδή (14.6% της διαμέτρου της διατομής της κυλινδρικής κυψελλίδας) η κίνηση των σωματιδίων θα είναι ανεξάρτητη από την ηλεκτροώσμωση.

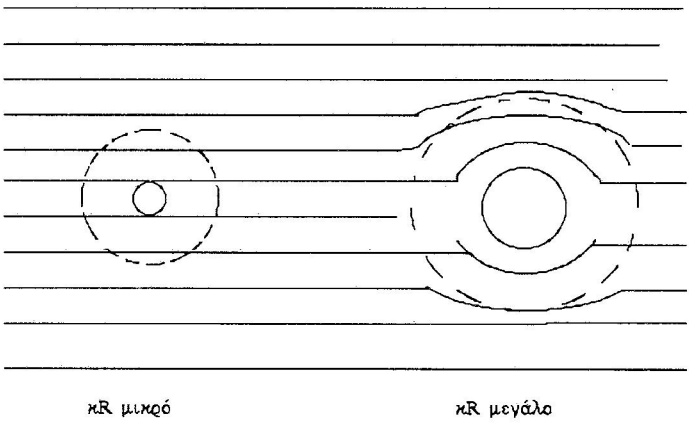
Η ηλεκτροφορητική κινητικότητα u (= υ/ E) συνδέεται με το δυναμικό ζ με την εξίσωση Hückel :

$$u = \frac{2\,\varepsilon\zeta}{3\eta} \qquad (4\text{-}12)$$

η οποία ισχύει για σφαιρικά σωματίδια με την προϋπόθεση ότι KR < 0.1

$$K = \frac{2000\, e^2\, N_A I}{\varepsilon k T} \qquad (4\text{-}13)$$

Από άποψη πειραματικών συνθηκών αυτό σημαίνει για R = 10^{-8} m η αντίστοιχη συγκέντρωση 1:1 ηλεκτρολύτη θα είναι 10^{-5} M. Σε μη υδατικούς βέβαια διαλύτες που η συγκεντρώσεις είναι πολύ χαμηλές η εξίσωση Debye αποκτά ιδιαίτερη σημασία.



Σχήμα 4.3: Επίδραση του μεγέθους των κολλοειδών σωματιδίων στην εξίσωση Hückel.

Για μεγάλες τιμές κR (κ>100) ισχύει η εξίσωση Helmholtz -Schnolukowski:

$$u = \frac{\varepsilon \zeta}{\eta} \qquad (4\text{-}14)$$

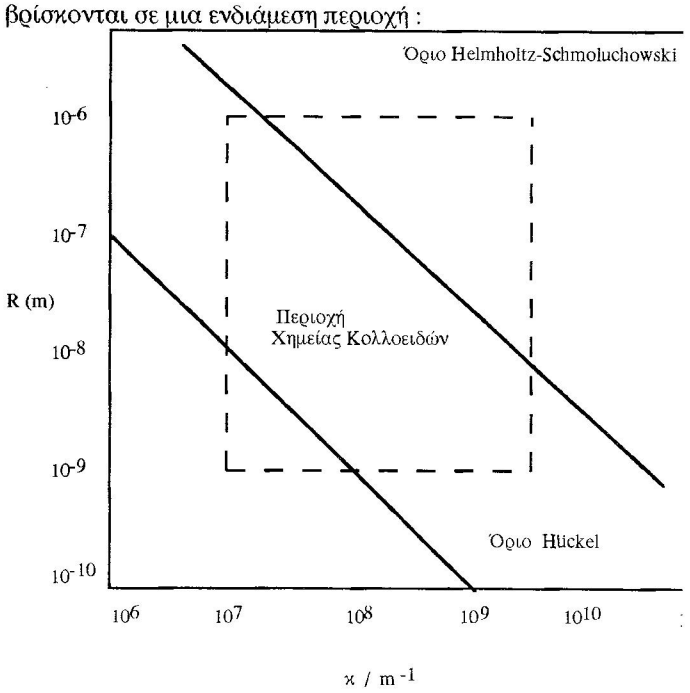
Οι μόνες παραδοχές που γίνονται για την εξαγωγή της εξισώσεως αυτής είναι ότι ισχύει η εξίσωση poisson αι ότι το ιξώδες η και η διηλεκτρική σταθερά έχουν τις τιμές του κυρίως διαλύματος. Η εξίσωση Hückel - Schnolukowski μπορεί να γραφεί:

$$u = C\frac{\varepsilon \zeta}{\eta} \qquad (4\text{-}15)$$

όπου C είναι μια σταθερά η αριθμητική τιμή της οποίας εξαρτάται από το KR. Στα όρια των πολύ μικρών και πολύ μεγάλων τιμών του KR, η τιμή της C γίνεται ανεξάρτητη από το KR.

1. Για KR < 0.1 C = 2 / 3
2. Για KR > 100 C = 1

Πολλά όμως συστήματα που ενδιαφέρουν την χημεία κολλοειδών βρίσκονται σε μια ενδιάμεση περιοχή :



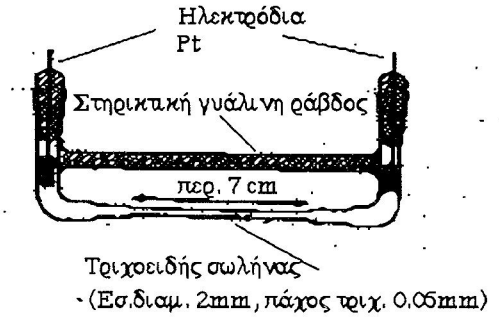
Σχήμα 4.4. Περιοχές κολλοειδών συστημάτων

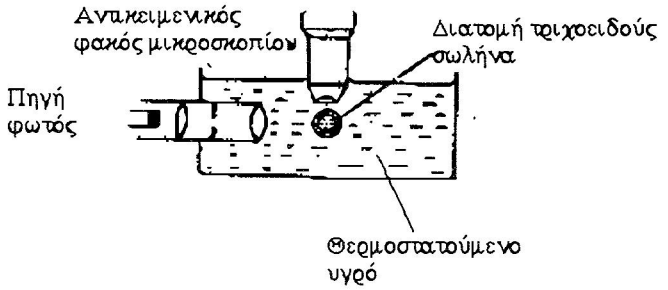
Στην ενδιάμεση περιοχή, θα πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν και η ιονική ατμόσφαιρα που βρίσκεται γύρω από το φορτισμένο σωματίδιο. Η παρουσία της ιοντικής αυτής ατμόσφαιρας έχει σαν συνέπεια την τάση να κινηθεί η

ατμόσφαιρα σε διεύθυνση αντίθετη με την κίνηση των σωματιδίων. Ακόμα, καθώς το σωματίδιο κινείται δεν μπορεί να παρασύρει όλη την διπλοστιβάδα και άλλα μεν ιόντα μένουν πίσω ενώ άλλα, νέα προστίθενται σ' αυτήν. Εχουμε δηλαδή μια αναδιαμόρφωση της διπλοστιβάδας. Η αναδιάταξη αυτή βέβαια δεν γίνεται στιγμιαία και τα δύο οδηγούν σε επιβράδυνση του σωματιδίου που κινείται στο ηλεκτρικό πεδίο. Εχουν διατυπωθεί θεωρητικές εκφράσεις για σφαιρικά και κυλινδρικά σωματίδια και συνίσταται στην εισαγωγή ενός όρου f(κα) στην εξίσωση Hückel:

$$u = \frac{2}{3}\frac{\varepsilon \zeta E}{\eta} f(\kappa a) \qquad (4\text{-}16)$$

Για πολύ μικρά σωματίδια κα $\rightarrow 0$ και f (κα) $\rightarrow 1.0$. Για μεγάλα σωματίδια και πυκνά διαλύματα κα $\rightarrow \infty$ (> 100) και f(κα) = 1.5. Αν τα σωματίδια είναι δε και αγώγιμα χρειάζονται επιπρόσθετες διορθώσεις. Η Πειραματική αρχή της μικροηλεκτροφόρησης, αποδίδεται σχηματικά στο σχήμα 4.5.





Σχήμα 4.5: Τριχοειδής κυλινδρική κυψελλίδα για την μέτρηση της μικροηλεκτροφορητικής κινητικότητας

Τέλος, όταν ένας ηλεκτρολύτης υποχρεωθεί να περάσει μέσα από ένα τριχοειδές πορώδες διάφραγμα, με την εφαρμογή διαφοράς πιέσεως, Δp, αυτό

θα έχει σαν συνέπεια να αναπτυχθεί μια διαφορά του ηλεκτρικού δυναμικού λόγω της μετατοπίσεως της ηλεκτρικής διπλοστιβάδος από το ρευστό. Το δυναμικό αυτό, Δφ, που αναπτύσσεται ονομάζεται **ρευματικό δυναμικό** (streaming potential) και η τιμή του δίνεται από την:

$$\Delta\varphi = (\varepsilon \zeta / \eta k) \Delta P \qquad (4\text{-}16)$$

Επειδή δε η ταχύτητα ροής ενός ρευστού μέσα από τριχοειδή είναι:

$$\frac{dV}{dt} = u A \quad \text{με} \quad u = \frac{\varepsilon \zeta E}{\eta} \qquad (4\text{-}17)$$

όπου A η επιφάνεια του τριχοειδούς. Στην περίπτωση που έχουμε τριχοειδείς κυλινδρικού σχήματος η επιφάνεια αυτή, μετριέται εύκολα, αλλά σε πολλές περιπτώσεις, όταν τα υλικά σχηματίζουν πορώδη διαφράγματα η επιφάνεια αυτή δεν είναι εύκολο να μετρηθεί. Υποθέτοντας ότι μπορούμε να εφαρμόσουμε τον νόμο του Ohm η ένταση του ρεύματος που περνάει μέσα από το διάφραγμα θα είναι:

$$I = A k E \qquad (4\text{-}18)$$

όπου k η ηλεκτρική αγωγιμότητα του διαλύματος.

Συνδυασμός των εξ. (4-16) και (4-17) δίνει:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\varepsilon \zeta I}{\eta k} \qquad (4\text{-}19)$$

Και πάλι, στον τύπο αυτό χρειάζονται διορθώσεις αν το στερεό έχει ηλεκτρική αγωγιμότητα.

Σύγκριση των εξ. (4-16) και (4-19) δίνει:

$$\frac{\Delta\varphi}{\Delta p} = \left(\frac{dV}{dt} \right) / I = \frac{\varepsilon \zeta}{\eta k} \qquad (4\text{-}20)$$

σχέση που δείχνει ότι υπάρχει στενή σχέση μεταξύ ηλεκτροωσμωτικής ροής και ρευματικού δυναμικού.

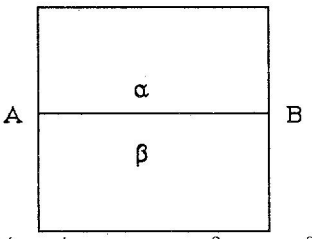
5. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

Με τον όρο προσρόφηση, εννοούμε την συγκέντρωση ύλης σε μια διεπιφάνεια. Πρέπει ωστόσο να γίνουν ωρισμένες διευκρινήσεις σχετικά με τον τρόπο με τον οποίο μπορούμε να ορίσουμε και να μετρήσουμε πειραματικά την προσρόφηση.

Στις διεπιφάνειες, υπάρχει μια περιοχή, αγνώστου συνήθως πάχους, στην οποία η συγκέντρωση κάθε συστατικού μεταβάλλεται από μια τιμή που έχει σε μια φάση α, σε μια άλλη τιμή, στην άλλη φάση β. Για να μπορέσουμε λοιπόν να δώσουμε ένα ποσοτικό ορισμό στην προσρόφηση, θα πρέπει να καθορίσουμε την διεπιφάνεια με μαθηματικό τρόπο. Ο καθορισμός αυτός έγινε με διαφορετικό τρόπο σε κάθε περίπτωση, στις προωτοποριακές εργασίες των Gibbs και Guggenheim.

5.1. Θεωρίες Gibbs και Guggenheim

Σύμφωνα με την θεώρηση του Gibbs έχουμε ένα σύστημα δύο φάσεων α και β και πολλών συστατικών του οποίου ο όγκος είναι γνωστός, έστω V. Οι δύο φάσεις διαχωρίζονται από ένα μαθηματικό επίπεδο AB που λέγεται "διαχωριστική επιφάνεια Gibbs" ή απλά "επιφάνεια Gibbs". Οι συγκεντρώσεις των συστατικών στις κυρίως φάσεις θεωρούνται ότι είναι σταθερές μέχρι την διεπιφάνεια, από όπου και αρχίζει η βαθμιαία μεταβολή τους.



Σχήμα 5.1: Σύστημα δύο φάσεων α και β και η διαχωριστική επιφάνεια Gibbs AB

Κάθε περίσσεια ή έλλειψη συστατικών, υποτίθεται ότι πηγαίνει στην επιφάνεια Gibbs. Για κάθε συστατικό του συστήματος μπορούμε να γράψουμε:

$$n_i = n_i^a + n_i^b + n_i^\sigma \qquad (5\text{-}1)$$

όπου n_i ο αριθμός των moles του συστατικού i στον όγκο V, n_i^a, n_i^b, ο αριθμός των moles του συστατικού i στις φάσεις α και β αντίστοιχα, ενώ το υπόλοιπο, n_i^σ είναι τα moles του συστατικού i που βρίσκονται στην

διαχωριστική επιφάνεια Gibbs. Με τον τρόπο αυτό, γίνεται σύνδεση μιας συγκεκριμένης ποσότητας με το μαθηματικό επίπεδο μηδενικού όγκου.

Ετσι, η προσρόφηση ανά μονάδα επιφανείας στην διαχωριστική επιφάνεια Gibbs, Γ, είναι:

$$\Gamma_i^\sigma = \frac{n_i^\sigma}{A} = \frac{n_i - n_i^\alpha - n_i^\beta}{A} = \frac{n_i - C_i^\alpha V^\alpha - C_i^\beta V^\beta}{A}$$

$$= \frac{n_i - C_i^\alpha (V - V^\beta) - C_i^\beta V^\beta}{A} = \frac{n_i - C_i^\alpha V - (C_i^\alpha - C_i^\beta) V^\beta}{A} \qquad (5\text{-}2)$$

όπου C_i^α, C_i^β οι γραμμομοριακές συγκεντρώσεις του συστατικού i στις φάσεις α και β αντίστοιχα. Το ανά μονάδα επιφανείας προσροφημένο ποσό, Γ_i^σ, ονομάζεται *συγκέντρωση επιφανειακής περίσσειας* (surface excess concentration) του συστατικού i. Η παρουσία της ποσότητας V στην τελευταία εξίσωση, δείχνει ότι το Γ_i^σ είναι συνάρτηση της επιφάνειας AB. Μετατόπιση της θέσης της διεπιφάνειας κατά Δl έχει σαν αποτέλεσμα μεταβολή στην συγκέντρωση επιφανειακής περίσσειας:

$$\Delta\Gamma_i^\sigma = (C_i^\alpha - C_i^\beta)\,\Delta l \qquad (5\text{-}3)$$

Μετατόπιση της θέσης του επιπέδου της διεπιφανείας κατά 10 Å (περίπου κατά δύο μοριακές διαμέτρους) προκαλεί μεταβολή στην συγκέντρωση της επιφανειακής περίσσειας κατά $1\text{x}10^{-10}$ mole / cm 2 για $C_i^\alpha - C_i^\beta = 1$ mole / liter. Κάτι τέτοιο είναι ισοδύναμο με 160 $Å^2$ επιφανείας ανά μόριο. Η μεταβολή αυτή, συγκρινόμενη με την επιφάνεια ενός μόνον μορίου (20 $Å^2$) είναι σημαντική και υπογραμμίζει την αναγκαιότητα του ακριβούς καθορισμού της θέσης της διεπιφάνειας.

Η θέση της διεπιφάνειας μπορεί να ορισθεί με πολλούς τρόπους, όλοι όμως καταλήγουν στην απαλοιφή του V^β από την εξίσωση (5- 2). Κατά κανόνα, για την λύση του προβλήματος αυτού, υποτίθεται ότι ο όγκος V είναι γνωστός και στην συνέχεια ορίζεται αυθαίρετα, ότι η προσρόφηση ενός συστατικού, π.χ. του συστατικού 1, είναι 0 (σαν τέτοια ορίζεται συνήθως η προσρόφηση του διαλύτη), δηλαδή:

$$\Gamma = 0 = \frac{n_1 - C_1^\alpha V + (C_1^\alpha - C_1^\beta) V^\beta}{A} \qquad (5\text{-}4)$$

οπότε:

$$V = \frac{C_1^{\alpha} V - n_1}{C_1^{\alpha} - C_1^{\beta}} \qquad (5\text{-}5)$$

Με τον τρόπο αυτό το V^{β} ορίζεται συναρτήσει γνωστών ποσοτήτων, οπότε η θέση της διεπιφανείας είναι καθορισμένη. Η τιμή της επιφανειακής προσρόφησης που προκύπτει, $\Gamma_i(1)$, ή $\Gamma i,1$ ή σχετική προσρόφηση, δίνεται από την:

$$\Gamma_{i,1} = \frac{1}{A}(n_i - n_1)\left(\frac{C_i^{\alpha} - C_i^{\beta}}{C_1^{\alpha} - C_1^{\beta}}\right) + V\left(\frac{C_i^{\alpha} C_1^{\beta} - C_1^{\alpha} C_i^{\beta}}{C_1^{\alpha} - C_1^{\beta}}\right) \qquad (5\text{-}6)$$

Μια εναλλακτική πορεία είναι να απαλειφθεί ο V από τις εξισώσεις για τα Γ_i^{σ} και Γ_1^{σ}, οπότε:

$$\Gamma_{i,1} = \Gamma_i^{\sigma} - \frac{C_i^{\alpha} - C_i^{\beta}}{C_1^{\alpha} - C_1^{\beta}} \Gamma_1^{\sigma} \qquad (5\text{-}7)$$

Μια ακόμα δυνατότητα είναι να ορίσουμε το άθροισμα των προσροφήσεων όλων των συστατικών σαν 0, δηλαδή:

$$\sum_{i=1}^{r} \Gamma_i^{\sigma} = 0$$

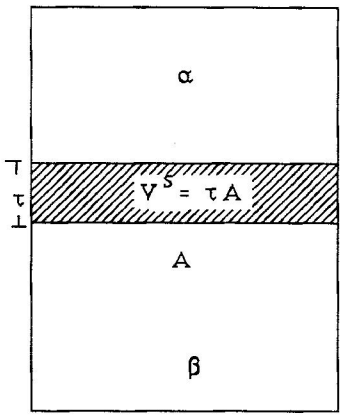
Με τον τρόπο αύτό παίρνουμε τις τιμές της "ανηγμένης προσρόφησης", $\Gamma_i(n)$. Ο ορισμός αυτός έχει το πλεονέκτημα (θεωρητικό) ότι η καθαρή προσρόφηση στο μηδενικού όγκου επίπεδο Gibbs είναι μηδέν.

Αν η φάση α είναι μια αέρια φάση, έτσι ώστε οι συγκεντρώσεις C_i^{α} να μπορούν να παραλειφθούν, οι προηγούμενες εξισώσεις γίνονται:

$$\Gamma_{i,1} = \Gamma_1^{\sigma} - \frac{C_i^{\beta}}{C_1^{\beta}} \Gamma_1^{\sigma} = \frac{1}{A}\left(n_i - \frac{C_i^{\beta}}{C_1^{\beta}} n_1\right)$$

$$= \frac{1}{A}(n_i - C_i^{\beta} V^{\beta}) \qquad (5\text{-}8)$$

Στην περίπτωση αυτή, η σχετική προσρόφηση του συστατικού i είναι η διαφορά μεταξύ του συνολικού αριθμού των moles του συστατικού i στο σύστημα, και του ολικού αριθμού των moles του i, αν υποτεθεί ότι η συγκέντρωση C_i^β παραμένει σταθερή στον όγκο V^β της υγρής φάσης ανά μονάδα επιφάνειας. Σύμφωνα με την επεξεργασία του Guggenheim τα δύο επίπεδα που ορίζουν τα ομογενή μέρη των φάσεων α και β, ορίζουν ένα διεπιφανειακό στρώμα πάχους τ, όπως φαίνεται στο σχήμα 5-2. Ο όγκος της διεπιφανειακής αυτής στιβάδας είναι $V^s = \tau A$, όπου A το εμβαδόν της διεπιφανείας. Στην περίπτωση αυτή όπως και πριν:



Σχήμα 5.2: Πρότυπο του Guggenheim για την προσρόφηση

$$\Gamma_i^s = \frac{1}{A}(n_i - n_i^\alpha - n_i^\beta) = \frac{1}{A}(n_i - C_i^\alpha V^\alpha - C_i^\beta V^\beta)$$

$$\text{με } V = V^\alpha + V^\beta + V^s$$

Για συστήματα υγρού - υγρού με την μεθοδολογία αυτή, οδηγούμεθα σε πολύπλοκες εξισώσεις που δεν θα αναφέρουμε στο σημείο αυτό. Για συστήματα αερίου / υγρού στα οποία η συγκέντρωση στην αέριο φάση μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα, οι σχέσεις που προκύπτουν είναι ανάλογες με εκείνες που παίρνουμε με την χρήση της επιφάνειας Gibbs.

Το ίδιο σκεπτικό μπορεί να εφαρμοσθεί και στην περίπτωση της προσροφήσεως των ιόντων, μόνο που στην περίπτωση αυτή θα πρέπει να ληφθεί υπ όψιν και ο πρόσθετος περιορισμός της ηλεκτρικής ουδετερότητας.

Πειραματικές μετρήσεις που έγιναν με την μέθοδο του μικροτόμου (J.W. McBain, C. W. Hamphreys, J. Phys. Chem., **36**, 300(1932), J. W. McBain, R.C. Swain, Proc. Royal Soc. London, **A154**, 608 (1936)) καθώς και με την μέθοδο των ραδιενεργών ιχνηθετών που εκπέμπουν ασθενή β-ακτινοβολία (D.J. Salley et al. Proc. Royal Soc. London, **4**, 42 (1950), J.K. Dixon et al. in "Monomolecular Layers", Publication of the AAAS, Washington D.C., 1954, p. 63) έδωσαν αποτελέσματα που βρίσκοταν σε εξαιρετική συμφωνία με τα προβλεπόμενα από την εξίσωση Gibbs.

5.2.Εξαγωγή της εξίσωσης Gibbs

Η θερμοδυναμική επεξεργασία συστημάτων που περιέχουν διεπιφάνεια, οδηγεί στην εξίσωση Gibbs που είναι θεμελιώδης γι ατην κατανόηση πολλών φαινομένων της χημείας των επιφανειών. Στην απλούστερή της μορφή η εξίσωση Gibbs είναι:

$$\Gamma_i^{(1)} = -\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial\gamma}{\partial \ln c_i}\right)_{T,\,c_1} \qquad (5\text{-}9)$$

όπου $\Gamma_i^{(1)}$ η επιφανειακή περίσσεια του συστατικού i ως προς το συστατικό 1, R, η σταθερά των αερίων, T η απόλυτη θερμοκρασία, γ η επιφανειακή τάση, c_i η συγκέντρωση του συστατικού i στο κυρίως διάλυμα. Σύμφωνα με την εξίσωση (5- 9) προκειμένου να έχουμε προσρόφηση ($\Gamma_i^{(1)} > 0$), θα πρέπει να έχουμε ελάττωση της επιφανειακής τάσης. Ακόμη, για τον προσδιορισμό της $\Gamma_i^{(1)}$ αρκεί η μέτρηση της μεταβολής της επιφανειακής τάσης με την συγκέντρωση. Για μη ιονικά υλικά, η Γ δίνεται από την κλίση της καμπύλης της επιφανειακής τάσης συναρτήσει του λογαρίθμου της συγκέντρωσης του συστατικού i, c_i.

Για ιοντικά υλικά, η σχέση μεταξύ Γ και της κλίσης είναι πιό περίπλοκη. Για σύστημα δύο φάσεων με πολλά συστατικά μπορούμε να γράψουμε:

$$dE = TdS - pdV + \gamma dA + \Sigma\mu_i dn_i \qquad (5\text{-}10)$$

όπου E η εσωτερική ενέργεια του συστήματος, S η εντροπία, P η πίεση, V ο όγκος του συστήματος, A το εμβαδόν της διεπιφάνειας, μ_i το χημικό δυναμικό του συστατικού i και n το ποσό του συστατικού i στο σύστημα.

Για τις συγκεκριμένες φάσεις α και β οι αντίστοιχες εκφράσεις θα είναι:

$$dE^{\alpha} = TdS^{\alpha} - pdV^{\alpha} + \Sigma\mu_i dn_i^{\alpha} \qquad (5\text{-}11)$$

$$dE^{\beta} = TdS^{\beta} - pdV^{\beta} + \Sigma\mu_i dn_i^{\beta} \qquad (5\text{-}12)$$

Για τις εντατικές παραμέτρους T, p, μ_i, δεν χρησιμοποιήσαμε δείκτες επειδή έχουν τις ίδιες τιμές σε κάθε μια από τις δύο φάσεις, δηλαδή, επειδή το σύστημα είναι σε ισορροπία και έχει επίπεδη διεπιφάνεια. Αφαίρεση των (5-11), (5- 12) από την (5- 10) δίνει την εξίσωση (5- 13) που συνδέει τις ποσότητες επιφανειακής περίσσειας:

$$dE^{\sigma} = TdS^{\sigma} + \gamma dA + \Sigma \mu_i dn_i^{\sigma} \qquad (5\text{- }13)$$

Η εξίσωση (5- 13) είναι σχέση μεταξύ παραγώγων μόνον εκτατικών παραμέτρων. Ετσι μπορεί να ολοκληρωθεί εύκολα, οπότε,

$$E^{\sigma} = TS^{\sigma} + \gamma A + \Sigma \mu_i n_i^{\sigma} \qquad (5\text{- }14)$$

παραγωγίζοντας την (5- 14) και αφαιρώντας από την (5- 13):

$$0 = S^{\sigma} dT + Ad\gamma + \Sigma n_i^{\sigma} d\mu_i$$

ή

$$d\gamma = - S^{\sigma} dT - \Sigma \Gamma_i^{\sigma} d\mu \qquad (5\text{- }15)$$

όπου

$$S^{\sigma'} = \frac{S^{\sigma}}{A}$$

Η εξίσωση (5- 15) είναι η πιο γενική μορφή της εξίσωσης Gibbs και είναι το επιφανειακό ανάλογο της εξίσωσης Gibbs - Duhem για τις κυρίως φάσεις. Τα T και μ_i στην εξίσωση (5- 15) εξαρτώνται το ένα από το άλλο. Σύμφωνα με τον κανόνα των φάσεων ένα συστατικό r ενός συστήματος δύο φάσεων ορίζεται πλήρως από r+2 - 2 = r ανεξάρτητες μεταβλητές. Ετσι, από την εξίσωση (5- 15) θα πρέπει να απαλειφθεί μια μεταβλητή, έστω η μ_1. Η απαλοιφή αυτή μπορεί να γίνει με την βοήθεια των εξισώσεων Gibbs - Duhem για τις δύο κυρίως φάσεις, δηλαδή:

$$V^{\alpha} dP = S^{\alpha} dT + \Sigma n_i^{\alpha} d\mu_i$$

και

$$V^{\beta} dP = S^{\beta} dT + \Sigma n_i^{\beta} d\mu_i$$

ή

$$dP = \frac{S^{\alpha}}{V^{\alpha}} dT + \Sigma \frac{n_i^{\alpha}}{V^{\alpha}} d\mu_i$$

και

$$dP = \frac{S^{\beta}}{V^{\beta}} dT + \Sigma \frac{n_i^{\beta}}{V^{\beta}} d\mu_i$$

Οπότε, με

$$S^{\alpha} = \frac{S^{\alpha}}{V^{\alpha}}, \quad S^{\beta} = \frac{S^{\beta}}{V^{\beta}}, \quad c^{\alpha} = \frac{n_i^{\alpha}}{V^{\alpha}}, \quad c^{\beta} = \frac{n_i^{\beta}}{V^{\beta}}$$

$$0 = (S^{\alpha} - S^{\beta}) dT + \sum_{i=1}^{r} (c_i^{\alpha} - c_i^{\beta}) d\mu_i$$

ή

$$d\mu_1 = -\frac{S^{\alpha} - S^{\beta}}{c_1^{\alpha} - c_1^{\beta}} dT - \sum_{i=2}^{r} \left(\frac{c_i^{\alpha} - c_i^{\beta}}{c_1^{\alpha} - c_1^{\beta}} \right) d\mu_i$$

Με τον τρόπο αυτό, είναι δυνατό να εξαλείψουμε τον dμ από την εξίσωση (5-15), δηλαδή:

$$d\gamma = -\left(S^{\sigma} - \Gamma_1^{\sigma} \frac{S^{\alpha} - S^{\beta}}{c_1^{\alpha} - c_1^{\beta}} \right) dT - \sum_{i=2}^{r} \left(\Gamma_1^{\sigma} - \Gamma_1^{\sigma} \frac{c_i^{\alpha} - c_i^{\beta}}{c_1^{\alpha} - c_1^{\beta}} \right) d\mu_i$$

$$= -S^{(1)} dT - \sum_{i=2}^{r} \Gamma_i^{(1)} d\mu_i \qquad (5\text{-}16)$$

Όπου $S^{(1)}$ και $\Gamma^{(1)}$ είναι οι σχετικές επιφανειακές περίσσειες εντροπίας και συγκεντρώσεως που ορίστηκαν προηγουμένως. Η $\Gamma_i^{(1)}$ μπορεί να θεωρηθεί σαν γραμμικός συνδυασμός των Γ_i^{σ} και Γ_1^{σ} ή σαν η τιμή του Γ_i^{σ} όταν το διαχωριστικό επίπεδο Gibbs είναι τοποθετημένο σε θέση τέτοια ώστε $\Gamma_1^{\sigma} = 0$. Η εξίσωση (5-16) γράφεται συνήθως με την μορφή μερικών παραγώγων:

$$S^{(1)} = -\left(\frac{d\gamma}{dT}\right)_{\mu_2,\ldots\mu_r} \quad \text{και} \quad \Gamma_i^{(1)} = -\left(\frac{d\gamma}{d\mu_i}\right)_{T,\,\mu_2,\ldots\ldots\mu_r} \qquad (5\text{-}17)$$

Η εξίσωση (5- 17) δείχνει τον τρόπο του πειραματικού προσδιορισμού τω $S^{(1)}$ και $\Gamma^{(1)}$. Στο παραπάνω σύστημα εξισώσεων, P και μ_1 είναι οι εξηρτημένες μεταβλητές, δηλαδή ;οταν μ_2.....μ_r και T ορίζονται, τα P και μ_1 είναι επίσης καθωρισμένα (αλλά άγνωστα). Αν θέλουμε να κάνουμε πείραμα σε σταθερή πίεση, τότε πρέπει η πίεση να επανεισαχθεί στην εξίσωση Gibbs-Duhem της επιφάνειας. Σύμφωνα με την επεξεργασία του Guggenheim (ύπαρξη διεπιφανειακής στιβάδας πάχους τ), έχουμε:

$$d\gamma = -S^s\,dT + \tau dP - \Sigma\Gamma_i^s\,d\mu_i \qquad (5\text{-}18)$$

Η απαλοιφή δύο εξηρτημένων μεταβλητών από την (5- 18) και πάλι γίνεται από τις δύο εξισώσεις Gibbs - Duhem για τις δύο φάσεις.
Εχουμε λοιπόν,

$$\Gamma_i^{(1)} = -(d\gamma / d\mu)_{\tau,\,\mu_2,\ldots\ldots,\mu_r} = -(1/RT)\,(d\gamma / d\ln a_i)$$

όπου $d\mu_i = RT d\ln a_i$ και a_i η ενεργότητα του συστατικού i.
Για πολύ αραιά και για ιδανικά διαλύματα, $a_i \approx c_i$, οπότε,

$$\Gamma_i^{(1)} = -\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\ln c_i}\right)_{T,\,c_2,\ldots\ldots,\,c_r} = -\frac{c_i}{RT}\left(\frac{\partial\gamma}{\partial c_i}\right)_{T,\,c_2,\ldots,c_r} \qquad (5\text{-}19)$$

Οταν η εξίσωση Gibbs γράφεται με την μορφή της εξίσωσησς (5- 19), σαν συστατικό i λαμβάνεται πάντοτε ο διαλύτης. Η εξίσωση Gibbs μαζί με τις εξισώσεις Young-Laplace και Kelvin αποτελούν τα θεμέλια πάνω στα οποία στηρίζεται η χημεία των επιφανειών. Είναι πολύ βασικό να καταλάβουμε ότι όταν η επιφανειακή τάση ελαττώνεται, αυξανομένης της συγκέντρωσης μιας διαλελυμένης ουσίας, σημαίνει ότι η διαλελυμένη ουσία προσροφάται θετικά στην διεπιφάνεια. Οι ενώσεις εκείνες που προκαλούν μια τέτοια ελάττωση της επιφανειακής τάσης, ονομάζονται **επιφανειοδραστικές** (surfactants), ιδιαίτερα όταν παρουσιάζουν την ιδιότητα αυτή σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Σε υδατικά διαλύματα, πολικά μόρια με μεγάλες υδρογονανθρακικές αλυσίδες, είναι ισχυρά επιφανειοδραστικά, επειδή τα άκρα των υδρογονανθράκων

απωθούνται από το νερό. Τυπικά παραδείγματα ισχυρών επιφανειοδραστικών ενώσεων αποτελούν οι ψηλού μοριακού βάρους αλκοόλες και σάπωνες. Τα ανόργανα ιόντα στο διάλυμα, δεν είναι επιφανειοδραστικά, λόγω του ότι το χημικ΄δυναμικό ενός ιόντος αυξάνει, όταν σημαντικό μέρος του ηλεκτρικού του πεδίου πέφτει στην φάση του αέρα ή του ελαίου που έχουν μικρές διηλεκτρικές σταθερές. Ετσι, τα ανόργανα άλτα προσροφώνται αρνητικά στις διεπιφάνειες ύδατος / αέρα και ύδατος / ελαίου, έλκονται δηλαδή πορς το κυρίως μέρος της υδατικής φάσης. Διεπιφανειακή προσρόφηση, μπορεί ακόμα να γίνει και στην περίπτωση που η διεπιφάνεια περιέχει "αγκυροβόλια", στα οποία προσροφώνται ωρισμένα μόρια. Ετσι, π.χ. αρωματικοί δακτύλιοι συνάπτονται εύκολα στον γραφίτη ο οποίος έχει κρυσταλλική δομή που ευνοεί την προσαρμογή των δακτυλίων.

5.3. Εφαρμογή της εξίσωσης Gibbs

Οταν εφαρμόζεται η εξίσωση Gibbs σε ιονικού χαρακτήρα επιφανειοδραστικές ενώσεις, που έχουν τουλάχιστον ένα επιφανειοδραστικό ιόν, όπως το θειϊκό λαυρυλικό νάτριο (NaLS) και οι σάπωνες, χρειάζεται προσοχή. Για ένα σύστημα r συστατικών σε σταθερή θερμοκρασία, η εξίσωση Gibbs δίνει:

$$d\gamma = -\sum_{i=2}^{r} \Gamma_i \, d\mu_i$$

(Ο δείκτης 1 στο Γ εννοείται). Για πλήρως ιονισμένο στο νερό NaLS έχουμε:

$$d\gamma = -\Gamma_{Na^+} d\mu_{Na^+} - \Gamma_{LS^-} d\mu_{LS^-} = -RT\left(\Gamma_{Na^+}\frac{dC_{Na^+}}{C_{Na^+}} + \Gamma_{LS^-}\frac{dC_{LS^-}}{C_{LS^-}}\right)$$

Απουσία άλλων ιόντων, η συνθήκη της ηλεκτρικής ουδετερότητας είναι:

$$\Gamma_{Na^+} = \Gamma_{LS^-} = \Gamma_{NaLS} \quad \text{και} \quad c_{Na^+} = c_{LS^-} = c_{NaLS}$$

οπότε,

$$d\gamma = -2RT\,(\,\Gamma_{NaLS}\; dc_{NaLS} / c_{NaLS})\,)$$

ή

$$\Gamma = -\frac{1}{2}\,\frac{1}{RT}\,(\,d\gamma / d\ln c_{NaLS}\,)$$

Ο συντελεστής 2 δεν υπάρχει στην περίπτωση που η επιφανειοδραστική ένωση είναι μη ιονική, Ωστόσο αν μαζί με το NaLS υπάρχει και NaCl μπορούμε να γράψουμε:

$$d\gamma = -RT\left\{\Gamma_{Na^+}\frac{dc_{Na^+}}{c_{Na^+}} + \Gamma_{Cl^-}\frac{dc_{Cl^-}}{c_{Cl^-}} + \Gamma_{LS^-}\frac{dc_{LS^-}}{c_{LS^-}}\right\}$$

μπορούμε λοιπόν να φανταστούμε δύο πειράματα: ένα σε σταθερή συγκέντρωση NaCl και το άλλο σε σταθερή συγκέντρωση NaLS. Για τα πρώτα πειράματα $dc_{NaCl} = dc_{Cl^-} = 0$ οπότε:

$$d\gamma = -RT\left\{\frac{\Gamma_{Na^+}\, dc_{NaLs}}{c_{NaLS} + c_{NaCl}} + \frac{\Gamma_{LS}\, dc_{NaLS}}{c_{NaLS}}\right\}$$

ή

$$(-1/RT)\,(d\gamma/d\ln c_{NaLS}) = (\Gamma_{Na^+}\, c_{NaLS}/(c_{NaLS} + c_{NaCl})) + \Gamma_{LS^-} \quad (5\text{-}20)$$

Για τα δεύτερα πειράματα, $dc_{NaLS} = dc_{LS} = 0$, οπότε:

$$d\gamma = -RT\left\{\frac{\Gamma_{Na^+}\, dc_{NaCl}}{c_{NaCl} + c_{NaLS}} + \frac{\Gamma_{Cl^-}\, dc_{NaCl}}{c_{NaCl}}\right\} - \frac{1}{RT}\left\{\frac{\partial\gamma}{\partial \ln c_{NaCl}}\right\}$$

$$= \frac{\Gamma_{Na^+}\, c_{NaCl}}{c_{NaCl} + c_{NaLS}} + \Gamma_{Cl^-} = Y \quad (5\text{-}21)$$

Για την διατήρηση της ηλεκτρικής ουδετερότητας θα πρέπει:

$$\Gamma_{N\alpha^+} = \Gamma_{Cl^-} + \Gamma_{LS^-}$$

οπότε, λύνοντας το σύστημα των παραπάνω εξισώσεων:

$$\Gamma_{LS^-} = \frac{X}{2}\left\{1 + \frac{c_{NaCl}}{c_{NaLS} + c_{NaCl}} - \frac{Y}{X}\,\frac{c_{NaLS}}{c_{NaLS} + c_{NaCl}}\right\}$$

$$\Gamma_{Na^+} = \frac{1}{2}(X + Y) \quad (5\text{-}22)$$

$$\Gamma_{Cl^-} = \frac{Y}{2}\left| 1+\frac{NaLS}{c_{NaLS}+c_{NaCl}} - X\ \frac{c_{NaCl}}{c_{NaLS}+c_{NaCl}} \right|$$

Αν θεωρήσουμε δύο οριακές περιπτώσεις:

$$c_{NaCl} << c_{NaLs}$$

και αντίστροφα, προκύπτει ότι:

$$\Gamma_{NaLS} = -\frac{1}{2}\frac{1}{RT}\left| \frac{\partial\gamma}{\partial \ln c_{NaLS}} \right|$$

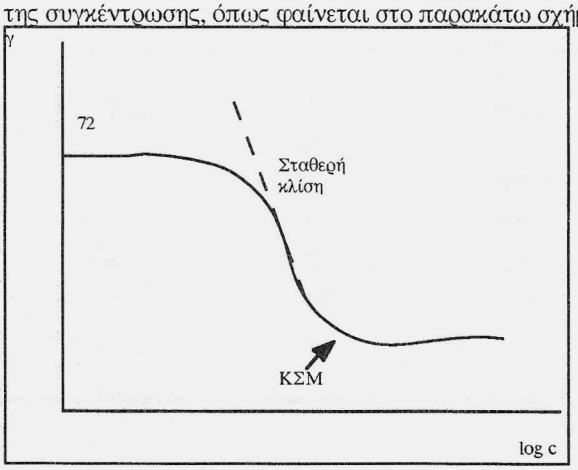
όπως και χωρίς NaCl, η

$$\gamma = -2RT\frac{\Gamma_{NaLS}\, c_{NaLS}}{c_{NaLS}}$$

Στην περίπτωση που $c_{NaCl} >> c_{NaLS}$

$$\Gamma_{LS^-} = -\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial\gamma}{\partial \ln c_{NaLS}} \right) \qquad (5\text{-}23)$$

Στην εξίσωση (5- 23) δεν υπάρχει ο παράγοντας 2, όπως στην περίπτωση που η επιφανειοδραστική ένωση είναι μη ιονική. Για ενδιάμεσες συγκεντρώσεις NaCl ισχύει η εξίσωση (5- 22), ενώ για ακριβέστερη εργασία θα πρέπει να συμπεριλαμβάνονται οι συντελεστές ενεργότητας. Σύμφωνα με την εξίσωση Gibbs γίνεται γραφική παράσταση της επιφανειακής τάσης συναρτήσει του log της συγκέντρωσης, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 5.3: Επιφανειακή τάση συναρτήσει της συγκεντρώσεως.

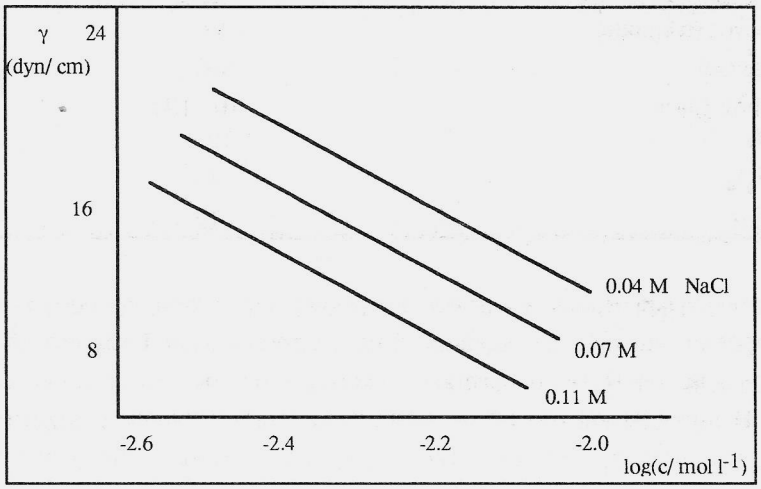
Η κλίση της καμπύλης αυτής σε οποιοδήποτε σημείο κάτω του κρίσιμου σημείου μικυλίων (ΚΣΜ) είναι ευθέως ανάλογος της αντίστοιχης συγκέντρωσης στην επιφάνεια. Η χρήση τέτοιου είδους καμπυλών αποτελεί έναν απλό τρόπο μέτρησης της επιφανειακής συγκεντρώσεως, σε σύγκριση με την απ' ευθείας μέτρηση της επιφανειακής συγκέντρωσης με την μέθοδο του μικροτόμου ή την μέθοδο των επιδημασμένων ενώσεων. Αξίζει ωστόσο να αναφερθούμε σε δύο χαρακτηριστικά της ακμπύλης γ-log c: Πρώτα, η κλίση σε πολλές περιπτώσεις είναι σταθερή για πλατειές περιοχές συγκεντρώσεων, πράγμα που σημαίνει ότι έχει επιτευχθεί προσρόφηση κορεσμού. Η επιφανειακή συγκέντρωση δεν αυξάνει με παραπέρα προσθήκη της επιφανειοδραστικής διαλελυμένης ενώσεως. Η επιφανειακή τάση όμως, συνεχίζει να ελαττώνεται λόγω της αυξανόμενης προσθήκης επιφανειοδραστικής ένωσης στην διεπιφάνεια, από το κυρίως διάλυμα. Ενα δεύτερο χαρακτηριστικό της καμπύλης είναι η εμφάνιση ενός σχεδόν ευθυγράμμου τμήματος σε συγκέντρωση καλά καθωρισμένη (το ΚΣΜ). Πάνω από το σημείο αυτό σχηματίζονται μικύλλια (αποτέλεσμα συνένωσης πάνω από 100 μορίων). Τα μικύλλια αυτά σχηματίζονται λόγω των ίδιων δυνάμεων οι οποίες είναι υπεύθυνες για την μεταφορά των επιφανειοδραστικών ενώσεων από την επιφάνεια στο διάλυμα.

Η προσρόφηση κορεσμού επέρχεται σε πολλές περιπτώσεις σε συγκεντρώσεις της τάξεως του 15 - 30% του ΚΣΜ, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 5.1: ΚΣΜ συναρτήσει της συγκεντρώσεως 1:1 ηλεκτρολυτών για διάφορες διεπιφάνειες παρουσία επιφανειοδραστικών ενώσεων

Επιφανειοδραστική ένωση	Συγκέντρωση% του 1-1 ηλ/τη	ΚΣΜ	Διεπιφάνεια
$C_{12}H_{25}COOK$	0.100	15	A/ Y
$C_{15}H_{31}COOK$	0.100	15	A/ Y
$C_{12}H_{31}COOK$	0.100	20	A/ Y
$C_{12}H_{25}NH_3Cl$	0.100	25	A/ Y
$C_{10}H_{21}SO_4Na$	0.032	20	n-επτ./ Y
$C_{12}H_{25}SO_4Na$	0.008	15	n-επτ./ Y
$C_{14}H_{29}SO_4Na$	0.002	30	n-επτ. / Y
$C_{12}H_{25}COONa$	0.10, 0.20	20	παραφινέλ. / Y

Από τον πίνακα 5.1, όπως και από το σχήμα 5.3, όπου φαίνεται η μεταβολή της επιφανειακής τάσης συναρτήσει της συγκεντρώσεως του λαυρυλικού νατρίου σε pH= 10, 20 C σε 0.04, 0.07 και 0.11 M, φαίνεται ότι η προσρόφηση κορεσμού είναι ανεξάρτητη από την συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη. Ακόμα, οι παράλληλες ευθείες του σχήματος 5.4:



Σχήμα 5.4 : Επιφανειακή τάση συναρτήσει της συγκέντρωσης του λαυρυλικού νατρίου

δείχνουν ότι η ελάττωση της επιφανειακής τάσης για δδομένη συγκέντρωση επιφανειοδραστικής ένωσης αυξάνει αυξανομένης της συγκεντρώσεως του ανοργάνου άλατος.

5.4. Προσρόφηση Αερίων σε Στερεά

Ειδικές επιφάνειες: Λόγω της σταθερής δομής των στερεών, είναι δυνατόν να τα έχουμε σε λεπτό διαμερισμό, πράγμα που τα διατηρεί σε κατάσταση υψηλής ειδικής επιφανείας, με αποτέλεσμα η προσρόφηση να είναι ποσοτικά πολύ πιό σημαντική στις διεπιφάνειες στερεού από ότι στις διεπιφάνειες υγρού. Υλικά προσρόφησης, υψηλής ειδικής επιφάνειας, όταν έλθουν σε επαφή με διάλυμα ή αέριο, είναι δυνατόν να προσροφήσουν όλη την διαλελυμένη ουσία. Στον παρακάτω πίνακα, δίδονται οι ειδικές επιφάνειες διαφόρων στερεών:

Πίνακας 5.2: Ειδικές επιφάνειες κονιοποιημένων υλικών

Υλικό	**Ειδική επιφάνεια** m^2 / gr
Ενεργός άνθρακας	1000
Silica Gel	500
Carbon Black	10 - 100
TiO_2	10
$BaSO_4$	4
Χαρτί	1.5

Στην προσρόφηση αερίων έχουμε δύο κατηγορίες: Την *φυσική προσρόφηση ή φυσιορρόφηση* και την *χημειορρόφηση* ή *χημική προσρόφηση*. Το πρώτο είδος προσρόφησης, οφείλεται σε φυσικές δυνάμεις, όπως οι δυνάμεις Van der Waals. Η προσρόφηση του είδους αυτού είναι πολύ γρήγορη (η ταχύτητα καθορίζεται από την ταχύτητα μεταφοράς μάζας), είναι αντιστρεπτή σε αντίθεση με την χημειορρόφηση όπου η θερμότητα προσρόφησης, είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις ενέργειες χημικού δεσμού (20 Kcal / mol και άνω) και κατά κανόνα δεν είναι αντιστρεπτή. Για παράδειγμα, οξυγόνο που έχει προσροφηθεί σε άνθρακα μπορεί να εκροφηθεί σε ψηλές θερμοκρασίες με την μορφή του μονοξειδίου του άνθρακα ή του διοξειδίου.

Ισόθερμοι προσρόφησης: Λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας των λεπτά διαμερισμένων στερεών, είναι εύκολο να μετρηθεί το ποσό της προσροφημένης ουσίας Δm, κατ' ευθείαν με παρακολούθηση της συγκεντρώσεως της διαλελυμένης ουσίας, c, ή της πίεσης του αερίου, δηλαδή:

$$\Delta m = V_g (C_i - C_f) \qquad (5\text{-}24)$$

όπου V_g = (όγκος συσκευής - όγκος υλικού προσρόφησης). Το V_g προσδιορίζεται εύκολα με την εισαγωγή μιας γνωστής ποσότητας He που σε θερμοκρασία δωματίου δεν προσροφάται. Στην εξίσωση (5- 24) το επίπεδο Gibbs δεν καθορίζεται. Για την προσρόφηση αερίων κάτι τέτοιο δεν έχει σημασία, γιατί κατά κανόνα το προσροφώμενο είναι αδιάλυτο στο προσροφητικό υπόστρωμα και βρίσκεται σε χαμηλή συγκέντρωση στην αέρια φάση. Λόγω της ευχέρειας προσδιορισμού του Δm συναρτήσει της συγκέντρωσης στην κυρίως φάση, ή της πίεσης, τα αποτελέσματα της

προσρόφησης των αερίων σε στερεά, παρουσιάζονται με την μορφή ισοθέρμων προσρόφησης, δηλαδή γραφικών παραστάσεων του ποσού του αερίου που έχει προσροφηθεί, συναρτήσει της τελικής συγκέντρωσης ισορροπίας στην κυρίως φάση. Επειδή η μέτρηση της επιφανειακής τάσης των στερεών είναι δύσκολη αν όχι αδύνατη, δεν είναι πρακτικό να παίρνουμε το ποσό που προσροφήθηκε από γ-logC καμπύλες, χρησιμοποιώντας δηλαδή την εξίσωση πορσρόφησης του Gibbs.

Αντίθετα, η μεταβολή στην επιφανειακή ελεύθερη ενέργεια τω στερεών λόγω πορσρόφησης, μπορεί να βρεθεί μ εολοκλήρωση της εξίσωσης Gibbs μια και η σχέση μεταξύ Γ και C είναι γνωστή:

$$\frac{\partial\gamma}{\partial \ln c} = -\Gamma RT$$

$$\text{ή} \quad \Delta\gamma = -\int_{C=0}^{C} RT\Gamma d\ln c \qquad (5\text{-}25)$$

Για την ερμηνεία των πειραματικών αποτελεσμάτων έχουν αναπτυχθεί αρκετές ισόθερμοι προσρόφησης.

Ισόθερμος Langmuir: Η ισόθερμος αυτή βασίζεται στην παραδοχή ότι η ταχύτητα προσρρόφησης είναι ανάλογη με την μερική πίεση της ουσίας που προσροφάται (ολική πίεση σε αέριο ενός συστατικού) και ανάλογος του αριθμού τω θέσεων που καταλαμβάνονται από την προσροφημένη ουσία. Στην ισορροπία, οι ταχύτητες προσρόφησης-εκρόφησης είναι ίσες, οπότε για ένα σύστημα αερίου με ένα συστατικό, έχουμε:

$$k_a P(N-n) = k_d n$$

δηλαδή,

$$\frac{n}{P(N-n)} = \frac{k_a}{k_d} = k_{eq} \qquad (5\text{-}26)$$

$$= \frac{1}{P_{st}} \exp(-\Delta G / RT) \qquad (5\text{-}27)$$

όπου k_a η σταθερά ταχύτητας προσρόφησης, k_d η σταθερά ταχύτητας εκρόφησης, n ο αριθμός των κατειλημμένων θέσεων προσρόφησης, N ο ολικός αριθμός θέσεων στο υπόστρωμα, P η πίεση του αερίου, P_{st} η πρότυπη πίεση του αερίου (συνήθως 1 atm ΔG η πρότυπη ενέργεια προσρόφησης ανά mole, και

k_{eq} η σταθερά ισορροπίας. Η εξίσωση (5-27) προέρχεται από την θερμοδυναμική επεξεργασία της χημικής ισορροπίας. Το κλάσμα, θ, των κατειλημμένων θέσεων είναι:

$$\theta = n / N \qquad (5\text{-}28)$$

Οπότε η εξ. (5- 28) γίνεται:

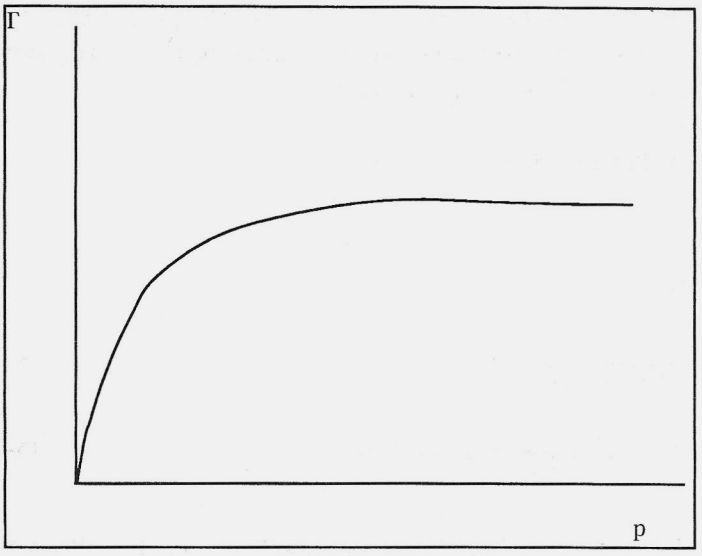
$$\theta = \frac{k_{eq} P}{1 + k_{eq} P} \qquad (5\text{-}29)$$

Η εξ. (5- 29) είναι η συνήθης μορφή της εξισώσεως Langmuir που επίσης μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$\theta = \frac{P}{P + k} \qquad \text{με } k = 1 / k_{eq}$$

$$= \frac{P}{P + P_{st} \exp(\Delta G/RT)} \qquad (5\text{-}30)$$

Η μορφή της ισοθέρμου Langmuir όπως δίνεται από τις εξισώσεις (5-29) και (5-30) φαίνεται στο σχήμα 5.5.



Σχήμα 5.5: Ισόθερμος Langmuir

Συνήθως, η ισόθερμος Langmuir δίνεται με την γραμμική της μορφή:

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{N} + \frac{k}{N}\left(\frac{1}{P}\right) \qquad (5\text{-}31)$$

Οπότε με την γραφική παράσταση του 1/ n έναντι του 1/ P είναι εύκολο να διαπιστωθεί η ισχύς του πρότυπου Langmuir. Από την τεταγμένη επι την αρχή και την κλίση μιας τέτοιας ευθείας υπολογίζονται τα N και k αντίστοιχα.

Ισόθερμος BET: Η ισόθερμος των Brunauer, Emmet, Teller λαμβάνει υπ όψιν το γεγονός ότι η προσρόφηση δεν σταματά στο ένα μονόστρωμα. Σύμφωνα με το πρότυπο αυτό, σε κάθε μόριο προσροφημένο στο 1 στρώμα μπορεί να προσροφηθεί ένα μόριο στο (1+i) στρώμα. Αν σε κάθε στρώμα, οι ταχύτητες προσρόφησης είναι ίδιες, όπως και στην εξαγωγή της ισοθέρμου Langmuir:

$$\frac{\theta_1 - \theta_2}{1 - \theta_1} = (K_{\iota\sigma})_1 P \qquad \text{για το στρώμα 1} \qquad (5\text{-}32)$$

$$\frac{\theta_2 - \theta_3}{\theta_1 - \theta_2} = (K_{\iota\sigma})_2 P \qquad \text{για το στρώμα 2}$$

..... (5-33)

$$\frac{\theta_i - \theta_{1+i}}{\theta_{i-1} - \theta_i} = (K_{\iota\sigma})_i P \qquad \text{για το στρώμα i} \qquad (5\text{-}34)$$

Οπου θ_i ο αριθμός των μορίων στο i στρώμα ανά κέντρο προσρόφησης του υλικού προσρόφησης, και P η πίεση της προσροφώμενης ουσίας:

$$(K_{\iota\sigma})_1 = P_{ST}^{-1} \exp(\Delta G_{\pi\rho o\sigma} / RT)$$

$$(K_{\iota\sigma})_2 = \ldots\ldots = (K_{\iota\sigma})_i = \ldots\ldots P_{ST}^{-1} \exp(\Delta G_{\alpha\tau\mu.} / RT) \qquad (5\text{-}35)$$

Με την βοήθεια των παραπάνω εξισώσεων, προκύπτει η ισόθερμος BET:

$$\frac{V}{V_m} = \sum_{\iota=1} \theta_\iota = \frac{CX}{(1-x)(1-X+CX)} \qquad (5\text{-}36)$$

Οπου V ο ολικός όγκος του αερίου, V_m ο όγκος του αερίου που χρειάζεται για μονιστρωματική κάλυψη, $X=P/P_o$, P_o η τάση ατμών της προσροφημένης ουσίας σε υγρή μορφή στην θερμοκρασία του πειράματος και

$$C = (K_{\iota\sigma})_1 P_0 = (K_{\iota\sigma})_1 / (K_{\iota\sigma})_2 \qquad (5\text{-}37)$$

Η εξαγωγή της ισοθέρμου BET έχει ως εξής:

Οι εξισώσεις (5-32), και (5-34) γράφονται ως εξής:

$$\theta_1 - \theta_2 = K_1 P (1-\theta_1) \qquad (5\text{-}38)$$

$$\theta_\iota - \theta_{\iota+1} = K_2 P (\theta_{\iota-1} - \theta_\iota) \qquad \text{για } 2 \le \iota \qquad (5\text{-}39)$$

όπου K_1 και K_2 είναι τα $(K_{\iota\sigma})_1$ και $(K_{\iota\sigma})_2$ αντίστοιχα. Προσθέτοντας τις εξισώσεις (5-38) και όλες τις (5-39) και παίρνοντας υπ όψιν ότι $\theta_{\iota\to\infty} = 0$, έχουμε για το θ_1:

$$\theta_1 = \frac{K_1 P}{1 + K_1 P - K_2 P} \qquad (5\text{-}40)$$

Μια και το κλάσμα των κέντρων της επιφάνειας που καλύπτονται από ι στρώματα μορίων δίνεται από την διαφορά $\theta - \theta_\iota$, η συνολική προσρόφηση, εκφρασμένη σε συμπληρωμένα μονοστρώματα, Σθ, θα είναι

$$\sum_{\iota=1}^{\infty} \iota (\theta_\iota - \theta_{\iota+1})$$

Το άθροισμα αυτό, με την βοήθεια των εξισώσεων (5-38), (5-39) θα είναι:

$$\sum_{\iota=1}^{\infty} \theta_\iota = \sum_{\iota=1}^{\infty} \iota (\theta_\iota - \theta_{\iota+1}) = K_1 P(1 - \theta_1) + K_2 P \sum_{\iota=2}^{\infty} \iota (\theta_{\iota-1} - \theta_\iota)$$

$$= K_1 P(1 - \theta_1) + K_2 P \sum_{\iota=2}^{\infty} (\theta_{\iota-1} - \theta_\iota) + K_2 P \sum_{\iota=2}^{\infty} (\iota - 1) (\theta_{\iota-1} - \theta_\iota)$$

$$= K_1 P (1 - \theta_1) + K_2 P \theta_1 + K_2 P \sum_{\iota=1}^{\infty} \theta_\iota$$

ή

$$\sum_{\iota=1}^{\infty} \theta_\iota = \frac{K_1 P(1 - \theta_1) + K_2 P \theta_1}{1 - K_2 P} \qquad (5\text{-}40)$$

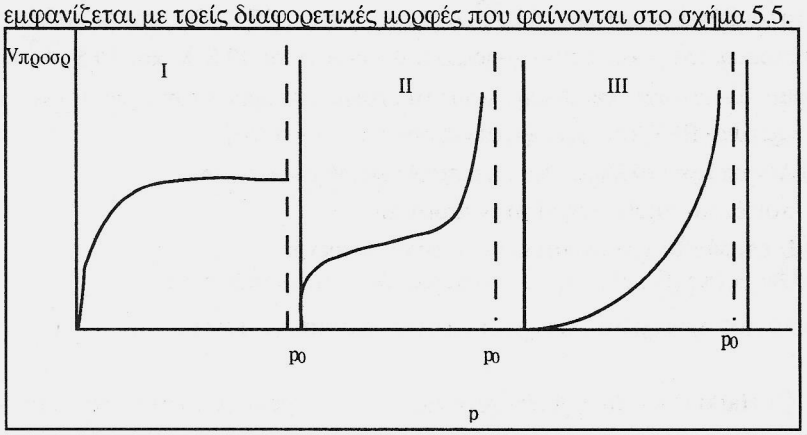
Αντικατάσταση δε του θ_1 από την (5-41) δίνει:

$$\sum_{\iota=1}^{\infty} \theta_\iota = \frac{K_1 P}{(1 - K_2 P)(1 + K_1 P - K_2 P)} \qquad (5\text{-}41)$$

Για $P \rightarrow P_o$ το ποσό που προσροφάται γίνεται άπειρα μεγάλο, οπότε, $K_2 = 1 / P_o$. Αντικατάσταση της έκφρασης για την K_2 του $X = P / P_o$ και $C = K_1 / K_2$ στην τελευταία εξίσωση, μας οδηγεί στην (5-61). Η ισόθερμος BET μπορεί να γραφεί και με γραμμική μορφή:

$$\frac{P}{P_o - P)V} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} (P / P_o) \qquad (5\text{-}42)$$

Ανάλογα με την τιμή της σταθεράς C, η ισόθερμος BET είναι δυνατόν να εμφανίζεται με τρείς διαφορετικές μορφές που φαίνονται στο σχήμα 5.5.



Σχήμα 5.5: Τύποι ισοθέρμων BET

Η ισόθερμος της μορφής I είναι η ισόθερμος Langmuir στην οποία η αλληλεπίδραση μεταξύ υποστρώματος και προσροφώμενης ουσίας, είναι πολύ ισχυρή, ενώ οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των προσροφημένων μορίων είναι ασθενείς ($C >> 1$). Η ισόθερμος, χαρακτηρίζεται από μονότονο προσέγγιση σε μια οριακή τιμή προσρόφησης που αντιστοιχεί σε μονοστρωματική κάλυψη. Οι μορφές II και III αντιστοιχούν σε καταστάσεις στις οποίες έχουμε πλυστρωματική προσρόφηση. Η ισόθερμος τύπου II, είναι πιο συνηθισμένη και αντιστοιχεί σε καταστάσεις στις οποίες οι αλληλεπιδράσεις υποστρώματος - προσροφημένης ουσίας είναι ισχυρότερες από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των προσροφημένων μορίων ($C > 1$). Στην περίπτωση αυτή όμως, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων της ουσίας που προσροφάται είναι αρκετά ισχυρές ώστε να γίνεται πολυστρωματική προσρόφηση (ιδιαίτερα για μεγάλες τιμές P/P_o). Η μορφή της ισοθέρμου III είναι σχετικά σπανιώτερη και αντιστοιχεί στην κατάσταση εκείνη στην οποία η αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων της προσροφημένης ουσίας είναι ισχυρότερερες από τις αλληλεπιδράσεις υποστρώματος - προσροφημένης ουσίας ($C > 1$).

Χαρακτηρίζεται συνεπώς από μικρή προσρόφηση σε μικρές τιμές P/P_o. Στην βιβλιογραφία, αναφέρονται δύο ακόμα τύποι ισοθέρμων BET, που αντιστοιχούν σε καταστάσεις στις οποίες η προσρόφηση περιορίζεται σε ωρισμένο αριθμό στρωμάτων.

Το πρότυπο πολυστρωματικής προσρόφησης BET, αποδείχτηκε πολύ χρήσιμο για την ερμηνεία πειραματικών αποτελεσμάτων και για τον λόγο ατυό χρησιμοποιείται ευρέως, ιδιαίτερα για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας πορωδών στερεών. Το αέριο που επιλέγεται στην περίπτωση αυτή σαν δπροσροφώμενη ουσία, είναι το άζωτο, για το οποίο είναι γνωστό ότι καταλαμβάνει επιφάνεια 16.2 $Å^2$. ανά μόριο στους 77 K. Για τον Ar και το Kr, οιι ειδικές επιφάνειες που χρησιμοποιούνται είναι 13.8 Å και 19.5 $Å^2$ ανά άτομο, αντίστοιχα. Θα πρέπει όμως να έχουμε υπ' όψιν, όταν χρησιμοποιούμε το πρότυπο BET, ότι έχει ωρισμένες εγγενείς παραδοχές:

(α) Δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ γειτονικών μορίων
που έχουν προσροφηθεί στην επιφάνεια.

(β) Η επιφάνεια του υποστρώματος είναι ομογενής.

(γ) Οτι οι $(K_{ισ})_2$, $(K_{ισ})_3$..... είναι ακριβώς ίσες μεταξύ τους.

(δ) Το προσροφημένο στρώμα δεν έχει επιφανειακή ενέργεια.

Οι Harkins και Jura πρότειναν μια ισόθερμο, βασισμένη στην παραδοχή ότι η προσροφώμενη ουσία στην επιφάνεια ενός στερεού συμπεριφέρεται σαν συμπυκνωμένο (υγρό) υμένιο. Για υμένια αυτού του είδους, βρέθηκε ότι ισχύει μια εμπειρική σχέση μεταξύ της επιφανειακής πίεσης, π, και της επιφανειακής περίσσειας συγκέντρωσης, Γ, η οποία έχει ως εξής:

$$\pi = \alpha - \beta / \Gamma \qquad (5\text{-}43)$$

όπου α και β σταθερές. Η εξίσωση (5-43) δεν ισχύει προφανώς, για πολύ μικρές τιμές του Γ, για τις οποίες $\pi \rightarrow \infty$. Η τελική μορφή της ισοθέρμου Harkins - Jura βρίσκεται με την εφαρμογή της εξίσωσης Gibbs:

$$d\pi = \Gamma d\mu = \Gamma RT d\ln P$$

όπου P η μερική πίεση της προσροφώμενης ουσίας. Ετσι,

$$RT\ln (P/P_o) = B\,(1/\Gamma^2_{κεκ} - 1/\Gamma^2) \qquad (5\text{-}44)$$

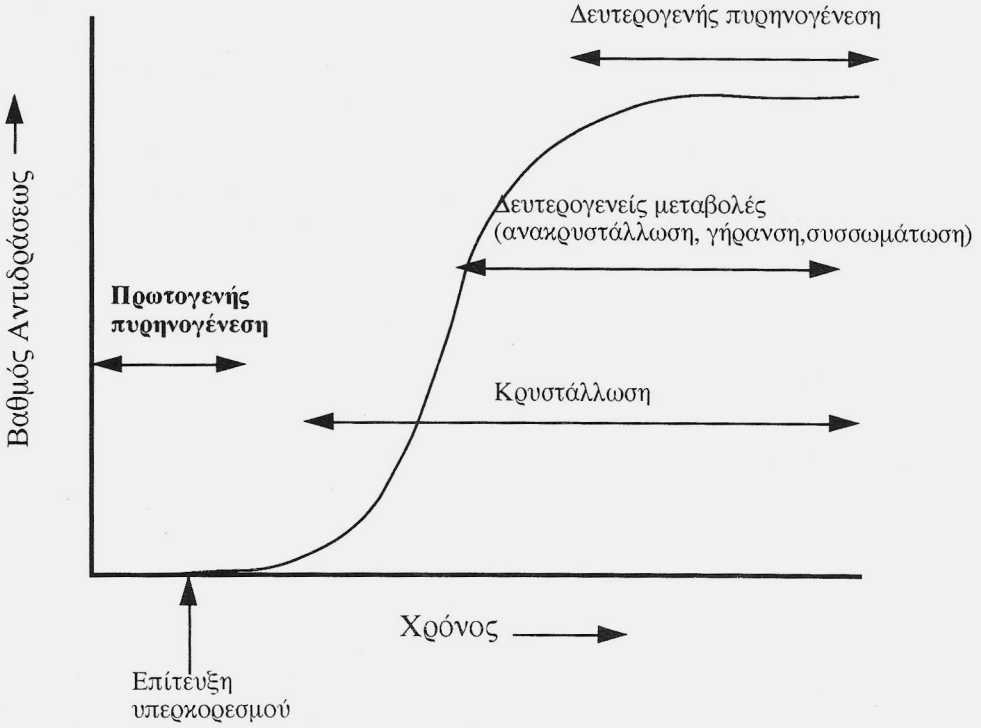
όπου P η τάση ατμών της πορσροφώμενης ουσίας και $\Gamma_{κεκ}$ η επιφανειακή συγκέντρωση στην κατάσταση κορεμσού (ισορροπία με P_o). Η σταθερά B,

βρέθηκε ότι είναι ανεξάρτητη από την δύση του στερεού για ωρισμένη προσροφώμενη ουσία. Η ισόθερμος αυτού του είδους, αποδείχτηκε χρήσιμη για τον προσδιορισμό ειδικών επιφανειών, ιδιαίτερα στην περίπτωση που οι ισόθερμοι προσρόφησης είναι του τύπου ΙΙ. Επειδή όμως οι ισόθερμοι αυτού του τύπου περιλαμβάνουν πολυστρωματική προσρόφηση, το πρότυπο του συμπυκνωμένου μονοστρώματος φαίνεται μάλλον εξωπραγματικό. Οι Harkins, Jura, ακόμα, πρότειναν μια απόλυτη μέθοδο για τον προσδιορισμό της επιφάνειας. Αν ένα υπόστρωμα κορεσθεί με ατμό, κατά την τάση ατμών κορεσμού, η επιφάνεια του στερεού μπορεί να υποτεθεί ότι καλύπτεται από στρώμα υγρού της ίδιας επιφάνειας με το στερεό. Η θερμότητα εμβαπτισμού ενός ύποστρώματος στην κατάσταση αυτή σε υγρό, αντιστοιχεί στην καταστροφή μιας επιφάνειας υγρού Α, που έχει σαν συνέπεια την έκλυση θερμότητας ίσης προς Α(γ-Τ) (∂γ/ ∂Τ). Μια και τα γ και ∂γ/ ∂Τ μπορούν να μετρηθούν για το κυρίως υγρό, μπορεί να υπολογισθεί και η Α.

6. ΠΥΡΗΝΟΓΕΝΕΣΗ ΚΑΙ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ

Οι ιδιότητες των σωματιδίων τα οποία σχηματίζονται σε ενα συνεχές μέσον, είναι καθοριστικής σημασίας και πρέπει να αποδίδεται μεγάλη προσοχή στον λεγόμενο "σχεδιασμό των παραγομένων σωματιδίων" (particle design). Ιδιαίτερη σημασία για ένα στερεό το οποίο διαχωρίζεται με καταβύθιση, είναι η κατανομή των μεγεθών των κρυσταλλιτών, οι οποίοι αποχωρίζονται από την υγρή φάση και η επιφάνειά τους. Επίσης ιδιαίτερη σημασία έχει και η χημική σύσταση των στερεών τα οποία καθιζάνουν. Μερικά στερεά μπορεί, για παράδειγμα, να σχηματίζουν μη στοιχειομετρικές ενώσεις ή να εμφανίζουν πολυμορφισμό με αποτέλεσμα να καταβυθίζονται όχι σαν καθαρές ουσίες αλλά σαν μίγματα. Για τον σχεδιασμό των παραγομένων με καταβύθιση στερεών σωματιδίων, καθοριστικής σημασίας είναι και η επαναληψιμότητα, έτσι ώστε να διασφαλίζεται ομοιομορφία από παρτίδα σε παρτίδα Η απαίτηση αυτή είναι ιδιαιτέρως σημαντική στην παραγωγή φαρμάκων.

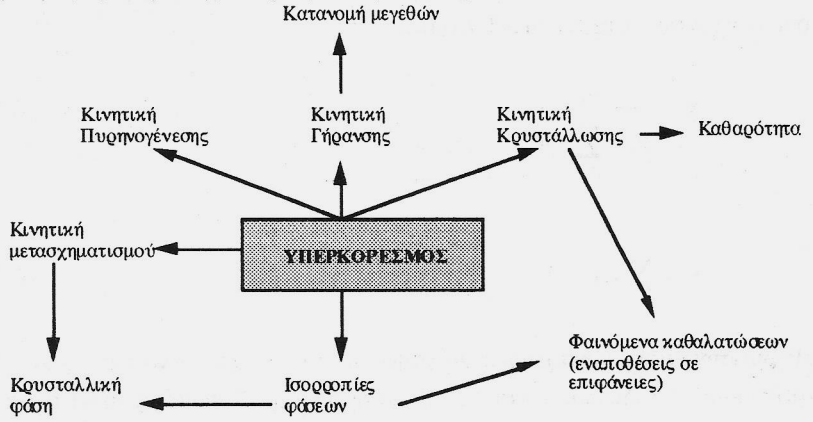
Η καταβύθιση ενός στερεού στην υγρή φάση, σε υπέρκορο διάλυμα, περιλαμβάνει διάφορα στάδια τα οποία αποδίδονται σχηματικά στο παρακάτω σχήμα 6.1:



Σχήμα 6.1: Κινητικές διεργασίες στην καταβύθιση

Ο χρόνος στον οποίον ολοκληρώνεται η διεργασία της καταβυθίσεως, μεταβάλλεται σημαντικά και κυμαίνεται από λίγα δευτερόλεπτα μέχρι μερικές ημέρες.

Ικανή (όχι όμως και αναγκαία) συνθήκη για την καταβύθιση είναι η επίτευξη υπερκορεσμού, η τιμή του οποίου καθορίζει και το μέγεθος των επιμέρους διεργασιών. Στο σχήμα 2 φαίνεται ο κεντρικός ρόλος τον οποίο διαδραματίζει ο υπερκορεσμός στις διεργασίες της καταβυθίσεως:



Σχήμα 6.2: Η σημασία του υπερκορεσμού στην διεργασία της καταβύθισης

όπως φαίνεται στο σχήμα 6.2, ο υπερκορεσμός καθορίζει τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των στερεών τα οποία αποχωρίζονται με την διεργασία της καταβύθισης από την υγρή φάση. Σε συστήματα συνεχούς λειτουργίας, η καταβύθιση γίνεται σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης, ενώ μερικές περιπτώσεις υφίστανται μεταβολές του υπερκορεσμού στα διάφορα σημεία του αντιδραστήρα.

6.1. Φυσικοχημικές Ιδιότητες των Διαλυμάτων

Προκειμένου να κατανοήσουμε τις διεργασίες της καταβυθίσεως είναι απαραίτητη η γνώση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των διαλυμάτων.

6.1.1 Η συγκέντρωση των διαλελυμένων ειδών

Η συγκέντρωση των διαλελυμένων ουσιών στα διαλύματα μπορεί να εκφρασθεί με διάφορες μονάδες. Ετσι για ένα σύστημα το οποίο αποτελείται από n+1 συστατικά, με την υπόθεση ότι το συστατικό 1 είναι ο διαλύτης, η συγκέντρωση του συστατικού i μπορεί να εκφρασθεί ως:

(i) Γραμμομοριακό κλάσμα, x_i:

$$x_i = \frac{n_i}{n_i + \sum_{j=2}^{n} n_j} \qquad (6\text{-}1)$$

Η μονάδα αυτή έκφρασης της συγκεντρώσεως βασίζεται στον αριθμό των μορίων που βρίσκονται στο διάλυμα. Οταν η διαλελυμένη ουσία είναι ισχυρός ηλεκτρολύτης, οπότε διΐσταται πλήρως στο αντίστοιχο διάλυμα με αποτέλεσμα την παρουσία ν ιόντων, η εξίσωση 6-1 γίνεται:

$$x_i = \frac{n_i}{n_1 + \sum_{j=2}^{n} \nu_j n_j} \qquad (6\text{-}2)$$

οπότε

$$x_1 + \sum \nu_i \chi_i = 1 \qquad (6\text{-}3)$$

Στις θερμοδυναμικές συναρτήσεις χρησιμοποιείται κατά κανόνα η έκφραση (6-2). Εξ ίσου όμως αποδεκτός είναι και ο ορισμός της εξισώσεως (6-4) ο οποίος βασίζεται στο συνολικό αριθμό των διαφόρων ιόντων που βρίσκονται στο διάλυμα:

$$\chi_i = \frac{\nu_i n_i}{n_1 + \sum_{j=2}^{n} \nu_j n_j} \qquad (6\text{-}4)$$

όπου

$$x_1 + \sum \chi_i = 1 \qquad (6\text{-}5)$$

(ii) Γραμμομοριακή συγκέντρωση Cj

Με τον τρόπο αυτό εκφράζεται ο αριθμός των moles του συστατικού i, n_i, ο οποίος περιέχεται στην μονάδα όγκου του διαλύματος. Στο σύστημα SI οι μονάδες του όγκου είναι m^3 αλλά στην πράξη χρησιμοποιούνται και άλλες μονάδες όγκου (π.χ. dm^3). Ετσι,

$$c_i = \frac{n_i}{v} = \frac{\rho_f n_i}{n_1 M_1 + \sum_{j=2}^{n} n_j M_j} \qquad (6\text{-}6)$$

όπου ρ_f η πυκνότητα του διαλύματος και Μ το μοριακό βάρος των αντίστοιχων συστατικών.

(iii) Μοριακότητα, m_j

Εκφράζει τον αριθμό των moles του συστατικού i το οποίο είναι διαλελυμένο σε 1 Kg διαλύτη, δηλαδή:

$$m_i = \frac{n_i}{n_1 M_1} \qquad (6\text{-}7)$$

(iv) Κλάσμα μάζας, w_j :

Εκφράζει την μάζα του συστατικού i η οποία περιέχεται στην μονάδα μάζας του διαλύματος:

$$w_i = \frac{n_i M_i}{n_1 M_1 + \sum_{j=2}^{n} n_j M_j} \qquad (6\text{-}8)$$

θα πρέπει να σημειωθεί ότι για αραιά διαλύματα, $\sum_{j=2}^{n} n_j \rightarrow 0$.

Συνεπώς, τόσο η γραμμομοριακή συγκέντρωση όσο και η μοριακότητα του συστατικού i είναι ανάλογες του γραμμομοριακού του κλάσματος, όπως εξ άλλου φαίνεται και από τις εξισώσεις 6-1, 6-6 και 6-7.

6.2. Διαλυτότητα στερεών φάσεων

Οταν αναμιγνύονται διαλύματα τα οποία περιέχουν συστατικά τα οποία αντιδρούν για τον σχηματισμό ενός στερεού, γίνεται καταβύθιση. Στις πιό πολλές περιπτώσεις ο διαλύτης είναι το νερό. Προϋπόθεση για την καταβύθιση είναι η υπέρβαση του γινομένου διαλυτότητος. Είναι προφανές λοιπόν, ότι για τον υπολογισμό της κινητήριας δύναμης για την αντίδραση της καταβύθισης απαιτείται η ακριβής γνώση του γινομένου διαλυτότητος της ουσίας, η οποία καταβυθίζεται. Υπάρχουν αρκετές πινακοποιήσεις διαλυτότητας ανοργάνων ενώσεων στο νερό, σε δυαδικά μίγματα, π.χ.:

W.F. Linke (1958): Solubilities of Inorganic and Metal Organic compounds, D. van Nostrand Co. N.J.

M. Broul, J. Nyvlt, O. Söhnel (1981): Solubility in Inorganic Two-Component Systems, Elsevier, Amsterdam

Οι διαλυτότητες των δυσδιαλύτων αλάτων εκφράζονται συνήθως σαν γινόμενα διαλυτότητος από τα οποία είναι δυνατόν να υπολογισθούν οι συγκεντρώσεις των επί μέρους συστατικών σε κορεσμένα διαλύματα. Ο βαθμός υπερκορεσμού, S, ο οποίος είναι η κινητήρια δύναμη για την καταβύθιση εκφράζεται ως $S = c/c_{eq}$. Ωστόσο είναι δυνατόν να προκύψουν σφάλματα αν η διαλυτότητα ληφθεί σε

καθαρό νερό μάλλον παρά στο μητρικό υγρό. Για παράδειγμα, ο αρχικός υπερκορεσμός S_0, για το $BaSO_4$ το οποίο καταβυθίζεται από μίγμα ίσων όγκων διαλυμάτων $BaCl_2$ και H_2SO_4 της αυτής συγκέντρωσης στους 10° C, για αρχικές συγκεντρώσεις των δύο συστατικών 300, 600 και 1000 mol m^{-3} δημιουργείται συγκέντρωση $BaSO_4$ 150, 300 και 500 mol m^{-3} και 300, 600 και 1000 mol m^{-3} HCl αντίστοιχα, δίνεται στον παρακάτω πίνακα 6.1.

Στην περίπτωση αυτή, η διαλυτότητα του $BaSO_4$ σε διάλυμα HCl συγκεντρώσεως 300, 600 και 1000 mol m^{-3} είναι 0.092, 0.156 και 0.236 mol m^{-3} αντίστοιχα. Η διαλυτότητα του $BaSO_4$ στο νερό είναι 8.56×10^{-3} mol m^{-3}. Είναι φανερή η μεγάλη διαφορά των τιμών του υπερκορεσμού στο νερό.

Πίνακας 6.1: Αρχικός υπερκορεσμός, S_0, για την καταβύθιση $BaSO_4$ ο οποίος δημιουργείται από την ανάμιξη ίσων όγκων διαλυμάτων $BaCl_2$ και H_2SO_4 της αυτής γραμμομοριακής συγκεντρώσεως στους 10° C.

	συγκ. $BaSO_4$	Co/ mol m^{-3}	
	150	300	500
Υπερκορεσμός ως προς υδατικό διάλυμα HCl, So(HCl)	1.630	1.920	2.120
Υπερκορεσμός ως προς το νερό, So(H_2O)	17.500	35.000	58400

6.3. Πυκνότητα των υδατικών διαλυμάτων και αιωρημάτων

Κατά την κατάστρωση των ισοζυγίων μάζας και στους υπολογισμούς των όγκων των κρυσταλλωτήρων, είναι απαραίτητη η γνώση της πυκνότητας των ρευστών, ρ_f. Από πρακτική άποψη είναι ευκολώτερο να εκφράζεται η πυκνότητα με την βοήθεια αναλυτικών συναρτήσεων, συναρτήσει της συγκεντρώσεως, c, και της θερμοκρασίας. Για σταθερή θερμοκρασία θ:

$$\rho_f = \rho_w + \alpha c - \beta c^{3/2} \qquad (6\text{-}9)$$

οι συντελεστές α και β είναι συναρτήσεις της θερμοκρασίας:

$$\alpha(\theta) = A + B\theta + c\theta^2 \qquad (6\text{-}10)$$

$$\beta(\theta) = -(D + E\theta + F\theta^2) \qquad (6\text{-}11)$$

οπότε

$$\rho_f = \rho_w Ac + Bc\theta + Cc\theta^2 + Dc^{3/2} + Ec^{3/2}\theta + Fc^{3/2}\theta^2 \qquad (6\text{-}12)$$

όπου η θερμοκρασία θ εκφράζεται σε °C και A, B, C, D, E και F είναι σταθερές. Οι παράμετροι α και β στις εξισώσεις (6-9) - (6-11) ορίζονται ως:

$$\alpha = M_2 - \rho_w \Phi_v^0 \qquad (6\text{-}13)$$

και

$$\beta = S_{exp} \rho_w \qquad (6\text{-}14)$$

όπου Φ_v^0 είναι ο μερικός γραμμομοριακός όγκος της διαλελυμένης ουσίας σε άπειρη αραίωση, M2 το μοριακό βάρος της διαλελυμένης ουσίας και S_{exp} η βαθμίδα της μεταβολής της πυκνότητας με την συγκέντρωση $\rho_f = f(c^{1/2})$. Η εξίσωση 6-12 έχει επαληθευθεί για μεγάλο αριθμό δυαδικών συστημάτων για τα οποία υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα για την μεταβολή της πυκνότητος με την θερμοκρασία. Με την βοήθεια των τιμών των σταθερών A-F οι οποίες μπορούν να υπολογισθούν με την αριθμητική προσαρμογή των δεδομένων πυκνότητος - θερμοκρασίας - συγκέντρωσης είναι δυνατός και ο υπολογισμός των Φ_v^0 και S_{exp}. Κατ' επέκταση λοιπόν, είναι δυνατός ο προσδιορισμός της πυκνότητας ρευστών σε συνθήκες στις οποίες δεν έχουν γίνει πειραματικές μετρήσεις, με την βοήθεια των εξισώσεων (6-9 - 6-14).

Μια εναλλακτική μέθοδος υπολογισμού της πυκνότητας διαλυμάτων, βασίζεται στην αρχή της προσθετικότητας, σύμφωνα με την οποία, η πυκνότητα διαλυμάτων ηλεκτρολυτών 1-1 ή 2-2 δίνεται από την:

$$\rho_f(MA) = \rho_f(MX) + \rho_f(NA) - \rho_f(NX) + \rho_w \qquad (6\text{-}15)$$

Αν είναι γνωστές οι πυκνότητες των τριών δυαδικών συστημάτων MX, NA, και NX στην περιοχή συγκεντρώσεων και θερμοκρασιών που μας ενδιαφέρουν, είναι δυνατόν να υπολογίσουμε την πυκνότητα του δυαδικού συστήματος MA. Οι υπολογισμοί σύμφωνα με την 6-15 βρίσκονται σε καλή συμφωνία με πειραματικά αποτελέσματα

Η πυκνότητα τριαδικών συστημάτων είναι:

$$\rho_f = \rho_w + \sum_{i=2}^{3} \alpha_i c_i - \left(\sum_{i=2}^{3} \beta_i^{2/3} c_i\right)^{3/2} + \frac{K \prod_{i=2}^{3} c_i \beta_i^{2/3}}{\left(\sum_{i=2}^{3} \beta_i^{2/3} c_i^{3/2}\right)^{3/2}} \qquad (6\text{-}16)$$

όπου α_i και β_i είναι οι παράμετροι των αντίστοιχων δυαδικών συστημάτων και K μια εμπειρική σταθερά αλληλεπιδράσεως η οποία σε πρώτη προσέγγιση

λαμβάνεται ίση με μηδέν. Η συμφωνία της εξισώσεως (6-16) με πειραματικές μετρήσεις είναι της τάξεως του 1%.

Η πυκνότητα ενός αιωρήματος, ραιωρ, στερεού σε υγρό υπολογίζεται από την σχέση:

$$\rho_{\alpha\iota\omega\rho} = \frac{1}{\frac{w_f}{\rho_f} + \frac{w_s}{\rho_s}} \qquad (6\text{-}17)$$

όπου οι λόγοι των συγκεντρώσεων κατά βάρος προς την πυκνότητα αναφέρονται στο ρευστό (δείκτης f) και στο στερεό (δείκτης s) αντίστοιχα.

6.4. Ιξώδες υδατικών διαλυμάτων και αιωρημάτων

Τα δεδομένα τα οποία υπάρχουν στην διεθνή βιβλιογραφία δεν επαρκούν προκειμένου να καλύψουν τις ανάγκες των μελετών καταβυθίσεως των διαφόρων συστημάτων. Για τον λόγο αυτό πολύ συχνά γίνεται χρήση της προεκβολής, για τον υπολογισμό του ιξώδους των διαλυμάτων και αιωρημάτων. Σε σταθερή θερμοκρασία το ιξώδες των διαλυμάτων των ηλεκτρολυτών, ησχετ, μεταβάλλεται με την συγκέντρωση, c, σύμφωνα με την εξίσωση (6-18):

$$\eta_{\sigma\chi\varepsilon\tau} = \frac{\eta_f}{\eta_w} = 1 + Ac^{1/2} + Bc + Dc^2 \qquad (6\text{-}18)$$

όπου οι τιμές των σταθερών B και D βρίσκονται με προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα. Η τιμή της σταθεράς A υπολογίζεται από την:

$$A = \frac{B^*}{80(|z|+|z|)^2}\left\{\frac{\lambda_+^0 z_-^2 + \lambda_-^0 z_+^2}{\lambda_+^0\lambda_-^0} - \frac{4}{\lambda_+^0\lambda_-^0}\left[\frac{|z_-|\lambda_+^0+|z_+|\lambda_-^0}{(\Lambda^0)^{12} + (\Lambda^0 - \lambda_+^0|z_-/z_+|+\lambda_-^0|z_+/z_-|^{12}}\right]^2\right\}$$

(6-20)

όπου

$$B^* = 0.5(|z_+|+|z_-|)(\nu|z_+z_-|2)^{1/2}\,x60.19 \qquad (6\text{-}20)$$

και

$$\Lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$$

Μια καλή περιγραφή της εξάρτησης του ιξώδους διαλύματος δύο συστατικών από την συγκέντρωση σε σταθερή θερμοκρασία δίνεται από την σχέση:

$$\eta_{\sigma\chi\varepsilon\tau} = \exp\{(E\chi_+)/(1+F\chi_+)\} \qquad (6\text{-}21)$$

όπου E και F είναι σταθερές που υπολογίζονται με προσαρμογή των δεδομένων και χ_+ το γραμμομοριακό κλάσμα του κατιόντος. Τιμές των παραμέτρων E και F δίνονται στον πίνακα 6-2.

Πίνακας 6.2: Τιμές των παραμέτρων E και F (εξ. 6-21) για διάφορους ηλεκτρολύτες

Αλας	E	F	Αλας	E	F
NaF	30.97	20.45	NaBr	16.98	16.21
KF	14.21	7.51	KBr	8.16	11.08
RbF	13.85	7.67	NH_4Br	5.80	8.50
CsF	13.91	9.74	LiJ	10.73	5.24
LiCl	13.51	6.03	NaJ	11.82	11.35
NaCl	15.21	11.36	KJ	8.08	13.10
KCl	7.87	8.85	NH_4J	8.48	14.54
NH_4Cl	5.27	6.19	RbI	7.61	13.56
RbCl	7.51	9.74	CsJ	6.34	12.83
CsCl	7.61	10.62	$(NH_4)_2SO_4$	19.74	8.61
HCl	6.66	3.69	Na_2SO_4	44.69	23.10
$BaCl_2$	30.78	19.72			

όταν είναι γνωστές οι τιμές των σταθερών E. F για δυαδικά διαλύματα, το ιξώδες των μπορεί να υπολογισθεί (±1%) από την σχέση:

$$\eta_{\sigma\chi\varepsilon\tau} = \exp\left\{\left(\sum_{i=2}^{3} E_i\chi_{+,i}\right)/\left(1+\sum_{i=2}^{3} F_i\chi_{+,i}\right)\right\} \qquad (6\text{-}22)$$

Η μεταβολή του ιξώδους συναρτήσει της θερμοκρασίας σε σταθερή συγκέντρωση εκφράζεται από την εξ. (6-23):

$$\eta_f = A' \exp(B'/T) \qquad (6\text{-}23)$$

όπου A' , B' σταθερές. Η A' είναι συνάρτηση μόνον της συγκεντρώσεως ενώ η δεύτερη εξαρτάται και από την συγκέντρωση και από την θερμοκρασία.

Για το ιξώδες των αιωρημάτων, έχουν δημοσιευθεί αρκετές εξισώσεις, οι οποίες συνδέουν το ιξώδες με την συγκέντρωση των αιωρουμένων στερεών σωματιδίων. Οι εξισώσεις αυτές είναι αμφιβόλου ισχύος σε υψηλές συγκεντρώσεις σωματιδίων, c_V. Για αραιά αιωρήματα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί η εξίσωση Einstein:

$$\eta_{\alpha\iota\omega\rho} = \eta_f(1 + 2.5c_v) \qquad (6\text{-}24)$$

Η εξίσωση 6-24 στηρίζεται στην υπόθεση ότι τα σωματίδια συμπεριφέρονται σαν ανελαστικές σφαίρες και δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και δίδει ικανοποιητικά αποτελέσματα για $c_V<0.02$. Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις σωματιδίων προστίθεται στην 6-24 και ένας ακόμη όρος δεύτερης τάξης:

$$\eta_{\alpha\iota\omega\rho} = \eta_f(1 + 2.5c_v + kc_v^2) \qquad (6\text{-}25)$$

Για την σταθερά k έχουν προταθεί διάφορες τιμές (6.2 - 14.1) αλλά οι περισσότερες πειραματικές τιμές είναι περίπου 10. Ο Ny vlt έχει προτείνει την εξίσωση:

$$\eta_{\alpha\iota\omega\rho} = \eta_f \frac{\left(\frac{\rho_s}{\rho_f}\right) + \frac{5.5c_v}{(1-c_v)}}{\frac{\rho_s}{\rho_f} + \frac{c_v}{1-c_v}} \qquad (6\text{-}26)$$

Στο το σχήμα 3.2 φαίνεται ότι οι εξισώσεις (6-25) και (6-26) δίνουν τα ίδια αποτελέσματα για τιμές της συγκεντρώσεως των αιωρημάτων έως c_V~0.2.

Θα πρέπει όμως να σημειωθεί ότι η χρησιμοποίηση των παραπάνω εξισώσεων πρέπει να γίνεται με μεγάλη προσοχή, επειδή σε πολλές περιπτώσεις, τα αιωρήματα παρουσιάζουν μη Νευτωνική συμπεριφορά ως προς την ροή με αποτέλεσμα το ιξώδες του αιωρήματος να εξαρτάται τόσο από το μέγεθος όσο και από την κατανομή μεγεθών των σωματιδίων

7. Θερμοδυναμική των διαλυμάτων

Η ολική ενέργεια Gibbs μιας ορισμένης ποσότητας διαλύματος ηλεκτρολύτη γνωστής συγκεντρώσεως εξαρτάται μόνο από την θερμοκρασία και την πίεση. Ετσι για ένα σύστημα το οποίο αποτελείται από ένα διαλύτη A και μια διαλελυμένη

ουσία, οι μερικές γραμμομοριακές ελεύθερες ενέργειες Gibbs, ή αλλιώς τα αντίστοιχα χημικά δυναμικά θα είναι:

$$\overline{G}_A = \left(\frac{\partial G}{\partial \eta_A}\right)_{\eta_B,T,P}$$

και (7-1)

$$\overline{G}_B = \left(\frac{\partial G}{\partial \eta_B}\right)_{\eta_A,T,P}$$

Σαν πρότυπη κατάσταση μπορούμε να πάρουμε ή το καθαρό διάλυμα ή το κορεσμένο διάλυμα, ή ακόμα και ένα υποθετικό διάλυμα. Η επιλογή της πρότυπης κατάστασης γίνεται πάντοτε ανάλογα με το σύστημα που έχουμε. Ετσι για παράδειγμα, για μίγματα μη ηλεκτρολυτών σαν πρότυπες καταστάσεις επιλέγονται αυτές που αντιστοιχούν στα καθαρά συστατικά. Στην περίπτωση των ηλεκτρολυτών η πρότυπη κατάσταση είναι κατά κανόνα εκείνη η οποία αναφέρεται στον καθαρό διαλύτη, στην αυτή θερμοκρασία και πίεση. Στην περίπτωση αυτή, η ενεργότητα του διαλύτη ορίζεται ως:

$$\overline{G}_A - \overline{G}_A^0 = RT \ln \alpha_A \qquad (7\text{-}2)$$

Δεδομένου δε ότι ο καθαρός διαλύτης βρίσκεται σε ισορροπία με τους ατμούς του, σε μερική πίεση ρ_A^0 ενώ στο διάλυμα με τους ατμούς του διαλύτη σε μερική πίεση, ρ_A με την υπόθεση της ιδανικής συμπεριφοράς για τον ατμό, θα έχουμε αντίστοιχα:

$$\left.\begin{aligned} \overline{G}_A^0 &= \overline{G}_A^0(\upsilon) + RT \ln \rho_A^0 \\ \overline{G}_A &= \overline{G}_A^0(\upsilon) + RT \ln \rho_A \end{aligned}\right\} \qquad (2.3)$$

όπου $\overline{G}_A^0(\upsilon)$ είναι η μερική γραμμομοριακή ελεύθερη ενέργεια του ατμού σε P=1 atm και θερμοκρασία T. Από τις εξισώσεις 7-2 και 7-3 προκύπτει ότι:

$$\alpha_A = \rho_A / \rho_A^0$$

Ακριβέστερα, αντί του λόγου των μερικών πιέσεων ρ_A / ρ_A^0 θα έπρεπε να χρησιμοποιείται ο λόγος των πτητικοτήτων ρ_A^* / ρ_A^{*0}. Η διαφορά όμως είναι ασήμαντη επειδή οι τάσεις ατμών διαλύματος και διαλύτη δεν διαφέρουν μεταξύ τους. Στην περίπτωση των ηλεκτρολυτών, η επιλογή της καθαρής ουσίας σαν πρότυπης κατάστασης δεν είναι πρακτική διότι αντιστοιχεί είτε σε στερεό είτε σε υγρό, τα οποία έχουν ιδιότητες οι οποίες είναι πολύ διαφορετικές από εκείνες των

διαλυμάτων. Ετσι, χρησιμοποιούνται συνήθως σαν πρότυπες καταστάσεις υποθετικά διαλύματα κατ' αναλογία με την πρότυπη κατάσταση στα αέρια, όπου λαμβάνεται η κατάσταση των ιδανικών αερίων. Το χημικό δυναμικό, το οποίο αντιστοιχεί στην πρότυπη κατάσταση των υποθετικών διαλυμάτων εξαρτάται από την κλίμακα των συγκεντρώσεων, η οποία επιλέγεται (μοριακότητα m, γραμμομοριακότητα c, γραμμομοριακό κλάσμα χ).

Σε κάθε μία από τις κλίμακες αυτές μπορούμε να ορίσουμε την ενεργότητα της διαλελυμένης ουσίας και μέσα σε παρένθεση χρησιμοποιούμε γράμματα-σύμβολα για να υπενθυμίζουμε ότι η ενεργότητα της διαλελυμένης ουσίας και η ελεύθερη ενέργεια στην πρότυπη κατάσταση, εξαρτώνται από την κλίμακα η οποία επελέγη:

$$\begin{aligned}\overline{G}_B &= \overline{G}_B^0(m) + RT\ln\alpha_B(m)\\ &= \overline{G}_B^0(c) + RT\ln\alpha_B(c)\\ &= \overline{G}_B^0(\chi) + RT\ln\alpha_B(\chi)\end{aligned} \qquad (7\text{-}4)$$

Θα πρέπει βέβαια να σημειωθεί ότι η $\overline{G}_B$ είναι μοναδική για ένα ωρισμένο διάλυμα, πίεση και θερμοκρασία. Στην περίπτωση των ηλεκτρολυτών, τα διαλύματα των οποίων αποτελούνται από ιόντα, οι ενεργότητες και τα αντίστοιχα χημικά δυναμικά, θα πρέπει να εκφράζονται συναρτήσει των επί μέρους ιόντων. Βέβαια, το χημικό δυναμικό ενός ιόντος είναι φανταστική μάλλον ποσότητα, η οποία ορίζεται ως:

$$\overline{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{n_A, n_j, T, P} \qquad (7\text{-}5)$$

όπου τα n_A, n_j, αναφέρονται στον διαλύτη και τα άλλα ιόντα αντίστοιχα. Η εξ. (7-5) ωστόσο στερείται φυσικής σημασίας, διότι δεν είναι δυνατόν σε ένα διάλυμα να έχουμε ιόντα ενός μόνον είδους. Κατά σύμβαση, μπορούμε να διερευνήσουμε την μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας η οποία οφείλεται στην προσθήκη ενός μόνον είδους ιόντων, υπό τον όρο ότι θα καταλήξουμε σε εξισώσεις οι οποίες θα περιέχουν ισοδύναμες ποσότητες κατιόντων και αντιόντων. Για κάθε ιόν:

$$\overline{G}_i = \overline{G}_i^0 + RT\ln\alpha_i \qquad (7\text{-}6)$$

Αν υποθέσουμε ότι ένας ηλεκτρολύτης όταν ιονίζεται δίδει ν_1 moles κατιόντων σθένους z_1 και ν_2 moles ανιόντων με σθένους z_2, λόγω της ηλεκτρικής ουδετερότητος πρέπει:

$$\nu_1|z_1| = \nu_2|z_2| = -\nu_2 z_2$$
$$\overline{G}_B = \nu_1\overline{G}_1 + \nu_2\overline{G}_2 \qquad (7\text{-}7)$$
$$\overline{G}^0_B = \nu_1\overline{G}^0_1 + \nu_1\overline{G}^0_2$$

Από τις εξισώσεις 7-4, 7-5, 7-6 και 7-7 έχουμε:

$$\alpha_B = \alpha_1^{\nu_1}\alpha_2^{\nu_2} \qquad (7\text{-}8)$$

Εξισώσεις ανάλογες της (7-8) ισχύουν για όλες τις κλίμακες των συγκεντρώσεων. Για κάθε κλίμακα δε ορίζουμε και έναν "συντελεστή ενεργότητος" α1 ή α2 των ιόντων δια της αντιστοίχου συγκεντρώσεως του ιόντος στην δεδομένη κλίμακα συγκεντρώσεων:

$$\begin{aligned} &\text{κλίμακα μοριακότητος } \alpha_1(m) = \gamma_1 m_1 \\ &\text{κλίμακα γραμμομοριακότητος } \alpha_1(c) = y_1 c_1 \qquad (7\text{-}9) \\ &\text{κλίμακα γραμμομοριακού κλάσματος } \alpha_1(\chi) = f_1\chi_1 \end{aligned}$$

όπου γ_1, y_1, f_1 ονομάζονται αντίστοιχα μοριακός, γραμμομοριακός και σχετικός συντελεστής ενεργότητος. Η ενεργότητα, στην κλίμακα του γραμμομοριακού κλάσματος και κατά συνέπεια και ο f είναι αδιάστατα. Αδιάστατοι επίσης θεωρούνται και οι γ_1 και y_1 πράγμα το οποίο σημαίνει ότι οι αντίστοιχες ενεργότητες εκφράζονται ως μοριακότητα και γραμμομοριακότητα.
Αυτό πάλι, σημαίνει ότι οι αυθαίρετες σταθερές $\overline{G}^0(m)$ και $\overline{G}^0(c)$ περιέχουν κρυφούς όρους στα RTln(mole Kg^{-1}) και RTln(mole $liter^{-1}$) αντίστοιχα. Κάτι τέτοιο δεν δημιουργεί πρόβλημα στην πράξη, επειδή οι συγκεντρώσεις των επί μέρους ιόντων είναι ανάλογες της συνολικής συγκεντρώσεως του ηλεκτρολύτη:

$$\begin{aligned} m_1 &= \nu_1 m \\ c_1 &= \nu_1 c \qquad (7\text{-}10) \\ \chi_1 &= \nu_1\chi^*_B \end{aligned}$$

Ανάλογες σχέσεις ισχύουν και για τα ανιόντα. Η εξ. (7-8) λόγω των (7-9), (7-10) δίνει:

$$\alpha_B(m) = (\nu_1^{\nu_1}\nu_2^{\nu_2})m\nu\gamma_1^{\nu_1}\gamma_2^{\nu_1} \qquad (7\text{-}11)$$

Ανάλογα είναι τα αποτελέσματα για όλες τις κλίμακες των συγκεντρώσεων. Το ν(=ν1+ν2) είναι ο ολικός αριθμός των moles των ιόντων τα οποία αποδίδονται

από 1 mole ηλεκτρολύτη. Οι επί μέρους συντελεστές ενεργότητος, στην (7-11) εμφανίζονται σαν γινόμενο όπου κάθε ένας είναι υψωμένος σε τέτοια δύναμη ώστε να πληρούται η συνθήκη της ηλεκτρικής ουδετερότητας (ισοδυναμία των ιόντων). Για να απλουστευθεί η (7-8) εισάγουμε την έννοια του μέσου ιοντικού συντελεστού ενεργότητος, $\gamma_{\pm}$, ο οποίος ορίζεται ως:

$$\gamma_{\pm}^{\nu} = \gamma_1^{\nu_1}\gamma_2^{\nu_2} \qquad (7\text{-}12)$$

οπότε η εξ. (7-11) γίνεται:

$$\alpha_B(m) = (\nu_1^{\nu_1}\nu_2^{\nu_2})(m\gamma_{\pm})^{\nu} = (Qm\gamma_{\pm})^{\nu} \qquad (7\text{-}13)$$

όπου $Q \equiv (\nu_1^{\nu_1}\nu_2^{\nu_2})^{1/\nu}$. Κατ' αναλογίαν, μπορούμε να ορίσουμε μία μέση ενεργότητα ως $\alpha_{\pm}^{\nu} = \alpha_B$ και μία μέση ιοντική μοριακότητα, $m_{\pm}$ ως:

$$m_{\pm}^{\nu} = (\nu_1^{\nu_1}\nu_2^{\nu_2})m^{\nu} \qquad (7\text{-}14)$$

Οι μέσοι ιοντικοί συντελεστές ενεργότητος $\gamma_{\pm}$, $y_{\pm}$, και $f_{\pm}$ είναι πολύ σημαντικοί για την μελέτη των διαλυμάτων.

Κατόπιν των παραπάνω ορισμών μπορούμε να ορίσουμε και τις πρότυπες καταστάσεις των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων:

Η πρότυπη κατάσταση για κάθε κλίμακα συγκεντρώσεων επιλέγεται κατά τέτοιον τρόπο, ώστε ο μέσος ιοντικός συντελεστής ενεργότητος στην αντίστοιχη κλίμακα τείνει προς την μονάδα όταν η συγκέντρωση τείνει προς το μηδέν. Ο ορισμός αυτός ισχύει για κάθε θερμοκρασία και πίεση.

Στην πρότυπη κατάσταση $\overline{G}_B = \overline{G}_B^0$ εξ ορισμού. Από την εξ. (7-4) προκύπτει ότι θα πρέπει α_B=1 δηλαδή η πρότυπη κατάσταση είναι εκείνη στην οποία η διαλελυμένη ουσία έχει ενεργότητα ίση με την μονάδα. **Μία κατάσταση όμως στη οποία, η ενεργότητα της διαλελυμένης ουσίας είναι μονάδα δεν είναι κατ' ανάγκη και πρότυπη.** Για παράδειγμα, στους 25° C ένα διάλυμα 1.734 M KCl έχει μέσο γραμμομοριακό συντελεστή ενεργότητος 0.577 οπότε:

$$\alpha_B = (1.734 \times 0.577)^2 = 1.000$$

Αυτή όμως δεν είναι η πρότυπη κατάσταση του KCl στην κλίμακα της γραμμομοριακότητος. Είναι απλά μια αριθμητική σύμπτωση. Σε άλλη θερμοκρασία η ενεργότητα θα ήταν διαφορετική. Η περίπτωση αυτή είναι ανάλογη με εκείνη ενός αερίου: σε δεδομένη θερμοκρασία και πίεση, είναι δυνατόν να υπακούει στην εξίσωση PV=RT. Αυτό όμως δεν το κάνει ιδανικό. Η πρότυπη

κατάσταση στην περίπτωση των αερίων είναι η κατάσταση ενός υποθετικού ιδανικού αερίου σε πίεση P=1 atm. Παρόμοια, η πρότυπη κατάσταση για ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα, είναι ένα υποθετικό διάλυμα στο οποίο η μέση γραμμομοριακότητα (ή μοριακότητα ή γραμμομοριακό κλάσμα αν χρησιμοποιούνται οι κλίμακες αυτές) είναι ίση με την μονάδα. Το υποθετικό αυτό διάλυμα, έχει την ιδιότητα, σε κάθε θερμοκρασία και πίεση, η τιμή των συντελεστών ενεργότητος να είναι ίση με την μονάδα.

Στους 25°C σε ένα διάλυμα KCl 2M η ενεργότητα του νερού είναι 0.9364. Επειδή το γραμμομοριακό κλάσμα του νερού είναι 0.9328, ο σχετικός συντελεστής ενεργότητος του νερού είναι f_A=1.004. Η τιμή αυτή δε δείχνει απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά, όπως την φανερώνει ο αντίστοιχος συντελεστής για την διαλελυμένη ουσία, του οποίου η τιμή είναι $f_{\pm}$=0.614. Ο διαχωρισμός της ενεργότητος του διαλύτη σε έναν όρο συγκεντρώσεως και έναν συντελεστή ενεργότητος, δεν δίνει πρόσθετες πληροφορίες. Ετσι, προκειμένου να φανερωθεί η απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά του διαλύτη, εισάγεται ο ωσμωτικός συντελεστής ο οποίος είναι:

(α) σχετικός (rational), g:

$$\ln \alpha_A = g \ln \chi_A = -g \ln\left(1 + \frac{\nu m M_A}{1000}\right) \qquad (7\text{-}15)$$

όπου M_A το μοριακό βάρος του διαλύτη. Ανάπτυξη σε σειρά δίνει:

$$\ln \alpha_A = -g\left[\frac{\nu m M_A}{1000} - \frac{1}{2}\left(\frac{\nu m M_A}{1000}\right)^2 + ..\right]$$

(β) ο γραμμομοριακός ωσμωτικός συντελεστής, Φ, που ορίζεται ως:

$$\ln \alpha_A = -\frac{\nu m M_A}{1000}\Phi \qquad (7\text{-}16)$$

Ετσι, για ένα διάλυμα KCl συγκεντρώσεως 2M γ=0.944 και Φ=0.918. Αν το διάλυμα περιέχει περισσότερα του ενός συστατικά και πάλι ισχύει η (7-16) υπό τον όρο ότι ο όρος νm στον παραπάνω ορισμό του Φ αντικαθίσταται από το άθροισμα όλων των διαλελυμένων ουσιών.

Η ωσμωτική πίεση μπορεί να γραφεί προσεγγιστικά ως:

$$-\ln \alpha_A = \frac{\pi \overline{V_A}}{RT} = -g \ln \chi_A = \frac{\nu m M_A}{1000}\Phi \qquad (7\text{-}17)$$

όπου $\overline{V}_A$ ο μερικός γραμμομοριακός όγκος του διαλύτη. Για αραιά διαλύματα, η εξ. (7-17) δίνει κατά προσέγγιση:

$$\Pi \approx gRT\frac{\nu m M_A}{1000\overline{V}_A} \approx \nu gRTc$$

δηλαδή ο ωσμωτικός συντελεστής συνδέεται με τον όρο, i, της εξισώσεως Van' t Hoff των κλασσικών διαλυμάτων με την σχέση $\nu g \approx i$. Ακριβέστερα, ο γραμμομοριακός ωσμωτικός συντελεστής ενεργότητος συνδέεται με την ωσμωτική πίεση με την σχέση:

$$\Pi = \frac{\nu RTM_A}{1000\overline{V}_A}\Phi m$$

Η μετατροπή των συντελεστών ενεργότητος από την μία κλίμακα στην άλλη, στηρίζεται στην αρχή ότι η ελεύθερη ενέργεια Gibbs της διαλελυμένης ουσίας είναι ανεξάρτητη από την κλίμακα:

$$\begin{aligned}\overline{G}_B &= \overline{G}^0_B(m) + RT\ln\alpha_B(m)\\ &= \overline{G}^0_B(c) + RT\ln\alpha_c(c)\end{aligned} \qquad (7\text{-}4)$$

επίσης:

$$\begin{aligned}\alpha_B(m) &= Q^\nu(m\gamma_\pm)^\nu\\ \alpha_B(c) &= Q^\nu(cy_\pm)^\nu\end{aligned} \qquad (7\text{-}13)$$

έτσι:

$$\overline{G}^0_B + \nu RT\ln m + \nu RT\ln\gamma_\pm = \overline{G}^0_B(c) + \nu RT\ln c + \nu RT\ln y_\pm$$

ή

$$\ln\gamma_\pm = \frac{\overline{G}^0_B(c) - \overline{G}^0_B(m)}{\nu RT} + \ln\frac{c}{m} + \ln y_\pm \qquad (7\text{-}18)$$

Σε ορισμένη θερμοκρασία και πίεση, ο πρώτος όρος του δεξιού μέλους της (7-18) είναι σταθερός και μπορεί να υπολογισθεί από τον ορισμό των αντιστοίχων πρότυπων καταστάσεων δηλ. $c \to 0$, $m \to 0$, $\gamma_\pm \to 1$, $y_\pm \to 1$. Από τους ορισμούς της μοριακότητος και της γραμμομοριακής συγκεντρώσεως, προκύπτει ότι: για $c \to 0$ $\frac{c}{m} \to d_0$ όπου d_0 η πυκνότητα του καθαρού διαλύτη. Για $c \to 0$ λοιπόν, η εξ. (7-18) δίνει:

$$\ln d_0 + \frac{\overline{G}^0_B(c) - \overline{G}^0(m)}{\nu RT} = 0$$

Η (7-18) συνεπώς γίνεται:

$$\ln \gamma_{\pm} = \ln \frac{c}{m} + \ln y_{\pm} - \ln d_0$$

ή

$$\gamma_{\pm} = \frac{c y_{\pm}}{m d_0} \qquad (7\text{-}19)$$

Η εξίσωση (7-19) είναι η σχέση η οποία συνδέει τους συντελεστές ενεργότητος γ± και y±. Εάν ο λόγος c/ m δεν είναι γνωστός, μπορεί να υπολογισθεί από την πυκνότητα του διαλύματος, d από τις σχέσεις:

$$c = \frac{md}{1 + 0.001 m M_B} \quad \text{ή} \quad m = \frac{c}{d - 0.001 c M_B} \qquad (7\text{-}20)$$

όπου M_B το μοριακό βάρος της διαλελυμένης ουσίας.

Στην περίπτωση των γραμμομοριακών κλασμάτων ο ορισμός για το γραμμομοριακό κλάσμα ενός ηλεκτρολύτη γραμμομοριακής συγκεντρώσεως m, ο οποίος διΐσταται σε ν ιόντα, σε διαλύτη μοριακού βάρους M_A θα είναι:

$$\chi_B = \frac{m}{\nu m + \frac{1000}{M_A}} \qquad (7\text{-}21)$$

στην περίπτωση αυτή $\chi_A + \nu\chi_B = 1$.

Οι σχέσεις μεταξύ των τριών συντελεστών ενεργότητος συνοψίζονται στις πρακάτω εξισώσεις (7-22):

$$\left.\begin{aligned} f_{\pm} &= \gamma_{\pm}(1 + 0.001 \nu M_A m) \\ f_{\pm} &= y_{\pm} \frac{d + 0.001 c(\nu M_A - M_B)}{d_0} \\ \gamma_{\pm} &= \frac{d - 0.001 c M_B}{d_0} y_{\pm} = \frac{c}{m d_0} y_{\pm} \\ y_{\pm} &= (1 + 0.001 m M_B)\frac{d_0}{d}\gamma_{\pm} = \frac{m d_0}{c}\gamma_{\pm} \end{aligned}\right\} \qquad (7\text{-}22)$$

Στην περίπτωση που στο διάλυμα περιέχονται περισσότεροι του ενός ηλεκτρολύτες (ή διαλελυμένες ουσίες) οι σχέσεις (7-22) τροποποιούνται ώστε να περιλαμβάνουν αθροίσματα στο σύνολο των διαλελυμένων ουσιών:

$$\left.\begin{aligned} f_{\pm} &= \gamma_{\pm}(1+0.001M_A\sum \nu m) \\ f_{\pm} &= y_{\pm}\frac{d+0.001(M_A\sum \nu c-\sum cM_B}{d_0} \\ \gamma_{\pm} &= \frac{d-0.001\sum cM_B}{d_0}y_{\pm} = \frac{c}{md_0}y_{\pm} \\ y_{\pm} &= (1+0.001\sum mM_B)\frac{d_0}{d}\gamma_{\pm} = \frac{md_0}{c}\gamma_{\pm} \end{aligned}\right\} \qquad (7\text{-}23)$$

Στην περίπτωση που έχουμε μίγμα δύο διαλυτών Α' και Α" των οποίων τα γραμμομοριακά κλάσματα είναι χ και 1-χ αντίστοιχα και τα μοριακά τους βάρη $M_{A'}$ και $M_{A''}$ τότε το μοριακό βάρος M_A στις παραπάνω σχέσεις (7-22), (7-23) πρέπει να αντικατασταθεί από το:

$$\left(\frac{\chi}{M_{A'}}+\frac{1-\chi}{M_{A''}}\right)^{-1}$$

Η σχέση μεταξύ των δύο ωσμωτικών συντελεστών είναι:

$$g\ln\chi_A = -\frac{\nu m M_A}{1000}\Phi$$

το οποίο προσεγγιστικά γράφεται:

$$\Phi \approx g\left(1-\frac{1}{2}\frac{\nu m M_A}{1000}\right)$$

Η σχέση μεταξύ του ωσμωτικού συντελεστού και της ενεργότητος

$$\Phi = -\frac{1000}{\nu m M_A}\ln\alpha_A \qquad (7\text{-}24)$$

όταν εισαχθεί στην εξίσωση Gibbs Duhem για δύο συστατικά δίνει:

$$\left(\frac{1000}{M_A}\right)d\ln\alpha_A + \nu m d\ln(Qm\gamma_{\pm}) = 0 \qquad (7\text{-}25)$$

Από την αντικατάσταση της (7-24) στην (7-25) έχουμε:

$$\ln \gamma_{\pm} = \Phi - 1 + \int_0^m (\Phi - 1) d \ln m \tag{7-26}$$

ή

$$\Phi = 1 + \frac{1}{m} \int_0^m m d \ln \gamma_{\pm} \tag{7-27}$$

Η εξάρτηση των συντελεστών ενεργότητος από την θερμοκρασία δίνεται από την διαίρεση της εξίσωσης (7-6) δια της θερμοκρασία και την παραγώγιση του αποτελέσματος ως προς την θερμοκρασία υπό σταθερή πίεση, δηλαδή

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial T} \right)_{P, m_{j \neq i}} = - \frac{\overline{H_i} - \overline{H_i^{\infty}}}{RT^2} \tag{7-28}$$

Για τον διαλύτη, ανάλογα:

$$\left(\frac{\partial \ln \alpha_A}{\partial T} \right)_{P, m_i} = - \frac{\overline{H_A} - \overline{H_A^0}}{RT^2} \tag{7-29}$$

Η εξάρτηση του ωσμωτικού συντελεστή από την θερμοκρασία δίνεται από την παραγώγιση της (7-24) και συνδυασμό με την (7-29):

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{p, m_A} = \frac{\overline{H_A} - \overline{H_A^0}}{RT^2} \frac{1000}{\nu m M_A} \tag{7-30}$$

Παράδειγμα: Να υπολογισθεί η ενεργότητα του $NaNO_3$ σε διάλυμα που περιέχει 2 moles $NaNO_3$ σε 1 Kg H_2O (δηλαδή 2 mol Kg^{-1}) στους 25° C σε μονάδες συγκεντρώσεων m,c και χ ($\gamma_{\pm,m}$=0.478, M_{NaNO_3}=0.085 Kg mol^{-1}, M_{H_2O}=0.018 Kg mol^{-1}, ρ_f=1100 Kgm^{-3}, π_w=997 Kgm^{-3}).

$$c_i = \frac{m_2 \rho_f}{1 + m_2 M_2} = \frac{2x1100}{1 + 2x0.0085} = 1{,}88 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\chi_i = \frac{m_2 M_1}{1 + m_2 M_1} = \frac{2x0.018}{1 + 2x0.018} = 0.0347$$

$$y_{\pm} = 0.478[1 + (0.001x2x85)][997 / 1100] = 0.507$$

$$f_{\pm} = 0.478[1 + (2x2 / 55.51)] = 0.512$$

Η ενεργότητα, στις τρεις διαφορετικές κλίμακες θα είναι:

$$\alpha_c = (1x1.88x0.507)^2 = 0.909$$
$$\alpha_\chi = (1x0.0347x0.512)^2 = 3.16x10^{-4}$$
$$\alpha_m = (1x2x0.478)^2 = 0.914$$

Ο υπολογισμός των συντελεστών ενεργότητος είναι ιδιαίτερα σημαντικός κατά τον υπολογισμό της διαλυτότητος και της θερμοδυναμικής κινητήριας δύναμης σε υπέρκορα διαλύματα. Σε διαλύματα ευδιαλύτων αλάτων οι συντελεστές ενεργότητος μπορούν εύκολα να προσδιορισθούν είτε από δεδομένα στην βιβλιογραφία είτε με απ' ευθείας πειραματικές μετρήσεις. Στην περίπτωση όμως των δυσδιαλύτων αλάτων, δεν είναι δυνατόν να προσδιορισθούν πειραματικά και στηριζόμαστε μόνον σε θεωρητικούς υπολογισμούς. Η ιοντική ισχύς ενός διαλύματος υπολογίζεται ως:

$$I = 0.5\sum c_i z_i^2 \qquad (7\text{-}31)$$

Η (7-31) για δυαδικά διαλύματα γίνεται:

$$I = 0.5|z_+z_-|vc \qquad (7\text{-}32)$$

Οι συντελεστές ενεργότητος για έναν ηλεκτρολύτη ο οποίος καταβυθίζεται σε διαλύματα χαμηλής ιοντικής ισχύος μπορούν να υπολογισθούν θεωρητικά. Για τον σκοπό αυτό μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορες εκφράσεις, όπως π.χ. του Güntelberg:

$$\log\gamma_\pm = -A|z_+z_-|\sqrt{I}/(1+\sqrt{I}) \qquad (7\text{-}33)$$

Η εξίσωση Debye-Hückel

$$\log\gamma_\pm = -A|z_+z_-|\sqrt{I}/(1+\bar{\alpha}B\sqrt{I}) \qquad (7\text{-}34)$$

όπου $\bar{\alpha}$ είναι η φαινομένη ιοντική ακτίνα. Τόσο η εξ. (7-33) όσο και η (7-34) ισχύουν για $I \leq 10^2$ mol dm^{-3} ενώ η εξίσωση Jones:

$$\log\gamma_\pm = -A|z_+z_-|\left\{\frac{\sqrt{I}}{1+\alpha\sqrt{I}} + bI\right\} \qquad (7\text{-}35)$$

όπου οι σταθερές α ($dm^{3/2}$ $mol^{-1/2}$) και b(dm^3 mol^{-1}) παίρνουν τιμές μεταξύ 1.0 και -0.2 (Davies), 1 και -0.3 (Davies) και 1.5 και 0.11 (Sun, Harris, Magnussa). Οι σταθερές A και B (εξ. 7-33 και 7-34) εξαρτώνται από την θερμοκρασία και τυπικές τιμές δίδονται στον πίνακα 7-1.:

Πίνακας 7-1: Τιμές των σταθερών A και B (εξ. 7-33, 7-34) για θερμοκρασίες μεταξύ 0-90° C. Η ιοντική ισχύς εκφράζεται σε mol dm^{-3} και η $\bar{\alpha}$ σε nm.

θ / °C	A	B	θ/ ° C	A	B
0	0.4884	3.241	40	0.5242	3.318
10	0.4961	3.258	50	0.5352	3.341
18	0.5029	3.273	60	0.5472	3.366
20	0.5047	3.277	70	0.5599	3.392
25	0.5092	3.287	80	0.5740	3.420
30	0.5141	3.297	90	0.5892	3.450

Οι συντελεστές ενεργότητος για δυσδιάλυτους ηλεκτρολύτες σε διαλύματα υψηλής ιοντικής ισχύος μέχρι $6x10^3$ mol m^{-3} μπορούν να υπολογισθούν με την εξίσωση Bromley (για τους 25° C):

$$\frac{1}{|z_+z_-|}\log\gamma_\pm = -0.511\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + \frac{(0.06+0.6B_1)I}{(1+1.5I/|z_+z_-|)^2} + \frac{B_1 I}{|z_+z_-|} \qquad (7\text{-}36)$$

Η σταθερά B_1, για κάθε ένωση αποτελείται από τις επιμέρους συνεισφορές των ιόντων:

$$B_1 = B_+ + B_- + \delta_+\delta_-$$

Τιμές των B_+, B_-, δ_+, δ_- δίνονται στον πίνακα 7-7

Παράδειγμα: Να υπολογισθεί ο μέσος ιοντικός συντελεστής ενεργότητος του$CaSO_4$ σε ένα διάλυμα συγκεντρώσεως 0.0152 mol dm^{-3} σε 25° C.

Η ιοντική ισχύς ενός διαλύματος το οποίο περιέχει μόνο $CaSO_4$ σύμφωνα με την εξ. 7-31 είναι:

Πίνακας 7-2. Τιμές των B_+, B_-, δ_+ και δ_- διαφόρων ιόντων για τον υπολογισμό της σταθεράς B_1 (εξ. 7-36)

Κατιόν	B_+	δ_+	Ανιόν	B_-	δ_-
H^+	0.0875	0.103	F^-	0.0295	-0.093
Li^+	0.0691	0.138	Cl^-	0.0643	-0.067
Na^+	0	0.028	Br^-	0.0741	0.064
K^+	-0.0452	-0.079	J^-	0.089	0.196
Rb^+	-0.0537	-0.10	ClO_3^-	0.005	0.45
NH_4^+	-0.042	-0.02	ClO_4^-	0.002	0.79
Ca^{2+}	0.0374	0.119	NO_3^-	-0.025	0.27
Mg^{2+}	0.057	0.157	OH^-	0.076	-1.0
Al^{3+}	0.052	0.12	CO_3^{2-}	0.028	-0.67
Th^{4+}	0.062	0.19	PO_4^{3-}	0.024	-0.07

$$I = 0.5[(0.0152x2^2) + (0.0152x2^2)] = 0.0608 \ \text{mol dm}^{-3}$$

Ο υπολογισμός των συντελεστών ενεργότητος μπορεί να γίνει εν συνεχεία από τις διάφορες εξισώσεις οι οποίες αναφέρθηκαν

$$\log\gamma_\pm = -0.5092x2x2\left[\frac{\sqrt{0.0608}}{1+\sqrt{0.0608}}\right], \ \gamma_\pm = 0.396$$

$$\log\gamma_\pm = -0.5092x2x2\left[\frac{\sqrt{0.0608}}{1+(0.5x3.287x\sqrt{0.0608}}\right], \ \gamma_\pm = 0.439$$

με $\bar{\alpha}$=0.5 nm

$$\log\gamma_\pm = -0.5092x2x2\left[\frac{\sqrt{0.0608}}{1+\sqrt{0.0608}} - (0.2x0.0608)\right], \ \gamma_\pm = 0.419$$

με α=1, b=-0.2
με α=1, b=-0.3 $\gamma_\pm$=0.431
με α=1.5 b=0.11 $\gamma_\pm$=0.417
Η εξίσωση Bromley για I=0.0608 mol Kg^{-1} δίνει:
$\gamma_\pm$=0.405
με B_1=-0.0102

Η σχέση μεταξύ του μοριακού ωσμωτικού συντελεστού ενεργότητος και της ιοντικής ισχύος του διαλύματος θα είναι:

$$\Phi - 1 = -2.303x0.511|z_+z_-|[1+\sqrt{I}-1/(1+\sqrt{I})-2\ln(1+\sqrt{I})]/I + 2.303(0.06+0.6B_1)|z_+z_-|[(1+2rI)/(1+rI)^2-\ln(1+rI)/rI]/r + 2.303B_1I/2$$

όπου $r=1.5|z_+z_-|$ και ο B_1 υπολογίζεται όπως και προηγουμένως.

Επειδή στην πράξη στις περισσότερες περιπτώσεις η κρυστάλλωση σε συστήματα πολλών συστατικών πρέπει να είναι γνωστές οι θερμοδυναμικές συναρτήσεις του συστατικού αυτού στο σύνθετο σύστημα. Επειδή όμως για τέτοιου είδους θερμοδυναμικές συναρτήσεις δεν υπάρχουν πειραματικά δεδομένα χρησιμοποιούνται οι αντίστοιχες συναρτήσεις απλών δυαδικών συστημάτων. Θα πρέπει όμως να σημειωθεί ότι έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι για τον υπολογισμό των συντελεστών ενεργότητος σε σύνθετα συστήματα, όπως π.χ. η μέθοδος Bromley. Σύμφωνα με την μέθοδο αυτή, ο συντελεστής ενεργότητος M_1X_1 σε σύνθετο σύστημα θα είναι:

$$\log\gamma_{\pm,m,M_1,X_1} = \frac{-0.511|z_Mz_{X_1}|\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + \frac{|z_{M_1}z_{X_1}|}{|z_{M_1}|+|z_{X_1}|}\left[\frac{F_1}{|z_{M_1}|}+\frac{F_2}{|z_{M_2}|}\right] \qquad (7\text{-}37)$$

όπου

$$F_1 = \sum_{m=1}^{j} B_{M_1X_m}\left(\sum_{M_1X_m}\right)^2 m_{X_m} \qquad (7\text{-}38)$$

$$F_2 = \sum_{I=1}^{i} B_{M_1X_1}\left(\sum_{M_1X_1}\right)^2 m_{M_1} \qquad (7\text{-}39)$$

$$\sum_{M_1X_m} = [|z_{M_1}|+|z_{x_m}|]/2 \qquad (7\text{-}40)$$

$$B_{M_1X_m} = \frac{(0.06+0.6B_{1,M_1,X_m})|z_{M_1}z_{X_m}|}{(1+\frac{1.5I}{|z_{M_1}z_{X_m}|})^2} + B_{1,M_1X_m} \qquad (7\text{-}41)$$

7.1. Η διαλυτότητα

Ο σχηματισμός ενός διαλύματος γίνεται με την προσθήκη μιας στερεάς ουσίας η οποία διαλύεται σε έναν διαλύτη. Μετά την διάλυση του στερεού, σχηματίζεται ένα ομογενές διάλυμα. Σε ορισμένη δε θερμοκρασία, υπάρχει ένα

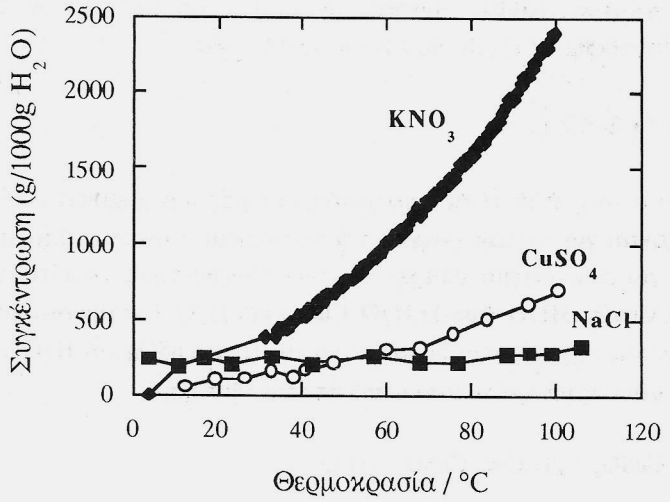
μέγιστο ποσό στερεού το οποίο μπορεί να διαλυθεί σε ορισμένη ποσότητα διαλύτη. Οταν φτάσουμε το μέγιστο αυτό ποσό, λέμε ότι το διάλυμα είναι *κορεσμένο*. Το ποσό δε της διαλελυμένης ουσίας το οποίο απαιτείται για τον σχηματισμό κορεσμένου διαλύματος σε ορισμένες συνθήκες, λέγεται *διαλυτότητα* της ουσίας αυτής. Οι διαλυτότητες των συνήθων ουσιών παρουσίαζουν μεγάλες διακυμάνσεις. Μερικά παραδείγματα δίνονατια στον πίνακα 7-3:

Πίνακας 7-3. Διαλυτότητα ανόργανων ουσιών στους 20° C.

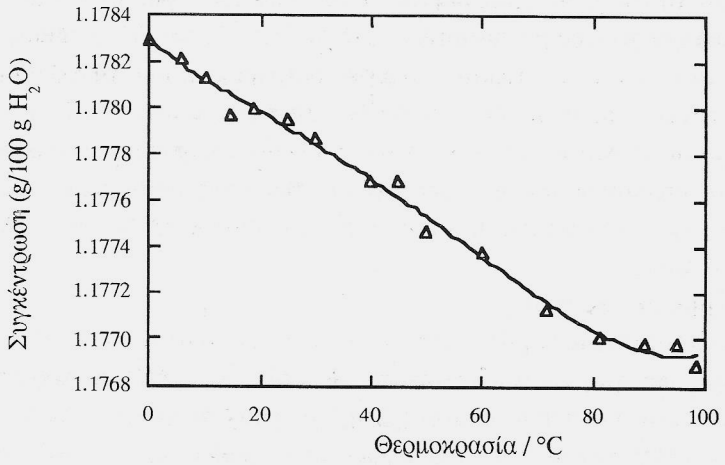
Ενωση	Διαλυτότητα (g άνυδρης ουσίας / 100 g νερού)
$CaCl_2$	74.5
CaJ	204
$Ca(NO_3)_2$	129
$Ca(OH)_2$	0.16
$CaSO_4$	0.20
$Al_2(SO_4)_3$	36.2
$CuSO_4$	20.7
Li_2SO_4	34
$MgSO_4$	35.5
Ag_2SO_4	0.7

Οπως μπορεί να δει κανείς, τα πρώτα 5 άλατα του παραπάνω πίνακα, τα οποία περιέχουν ιόντα Ca^{2+} διαφέρουν στην διαλυτότητα κατά τάξεις μεγέθους. Ανάλογες μεταβολές παρατηρούνται και στα θειϊκά άλατα.

Η διαλυτότητα των αλάτων εξαρτάται από την θερμοκρασία. Κατά κανόνα, η διαλυτότητα των αλάτων αυξάνει με την θερμοκρασία, παρόλο που ο ρυθμός αύξησης διαφέρει σημαντικά από άλατος εις άλας. Τέτοια παραδείγματα φαίνονται στο σχήμα 7-1. Υπάρχουν όμως και άλατα, των οποίων η διαλυτότητα ελαττώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας, όπως η περίπτωση του $Ca(OH)_2$ που φαίνονται στο σχήμα 7-7



Σχήμα 7-1. Διαλυτότητα KNO3, $CuSO_4$, NaCl σε υδατικά διαλύματα



Σχήμα 7-2. Διαλυτότητα $Ca(OH)_2$ σε υδατικά διαλύματα

Οι πληροφορίες τις οποίες μπορούμε να πάρουμε από ένα διάγραμμα διαλυτότητος είναι περιορισμένες. Για ευρεία περιοχή θερμοκρασιών και πιέσεων χρησιμοποιούμε προκειμένου να περιγράψουμε την συμπεριφορά ενός συστήματος τα διαγράμματα φάσεων. Τα διαγράμματα αυτά παριστάνουν σε δύο ή τρεις

διαστάσεις την ισορροπία μεταξύ των διαφόρων φάσεων ενός συστήματος. Ο **κανόνας των φάσεων (Gibbs)** συνδέει τον αριθμό των συστατικών Σ με τις φάσεις Φ και τους βαθμούς ελευθερίας, Ε του συστήματος:

$$\Phi + E = \Sigma + 2$$

ο αριθμός των συστατικών, είναι ο ελάχιστος αριθμός των χημικών ενώσεων οι οποίες χρειάζονται για να περιγράψουν την σύσταση μιας φάσεως. Στο σύστημα $CuSO_4$-H_2O για παράδειγμα υπάρχουν πέντε διαφορετικές χημικές ενώσεις: $CuSO_4.5H_2O$, $CuSO_4.3H_2O$, $CuSO_4.H_2O$, $CuSo_4$ και H_2O. Για την εφαρμογή του κανόνα των φάσεων χρειάζονται μόνον δύο συστατικά: $CuSO_4$ και H_2O, επειδή η σύσταση κάθε φάσεως μπορεί να εκφρασθεί από την εξίσωση:

$$CuSO_4 + \chi H_2O \Leftrightarrow CuSO_4 \cdot \chi H_2O$$

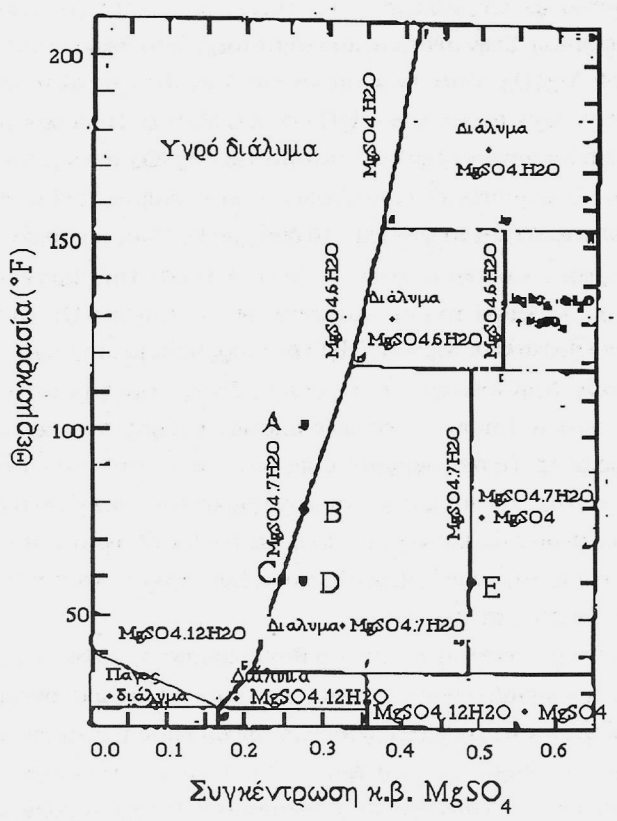
Ακόμα, στο σύστημα που αντιπροσωπεύει η εξίσωση:

$$CaCO_3 \Leftrightarrow CaO + CO_2$$

είναι δυνατόν να υπάρχουν τρεις διαφορετικές ενώσεις, ωστόσο η σύσταση κάθε φάσεως μπορεί να περιγραφεί συναρτήσει των ενώσεων CaO και CO_2. **Φάση** είναι ένα ομογενές μέρος ενός συστήματος το οποίο διαχωρίζεται από τα άλλα με μια διαφασική επιφάνεια. Ετσι, ένα ετερογενές σύστημα, αποτελείται από δύο τουλάχιστον φάσεις. Μίγματα υγρών ή στερεών τα οποία βρίσκονται σε ισορροπία μπορούν να απεικονισθούν ως προς την μεταβολή της συστάσεως από την θερμοκρασία (με σταθερή πίεση) με δισδιάστατα διαγράμματα, γνωστά σαν διαγράμματα φάσεων.

7.2.Διαγράμματα φάσεων

Η διαλυτότητα μιας ένωσης σε έναν συγκεκριμένο διαλύτη είναι μέρος της συμπεριφοράς των φάσεων του συστήματος. Για τον λόγο αυτό και παρίσταται γραφικά σαν ένα διάγραμμα φάσεων. Στα διαγράμματα φάσεων ισορροπίας στερεού-υγρού κατά κανόνα παρίσταται γραφικά, το γραμμομοριακό κλάσμα του στερεού συναρτήσει της θερμοκρασίας. Στο σχήμα 7-3 δίνεται σαν παράδειγμα το διάγραμμα φάσεων του θειϊκού μαγνησίου.



Σχήμα 7-3. Διάγραμμα φάσεων $MgSO_4$-H_2O

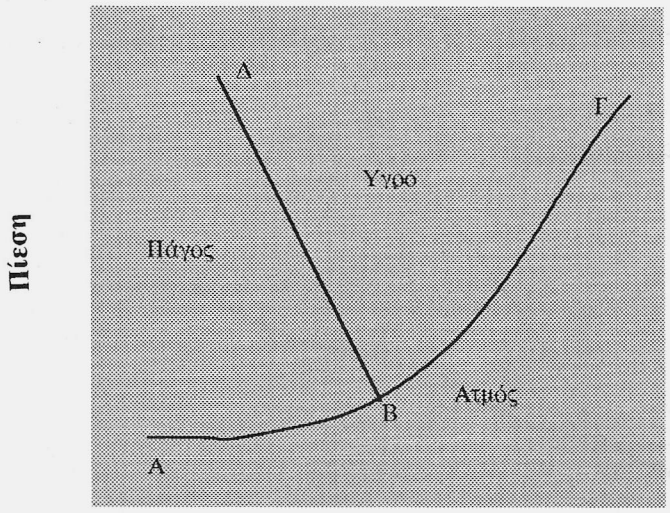
Στο διάγραμμα αυτό φάσεων φαίνεται και ο σχηματισμός ενύδρων αλάτων, μια ιδιότητα συνήθη στην περίπτωση των ανοργάνων αλάτων. Τα ένυδρα άλατα σχηματίζονται κατά την κρυστάλλωση σε υδατικά διαλύματα, η οποία έχει σαν αποτέλεσμα το νερό, σε κρυσταλλική μορφή να αποτελεί μέρος της κρυσταλλικής τους δομής. Πολλά άλατα σχηματίζουν περισσότερα του ενός άνυδρα άλατα. Το $MgSO_4$ για παράδειγμα έχει 4 ένυδρα άλατα όπως φαίνεται στο σχήμα 7-3. Αυξανόμενης της θερμοκρασίας, ο αριθμός των μορίων ύδατος στο ένυδρο άλας μειώνεται, μέχρι του ορίου όπου υπάρχει η άνυδρη μορφή του άλατος. Τα διαγράμματα φάσεων περιέχουν σημαντικό αριθμό χρήσιμων πληροφοριών. Στο διάγραμμα φάσεων του σχ. 7-3 για παράδειγμα, η γραμμή abcdef είναι ο γεωμετρικός τόπος των σημείων τα οποία αντιστοιχούν σε κορεσμένα διαλύματα σε ορισμένες θερμοκρασίες. Η γραμμή ab είναι η καμπύλη διαλυτότητος του νερού (διαλύτης) ο οποίος σε χαμηλές θερμοκρασίες κρυσταλλώνεται (σχηματισμός πάγου

που βρίσκεται σε ισορροπία με το διάλυμα). Το σημείο b αντιστοιχεί στην ονομαζόμενη *ευτηκτική σύσταση*. Στην σύσταση που αντιστοιχεί στο σημείο αυτό, 0.165 κλάσμα βάρους του $MgSO_4$, όταν ψύχεται το διάλυμα στην αντίστοιχη θερμοκρασία, αποχωρίζονται κρύσταλλοι τόσο H_2O όσο και $MgSO_4$. Η υπόλοιπη καμπύλη, από το b έως το f, παριστάνει την διαλυτότητα του $MgSO_4$ συναρτήσει της θερμοκρασίας. Ετσι, αν ξεκινίσουμε με ένα διάλυμα περιεκτικότητος 25% w/ w σε $MgSO_4$ στους 100° F (σημείο A) και το ψύξουμε, το διάλυμα θα είναι κορεσμένο στο σημείο που η κατακόρυφος η οποία διέρχεται από το A τέμνει την καμπύλη διαλυτότητος, στους 80° F. Αν ψυγεί το διάλυμα στους 60° F (σημείο D) στο διάλυμα θα σχηματισθούν κρύσταλλοι $MgSO_4.7H_2O$ σε ισορροπία με κορεσμένο διάλυμα το οποίο αντιστοιχεί στην σύστασση C. Οι διαλυτότητες στην περίπτωση του σχηματισμού περισσοτέρων του ενός ενύδρων αλάτων εκφράζονται κατά κανόνα ως προς το άνυδρο άλας. Τα διαγράμματα φάαεων είναι δυνατόν να είναι περιπλοκότερα από αυτά του σχ. 7-3 και μπορεί να περιλαμβάνουν επιπρόσθετες φάσεις ή και διαλελυμένες ουσίες αναμιγνύονται πλήρως είναι συστήματα μιας φάσεως. Στην περίπτωση όμως που έχουμε μερικώς αναμίξιμα υγρά ή ετερογενές μίγμα δύο στερεών, έχουμε συστήματα δύο φάσεων.

Οι τρεις μεταβλητές ενός συστήματος είναι η θερμοκρασία, η πίεση και η συγκέντρωση. Ο αριθμός των μεταβλητών οι οποίες μπορούν να μεταβάλονται ποσοτικά, χωρίς η μεταβολή αυτή να προκαλεί μεταβολή του αριθμού των φάσεων ονομάζεται αριθμός βαθμών ελευθερίας του συστήματος. Στο σύστημα νερό-πάγος-νερό-ατμός Σ=1, Φ=3 οπότε Ε=0. Στο σύστημα δηλαδή αυτό δεν υπάρχουν βαθμοί ελευθερίας. Το σύστημα αυτό ονομάζεται **αμετάβλητο**. Στο σύστημα νερό-ατμός Σ=1, Φ=2 και Ε=1. Στην περίπτωση αυτή μόνο μια μεταβλητή (η θερμοκρασία ή η πίεση) μπορεί να μεταβληθεί ανεξάρτητα χωρίς να μεταβληθεί ο αριθμός των φάσεων. Το σύστημα αυτό ονομάζεται **μονομεταβλητό**. Το μονοφασικό σύστημα ατμός έχει δύο βαθμούς ελευθερίας, οπότε και η πίεση ακι η θερμοκρασία μπορούν να μεταβληθούν ανεξάρτητα χωρίς να έχουμε μεταβολή του αριθμού φάσεων. Το σύστημα αυτό ονομάζεται **διμεταβλητό**.

7.3.Συστήματα ενός συστατικού

Σε ένα σύστημα του είδους αυτού η πίεση και η θερμοκρασία είναι οι δύο μεταβλητές οι οποίες μπορούν να επηρεάσουν τις ισορροπίες των φάσεων. Σε τέτοιου είδους συστήματα, τα διαγράμματα φάσεων είναι διαγράμματα πιέσεως-θερμοκρασίας. Τυπική περίπτωση αποτελεί το διάγραμμα φάσεων του νερού το οποίο φαίνεται στο σχήμα 7-4.

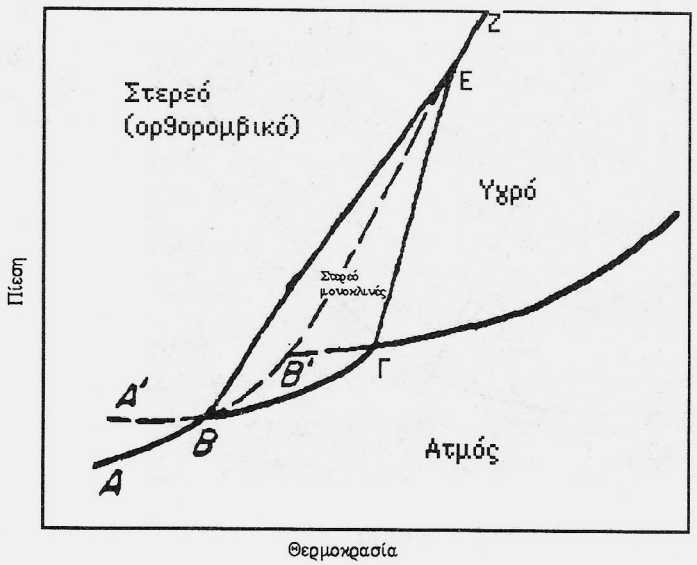


Σχήμα 7-4. Το διάγραμμα φάσεων του νερού

Η καμπύλη ΑΒ (καμπύλη εξαχνώσεως) δείχνει την επίδραση της θερμοκρασίας στην τάση ατμών του πάγου. Η καμπύλη ΒΓ είναι η καμπύλη της τάσης ατμών του υγρού νερού και η ΒΔ δείχνει την επίδραση της πιέσεως στο σημείο τήξεως του νερού. Το νερό έχει ασυνήθη συμπεριφορά κατά το ότι όταν πήζει διαστέλλεται, πράγμα το οποίο φαίνεται από την αρνητική κλίση της ΒΔ (δηλ. αυξανομένης της πιέσεως μειώνεται το σημείο πήξεως). Η πλειονότητα των χημικών ουσιών δείχνουν αντίθετη συμπεριφορά. Οι τρεις καμπύλες ΑΒ, ΒΓ, ΒΔ έχουν κοινό σημείο τομής το Β όπου οι τρεις φάσεις συνυπάρχουν σε ισορροπία. Στο κρίσιμο σημείο Γ (374° C, 220 bar) οι φάσεις υγρό και ατμός είναι αδιάκριτος. Σε συνθήκες οι οποίες αντιστοιχούν πάνω από το κρίσιμο σημείο το νερό λέγεται υπερκρίσιμο ρευστό (supercritical fluid).

7.4.Πολυμορφισμός

Στο σχήμα 7-5 δίνεται το διάγραμμα φάσεων στο S, το οποίο είναι σύστημα το οποίο εμφανίζεται με δύο κρυσταλλικές πολυμορφικές φάσεις. Πάνω από την καμπύλη ABEZ υπάρχει στερεό κρυσταλλικό ορθορομβικό θείο. Μεταξύ των ΑΒΓΔ και ΖΕΓΔ συνυπάρχουν ατμός και υγρό S αντίστοιχα. Στην περιοχή ΒΓΕ το στερεό μονοκλινές S είναι η σταθερή μορφή. Οι ΑΒ και ΒΓ είναι οι καμπύλες τάσεως ατμών για το ορθορομβικό και το μονοκλινές S αντίστοιχα.



Σχήμα 7-5. Διάγραμμα φάσεων του S

Οι δύο αυτές καμπύλες τέμνονται στο σημείο μεταπτώσεως Β. Η ΒΕ δείχνει την επίδραση της πιέσεως στην μετατροπή

ορθορομβικό S ⇔ μονοκλινές S

Το σημείο Β είναι κατά συνέπεια ένα τριπλό σημείο το οποίο αντιπροσωπεύει τις συνθήκες εκείνες θερμοκρασίας και πιέσεως στις οποίες το ορθορομβικό και το μονοκλινές S συνυπάρχουν σε ισορροπία (95.5° C, 0.51 N m^{-2}).
Η καμπύλη ΕΖ δείχνει την επίδραση της πίεσης στο σημείο τήξεως του ορθορομβικού S. Το σημείο Ε είναι τριπλό σημείο το οποίο αντιστοιχεί στις συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως (151° C, 1.31×10^8 Nm^{-2}), στις οποίες ορθορομβικό, μονοκλινές και υγρό S βρίσκονται σε ισορροπία. Η καμπύλη ΓΔ είναι η καμπύλη τάσεως ατμών για το υγρό S ενώ η ΓΕ δείχνει την επίδραση της πιέσεως στο σημείο τήξεως του μονοκλινούς S. Το σημείο Γ δηλαδή, είναι ένα ακόμα τριπλό σημείο (115°C και 2.4 Nm^{-2}) το οποίο αντιπροσωπεύει την ισορροπία μεταξύ μονοκλινούς, υγρού και ατμών S. Οι διακεκομμένες γραμμές στο σχήμα 7-5 αντιστοιχούν σε μετασταθείς καταστάσεις. Εάν θερμανθεί ορθορομβικό S απότομα, πέραν των 95.5°C η μετατροπή του σε μονοκλινές γίνεται μόνον μετά την πάροδο ενός μικρού χρονικού διαστήματος. Η καμπύλη ΒΒ' συνέχεια της ΑΒ, αποτελεί την καμπύλη τάσεως ατμών για μετασταθές ορθορομβικό S, πάνω από το σημείο μετατροπής.. Παρόμοια, αν μονοκλινές S ψυχθεί απότομα κάτω από τους 95.5°C η

μετατροπή προς ορθορομβικό δεν γίνεται αμέσεως και η καμπύλη ΒΑ' είναι η καμπύλη τάσεως ατμών για μετασταθές μονοκλινές S κάτω του σημείου μετατροπής. Ανάλογα, η καμπύλη ΓΒ' είναι η καμπύλη τάσεως ατμών για μετασταθές υγρό S κάτω των 115°C. Η καμπύλη Β' Ε είναι η καμπύλη τήξεως του μετασταθούς ορθορομοβικού S. Το σημείο Β' είναι συνεπώς ένα τέταρτο τριπλό σημείο του συστήματος.

Μόνον τρεις από τις τέσσερις δυνατές φάσεις του S: ορθορομβικό, μονοκλινές, υγρό S και ατμός S μπορούν να συνυπάρχουν ταυτόχρονα και τότε πάλι, σε ένα από τα τριπλά σημεία.

7.5.Μετατροπές φάσεων

Η μετατροπή από μια πολυμορφική φάση σε μια άλλη είναι δυνατόν να είναι αντιστρεπτή ή όχι. Στην πρώτη περίπτωση οι κρυσταλλικές μορφές λέγονται εναντιοτροπικές ενώ στην δεύτερη μονοτροπικές. Το χαρακτηριστικό των εναντιοτροπικών μορφών είναι ότι οι μετατροπές συνοδεύονται από μεταβολές του όγκου. Για παράδειγμα το NH_4NO_3 (Σ.Τ. 169.6° C) παρουσιάζει τέσσερις εναντιοτροπικές μετατροπές στην περιοχή θερμοκρασιών -18 -125° C:

Υγρό $\Leftrightarrow$ I $\Leftrightarrow$ II $\Leftrightarrow$ III $\Leftrightarrow$ IV $\Leftrightarrow$ V

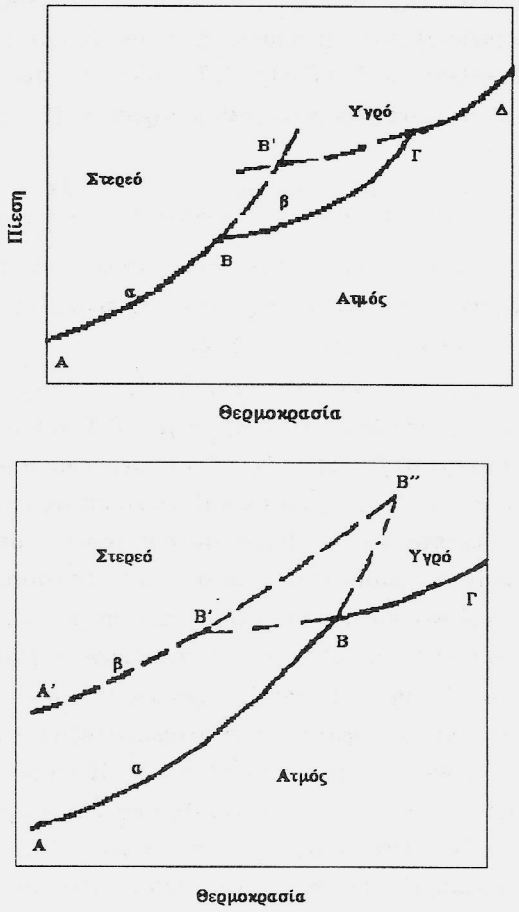
169.6°C κυβικό 125.2°C τριγωνικό ορθορομβικό 32.3°C ορθορομβικό -18°C τετραγωνικό

Οι μετατροπές II $\rightarrow$ III και IV $\rightarrow$ V καταλήγουν σε αύξηση του όγκου ενώ οι I $\rightarrow$ II και III $\rightarrow$ IV σε ελάττωσή του. Οι μετατροπές αυτές προκαλούν προβλήματα στην επεξεργασία και την αποθήκευση του NH_4NO_3.

Οι μετατροπές από μια κρυσταλλική φάση σε μια άλλη μπορούν να περιγραφούν με την βοήθεια διαγραμμάτων P-T όπως αυτά τα οποία παρουσιάζονται στο σχήμα 7-6. Στο σχήμα 7-6.1 φαίνονται οι μετατροπές φάσεων μεταξύ δύο εναντιοτροπικών στερεών I και II. Οι καμπύλες ΑΒ, ΒΓ αντιστοιχούν στις τάσεις ατμών των φάσεων I και II αντιστοίχως, ενώ η ΓΔ στην τάση ατμών του υγρού. Το σημείο Β στο οποίο τέμνονται οι καμπύλες τάσεως ατμών των δύο φάσεων I και II είναι το σημείο μεταπτώσεως από την μια φάση στην άλλη. Στις συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως οι οποίες αντιστοιχούν στο σημείο αυτό οι δύο φάσεις συνυπάρχουν. Το σημείο Γ είναι ένα τριπλό σημείο στο οποίο συνυπάρχουν ατμός στερεό ΙΙ και υγρό. Το σημείο Γ είναι το σημείο τήξεως της φάσεως ΙΙ. Αν το στερεό Ι θερμανθεί βραδέως, μετατρέπεται στο στερεό ΙΙ και τελικώς τήκεται. Κατά την διαδικασία αυτή, ακολουθείται η πορεία η οποία περιγράφεται από τα σημεία της καμπύλης ΑΒΓ. Αντίστροφα, αν το υγρό ψυγεί βραδέως πρώτα κρυσταλλώνεται η φάση ΙΙ και στην συνέχεια, μετατρέπεται στην Ι. Αν η θέρμανση όμως, ή η ψύξη γίνουν γρήγορα τότε παρουσιάζεται μια εντελώς διαφορετική συμπεριφορά. Η τάση ατμών της φάσεως Ι αυξάνει κατά την ΒΒ' η οποία είναι η συνέχεια της ΑΒ και στην περιοχή αυτή η φάση Ι είναι μετασταθής. Παρόμοια, η

τάση ατμών του υγρού μπορεί να ελαττώνεται κατά την ΓΒ' η οποία αποτελεί συνέχεια της ΔΓ και όπου το υγρό είναι μετασταθές. Το σημείο Β', είναι συνεπώς ένα μετασταθές τριπλό σημείο στο οποίο το υγρό, ο ατμός και στερεό Ι μπορούν να συνυπάρχουν σε μια μετασταθή ισορροπία.

Στο σχήμα 7-6.2 φαίνονται οι καμπύλες πίεσης (Ρ) και θερμοκρασίας (Τ) για ένα μονοτροπικό σύστημα. Οι καμπύλες ΑΒ και ΒΓ είναι οι καμπύλες τάσης ατμών για στερεό Ι και υγρό αντίστοιχα, ενώ η Α' Β' είναι η καμπύλη τάσης ατμών για το στερεό ΙΙ. Στην περίπτωση αυτή οι καμπύλες τάσεως ατμών των στερεών Ι και ΙΙ δεν τέμνονται, πράγμα το οποίο σημαίνει ότι δεν υπάρχει σημείο μεταπτώσεως στην περιοχή αυτή θερμοκρασιών - πιέσεων. Η στερεά φάση με την μεγαλύτερη τάση ατμών σε ορισμένη θερμοκρασία (εν προκειμένω η ΙΙ) είναι η μετασταθής κατάσταση.



Σχήμα 7-6. Διαγράμματα πιέσεως-θερμοκρασίας για ουσίες που εμφανίζουν δύο φάσεις: 7-6.1: Εναντιοτροπία 7-6.2.: Μονοτροπικό σύστημα

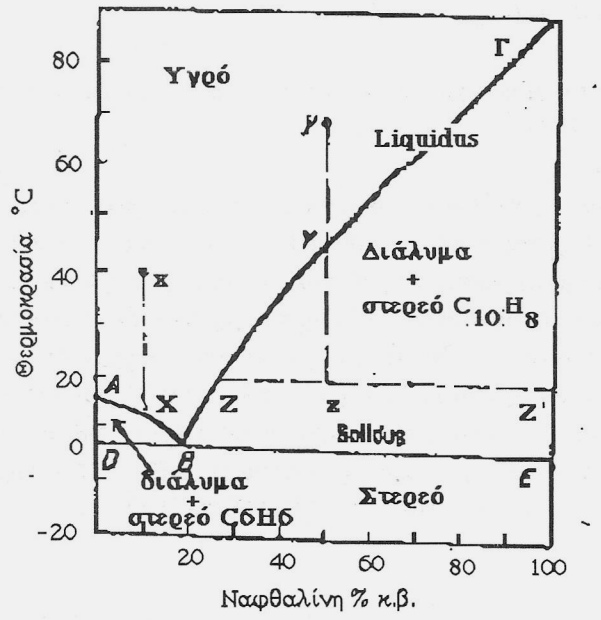
Οι καμπύλες ΒΒ' και ΒΒ" είναι οι καμπύλες τάσεως ατμών για το υγρό και το μετασταθές στερεό Ι, οπότε το Β' είναι ένα μετασταθές τριπλό σημείο. Αν το σύστημα είχε ένα πραγματικό σημείο μεταπτώσεως αυτό, θα βρίσκοταν στο σημείο Β' '. Επειδή όμως η θερμοκρασία η οποία αντιστοιχεί στο σημείο αυτό είναι μεγαλύτερη από το σημείο τήξεως του στερεού δεν μπορεί να υπάρχει. Ενα κλασσικό παράδειγμα μονοτροπικής μετατροπής είναι η μετατροπή από λευκό σε ερυθρό Ρ. Αλλο παράδειγμα μονοτροπικής ενώσεως είναι η βενζοφαινόνη, η οποία έχει ένα σημείο τήξεως στους 49° C αλλά η μετασταθής μορφή τήκεται στους 29° C.

7.6. Συστήματα με δύο συστατικά

Στην περίπτωση των συστημάτων αυτών, οι ισορροπίες των φάσεων επηρρεάζονται από τρεις μεταβλητές: Θερμοκρασία, πίεση και σύσταση. Στην κρυστάλλωση, επειδή το ενδιαφέρον εστιάζεται στο υγρό και την στερεά φάση στην ισορροπία των οποίων η επίδραση της πιέσεως δεν είναι σημαντική, συνηθίζονται διαγράμματα θερμοκρασίας - συγκεντρώσεως. Στα συστήματα τα οποία αποτελούνται από δύο συστατικά έχουμε τις εξής επιμέρους περιπτώσεις:

(i) τα δύο συστατικά δεν σχηματίζουν μεταξύ τους ένωση.

Στην περίπτωση αυτή, τα διαγράμματα φάσεων θα είναι όπως αυτό που φαίνεται στο σχήμα 7-7



Σχήμα 7-7: Διάγραμμα φάσεων για το σύστημα ναφθαλίνιο-βενζόλιο

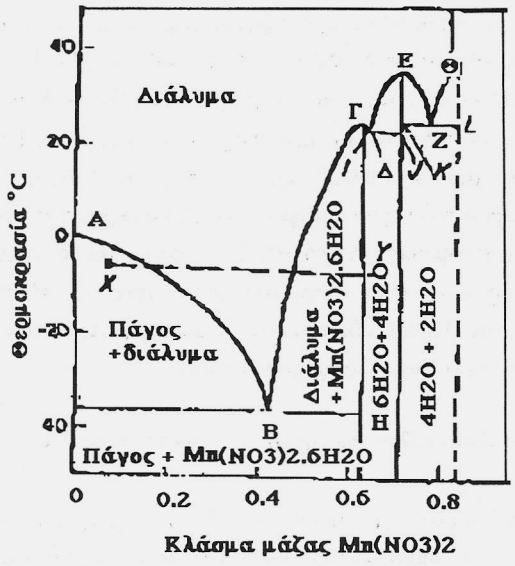
Οι καμπύλες ΑΒ, ΒΓ παριστάνουν τον γεωμετρικό τόπο των σημείων στα οποία ομογενή διαλύματα βενζολίου - ναφθαλίνης κρυσταλλώνουν (εμφανίζουν τα πρώτα ίχνη των κρυστάλλων). Σε θερμορκασίες που είναι μεγαλύτερες από αυτές στις οποίες αντιστοιχούν τα σημεία των ΑΒ, ΒΓ υπάρχει μόνον υγρή φάση. Οι καμπύλες αυτές ονομάζονται liquidus. Η γραμμή ΟΒΕ είναι η θερμοκρασία στην οποία στερεά μίγματα βενζολίου - ναφθαλίνης τήκονται ή την θερμοκρασία κάτω της οποίας, τα μίγματα αυτά είναι στερεά. Αυτού του είδους οι καμπύλες είναι γνωστές ως καμπύλες solidus. Τα σημεία πήξεως του καθαρού βενζολίου και της καθαρής ναφθαλίνης δίνονται από τα σημεία Α (5.5°C) και Γ (80.2°C) αντίστοιχα. Η περιοχή ΑΒΓ η οποία περικλείεται από την γραμμή liquids αντιστοιχεί σε περιοχή ομογενούς υγρής φάσεως (διάλυμα ναφθαλίνης σε βενζόλιο). Η περιοχή που περικλείεται από την γραμμή solidus ΒΔΕ παριστάνει μίγματα βενζολίου -να φθαλίνης. Οι μικρές και μεγάλες "τριγωνικές" περιοχές ΑΒΔ και ΒΓΕ αντιστοιχούν σε μίγματα στερεού βενζολίου και ναφθαλίνης και διαλύματα βενζολίου - ναφθαλίνης αντίστοιχα. Η σύσταση του μίγματος σε οποιοδήποτε σημείο του διαγράμματος δίνεται από τον κανόνα του μοχλού. Για παράδειγμα, στο σημείο z:

$$\frac{\text{μαζα στερεας ναφθαλινης}}{\text{μαζα διαλυματος}} = \frac{zZ}{zZ'}$$

Παράδειγμα συστημάτων τα οποία σχηματίζουν απλό ευτηκτικό μίγμα είναι τα KCl- H_2O και $(NH_4)_2SO_4$- H_2O.

7.7. Σχηματισμός ενώσεως

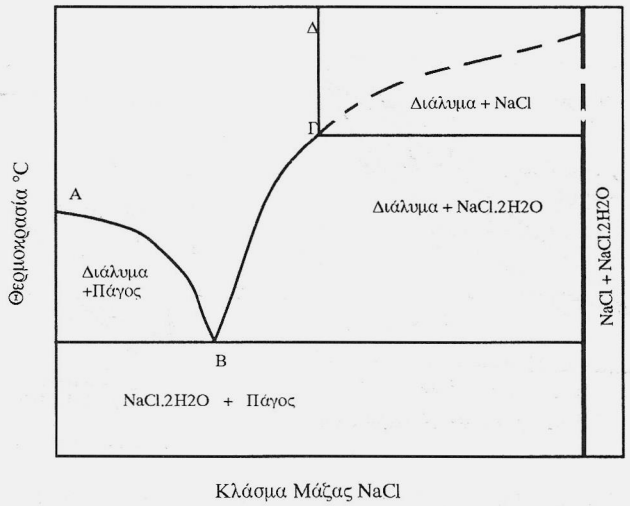
Σε δυαδικά συστήματα, είναι δυνατός ο σχηματισμός μιας ή περισσοτέρων ενώσεων μεταξύ της διαλελυμένης ουσίας και του διαλύτη. Στην περίπτωση που ο διαλύτης είναι το νερό, οι ενώσεις αυτές ονομάζονται ένυδρες ενώσεις (hydrates). Δύο είδη ενώσεων μπορούν να διακριθούν: ενώσεις που βρίσκονται σε σταθερή ισορροπία με διαλύμα της αυτής συστάσεως (στοιχειομετρικές - congruent) και ενώσεις που βρίσκονται σε ισορροπία με διάλυμα διαφορετικής συστάσεως. Οι ενώσεις του πρώτου είδους λέγεται ότι έχουν στοιχειομετρικό σημείο πήξεως ενώ του δευτέρου ότι έχουν μη στοιχειομετρικό (incongruent) σημείο πήξεως. Στο σχήμα 7-9 φαίνεται το διάγραμμα φάσεων του συστήματος $Mn(NO_3)_2$ - H_2O.



Σχήμα 7-9. Διάγραμμα φάσεων του συστήματος $Mn(NO_3)_2$ - H_2O

Η καμπύλη ΑΒ είναι η καμπύλη του σημείου πήξεως, ενώ η ΒΓΔΕΖΘ είναι η καμπύλη διαλυτότητος του $Mn(NO_3)_2$ στο νερό. Λόγω του σχηματισμού ενδιαμέσων ενώσεων, η καμπύλη αυτή δεν είναι συνεχής. Η επιφάνεια κάτω από την καμπύλη διαλυτότητος αντιστοιχεί σε ομογενής υγρά διαλύματα.

Στο σχήμα 7-10 φαίνεται το διάγραμμα φάσεων του συστήματος NaCl-H_2O.



Σχήμα 7-10. Διάγραμμα φάσεων του συστήματος NaCl-H_2O

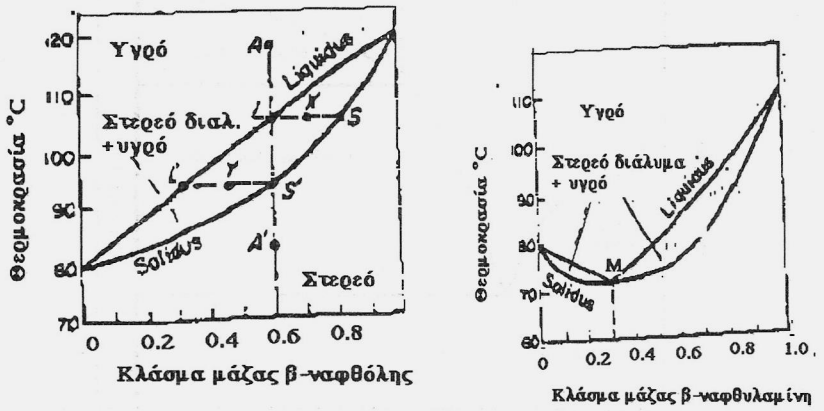
Η καμπύλη ΑΒ είναι η καμπύλη του σημείου πήξεως και η καμπύλη ΒΓ είναι η καμπύλη διαλυτότητος του διένυδρου άλατος $NaCl.2H_2O$. Το σημείο Β (-21°C) είναι ευτηκτικό, στο οποίο αποχωρίζεται μίγμα $NaCl.2H_2O$. Στη σημείο Γ (0.15°C) το διένυδρο άλας αποσυντίθεται σε μονένυδρο άλας και νερό. Το σημείο είναι ένα μη στοιχειομετρικό σημείο τήξεως. Τα τελευταία χρόνια, ο σχηματισμός των ενύδρων αλάτων έχει συγκεντρώσει σημαντικό ενδιαφέρον για την αξιοποίηση του φαινομένου στην αποθήκευση ενεργείας. Τα ένυδρα άλατα τήκονται στην φάση απορρόφησης ενέργειας ενώ στην συνέχεια, αποδίδουν θερμότητα όταν ανακρυσταλλώνονται. Προϋπόθεση είναι η ύπαρξη στοιχειομετρικού σημείου πήξεως έτσι ώστε η σειρά των μετατροπών φάσεων:

κρυσταλλικό άλας ⇔ τήγμα ⇔ κρυσταλλικό άλας

να μπορεί να επαναλαμβάνεται απεριόριστα. Για εφαρμογές σε κλίμακα ιδιωτικής κατοικίας, μπορούν να χρησιμοποιηθούν τα άλατα: $CaCl_2.6H_2O$, $Na_2SO_4.10H_2O$, $Na_2S_2O_3.5H_2O$, $Na_2HPO_4.12H_2O$ και $CH_3COONa.3H_2O$.

7.8. Σχηματισμός στερεών διαλυμάτων

Κατά την ψύξη ορισμένων δυαδικών συστημάτων δεν αποχωρίζονται καθαρά συστατικά, αλλά και τα δύο συστατικά εναποτίθενται ταυτοχρόνως. Η φάση η οποία αποτίθεται στην περίπτωση αυτή, είναι ένα στερεό διάλυμα. Σε ένα σύστημα αυτού του είδους, μόνον δύο φάσεις μπορεί να σχηματίζονται. η μία φάση είναι ένα ομογενές διάλυμα (υγρό) και η άλλη το στερεό διάλυμα. Τρεις τύποι διαγραμμάτων φάσεων περιγράφουν τα συστήματα αυτά όπως φαίνεται στο σχήμα 7-11.

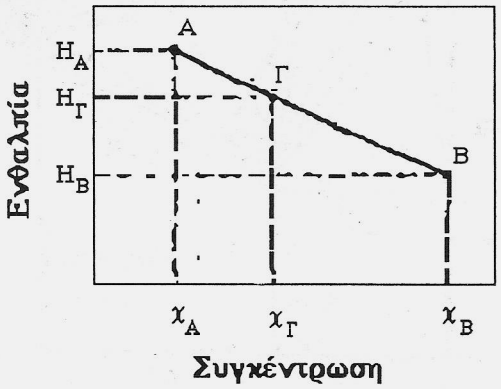


Σχήμα 7-11. Διαγράμματα φάσεων δυαδικών συστημάτων με σχηματισμό στερεών διαλυμάτων

7.9. Διαγράμματα Ενθαλπίας - συστάσεως

ΟΙ θερμικές μεταβολές οι οποίες συνοδεύουν την διεργασία της κρυσταλλώσεως μπορούν να ποσοτικοποιηθούν με την βοήθεια των ισοζυγίων θερμότητος. Προϋποτίθεται βέβαια, η γνώση των τιμών των ειδικών θερμοχωρητικότητων, των θερμοτήτων κρυσταλλώσεως, διαλυτοποιήσεως, εξατμίσεως κ.ο.κ. Οι υπολογισμοί μπορούν να απλουστευθούν με την βοήθεια διαγραμμάτων ενθαλπίας - συστάσεως (Η-χ) τα οποία περιλαμβάνουν δεδομένα ενθαλπίας, διαλυτότητες και ισορροπίες φάσεων. Τα διαγράμματα αυτά τα οποία χρησιμοποιούνται σε φυσικές διεργασίες (unit operation) όπως η απόσταξη, εξάτμηση, ψύξη κ.τ.λ. είναι γνωστά και σαν διαγράμματα Merkel. Στην κρυστάλλωση, τέτοιου είδους διαγράμματα δεν χρησιμοποιούνται ευρέως λόγω της απουσίας δεδομένων Η-χ. Τα διαγράμματα αυτά δεν είναι εύκολο να κατασκευσθούν, αν όμως υπάρχουν, μπορούν να μας δώσουν πολλές χρήσιμες πληροφορίες.

Η βασική ιδέα για την χάραξη των διαγραμμάτων Η-χ είναι ότι σε μια αδιαβατική ανάμιξη ή διαχωρισμό η διεργασία παρίσταται από μια ευθεία (σχήμα 7-12). Στο σχήμα 7-12, τα σημεία Α και Β παριστούν τις συγκεντρώσεις και τις ενθαλπίες χ_A, H_A και χ_B, H_B δύο μιγμάτων του αυτού συστήματος. Αν το Α αναμιγνύεται αδιαβατικά με το Β, η ενθαλπία και η συγκέντρωση του μίγματος, το οποίο προκύπτει, δίνεται από το σημείο Γ της ευθείας ΑΒ. Η ακριβής θέση του Γ, εξαρτάται από την μάζα m_A και m_B των δύο αρχικών μιγμάτων και μπορεί να υπολογισθεί από τον κανόνα του μοχλού.



Σχήμα 7-12. Η-χ διάγραμμα για την διεργασία αδιαβατικής αναμίξεως των Α και Β

$$m_A(\chi_Γ - \chi_A) = m_B(\chi_B - \chi_Γ)$$

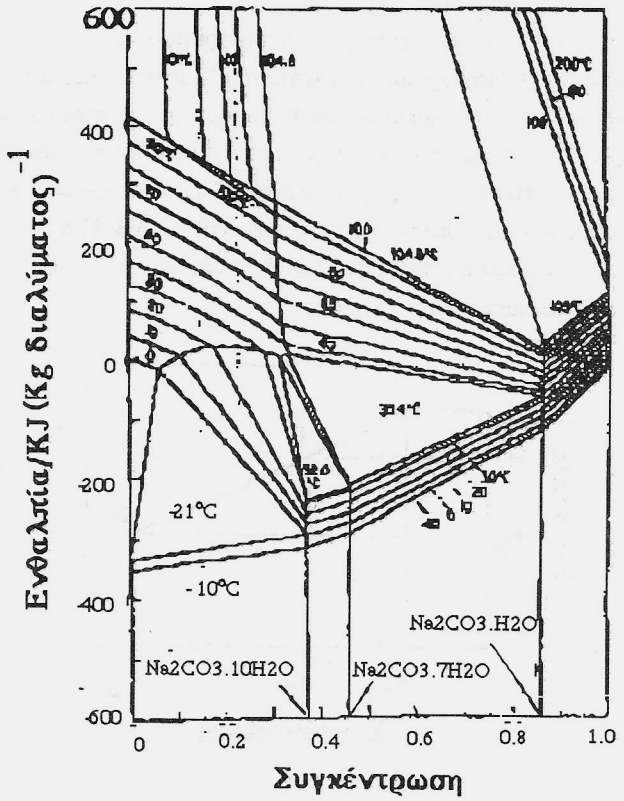
ή

$$\chi_{\Gamma} = \frac{m_B\chi_B + m_A\chi_A}{m_A + m_B}$$

ανάλογα, αν ένα μίγμα Α απομακρυνθεί αδιαβατικά από το μίγμα Γ, η ενθαλπία και η σύσταση του υπολείματος Β θα βρίσκεται στην ευθεία γραμμή που περνάει από τα σημεία Α και Γ σύμφωνα με την εξίσωση

$$\chi_B = \frac{m_{\Gamma}\chi_{\Gamma} - m_A\chi_A}{m_{\Gamma} - m_A}$$

Στο σχήμα 7-13 δίνεται το διάγραμμα Η-χ για το σύστημα Na_2CO_3-H_2O

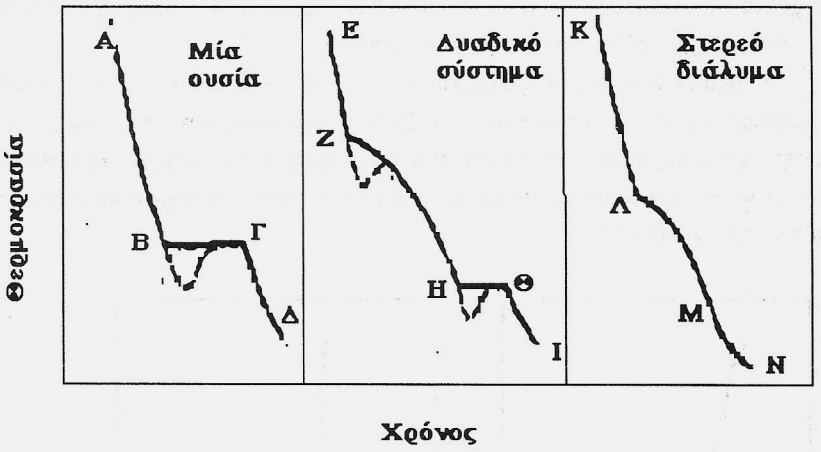


Σχήμα 7-13. Διάγραμμα Η-χ του συστήματος Na_2CO_3-H_2O

7.10.Μέθοδοι ανιχνεύσεως μετατροπής φάσεων

1. Θερμική ανάλυση: Η μετατροπή φάσεων συνοδεύεται πάντοτε από μεταβολή της ενθαλπίας και η μεταβολή αυτή μπορεί να καταγραφεί με την βοήθεια της

καμπύλης ψύξεως του συστήματος. Η καταγραφή της καμπύλης ψύξεως ενός συστήματος μπορεί να γίνει πολύ απλά με την βοήθεια ενός δοκιμαστικού σωλήνα τον οποίο τίθεται το υπό μελέτη σύστημα με ένα θερμόμετρο με υποδιαιρέσεις 0.1°C. Η θερμοκρασία ενός τέτοιου συστήματος καταγράφεται ανά 1 min. Μερικές πιθανές μορφές καμπύλων ψύξεως φαίνονται στο σχήμα 7-14.

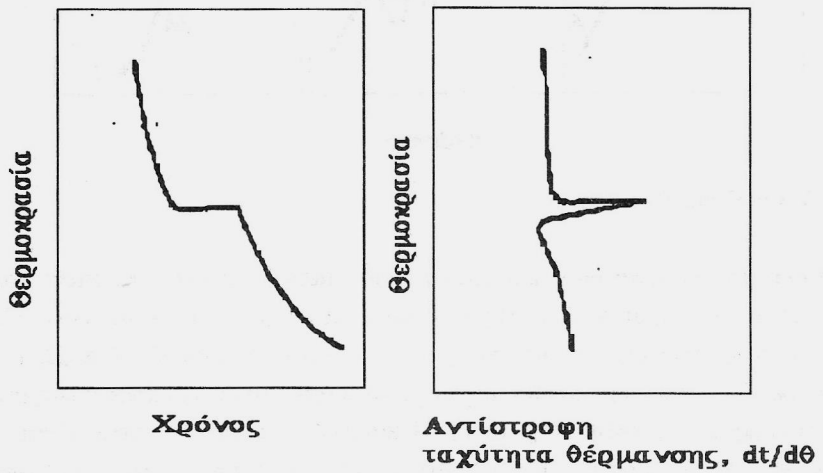


Σχήμα 7-14: Καμπύλες ψύξεως

Η καμπύλη ψύξεως είναι ομαλή, μέχρι να συμβεί μετατροπή φάσεως, οπότε και παρατηρείται αλλαγή στην κλίση της καμπύλης. Στο σχήμα 7-14, η καμπύλη ΑΒ είναι η καμπύλη ψύξεως της ομογενούς υγράς φάσεως. Στο σημείο Β αρχίζει η πήξη της ουσίας και η θερμοκρασία παραμένει σταθερή (στο σημείο πήξεως) μέχρις ότου ολοκληρωθεί η πήξη (σημείο Γ). Η καμπύλη ΓΔ στη συνέχεια, είναι η καμπύλη ψύξεως του στερεού. Είναι δυνατόν, κατά την ψύξη του υγρού να γίνει υπέρβαση του σημείου πήξεως. Το τμήμα αυτό της καμπύλης (εστιγμένη γραμμή) είναι η υπέρψυξη, η οποία διαφέρει από συστήματος σε σύστημα και μπορεί να είναι σημαντική. Το σχήμα 7-14β δείχνει την καμπύλη ψύξεως ενός δυαδικού συστήματος στο οποίο έχουμε σχηματισμό ευτηκτικού μίγματος ή ενδιαμέσου ενώσεως. Η καμπύλη ΕΖ είναι η καμπύλη ψύξεως του ομογενούς διαλύματος ενώ στο σημείο Ζ αρχίζει να αποχωρίζεται στερεό. Η ταχύτητα ψύξεως, λόγω του αποχωρισμού της στερεάς φάσεως από το διάλυμα μεταβάλλεται στη συνέχεια και μάλιστα με μεγαλύτερους ρυθμούς όσο αυξάνει η ποσότητα των αποβαλομένων κρυστάλλων (ΖΗ). Η σύσταση του διαλύματος το οποίο είναι σε ισορροπία με το στερεό, μεταβάλλεται μέχρι να φτάσουμε στην ευτηκτική σύσταση. Στο σημείο αυτό η ψύξη συνεχίζεται με σταθερή θερμοκρασία (ΗΘ), δηλαδή το ευτηκτικό μίγμα συμπεριφέρεται σαν απλή καθαρή ένωση. Στη συνέχεια όταν όλο το μίγμα στερεοποιηθεί (σημείο Η) ακολουθεί απότομη ψύξη του στερεού (καμπύλη ΘΙ).

Υπέρψυξη έχουμε και πάλι στα σημεία ασυνεχείας της καμπύλης ψύξεως (διακεκομμένες γραμμές). Η καμπύλη ψύξεως στην περίπτωση δυαδικού μίγματος στο οποίο σχηματίζεται μία σειρά στερεών διαλυμάτων φαίνεται στο σχήμα 7-14γ. Η καμπύλη ΚΛ είναι η καμπύλη ψύξεως του υγρού ενώ το σημείο Λ αντιστοιχεί στην έναρξη της πήξεως και ανήκει στη καμπύλη liquidus. Το δεύτερο σημείο ασυνέχειας Μ αντιστοιχεί στη καμπύλη solidus. Σε σύστημα δηλαδή του είδους αυτού, δεν υπάρχει πήξει σε σταθερή θερμοκρασία.

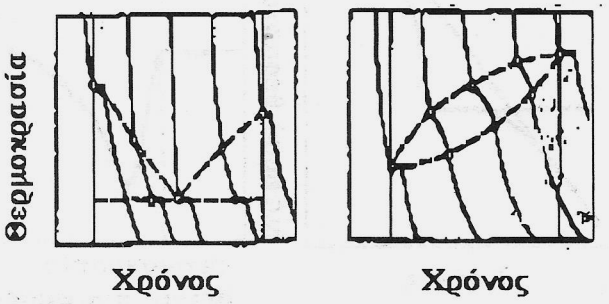
Τα σημεία καμπής μιας καμπύλης ψύξεως είναι δυνατόν, σε ορισμένες περιπτώσεις να μην είναι ευδιάκριτα. Στην περίπτωση αυτή γίνεται γραφική παράσταση της θερμοκρασίας έναντι του αντιστρόφου της ταχύτητας ψύξεως. η παράσταση αυτή έχει σαν αποτέλεσμα να δίνεται έμφαση στα σημεία καμπής, όπως φαίνεται στο σχήμα 7-15.



Σχήμα 7-15. Εύρεση σημείου μετατροπής για μία ουσία (a) καμπύλη θερμοκρασίας - χρόνου (b) καμπύλη αντιστρόφου ταχύτητος

Η μελέτη της ισορροπίας σε στερεά διαλύματα γίνεται καλύτερα με διεργασία θέρμανσης παρά με ψύξη. Για την μελέτη του είδους αυτού, παρασκευάζεται ένα μίγμα γνωστής συστάσεως τήκεται και στη συνέχεια ψύχεται και το στερεό κονιοποείται. Τοποθετείται σε ένα σωλήνα και όσο το δυνατόν πλησιέστερα στη λεκάνη ενός υδραργυρικού θερμομέτρου βαθμολογημένου ανά 0.1°C. Το σύνολο, τοποθετείται σ' ένα θερμοστάτη με την βοήθεια του οποίου ελέγχεται και ρυθμίζεται η θερμοκρασία. Στη συνέχεια αυξάνεται η θερμοκρασία με ρυθμό 1°C/ 5 min και προσδιορίζεται το σημείο ενάρξεως της τήξεως, το οποίο είναι η θερμοκρασία στην οποία εμφανίζονται τα πρώτα ίχνη του υγρού. Το σημείο αυτό ανήκει στη καμπύλη solidus. Η θερμοκρασία στην οποία εξαφανίζεται και το

τελευταίο ίχνος στερεού είναι το σημείο τήξεως, το οποίο και ανήκει στη καμπύλη liquidus. Μόνον οι καθαρές ενώσεις και τα ευτηκτικά μίγματα έχουν επακριβώς καθορισμένα σημεία πήξεως. Η μέθοδος η οποία περιεγράφει, είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για την μελέτη συστημάτων τα οποία εμφανίζουν υπέρψυξη και των οποίων οι διαθέσιμες ποσότητες είναι πολύ μικρές. Η κατασκευή διαγραμμάτων ισορροπίας από δεδομένα ψύξεως ή τήξεως αποδίδεται σχηματικά στο σχήμα 7-16 για σύστημα στο οποίο σχηματίζεται ευτηκτικό μίγμα και για στερεό διάλυμα αντίστοιχα.



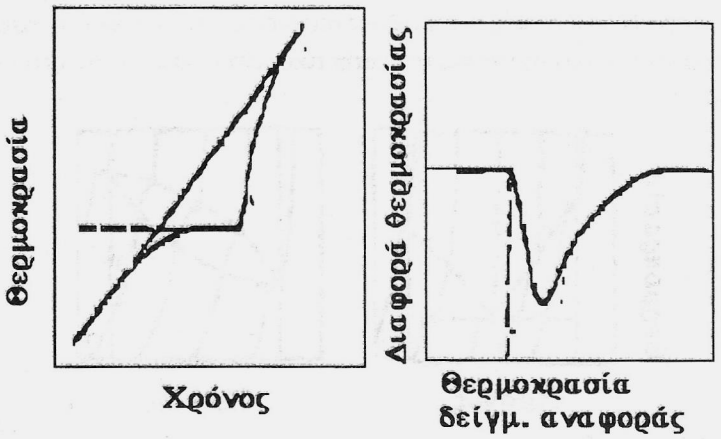
Σχήμα 7-26. Χάραξη διαγραμάτων ισορροπίας από δεδομένα τήξεως για συστήματα δύο συστατικών: (α) με σχηματισμό ευτηκτικού μίγματος (β) με σχηματισμό στερεού διαλύματος.

Προκειμένου να γίνουν τα διαγράμματα, παρασκευάζονται μίγματα των δύο συστατικών Α και Β έτσι ώστε να καλύπτεται ολόκληρη η περιοχή συγκεντρώσεων από το καθαρό Α ως το καθαρό Β. Οι καμπύλες solidus χαράσσονται από τα πρώτα σημεία ασυνεχείας ενώ οι liquidus από τα δεύτερα. Οι καμπύλες solidus και liquidus συναντώνται μόνον στις περιεκτικότητες 100% Β και 100% Α.

Διαφορική θερμική ανάλυση (DTA)

Η διαφορική θερμική ανάλυση είναι μια πειραματική μέθοδος η οποία χρησιμοποιείται για την διερεύνηση της μετατροπής φάσεων και την μέτρηση της ενθαλπίας η οποία συνοδεύει το φαινόμενο αυτό. Για την ανάλυση αυτή απαιτείται μία μικροποσότητα του υλικού (λίγα mg) η οποία και θερμαίνεται σε ειδικό υποδοχέα ο οποίος είναι τοποθετημένος δίπλα από άλλον ο οποίος περιέχει την ουσία αναφοράς. Η ουσία αναφοράς επιλέγεται κατά τρόπον ώστε να μην εμφανίζει μεταβολές φάσεων τουλάχιστον στην εξεταζόμενη περιοχή θερμοκρασιών. Κατά την μετατροπή των φάσεων έχουμε έκλυση ή απορρόφηση θερμότητος. Ετσι για παράδειγμα, κατά την τήξη μιας φάσεως, απορροφάται θερμότητα και συνεπώς η θερμοκρασία του εξεταζόμενου δείγματος θα είναι μικρότερη από την θερμοκρασία του δείγματος αναφοράς. Η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ των δύο ουσιών (δείγματος - αναφοράς) καταγράφεται συναρτήσει του χρόνου και το εμβαδόν της επιφάνειας η οποία περικλείεται από

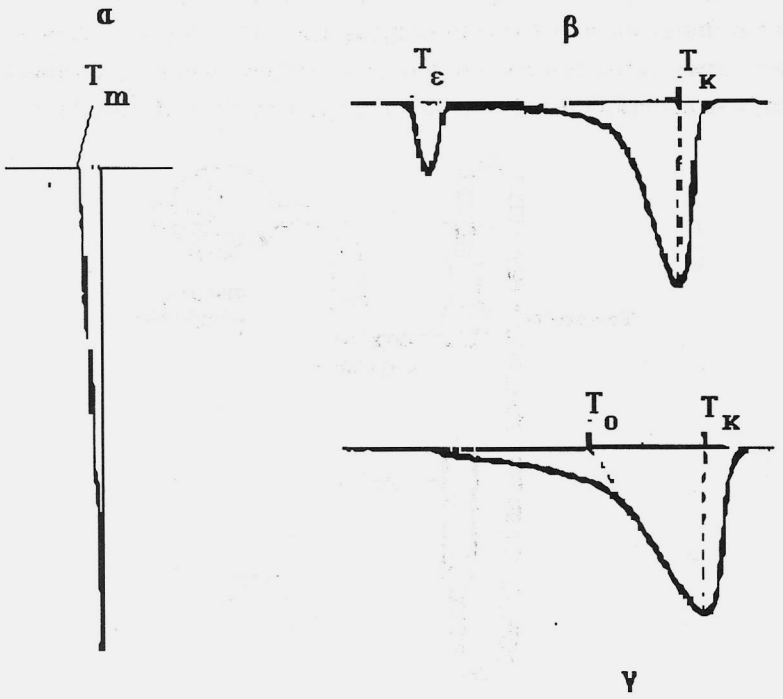
την διαφορική καμπύλη είναι συνάρτηση της μεταβολής της ενθαλπίας, η οποία συνοδεύει την μετατροπή της φάσεως. Τα διαγράμματα τα οποία προκύπτουν από την διαφορική θερμική ανάλυση περιγράφονται από τις καμπύλες του σχήματος 7-17.



Σχήμα 7-17. Διαφορική θερμική ανάλυση (α): Μεταβολή θερμορκασίας συναρτήσει του χρόνου. (β): Διαφορά θερμοκρασίας συναρτήσει της θερμοκρασίας του δείγματος αναφοράς.

Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Η θερμιδομετρική αυτή τεχνική, χρησιμοποιείται επίσης για την μελέτη της μεταβολής φάσεων στερεού - υγρού. Το δείγμα και η ουσία αναφοράς, θερμαίνονατι από δύο ανεξάρτητα στοιχεία με ορισμένη, σταθερή ταχύτητα. Το όργανο ανιχνεύει την διαφορά θερμοκρασίας ΔΤ μεταξύ δείγματος και ουσίας αναφοράς κατά την διάρκεια της θερμάνσεως ή της ψύξεως και καταγράφεται η ποσότητα της θερμότητος η οποία προσφέρεται ή απάγεται από το δείγμα στην θερμοκρασία του, προκειμένου να αντισταθμισθεί η διαφορά θερμοκρασίας. Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατός ο ταυτόχρονος προσδιορισμός του σημείου τήξεως και της ενθαλπίας τήξεως ενός υλικού από την καμπύλη της DSC. Στην περίπτωση που η μετατροπή είναι εξώθερμος η καμπύλη DSC δίνει θετική κορυφή, ενώ όταν είναι ενδόθερμος αρνητική. Οταν το δείγμα είναι καθαρό (σχήμα 7-18α) προκύπτει μία οξεία κορυφή ενώ αν περιέχονται ακαθαρσίες η κορυφή είναι ευρύτερη, το σημείο έναρξης ασαφέστερο και το μέγιστο δεν είναι τόσο καθαρό. Σε ένα δυαδικό σύστημα και όταν σχηματίζεται ευτηκτικό μίγμα η καμπύλη φαίνεται στο σχήμα 7-18β ενώ αν σχηματίζονται στερεά διαλύματα, η DSC καμπύλη είναι όπως στο σχήμα 7-18γ.

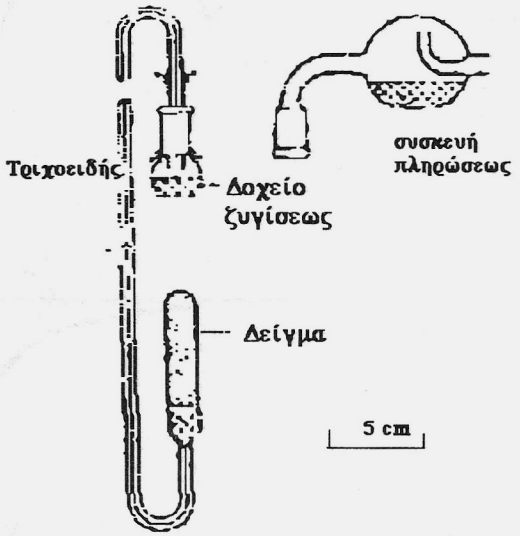


Σχήμα 7-18. Καμπύλες DSC. (α) Καθαρό συστατικό, (β) ευτηκτικό μίγμα (γ) στερεό διάλυμα. T_m: σημείο τήξεως, T_ε: ευτηκτικο σημείο, T_O: θερμοκρασία έναρξης, T_K: θερμοκρασία κορυφής.

Διαστολομετρία (Dilatometry)

Οι τεχνικές αυτές βασίζονται στην μέτρηση των μεταβολών του όγκου, οι οποίες συμβαίνουν κατά τις μετατροπές των φάσεων. Τα στεερά, όταν τήκονται απορροφούν θερμότητα και στην πλειονότητά τους αυξάνεται ο όγκος τους (με εξαίρεση τον πάγο). Επίσης όταν γίνεται μετατροπή από μία πολυμορφική φάση σε μία άλλη εκλύεται θερμότητα και συστέλλονται. Οι διαστολομετρικές καμπύλες λοιπόν (ειδικός όγκος συναρτήσει της θερμοκρασίας) μοιάζουν ως προς την εμφάνιση με τις θερμιδομετρικές καμπύλες (ενθαλπία συναρτήσει θερμοκρασίας). Η διαστολή κατά την τήξη αντιστοιχεί στην θερμότητα τήξεως και ο συντελεστής κυβικής διαστολής, α, αντιστοιχεί στην ειδική θερμοχωρητικότητα, c. Ο λόγος c/ α είναι μία σταθερά ανεξάρτητη της θερμοκρασίας. Ενα διαστολόμετρο σαν αυτά τα οποία χρησιμοποιούνται για μετρήσεις σε λίπη και κηρούς φαίνεται στο σχήμα 7-19. Στη συσκευή αυτή ένα υγρό όπως ο Hg χρησιμοποιείται για τον περιορισμό του δείγματος καθώς και σαν υγρό στον τριχοειδή σωλήνα. Τ ο οποίος συγκοινωνεί με την δεξαμενή Δ. Η θέρμανση του δείγματος (ΔΕ) οδηγεί σε διαστολή και συμπίεση

της στήλης του Hg ο οποίος ρέει στην δεξαμενή Δ. Ζύγιση της δεξαμενής προ και μετά την θέρμανση δίνει την μεταβολή του όγκου του δείγματος. Δεδομένης της υψηλής πυκνότητος του Hg και των δυνατοτήτων ακριβούς ζυγίσεως, είναι δυνατόν να μετρηθούν μεταβολές του όγκου της τάξεως των 10^{-5} cm^3 g^{-1}.



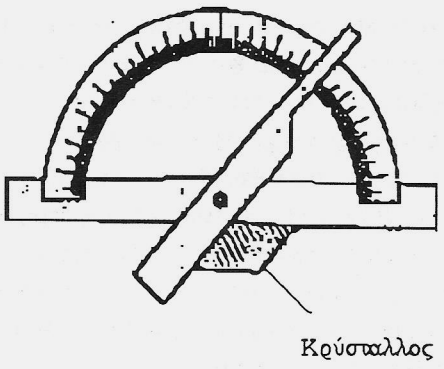
Σχήμα 7-19: Διαστολόμετρο (σταθμικό) και συσκευή πληρώσεως

Με την διαστολομετρία είναι δυνατός ο προσδιορισμός των σημείων τήξεως με πολύ μεγάλη ακρίβεια. Τα διαγράμματα του είδους αυτού αποτελούνται από δύο κλάδους. Ο ένας αντιστοιχεί στο στερεό και έχει απότομη κλίση και ο δεύτερος στο υγρό και έχει πιό ομαλή κλίση. Το σημείο τομής των δύο αυτών ευθειών δίνει το σημείο τήξεως με ακρίβεια περίπου ± 0.01°C.

8. Τα κρυσταλλικά στερεά

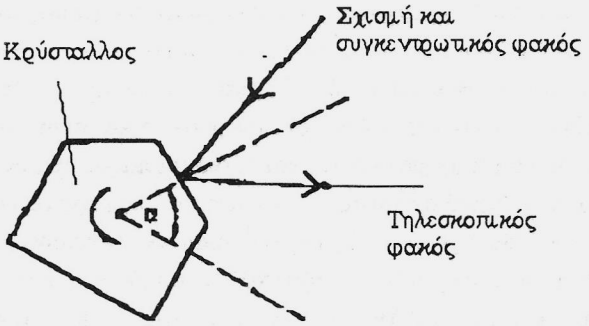
Τα κρυσταλλικά στερεά χαρακτηρίζονται από την παρουσία σταθερών πλεγμάτων, στα οποία βρίσκονται τοποθετημένα τα άτομα, ιόντα ή μόρια σε σταθερές μεταξύ τους αποστάσεις, οι οποίες και είναι χαρακτηριστικές για κάθε κρυσταλλική ένωση. Η εσωτερική τάξη και η συμμετρία η οποία υπάρχει σε ατομικό επίπεδο, αντανακλάται και μακροσκοπικά στην μορφολογία των κρυστάλλων οι οποίοι σχηματίζονται και οι οποίοι παρουσάζουν κανονικές έδρες και κανονικά γεωμετρικά σχήματα. Λόγω όμως των διαφορετικών συνθηκών κάτω από τις οποίες σχηματίζονται οι κρύσταλλοι διαφόρων ουσιών είναι ο κανόνας να μην βρίσκονται δύο πανομοιότυποι κρύσταλλοι του ίδιου υλικού. Το γεγονός αυτό δεν επέτρεψε επί αιώνες την συστηματική ταξινόμηση των κρυστάλλων. Καθοριστικής σημασίας, υπήρξε η παρατήρηση του Steno, το 1699 ότι οι γωνίες που σχημάτιζαν σε έδρες του χαλαζία ανά δύο μεταξύ τους ήταν σταθερές, ανεξαρτήτως του σχετικού μεγέθους των εδρών αυτών. Η παρατήρηση αυτή βεβαιώθηκε και από άλλους ερευνητές και διατυπώθηκε αργότερα ως νόμος των σταθερών διέδρων γωνιών από τον Haüy (1784) ο οποίος ισχύει για τις έδρες όλων των κρυστάλλων. Το μέγεθος των εδρών μπορεί να μεταβάλλεται (άλλες π.χ. να είναι περισσότερο και άλλες ολιγότερο ανεπτυγμένες), οι μεταξύ τους όμως δίεδρες γωνίες παραμένουν σταθερές και χαρακτηριστικές για το κάθε κρυσταλλικό υλικό. Εδώ, θα πρέπει να σημειωθεί ότι κρυσταλλικές ενώσεις της αυτής ουσίας είναι δυνατόν να κρυσταλλώνονται κατά τέτοιο τρόπο ώστε οι δομικοί λίθοι να διατάσσονται με διαφορετική γεωμετρία (πολυμορφισμός). Ο νόμος του Häy ισχύει μόνο για την ίδια πολυμορφική φάση.

Οι διεδρικές γωνίες προκειμένου για κρυστάλλους διαστάσεων μερικών εκατοστών (γεωλογικοί, κρύσταλλοι μπορούν να μετρηθούν με ένα γωνιόμετρο επαφής. (Σχήμα 8-1).



Σχήμα 8-1.: Γωνιόμετρο επαφής

Η ακρίβεια της μεθόδου αυτής δεν ξεπερνά τις 0.5° C. Για τον προσδιορισμό των γωνιών αυτών χρησιμοποιείται επίσης και το ανακλαστικό γωνιόμετρο. (Σχήμα 8-2.).



Σχήμα 8-2.: Ανακλαστικό γωνιόμετρο

Στο όργανο αυτό, ο κρύσταλλος τοποθετείται σε περιστρεφόμενη τράπεζα, κατάλληλα βαθμονομημένη και προσπίπτει στον κρύσταλλο δέσμη φωτός μέσω σχισμής. Τα ανακλώμενο φως παρατηρείται από ένα τηλεσκοπικό φακό και καταγράφεται η γωνία στην οποία παρατηρείται η ανάκλαση. Στην συνέχεια, περιστρέφεται και πάλι η τράπεζα μέχρι να παρατηρηθεί η επόμενη ανάκλαση. Η διαφορά μεταξύ των δύο ενδείξεων της τραπέζης είναι η γωνία που σχηματίζουν οι κάθετες στα επίπεδα των δύο εδρών. Κατά συνέπειαν, η διεδρική γωνία είναι (180-α). Οι ακριβέστερες μετρήσεις βέβαια γίνονται με την βοήθεια της περιθλάσεως των ακτίνων X. Με την τεχνική αυτή είναι δυνατές οι μετρήσεις των διαστάσεων της μοναδιαίας κυψελλίδας και οι γωνίες μεταξύ των εδρών ακόμα και αν οι διαθέσιμες ποσότητες των κρυσταλλικών υλικών είναι της τάξεως των μερικών mg.

8.1. Κρυσταλλική συμμετρία

Το γεγονός ότι τα σχήματα των κρυστάλλων είναι εν πολλοίς κανονικά γεωμετρικά σχήματα βοηθεί στην συστηματική τους ταξινόμηση. Τα τρία απλά στοιχεία συμμετρίας τα οποία πρέπει κανείς να θεωρήσει είναι:

Συμμετρία ως προς σημείο (συμμετρία κέντρου)

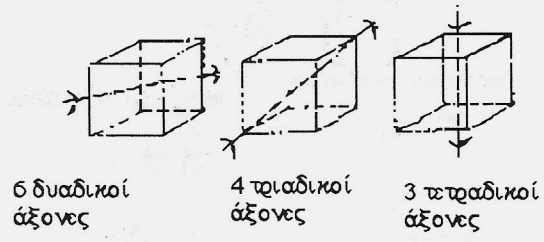
Συμμετρία ως προς άξονα (άξονας συμμετρίας)

Συμμετρία ως προς επίπεδο (επίπεδο συμμετρίας)

Μερικοί κρύσταλλοι διαθέτουν περισσότερα του ενός στοιχεία συμμετρίας (άξονες, επίπεδα κτλ) ενώ άλλοι στερούνται στοιχείων συμμετρίας.

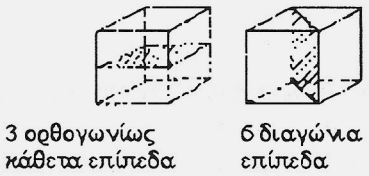
Κέντρο συμμετρίας έχει ένας κρύσταλλος όταν σε κάθε σημείο στην επιφάνειά του αντιστοιχεί ένα πανομοιότυπο σημείο στην αντίθετη με το κέντρο πλευρά, το οποίο ισαπέχει από το σημείο αυτό.

Οταν ένας κρύσταλλος περιστραφεί κατά 360° γύρω από έναν άξονα, ταυτίζεται. Ο άξονας γύρω από τον οποίο έγινε η περιστροφή είναι ένας **άξονας συμμετρίας**. Σε περίπτωση που ο κρύσταλλος ταυτίζεται περισσότερο από μια φορές κατά την περιστροφή του κατά 360° ο άξονας συμμετρίας ονομάζεται 2ας, 3ης κ.ο.κ. τάξεως. Ενας κύβος π.χ. έχει 13 άξονες συμμετρίας: 6 δευτέρας τάξεως (περνάει από τα μέσα δύο διαγωνίως απέναντι ακμών) 4 τρίτης τάξεως (από τις απέναντι κορυφές) και 3 τετάρτης τάξεως (από τα κέντρα δύο απέναντι εδρών) (Σχήμα 8-3.)



Σχήμα 8-3: Οι 13 άξονες συμμετρίας σε έναν κύβο

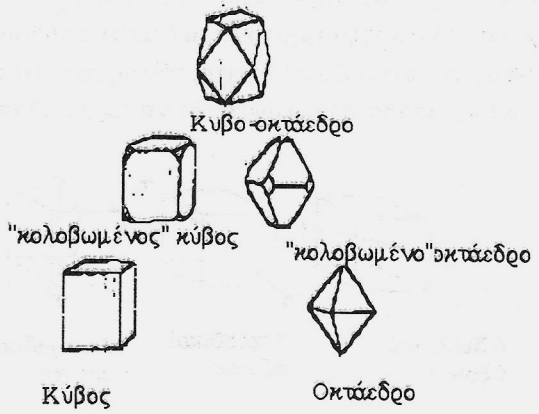
Το επίπεδο συμμετρίας τέμνει ένα στερεό αντικείμενο χωρίζοντάς το σε δύο μέρη το ένα των οποίων είναι κατοπτρικό είδωλο του άλλου ως προς το επίπεδο αυτό. Το είδος αυτό συμμετρίας είναι το πλέον σύνηθες στους κρυστάλλους. Ενας κύβος π.χ. έχει 9 επίπεδα συμμετρίας: 3 ορθογώνια επίπεδα καθένα από τα οποία είναι παράλληλα προς τις δύο έδρες και 6 διαγώνια τα οποία διέρχονται από τις δύο απέναντι ακμές. (Σχήμα 8-4)



Σχήμα 8-4: Τα 9 επίπεδα συμμετρίας του κύβου

Ενα στερεό σώμα όπως ο κύβος έχει λοιπόν υψηλή συμμετρία καθώς διαθέτει 13+9+1=23 στοιχεία συμμετρίας. Το οκτάεδρο, έχει επίσης 23 στοιχεία συμμετρίας. Ετσι, παρά την εξωτερική τους διαφορά τα δύο σχήματα έχουν συγκεκριμένη κρυσταλλογραφική σχέση και όπως φαίνεται στο σχήμα 8-5 είναι δυνατή η μετάβαση από το κυβικό σύστημα (και αντίστροφα) με βαθμιαία απομάκρυνση - διαπλάτυνση των κορυφών του κύβου. Τα ενδιάμεσα στερεά τα οποία παρουσιάζονται στο σχήμα 8-5 είναι τρία από τα 13 ημικανονικά Αρχιμήδεια στερεά τα οποία ονομάζονται και **συνδυασμένες μορφές,** δηλαδή στερεά σχήματα τα οποία προκύπτουν από συνδυασμό άλλων (κύβου και

οκταέδρου). Αλλη συνδυασμένη μορφή είναι το τετράεδρο το οποίο προέρχεται από συνδυασμό επίσης κύβου και οκταέδρου.

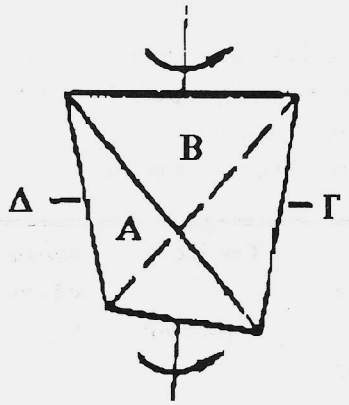


Σχήμα 8-5: Συνδυασμένες μορφές κύβου και οκταέδρου

Τα άλλα σχήματα, κανονικό δωδεκάεδρο και εικοσάεδρο δεν είναι γνωστά, κρυσταλλικά στερεά. Ρομβικά δωδεκάεδρα είναι γνωστά στους γρανάτες. Σύμφωνα με τον κανόνα του EULER ο αριθμός των ακμών ενός κρυστάλλου , Α, είναι ίσος με το άθροισμα του αριθμού των εδρών Ε και των γωνιών του, Γ, μειωμένο κατά 2:

$$A = E + \Gamma - 2$$

Εκτός από τα παραπάνω στοιχεία συμμετρίας, υπάρχουν και συνδυασμοί αυτών οι οποίοι είναι γνωστοί σαν σύνθετα στοιχεία συμμετρίας. Τέτοια στοιχεία συμμετρίας έχουμε όταν μια κρυσταλλική έδρα σχετίζεται με μιά άλλη όταν επιτελεσθούν δύο διεργασίες: (α) περιστροφή γύρω από άξονα και (β) ανάκλαση ως προς επίπεδο κάθετο στον άξονα ή αναστροφή ως προς κέντρο. Στο σχήμα 8-6 φαίνεται ένα τετράεδρο με έδρες Α,Β,Γ και Δ. Η έδρα Α μπορεί να πάρει την θέση της Β αν περιστραφεί κατά 90° και αφού γίνει αναστροφή. Η διεργασία αυτή μπορεί να επαναληφθεί τέσσερις φορές, οπότε ο άξονας ο οποίος επελέγη είναι ένας σύνθετος άξονας συμμετρίας τετάρτης τάξεως.

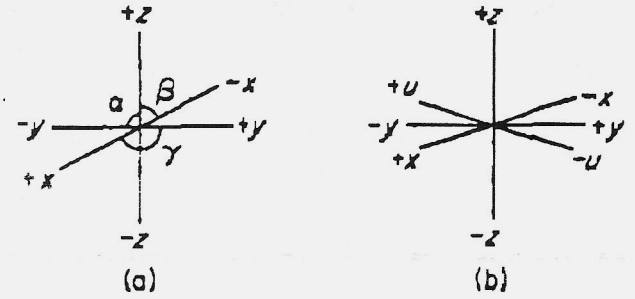


Σχήμα 8-6: Αξονας σύνθετης συμμετρίας

8.2. Κρυσταλλικά συστήματα

Υπάρχουν συνολικά 32 συνδυασμοί των στοιχείων συμμετρίας τα οποία προαναφέραμε περιλαμβανομένης και της καταστάσεως στην οποία δεν υπάρχει κανένα στοιχείο συμμετρίας. Οι συνδυασμοί αυτοί είναι γνωστοί και σαν κρυσταλλικές τάξεις ή ομάδες συμμετρίας και σχεδόν όλοι έχουν βρεθεί σε κρυσταλλικά σώματα. Οι 32 τάξεις ταξινομούνται σε επτά συστήματα γνωστά με τα ονόματα: κανονικό (5 τάξεις) τετραγωνικό (7) ορθορομβικό (3), μονοκλινές (3), τρικλινές (2), τριγωνικό (5) και εξαγωνικό (7).

Τα πρώτα έξι συστήματα περιγράφονται με βάση το τρισορθογώνιο σύστημα x, y, και z. Ο άξονας z είναι κατακόρυφος, ο x κατευθύνεται από μπρος προς τα πίσω και ο y από αριστερά προς τα δεξιά (σχήμα 8-7). Η γωνία μεταξύ y και z συμβολίζεται σαν α, μεταξύ x και z β και μεταξύ x και u με γ. Για την περιγραφή του εξαγωνικού συστήματος χρειάζονται 4 άξονες: ο άξονας z είναι κάθετος και



Σχήμα 8-7. Κρυσταλλογραφικοί άξονες για την περιγραφή των επτά κρυσταλλικών συστημάτων (α) Τρεις άξονες $\widehat{yz}=\alpha$, $\widehat{xz}=\beta$, $\widehat{xy}=\gamma$. (β) Τέσσερις άξονες (εξαγωνικό σύστημα) $xy=\widehat{yu}=\widehat{ux}=60°(120°)$.

κατακόρυφος προς τους άλλους 3 άξονες (x,y και u) που βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο και σχηματίζουν γωνίες 60° (ή 120°) (σχ. 8-6b). Τα επτά κρυσταλλικά συστήματα συνοψίζονται στον πίνακα 8-1.

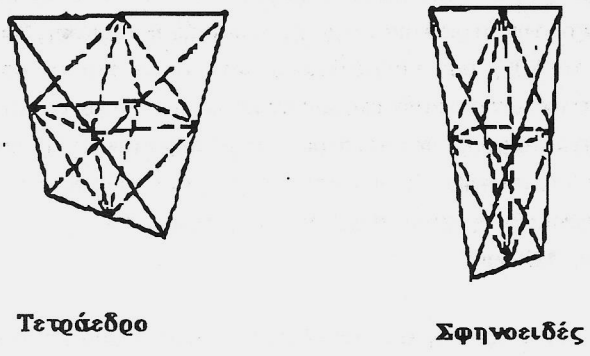
Πίνακας 8-1.Τα επτά κρυσταλλικά συστήματα

Σύστημα	**Αλλα ονόματα**	**Γωνίες**	**σχέση μηκών αξόνων**	**Παραδείγματα**
Κανονικό	Κυβικό Οκταεδρικό Ισομερές Τετραδικό	α=β=γ=90°	x=y	NaCl, KCl στυπτηρίες αδάμας
Τετραγωνικό	Πυραμιδικό Τετραεδρικό	α=β=γ=90°	x=y≠z	Ρουτίλιο (TiO_2) Ζιρκόνιο $NiSO_4.7H_2O$
Ορθορομβικό	Ρομβικό Πρισματικό Ισοκλινές Τριμερές	α=β=γ=90°	x≠y≠z	$KMnO_4$, $AgNO_3$ J_2, α-S
Μονοκλινές	Μονοσυμμε-τρικό Κλινορομβικό Κεκλιμένο	α=β=90° ≠γ	x≠y≠z	$KClO_3$, $H_2C_2O_4$ β-S καλαμοσάκχα-ρο
Τρικλινές	Ανορθικό Ασύμμετρο	α≠β≠γ≠90°	x≠y≠z	$K_2Cr_2O_7$, $CuSO_4.5H_2O$
Τριγωνικό	Ρομβοεδρικό	α=β=γ≠90°	x=y=z	$NaNO_3$, Ρουμπίνι Σάπφειροι
Εξαγωνικό		ο z άξονας ⊥ x,y,u οι οποίο έχουν κλίση 60°	x=y=u≠z	AgI Γραφίτης Πάγος KNO_3

Για το κανονικό, τετραγωνικό και ορθορομβικό συστήματα έχουμε τρεις καθέτους μεταξύ των άξονες x,y, και z. Το σύστημα, διαφέρει ως προς τα σχετικά μήκη των αξόνων αυτών. Στο κανονικό, όλα τα μήκη είναι ίσα, ενώ στο ορθορομβικό άνισα.

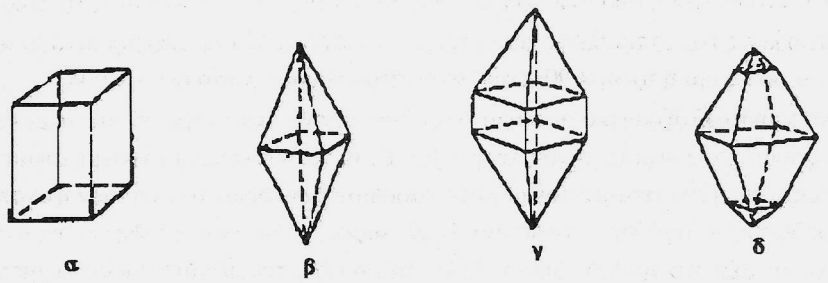
Στο τετραγωνικό, δύο μήκη είναι ίσα μεταξύ τους και το τρίτο διαφορετικό. Στο μονοκλινές και το τρικλινές και οι τρεις άξονες είναι άνισοι. Στο πρώτο δύο γωνίες είναι ορθές και η τρίτη ≠ 90° ενώ στο δεύτερο καμμία γωνία δεν είναι 90°.

Ενα κρυσταλλογραφικό σύστημα είναι δυνατόν να περιλαμβάνει τάξεις οι οποίες παρουσιάζουν μερική μόνον συμμετρία. Ετσι, για παράδειγμα έχουμε συμμετρίες όπως μισή ή ένα τέταρτο του μεγίστου αριθμού των εδρών των οποίων η ανάπτυξη προβλέπεται από την συμμετρία. Η ολοεδρική τάξη είναι η τάξη εκείνη η οποία έχει τον μέγιστο αριθμό ομοίων εδρών δηλαδή έχει τον μέγιστο βαθμό συμμετρίας. Στην ημιεδρική τάξη έχουν αναπτυχθεί το ήμισυ μόνο του αριθμού των εδρών αυτών ενώ στην τεταρτοεδρική τάξη έχει αναπτυχθεί μόνο το ένα τέταρτο. Για παράδειγμα το κανονικό τετράεδρο το οποίο έχει 4 έδρες είναι ημιεδρική μορφή του ολοεδρικού οκταέδρου ενώ το σφηνοειδές είναι ημιεδρική μορφή της τετραγωνικής διπυραμίδας. Οπως φαίνεται στο σχήμα 8-8.



Σχήμα 8-8. Ημιεδρικές μορφές οκταεδρικής και τετραγωνικής διπυραμίδας.

Οπως προαναφέραμε σε πολλές περιπτώσεις συναντούμε κρυστάλλους οι οποίοι παρουσιάζουν συνδυασμένες μορφές. Οι απλούστεροι τύποι των κρυσταλλικών συστημάτων είναι τα πρίσματα και οι πυραμίδες. Ο κύβος για παράδειγμα είναι η πρισματική μορφή του κανονικού συστήματος και το οκτάεδρο είναι η πυραμιδική μορφή του. Τέτοιοι συνδυασμοί φαίνονται στο σχήμα 8-9 για το τετραγωνικό σύστημα.



Σχήμα 8-9. Συνδυασμένες μορφές στο τετραγωνικό σύστημα. (1) τετραγωνικό πρίσμα (2) τετραγωνική διπυραμίδα. (3) συνδυασμοί πρίσματος και διπυραμίδας (4) συνδυασμός δύο διπυραμίδων.

Το κρυσταλλογραφικό σύστημα ενός κρυστάλλου το οποίο ευνοείται εξαρτάται ως ένα βαθμό από την περιπλοκότητα της ατομικής ή μοριακής δομής της ουσίας. Πάνω από το 80% των κρυσταλλικών στοιχείων και οι απλούστερες των ανοργάνων ενώσεων ανήκουν στο κανονικό και το εξαγωνικό σύστημα. Οσο πιό περίπλοκα είναι τα μόρια σε τόσο περισσότερες περιπτώσεις βρίσκουμε μονοκλινές και ορθορομβικό σύστημα. Περίπου το 80% των γνωστών οργανικών ενώσεων και το 60% των φυσικών ορυκτών ανήκουν στο σύστημα αυτό.

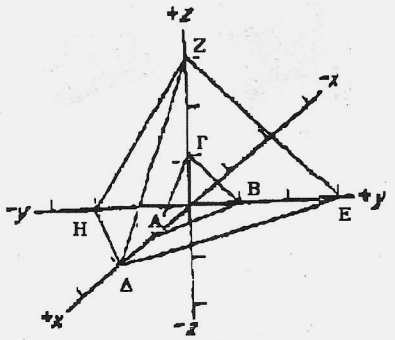
8-3. Δείκτες Miller

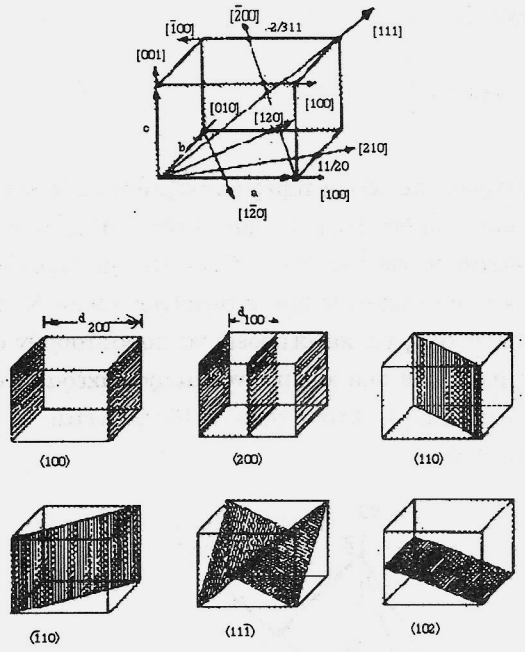
Ολες οι έδρες ενός κρυστάλλου είναι δυνατόν να περιγραφούν και να αριθμηθούν με βάση τις αξονικές τομές τους. Εν προκειμένω οι άξονες είναι οι κρυσταλλογραφικοί άξονες (συνήθως τρεις) οι οποίοι επιλέγονται έτσι ώστε να συμβαδίζουν με την συμμετρία. Ενας ή περισσότεροι από τους άξονες αυτούς είναι δυνατόν να είναι άξονες συμμετρίας ή άξονες παράλληλοι προς αυτούς ακόμα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν άξονες απλώς των κρυστάλλων . Κατά προτίμηση οι τρεις άξονες είναι κάθετοι μεταξύ τους χωρίς βέβαια να είναι δυνατόν κάτι τέτοιο σε όλες τις περιπτώσεις. Οι κρύσταλλοι του εξαγωνικού συστήματος χαρακτηρίζονται με την βοήθεια τεσσάρων αξόνων. Οταν έχουν επιλεγεί τρεις κρυσταλλογραφικοί άξονες επιλέγεται ένα επίπεδο το οποίο είναι κεκλιμένο ως προς τους τρεις αυτούς άξονες. Το επίπεδο αυτό ονομάζεται επίπεδο αναφοράς ή παραμετρικό επίπεδο. Σε μερικές περιπτώσεις είναι δυνατόν να επιλέξουμε σαν παραμετρικό επίπεδο μία από της έδρες του κρυστάλλου.Οι τεταγμένες X, Y και Z του επιπέδου αυτού στους άξονες x, y, και z ονομάζονται παράμετροι a,b,c. Οι λόγοι των παραμέτρων a/ b και b/ c ονομάζονται αξονικές αναλογίες και κατά σύμβαση οι τιμές των παραμέτρων υπολογίζονται με βάση την τιμή της παραμέτρου b η οποία θεωρείται μονάδα. Σύμφωνα με τον Miller κάθε

έδρα ενός κρυστάλλου είναι δυνατόν να παρασταθεί από τους δείκτες h, k, l οι οποίοι ορίζονται από τις σχέσεις:

$$h = \frac{a}{X},\ k = \frac{b}{Y} \text{ και } l = \frac{c}{Z}$$

Προκειμένου για το παραμετρικό επίπεδο οι τομές των αξόνων X, Y και Z είναι οι παράμετροι a, b και c οπότε οι δείκτες h, k, και l είναι a/ a, b/ b και c/ c δηλαδή 1, 1 και 1. Αυτό γράφεται συνήθως ως (111). Οι δείκτες για τις άλλες έδρες του κρυστάλλου υπολογίζονται από τις τιμές των αντιστοίχων τομών X, Y και Z. Οι διατομές αυτές μπορούν σε όλες τις περιπτώσεις να παρασταθούν από τα πολλαπλάσια m.a, n.b,και p.c, όπου m,n και p είναι μικροί ακέραιοι αριθμοί (νόμος των αναλογιών του Haüy). Στο σχήμα 8-10 φαίνεται ο τρόπος χαρακτηρισμού των εδρών με δείκτες.





Σχήμα 8-10.: Τομές των επιπέδων στους κρυσταλλογραφικούς άξονες

Στο σχήμα 8-10, οι άξονες x, y και z έχουν διαιρεθεί με ίσου μεγέθους υποδιαιρέσεις. Το παραμετρικό επίπεδο ΑΒΓ με τομές των αξόνων ΟΑ=a, ΟΒ=b, και ΟΓ=c έχει τους δείκτες (111) σύμφωνα με τα όσα περιγράψαμε. Το επίπεδο ΔΕΖ έχει τομές των αξόνων C=ΟΔ, Y=ΟΕ, και Z=ΟΖ όπου C = 2a, Y=3b και Z=3c. Στην περίπτωση αυτή οι δείκτες της έδρας ΔΕΖ υπολογίζονται ως εξής:

h=a/ CXX=a/ 2a=1/ 2

k=b/ Y=b/3b=1/ 3

l=c/ Z=c/3c= 1/3

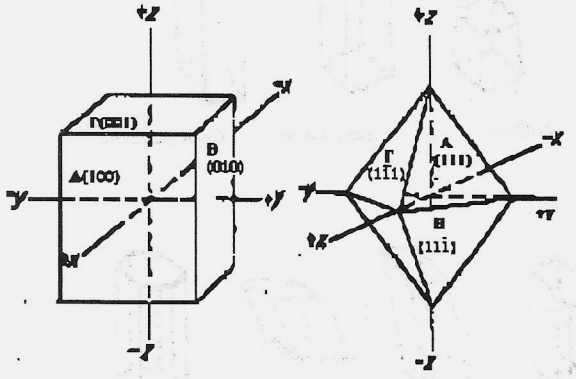
Θα είναι λοιπόν h: k : l = 1/ 2 : 1/ 3 : 1/ 3 και αν πολλαπλασιάσουμε επί 6 θα έχουμε h: k: l = 3: 2: 2.

Οι δείκτες λοιπόν της έδρας ΔΕΖ είναι (322). Ανάλογα η πλευρά ΔΖΗ της οποίας οι τομές των αξόνων είναι X=2a Y=-2b, Z=3c θα είναι h:k:l = 1/ 2 :-1/2 : 1/3 = 3: -3 : 2 (ή $3\bar{3}2$).

Οι δείκτες Miller μιας έδρας είναι αντιστρόφως ανάλογοι των τομών των αξόνων.

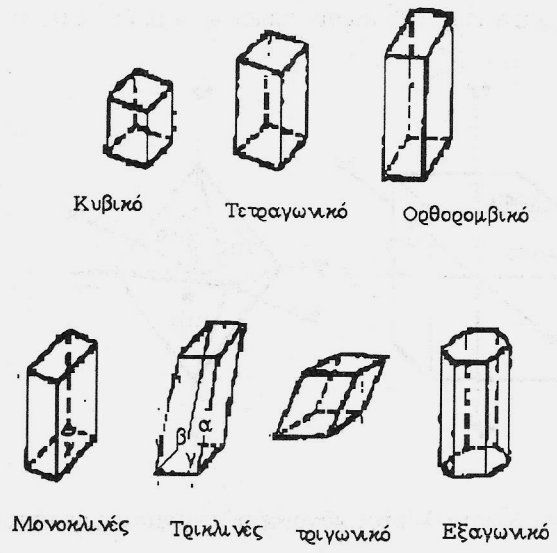
Ο γενικά αποδεκτός συμβολισμός των δεικτών Miller υποθέτει ότι οι τριάδες (h, k, l) παριστάνουν μια κρυσταλλική έδρα ή ένα κρυσταλλικό επίπεδο ενώ { h, k, l} παριστάνει μια κρυσταλλογραφική μορφή η οποία περιλαμβάνει όλες τις έδρες οι

οποίες είναι δυνατόν να παραχθούν από τα h, k, l με διεργασίες συμμετρίας στον κρύσταλλο. Το σχήμα 8-11 φαίνονται δύο απλοί κρύσταλλοι οι οποίοι ανήκουν στο κανονικό σύστημα.

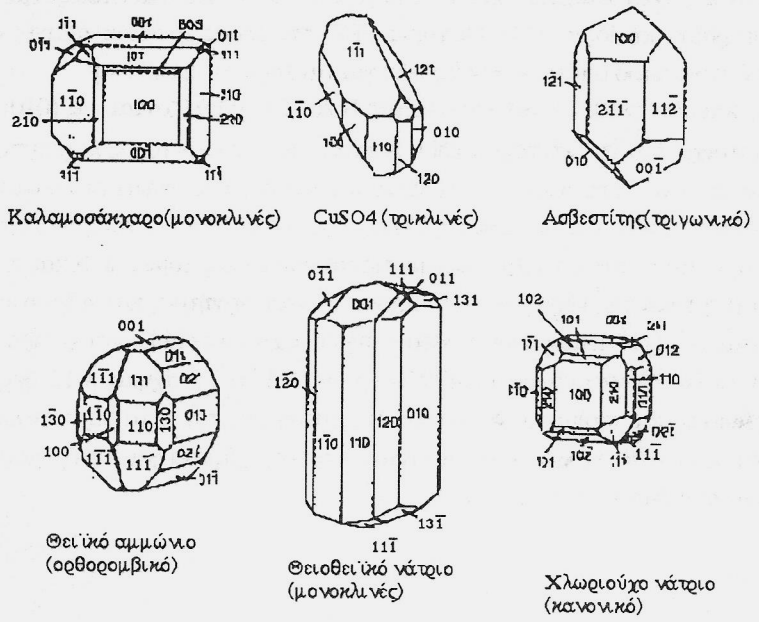


Σχήμα 8-11.: Απλοί κρύσταλλοι του κανονικού συστήματος με τους δείκτες Miller των εδρών τους.

Επειδή στον κύβο δεν υπάρχει έδρα με κλίση δεν είναι δυνατόν να επιλέξουμε μια έδρα ως παραμετική έδρα (111). Οι τομές (YZ) της έδρας Α στους άξονες (yz) βρίσκονται στο άπειρο οπότε οι δείκτερ h,k,l για την έδρα αυτή θα είναι a/ a, b/ ∞, και c/∞ ή (101). Ανάλογα οι έδρες Β και Γ συμβολίζονται ως (010) και (001) αντίστοιχα. Για το οκτάεδρο η έδρα Α επιλέγεται αυθαίρετα ως παραμετρικό επίπεδο και παίρνει τους δείκτες (111). Επειδή ο κρύσταλλος ανήκει στο κανονικό σύστημα οι τομές των αξόνων από τις άλλες έδρες είναι ίσες ως προς το μέγεθος μεν αλλά όχι και ως προς το πρόσημο με τις παραμετρικές τομές a, b και c. Για παράδειγμα η τομή της έδρας Β στον άξονα z είναι αρνητική και η έδρα αυτή συμβολίζεται ως (11$\bar{1}$). Παρομοίως η έδρα Γ συμβολίζεται ως (1$\bar{1}$1), και η έδρα Δ η οποία δεν φαίνεται στο σχήμα συμβολίζεται ως ($1\bar{1}\bar{1}$). Το σχήμα 8-12 δείχνει μερικά γεωμετρικά σχήματα τα οποία παριστάνουν τα επτά κρυσταλλικά συστήματα ενώ στο σχήμα 8-13 δίνονται μερικές χαρακτηριστικές μορφές κρυστάλλων συνήθων ενώσεων.

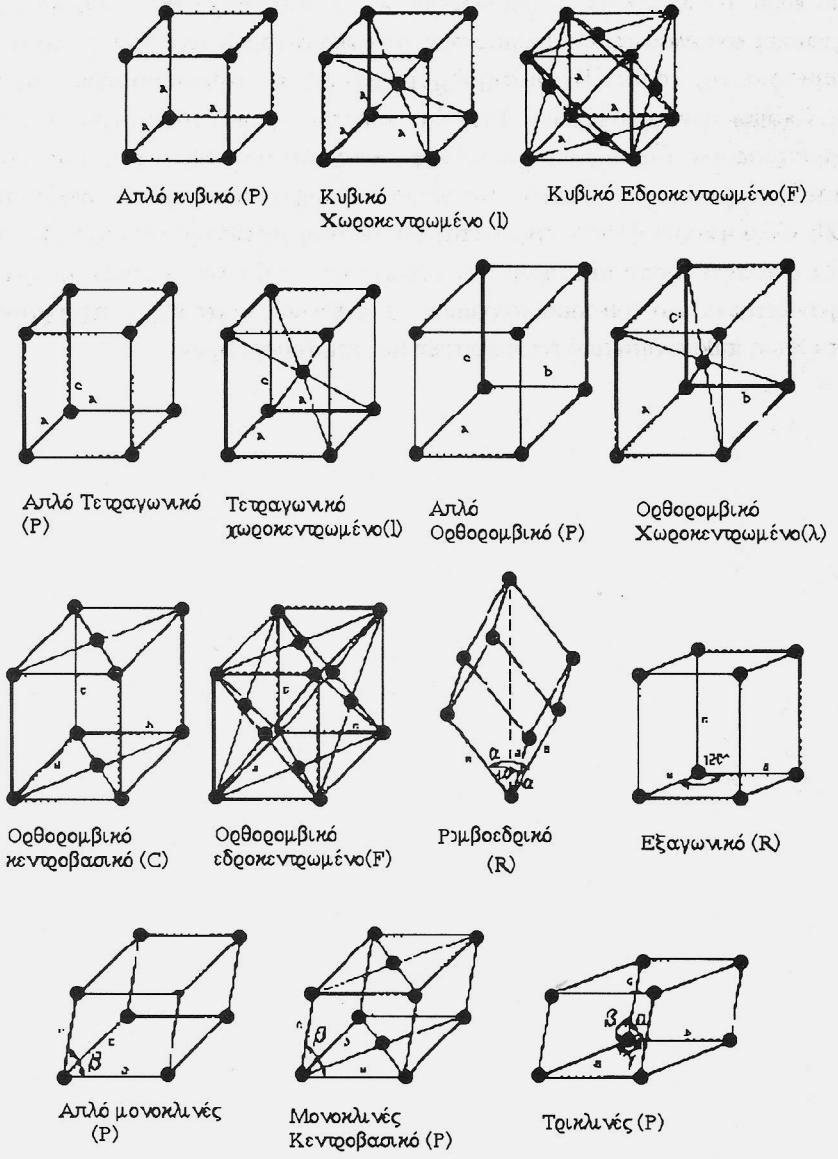


Σχήμα 8-12.: Τα επτά κρυσταλλικά συστήματα



Σχήμα 8-13.: Χαρακτηριστικές μορφές κρυστάλλων

στο σχήμα 8-14 παρουσιάζονται οι 14 δυνατοί, διαφορετικοί τρόποι διατάξεως των δομικών λίθων στα κρυσταλλικά πλέγματα (Πλέγματα Bravais).



σχήμα 8-14: Κρυσταλλικά πλέγματα Bravais

Σε μερικές περιπτώσεις είναι δυνατόν να βρούμε κρυστάλλους που διαθέτουν επίπεδες έδρες οι οποίες φαίνονται να είναι κρυσταλλογραφικά επίπεδα και ακολουθούν την συμμετρία του κρυστάλλου. Οι έδρες αυτές όμως δεν είναι δυνατόν να περιγραφούν με απλούς δείκτες. Οι έδρες αυτές ονομάζονται **γειτονικές έδρες (vicinal faces)**. Μια απλή μέθοδος για την διαπίστωση της παρουσίας τέτοιων εδρών είναι η παρατήρηση της ανάκλασης μιας λεπτής δέσμης φωτός πάνω

στην έδρα αν υπάρχουν για παράδειγμα 4 γειτονικές έδρες θα υπάρξουν και 4 σημειακές ανακλάσεις. Ο αριθμός των γειτονικών εδρών αντιστοιχεί προς την συμμετρία της έδρας. Η ιδιότητα αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ταξινόμηση των κρυστάλλων. Ετσι για παράδειγμα, μια έδρα κύβου (άξονας συμμετρίας 4ης τάξεως) μπορεί να εμφανισθεί ότι αποτελείται από μια πολύ επίπεδη τετράπλευρη πυραμίδα της οποίας η βάση είναι το πραγματικό επίπεδο (100), αλλά η κορυφή της δεν βρίσκεται κατ' ανάγκη στο κέντρο της έδρας. Επίσης, κατά ανάλογο τρόπο μια οκταεδρική έδρα (συμμετρία 3ης τάξεως) μπορεί να εμφανίζεται σε μια τριεδρική πυραμίδα. Η γειτονικές αυτές έδρες, προέρχονται κατά πάσα πιθανότητα από την ανάπτυξη των επιμέρους εδρών.

9. ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΝΕΩΝ ΠΥΡΗΝΩΝ ΚΑΙ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΦΑΣΕΩΣ ΣΕ ΣΥΝΕΧΕΣ ΜΕΣΟΝ

9.1. Κινητήρια δύναμη για την δημιουργία νέας φάσης σε συνεχές μέσον.

Τόσο στις φυσικές (π.χ. συμπύκνωση, κρυστάλλωση, μετατροπές φάσεων στην στερεά κατάσταση) όσο και στις χημικές (π.χ. ετερογενείς αντιδράσεις / διεργασίες το κοινό χαραστηριστικό είναι ο ενδιάμεσος σχηματισμός τρισδιάστατων πυρήνων μιας νέας φάσης. Ο σχηματισμός αυτός συνοδεύεται από μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας στου συστήματος. Σε ομογενή συστήματα στα οποία δεν σχηματίζονται πυρήνες της νέας φάσης, δεν λαμβάνει χώρα ούτε και ο σχηματισμός νέας φάσης έστω και αν από θερμοδυναμική άποψη υπάρχουν οι απαραίτητες προϋποθέσεις. Αν ένα σύστημα βρίσκεται σε μετασταθή ισορροπία (για παράδειγμα υπέρθερμα υγρά, υπέρτικτα υγρά, και υπέρκοροι ατμοί ή υπέρκορα διαλύματα) σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση το σύστημα μπορεί αυτό να παραμείνει στην κατάσταση αυτή χωρίς να αποκτά την ελάχιστη ελεύθερη ενέργεια την οποία προβλέπεται για την κατάσταση ισορροπίας. Στις περιπτώσεις αυτές, η εισαγωγή φύτρων (seeds) της νέας φάσης ή ακόμα και τοπικές μηχανικές διαταράξεις έχουν σαν αποτέλεσμα την δημιουργία της νέας φάσεως. Οταν συμβαίνει αυτό, το σύστημα μεταβαίνει στην κατάσταση πραγματικής θερμοδυναμικής ισορροπίας η οποία και αντιστοιχεί στην κατάσταση εκείνη στην οποία η ελεύθερη ενέργεια του συστήματος γίνεται ελάχιστη.

Η κινητήρια δύναμη για τις διεργασίες της κρυσταλλώσεως (δημιουργία νέων πυρήνων, καταβύθιση, κρυσταλλική ανάπτυξη, εναπόθεση κλπ.) είναι η διαφορά ελεύθερας ενεργείας μεταξύ της υπέρκορης ή υπέρψυκτης φάσης από την ελεύθερη ενέργεια της νεάς φάσεως η οποία σχηματίζεται. Για την συμπύκνωση από την αέρια κατάσταση η διαφορά ελευθέρας ενεργείας δίνεται από την σχέση 9-1

$$\Delta G_v = G_m - G_s = nRT\ln(P / P_o) \qquad (9\text{-}1)$$

όπου G_m και G_S οι ελεύθερες ενέργειες του μέσου μέσα στο οποίο σχηματίζεται η νέα φάση και της στερεάς καταστάσεως αντίστοιχα, ενώ P και P_O είναι οι τάσεις ατμών στον υπέρκορο ατμό και στην ισορροπία αντίστοιχα, R η σταθερά των αερίων, T η απόλυτη θερμοκρασία και n ο αριθμός των ιόντων τα οποία συγκροτούν ένα σωματίδιο της νέας φάσης. Σε περίπτωση που το μέσον είναι διάλυμα η εξίσωση (9-1) γίνεται:

$$\Delta G_v = nRT \ln(\alpha / \alpha_o) = nRT[\ln(f / f_o) + \ln(c / c_o)] \quad (9\text{-}2)$$

όπου α και α_O οι ενεργότητες στο υπέρκορο και στο κορεσμένο διάλυμα αντίστοιχα, ενώ f και f_O είναι οι αντίστοιχοι συντελεστές ενεργότητος και c, c_O οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις. Για μικρές τιμές του υπερκορεσμού, $f/f_O \sim 1$ οπότε :

$$\Delta G_v = nRT \ln(c / c_o) \quad (9\text{-}3)$$

κατά την κρυστάλλωση σε τήγματα και διαλύματα, η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας είναι:

$$\Delta G_v = \Delta H - T\Delta S \quad (9\text{-}4)$$

όπου ΔΗ είναι η ενθαλπία τήξεως ή διαλύσεως και ΔS η αντίστοιχη μεταβολή εντροπίας. Στην κατάσταση ισορροπίας:

$$\Delta S = \Delta H / T_o \quad (9\text{-}5)$$

Σε καταστάσεις απομακρυσμένες από την ισορροπία, από τις εξισώσεις (9-4), (9-5) έχουμε:

$$\Delta G_v = \Delta H - T\frac{\Delta H}{T_o} = \Delta H\frac{\Delta T}{T_o} \quad (9\text{-}6)$$

Δεδομένου ότι για ένα σύστημα i συστατικών:

$$\Delta G = \sum \Delta\mu_i n_i \quad (9\text{-}7)$$

θα είναι και:

$$\Delta\mu = kT \ln(P / P_o) \quad (9\text{-}8\alpha)$$

$$\Delta\mu = kT \ln(c / c_o) \quad (9\text{-}8\beta)$$

και $$\Delta\mu = \Delta H \Delta T / T_o n \quad (9\text{-}8\gamma)$$

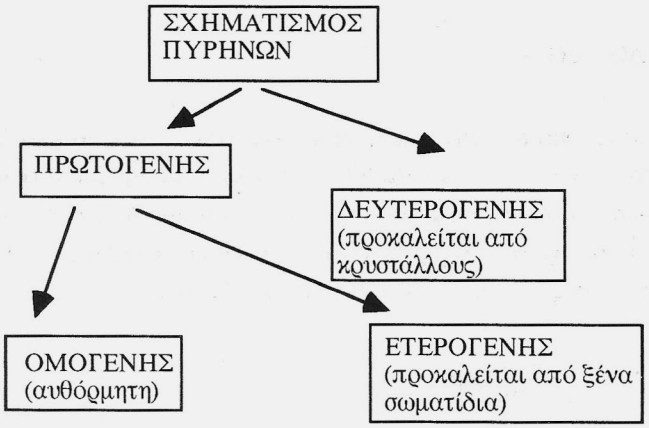
Συμβολίζοντας τον υπερκορεσμό c/c_O ή P/P_O με S και την απόλυτη τιμή του υπερκορεσμού σ=(s-1) οι εξισώσεις (9-8α), (9-8β) γράφονται ως:

$$\Delta\mu = kT \ln(1 + \sigma) \quad (9\text{-}9)$$

Ενώ για μικρές τιμές του σ, $\ln(1+\sigma) \approx \sigma$:

$$\frac{\Delta\mu}{kT} = \sigma \qquad (9\text{-}9a)$$

Οι διεργασίες σχηματισμού πυρήνων σε συστήματα τα οποία είναι υπέρκορα διακρίνονται στα είδη τα οποία παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα:



Ο σχηματισμός των πυρήνων της νέας φάσεως στην μητρική φάση (ομογενής) προϋποθέτει την δημιουργία επαρκώς υψηλού υπερκορεσμού. Σε υπέρκορα ομογενή συστήματα οι πυρήνες της νέας φάσεως μπορούν να σχηματίζονται και να επαναδιαλύονται λόγω στατιστικών διακυμάνσεων. Υπάρχει όμως σημαντική πιθανότητα, μερικά γειτονικά συγκροτήματα σωματιδίων (μορίων) να αποκτήσουν αρκετή ενέργεια ώστε να σχηματισθούν σταθεροί τρισδιάστατοι πυρήνες της νέας φάσεως. Παρόλο ότι ο ομογενής σχηματισμός νέων πυρήνων έχει θεμελιώδη σημασία για την διεργασία του σχηματισμού νέων πυρήνων (πυρηνογένηση -nucleation), στην πράξη, στις περισσότερες περιπτώσεις η πυρηνογένεση είναι ετερογενής. Κατά τον ετερογενή σχηματισμό νέων πυρήνων οι νέοι πυρήνες σχηματίζονται όταν υπάρχουν ορισμένες θέσεις, τέτοιες ώστε να καταλύεται ο σχηματισμός πυρήνων της νέας φάσεως. Η ενέργεια ενεργοποιήσεως στην ετερογενή πυρηνογένηση είναι μικρότερη από την αντίστοιχη της ομογενούς και λαμβάνει χώραν σε χαμηλότερους βαθμούς υπερκορεσμού.

9.2. Ομογενής πυρηνογένεση

Η πυρηνογένεση, έχει θεμελιωθεί από θερμοδυναμική άποψη από τους Gibbs και Volmer [M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung (Steinkopff, Leipzig 1939]. Στην ομογενή πυρηνογένεση, υποτίθεται ότι η διεργασία λαμβάνει χώρα χωρίς την παρουσία ακαθαρσιών. Η δημιουργία ενός νέου πυρήνα της νέας φάσεως συνοδεύεται από μια μεταβολή της ελευθέρας ενέργειας του συστήματος. Η μεταβολή αυτή αποτελείται από συνεισφορές λόγω του σχηματισμού νέου όγκου (ΔG_V) και νέας επιφάνειας της σχηματιζομένης φάσεως ΔG_S. Ετσι, η ολική μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας θα είναι:

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s \qquad (9\text{-}10)$$

Η μεταβολή της ελευθέρας ενέργειας η οποία αντιστοιχεί στον αυξανόμενο όγκο του νέου πυρήνα , ΔG_V, είναι αρνητική λόγω του ότι η μεταβολή αυτή συνοδεύει την μετάπτωση από μια ασταθή σε μια σταθερή κατάσταση. Αν υποθέσουμε ότι το σχήμα των σχηματιζόμενων πυρήνων είναι σφαιρικό με ακτίνα r, η αντίστοιχη συνεισφορά στην μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας θα είναι:

$$\Delta G_v = \left(-\frac{4\pi r^3}{3\upsilon}\right)\Delta\mu \qquad (9\text{-}11)$$

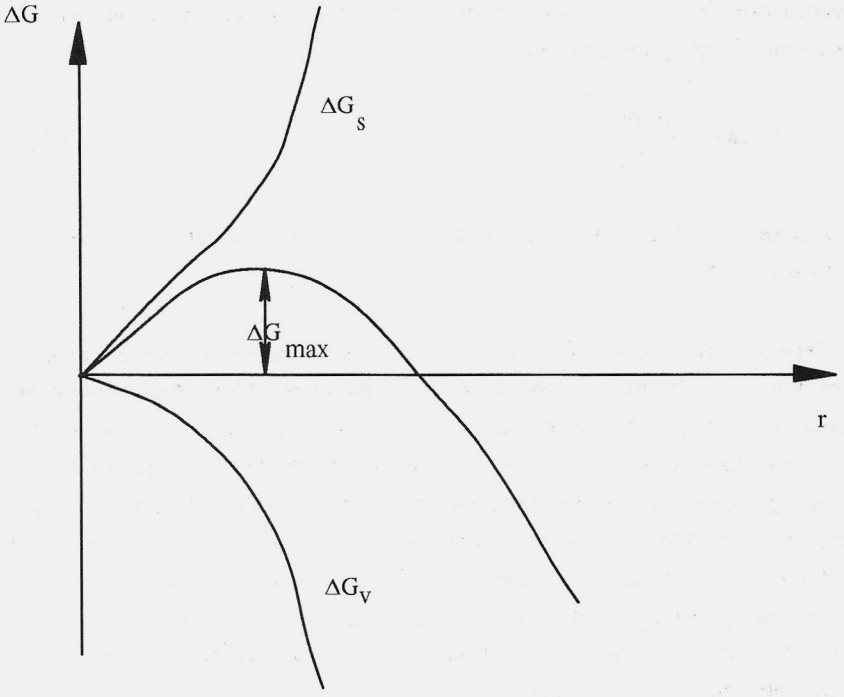
όπου υ ο μοριακός όγκος της νέας φάσεως. Η εξίσωση (9-11) είναι μια άλλη έκφραση των εξισώσεων (9-1) και (9-3) όπου ο όρος $4\pi r^3 / 3\upsilon$ είναι ο αριθμός n των ιόντων τα οποία απαρτίζουν ένα μόριο και το Δμ δίνεται από την εξίσωση (9-8). Η συνιστώσα της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας λόγω της δημιουργίας νέας επιφανείας του σχηματιζόμενου νέου πυρήνα είναι θετική πάντοτε και δίνεται από την:

$$\Delta G_s = 4\pi r^2\gamma \qquad (9\text{-}12)$$

όπου γ είναι η διεπιφανειακή τάση. Λόγω των μικρών διαστάσεων των πυρήνων (τάξη μερικών νανομέτρων) η σχετική μεταβολή της επιφανείας τους προς τον όγκο είναι σχετικά πολύ υψηλή. Αυτό έχει σαν συνέπεια, η συνιστώσα η οποία αντιστοιχεί στην δημιουργία νέας επιφανείας να είναι η κύρια συνιστώσα στην ολική μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας:

$$\Delta G = 4\pi r^2\gamma - \frac{4\pi r^3}{3\upsilon}\Delta r \qquad (9\text{-}13)$$

Η φυσική σημασία της εξισώσεως (9-13) φαίνεται καλύτερα στο σχήμα 9-1 το οποίο δείχνει την εξάρτηση της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας ΔG από την ακτίνα r.



Σχήμα 9-1. Μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας ΔG ενός υπέρκορου μέσου και των συνεισφορών της κατά τον σχηματισμό ενός νέου πυρήνα.

Οπως φαίνεται στο σχήμα η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας παρουσιάζει ένα μέγιστο το οποίο αντιστοιχεί σε μια ακτίνα r*, την **κρίσιμο ακτίνα.** Για r<r* οι σχηματιζόμενοι πυρήνες είναι ασταθείς και διαλύονται επειδή η αύξησή των οδηγεί στην αύξηση της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας. Για r>r* οι σχηματιζόμενοι πυρήνες είναι σταθεροί καθώς η περαιτέρω αύξησή τους οδηγεί σε μείωση της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας. Η μέγιστη τιμή της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας στην οποία αντιστοιχούν οι σταθεροί κρίσιμοι πυρήνες δίνεται από την συνθήκη μεγίστου:

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = 0 \qquad (9\text{-}14)$$

από όπου

$$r^* = \frac{2\gamma\upsilon}{\Delta\mu} \qquad (9\text{-}15)$$

Αντικατάσταση της (9-15) στην (9-13) δίνει για την κρίσιμη ελεύθερη ενέργεια για τον σχηματισμό κρίσιμων πυρήνων:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3\upsilon^2}{3(\Delta\mu)^2} \qquad (9\text{-}16)$$

ο συντελεστής 15π/ 3 είναι συντελεστής σχήματος ο οποίος αντιστοιχεί σε πυρήνες σφαιρικού σχήματος.

9.3.3. Θεωρία των διακυμάνσεων για την ομοιογενή πυρηνογένηση

Οι Volmer και Weber ανέπτυξαν την **θεωρία των διακυμάνσεων** προκειμένου να ερμηνεύσουν τον σχηματισμό των πυρήνων. Σύμφωνα με την θεωρία αυτή παράμετροι χαρακτηριστικές του θερμοδυναμικού συστήματος όπως η πίεση, η θερμοκρασία και η εντροπία είναι δυνατόν να λαμβάνουν διάφορες τιμές σε διάφορα μέρη του συστήματος. Κατά συνέπεια όταν ο υπερκορεσμός ή η υπέρψυξη είναι πολύ μικρές είναι δυνατόν 2, 3 ή και περισσότερα μεμονωμένα μόρια να συνέρχονται και να σχηματίσουν συσσωματώματα. Κατ' αυτόν τον τρόπο ο σχηματισμός των πυρήνων από n άτομα ή μόρια μπορεί να παρασταθεί από τις παρακάτω διμοριακές αντιδράσεις

$$\begin{aligned} &A_1 + A_1 \rightarrow A_2 \\ &A_2 + A_1 \rightarrow A_3 \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots \\ &A_{N-1} + A_1 \rightarrow A_N \end{aligned} \qquad (9\text{-}17)$$

Αντιδράσεις του τύπου

$$\begin{aligned} &NA_1 \rightarrow A_N \\ &A_j + A_g \rightarrow A_{i+J} \end{aligned} \qquad (9\text{-}18)$$

(όπου i=2,3,..., j=2,3,...) είναι μάλλον απίθανο να συμβούν και αγνοούνται. Οι Volmer και Weber υπέθεσαν ότι η συγκέντρωση των συσσωματωμάτων στους υπέρθερμους ατμούς βρίσκεται σε ισορροπία με τον ατμών και ότι η προσπαθείσα ταχύτητα (προς τα αριστερά δηλαδή) μπορεί να αγνοηθεί. Υπό αυτές τις συνθήκες η συχνότητα πυρηνογενέσεως , J, ανά μονάδα όγκου είναι η συχνότητα συγκρούσεως ανεξαρτήτως μορίων τα συσσωματώματα τα οποία έχουν διαστάσεις

ίσες με μια κρίσιμη διάσταση ένα τρισδιάστατο συσσωμάτωμα μπορεί να σταθεροποιηθεί με την προϋπόθεση ότι το μέγεθός του είναι ίσο με το κρίσιμο μέγεθος. Προκειμένου να συμβεί κάτι τέτοιο θα πρέπει να υπερτιμηθεί ένα ενεργειακό φράγμα ίσο προς την τιμή της κρίσιμης μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας, ΔJ (i*). Το ΔJ(i*) επιτυγχάνεται εάν ο αριθμός των συσσωματωμάτων n(i*) βρίσκεται σε ισορροπία με αριθμών μορίων ίσο προς n ανά μονάδα όγκου. Η συνθήκη για την ισορροπία αυτή είναι:

$$J = Z_c A n(i^*) \qquad (9\text{-}19)$$

όπου η συχνότητα συγκρούσεων των μορίων με την μονάδα επιφανείας του πυρήνα:

$$Z_c = P / (2\pi m k T)^{1/2} \qquad (9\text{-}19\alpha)$$

Α είανι η επιφάνεια του πυρήνα, n(i*) ο αριθμός των συσσωμάτων ανά μονάδα όγκου, P η πίεση και m η μάζα ενός μορίου.

$$n(i^*) = n \exp[-\Delta G(i^*) / kT] \qquad (9\text{-}20)$$

Αντικαθιστώντας την (9-20) στην (9-19) έχουμε

$$J = Z_c A n \exp\left(-\frac{\Delta G(i^*)}{kT}\right) \qquad (9\text{-}21)$$

Οι Becker και Döring επεξέτειναν την θεωρία των Volmer και Weber λαμβάνοντας υπόψη τους και τις αντιδράσεις προς τα αριστερά (9-17). Υπολόγισαν τις πραγματικές συγκεντρώσεις των πυρήνων οι οποίες αντιστοιχούν σε μια κατάσταση αντί της ισορροπίας. Η πραγματική συγκέντρωση των πυρήνων, n(i) είναι πολύ μικρότερη από την συγκέντρωση ισορροπίας, n(i*), επειδή οι πυρήνες οι οποίοι αποκτούν διαστάσεις ίσες προς τις κρίσιμες αναπτύσσονται γρήγορα σε μακροσκοπικές διαστάσεις. Σύμφωνα με τον Becker και Döring η συχνότητα πυρηνοποιήσεως, J, δίνεται από την

$$J = Z_c n A g \alpha_c \exp[-\Delta G(i^*) / kT] \qquad (9\text{-}.22)$$

όπου $g = (-\upsilon \Delta\mu / 2\pi i^* kT)^{1/2}$ α_C είναι μαι παράμετρος διατάξεως (α μικρότερο ή ίσο του ένα) i* είναι ο κρίσιμος αριθμός μορίων τα οποία απαρτίζουν ένα κρίσιμο πυρήνα και υ είναι ο μοριακός όγκος του υγρού.

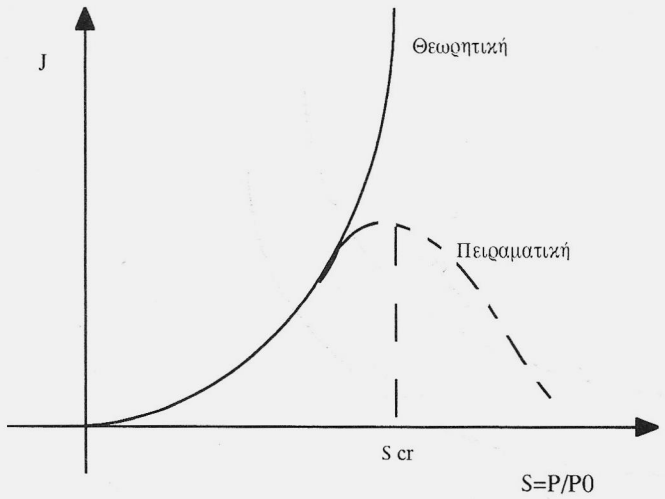
Η εξίσωση (9-22) είναι η ίδια με την (9-21) η οποία εξήχθει από τους Volmer και Weber εάν παραλείψουμε την παράμετρο ga_c. Ετσι μπορούμε να γράψουμε μια γενική εξίσωση η οποία συνδυάζει τις (9-21) και (9-22):

$$J = J_o \exp(-\Delta G^* / kT) \qquad (9\text{-}23)$$

στην εξίσωση (9-23) το $\Delta G^*=\Delta G^*(i^*)$, J_0 είναι μαι κινητική παράμετος η οποία περιλαμβάνει διάφορες σταθερές στους εκθετικούς όρους των εξισώσεων (9-21) και (9-22). Η ακτίνα του κρίσιμου τρισδιάστατου πυρήνα μπορεί να υπολογισθεί εάν η ταχύτητα πυρηνογεννέσεως ληφθεί ίση με την μονάδα. Εάν λάβουμε αυθαίρετα J=1 ανά μονάδα όγκου και ανά μονάδα χρόνου S την πλέον πιθανή ταχύτητα πυρηνογεννέσεως τότε από τις εξισώσεις (9-15), (9-16) και (9-22) μπορούμε να υπολογίσουμε την ακτίνα του κρίσιμου τρισδιάστατου πυρήνα ως εξής:

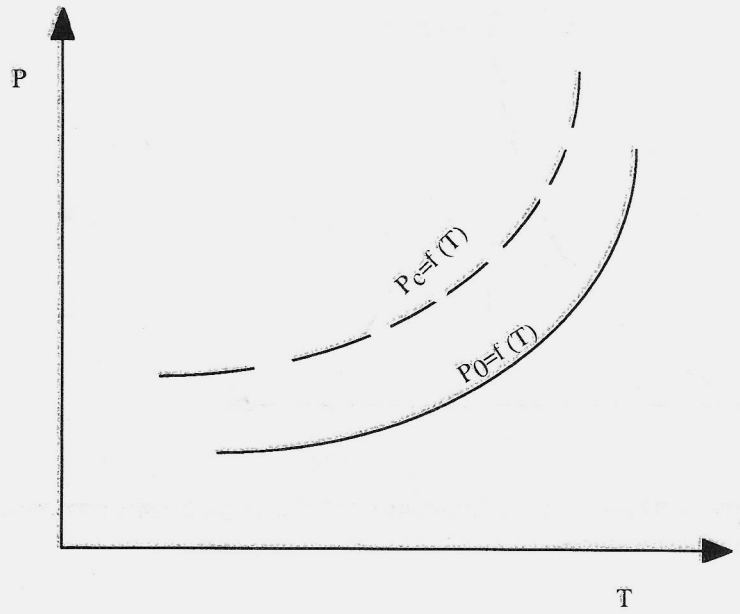
$$r^* = \left(\frac{3kT \ln(Z_c n A g \alpha_c}{4\pi\gamma} \right)^{1/2} \qquad (9\text{-}24)$$

η εξίσωση (9-24) μας δίδει την δυνατότητα να υπολογίσουμε τον αριθμό των πυρήνων οι οποίοι συνιστούν τον κρίσιμο πυρήνα. Ο αριθμός αυτός κυμαίνεται μεταξύ 50 έως 100 μόρια. Από θεωρητικούς υπολογισμούς της επιδράσεως της καμπυλότητας της διεπιφάνειας στην επιφανειακή τάση προκύπτει ότι το θερμοδυναμικό φράγμα ΔG^* για την πυρηνογέννεση υγρών σταγόνων είναι δυνατόν να είναι πολύ χαμηλότερο από εκείνο το οποίο προβλέπει η θεωρία Becker Döring. Με περαιτέρω μετασχηματισμούς της εξισώσεως (9-23) είναι δυνατόν να πετύχουμε μικρές μεταβολές στην τιμή της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας η οποία όμως δεν επηρεάζει την γενική μορφή της εξισώσεως (9-23). Η τιμή της J_0 για το σύστημα υγρού - ατμού υπολογίζεται ότι είναι 10^{25} cm^{-3} s^{-1}. Η γενικήμορφή της εξισώσεως για την ταχύτητα πυρηνογεννέσεως οδηγεί εις την χαρακτηριστική εξάρτηση της ταχύτητας πυρηνογεννέσεως J, από τον σχετικό υπερκορεσμό S. Σε τιμές του υπερκορεσμού S χαμηλότερες της κρίσιμης τιμής S_c η ταχύτητα πυρηνογεννέσεως, J, παραμένει πάρα πολύ μικρή. Σε τιμές όμως του σχετικού υπερκορεσμού S μεγαλύτερες του S_f η ταχύτητα πυρηνογεννέσεως αυξάνεται γρήγορα σε πολύ μεγάλες τιμές όπως φαίνεται στο σχήμα 9-2.



Σχήμα 9-2: Γραφική παράσταση της εξαρτήσεως της ταχύτητας πυρηνογεννέσεως από τον σχετικό υπερκορεσμό S.

Ετσι για παράδειγμα όταν έχουμε νερό στους 0° C λαμβάνονται: $J=10^{-82}$, 10^{-87}, $2x10^{-8}$, 0,15 και 10^{3} cm^{-3} s^{-1} για τιμές S=2, 3, 3.5, 4και 9-5 αντίστοιχα. Είναι φανερό ότι στο παράδειγμα αυτό η τιμή του S_c είναι περίπου 9- Η εξάρτηση της ταχύτητας πυρηνογεννέσεως από τον σχετικό υπερκορεσμό S δείχνει ότι η τιμή της ταχύτητας πυρηνογεννέσεως J εξαρτάται κατά βάση από τον εκθετικό όρο ενώ η τιμή της κινητική παραμέτρου J_0 έχει πολύ μικρή επίδραση στην τιμή της ταχύτητας J. Η κρίσιμη τιμή του σχειτκού υπερκοριεσμού S_c μπορεί συνεπώς να ορισθεί παίρνοντας αυθαίρετα την τιμή του S στην οποία η ταχύτητα J παίρνει μια τιμή J_c η οποία δεν είναι πολύ υψηλή. Η τιμή της ταχύτητας J_c η οποία επιλέγεται κατ' αυτόν τον τρόπο δεν έχει μεγάλη επίδραση στην υπολογιζόμενη τιμή του S_c. Για πρακτικούς λόγους λαμβάνεται $J_c=1$ cm^{-3} s^{-1}. Αν κάνουμε γραφική παράσταση των τιμών $b_c=S_c\, b_0$ οι οποίες υπολογίζονται για διαφορετικές θερμοκρασίες σε ένα διάγραμμα πίεσης θερμοκρασίας για κορεσμένο ατμό είναι δυνατόν να υπολογισθεί η καμπύλη κρίσιμου υπερκορεσμού πέρα από τον οποίο γινεται ομοιογενής πυρηνογέννεση του υγρού στους ατμούς του.



Σχήμα 9-3: Τάση ατμών κορεσμού b_0 και τάση ατμών b_c για τον κρίσιμο υπερκορεσμό.

Στην ζώνη του υπερκορεσμού όπως φαίνεται στο σχήμα 9-3 μεταξύ των γραμμών της τάσεως ατμών κορεσμού και του κρίσιμου υπερκορεσμού ο ατμός μπορεί να μείνει στην υπέρκορη κατάσταση για πολύ μεγάλο χρονικό δια΄στημα.

Θα πρέπει να υπογραμμισθεί ότι ελαττουμένης της θερμοκρασίας το ιξώδες ενός υπέρψυκτου υγρού αυξάνει ταχύτατα πράγμα το οποίο έχει σαν αποτέλεσμα την ελάττωση της ταχύτητας πυρηνογεννέσεως. Σύμφωνα με την θεωρία Becker Döring η ταχύτητα πυρηνογεννννέσεως αυξάνει με την υπέρψυξη. Αυτό σημαίνει ότι ελαττουμένης της θερμοκρασίας η ταχύτητα πυρηνογεννέσεως στην αρχή αυξάνεται και μετά αφού περάσει μια μέγιστη τιμή πέφτει προς το μηδέν (σχήμα 9-2). Ο σχηματισμός των πυρήνων δυσκολεύεται όσο αυξάνει το μέγεθος των μορίων τα οποία απαρτίζουν τον πυρήνα τόσο πιό περίπλοκη είναι η κρυσταλλικη δομή. Σε ακραίες περιπτώσεις των μεν ουσιών με πολύ υψηλές τιμές ιξώδους (π.χ. γυαλί) δεν επιτυγχάνεται κρυστάλλωση.

Η γενική μορφή της εξισώσεως η οποία περιγράφει την ταχύτητα πυρηνογεννέσεως και την εξάρτησή της από τον υπερκορεσμό (υπέρψυξη) είναι χαρακτηριστική και για άλλους διεργασίες σχηματισμού πυρήνων νέας φάσεως. (για παράδειγμα πυρηνογέννεση στερεών σε υπέρψυκτα υγρά και υπέρκορα διαλύματα φυσαλίδες αερίου σε υπέρθερμα υγρά κ.ο.κ). Η ιδέα της υπάρξεως

καμπύλης κρισίμου υπερκορεσμού είναι πολύ σημαντική για τις διεργασίες πυρηνογεννέσεως και σε άλλα συστήματα.

Εσωτερική συνέπεια της κλασσικής θεωρίας

Η κλασσική θεωρία της ομογενούς πυρηνογεννέσεως το συσσωμάτωμα τωνμορίων θεωρείται σαν μια σταγόνα της οποίας οι ιδιότητες της επιφανειακής τάσεως και της πυκνότητας είναι αντίστοιχες με εκείνες ενός υγρού. Η ελεύθερη ενέργεια της σταγόνας θεωρείται σύμφωνα με αυτή την αντίληψη ότι είναι το άθροισμα των ελευθέρων ενεργειών του ιδίου του αριθμού των ατόμων στο υγρό και της επιφανειακής ελεύθερης ενέργειας της σταγόνας. Σύμφωνα με αυτή την λογική υπολογίζουμε τον πυρήνων από την εξίσωση (9-20). Με την μορφή της εξισώσεως αυτής η κλασσική θεωρία εμφανίζει νέα εσωτερική ασυνέπεια. Η ασυνέπεια αυτή μπορεί να ξεπεραστεί διαιρώντας το n(i) δια του n(1) δηλαδή :

$$n(i) = n(1)\exp\left\{\frac{-\Delta G(i) - \Delta G(1)}{kT}\right\} \qquad (9\text{-}25)$$

10. Κρυσταλλική Ανάπτυξη

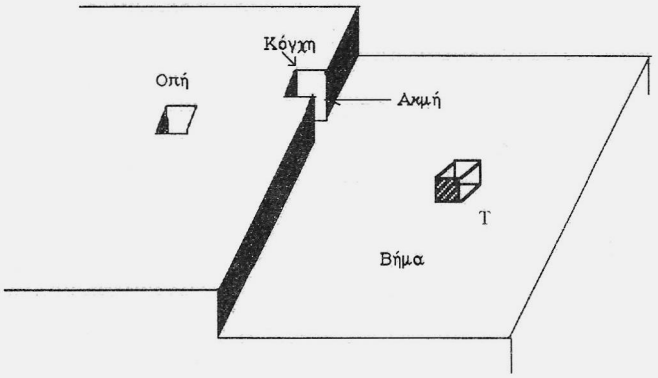
Η κρυστάλλωση τέθηκε σε επιστημονική βάση περί ατα τέλη του πργούμενου αιώνα με τις εργασίες των Curie (1885), Whitney (1897), Volmer (19922), Kossel (1927), Stranski (1928). Ανάλογα με την βασική θεώρηση της διεργασίας της κρυστάλλωσης αναπτύχθηκαν τρεις διαφορετικές προσεγγίσεις:

(i) Θερμοδυναμική. Η δόμηση των κρυστάλλων γίνεται με βάση κρυσταλλογραφικά και δομικά δεδομένα με στόχο την ελαχιστοποίηση της ενέργειας.

(ii) Η κρυστάλλωση θεωρείται σαν μια διεργασία κατά την οποία άοτμα ή μόρια από ένα συνεχές μέσον, ενσωματώνονται στον κρύσταλλο ο οποίος με τον τρόπο αυτό αναπτύσσεται. Αρχικά η προσθήκη των δομικών μονάδων θεωρήθηκε ότι γίνεται με τον σχηματισμό δισδιάστατων πυρήνων, ενώ αργότερα ο Frank (1949) εισήγαγε τον καθοριστικό ρόλο των ελικοειδών εξαρθρώσεων (screw dislocations).

(iiii) Η μεταφορά των δομικών μονάδων γίνεται από το συνεχές μέσον με διάχυση.

Στο σχήμα 10.1 φαίνονται οι διάφορες θέσεις στην επιφάνεια ενός κρυστάλλου, στις οποίες είναι δυνατόν να γίνει η μεταφορά των δομικών μονάδων



Σχήμα 10.1. Η επιφάνεια ενός αναπτυσσόμενου κρυστάλλου και οι πιθανές θέσεις ενσωμάτωσης δομικών μονάδων

Αν υποθέσουμε ότι μια δομική μονάδα έχει απλό κυβικό σχήμα, και η αντίστοιχη ενέργεια σύνδεσης σε μια ενεργή θέση ανά ζεύγος αλληλεπιδράσεως του κρυστάλλου είναι φ_1 στην θέση K η ενέργεια θα είναι $3\varphi_1$ (αλληλεπίδραση κυβικής δομικής μονάδας - επιφάνειας κρυστάλλυ σε τρία σημεία) ενώ στην θέση 1 θα είναι $2\varphi_1$. Η πιθανότητα συγκράτησης μιας δομικής μονάδας σε μια θέση θα είναι ανάλογη του όρου $\exp(n\varphi/R_gT)$ όπου n ο αριθμός των σχηματιζομένων

δεσμών φ η ενέργεια ανά δεσμό, R_g η σταθερά των αερίων και T η απόλυτη θερμοκρασία. Οπως είναι φανερό, η πιθανότητα συγκράτησης στην θέση K είναι μεγαλύτερη και θέσεις αυτού του είδους αναμένεται ότι θα συνεισφέρουν περισσότερο, τόσο στην ταχύτητα μετατοπίσεως του βήματος, υ, στην επιφάνεια του κρυστάλλου, όσο και στην μετατόπιση της επιφάνειας στην κατακόρυφο διεύθυνση. Η πιθανότητα συγκράτησης της δομικής μονάδας στην θέση T πάλι είναι αμελητέα. Η διεργασία της κρυσταλλώσεως μπορεί να υποτεθεί ότι λαμβάνει χώρα μέσω των εξής σταδίων:

(α) Μεταφροά δομικών μονάδων στην επιφάνεια του αναπτυσσόμενου κρυστάλλου.

(β) Συγκράτηση των ατόμων σε θέσεις του τύπου T (τυχούσα θέση σε βήμα στην επιφάνεια του κρυστάλλου).

(γ) Διάχυση στην επιφάνεια του βήματος και συγκράτηση σε θέσεις τύπου L.

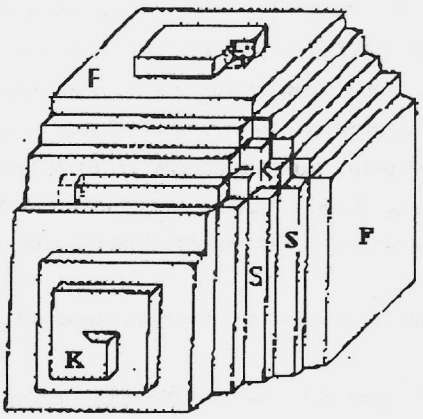
(δ) Μεταφορά σε κόγχες (θέσεις K) οι οποίες είναι ενεργειακά πιό ευνοϊκές και ενσωμάτωσή τους στο βήμα.

(ε) Μεταφορά θερμότητος αντιδράσεως και μορίων διαλύτου από τα άτομα ή μόρια τα οποία αποτελούν τις δομικές μονάδες.

Παρόλο ότι όλα τα παραπάνω βήματα (α-ε) είναι δυνατόν να συμβαίνουν παράλληλα, το βραδύτερο από αυτά καθορίζει την ταχύτητα της αντιδράσεως.

10.1. Διαφασικές επιφάνειες κρυστάλλου - συνεχούς μέσου

Οι κρύσταλλοι κατά κανόνα ορίζονται από επίπεδες έδρες, οι οποίες διακρίνονται σε απλές και σύνθετες. Εδρες οι οποίες αποκλίνουν κατά μικρές γωνίες ως προς την κατεύθυνσή τους στο χώρο από τις απλές έδρες ονομάζονται γειτονικές έδρες. Σύμφωνα με την ταξινόμηση του Hartman, οι έδρες των κρυστάλλων χαρακτηρίζονται ως F (επίπεδες, flat), S (βηματικές, stepped) και K (με σχηματισμούς κογχών, kinked). Οι έδρες F περιέχουν τουλάχιστον δύο σύνολα αλυσίδων ατόμων με περιοδικούς δεσμούς (PBC, periodic bond chains), οι S ένα PBC ενώ οι K κανένα. Ετσι, οι απλές έδρες με την ελάχιστη ενέργεια είναι έδρες τύπου F ενώ οι S και K είναι είτε γειτονικές ή σύνθετες έδρες. Αν η διαφασική επιφάνεια στερεού - ρευστού θεωρηθεί ότι αποτελείται από διαδοχικά στρώματα ατόμων, υπάρχουν δύο δυνατότητες για την μετάβαση από την μία φάση στην άλλη: Η διάκριση των δύο φάσεων να είναι σαφής ή να γίνεται βραδέως και να μην είναι σαφής. Στις περιπτώσεις αυτές έχουμε σαφείς και διάχυτες διαφασικές επιφάνεις αντίστοιχα.



Σχήμα 10.2: Τύποι κρυσταλλικών εδρών

Οι σαφείς διαφασικές επιφάνειες διακρίνονται σε ατομική κλίμακα σε λείες (flat) ή ανώμαλες (rough). Στις λείες διεπιφάνεις για να γίνει δισδιάστατη πυρηνογένεση θα πρέπει να δημιουργηθούν οι κατάλληλες κόγχες (ενεργά κέντρα). Στην περίπτωση των ανώμαλων επιφανειών υπάρχουν πάντοτε ενεργά κέντρα για την ενσωμάτωση των δομικών μονάδων.

Στην συνέχεια, θα αναπτυχθούν οι θεωρίες για την κινητική της κρυσταλλικής αναπτύξεως σε σαφείς διαφασικές επιφάνειες είτε λείες είτε ανώμαλες.

10.2. Κινητική κρυστάλλωσης λείων εδρών με ατέλειες

Σύμφωνα με τα μοντέλα δισδιάστατης επιφανειακής πυρηνογένεσης, προβλέπεται ότι απαιτούνται υπερκορεσμοί της τάξεως του 25-50% προκειμένου να παρατηρηθεί εμφανώς κρυσταλλική ανάπτυξη. Τα πειραματικά όμως δεδομένα αποδεικνύουν ότι έχουν μετρηθεί ταχύτητες κρυσταλλικής αναπτύξεως σε πολύ χαμηλούς βαθμούς υπερκορεσμού. Προκειμένου να εξηγηθεί η διαφωνία αυτή μεταξύ των πειραματικών αποτελεσμάτων και των θεωρητικών προβλέψεων ο Frank πρότεινε την εξήγηση ότι η κρυστάλλωση σε χαμηλούς βαθμούς υπερκορεσμού οφείλεται σε ατέλειες των κρυστάλλων. Συγκεκριμένα, πρότεινε ότι υπάρχουν ελικοειδείς εξαρθρώσεις, οι οποίες αποτελούν μόνιμες πηγές βημάτων, τα οποία απαιτούνται για την ενσωμάτωση των δομικών μονάδων. Με τον τρόπο αυτό δεν απαιτείται ο σχηματισμός δισδιάστατων πυρήνων. Οι ελικοειδείς εξαρθρώσεις είναι ατομικών διαστάσεων βήματα τα οποία έχουν μορφή έλικος. Οταν σχηματισθούν αυτού του είδους οι εξαρθρώσεις η κρυστάλλωση συνεχίζεται στις ατέλειες αυτές με μια ατέρμονη πρσθήκη δομικών μονάδων.

10.3.Θεωρία Burton, Carbrera, Frank (BCF)

Θα εξετάσουμε στην συνέχεια την κρυσταλλική ανάπτυξη σε μια ελικοειδή εξάρθρωση από τον ατμό. Ο υπερκορεσμός, σ, στη μητρική φάση δίνεται από την:

$$\sigma = \frac{p - p_0}{p_0} \qquad (10\text{-}1)$$

όπου p και p_0 οι τάσεις ατμών στην κυρίως φάση και στην ισορροπία αντίστοιχα. Αν ο υπερκορεσμός εκφρασθεί συναρτήσει της συγκεντρώσεως των ροφημένων μορίων στην επιφάνεια:

$$\sigma = \frac{n_{so} - n_s}{n_{so}} \qquad (10\text{-}2)$$

όπου n_S και n_{SO} οι συγκεντρώσεις των μορίων που έχουν προσροφηθεί στην επιφάνεια και στην κατάσταση ισορροπίας αντίστοιχα. Η μέση μετατόπιση, λ_S, ενός προσροφημένου μορίου από μια τυχούσα θέση T στην επίπεδη επιφάνεια ενός βήματος, συνδέεται με τον μέσο χρόνο παραμονής της, τ_S στην επιφάνεια με τη σχέση του Einstein:

$$\lambda_s^2 = D_s \tau_s \qquad (10\text{-}3)$$

όπου D_S ο συντελεστής επιφανειακής διάχυσης:

$$D_s = \alpha^2 \nu' \exp(-E_s / kT) \qquad (10\text{-}4)$$

και

$$1/\tau_s = \nu \exp(-W_s / kT) \qquad (10\text{-}5)$$

όπου η E_S είναι η ενέργεια ενεργοποιήσεως γαι την μετακίνηση μιας δομικής μονάδας από την θέση T στο πλησιέστερο ενεργό κέντρο, α, είναι η απόσταση μεταξύ δύο γειτονικών ενεργών κέντρων και W_S η ενέργεια η οποία χρειάζεται για την εκρόφηση της μονάδας από την θέση T στην κυρίως φάση και ν, ν' είναι συντελεστές συχνότητας (10^{13} s^{-1} για μονοατομικές ουσίες). Με τη υπόθεση ότι ν≈ν' :

$$\lambda_s = \alpha \exp\{(W_s - E_s)/2kT\} \qquad (10\text{-}6)$$

Η ολική ενέργεια εξάτμισης μιας δομικής μονάδας από την επιφάνεια στην κυρίως φάση είναι:

$$W = W_s + W_s' \qquad (10\text{-}7)$$

όπου W_S' η ενέργεια που απαιτείται για την απομάκρυνση μιας δομικής μονάδας από μια κόγχη σε ένα βήμα σε μια θέση T στη επιφάνεια.

Η επιφανειακή διάχυση είναι το καθορίζον την ταχύτητα στάδιο αν $\lambda_S > a$.

Στο μοντέλο BCF για κρυσταλλική ανάπτυξη από τον ατμό υποτίθεται ότι η διάχυση από τον ατμό (κυρίως φάση) είναι τόσο γρήγορη ώστε $\sigma_S = \sigma$ για θέσεις που βρίσκονται μακρυά από το βήμα (Σχήμα 10.1). Ενα βήμα έχει έναν σταθερό αριθμό

ενεργών κέντρων τα οποία απέχουν μεταξύ τους x0. Ανάλογα συνεπώς με την σχέση μεταξύ y0 και λ_S και μεταξύ λ_S και x0, η ταχύτητα μετατοπίσεως των βημάτων καθορίζεται από τις παρακάτω περιπτώσεις:

(α) Ταχύτητα μετατοπίσεως βήματος

Οταν η απόσταση μεταξύ δύο βημάτων (εύρος βήματος) είναι πολύ μεγάλη, πράγμα που συμβαίνει σε χαμηλές τιμές υπερκορεσμού, δηλαδή όταν $y_0 >> \lambda_S$, τα πεδία διάχυσης γύρω από τις προσροφημένες δομικές μονάδες δεν αλληλεπικαλύπτονται με αποτέλεσμα να είναι ορθή η υπόθεση ότι κάθε βήμα είναι ανεξάρτητο του άλλου. Η μετατόπιση των βημάτων μπορεί να εκφρασθεί με την βοήθεια της ροής, j_υ, των δομικών μονάδων (μορίων) από τον ατμό προς την επιφάνεια ακαι από την ροή, j_S, των μορίων που είναι ροφημένα στην επιφάνεια προς τα βήματα του κρυστάλλου. Οι ροές είναι:

$$j_\upsilon = (\sigma - \sigma_s) n_{s0} / \tau_s = n_{s0} \psi / \tau \qquad (10\text{-}8)$$

και

$$j_s = -D_s \text{grad} n_s = D_s n_{so} \text{grad} \psi \qquad (10\text{-}9)$$

όπου $\psi = \sigma - \sigma_S$. Υποθέτοντας σταθερή κατανομή των προσροφημένων μορίων και ότι ο συντελεστής διάχυσης D_S είναι ανεξάρτητος της διευθύνσεως πάνω στην επιφάνεια:

$$\text{div} j_s = j_\upsilon \qquad (10\text{-}10)$$

και

$$\lambda_s^2 \nabla \psi^2 = \psi \qquad (10\text{-}11)$$

Σε θέσεις απομακρυσμένες από το βήμα η εξίσωση (10-11) έχει την λύση:

$$\psi = \sigma \exp(\pm y / \lambda_s) \qquad (10\text{-}12)$$

όπου y η απόσταση από το βήμα και το πρόσημο δηλώνει την κατεύθυνση (y>0 ή y<0). Ο ρυθμός εισόδου δομικών μονάδων στο βήμα, j, ανά μονάδα μήκους και χρόνου υπολογίζεται από την εξ. (10-9) με την βοήθεια της (10-12) για y=0:

$$\upsilon_\infty = j / n_0 \qquad (10\text{-}13)$$

όπου n_0 ο αριθμός των θέσεων των δομικών μονάδων ανά μονάδα επιφανείας, ο οποίος συνδέεται με την συγκέντρωση των επιφανειακά προσροφημένων μορίων με την :

$$n_{s0} = n_0 \exp(-W_s' / kT) \qquad (10\text{-}14)$$

Ετσι, από τις εξισώσεις (10-5) και (10-14) για τα τ_S και n_{S0}, η ολική ενέργεια η οποία συνδέεται με την απομάκρυσνη μιας δομικής μονάδας από την επιφάνεια του κρυστάλλου συνδέεται με την ταχύτητα μετακίνησης των βημάτων, υ_∞ με την:

$$\upsilon_\infty = 2\sigma\lambda_s \nu \exp(-W / kT) \qquad (10\text{-}15)$$

ο συντελεστής (2) ετέθη στην εξίσωση (10-15) λόγω του ότι η ενσωμάτωση τω δομικών μονάδων μπορεί να γίνει και από τις δύο πλευρές του βήματος. Η εξίσωση

(10-15) αντιπροσωπεύει την μέγιστη ταχύτητα μετατοπίσεως των βημάτων προς μια ορισμένη διεύθυνση και είναι ανεξάρτητη της διευθύνσεως λόγω του ότι τόσο ο D_S όσο και η λ_S είναι ανεξάρτητα της διευθύνσεως.

Στην περίπτωση που η ανταλλαγή μεταξύ ροφημένων δομικών μονάδων (μορίων) και ενεργών κέντρων δεν είναι ταχεία, τότε $\sigma_S>0$ στην περιοχή πλησίον τω ενεργών κέντρων και εισάγεται ένας συντελεστής διορθώσεως $\beta<1$ στην εξίσωση (10-15) ο οποίος είναι:

$$\beta = [1 + (\lambda_s \tau / \alpha \tau_s)]^{-1} \qquad (10\text{-}16)$$

όπου τ ο χρόνος χαλάρωσης ο οποίος απαιτείται για την αποκατάσταση ισορροπίας κοντά στο βήμα.

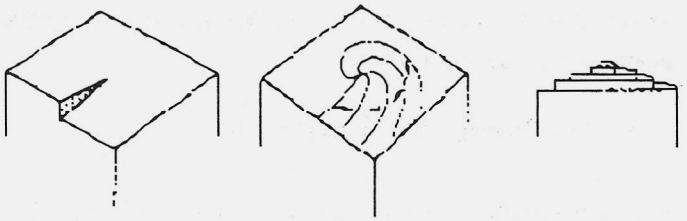
Οταν δεν πληρούται η συνθήκη $\lambda>>x_0$ ο υπερκορεσμός κοντά στο βήμα είναι συνάρτηση του x_0. Ενώ στην περίπτωση που $\lambda_S<<x_0$, θα πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν η διάχυση των δομικών μονάδων στην ακμή του βήματος. Κάτι τέτοιο, έχει σαν συνέπεια την εισαγωγή στην εξίσωση (10-15) και ενός επιπλέον διορθωτικού παράγοντος Λ (Λ<1):

$$\frac{1}{\Lambda} = 1 + \left(\frac{x_0}{\pi\lambda_s}\right) \ln \left[\frac{2x_0 / \pi\alpha}{\{1 + (1 + \frac{x_0^2}{4\pi^2\lambda_s^2})^{1/2}\}} \right] \qquad (10\text{-}17)$$

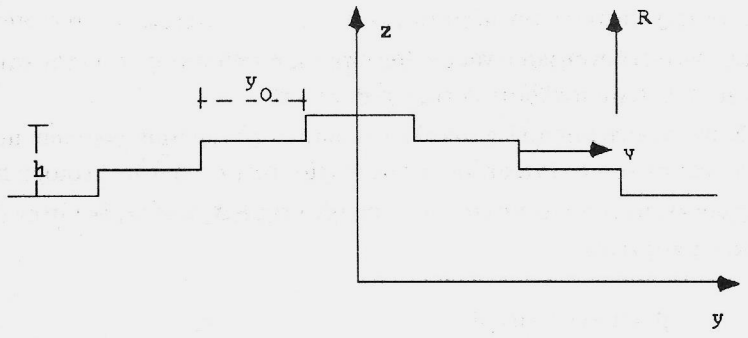
Για $x_0 \geq \lambda_S$ η τιμή του Λ, διαφέρει σημαντικά σπό την μονάδα.

Ετσι, λοιπόν, μια γενική έκφραση για την ανάπτυξη των κρυσταλλικών βημάτων, η οποία ενσωματώνει τους διορθωτικούς παράγοντες β και Λ, δίνεται από την εξίσωση (10-18):

$$\upsilon_\infty = 2\sigma\lambda_s\beta\Lambda \exp(-W / kT) \qquad (10\text{-}18)$$



α



β

Σχήμα 10.3 : (α) Ανάπτυξη ελικοειδούς βήματος, (β) Διάταξη παραλλήλων και ισαπεχόντων βημάτων τα οποία εκκινούν από ελικοειδές ενεργό κέντρο κρυστάλλωσης. (β) Ταχύτητα μετατοπίσεως αλληλουχίας παραλλήλων βημάτων

Σε περίπτωση κατά την οποία η απόσταση y_0 μεταξύ των βημάτων είναι μικρή, πράγμα το οποίο ισχύει για ψηλούς υπερκορεσμούς, τότε είανι δυνατόν να ισχύει $y_0<\lambda_S$. Με την υπόθεση ότι $\lambda_S>>x_0$ και κοντά σε κάθε βήμα $\sigma_S = 0$ η λύση της εξισώσεως (10-11) γίνεται:

$$\psi = \frac{\sigma \cosh((y/\lambda_s)}{\cosh(y_0/2\lambda_s)} \qquad (10\text{-}19)$$

όπου y η απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών βημάτων από το κέντρο. Με την βοήθεια της εξισώσεως (10-19) υπολογίζεται ότι ο ρυθμός εισόδου δομικών μονάδων σε ένα κρυσταλλικό βήμα θα είναι:

$$\upsilon_\infty = 2\sigma\lambda_s \nu \exp(-W/kT)\tanh(y_0/2\lambda_s) \qquad (10\text{-}20)$$

Η εξίσωση (10-20) μεταπίπτει στην εξίσωση (10-15) γαι $y_0 \to \infty$. Στην προκείμενη περίπτωση, σε αναλογία με την περίπτωση του ενός βήματος όταν $\sigma_S>0$ και $x_0<<\lambda_S$ η γενική εξίσωση για την ταχύτητα είναι:

$$\upsilon_\infty = 2\sigma\lambda_s \beta\Lambda\nu \exp(-W/kT)\tanh(y_0/2\lambda_s) \qquad (10\text{-}21)$$

Εδώ ο $\Lambda \leq 1$ είναι συνάρτηση των x_0 και y_0 η οποία μεταπίπτει στην εξ. (10-17) για $y_0 \to \infty$. Οταν το y_0 είναι αρκετά μικρό, $\Lambda \approx 1$. Ο συντελεστής β δίνεται από την:

$$\beta = [1 + (\frac{\lambda_s \tau}{\alpha \tau_s})\tanh(y_0/2\lambda_s)]^{-1} \qquad (10\text{-}22)$$

Η (10-22) μεταπίπτει στην μορφή της (10-16) γαι $y_0 \to \infty$.

Κοντά στα ενεργά κέντρα, τα βήματα εμφανίζουν μια καμπυλότητα η οποία εξαρτάται από την απόστασή τους από το κέντρο. η ταχύτητα μετατόπισης ενός τέτοιου βήματος με ακτίνα r είναι:

$$\upsilon(r) = \upsilon_\infty (1 - r_c / r) \qquad (10\text{-}23)$$

όπου r_C η ακτίνα του κρίσιμου πυρήνα. Γενικά η ταχύτητα μιας συστοιχίας ομόκεντρων βημάτων με απόσταση y_0 μεταξύ τους, δίνεται από την:

$$\upsilon(r) = \sigma \Lambda \nu \beta \exp(-\frac{W}{kT}) \tanh(y_0 / 2\lambda_s)(1 - r / r_0) \qquad (10\text{-}24)$$

Με την προϋπόθεση ότι $r > \lambda_S$ και $y_0 << r$.

(γ) Γραμμική ταχύτητα έδρας

Σε πολικές συντεταγμένες η περιστρεφόμενη έλικα περιγράφεται από την συνάρτηση θ(r). Η ταχύτητα σε ένα σημείο το οποίο απέχει απόσταση ρ από το κέντρο δίνεται από την:

$$\upsilon(r) = \omega r(1 + r^2\theta^2)^{-1/2} \qquad (10\text{-}25)$$

όπου ω η γωνιακή ταχύτητα περιστροφής μιας έλικας. Η Αρχιμήδεια έλικα, αποτελεί μια ικανοποιητική προσέγγιση για την αναλυτική έκφραση της θ(r):

$$r = 2r_c\theta > 0 \qquad (10\text{-}26)$$

Η εξίσωση (10-26) δίνει την καμπυλότητα στο κέντρο της έλικας. Η γωνιακή ταχύτητα της έλικας είναι:

$$\omega = \upsilon_\infty / 2r_c \qquad (10\text{-}27)$$

Η ταχύτητα ανάπτυξη R μιας έδρας προς μια κατεύθυνση κάθετη προς αυτήν συνδέεται με την γωνιακή ταχύτητα περιστροφής της έλικας με την εξίσωση (10-28):

$$R = \omega h / 2\pi = h\upsilon_\infty / 4\pi r_c \qquad (10\text{-}28)$$

όπου h το ύψος ενός μονομοριακού βήματος. Η ελάχιστη απόσταση μεταξύ των βραχιόνων μιας έλικας μακρυά από το κέντρο δίνεται από την:

$$y_0 = 2\pi / \theta = 4\pi r_c \qquad (10\text{-}29)$$

οπότε η ταχύτητα ανάπτυξης μιας έδρας είναι:

$$R = h\upsilon_\infty / y_0 = n_{s0}\upsilon\upsilon_\infty / y_0 \qquad (10\text{-}30)$$

όπου $h=n_{S0}\upsilon$ (n_{S0} ο αριθμός των θέσεων που μοπρούν να δεχθούν δομικές μονάδες και υ ο μοριακός όγκος της ουσίας η οποία κρυσταλλωνεται) και υ_∞ / y_0 ο ρυθμός με τον οποίο τα βήματα διέρχονται από ένα σημείο επιφάνειας

Με την υπόθεση ότι ισχύει $\lambda_S >> x_0$ η εξίσωση για την γραμμική ταχύτητα βήματος είναι:

$$R = C(\sigma^2 / \sigma_1)\tanh(\sigma_1 / \sigma) \qquad (10\text{-}31)$$

όπου

$$C = \beta\Lambda n_{s0}\upsilon\nu\exp(-W / kT) \qquad (10\text{-}32)$$

$$= \frac{\beta\Lambda n_{s0}\upsilon D_s}{\lambda_s^2} \qquad (10\text{-}33)$$

και

$$\sigma_1 = \frac{9.5\gamma\upsilon}{kT\lambda_s} \qquad (10\text{-}34)$$

Για χαμηλές τιμές υπερκορεσμού i δηλαδή γαι $\sigma << \sigma_1$ και $y_0 >> 2\lambda_S$ έχουμε:

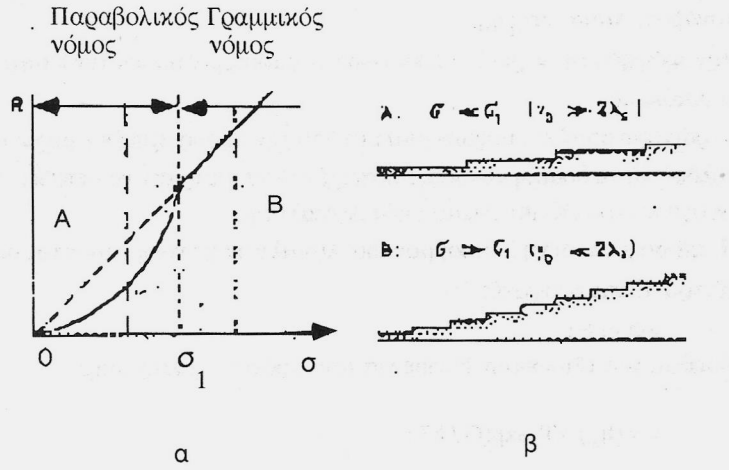
$$R = C\sigma^2 / \sigma_1 \qquad (10\text{-}35)$$

Η εξίσωση (10-35) είναι γνωστή ως **παραβολικός νόμος**. Για ψηλούς υπερκορεσμούς, $\sigma >> \sigma_1$ και $y_0 << 2\lambda_S$ η εξίσωση (10-31) μεταπίπτει στην (10-36) γνωστή σαν **γραμμικός νόμος**:

$$R = C\sigma \qquad (10\text{-}36)$$

Οι καμπύλες οι οποίες παριστάνουν τον γραμμικό και τον παραβολικό νόμο, τέμνονται στην τιμή του υπερκορεσμού στην οποία $\sigma=\sigma_1$. Ετσι αν η τιμή του σ_1 είναι μικρή, είτε λόγω μικρής τιμής της επιφανειακής ενέργειας, γ, είτε λόγω μικρής τιμής του λ_S η καμπύλη R(σ) μετατοπίζεται προς χαμηλότερες τιμές του σ. Επειδή τόσο η παραβολική, όσο και η γραμμική περιοχή της καμπύλης BCF

αντιστοιχούν σε $y_0 >> 2\lambda s$ και $y_0 << 2\lambda_S$, συνθήκες που με την σειρά τους αντιστοιχούν στην απουσία και παρουσία πεδίων επιφανειακής διαχύσεως, η παράμετρος σ_1 είναι το μέτρο της επικάλυψης των πεδίων διάχυσης.



Σχήμα 10. 5. (α) Εξάρτηση γραμμικής ταχύτητας R από τον υπερκορεσμό σ. Ο παραβολικός νόμος ισχύει για τιμές του υπερκορεσμού κάτω του σ_1 και ο γραμμικός για μεγαλύτερες. (β) Σχέση μεταξύ της αποστάσεως μεταξύ των βημάτων y_0 και της απόστασης διάχυσης λ_S για τιμές υπερκορεσμού κάτω και μεγαλύτερες από το σ_1.

(δ) Κρυστάλλωση από τον ατμό

Στην περίπτωση αυτή υπάρχει ισορροπία μεταξύ των ρυθμών με τους οποίους οι δοκιμές μονάδες από τον ατμό συμπυκνώνονται και από το συμπύκνωμα μεταβαίνουν στον ατμό:

$$n_{s0} v \exp(-W / kT) = p_0 (2\pi mkT)^{-1/2} \qquad (10\text{-}37)$$

όπου m η μάζα της δομικής μονάδας. Ο όρος C στην περίπτωση αυτή θα είναι:

$$C = \beta \Lambda \upsilon p_0 (2\pi mkT)^{-1/2} \qquad (10\text{-}38)$$

(ε) Κρυστάλλωση σε διαλύματα

Οι Burton, Cabrera και Frank περιέγραψαν το πρόβλημα της κρυστάλλωσης σε διαλύματα με την υπόθεση της διαχύσεως στην κυρίως μάζα της συνεχούς φάσεως. Ο Bennema ωστόσο στις εργασίες του τόνισε την σημασία της επιφανειακής διάχυσης και γενίκευσε την αρχική θεωρία BCF υποθέτοντας ότι στην περίπτωση της κρυσταλλώσεως διαφόρων ηλεκτρολυτών, τα ιόντα έχουν όλα τους ίδιους χρόνους χαλάρωσης. Σύμφωνα με τον Bennema η διεργασία της

κρυστάλλωσης σε υδατικά διαλύματα λαμβάνει χώρα μέσω των παρακάτω ενδιαμέσων σταδίων:

1. Ενδιαλυτωμένη δομική μονάδα στο διάλυμα: $A(\Delta\iota\alpha\lambda\acute{\upsilon}\tau\eta\varsigma)_n$
2. Απώλειες μερικών μορίων διαλύτη και δημιουργία μερικά σολβολυμένης μονάδας, $A(\delta\iota\alpha\lambda\acute{\upsilon}\tau\eta\varsigma)_m$.
3. Προσρόφηση της μερικά σολβολυμένης δομικής μονάδας στην επιφάνεια του κρυστάλλου.
4. Περαιτέρω απώλεια μορίων διαλύτη από την προσροφημένη, μερικά σολβολυμένη δομική μονάδα, προκειμένου να μπορέσει να μεταβεί σε ενεργό κέντρο (Kink). Δημιουργία $A(\Delta\iota\alpha\lambda\acute{\upsilon}\tau\eta)_l$
5. Η αποσολβολυμένη δομική μονάδα $A(\delta\iota\alpha\lambda\acute{\upsilon}\tau\eta\varsigma)_l$ ενσωματώνεται σε ενεργό κέντρο. Είναι προφανές ότι

$$n \geq m \geq l$$

Με την βοήθεια των εξισώσεων Eyring για τους χρόνους χαλάρωσης:

$$\tau = (h_p / kT)\exp(Q / kT) \tag{10-39}$$

όπου το Q συμβολίζει τις επιμέρους μεταβολές ελεύθερης ενέργειας Gibbs $\Delta G_{\alpha\pi o\sigma o\lambda\beta.}$, $\Delta G_{\varepsilon\kappa\rho\acute{o}\varphi\eta\sigma\eta}$, $\Delta G_{\varepsilon\pi\iota\varphi.\ \delta\iota\acute{\alpha}\chi.}$ και $\Delta G_{\varepsilon\nu.\ \kappa\acute{\varepsilon}\nu\tau\rho o}$ οι οποίες αντιστοιχούν στους χρόνους χαλάρωσης $\tau_{\alpha\pi o\sigma o\lambda\beta.}$, $\tau_{\varepsilon\kappa\rho\acute{o}\varphi\eta\sigma\eta}$, $\tau_{\varepsilon\pi\iota\varphi.\ \delta\iota\alpha\chi}$ και $\tau_{\varepsilon\nu.\ \kappa\acute{\varepsilon}\nu\tau\rho o}$ $kT/\ h_p$ είναι ένας συντελεστής ατομικής συχνότητας ($=10^{13}\ s^{-1}$), οπότε:

$$D_s = \frac{\alpha^2}{\tau_{\varepsilon\pi\iota\varphi.\delta\iota\alpha\chi.}} = \left(\frac{kT}{h_p}\right)\alpha^2 \exp\left(\frac{\Delta G_{\varepsilon\pi\iota\varphi.\delta\iota\alpha\chi.}}{kT}\right) \tag{10-40}$$

$$\begin{aligned}\lambda_s &= (D_s\tau_{\varepsilon\kappa\rho})^{1/2} \\ &= \alpha\exp[(\Delta G_{\varepsilon\kappa\rho} - \Delta G_{\varepsilon\pi.\delta\iota\alpha\chi.})/2kT]\end{aligned} \tag{10-41}$$

και

$$b = [1 + \exp(-DG_{ek.roj.} - DG_{ep.diac.} + 2DG_{en.kentro})/kT]\tanh(s_i / s)]^{-1} \tag{10-42}$$

Υποθέτοντας δε την ύπαρξη δυναμικής ισορροπίας μεταξύ των δομικών μονάδων στην στιβάδα προσροφήσεως και στο κυρίως διάλυμα:

$$\frac{n_{s0}}{\tau_{\varepsilon\kappa\rho}} = \frac{n_0 m}{\tau_{\alpha\pi o\sigma o\lambda\beta.}} \tag{10-43}$$

Αν στην σχέση (10-43) γίνουν οι αντικαταστάσεις των χρόνων χαλάρωσης, θα έχουμε:

$$n_{so} = n_0 l \exp[(\Delta G_{\epsilon\kappa p.} - \Delta G_{\alpha\pi o\sigma o\lambda\beta.}) / kT] \qquad (10\text{-}44)$$

όπου m ο αριθμός των μορίων διαλύτη τα οποία απομένουν στην δομική μονάδα μετά την προσρόφησή της στην επιφάνεια του κρυστάλλου. Κατόπιν αντικαταστάσεως των τιμών των β, D_S, λ_S και n_{S0}, η τιμή της σταθεράς C θα είναι:

$$C = m\upsilon n_{s0}\beta\Lambda\nu \exp(-\Delta G_{\alpha\pi o\sigma o\lambda\beta.} / kT) \qquad (10\text{-}45)$$

Οι λοιπές εξισώσεις για την κρυσταλλική ανάπτυξη παραμένουν οι ίδιες.

10.4. Μοντέλλο Διάχυσης BCF

Το μοντέλλο αυτό αναπτύχθηκε αρχικά από τους Burton, Cabrera και Frank οι οποίοι υπέθεσαν ότι η διάχυση των δομικών μονάδων από το μέσον μέσα στο οποίο βρίσκεται ο κρύσταλλος είναι βραδύτερη απότην διάχυσή τους στην επιφάνεια του κρυστάλλου. Σε απόσταση $r<x_0$ από ένα ενεργό κέντρο βήματος υπάρχει ένα πεδίο διάχυσης γύρω του, όταν $D/\upsilon >> x_0$ (όπου D ο συντελεστής διάχυσης στο μέσον και $\upsilon_{\epsilon\kappa}$ η ταχύτητα μετατόπισης του ενεργού κέντρου). Σε αποστάσεις $x_0<r<y_0$ από κάθε βήμα, το πεδίο διάχυσης είναι κυλινδρικό για $D\upsilon_\beta >> y_0$ (υ_β η ταχύτητα μετακίνησης του βήματος). Αν το πάχος της στατικής στιβάδας διάχυσης στην επιφάνεια είναι δ και $D/\upsilon_{\epsilon\kappa}$, D/υ_β και D/ R δεν είναι πολύ μεγάλα (δηλαδή όταν C_0 ή p_0 και σ είναι μεγάλα) η ταχύτητα πρωθησης του βήματος σε ένα σύνολο παράλληλων βημάτων είναι:

$$\upsilon_\infty = D\beta' n_0 \upsilon 2\pi\sigma(x_0) / x_0 \qquad (10\text{-}46)$$

όπου n_0 η συγκέντρωση των δομικών μονάδων στο κυρίως διάλυμα , $\sigma(x_0)$ ο υπερκορεσμός, σε απόσταση x_0 και β', ο συντελεστής επιβράδυνσης της εισόδου των δομικών μονάδων στα ενεργά κέντρα:

$$\beta' = [1 + \exp\{(\Delta G'_{\epsilon\nu.\kappa\epsilon\nu} - \Delta G_{\delta\iota\alpha\chi}) / kT\}^{-1} \qquad (10\text{-}47)$$

όπου $\Delta G'_{\epsilon\nu.\kappa\epsilon\nu.}$ στην εξ. (10-47) είναι η μεταβολή ελεύθερης ενέργειας για την είσοδο δομικών μονάδων από την στιβάδα διάχυσης στα ενεργά κέντρα και $\Delta G_{\delta\iota\alpha\chi}$ η ενέργεια για την διάχυση από μία θέση ισορροπίας σε μιά άλλη στο μέσον. Ο υπερκορεσμός $\sigma(x_0)$ δίδεται από την:

$$\sigma(x_0) = \sigma\left[1 + \left(\frac{2h\pi(\delta - y_0)}{x_0 y_0}\right) + \frac{2y}{x_0}\ln\left(\frac{y_0}{x}\right)\right]^{-1} \qquad (10\text{-}48)$$

Ετσι, από τις εξισώσεις (10-46), (10-30) η γραμμική ταχύτητα θα είναι:

$$R = C\sigma\sigma(x_0) \quad \mu\varepsilon \quad C = \frac{\pi\beta' Dn_0 hkT}{9.5 x_0 y_0} \qquad (10\text{-}49)$$

Η συνθήκη ότι τα D/ υεκ, D/ υβ και D/ R έχουν μικρές τιμές, συνεπάγεται ότι δ>y0>x0>>h. Οπότε υπάρχουν δύο περιπτώσεις:
(α) *σ μικρό (μεγάλο y).* Στην περίπτωση αυτή y0>>2hπδ/ x0
Η τιμή αυτή του y0 καθορίζει τον κρίσιμο υπερκορεσμό:

$$\sigma_c = \frac{19\gamma\upsilon x_0}{2\pi h\delta kT} \qquad (10\text{-}50)$$

Λόγω της λογαριθμικής συνάρτησης στον τελευταίο όρο της αγκύλης στην εξίσωση 10- 48, ο παρονομαστής είναι σχετικά ανεξάρτητος από το σ. Αρα για σ<<σc, σ(x0)≈σ οπότε από μς εξισώσεις (10-46) και (10-30) θα έχουμε τον παραβολικό νόμο:

$$R = C_1\sigma^2 \qquad (10\text{-}51)$$

όπου

$$C_1 = C\left[1 + \left(\frac{2\beta' h}{x_0}\right)\ln\left(\frac{2\pi h\delta}{x_0^2}\frac{\sigma_c}{\sigma}\right)\right] \qquad (10\text{-}52)$$

και η C δίνεται από την εξ. (10-49).
(β) *σ μεγάλο, έτσι ώστε σ>>σc.*
Στην περίπτωση αυτή ο δεύτερος όρος στον παρανομαστή της εξ. (10-48) γίνεται ο κυριώτερος όρος.
Η γραμμική ταχύτητα, θα είναι στην περίπτωση αυτή:

$$R = C_2\sigma \qquad (10\text{-}53)$$

όπου

$$C_2 = Dn_0\upsilon / \delta \qquad (10\text{-}54)$$

εδώ το R είναι αντιστρόφως ανάλογο του δ. Τέλος, στην περίπτωση κατά την οποία η διάχυση καθορίζει την ταχύτητα μετατοπίσεως των βημάτων:

$$\upsilon_{\infty} = D\beta' n_0 \upsilon y_0 \sigma / h\delta \qquad (10\text{-}55)$$

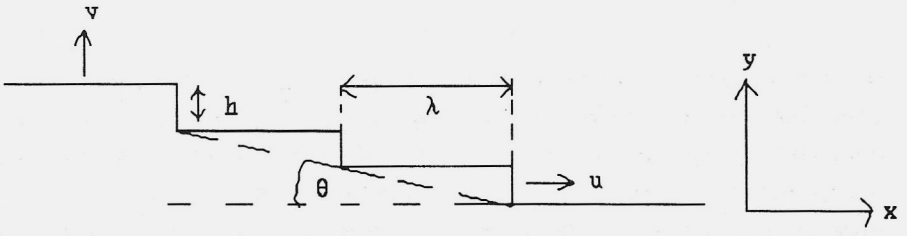
Η εξίσωση (55) δείχνει ότι στην περίπτωση ατυή, η ταχύτητα του βήματος μειώνεται ελαττουμένου του y0, αυξανομένης δηλαδή της συγκεντρώσεως δηαλδή της συγκεντρώσεως των βημάτων, σύμφωνα με την αρχική υπόθεση του Frank για την εξάρτηση του ρυθμού προωθήσεως των βημάτων, J, από την πυκνότητά τους απουσία αναστολέων.

10.5. Κινηματική θεωρία κρυστάλλωσης

Σύμφωνα με την θεώρηση BCF η κατανομή των ενεργών κέντρων στην επιφάνεια των κρυστάλλων είναι ομοιόμορφη και η κατανομή των μονοατομικών βημάτων κανονική. Κατά την στρωματική ανάπτυξη, τα βήματα δημιουργούνται στην επιφάνεια του κρυστάλλου στις ενεργές θέσεις και στη συνέχεια εξαπλώνονται. Αν υποτεθεί ότι τα βήματα αυτά δεν είναι ομοιόμορφα κατανεμημένα, η ταχύτητα ανάπτυξης, u κάθε ενός από αυτά εξαρτάται από τον αριθμό και την πυκνότητα τω γειτονικών του βημάτων. Η ταχύτητα λοιπόν θα είναι:

$$u = \frac{q}{n} \qquad (10\text{-}56)$$

όπου q είναι ο ρυθμός ανάπτυξης των βημάτων (δηλαδή ο αριθμός των βημάτων τα οποία διέρχονται από ένα σημείο στην μονάδα του χρόνου) και n η πυκνότητα των βημάτων (αριθμός βημάτων στη μονάδα μήκους). Η κλίση, p, της επιφάνειας ως προς τα βήματα τα οποία σχηματίζονται (σχήμα 10.6) είναι:



Σχήμα 10.6: Σχηματική παράσταση σε δύο διαστάσεις των βημάτων κρυσταλλικής έδρας

$$p = \tan\theta = hn \qquad (10\text{-}57)$$

Η ταχύτητα ανάπτυξης της έδρας υ κατά διεύθυνση κάθετη προς την επιφάνεια θα είναι:

$$\upsilon = hq = hnu \qquad (10\text{-}58)$$

όπου h το ύψος του βήματος, ενώ η απόσταση μεταξύ δύο βημάτων είναι λ=1/ n. Αν τα βήματα στην κρυσταλλική επιφάνεια απέχουν μεταξύ τους σημαντικά (θ→0) η ταχύτητα u μεγιστοποιείται. Οταν ελαττώνονται οι μεταξύ των βημάτων αποστάσεις η ταχύτητα βήματος u ελαττώνεται και παίρνει την ελάχιστη τιμή για hn=1 (θ=45°). Δηλαδή, αυξανομένης της κλίσεως θ, η ταχύτητα ανάπτυξης της έδρας υ=utanθ αυξάνει, αποκτά μια μεγίστη τιμή και στην συνέχεια ελαττώνεται μέχρι την τιμή μηδέν. Το σχήμα της καμπύλης υ(p) το ποίο επηρρεάζεται από την παρουσία των ακαθαρσιών αποτελεί χαρακτηριστικό γνώρισμα της κρυσταλλικής ανάπτυξης.

10.6. Θεωρίες Διάχυσης - Αντίδρασης

Οι θεωρίες αυτές αναπτύχθηκαν αρχικά από τους Noyes και Whitney οι οποίοι θεώρησαν ότι η εναπόθεση των δομικών μονάδων στις αναπτυσσόμενες κρυσταλλικές έδρες καθορίζεται από την διάχυση. Θεωρήθηκε ακόμα, ότι η διαλυτοποίηση των κρυστάλλων ήταν συμμετρικά αντίθετη διεργασία με αυτήν της κρυσταλλώσεως. Και οι δύο διεργασίες έχουν σαν κινητήρια δύναμη την διαφορά συγκεντρώσεων μεταξύ της επιφάνειας του κρυστάλλου και του κυρίως διαλύματος. Για την ταχύτητα κρυστάλλωσης προτάθηκε η εξίσωση:

$$\frac{dm}{dt} = k_m A(C - C^*) \qquad (10\text{-}59)$$

όπου m η μάζα του στερεού η οποία αποτίθεται σε χρόνο, t A η επιφάνεια του κρυστάλλου, C, C* οι συγκεντρώσεις της διαλελυμένης ουσίας στο υπέρκορο διάλυμα και στην ισορροπία αντίστοιχα και k_m ο συντελεστής μεταφοράς μάζας. Υποθέτοντας ότι στην επιφάνεια του κρυστάλλου υπάρχει λεπτό ροφημένο στρώμα, μέσω του οποίου θα πρέπει να διαχυθούν τα μόρια της διαλελυμένης ουσίας προκειμένου να ενσωματωθούν στο αναπτυσσόμενο στρώμα, η εξίσωση της ταχύτητας κρυστάλλωσης, όπως τροποποιήθηκε από τον Nernst είναι:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{D}{\delta} A(C - C^*) \qquad (10\text{-}60)$$

όπου D ο συντελεστής διάχυσης της διαλελυμένης ουσίας και δ το πάχος της στιβάδας διάχυσης, το οποίο εξαρτάται από την σχετική ταχύτητα του υγρού ως προς το στερεό, δηλαδή από την ανάδευση του συστήματος. Για μη αναδευόμενα συστήματα το πάχος μπορεί να φτάσειτα 150 μm, ελαττώνεται όμως δραμταικά με την ανάδευση και είναι πρακτικά μηδέν για έντονα αναδευόμενα συστήματα. Σε καλά δηλαδή αναδευόμενους αντιδραστήρες η ταχύτητα σύμφωνα με την διάχυση είναι άπειρη γεγονός το οποίο δείχνει ότι μόνη η διάχυση δεν είναι δυνατόν να περιγράψει τα φαινόμενα της κρυστάλλωσης. Επίσης, η διαλυτοποίηση, δεν είναι κατ' ανάγκη το αντίστροφο της κρυσταλλώσεως. Κατά κανόνα, οι ουσίες διαλύονται ταχύτερα από ότι κρυσταλλώνονται στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και απομάκρυνσης από την κατάσταση ισορροπίας. Με μετρήσεις του δείκτη διάθλασης επίσης, βρέθηκε ότι το διάλυμα σε επαφή με έναν αναπτυσσόμενο κρύσταλλο δεν ήταν κορεσμένο αλλά υπέρκορο. Οι παρατηρήσεις αυτές είχαν σαν αποτέλεσμα την τροποποίηση του μηχανισμού διάχυσης από τους Berthoud (1912) και Valeton (1924) οι οποίοι πρότειναν δύο βήματα για την απόθεση μάζας: Διάχυση από το διάλυμα στην επιφάνεια και στην συνέχεια "αντίδραση" πρώτης τάξης κατά την οποία οι δομικές μονάδες ενσωματώνονται στο κρυσταλλικό πλέγμα. Τα δύο αυτά βήματα γίνονται κάτω από διαφορετικές κινητήριες δυνάμεις:

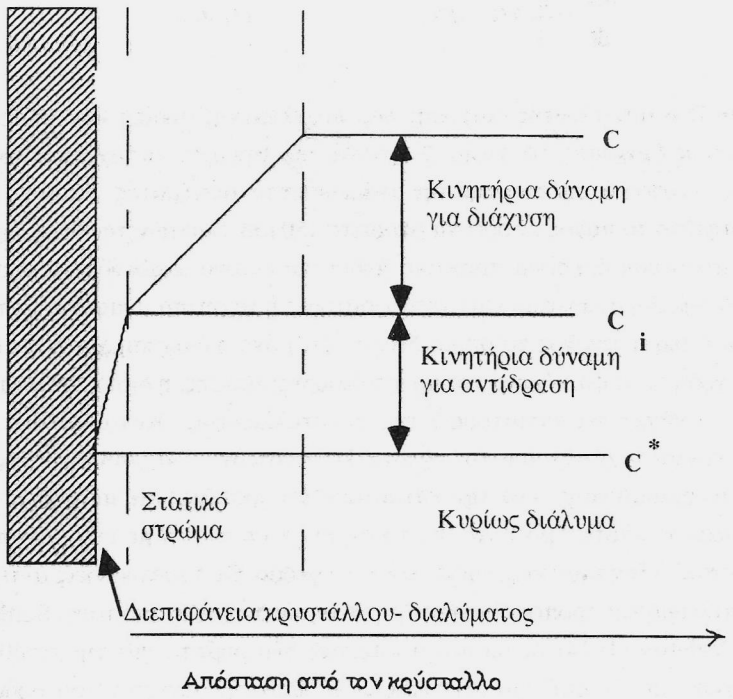
$$\frac{dm}{dt} = k_d A(C - C_i) \qquad \textbf{\textit{Διάχυση}} \qquad (10\text{-}61)$$

και

$$\frac{dm}{dt} = k_r A(C_i - C^*) \qquad \textbf{\textit{Αντίδραση}} \qquad (10\text{-}62)$$

όπου k_d συντελεστής μεταφοράς μάζας με διάχυση, k_r σταθερά επιφανειακής ατνίδρασης και C_i η συγκέντρωση της διαλελυμένης ουσίας στην διαφασική επιφάνεια κρυστάλλου-διαλύαμτος.

Στο σχήμα 10.7 αποδίδονται σχηματικά οι κινητήριες δυνάμεις συναρτήσει των συγκεντρώσεων για τα διάφορα στάδια:



Σχήμα 10.7: Κινητήρια δύναμη συναρτήσει της συγκεντρώσεως για την κρυστάλλωση

Οι παραπάνω εξισώσεις δεν μπορούν στην πράξη να εφαρμοσθοπύν επειδή περιλαμβάνουν συγκεντρώσεις στην διαφασική επιφάνεια οι οποίες δεν είναι δυνατόν να μετρηθούν. Είναι πιό εύκολη η απαλοιφή του C_i έτσι ώστε να θεωρηθείη συνολική κινητήρια δύναμη C-C*, η οποία και είναι εύκολο να μετρηθεί. Ετσι, μια γενική εξίσωση η οποία περιλαμβάνει την συνολική κινητήρια δύναμη είναι η:

$$\frac{dm}{dt} = K_G A(C - C^*)^g \qquad (10\text{-}63)$$

όπου K_G είναι ο συνολικός συντελεστής κρυστάλλωσης. Ο εκθέτης g αναφέρεται ως "τάξη" της αντίδρασης αλλά ο όρος αυτός δεν πρέπει να συγχέεται με τον ατνίστοιχο όρο της χημικής κινητικής. Στην περίπτωση της κρυστάλλωσης ο εκθέτης g δεν έχει φυσική σημασία και δεν σχετίζεται με τον αριθμό των στοιχειωδών μονάδων οι οποίες παίρνουν μέρος στην διεργασία κρυστάλλωσης. Για g=1 η

επιφανειακή αντίδραση είναι επίσης πρώτης τάξεως και η διεπιφανεική συγκέντρωση, C_i, μπορεί να απαλειφθεί:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{A(C - C^*)}{1/k_d + 1/k_r} \qquad (10\text{-}64)$$

δηλαδή

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r} \qquad (10\text{-}65)$$

ή

$$K_G = \frac{k_d k_r}{k_d + k_r} \qquad (10\text{-}66)$$

όταν η ταχύτητα της ατνιδράσεως είναι πολύ μεγάλη $K_G \approx K_d$ και η κρυστάλλωση ελέγχεται από την διάχυση. Ανάλογα, αν η k_d είναι μεγάλη (μικρή αντίσταση στην διάχυση) $K_G \approx k_r$ και η διεργασία ελέγχεται από την επιφανειακή ενσωμάτωση. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ανεξαρτήτως μεγέθους τόσο η k_d συνεισφέρουν στην K_G. Το βήμα της διάχυσης, μεταβάλλεται γενικά γραμμικά με την κινητήρια δύναμη αλλά η εξάρτηση για την αντίδραση είναι αμφίβολο αν είναι γραμμική. Σε πολλές περιπτώσεις κρυστάλλωσηςανοργάνων αλάτων η τιμή της g είναι μεταξύ 1 και 2. Ετσι έχουμε:

$$R_G = \frac{1}{A}\frac{dm}{dt} = k_d(C - C_i) \qquad (\textit{Διάχυση}) \qquad (10\text{-}67)$$

$$= k_r(C - C^*) \qquad (\textit{αντίδραση}) \qquad (10\text{-}68)$$

$$= K_G(C - C^*) \qquad (\textit{συνολική}) \qquad (10\text{-}69)$$

Η έκφραση για την διάλυση δίνεται από την:

$$R_D = K_D(C^* - C)^d \qquad (10\text{-}70)$$

όπου η d κατά κανόνα, αν και όχι πάντοτε, παίρνει την τιμή 1

$$C_i = C - \frac{R_G}{k_d} \qquad (10\text{-}71)$$

οπότε για την επιφανειακή ενσωμάτωση:

$$R_G = k_r\left(\Delta C - \frac{R_G}{k_d}\right)^r \qquad (10\text{-}72)$$

όπου ΔC=C-C** και r≥1. Για r=1

$$R_G = \left[\frac{k_d k_r}{k_d = k_r}\right]\Delta C \qquad (10\text{-}73)$$

Για r≠1 το βήμα επιφανειακής ενσωμάτωσης εξαρτάται μη γραμμικά από την κινητήρια δύναμη. Ετσι, για r=2

$$R_G = k_d\left[(1+\frac{k_d}{2k_r\Delta C} - \sqrt{\left\{(1+\frac{k_d}{2k_r\Delta C})^2 - 1\right\}}\right]\Delta C \qquad (10\text{-}74)$$

10.7. Συντελεστής επιλογής (effectiveness factor)

Ο συντελεστής επιλογής, η_C, αποτελεί το ποσοτικό μέτρο του βαθμού ελέγχου του μηχανισμού κρυστάλλωσης από την διάχυση ή από την επιφανειική ενσωμάτωση των δομικών μονάδων. Ο συντελεστής επιλογής ορίζεται ως :

$$\eta_c = \frac{\text{ταχύτητα κρυστάλλωσης στις συνθήκες της διεπιφάνειας}}{\text{ταχύτητα κρυστάλλωσης όταν η διεπιφάνεια είναι σε επαφή με το κυρίως διάλυμα}}$$

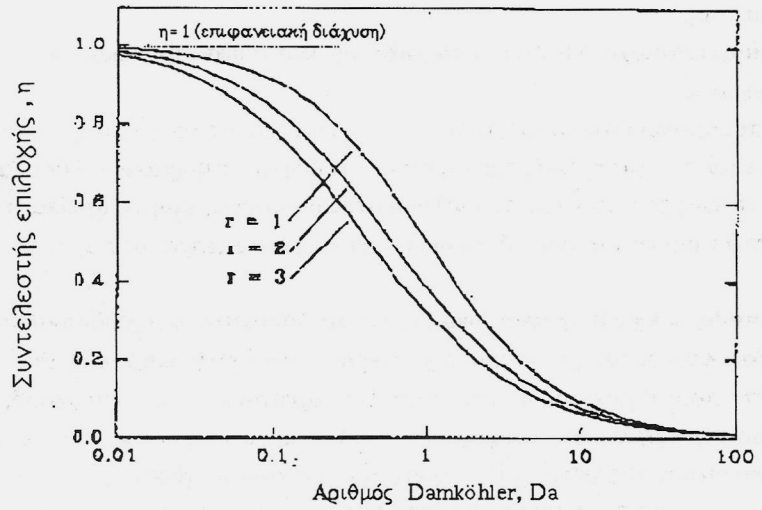
οπότε

$$\eta_c = (1 - \eta_c Da)^r \qquad (10\text{-}75)$$

όπου Da ο αριθμός κρυστάλλωση Damköhler:

$$Da = k_r(C - C^*)^{g-1}\frac{(1-C^*)}{k_d} \qquad (10\text{-}76)$$

όταν ο Da παίρνει μεγάλες τιμές η κρυστάλλωση ελέγχεται από την διάχυση και $\eta_C \to \theta\alpha^{-1}$. Αντίθετα γα μικρές τιμές του Da $\eta_C \to 1$ και η κρυστάλλωση ελέγχεται από την επιφανεική ενσωμάτωση των δομικών μονάδων.



Σχήμα 10.8: Συντελεστής επιλογής μηχανισμού συναρτήσει του αριθμού Damköhler

Οι συντελεστές διάχυσης και επιφανειακής ολοκλήρωσης μπορούν να ποσοτικοποιηθούν με την βοήθεια κάποιων βασικών υποθέσεων. Για παράδειγμα, αν υποθέσουμε ότι ο συντελεστής μεταφοράς μάζας, k_d, στην κρυστάλλωση μπορεί να υποτεθεί ότι είναι ο αυτός με τον μετρούμενο για την διεργασία της διαλυτοποιήσεως σε διαλύματα τα οποία βρίσκονται κοντά στην κατάσταση κορεσμού και στον αυτό βαθμό απομάκρυνσης από την κατάσταση ισορροπίας. Κατόπιν, είναι δυνατός και ο υπολογισμός της σταθεράς της επιφανεικής ολοκλήρωσης, k_r. Παρόλο όμως, ότι έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία τέτοιου είδους υπολογισμοί δεν ισχύει πάντοτε η παραδοχή ότι το βήμα διάχυσης στην κρυστάλλωση είναι το ίδιο με το αντίστοιχο στην διάλυση επειδή η απόσταση της δομικής μονάδας από την επιφάνεια κατά την διάλυση, δεν είναι πάντοτε ένα απλό βήμα.

Στην περίπτωση της κρυστάλλωσης ηλεκτρολυτών σε υδατικά διαλύματα τα παρακάτω κατά σειρά στάδια είναι δυνατόν να συμβαίνουν:

(i) Διάχυση των ενυδατωμένων ιόντων από το κυρίως διάλυμα μέσω της στιβάδας διάχυσης

(ii) Διάχυση των ενυδατωμένων ιόντων μέσω του προσροφημένου στρώματος

(iii) Επιφανειακή διάχυση των ενυδατωμένων ή αφυδατωμένων ιόντων.

(iv) Μερική ή ολική αφυδάτωση των ιόντων

(v) Ενσωμάτωση των ιόντων στο πλέγμα

(vi) Αντίστροφη διάχυση του απελευθερουμένου ύδατος μέσω του ροφημένου στρώματος

(vii) Αντίστροφη διάχυση του απελευθερουμένου ύδατος μέσω του οριακού στρώματος.

Τα παραπάνω ενδιάμεσα στάδια, ευθύνονται για τις αποκλίσεις από τις θεωρητικά υπολογιζόμενες τιμές της ταχύτητας. Η ροφημένη μοριακή στιβάδα έχει πάχος της τάξεως των 10^{-2} μm, το διάλυμα στην διαφασική επιφάνεια είναι της τάξεως των 0.1 μm ενώ το οριακό στρώμα διάχυσης δεν ξεπερνά σε πάχος τα 10 μm.

Οι σταθερές k_d και k_r είναι δύσκολο αν όχι αδύνατον να προσδιορισθούν γιατί μεταβάλονται οι τιμές τους από έδρα σε έδρα του αυτού κρυστάλλου. Ενώ το διάλυμα το οποίο βρίσκεται σε επαφή με τον κρύσταλλο είναι υπέρκορο, ο υπερκορεσμός ποικίλλει στα διάφορα σημεία του κρυστάλλου και είναι κατά κανόνα μεγαλύτερος στις γωνίες και μικρότερος στο κέντρο της έδρας.

Οι θεωρίες κρυστάλλωσης με διάχυση δεν μπορούν ακόμη να συμβιβασθούν με τις θεωρίες επιφανειακού ροφημένου στρώματος και με τις θεωρίες των εξαρθρώσεων καθώς δεν μπορούν να εξηγήσουν την στρωματική ανάπτυξη ή την μορφολογία των κρυστάλλων. Παρ' όλα αυτά οι ταχύτητες κρυστάλλωσης σε πολλές περιπτώσεις μετρούνται με μεγέθη διάχυσης. Παρ' όλους τους περιορισμούς, η μαθηματική ανάλυση των διεργασιών μεταφοράς μάζας είναι ιδιαίτερα προσιτή σε υπολογισμούς χημικής μηχανικής.

Στις περιπτώσεις που η κρυστάλλωση ελέγχεται εξ' ολοκλήρου από την διάχυση ή εξ' ολοκλήρου από επιφανεική ολοκλήρωση είναι δυνατή η πρόβλεψη της ταχύτητας. Για παράδειγμα, αν η διεργασία κκρυστάλλωσης ελέγχεται από την διάχυση, η μοριακή ροή $F(\text{mol s}^{-1}\text{ cm}^{-2})$ σχετίζεται με τη βαθμίδα συγκέντρωσης dc/dx με την:

$$F = D\left(\frac{dc}{dx}\right) \tag{10.77}$$

όπου x το μήκος της διαδρομής διάχυσης και D ο συντελεστής διάχυσης. Η ταχύτητα διάχυσης dn/dt (mol s^{-1}) σε μια σφαιρική επιφάνεια και σε απόσταση r από το κέντρο της σφαίρας είναι:

$$\frac{dn}{dt} = 4\pi r^2 D\frac{dc}{dr} \tag{10.78}$$

Σε κάθε χρονική στιγμή dn/dt είναι σταθερά οπότε η (10.78) μπορεί να ολοκληρωθεί και δίνει:

$$4\pi D\int_{c_1}^{c_2} dc = \frac{dn}{dt}\int_{r_1}^{r_2}\frac{dr}{r^2} \qquad (10.79)$$

δηλαδή

$$\frac{dn}{dt} = \frac{4\pi D(c_2 - c_1)}{\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}} \qquad (10.80)$$

Αν c_1=c* (συγκέντρωση ισορροπίας) σε απόσταση r_1=r(επιφάνεια της σφαίρας) και c_2=c (συγκέντρωση στο κυρίως διάυμα) σε $r_2 \to \infty$ (δηλ. $r_2 >> r_1$) τότε,

$$\frac{dn}{dt} = 4\pi rD(c - c^*) \qquad (10.81)$$

Η γραμμική ταχύτητα ανάπτυξης, dr/ dt λαμβάνεται με πολλαπλασιασμό και των δύο μελών της (10.81) επί τον μοριακό όγκο, υ, και διαίρεση δια της επιφάνειας του κρυστάλλου, $4\pi r^2$, οπότε η γενική εξίσωση για την γραμμική ταχύτητα της ελεγχόμενης από διάχυση κρυστάλλωσης είναι:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{D\upsilon(c - c^*)}{r} \qquad (10.82)$$

Η ίδια έκφραση μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την αντίστροφη διεργασία της διαλυτοποιήσεως. Για διάλυση σε καθαρό διαλύτη (c=0), η ολοκλήρωση της (10.82) δίνει:

$$r^2 = r_0^2 - 2D\upsilon c^* t \qquad (10.83)$$

όπου r_0 είναι το αρχικό μέγεθος σε χρόνο t=0. Ο χρόνος ο οποίος απαιτείται για την πλήρη διαλυτοποίηση (r=0) δίδεται από την σχέση:

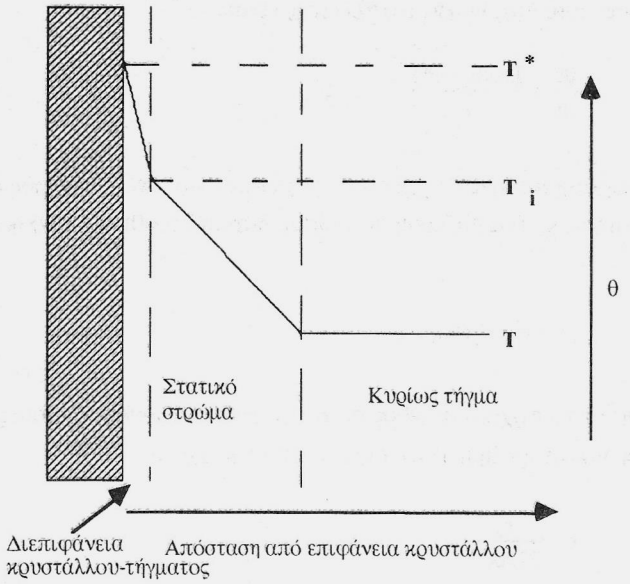
$$t = \frac{r_0^2}{2D\upsilon c^*} \qquad (10.84)$$

Η αντικατάσταση στην εξ. (10.84) χαρακτηριστικών τιμών για τις μεταβλητές, μπορεί να οδηγήσει σε ενδιαφέροντα συμπεράσματα. Μικρού μεγέθους κρυσταλλίτες σχετικά ευδιάλυτων αλάτων διαλύονται σε κλάσματα του δευτερολέπτου ενώ για τα δυσδιάλυτα άλατα οι χρόνοι είναι σημαντικά μεγαλύτεροι. Για παράδειγμα, κρυσταλλίτες χρωμικού μολύβδου, μέσης διαμέτρου

1 μm ($r=5x10^{-7}$ m, $D\approx10^{-9}$ m^2 s^{-1}, $\upsilon\approx5x10^{-5}$ m^3 mol^{-1}, $c^*\approx10^{-4}$ mol m^{-3}) χρειάζονται 7h για να διαλυθούν σε θερμοκρασία δωματίου. Κρύσταλλοι μεγέθους 10 μm θα χρειάζονταν περίπου 30 ημέρες. Κατά συνέπεια, θραύσματα κρυσταλλιτών σχετικά δυσδιαλύτων ενώσεων είναι δυνατόν να παραμένουν αδιάλυτα σε ακόρεστα διαλύματα και να δρουν σαν πυρήνες για διεργασίες πυρηνογενέσεως. Σε πολλές περιπτώσεις η για την εξήγηση της συμπεριφοράς των ιζημάτων πρέπει να αναζητείται σε τέτοιου είδους παράγοντες οι οποίοι συνδέονται με την ιστορία του συστήματος,

10.8.Κρυστάλλωση σε τήγματα

Η ταχύτητα κκρυστάλλωσης στα τήγματα εξαρτάται από την μεταφορά θερμότητος από την κρυσταλλική έδρα στο κυρίως ρευστό. Επειδή κατά την κρυσταλλική ανάπτυξη έχουμε κατά κανόνα έκλυση θερμότητος, η θερμοκρασία στην επιφάνεια του κρυστάλλου θα είναι κατά τι υψηλότερη από την θερμοκρασία στο υπέρψυκτο τήγμα. Οι συνθήκες αυτές φαίνονται στο σχήμα 10.9.



Σχήμα 10.9: Κρυστάλλωση σε τήγματα. Βαθμίδες θερμοκρασίας.

όπου T* είναι η θερμοκρασία τήξεως ενώ T είναι η θερμοκρασία του τήγματος. Η διαφορά T*-T είναι ο συνολικός βαθμός υπέρψυξης. Αν η θερμοκρασία στην

διαφασική επιφάνεια στερεού-υγρού είναι T_i, η κινητήρια δύναμη για την μεταφορά θερμότητος στο στατικό φίλμ θα είναι T_i-T. Η ταχύτητα μεταφοράς θερμότητος, dq/dt δίνεται από την εξίσωση:

$$\frac{dq}{dt} = hA(T_i - T) \qquad (10.85)$$

όπου A το εμβαδόν επιφάνειας του αναπτυσσόμενου στερεού και h ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητος του φιλμ που ορίζεται ως:

$$h = \frac{K}{\delta'} \qquad (10.86)$$

όπου K η θερμική αγωγιμότητα και δ' το πραγματικό πάχος του φιλμ για την μεταφορά θερμότητος. Υπάρχει μια ομοιότητα μεταξύ της εξισώσεως (10-85) και της αντίστοιχης εξίσωσης για την μεταφορά μάζας με διάχυση. Η ανάδευση του συστήματος έχει σαν αποτέλεσμα την ελάττωση του πάχους του φιλμ, την αύξηση του συντελεστού μεταφοράς θερμότητος και την αύξηση της διεπιφανειακής θερμοκρασίας, T_i, σε τιμές που προσεγγίζουν την θερμοκρασία τήξεως, T*. Η ταχύτητα κρυστάλλωσης υπέρψυκτου τήγματος παίρνει την μέγιστη τιμή της σε χαμηλώτερη από αυτή η οποία χρειάζεται για την μέγιστη πυρηνογένεση. Οι καμπύλες ταχύτητος πυρηνογένεσης και κρυσταλλικής ανάπτυξης είναι εντελώς διαφορετικές. Η μεγίστη ταχύτητα κρυστάλλωσης συμβαίνει σε θερμοκρασία T:

$$T = T^* - \left(\frac{\Delta H_{κρυστ}}{c_m} \right) \qquad (10.87)$$

όπου $\Delta H_{κρυστ}$ η ενθαλπία κρυστάλλωσης και c_m η μέση ειδική θερμοχωρητικότητα του τήγματος. Η ταχύτητα κρυστάλλωσης (μάζα ανά μονάδα χρόνου) μπορεί να εκφρασθεί σαν συνάρτηση της ολικής κινητήριας δύναμης της θερμοκρασίας:

$$\frac{dm}{dt} = K_G' A(T^* - T)^{g'} \qquad (10.88)$$

όπου A η επιφάνεια των κρυστάλλων, K_G' ο συνολικός συντελεστής μεταφοράς μάζας για την κρυστάλλωση και ο εκθέτης g' έχει κατά κανόνα τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 1.5 και 2.10. Για την αντίστροφη από την τήξη διεργασία , αντίστοιχη με εκείνην της διάλυσης, η τάξη είναι 1 χωρίς αυτό να ισχύει πάντοτε:

$$-\frac{dm}{dt} = K_M A(T - T^*)^x \qquad (10.89)$$

όπου x≥1 και K_M ο συνολικός συντελεστής μεταφοράς μάζας για την τήξη. Κατά την τήξη έχουμε ταυτόχρονη μεταφορά μάζας και μεταφορά θερμότητας, δηλαδή:

$$\frac{dq}{dt} = U_M A\Delta T = -\frac{dm}{dt}\Delta H_f \qquad (10.90)$$

οπότε

$$-\frac{dm}{dt} = \frac{U_M \Delta T}{\Delta H_f} \qquad (10.91)$$

όπου ΔT=-T-T*, q είναι θερμότητα, ΔH_f, είναι η θερμότητα εξάχνωσης και U_M είναι ένας συνολικός συντελεστής μεταφοράς θερμότητος για την τήξη. Η επιφάνεια του στερεού το οποίο τήκεται ($A=\beta L^2$) σχετίζεται με την μάζα ($m=\alpha\rho L^3$) με την σχέση:

$$A = \beta\left(\frac{m}{\alpha\rho}\right)^{2/3} \qquad (10.92)$$

όπου L μια γραμμική διάσταση, ρ η πυκνότητα και α, β συντελεστές σχήματος επιφάνειας και όγκου αντίστοιχα. Ετσι, η εξίσωση 10.91 γίνεται:

$$-\frac{dm}{dt} = \beta\left(\frac{m}{\alpha\rho}\right)^{2/3}\frac{U_M \Delta T}{\Delta H_f} \qquad (10.93)$$

και με την υπόθεση ότι U_M, ΔT, α και β σταθερά :

$$\int m^{2/3} dm = -\frac{\beta U_M \Delta T}{(\alpha\rho)^{2/3}\Delta H_f}\int dt \qquad (10.94)$$

ή

$$\Delta(m^{1/3}) = -\gamma t \qquad (10.95)$$

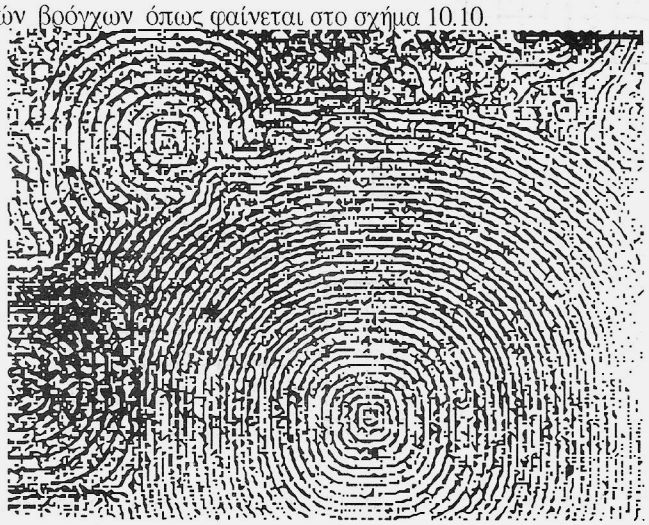
όπου $\gamma = \beta U_M \Delta T / 3\Delta H_f (\alpha\rho)^{2/3}$ ή συναρτήσει της μεταβολής στο μέγεθος των σωματιδίων, ΔL είναι:

$$\Delta L = -\gamma' t \qquad (10.96)$$

όπου $\gamma' = \beta U_M \Delta T / 3\Delta H_f \alpha\rho$.

10.9. Κρυσταλλική ανάπτυξη σε εξαρθρώσεις ακμής και μικρούς κρυσταλλίτες

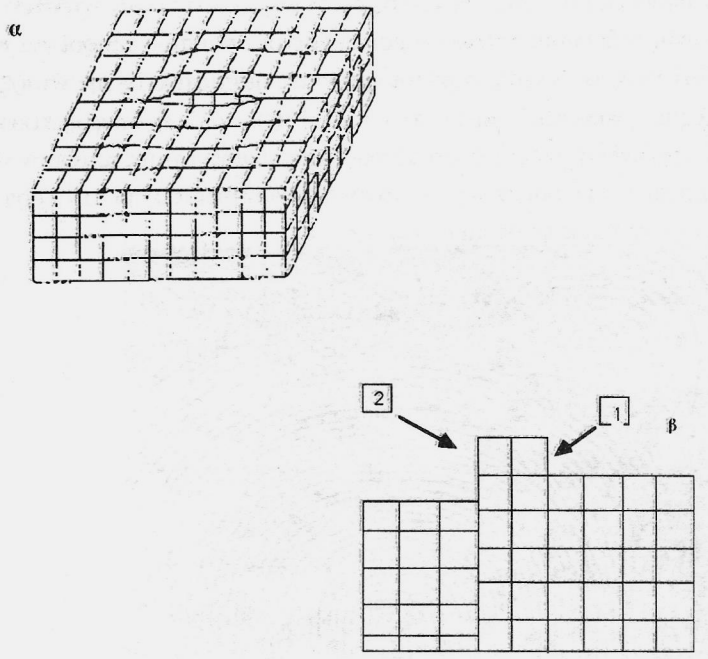
Σύμφωνα με την υπόθεση των Frank οι ελικοειδείς εξαρθρώσεις είναι υπεύθυνες για την κρυστάλλωση σε βαθμούς υπερκορεσμού οι οποίοι είναι πολύ μικροί για να συμβεί τρισδιάστατη πυρηνογένεση. Αρκετοί ερευνητές διαπίστωσαν την ύπαρξη ελίκων κρυσταλλικής αναπτύξεως σε μεγάλο αριθμό κρυστάλλων διαφορετικών ειδών. Αλλοι πάλι ερευνητές ανέφεραν ότι εξαρθρώσεις ακμής επίσης μπορούν να ενεργήσουν σαν μόνιμες πηγές δημιουργίας μονομοριακών βημάτων με την μορφή συγκεντρικών βρόγχων όπως φαίνεται στο σχήμα 10.10.



Σχήμα 10.10: Μονομοριακά βήματα τα οποία εκκινούν από εξαρθρώσεις ακμής στην επιφάνεια (100) κρυστάλλου NaCl

Για καθαρά γεωμετρικούς λόγους μια εξάρθρωση ακμής δεν αναμένεται να είναι πηγή δημιουργίας βημάτων για την κρυσταλλική ανάπτυξη. Η αυξημένη δραστικότητα των εξαρθρώσεων ακμής έχει αποδοθεί στη δράση ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων τύπου Coulomb. Επίσης η προσφόρηση ακαθαρσιών ή μακροσκοπικού μεγέθους σωματιδίων στα σημεία εμφάνισης των εξαρθρώσεων ακμής είναι δυνατόν να διευκολύνει την τρισδιάστατη πυρηνογένεση με τον σχηματισμό ομόκεντρων βρόγχων. Αλλοι ερευνητές απέδωσαν την δραστικότητα των εξαρθρώσεων ακμής κατά την κρυστάλλωση με την υπόθεση ότι δημιουργούν άλλες επί μέρους εξαρθρώσεις. Στο γεωμετρικό μοντέλο μιας εξάρθρωσης ακμής , όταν σχηματίζεται ένα επιφανειακό βήμα το οποίο έχει ύψος μικρότερο του αντιστοιχούντος σε ατομικές διαστάσεις, τότε δημιουργούνται επιμέρους εξαρθρώσεις μεταξύ δύο εξαρθρώσεων. Στην συνέχεια η προσαρμογή δομικών μονάδων στα βήματα αυτά δημιουργεί νέα βήματα με ύψος μικρότερο των

ατομικών διαστάσεων και έτσι δημιουργούνται σταθερά καινούργια βήματα για την κρυσταλλική ανάπτυξη όπως φαίνεται στο σχήμα 10.11.



Σχήμα 10.11: Μοντέλλο ενεργότητος εξαρθρώσεως ακμής η οποία ενεργεί σαν πηγή δημιουργίας βημάτων.

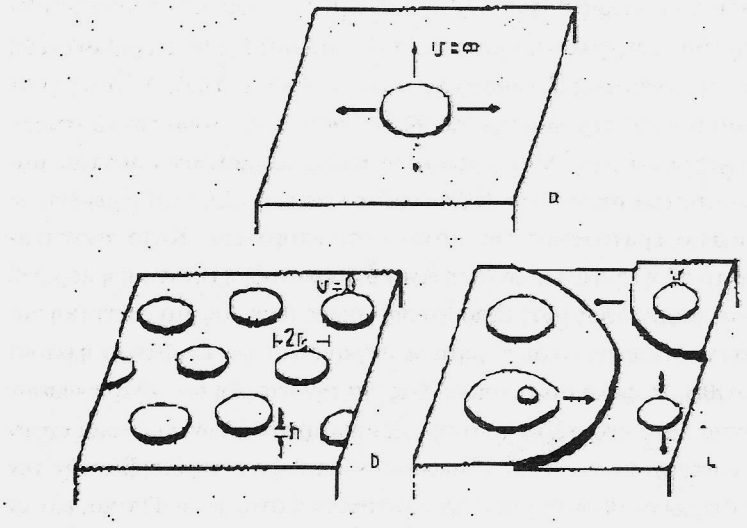
Ο Frank προέτεινε μια γενικευμένη εξήγηση για την ανάπτυξη των κρυστάλλων η οποία στηρίζεται στο γεγονός ότι οι κρύσταλλοι παρουσιάζουν στην επιφάνειά τους τάσεις οι οποίοι από ενεργειακή άποψη έχουν το μέγεθος των επιφανειακών ενεργειών. Αλλά ενώ οι επιφανειακές ενέργειες είναι και διανυσματικές και εντατικές, οι τάσεις στην επιφάνεια των κρυστάλλων μπορούν να είναι είτε εκτατικές είτε συμπιεστικές. Προκειμένου για άτομα τα οποία ακόμα και σε μεγάλες μεταξύ τους αποστάσεις ασκούν ελκτικές δυνάμεις, οι επιφανειακές τάσεις είναι συμπιεστικές με αποτέλεσμα ένας μικρός κρύσταλλος να έχει μεγάλες διαστάσεις μοναδιαίας κυψελίδας σε σχέση με ένα μεγάλο κρύσταλλο. Στην περίπτωση απλών ιοντικών κρυστάλλων όπως στην περίπτωση του χλωριούχου νατρίου στον οποίο μερικές από τις αλληλεπιδράσεις είναι ελκτικές ενώ άλλες είναι απωστικές οι απωστικές αλληλεπιδράσεις οι οποίες υφίστανται μεταξύ κάθε δευτέρου ατόμου, σε περίπτωση που κυριαρχούν οι επιφανειακές τάσεις, είναι εκτατικές. Οι επιφανειακές τάσεις επηρεάζουν άμεσα κάθε πυρήνα ο οποίος σχηματίζεται στην επιφάνεια. Στην περίπτωση του χλωριούχου νατρίου

όπου το επιφανειακό στρώμα τεντώνεται σε σχέση με το εσωτερικό τρισδιάστατο πλέγμα η ενέργεια ενεργοποιήσεως για την τρισδιάστατη πυρηνογένεση ελαττώνεται εάν το κρυσταλλικό υπόστρωμα συμπιεσθεί ελαστικά. Αν πάλι γίνει ελαστικό τέντωμα του υποστρώματος αυτό θα έχει σαν αποτέλεσμα την ελάττωση της ενεργείας πυρηνογενέσεως. Μια εξάρθρωση ακμής περιλαμβάνει πάντοτε μια πλευρά η οποία στο ένα άκρο είναι συμπιεσμένη ενώ στο άλλο χαλαρωμένη σε σχέση με το σημείο εμφανίσεώς της πάνω στην επιφάνεια. Κατά συνέπεια ανεξάρτητα από το αν η επιφανειακή τάση είναι συμπιεστική ή εκτατική η περιοχή κοντά στο σημείο εμφανίσεως μιας εξάρθρωσης ακμής θα είναι πιό ευννοϊκή για τον σχηματισμό ενός επιφανειακού πυρήνα σε σύγκριση με την επιφάνεια η οποία δεν έχει διαταραχθεί. Παρόλο ότι οι αποδείξεις για την ύπαρξη των εξαρθρώσεων ακμής προέρχονται κατά κύριο λόγο από την εξέταση κρυστάλλων οι οποίοι έχουν αναπτυχθεί, δεν υπάρχουν κινητικές εξισώσεις οι οποίες να περιλαμβάνουν την συνεισφορά των εξαρθρώσεων ακμής στην κρυσταλλική ανάπτυξη. Γενικά, εάν οι μεταβολές στις επιφανειακές τάσεις οι οποίες οφείλονται σε εξαρθρώσεις ακμής ή σε εξωτερικά εφαρμοζόμενες τάσεις διευκολύνουν την τρισδιάστατη πυρηνογένεση σε μία επιφάνεια, οπότε σύμφωνα με το πρότυπο γέννησης εξάπλωσης (Σχήμα 10.12) θα έχουμε τις παρακάτω σχέσεις:

$$\ln\left(\frac{R}{\sigma^{5/6}}\right) = A - \frac{B\gamma^2}{\sigma} \qquad (10\text{-}97)$$

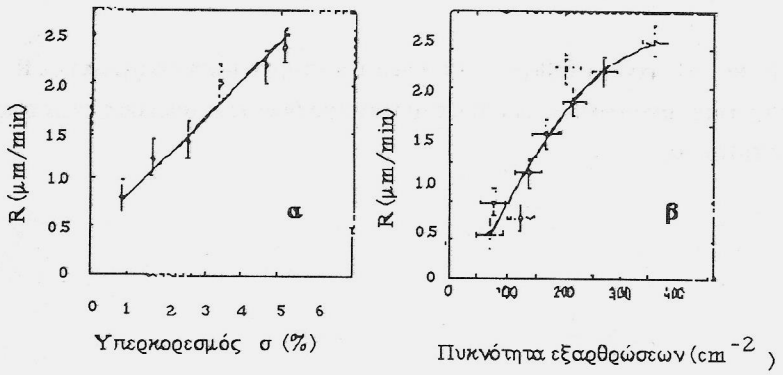
$$\frac{R}{R'} = \exp(b_1\gamma^2) \qquad (10\text{-}98)$$

όπου A, B και b_1 είναι σταθερές, και γ είναι η επιφανειακή ενέργεια και R, R' είναι οι ταχύτητες αναπτύξεως οι οποίες αντιστοιχούν σε επιφανειακές ενέργειες γ και γ=0 αντίστοιχα.



Σχήμα 10.12: Πρότυπο γέννησης εξάπλωσης

Από την εξίσωση (10-97) προκύπτει ότι σε μια μικρή περιοχή υπερκορεσμών η ταχύτητα R αυξάνει γραμμικά με τον υπερκορεσμό, σ, για την ανάπτυξη ενός κρυστάλλου ο οποίος περιέχει σταθερή συγκέντρωση εξαρθρώσεων ακμής. Τα παρακάτω δύο σχήματα (10.13α και 10.13β) αποτελούν την πειραματική επαλήθευση του ότι η ταχύτητα κρυσταλλικής αναπτύξεως της (100) έδρας της στυπτηρίας του Καλίου εξαρτάται από την συγκέντρωση των εξαρθρώσεων ακμής.



χήμα 10.13: Εξάρτηση της ταχύτητας κρυσταλλικής αναπτύξεως της (100) έδρας της στυπτηρίας K, Al από (α) τον υπερκορεσμό του διαλύματος και (β): από την πυκνότητα των εξαρθρώσεων ακμής

Τα πειράματα στην περίπτωση αυτή έγιναν με κρυστάλλους οι οποίοι περιείχαν σταθερή συγκέντρωση εξαρθρώσεων ακμής. Σε περίπτωση που η επιφανειακή

ενέργεια ελαττώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης εξαρθρώσεως ακμής σύμφωνα με την εξίσωση (10-98) περιμένουμε αύξηση της ταχύτητας R καθώς αυξάνει η συγκέντρωση των εξαρθρώσεων ακμής με τέτοιο τρόπο, ώστε για μια ωρισμένη τιμή της η ταχύτητα αποκτά μια μέγιστη τιμή, R', όπως φαίνεται στο σχήμα 10.13 β.

10.10. Προσδιορισμός μηχανισμών κρυσταλλικής αναπτύξεως από κινητικά αποτελέσματα

Ο προσδιορισμός του μηχανισμού της αναπτύξεως μιας κρυσταλλικής επιφάνειας από πειραματαικά κινητικά αποτελέσματα παρουσιάζει δυσκολίες για δύο κυρίως λόγους: Κατά πρώτον ένας σχετικά μεγάλος αριθμός μοντέλλων κρυσταλλικής αναπτύξεως καταλήγουν τόσο σε γραμμικούς όσο και σε μη γραμμικούς κινητικούς νόμους όπως μπορεί κανείς να διαπιστώσει από τα στοιχεία του πίνακα 10.1. Κατά δεύτερον, η έλλειψη ακριβών πειραματικών αποτελεσμάτων, ιδιαιτέρως σε χαμηλούς βαθμούς υπερκορεσμού, μπορεί να οδηγήσει εύκολα σε λανθαμένα συμπεράσματα για τον μηχανισμό της κρυσταλλικής αναπτύξεως. Ετσι για παράδειγμα η ακρίβεια των πειραματικών αποτελεσμάτων αποτελεί βασικό στοιχείο προκειμένου να ξεχωρίσει κανένας μεταξύ του παραβολικού νόμου και του μηχανισμού τρισδιάστατης πυρηνογένεσης. Παρόμοια, η ακρίβεια των πειραματικών αποτελεσμάτων μπορεί να υποδεικνύει γραμμική σχέση R(σ) λόγω των μηχανισμών 1, 2 ή 4 του πίνακα 10.1. ενώ στην πραγματικότητα ο νόμος μπορεί να είναι παραβολικός για μικρή τιμή της σταθεράς σ_1, όπως φαίνεται στην εξίσωση (10-99):

$$\frac{R}{c\sigma_1} = \left(\frac{\sigma}{\sigma_1}\right)^2 \tanh\left(\frac{\sigma_1}{\sigma}\right) \qquad (10\text{-}99)$$

ή

$$Y = X^2 \tanh\left(\frac{1}{X}\right) \qquad (10\text{-}100)$$

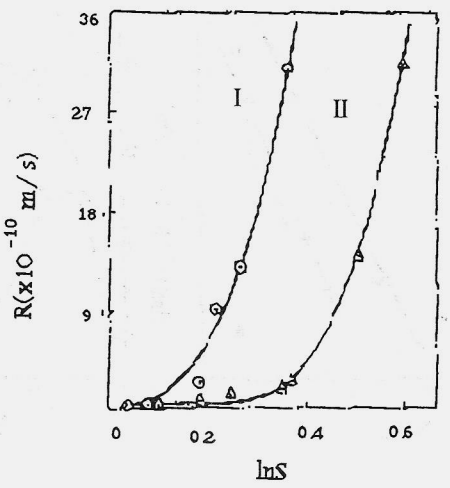
όπου $Y=R/c\sigma_1$ και $X=\sigma/\sigma_1$

Σε άλλες πάλι περιπτώσεις στις οποίες περιέχονται ακαθαρσίες στο μέσο στο οποίο γίνεται η κρυσταλλική ανάπτυξη, είναι δυσχερής η διάκριση μεταξύ του παραβολικού νόμου και του μηχανισμού τρισδιάστατης πυρηνογένεσης. Προκειμένου να προσδιορίσουμε τον μηχανισμό ανάπτυξης ενός κρυστάλλου από δεδομένα R(σ) από πειραματικά δεδομένα ας εξετάσουμε το παράδειγμα της

Πίνακας 10.1.: Μηχανισμοί κρυστάλλωσης με παρόμοιες εξαρτήσεις των ταχυτήτων κρυστάλλωσης R από τον υπερκορεσμό σ.

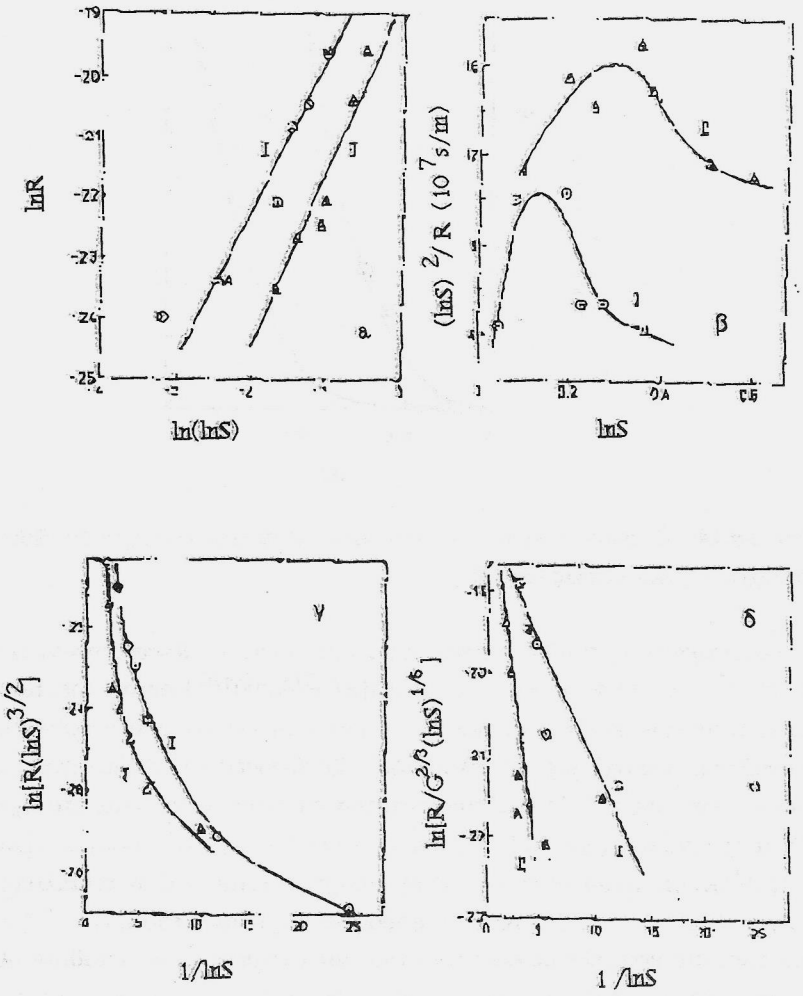
Σχέση	Μηχανισμός κρυστάλλωσης	Κινητικός νόμος
Α. Γραμμική	1. Συνεχής ανάπτυξη σε έδρα με ατέλειες	$R = \alpha \frac{k}{k_p} \frac{\Delta G_v}{R_g} \exp(-\frac{\Delta G_I}{kT})$
	2. Συνεχής ανάπτυξη έδρας F πάνω από την μετάπτωση ταχύτητας	$R = R_0(\sigma - \sigma_{cr})$
	3. Σπειροειδής ανάπτυξη ελεγχόμενη από επιφανειακή διάχυση ελικοειδών εξαρθρώσεων	$R = c\sigma,$
	4. Σπειροειδής ανάπτυξη σε ελικοειδείς εξαρθρώσεις σε ψηλούς υπερκορεσμούς	$R = c(\sigma^2 / \sigma_1))\tanh(\sigma_1 / \sigma)$
	5. Ανάπτυξη ελεγχόμενη από διάχυση παρουσία ελικοειδών εξαρθρώσεων	$R = c'\sigma$
	6. Διάχυση σε ελικοειδείς εξαρθρώσεις σε μεγάλες τιμές υπερκορεσμού	$R = c^*\sigma$
	7. Κρυστάλλωση ελεγχόμενη από δισδιάστατη πυρηνογένεση σε ψηλές τιμές υπερκορεσμού	$(c^* = \frac{\pi\lambda}{sx_0}\beta D n_0 \upsilon)$
		$R = c_2\sigma$
		$R = c_1 c_3 (\ln S)^{5/6}$
		$\exp(-c_2 / 3T^2 \ln S)$
Β. Μη Γραμμική	1. Σπειροειδής ανάπτυξη σε ελικοειδείς εξαρθρώσεις σε χαμηλούς υπερκορεσμούς	$R = c\frac{\sigma^2}{\sigma_1}$
	2. Κρυστάλλωση με δισδιάστατη πυρηνογένεση σε χαμηλούς υπερκορεσμούς	$R = Ac_1(\ln S)^{1/2}$
		$\exp(-c_2 T^2 \ln S)$
	3. Διάχυση σε χαμηλούς υπερκορεσμούς	$R = c_1(\gamma\upsilon / kT)^2 (\ln S)^{-3/2}$
	4. Επιφανειακή διάχυση παρουσία ομάδος ελικοειδών εξαρθρώσεων	$\exp(-c_2 / T^2 \ln S)$
	5. Διάχυση παρουσία ομάδος ελικοειδών εξαρθρώσεων	$R = c_1\sigma^2$
	6. Διάχυση σε ιξώδη μέσα	
	7. Κανονική κρυστάλλωση με ταυτόχρονη τρισδιάστατη πυρηνογένεση στο μέσον	$R = c'\sigma^2$

κρυσταλλικής αναπτύξεως του εξαένυδρου άλατος του φωσφορικού ασβεστίου για το οποίο υπάρχουν δεδομένα για την ταχύτητα κρυσταλλικής αναπτύξεως R της έδρας (001) συναρτήσει του υπερκορεσμού σε διαλύματα τα οποία παρασκευάστηκαν από δύο διαφορετικές κρυσταλλικές φάσεις του ανύδρου άλατος, των φάσεων I και II. Τα κινητικά αποτελέσματα φαίνονται στο σχήμα 10.14:



Σχήμα 10.14: Γραφική παράσταση κινητικών αποτελεσμάτων για το εξαένυδρο φωσφορικό νάτριο, φάσεις I και II.

Γραφική παράσταση του lnR έναντι του ln(lnS), $(\ln(S)^2$ / R συναρτήσει του lnS, $\ln\{R(\ln S)^{3/2}\}$ συναρτήσεις του 1/ lnS και $\ln\{R/\sigma^{2/3}(\ln S)^{1/6}\}$ συναρτήσει του 1/ lnS σύμφωνα με τους κινητικούς νόμους οι οποίοι προήλθαν από το μοντέλο της κρυσταλλικής αναπτύξεως στις ελικοειδείς εξαρθρώσεις το πολυπυρηνικό και το πρότυπο γέννησης εξάπλωσης δισδιάστατων πυρήνων φαίνονται στα σχήματα 10.15 (α-δ). Από το σχήμα 10.15 β φαίνεται ότι αντίθετα με την γραμμική εξάρτηση του $(\ln S)^2$/ R από το lnS με θετική κλίση η εξάρτηση είναι μάλλον περίπλοκη. Από το σχήμα 10. 15 γ στο οποίο φαίνεται η γραφική παράσταση του $\ln\{\ln S)^{3/2}\}$ από το 1/ lnS δίνει μια καμπύλη με ελαττούμενη κλίση αντίθετα με την σταθερή κλίση η οποία αναμένεται σύμφωνα με την κινητική εξίσωση του πολυπυρηνικού προτύπου



Σχήμα 10.15: Γραφική παράσταση των πειραματικών δεδομένων του σχήματος 10.14 με διάφορες εκφράσεις της ταχύτητας συναρτήσει του υπερκορεσμού.

$$R / AB^{5/6} = (\sigma / B)^{5/6} \exp(-B / \sigma) \qquad (10\text{-}101)$$

ή

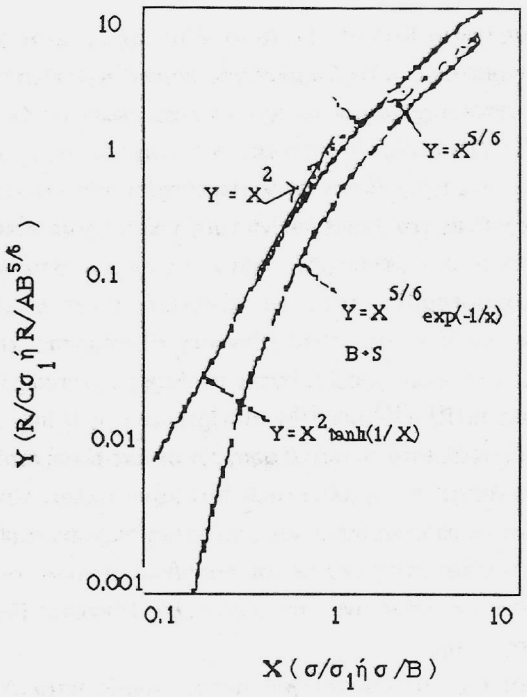
$$Y = X^{5/6} \exp(-1 / X) \qquad (10\text{-}102)$$

όπου

$$Y = R / AB^{5/6} \quad \text{και} \quad X = \sigma / B$$

Η γραφική παράσταση του $\ln\{R(\ln S)^{1/2}\}$ από το $1/\ln S$ ισχύει για το μονοπυρηνικό πρότυπο. Και στην περίπτωση αυτής λαμβάνεται καμπύλη με ελαττούμενη κλίση. Ετσι λοιπόν οι τρεις αυτοί μηχανισμοί μπορούν να αποκλιστούν. Οι καμπύλες lnR έναντι του ln(lnS) είναι ιδανικές εάν αγνοηθούν τα σημεία στους χαμηλότερους υπερκορεσμούς. Οι κλίσεις των ευθειών που αντιστοιχούν στις φάσεις I και II είναι 2.45 και 2.90 σε σύγκριση με την αναμενόμενη τιμή n=2 η οποία προβλέπεται από την θεωρία BCF. Εάν παραλειφθούν τα σημεία τα οποία αντιστοιχούν στους χαμηλότερους υπερκορεσμούς τότε τα κινητικά αποτελέσματα δίνουν ικανοποιητική προσαρμογή στο πρότυπο Γέννησης Εξάπλωσης τρισδιάστατων πυρήνων σύμφανα με το ποποίο προβλέπονται σταθερές αρνητικές κλίσεις για τις γραφικές παραστάσεις $\ln\{R/\sigma^{2/3}(\ln S)^{1/6}\}$ συναρτήσει του $1/\ln S$. Λαμβάνοντας υπόψη τα πειραματικά σφάλματα τα οποία οδηγούν σε απόκλιση από την τιμή n=2 μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η (001) έδρα των κρυστάλλων του εξαένυδρου φωσφορικού ασβεστίου σε υδατικά διαλύματα, τα οποία παρασκευάσθηκαν από τις φάσεις I και II αναπτύσεται σύμφωνα με τον παραβολικό νόμο του μηχανισμού ελικοειδών εξαρθρώσεων ή σύμφωνα με το μοντέλο Γέννησης Εξάπλωσης της τρισδιάστατης πυρηνογένεσης.

Οπως φαίνεται από το παράδειγμα αυτό, χωρίς υπολογισμούς είναι δυνατόν με την βοήθεια των γραφικών παραστάσεων να διακρίνουμε τον μηχανισμό από τα κινητικά δεδομένα. Τα μοντέλα BCF και Γέννησης - Εξάπλωσης μπορούν να ξεχωριστούν αν γίνουν γραφικές παραστάσεις των αντιστοίχων αδιάστατων μεγεθών. Η εξίσωση BCF μπορεί να έχει την μορφή των εξισώσεων (10-99) ή (10-100) ενώ η εξίσωση του μοντέλλου Γένησης - Εξάπλωσης τις μορφές των εξισώσεων (10-101) ή (10-102). Αν γίνει η γραφική παράσταση των εξισώσεων (10-99 έως 10-102) (σχήμα 10.16) σε λογαριθμικές συντεταγμένες βλέπουμε ότι για $x \geq 0.7$ οι κλίσεις των δύο καμπυλών πλησιάζουν κατά πολύ, αλλά σε υψηλές τιμές του X για την εξίσωση BCF η κλίση πλησιάζει την τιμή 1 ενώ για το πρότυπο Γέννησης - Εξάπλωσης την τιμή 5/ 6.



Σχήμα 10.16:Γραφική παράσταση της αδιάστατης ταχύτητας συναρτήσει του αδιάστατου υπερκορεσμού σύμφωνα με τις θεωρίες BCF και Γέννησης - Εξάπλωσης (B+S).

Σε χαμηλές τιμές υπερκορεσμού τα δύο μοντέλα μπορούν εύκολα να ξεχωρισθούν από τις κλίσεις των γραφικών παραστάσεων. Ετσι προκειμένου να επιτύχουμε διάκριση μεταξύ των δύο μηχανισμών θα πρέπει τα πειράματα να γίνουν σε χαμηλούς βαθμούς υπερκορεσμού. Η γραφική παράσταση 10.16 δείχνει ότι και τα δύο μοντέλα μπορούν να περιγραφούν από μια εξίσωση όπως η (10-102α):

$$R = k' \sigma^n \qquad (10\text{-}102\alpha)$$

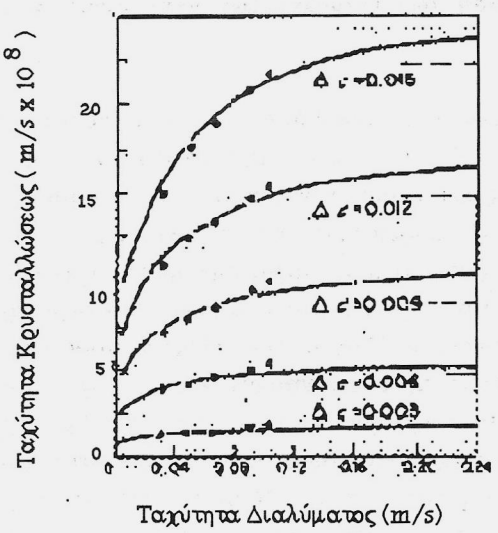
όπου $0.83 < n < 5$ ενώ k' είναι σταθερά

Αρα για n>2 μπορεί να υποτεθεί ότι πιό πιθανός είναι ο μηχανισμός της Γέννησης-Εξάπλωσης. Οι δύο παραπάνω μηχανσμοί b είναι δυνατόν επίσης να ξεχωριστούν από την μορφολογική εξέταση της επιφανείας των κρυστάλλων. Στην περίπτωση της κρυσταλλικής αναπτύξεως με ελικοειδείς εξαρθρώσεις παρατηρούνται τέτοιου είδους εξαρθρώσεις στο εσωτερικό των αναπτυσομένων εδρών ενώ στην περίπτωση του άλλου μηχανισμού, ιδιαίτερα σε υψηλούς υπερκορεσμούς, μπορεί κανένας να παρατηρήσει βήματα τα οποία από τις κόγχες αναπτύσσονται ως το εσωτερικό. Επίσης, ο παραβολκός νόμος R(σ) μπορεί να παρατηρηθεί όχι μόνο στην

περίπτωση της επιφανειακής διαχύσεως αλλά και όταν ό μηχανισμός ελέγχεται από την διάχυση στο κυρίως διάλυμα. Εμμεσα πλην των γραφικών παραστάσεων, η διαπίστωση του ελέγχου από την διάχυση μπορεί να γίνει με την βοήθεια μετρήσεων της ταχύτητας, R, σε διάφορες τιμές της σχετικής ταχύτητας κρυστάλλου / διαλύματος u δηλαδή σε συνθήκες αναδεύσεως. Οπως φαίνεται στο σχήμα 10.17 η επίδραση της διάχυσης στο κυρίως διάλυμα είναι σημαντικότατη ιδιαίτερα σε υψηλούς υπερκορεσμούς. Στο σχήμα 10.17 οι διακεκομένες γραμμές αντιστοιχούν στις ταχύτητες οι οποίες προβλέπονται από την θεωρία BCF (σχετική ταχύτητα άπειρη) όπως υπολογίζονται από την εξίσωση (10-103):

$$R / u^{1/2} = k(c - c_0) - (k / k_0^{1/q})R^{1/q} \qquad (10\text{-}103)$$

όπου k , k_0 και n είναι σταθερές. Προκειμένου να έχουμε γραμμική εξάρτηση μεταξύ του $R/u^{1/2}$ και $R^{1/q}$ η τιμή του q επιλέγεται εμπειρικά.



Σχήμα 10. 17 : Επίδραση της ταχύτητας ροής του διαλύματος στην ταχύτητα κρυσταλλώσεως κρυστάλλου στυπτηρίας K στους 32° C.

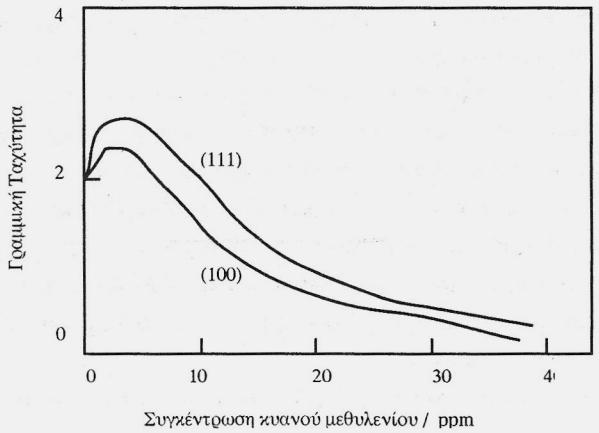
10.11. Η επίδραση των επιμολύνσεων στην κρυσταλλική ανάπτυξη

Είναι πολύ γνωστό ότι ίχνη επιμολύνσεων τα οποία τυχόν υπάρχουν στο μητρικό υγρό προκαλούν μεταβολές τόσο στην ταχύτητα της κρυσταλλώσεως όσο και στην μορφολογία των αναπτυσσομένων κρυστάλλων. Οι επιμολύνσεις μπορούν να προσροφηθούν στα ενεργά κέντρα ή ακόμα και να σχηματίσουν ένα ξεχωριστό στρώμα στην επιφάνεια των αναπτυσσομένων κρυστάλλων το οποίο έχει ορισμένο προσανατολισμό και κρυσταλλογραφική συνάφεια με το υπόστρωμα. Στην περίπτωση που έχουμε προσρόφηση στα ενεργά κέντρα, οι μεταβολές στην μορφολογία των αναπτυσσομένων κρυστάλλων οφείλονται στην μεταβολή της ταχύτητας αναπτύξεως των βημάτων . Στην περίπτωση σχηματισμού στρώματος από τις επιμολύνσεις, το μορφολογικό αποτέλεσμα το οποίο προκύπτει, οφείλεται στην παρεμπόδιση εκθέσεως της έδρας στο υπέρκορο συνεχές μέσο.

10.12. Η επίδραση των επιμολύνσεων στην κινητική της κρυσταλλικής αναπτύξεως

Η προσρόφηση μιας επιμολύνσεως σε μία έδρα τύπου F επηρεάζει τρεις παραμέτρους: την θερμοδυναμική, την κινητική και την διαλυτότητα των κρυστάλλων. Μερικές επιμολύνσεις προσροφώνται μη αντιστρεπτά ενώ τα προσροφώμενα μόρια παραμένουν στην επιφάνεια πρακτικώς ακίνητα. Σε άλλες περιπτώσεις τα προσροφώμενα μόρια διατηρούν ευκινησία και μπορούν να εκροφηθούν από την επιφάνεια. Ετσι λοιπόν, μπορούμε να διακρίνουμε δύο ακραίες περιπτώσεις αναλόγως των θέσεων προσροφήσεως: Ευκίνητες επιμολύνσεις, οι οποίες προσροφώνται στις κρυσταλλικές ανωμαλίες και ακίνητες επιμολύνσεις οι οποίες προσροφώνται στις επίπεδες επιφάνειες των βημάτων. Και στις δύο όμως περιπτώσεις είναι δυνατόν να έχουμε συνεισφορά στην προσρόφηση και από τα άλλα ενεργά κέντρα. Η θερμοδυναμική παράμετρος η οποία υπεισέρχεται στα μοντέλα κρυσταλλικής αναπτύξεως είναι η επιφανειακή ενέργεια γ. Κατά κανόνα, υποτίθεται ότι η τιμή της επιφανειακής τάσεως αυξάνει με την προσρόφηση. Συνέπεια της αυξήσεως της επιφανειακής τάσεως είναι η ελάττωση της ταχύτητος πυρηνογενέσεως, J, στο δισδιάστατο πρότυπο πυρηνογενέσεως και της ακτίνας του κρίσμου τρισδιάστατου πυρήνα, r_c και κατά συνέπεια και της απόστασης , y_0 , μεταξύ των ελικοειδών βημάτων στην θεωρία BCF. Αυτό έχει σαν συνέπεια η ταχύτητα, R , η οποία προβλέπεται από τις θεωρίες αυτές να ελαττώνεται. Αντίθετα όμως με την παραδοχή ότι η παρουσία επιμολύνσεως αυξάνει την τιμή της επιφανειακής τάσεως, γ, εάν δούμε την προσρόφηση συναρτήσει των ισοθέρμων προσροφήσεως και της προσρόφησης στην ισορροπία,

τότε θα παρατηρήσουμε ότι η προσρόφηση των επιμολύνσεων έχει σαν αποτέλεσμα την ελάττωση της επιφανειακής τάσεως με συνέπεια να αυξάνει η ταχύτητα κρυσταλλικής αναπτύξεως, R. Ο κινητικός όρος στη θεωρία της κρυσταλλικής αναπτύξεως συνδέεται με την ταχύτητα υ_∞ της μετατοπίσεως των βημάτων στην κρυσταλλική επιφάνεια. Οι επιμολύνσεις οι οποίες προσροφώνται στην επιφάνεια έχουν σαν αποτέλεσμα την μείωση της ταχύτητος αυτής με μείωση των τιμών του παράγοντα επιβραδύνσεως β των εξαρθρώσεων και του παράγοντα επιβραδύνσεως Λ του ομαλού βήματος. Η προσρόφηση μιας επιμολύνσεως σε μια ενεργό θέση (π.χ. κόγχη) ελαττώνει την μέση τους απόσταση x_0, πράγμα το οποίο έχει σαν αποτέλεσμα την ελάττωση της τιμής του Λ και συνεπώς και της υ_∞. Επίσης σύμφωνα με τον Chernov η παρουσία επιμολύνσεων στα ενεργά κέντρα έχει σαν αποτέλεσμα να τα αδρανοποιεί. Ετσι η μέση απόσταση x_0 μεταξύ των εξαρθρώσεων αυξάνει, η συγκέντρωσή τους ελαττώνεται με συνέπεια να ελαττώνεται η ταχύτητα υ_∞. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι τα θεωρητικά μοντέλα της κρυσταλλικής αναπτύξεως προβλέπουν αντιτιθέμενες τάσεις των μολύνσεων στην κινητική της κρυσταλλικής αναπτύξεως. Η επίδραση του θερμοδυναμικού όρου έχουν την τάση να αυξήσουν την ταχύτητα ενώ οικινητικοί όροι τείνουν να την ελαττώσουν. Σύμφωνα με τον Davey σε σχετικά υψηλούς υπερκορεσμούς η προσρόφηση των επιμολύνσεων ελαττώνει την ταχύτητα κρυσταλλικής αναπτύξεως για όλες τις συγκεντρώσεις επιμολύνσεως αλλά σε χαμηλούς υπερκορεσμούς αυξάνει για μικρές συγκεντρώσεις επιμολύνσεως ενώ ελαττώνεται όταν οι συγκεντρώσεις τους αυξηθούν. Στο σχήμα 10.17 φαίνεται για παράδειγμα η επίδραση του κυανού του μεθυλενίου στην ταχύτητα κρυσταλλικής αναπτύξεως των εδρών (100) και (111) του νιτρικού μολύβδου σε υδατικά διαλύματα.



Σχήμα 10.18: Επίδραση του κυανού του μεθυλενίου στην κρυστάλλωση των εδρών (100) και (111) του Pb(NO3)2 στους 25°C.

Είναι δύσκολη κατά κανόνα η πρόβλεψη της επίδρασης που έχουν οι επιμολύνσεις στην διαλυτότητα των κρυστάλλων, η οποία κατ' επέκταση θα επηρρεάσει και τις ταχύτητες κρυστάλλωσης. Η επίδραση την οποία έχουν οι επιμολύνσεις σε χαμηλές συγκεντρώσεις στην διαλυτότητα των κρυστάλλων είναι αμελητέα. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι λαμβάνεται υπόψη η επίδραση των επιμολύνσεων τόσο στις θερμοδυναμικές όσο και στις κινητικές παραμέτρους μόνο με την προϋπόθεση ότι οι επιμολύνσεις προσφορφώνται τόσο σε κόγχες όσο και στις επίπεδες επιφάνειες. Προκειμένου όμως να ποσοτικοποιήσουμε την επίδραση των επιμολύνσεων στην κινητική της κρυσταλλικής αναπτύξεως θα πρέπει να εισάγουμε την παράμετρο θ η οποία χαρακτηρίζει την κάλυψη των διαθέσιμων για προσρόφηση ενεργών κέντρων. Ο συνολικός αριθμός των θέσεων των ενεργών κέντρων οι οποίες διατίθενται για προσρόφηση σε ορισμένες συνθήκες είναι σταθερός, n_{max} αλλά για μια ορισμένη συγκέντρωση επιμολύνσεων μέρος μόνο του συνολικού αυτού αριθμού των θέσεων είναι κατειλημμένο. Αν λοιπόν ο αριθμος των κατειλημένων θέσεων συμβολισθεί με n_{ads}, τότε ο βαθμός καλύψεως των θέσεων προσροφήσεως , θ, θα είναι:

$$\theta = \frac{n_{ads}}{n_{max}} \qquad (10\text{-}104)$$

Η παράμετρος θ είναι κατά βάση η ίδια με την αντίστοιχη παράμετρο η οποία χρησιμοποιείται στις ισοθέρμους προσροφήσεως. θ=1 όταν όλες οι διαθέσιμες για προσρόφηση είναι κατειλημμένες. Επειδή όμως κατά κανόνα μια πολύ μικρή συγκέντρωση επιμολύνσεως έχει σαν αποτέλεσμα την δραστική μείωση της ταχύτητας ανάπτυξης ενός ενεργού κέντρου, πιστεύεται ότι στην περίπτωση που υπάρχει προσρόφηση στα ενεργά κέντρα ή στα επίπεδα μέρη των επιφανειών των κρυστάλλων, θ<1. Οσο αυξάνει η συγκέντρωση της επιμολύνσεως αυξάνει και η θ μέχρι ότου πάρει την τιμή θ=1, για την περίπτωση που όλες οι θέσεις είναι κατειλημμένες. Ωστόσο αν αυξήσουμε την συγκέντρωση της επιμολύνσεως, ακόμα πιο πολύ, είναι δυνατόν η τιμή της θ να υπερβεί την μονάδα ενώ η περίσσεια της επιμολύνσεως είναι δυνατόν να σχηματίζει συσσωματώματα ή πολλαπλά στρώματα στις θέσεις προσροφήσεως, προκαλώντας τον σχηματισμό ενός δισδιάστατου στρώματος της προσροφημενης επιμολύνσεως. Ετσι λοιπόν, όταν αυξάνει η συγκέντρωση της επιμολύνσεως στο υπέρκορο συνεχές μέσο είναι δυνατόν να ισχύει είτε θ<1 είτε θ >1.

Στην περίπτωση που θ<1 μπορούμε να διακρίνουμε δύο οριακές περιπτώσεις:

(α) Προσρόφηση σε εξαρθρώσεις (ευκίνητες επιμολύνσεις) και

(β) Προσρόφηση στα επίπεδα μέρη των επιφανειών (ακίνητες επιμολύνσεις).

Τα πρότυπα της προσρόφησης επιμολύνσεως τα οποία περιλαμβάνουν προσρόφηση σε εξαρθρώσεις και σε επίπεδες επιφάνεις μας δίνουν μια εικόνα της κινητικής της προσροφήσεως ενώ αγνοούν τις θερμοδυναμικές παραμέτρους.

Αν υποτεθεί ότι οι εξαρθρώσεις είναι τα ενεργά κέντρα και για την προσρόφηση τότε μπορούμε να υποθέσουμε ότι ένα μέρος των θέσεων της προσρόφησης είναι κατειλημμένο από τις μολύνσεις ενώ οι υπόλοιπες θέσες παραμένουν ελεύθερες. Η κίνηση μιας εξαρθρώσεως γίνεται με διαφορετικές ταχύτητες προσαρμογής των δομικών μονάδων στις κατειλημμένες από ότι στις ελεύθερες θέσεις. Οι διαφορετικές αυτές ταχύτητες δίνουν κάποιες μετρήσιμες ταχύτητες υ_0 και υ_i αντίστοιχα. Για μια λοιπόν εξάρθρωση η ταχύτητα μετατοπίσεως θα είναι:

$$\upsilon = \upsilon_0(1-\theta) + \upsilon_i\theta \qquad (10\text{-}105)$$

ή η κάλυψη των θέσεων προσροφήσεως θα είναι:

$$\theta = \frac{\upsilon_0 - \upsilon}{\upsilon - \upsilon_i} \qquad (10\text{-}106)$$

Η κάλυψη των θέσεων προσροφήσεως μπορεί ακόμα να περιγραφεί από τις συνήθεις ισοθέρμους προσροφήσεως:

$$\theta = \frac{K_i c_i}{1 + K_i c_i} \qquad \text{Ισόθερμος Langmuir} \qquad (10\text{-}107)$$

$$\theta = B\log c_0 + B\log c_i \qquad \text{ισόθερμος Temkin} \qquad (10\text{-}108)$$

$$\theta = Kc_i^K \qquad \text{ισόθερμος Freundlich} \qquad (10\text{-}109)$$

όπου K, K_1, K_2, C_0 και B σταθερές. Οι σταθερές K_1 και K_2 συνδέονται με την:

$$K_2 = \frac{K_i}{\upsilon_0 - \upsilon_i} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{ad}}{RT}\right) \qquad (10\text{-}110)$$

και η στθερά c_0:

$$c_0 = \exp\left(-\frac{\Delta G_{ad}}{RT}\right) \qquad (10\text{-}111)$$

ενώ:

$$K = \frac{kT}{\varepsilon_m} \qquad (10\text{-}112)$$

Στις εξισώσεις (10-110) και (10-111) η διαφορική ενέργεια προσρόφησης ΔG_{ad} και αρχική θερμότητα προσρόφησης, ΔG_{ad}^0 όταν $\theta \rightarrow 0$ συνδέονται με την:

$$\Delta G_{ad} = \Delta G_{ad}^0 (1 - b_3\theta) \qquad (10\text{-}113)$$

όπου b3 σταθερά. Στην εξίσωση (10-112) ε_m είναι μία σταθερά, χαρακτηριστική της κατανομής των ενεργειών των θέσεων προσρόφησης. Στην περίπτωση που οι ακαθαρσίες προσροφώνται ισχυρά στην επιφάνεια αντί στις εξαρθρώσεις ο μηχανισμός είναι εντελώς διαφορετικός. Οι Cabrera - Vermilyea υπέθεσαν ότι τα προσροφημένα μόρια είναι ακίνητα σε σχέση με την ευκινησία των βημάτων. Αν υποθέσουμε ότι ο αριθμός των θέσεων προσρόφησης σε μια επιφάνεια είναι n_{max} και θ είναι το κλάσμα των κέντρων αυτών τα οποία καλύπτονται από μόρια επιμολύνσεων τότε η μέση απόσταση μεταξύ των ροφημένων ειδών θα είναι:

$$d = (n_{max}\theta)^{-1/2} \qquad (10\text{-}114)$$

όταν ένα βήμα το οποίο προχωράει έρχεται σε επαφή με ένα μόριο επιμολύνσεως τείνει να περιστρέφεται γύρω από το μόριο αυτό. Το βήμα θα σταματήσει όταν $d < 2r_c$. Όταν βρίσκεται μεταξύ ζεύγους μορίων επιμολύνσεως θα εμφανίζεται συμπιεσμένο όταν $d > 2r_c$. Με τον τρόπο αυτό η διαμόρφωση των βημάτων μεταβάλλεται ανάλογα με τα μόρια των επιμολύνσεων και η μέση ταχύτητα τους θα είναι μικρότερη από το v_0. Η ελάχιστη ακτίνα του κρίσιμου πυρήνα ο οποίος αντιστοχεί σε κάλυψη θ δίνεται από την εξίσωση (10-115):

$$r_c = \frac{d}{2} = \frac{1}{2(n_{max}\theta)^{1/2}} \qquad (10\text{-}115)$$

Ο υπερκορεσμός στο συνεχές μέσο πάνω από τον οποίο ένα βήμα μπορεί να ξεπεράσει το εμπόδιο το οποίο θέτει η επιμόλυνση δίνεται από την εξίσωση Gibbs-Tomson:

$$\left(\frac{c}{c_0}\right)^{*} = \exp\left(\frac{\gamma\upsilon}{kTr_c}\right) \qquad (10\text{-}116)$$

Ενα βήμα δεν μπορεί να προχωρήσει εάν το $(c/c_0) < (c/c_0)^*$. Με την βοήθεια των εξισώσεων (10-114), (10-115) και της ισοθέρμου του Laugmuir έχουμε:

$$\frac{1}{[\ln(c/c_0)^*]^2} = \frac{A}{c_i} + B \qquad (10\text{-}117)$$

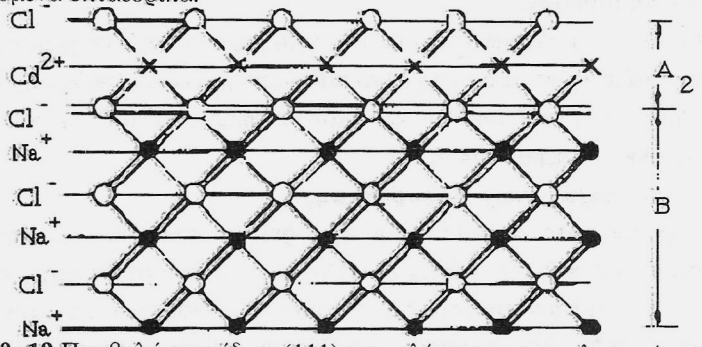
όπου Α, Β είναι σταθερές.

Η εξίσωση (10-117) δείχνει ότι η μετατόπιση βήματος σε ένα μέσον το οποίο περιέχει μία μόλυνση είναι δυνατή μόνο πάνω από μια ορισμένη κρίσιμη τιμή του υπερκορεσμού και η τιμή αυτή του κρίσιμου υπερκορεσμού αυξάνει αυξανομένης της συγκεντρώσεως της μολύνσεως.

10.13. Αλλοι μηχανισμοί προσρόφησης

Η προσρόφηση επιμολύνσεων μπορεί να προκληθεί με την φυσική παρεμπόδιση των δομικών μονάδων να ενσωματωθούν στα ενεργά κέντρα. Ο Mullin πρότεινε ότι η ανασταλτική δράση τρισθενών κατιόντων στη κρυστάλλωση αλάτων όπως το δισόξινο φωσφορικό κάλιο συσχετίζεται σε ένα βαθμό με την ενυδάτωση των ιόντων. Τα ενυδατωμένα ιόντα είνα κατά πολύ ογκοδέστερα των μη ενυδατωμένων και μπορούν έτσι με λιγότερη ευκολία να προσροφηθούν και να ενσωματωθούν στα ενεργά κέντρα. Τα θετικά φορτισμένα ιόντα έλκονται από τις φωσφορικές ομάδες κοντά σε κάποιες από τις έδρες των κρυστάλλων του φωσφορικού καλίου παρόλο ότι δεν είναι απαραίτητο να προσροφηθούν στην επιφάνεια προκειμένου να έχουν ανασταλτική δράση. Σύμφωνα με τον Mullin ο μηχανισμός παρεμπόδισης με επιμολύνσεις μπορεί να θεωρηθεί επίσης ότι οφείλεται στο γεγονός ότι η έλξη των ενυδατωμένων ιόντων κοντά σε μια κρυσταλλική έδρα έχει σαν αποτέλεσμα την διόγκωση, την επιβράδυνση της διαχύσεως , την παρεμπόδιση της συγκεντρώσεως δομικών μονάδων και κατά συνέπεια την επιβράδυνση της ταχύτητας μετατοπίσεως. Απουσία προσροφήσεως τα ενυδατωμένα ιόντα χάνουν μερικά ή όλα τα μόρια ύδατος και στη συνέχεια η μεταφορά των μορίων του ύδατος από την διαφασική επιφάνεια στο κυρίως διάλυμα καθυστερεί περαιτέρω την ταχύτητα μετατοπίσεως του βήματος. Είναι πιθανόν η επίδραση του pH στην ταχύτητα αναπτύξεως να οφείλεται σε ανάλογη επίδραση των ενυδατωμένων πρωτονίων. Προσρόφηση σε υψηλές συγκεντρώσεις επιμολύνσεων (θ>1). Σχηματισμός δισδιάστατου στρώματος προσροφήσεως Σε περίπτωση που η συγκέντρωση της επιμολύνσεως στο υπέρκορο μέσο είναι υψηλή οι μηχανισμοί που αναφέραμε προηγουμένως στους οποίους εμπλέκονται στην

προσρόφηση οι εξαρθρώσεις και τα επίπεδα μέρη των βημάτων δεν ισχύουν πλέον. Στην περίπτωση αυτή η ελάττωση της ταχύτητας αναπτύξεως των βημάτων οφείλεται στο γεγονός ότι οι δομικές μονάδες δεν μπορούν να πλησιάσουν στην επιφάνεια λόγω του σχηματισμού ενός δισδιάστατου στρώματος από την προσροφώμενη επιμάλυνση. Το στρώμα αυτό παρουσιάζει κρυσταλλογραφική ομοιότητα με την έδρα η οποία αναπτύσσεται. Στο σχήμα 10.19 φαίνεται ο σχηματισμός ενός δισδιάστατου στρώματος προσροφήσεως Cd^{2+} στην (111) έδρα του χλωριούχου νατρίου. Τα διαδοχικά στρώματα του επιπέδου αυτού του χλωριούχου νατρίου αποτελούνται από ιόντα Na^+ και Cl^- τα οποία είναι συναρμοσμένα οκταεδρικά.



Σχήμα 10. 19:Προβολή επιπέδων (111) του πλέγματος του χλωριούχου νατρίου στο $(1\bar{1}0)$ επίπεδο. Το B αντιστοιχεί στον κρύσταλλο του χλωριούχου νατρίου ενώ το A_2 αντιστοιχεί στο δισδιάστατο στρώμα του χλωριούχου καδμίου.

Στο επόμενο στρώμα των ιόντων Cl^- τα ιόντα Cd^{2+} θα καταλάβουν τις θέσεις τις οποίες κανονικά κατέχουν τα ιόντα Na^+ τα οποία έχουν παρόμοια ιοντική ακτίνα. Στίβαξη του στρώματος των ιόντων χλωρίου πάνω από το στρώμα των ιόντων καδμίου έχει σαν αποτέλεσμα των σχηματισμό του δισδιάστατου στρώματος A_2 το οποίο έχει δομή $CdCl_2$. Ανάλογα αποτελέσματα , αν και όχι με την ίδια καλή προσαρμογή λαμβάνονται και για ιόντα Mn^{2+} και Zn^{2+}. Ο σχηματισμός του στρώματος προσροφήσεως ευνοείται στην περίπτωση συστημάτων στα οποία το είδος το οποίο προκαλεί την επιβράδυνση είναι ογκώδες και η αλληλεπίδρασή του με την θέση προσρόφηση θα είναι ασθενής. Κατά συνέπεια στην περίπτωση που έχουμε ογκώδεις ενώσεις σαν επιμολύνσεις η συγκέντρωση της επιμολύνσεως η οποία χρειάζεται προκειμένου να ανασταλεί η ανάπτυξη των βημάτων θα είναι επίσης μεγάλη.

Σε συστήματα τα οποία δεν σχηματίζονται τρισδιάστατα στρώματα επιμολύνσεων είναι δυνατόν να σχηματισθούν τοπικά τρισδιάστατα συσσωματώματα επιμολύνσεων στην επιφάνεια των κρυστάλλων. Τα συσσωματώματα αυτά ευθύνονται για την ακανόνιστη ανάπτυξη σε τιμές υπερκορεσμού σ οι οποίες ξεπερνούν μια κρίσιμη τιμή σ_0. Η ακανόνιστη αυτή

ανάπτυξη έχει σαν αποτέλεσμα την ακανόνιστη μορφολογία του αναπτυσσόμενου κρυστάλλου και οφείλεται στο ότι ορισμένα μέρη της έδρας του κρυστάλλου αναπτύσσονται σύμφωνα με τον συνήθη μηχανισμό, είτε δηλαδή με δισδιάστατη πυρηνογένεση ή με εξαρθρώσεις με ή και χωρίς προσρόφηση, ενώ η ανάπτυξη άλλων μερών της έδρας παρεμποδίζεται πλήρως από την επιμόλυνση. Ετσι λοιπόν η ακανόνιστη ανάπτυξη οφείλεται κατα βάση στην ανομοιόμορφη προσρόφηση της επιμολύνσεως στην αναπτυσσόμενη επιφάνεια. Κατά κανόνα, στην περίπτωση του σχηματισμού εντοπισμένων αδιαλύτων τρισδιάστατων συσσωμάτων των επιμολύνσεων είναι δυνατόν να συμβούν τα κάτωθι:

1) Εκτός από την συνήθη μείωση της ταχύτητας αναπτύξεως μιας έδρας από μικρού μεγέθους μόρια επιμολύνσεων τα συσσωματώματα των ακαθαρσιών ενεργούν σαν πρόσθετα εμπόδια στην κίνηση των βημάτων αναπτύξεως. Και τα δύο είδη ροφώμενων ειδών έστω α και β προσροφώνται ταυτόχρονα στην επιφάνεια με αντίστοιχους βαθμούς επικαλύψεως θ_A και θ_B. Εάν ο αριθμός των θέσεων προσροφήσεως στην επιφάνεια είναι n_A και n_B για τα A και B τότε η μέση απόσταση μεταξύ των προσροφημένων ειδών δίνεται από την :

$$d = (n_{SA}\theta_A)^{-1/2} + (n_{SB}\theta_B)^{-1/2} \qquad (10\text{-}118)$$

Στην περίπτωση της ισοθέρμου προσροφήσεως Laugmuir η οποία περιλαμβάνει ήδη α και β τα κλάσματα καλύψεως θ_A και θ_B συνδέονται μεταξύ τους με την:

$$\theta_A = (1-\theta_B)\left(\frac{K_A c_A}{1+K_A c_A}\right) \qquad (10\text{-}119)$$

Χρησιμοποιώντας την συνθήκη $d=2r_C$ για την δέσμευση του μήκους ενός βήματος από μια μόλυνση θα έχουμε για την τιμή του σχετικού υπερκορεσμού την εξίσωση :

$$\left[\ln\left(\frac{c}{c_0}\right)^{**} - \ln\left(\frac{c}{c_0}\right)^{*}\right]^2 = \left(\frac{1}{1-\theta_B}\right)\left(A' + \frac{B'}{c_A}\right) \qquad (10\text{-}120)$$

ή

$$\left(\frac{\ln(c/c_0)^{**}}{\ln(c/c_0)^{*}}\right) = 1 + \left(\frac{1}{1-\theta_B}\right)^{1/2}\left(A' + \frac{B'}{c_A}\right)^{1/2} \qquad (10\text{-}121)$$

όπου A', B' σταθερές, c_A η συγκέντρωση του A και ο όρος $\ln(c/c_0)^*$ δίνεται από την εξίσωση (10-116) για την μόλυνση A. Ενα βήμα μπορεί να προχωρήσει μόνον όταν

$(c/c_0)>(c/c_0)^{**}$. Από την εξίσωση (10-120) μπορούν να εξαχθούν τα παρακάτω συμπεράσματα:

(α) Στην περιοχή σχηματισμού των συσσωματωμάτων της μολύνσεως όπου $\theta_B=0$ η εξίσωση (10-120) ανάγεται στην εξίσωση (10-117) του μηχανσιμού Cabrera-Vermilyea.

(β) Για σταθερές τιμές του C_A το όριο του υπερκορεσμού αυξάνει αυξανομένου του θ_B.

(γ) Για σταθερές τιμές των θ_B και c_A $[\ln(c/c_0)^{**} - \ln(c/c_0)^{*}]$ = σταθερό

(δ) Για σταθερές τιμές $\theta_B>0$ το όριο του υποερκορεσμού μειώνεται με αύξηση του c_A και αντιστρόφως.

Οι εξισώσεις (10-120), (10-121) δείχνουν ότι για $\theta\rightarrow 0$ $[\ln(c/c_0)^{**} - \ln(c/c_0)^{*}] > 0$ και ο λόγος των κρίσιμων υπερκορεσμών $[\ln(c/c_0)^{**} - \ln(c/c_0)^{*}]$ ελαττώνεται αυξανομένου του c_A. Η διαφορά αυτή υπερκορεσμού οφείλεται πιθανώς στο ότι τα ήδη Β σχηματίζονται σαν συνέπεια της συσσωματώσεως των Α στην επιφάνεια. Οταν $c_A>c_B$ η ανάπτυξη προχωρεί ακολουθώντας τους συνήθεις μηχανισμούς κρυσταλλικής αναπτύξεως για υπερκορεσμούς άνω του $\ln(c/c_0)^{**}$. Στην περίπτωση αυτή επίσης τα είδη Α συμμετέχουν όπως και τα Β αλλά $c_A<c_B$. Στην περίπτωση αυτή είναι δυνατόν να υπάρχει κατάσταση στην οποία τα συσσωματώματα των μολύνσεων προσφέρουν επιπρόσθετες πηγές βημάτων για την κρυσταλλική ανάπτυξη. Με τον τρόπο αυτό αντί να μειωθεί αυξάνει η ταχύτητα αναπτύξεως μιας έδρας αυξανομένης της συγκεντρώσεως της μολύνσεως c_i. Με την υπόθεση ότι σχηματίζονται στην επιφάνεια τρισδιάστατοι πυρήνες επιμολύνσεως και ότι η μόλυνση Α δεν προσροφάται η ταχύτητα αναπτύξεως της έδρας θα δίνεται από την:

$$R = R_0 + \alpha_3 \exp(-b_4 c_i^n) \qquad (10\text{-}122)$$

όπου R_0 είναι η ταχύτητα ανάπτυξης της έδρας απουσία της μολύνσεως και α_3 και b_4 , και n είναι σταθερές.

Οταν $b.c_i^n<1$ η εξίσωση (10-122) γίνεται:

$$R = (R_0 + \alpha)) - bc_i^n \qquad (10\text{-}123)$$

Η συνεισφορά των τρισδιάστατων πυρήνων των επιμολύνσεων στην κρυσταλλική ανάπτυξη είναι πολύ μεγαλύτερη από την αντίστοιχη των επιφανεικών εξαρθρώσεων οπότε θα είναι:

$$R = b' c_i^n \qquad (10\text{-}124)$$

όπου b' =-b4

10.14. Προσρόφηση στις έδρες S και K

Αντίθετα με την ανάπτυξη των F εδρών με την μετατόπιση των βημάτων επίπεδων επιφανειών η ανάπτυξη των S και K εδρών γίνεται με την στατιστική εναπόθεση των δομικών μονάδων στα ενεργά κέντρα πράγμα το οποίο έχει σαν συνέπειά την μετατόπιση των εδρών σε διευθύνσεις κάθετες προς αυτές. Λόγω του στατιστικού χαρακτήρα της εναποθέσεως ακόμα και για πολύ μικρές συγκεντρώσεις μολύνσεως η προσρόφηση θα έχει μεγάλη αποτελεσματικότητα για τις έδρες K και S. Σε υψηλές συγκεντρώσεις μολύνσεων οι έδρες S και K είναι δυνατόν να εμφανίζονται στην μορφολογία των κρυστάλλων όταν η προσρόφηση γίνεται με τον σχηματισμό δισδιάστατου στρώματος προσροφήσεως στην επιφάνεια λόγω δομικής ομοιότητας υποστρώματος - επιμολύνσεως. Η συμπεριφορά μιας έδρας S ή K μοιάζει με αυτή της έδρας F και κάθε έδρα αναπτύσεται με τον ελεύθερο σχηματισμό στρωμάτων αναπτύξεως. Ωστόσο η μετάπτωση μιας έδρας K σε έδρα τύπου F περιλαμβάνει την συρρώρευση βημάτων στρωμάτων αναπτύξεως στις έδρες τύπου F. Η συσσώρευση των βημάτων καταλήγει σε μια έδρα τύπου S αντί της αρχικής έδρας τύπου K η οποίια περιλαμβάνει μόνο εξαρθρώσεις.

10.15. Προσδιορισμός μηχανισμού προσροφήσεως

Από όσα εκτέθηκαν παραπάνω προκύπτει ότι η τιμή της συγκεντρώσεως της επιμολύνσεως και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων της και των ενεργών κέντρων προσροφήσεως καθορίζουν την έκταση της προσρόφησης. Κατά κανόνα, οι μηχανισμοί προσροφήσεως μολύνσεων σε κρυσταλλικές επιφάνειες διακρίνονται στα παρακάτω είδη με βάση την συγκέντρωση της μολύνσεως:

α) *Χαμηλές συγκεντρώσεις επιμολύνσεως* (χαμηλή κάλυψη θέσεων δηλαδή θ<1). Στην περίπτωση αυτή η προσρόφηση γίνεται είτε στις εξαρθρώσεις είτε στα επίπεδα μέρη των επιφανειών. Στην πρώτη περίπτωση έχουμε ευκίνητες επιμολύνσεις ενώ στην δεύτερη ακίνητες.

β) *Υψηλές συγκεντρώσεις μολύνσεωςν*(Υψηλή κάλυψη θέσεων , δηλαδή θ>1). Στην περίπτωση αυτή δύο πράγματα μπορούν να συμβούν: είτε να σχηματισθεί ένα δισδιάστατο στρώμα της μολύνσεως η οποία έχει κρυσταλλογραφηθεί συμβατότητα με την έδρα η οποία χρησιμεύει σαν υπόστρωμα είτε να σχηματισθούν τρισδιάστατα συσσωματώματα τα οποία εμφανίζουν τυχαία κατανομή πάνω στην επιφάνεια. Στην πρώτη περίπτωση παρουσιάζεται μια κανονική ανάπτυξη με όλα τα χαρακτηριστικά μιας έδρας τύπου F. Η κινητική της κρυσταλλικής αναπτύξεως

της έδρας μπορεί να περιγραφεί είτε από το μοντέλο της δισδιάστατης πυρηνογένεσης είτε από το μοντέλο ελικοειδών εξαρθρώσεων τόσ παρουσία όσο απουσία της επιμολύνσεως. Στην δεύτερη περίπτωση ωστόσο άλλα μέρη της επιφανείας αναπτύσσονται και άλλα όχι με αποτέλεσμα να παρουσιάζεται ακανόνιστη κρυσταλλική ανάπτυξη ωστόσο τα αποτελέσματα της προσροφήσεως μπορούν να εξηγηθούν θεωρώντας δύο τύπους ακίνητων μολύνσεων. Στην ακραία περίπτωση εκτός του μηχανισμού στρωματικής αναπτύξεως τα σωσσωματώματα των μολύνσεων μπορούν να χρησιμεύσουν σαν πηγές δημιουργίας βημάτων αναπτύξεως και έχουν έτσι σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ταχύτητας αναπτύξεως της έδρας. Θα πρέπει να σημειωθεί, ότι η ανάπτυξη μιας έδρας η οποία προχωράει με σχηματισμό δισδιάστατου στρώματος της μολύνσεως σε ορισμένη περιοχή συγκεντρώσεως της μολύνσεως είναι δυνατόν να γίνει ακανόνιστη σε υψηλές συγκεντρώσεις ακαθαρσίας. Ο σχηματισμός δισδιάστατων στρωμάτων και τρισδιάστατων συσσωματωμάτων των μολύνσεων ακολουθεί τις συνήθεις αρχές οι οποίες ακολουθούνται στην επιταξία και τον σχηματισμό λεπτών υμενίων.

11. ΣΧΗΜΑ ΚΑΙ ΜΕΓΕΘΟΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ

11.1. Κρυσταλλική μορφολογία

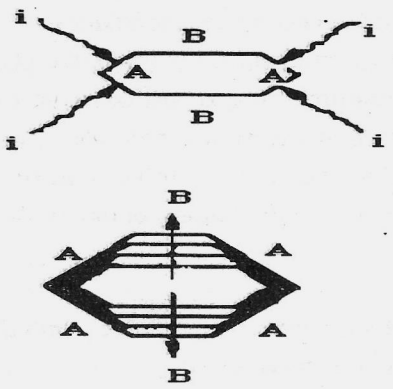
Το σχήμα των κρυσταλλικών υλικών τα οποία παράγονται στους βιομηχανικούς κρυσταλλωτήρες σε πολλές περιπτώσεις είναι καθοριστικό για την ποιότητα των παραγομένων προϊόντων. Κατά κανόνα, από εμπορική άποψη είναι πλέον επιθυμητά, κρυσταλλικά προϊόντα των οποίων οι κρυσταλλίτες έχουν κοκκώδη ή πρισματική μορφολογία χωρίς βέβαια να αποκλείονται και περιπτώσεις στις οποίες να είναι επιθυμητοί κρυσταλλίτες βελονοειδείς ή πλακοειδείς. Προκειμένου να ρυθμιστεί στους κρυσταλλωτήρες το σχήμα των παραγομένων κρυσταλλιτών είναι απαραίτητη η κατάλληλη επέμβαση με τροποποιητές της μορφολογίας (habit modifiers). Παραδείγματα τέτοιων μορφολογικών τροποποιήσεων και των τροποποιητών, οι οποίοι τις προκαλούν δίνονται στον πίνακα 11.1.1.

Πίνακας 11.1. Μορφολογικές μεταβολές, επιβαλόμενες σε κρυσταλλικά προϊόντα βιομηχανικού ενδιαφέροντος

Ουσία	Μορφολογία	Τροποποιητής	Νέα μορφολογία
NH_4Cl	Δενδρίτες	Cd^{2+}, Ni^{2+}	Κύβοι
$(NH_4)_2SO_4$	Πρίσματα	Fe^{3+}	Ακανόνιστοι κρύσταλλοι
$CaSO_4.2H_2O$	Βελόνες	Κιτρικό Na	Πρίσματα
$MgSO_4.7H_2O$	Βελόνες	Βόρακας	Πρίσματα
NaCl	Κύβοι	$Fe(CN)_6^{4-}$ Φορμαμίδιο Pb^{2+}, Cd^{2+} $Na_6P_4O_{13}$	Δενδρίτες Οκτάεδρο Μεγάλοι κρύσταλλοι Οκτάεδρα
$NaClO_3$	κύβοι	$S_2O_6^{2-}$	οκτάεδρα
Ζάχαρη	Πρίσματα	Ραφφινόζη	Βελόνες

Το σχήμα των κρυσταλλιτών οι οποίοι σχηματίζονται σε υπέρκορα διαλύματα, καθορίζεται από τις σχετικές ταχύτητες κρυσταλλικής αναπτύξεως των διαφόρων εδρών. Εφ' όσον λοιπόν οι επιμολύνσεις ή ακόμα και ο διαλύτης αλληλεπιδρούν με την επιφάνεια των κρυστάλλων και μάλιστα διαφορετικά με κάθε κρυσταλλική είναι αναμενόμενο ότι η παρουσία τους επηρεάζει την μορφολογία των κρυστάλλων οι οποίοι αναπτύσσονται. Στο σχήμα 11.1 αποδίδεται

σχηματικά σε δύο διαστάσεις η τροποιήση του σχήματος ενός κρυστάλλου η οποία οφείλεται στην επιβράδυνση της ανάπτυξης των εδρών Α λόγω της προσροφήσεως επιμολύνσεως i. Οι έδρες των οποίων η ανάπτυξη δεν παρεμποδίζεται αναπτύσσονται ταχύτερα με αποτέλεσμα να εξαφανίζονται, ενώ η τελική μορφολογία του σχηματιζόμενου κρυστάλλου καθορίζεται από τις βραδύτερα αναπτυσσόμενες έδρες.



Σχήμα 11.1: Αλλαγή μορφολογίας αναπτυσσομένου κρυστάλλου λόγω της προσροφήσεως επιμολύνσεως i στις έδρες Α

Οταν η ταχύτητα κρυστάλλωσης είναι πολύ μικρή, η κρυσταλλική μορφολογία καθορίζεται από την θερμοδυναμική σύμφωνα με την οποία, ευνοείται το σχήμα εκείνο στο οποίο αντιστοιχεί η χαμηλώτερη επιφανειακή ενέργεια. Σύμφωνα με τον Gibbs , η συνθήκη η οποία καθορίζει την μορφολογία ισορροπίας είναι:

$$\sum_i (\gamma_i A_i) = \min \qquad (11.1)$$

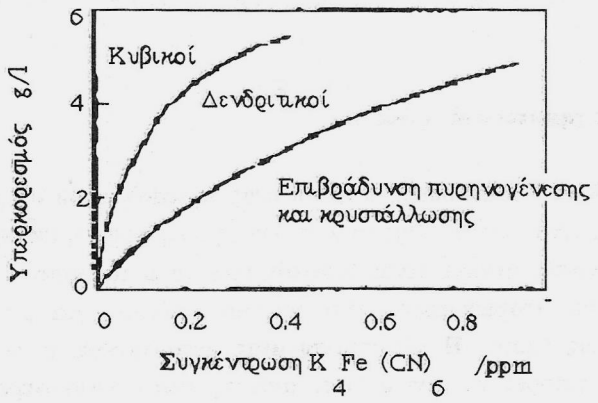
όπου γ_i η επιφανειακή ενέργεια της έδρας i εμβαδού A_i. Επειδή όμως στην πράξη των βιομηχανικών κρυσταλλωτήρων δεν επικρατούν συνθήκες ισορροπίας, η κινητική μάλλον παρά η θερμοδυναμική καθορίζει το σχήμα των κρυστάλλων. Κατά λογική συνέπεια λοιπόν, η κρυσταλλική μορφολογία επηρρεάζεται από τους παράγοντες εκείνους, οι οποίοι καθορίζουν την κινητική της κρυσταλλώσεως όπως ο υπερκορεσμός, η θερμοκρασία, η υδροδυναμική του αιωρήματος και η παρουσία ξένων ουσιών και επιμολύνσεων. Σε πολλές περιπτώσεις πρακτικού ενδιαφέροντος σήμερα χρησιμοποιούνται επιφανειοδραστικές ενώσεις είτε ανιονικού τύπου (θειϊκά αλκύλια, σουλφονικά λακάνα, αλκυλοσουλφονικές ενώσεις) είτε κατιονικού (κυρίως τεταρτοταγή άλατα του αμμωνίου). Μη ιονικές

επιφανειδραστικές ενώσεις χρησιμοποιούνται σπανιώτερα σαν τροποποιητές σχήματος.

11.2. Μετασχηματισμοί φάσεων

Σε πολλές περιπτώσεις, η φάση ενός κρυσταλλικού στερεού η οποία σχηματίζεται, είναι μετασταθής (π.χ. πολυμορφική φάση ή ένυδρο άλας). Οι μετασταθείς αυτές φάσεις είναι δυνατόν είτε να μετατραπούν αμέσως στις θερμοδυναμικά σταθερώτερες, είτε να παραμείνουν για μακρά χρονικά διαστήματα ως έχουν. Η μετάπτωση μιας μετασταθούς φάσεως σε άλλη, σταθερώτερη μπορεί να γίνεται είτε αντιστρεπτά (*εναντιοτροπία*) είτε μη αντιστρεπτά (*μονοτροπία*). Από πρακτική άποψη, π.χ. σε φαρμακευτικές εφαρμογές, είναι δυνατόν να είναι επιθυμητή μια μετασταθής φάση, λόγω των ιδιοτήτων της. Στην περίπτωση αυτή επιβάλλεται να γίνει άμεσος διαχωρισμός της ουσίας αυτής πριν να μεταπέση η ασταθής, επιθυμητή φάση, σε άλλη σταθερώτερη, πλην ανεπιθύμητη φάση. Σε περίπτωση πάλι κατά την οποία, η επιθυμητή φάση είναι και η σταθερώτερη θα πρέπει το κρυσταλλικό αιώρημα να παραμείνει επί αρκετό χρονικό διάστημα έτσι ώστε η μετατροπή να είναι πλήρης. Ευρεία εφαρμογή σαν τροποποιητές της κρυσταλλικής μορφολογίας έχουν επίσης βρει τα πολυμερή όπως η πολυβινυλική αλκοόλη, τα πολυακρυλικά, πολυγλουταμικά, σουλφονικά, αλγινικά κ.ο.κ. Σημαντική είναι επίσης και η παρουσία κατιόντων μετάλλων (Pb^{2+}, Cd^{2+}) τα οποία έχουν το ίδιο μέγεθος (ιοντική ακτίνα) με το μέταλλο του καταβυθιζομένου άλατος. Θα πρέπει ακόμα να σημειωθεί ότι αυξημένη δραστικότητα εμφανίζουν και τα σύμπλοκα ανιόντα όπως το $Fe(CN)_6^{4-}$ η παρουσία των οποίων στην κρυστάλλωση του NaCl έχει σαν αποτέλεσμα τον σχηματισμό δενδριτικών κρυστάλλων μεγάλου μεγέθους.

Στις περιπτώσεις εκείνες στις οποίες η μορφολογία των σχηματιζομένων κρυσταλλιτών επηρεάζεται από περισσότερες της μιας παραμέτρους, η συνολική επίδρασή τους εκφράζεται με την βοήθεια γραφημάτων τα οποία είναι γνωστά σαν μορφογραφήματα. Στα μορφογραφήματα, όπως αυτό του σχήματος 11.2, διακρίνονται διάφορες περιοχές στις οποίες αντιστοιχούν διαφορετικές κρυσταλλικές μορφολογίες.



Σχήμα 11.2: Μορφογρήφημα για την κρυστάλλωση του NaCl στο σύστημα $K_4Fe(CN)_6$ - NaCl - H_2O, 42° C.

Ο πολυμορφισμός συναντιέται στην περίπτωση των κρυσταλλικών ουσιών. Ενα χαρακτηριστικό παράδειγμα πολυμορφισμού αποτελεί το ανθρακικό ασβέστιο του οποίου είναι γνωστές τρεις πολυμορφικές φάσεις: ασβεστίτης, αραγωνίτης και βατερίτης. Αλλο παράδειγμα είναι το νιτρικό αμώνιο του οποίου είναι γνωστές πέντε πολυμορφικές φάσεις ενώ ευρύτατα γνωστό είναι αυτό το φαινόμενο και στην περίπτωση των οργανικών ενώσεων. Οι διάφροες πολυμορφικές φάσεις διαφέρουν ως προς τα κρυσταλλογραφικά χαρακτηριστικά τους (είδος στοιχειώδους πλεγματικής κυψελίδας , διαστάσεις μοναδιαίας κυψελίδας) και κατά κανονα εμφανίζουν διαφορετική μρφολογία. Ετσι, οι πολυμορφικές φάσεις σε πολλές περιπτώσεις διακρίνονται με μικροσκοπική παρατήρηση λόγω του χαρακτηριστικού τους σχήματος. Ο πολυμορφισμός και οι διαφορές οι οποίες παρατηρούνται στην μορφολογάι των διαφόρων φάσεων δεν θα πρέπει να συγχέονται με τις μεταβολές της κρυσταλλικής μορφολογίας οι οποίες προκύπτουν από την διαφοροποίηση της ταχύτητας να απτύξεως των διαφόρων κρυσταλλικών εδρών. Οι κρύσταλλοι οι οποίοι διαφέρουν μονο κατά την μορφολογία τους έχουν τις ίδιες φυσικές ιδιότητες. Οι διάφορες όμως πολυμορφικές φάσεις έχουν διαφορετικές φυσικές ιδιότητες όπως σημείο τήξεως, πυκνότητα , διαλυτότητα κλπ. Κάθε μια από τις πολυμορφικές φάσεις αποτελεί μια διακεκριμένη φάση μιας ουσίας σύμφωνα με τον κανόνα των φάσεων του Gibbs. Οι πολυμορφικές φάσεις είναι δυνατόν να υφίστανται μετατροπές στην στερεά κατάσταση, πράγμα το οποίο δεν συμβαίνει με κρυστάλλους οι οποίοι απλά έχουν διαφορετική μορφολογία. Κάτω απο ορισμένες συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως από θερμοδυναμική άποψη μόνον μια πολυμορφική φάση είναι σταθερή. Ολες οι άλλες πολυμορφικές φάσεις είναι ασταθείς και κατά συνέπεια υπόκεινται σε μετατροπή προς στην

σταθερότερη πολυμορφική φάση. Οταν γίνεται μετατροπή μιας φάσεως σε μία άλλη, κατά κανόνα ευννοείται η θερμοδυναμικά σταθερότερη φάση.Αν υποθέσουμε ότι έχουμε δύο πολυμορφικές φάσεις I και II μιας ουσίας και ότι η πολυμορφική φάση II είναι σταθερότερη της I τότε θα ισχύει:

$$\mu_{II} < \mu_I \qquad (11.2)$$

Στην κατάσταση ισορροπίας, δηλαδή στην κατάστασση εκείνη κατά την οποία το στερεό βρίσκεται σε ισορροπία με την υγρή φάση, τα χημικά δυναμικά για το κάθε είδος στο διάλυμα και στο στερεό θα είναι τα ίδια οπότε :

$$\mu^0 + RT\ln\alpha_{II} < \mu^0 + RT\ln\alpha_I \qquad (11.3)$$

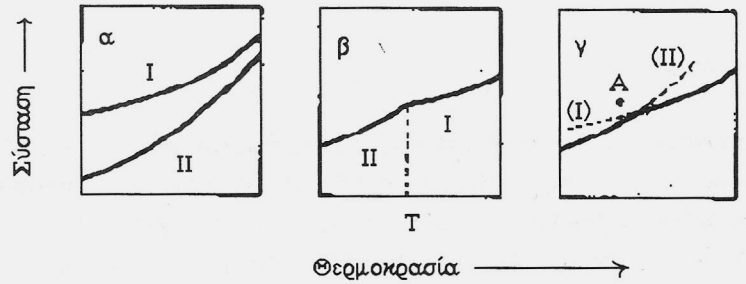
Στην (11.3) μ^0 είναι το πρότυπο χημικό δυναμικό και α η ενεργότητα στο διάλυμα με την προϋπόθεση ότι η ενεργότητες εκφράζονται ως προς την ίδια αναφορά. Αρα:

$$\alpha_{II} < \alpha_I \qquad (11.4)$$

και δεδομένης της σχέσεως μεταξύ ενεργότητας α και συγκεντρώσεως c:

$$c_{II} < c_I \qquad (11.5)$$

Η ανισότητα 11.5 οδηγεί στο συμπέρασμα ότι σε μια ορισμένη θερμοκρασία η σταθερότερη φάση θα έχει παντοτε την μικρότερη διαλυτότητα σε οποιοδήποτε διαλύτη. Παρομοίως, σε μια δεδομενη πίεση η σταθερότερη φάση θα έχει το ψηλότερο σημείο τήξεως χωρίς βέβαια ο κανόνας αυτός να παύει να έχει τις εξαιρέσεις του. Χαρακτηριστικές περιπτώσεις δαιγραμμάτων διαλυτότητος ουσιών οι οποίες έχουν μονοτροπική και πολυτροπική συμπεριφορά δίνονται στο σχήμα (11.3) (α-γ).



Σχήμα 11.3. Καμπύλες διαλυτότητας ουσιών οι οποίες παρουσιάζουν: (α) μονοτροπία, (β) εναντιοτροπία, (γ) εναντιοτροπία με μετασταθείς φάσεις.

Στο σχήμα 11.3α η φάση II η οποία έχει την μικρότερη διαλυτότητα είναι σταθερότερη από την φάση I. Οι δύο αυτές πολυμορφικές φάσεις οι οποίες δεν εμφανίζουν αλληλομεταπτώσεις σε όλη την περιοχή θερμοκρασιών είναι μονοτροπικές. Στο σχήμα 11.3β η φάση II είναι σταθερή σε θερμοκρασίες <T, όπου T είναι η θερμοκρασία μετατροπής στην I. Στην θερμοκρασία μετατροπής και οι

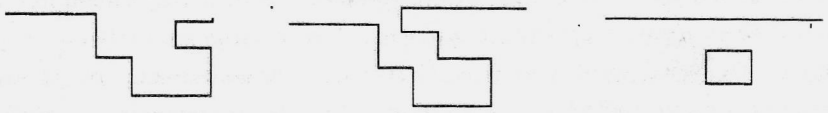
δύο φάσεις έχουν την αγτή διαλυτότητα οπότε είναι δυνατόν η μετατροπή των εναντιοτροπικών φάσεων I και II να γίνει με απλή μεταβολή της θερμοκρασίας. Στο σχήμα 11.3γ τέλος, φαίνεται η σημασία των μετασταθών φάσεων (διακεκομένες γραμμές) οι οποίες υποδηλώνουν την σημασία της κινητικής, η οποία κάτω από ορισμένες συνθήκες ξεπερνάει τους θερμοδυναμικούς περιορισμούς. Για παράδειγμα, αν έχουμε ένα διάλυμα σε θερμοκρασία και σύσταση η οποία αντιστοιχεί στο σημείο Α στο οποίο το διάλυμα είναι υπέρκορο τόσο ως προς την φάση I όσο και ως προς την φάση II τότε, στην περίπτωση που έχουμε κρυστάλλωση ,είναι δυνατόν να κρυσταλλωθεί η φάση I παρόλο ότι θα περιμέναμε τον σχηματισμό της φάσεως II. Η συμπεριφορά αυτή συμβαίνει σε περίπτωση που η φάση II έχει μεγαλύτερες ταχύτητες πυρηνογενέσεως ή κρυσταλλώσεως. Ωστόσο, αν οι κρύσταλλοι της φάσεως I μείνουν σε επαφή με το μητρικό υγρό είναι πολύ πιθανόν να μετατραπούν στην φάση II η οποία είναι λιγότερο διαλυτή. Η μετατροπή I→II δεν είναι βέβαιον ότι θα συμβεί, ακόμα και αν συντρέχουν οι προϋποθέσεις για κάτι τέτοιο. Η μετατροπή εξασφαλίζεται μόνο αν υπάρχει ή αν εισαχθεί στο σύστημα η δεύτερη φάση (π.χ. με σπορά) ή αν εμφανισθεί με πυρηνογένεση. Η ταχύτητα μετατροπής επηρεάζεται από την επιβράδυνση της ταχύτητας διαλυτοποιήσεως της λιγότερο διαλυτής φάσεως π.χ. με την εισαγωγή ακαθαρσιών οι οποίες ενεργούν σαν αναστολείς. Εχουν προταθεί μοντέλα για μετατροπές φάσεων στις οποίες μεσολαβεί ο διαλύτης. Οι μετατροπές φάσεων μπορούν επίσης να γίνουν και στην στερεά κατάσταση και τέτοιες περιπτώσεις έχουμε στα οργανικά στερεά σε θερμοκρασίες κοντά στο σημείο τήξεώς τους.

11.3. Εγκλεισμοί

Κατά κανόνα, οι κρύσταλλοι περιέχουν ξένες επιμολύνσεις οι οποίες μπορεί να είναι στερεές, υγρές ή αέριες. Οι επιμολύνσεις αυτές εγκωβίζονται σε θύλακες οι οποίοι ονομάζονται εγκλεισμοί (inclusions). Υπάρχει επίσης σε πολλές περιπτώσεις χρήση του όρου εγκλεισμός (occlusion) ο οποίος αναφέρεται στην παγίδευση επιφανειακού ρευστού μεταξύ συσσωματωμάτων κρυστάλλων, κάτι το οποίο συμβαίνει κατά την διήθηση. Με τον όρο εγκλεισμός ωστόσο θα αναφερόμαστε στην παγίδευση επιμολύνσεων στο εσωτερικό των κρυστάλλων. Στην βιομηχανική κρυστάλλωση η παρουσία και ο σχηματισμός εγκλεισμών αποτελεί ένα σοβαρό πρόβλημα για την ποιότητα των παραγομένων κρυστάλλων. Οι κρύσταλλοι οι οποίοι αναπτύσσονται σε υδατικά διαλύματα είναι δυνατόν να περιέχουν μέχρι και 0.5 % κατά μάζα υγρό εγκλεισμών πράγμα το οποίο επηρεάζει την ποιότητα των προϊόντων, π.χ. φαρμακευτικών, τροφίμων κ.τ.λ.. Η παρουσία εγκλεισμών ευθύνεται και για το caking των κρυστάλλων οι οποίοι αποθηκευονται. Η

παρουσία των εγκλεισμών ρευστών σε πολλές περιπτώσεις μπορεί να διαπιστωθεί ακόμα και με ένα μεγενθυντικό φακό ενώ σε άλλες περιπτώσεις με την βοήθεια οπτικού μικροσκοπίου εφόσον ο κρύσταλλος βυθισθεί σε ένα αδρανές ως προς την ουσία ρευστό το οποίο έχει παρόμοιο δείκτη διάθλασης. Είναι δυνατόν ακόμα, να βυθισθεί ο κρύσταλλος σε ένα κορεσμένο διάλυμα και η ταυτοποίηση του είδους του εγκλεισμού να γίνει με προσεκτική αύξηση της θερμοκρασίας έτσι ώστε να διαλυθεί ο κρύσταλλος. Εαν ο εγκλεισμός είναι υγρός τότε στο σημείο συνάντησης των δύο υγρών σχηματίζονται ρευματικές γραμμές ενώ στην περίπτωση που ο εγκλεισμός είναι αέριος, σχηματίζεται μια φυσαλλίδα η οποία και ανεβαίνει στην επιφάνεια. Οι εγκλεισμοί χαρακτηρίζονται σαν **πρωτογενείς**, οι οποίοι σχηματίζονται κατά την κρυσταλλική ανάπτυξη ή **δευτερογενείς** οι οποίοι σχηματίζονται αργότερα. Οι πρωτογενείς εγκλεισμοί ρευστών είναι δείγματα ρευστών στα οποία αναπτύσσονται οι κρύσταλλοι. Οι δευτερογενείς εγκλεισμοί δίνουν πληροφορίες για το περιβάλλον των κρυστάλλων και σε πολλές περιπτώσεις σχηματίζονται από θραύσματα κρυστάλλων, οι οποίοι έχουν θραυσθεί λόγω εσωτερικών τάσεων. Μετά την θραύση, λόγω τριχοειδών φαινομένων απορροφούν διαλύτη ενώ στην συνέχεια τα θραύσματα κλείνουν. Εγκλεισμοί επίσης σχηματίζονται εύκολα σε κρυστάλλους οι οποίοι έχουν προηγουμένως διαλυτοποιηθεί, επειδή, όταν η κρυσταλλική ανάπτυξη γίνεται γρήγορα, ιδιαίτερα στις μερικά στρογγυλευμένες άκρες, τότε παγιδεύεται μητρικό υγρό. Κατά τον ίδιο τρόπο, συσσωρεύονται εγκλεισμοί κατά την αποκατάσταση οπών, οι οποίες έχουν δημιουργηθεί από την διαλυτοποίηση. Αυτού του είδους οι εγκλειμοί κατά κανόνα βρίσκονται σε γραμμές σύμφωνα με την γεωμετρία των κρυσταλλικών ακμών. Επίσης, η διακοπτόμενη κρυσταλλική ανάπτυξη συντελεί εις την δημιουργία εγκλεισμών. Μεγάλοι κρύσταλλοι και οι μεγάλες ταχύτητες αναπτύξεως αυξάνουν την πιθανότητα σχηματισμού εγκλεισμών. Για παράδειγμα, οι κρύσταλλοι εξαμίνης εμφανίζουν κανονική κρυσταλλική ανάπτυξη μέχρι του μεγέθους των 70 μm. Παραπέρα όμως ανάπτυξη των κρυστάλλων αυτών οδηγεί στο σχηματισμό κοιλοτήτων στο κέντρο των εδρών οι οποίες στην συνέχεια κλείνουν, παγιδεύοντας μητρικό υγρό και δημιουργώντας έτσι εγκλεισμούς. Βεβαίως το γιατί σχηματίζονται κοιλότητες και γιατί οι κοιλότητες αυτές κλείνουν ποαγιδεύοντας διαλύτη δεν έχει πλήρως εξηγηθεί. Σύμφωνα με μία υπόθεση, ο υπερκορεσμός είναι κατά κανόνα μικρότερος στο κέντρο των εδρών από ότι στις ακμές και οι μικροί κρύσταλλοι έχουν την τάση να αναπτύσσονται κατά στρώματα από τα κέντρα προς τα έξω πράγμα το οποίο οφείλεται πιθανώς στην σφαιρική συμμετρία του πεδίου διαχύσεως γύρω από τους μικρούς κρυστάλλους η οποία έχει σαν αποτέλεσμα να δημιουργείται βαθμίδα συγκεντρώσεως. Η βαθμίδα αυτή, είναι μεγαλύτερη στο κέντρο από ότι κοντά στις ακμές, πράγμα το οποίο έχει σαν συνέπεια την προσέλκυση μεγαλύτερης ποσότητας διαλύτη στο κέντρο της έδρας του

κρυστάλλου. Οταν όμως ο κρύσταλλος είναι πολύ μεγάλος, η κατάσταση αυτή αντιστρέφεται και οι γωνίες και οι ακμές αναπτύσσονται πολύ ταχύτερα από ότι τα κέντρα των εδρών με αποτέλεσμα να σχηματίζονται κοιλότητες. Αργότερα, όταν μια έδρα ξεπεράσει ένα ορισμένο μέγεθος τα στρώματα τα οποία δημιουργούνται αναπτύσσονται προς τα μέσα έτσι ώστε να σφραγίσουν την κοιλότητα, όπως φαίνεται στο σχήμα 11.4.



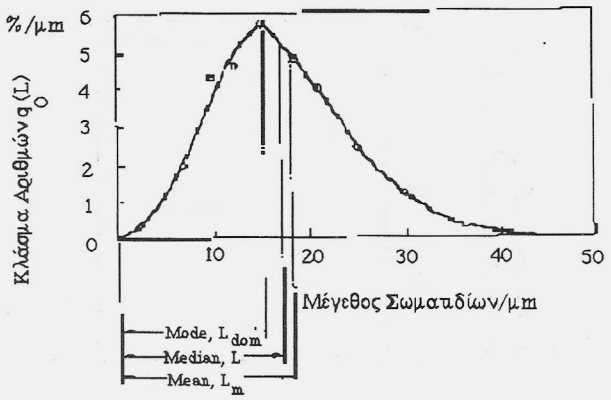
Σχήμα 11.4: Σχηματισμός εγκλεισμών

Η προσρόφηση επιμολύνσεων περιλαμβανομένου του διαλύτη στην κρυσταλλική επιφάνεια επίσης μπορεί να οδηγήσει στην παρεμπόδιση της κρυσταλλικής αναπτύξεως και στον σχηματισμό εγκλεισμών. Βεβαίως υπάρχουν ενδείξεις ότι οι κρύσταλλοι αποβάλλουν τις ακαθαρσίες κατά την ανάπτυξη και στο λόγο αυτό οφείλεται το ότι οι υγροί εγκλεισμοί μπορεί να είναι πλουσιώτεροι σε επιμολύνσεις από ότι το μητρικό υγρό μέσα στο οποίο έγινε η κρυστάλλωση. Σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας οι εγκλεισμοί μπορεί να αλλάξουν σχήμα ή ακόμα και να συγχωνευτούν προκειμένου το σύστημα να ελαχιστοποιήση την επιφανειακή του ενέργεια. Εάν η θερμοκρασία ανυψωθεί τότε είναι δυνατόν να γίνει ανακρυστάλλωση η οποία φανερώνει κοιλότητες εγκλεισμών. Οι ρευστοί εγκλεισμοί μπορούν να απομακρυνθούν μόνο με θέρμανση, ενώ μπορούν να μετακινηθούν με την εφαρμογή βαθμίδας της θερμοκρασίας. Επειδή η διαλυτότητα εξαρτάται από την θερμοκρασία τα κρυσταλλικά υλικά διαλύονται πιό εύκολα από την πλευρά του εγκλεισμού με την υψηλότερη διαλυτότητα, γίνεται διάχυση στο υγρό και στην συνέχεια ανακρυστάλλωση και στην πλευρά με την χαμηλότερη διαλυτότητα.

11.4. Μέγεθος Κρυστάλλων

Τα κρυσταλλικά προϊόντα δεν αρκεί να έχουν την επιθυμητή χημική σύσταση αλλά σε πολλές περιπτώσεις, πρέπει να έχουν και το επιθυμητό μέγεθος ή και κατανομή μεγεθών. Η κατανομή μεγεθών (ΚΜ) των κρυσταλλιτών αποτελεί βασική προϋπόθεση και για τον καθορισμό της διαδικασίας διαχωρισμού τους από το μητρικό υγρό.

Λόγω του ότι οι κρύσταλλοι έχουν διαφορετικά σχήματα είναι δύσκολο να καθορίσουμε το μέγεθός τους. Μπορούμε ωστόσο να καθορίσουμε ένα χαρακτηριστικό μήκος L ή μια χαρακτηστική διάμετρο συναρτήσει τω οποίων ειναι δυνατόν να εκφρασθούν η επιφάνεια και ο όγκος των κρυστάλλων. Για ένα πολυκρυσταλλικό σύστημα ενδιαφέρον παρουσιάζει το μέσο μέγεθος. Προκειμένου το μέσο μέγεθος να είναι αντιπροσωπευτικό του συνόλου των κρυσταλλιτών έχουν διατυπωθεί τριών ειδών ορισμοί του μέσου μεγέθους, οι οποίοι χαρακτηρίζονται από το ότι δεν επηρρεάζονται από τα σχετικά λίγα σωματίδια τα οποία βρίσκονται στην ουρά της κατανομής.



Σχήμα 11.5: Καμπύλη συχνότητας κατανομής

Στο σχήμα 11.5, ο οριζόντιος άξονας αντιστοιχεί σε τάξεις μεγεθών i οποίες μετρούνται με ειδικές διατάξεις (π.χ. κόσκινα, όργανα με σκέδαση φωτός κτλ.) Στον κατακόρυφο άξονα είναι η σχετική συχνότητα δηλαδή το κλάσμα των κρυστάλλων από το σύνολο, οι οποίοι έχουν μεγέθη τα οποία βρίσκονται σε μια ορισμένη περιοχή, δηλαδή:

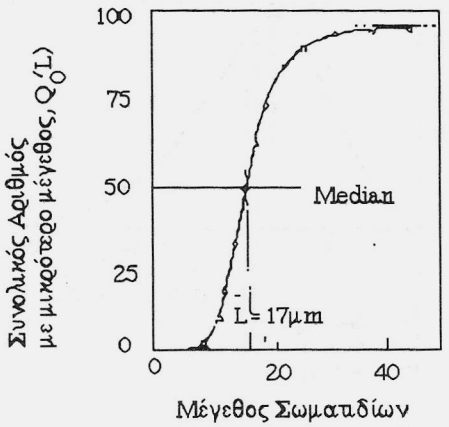
$$q_0(L_i) = \frac{N_i}{\sum_i N_i} \frac{1}{\Delta L_i} \qquad (11.6)$$

η χρησιμοποίηση του κλάσματος έχει το πλεονέκτημα ότι αποφεύγεται η χρησιμοποίηση του αριθμού των μετρουμένων κρυστάλλων. Το μέσο μέγεθος που χαρακτηρίζεται ως mode αντιστοιχεί στο μέγιστο της καμπύλης. Το λεγόμενο median αντιστοιχεί στο μέγεθος το οποίο χωρίζει την καμπύλη κατανομής μεγεθών σε δύο τμήματα ίσης επιφάνειας και τέλος το mean το οποίο αντιστοιχεί στο μέγεθος από το οποίο φέρεται η κατακόρυφος η οποία διέρχεται από το κέντρο βάρους της επιφάνειας την οποία ορίζει η καμπύλη κατανομής των μεγεθών. Τα

μέσα μεγέθη mode και median προσδιορίζονται γραφικά ενώ το mean υπολογίζεται.

Η κατανομή μεγεθών του σχήματος 11.5 μπορεί να παρουσιασθεί και σαν αθροιστική καμπύλη (σχήμα 11.6) με την βοήθεια της εξισώσεως:

$$Q_0 = \int_{L_{min}}^{L} q_0 dL = \sum_{L_{min}}^{L} q_0 \Delta L_i = \frac{\sum_{L_{min}}^{L} N_i}{\sum_{L_{min}}^{L_{max}} N_i} \qquad (11.7)$$



Σχήμα 11.6: Αθροιστική καμπύλη κατανομής συχνοτήτων

Η γραφική παράσταση του σχ. 11.6 δίνει το συνολικό αριθμό κρυστάλλων με μέγεθος κάτω μιας ορισμένης τιμής. Η αθροιστική κατανομή 1-Q_0 δίνει τον ολικό αριθμό κρυστάλλων με μέγεθος μεγαλύτερο από μια ορισμένη τιμή.

Επειδή το μεγεθος των κρυστάλλων δεν είναι σε όλες τις περιπτώσεις καθοριστικής σημασίας αλλά χρειάζεται και η έκφραση ποσοτήτων οι οποίες φανερώνουν αριθμό κρυστάλλων οι οποίοι έχουν επιφάνεια ή ογκο μεγαλύτερο ή μικρότερο μιας ορισμένης τιμής, ορίζονται και οι :

$$q_2(L_i) = \frac{A_i}{\sum_i A_i} \frac{1}{\Delta L_i} = \frac{L_i^2 N_i}{\sum L_i^2 N_i} \frac{1}{\Delta L_i} \qquad (11.8)$$

και

$$q_3(L_i) = \frac{V_i}{\sum V_i} \frac{1}{\Delta L_i} = \frac{L_i^3 N_i}{\sum L_i^3 N_i} \frac{1}{\Delta L_i} \qquad (11.9)$$

Ειδικώτερα, στην περίπτωση κατά την οποία η πυκνότητα των κρυστάλλων ρ_c είναι σταθερή τότε η εξ. (11.9) είναι και εξίσωση κατανομής μαζών. Η ολοκληρωμένη γραφική παράσταση των (11.8)και (11.9) δίνει τις αθροιστικές κατανομές. Το ποιά μέθοδος παραστάσεως των κατανομών θα επιλεγεί εξαρτάται από το είδος της μετρητικής διατάξεως. Ετσι τα μέσα (mean) μεγέθη ορίσονται ως:

$$\text{Μέσο μέγεθος (με βάση το μήκος)} = \frac{\sum L\Delta N}{\sum \Delta N} \tag{11.10}$$

$$\text{Μέσο μέγεθος (με βάση την επιφάνεια)} = \sqrt{\frac{\sum \beta L^2 \Delta N}{\sum \Delta N}} \tag{11.11}$$

$$\text{Μέσο μέγεθος (με βάση τον όγκο)} = \sqrt[3]{\frac{\sum \alpha L \Delta N^3}{\sum \Delta N}} \tag{11.12}$$

όπου β και α είναι συντελεστές σχήματος (Shape factors) για την επιφάνεια και τον όγκο ατνίστοιχα και ΔN ο αριθμός των μετρηθέντων κρυστάλλων σε αιώρημα συγκέντρωσης N κρυστάλλων ανά μονάδα όγκου (m^3).

Το επικρατέστερο μέγεθος (mode) βρίσκεται με παραγώγιση ως προς L της αντίστοιχης συνάρτησης κατανομής και εξίσωση της παραγώγου με μηδέν. Ετσι, αν η συνάρτηση κατανομής μαζών είναι :

$$W(L) = \alpha \rho_L L^3 \frac{dN}{dL} = \alpha \rho_L L^3 n \tag{11.13}$$

όπου W(L) η μάζα των κρυστάλλων με μεγέθη μεταξύ L και L+dL και $n = \frac{dN}{dL}$ η πυκνότητα πληθυσμού. Η κλίση της καμπύλης αθροιστικής κατανομής δίνεται από την παράγωγο της (11.13) και το μέγιστο, αν η παράγωγος τεθείση προς μηδέν:

$$\frac{dW(L)}{dL} = 3\alpha \rho_c L^2 n + \alpha \rho_c L^3 \frac{du}{dT} = 0 \tag{11.14}$$

Αν λοιπόν είναι γνωστή η N=f(L), είναι δυνατός ο υπολογισμός του επικρατέστερου μεγέθους L_{mod}.

Το εύρος μιας κατανομής γύρω από ένα μέσο μέγεθος χαρακτηρίζεται από ένα συντελεστή εύρους (coefficient of variation, CV) ο οποίος είναι ίσος με την

σταθερή απόκλιση διαιρεμένη δια του μέσου μεγέθους. Για δεδομένη κατανομή μαζών ο CV είναι:

$$CV = \left[\frac{\left[\int_0^\infty (L-\bar{L})^2 W(L)dL\right]^{1/2}}{\int_0^\infty W(L)dL}\right] : \left[\frac{\int_0^\infty W(L)dL}{\int_0^\infty LW(L)dL}\right] \qquad (11.15)$$

σταθερή απόκλιση μέσο μέγεθος

η σταθερή απόκλιση και ο CV μπορούν να υπολογισθούν μόνο με την προϋπόθεση ότι ο N ή ο n είναι γνωστά συναρτήσει του L.

Οταν η αθροιστική καμπύλη είναι ευθεία γραμμή η (11.15) απλουστεύεται:

$$CV = \frac{L_{16\%} - L_{84\%}}{2L_{50\%}} \qquad (11.16)$$

όπου τα $L_{16\%}$, $L_{50\%}$ (=$\bar{L}$) και $I_{84\%}$ λαμβάνονται απότην αθροιστική καμπύλη κατανομής μεγεθών κρυσταλλιτών με μέγεθος μικρότερο μιας ορισμένης τιμής.

11.5. Τρόποι γραφικής απεικόνισης κατανομών μεγεθών κρυστάλλων

Κατά κανόνα, οι γραφικές παραστάσεις στις κατανομές μεγεθών επιδιώκεται να γίνονται έτσι ώστε να λαμβάνονται ευθείες γραμμές λόγω των προφανών πλεονεκτημάτων. Κάτι τέτοιο, μπορεί να γίνει μόνο με την προϋπόθεση ότι η κατανομή των μεγεθών υπακούει σε κάποιον από τους παρακάτω νόμους, οι οποίοι χρησιμοποιούνται στα πολυκρυσταλλικά συστήματα κόνεων:

α. Κανονική κατανομή: Η κατανομή αυτή βρίσκεται όταν η μετρούμενη τιμή κάποιας ιδιότητας του συστήματος προσδιορίζεται από πολλούς άλλους παράγοντες οι οποίοι μπορούν να είναι ενεργοί ή όχι. Αν γίνει γραφική παράσταση μεγάλου αριθμού μετρήσεων και τα αποτελέσματα παρασταθούν σε καμπύλη συχνοτήτων, προκύπτει μια καμπύλη σχήματος κώδωνος (Lell shaped) η οποία στην αθροιστική καμπύλη δίνει ευθεία γραμμή.

β. Λογοριθμο-κανονική κατανομή: Σύμφωνα με την κανονική κατανομή, υπάρχουν για το μέγεθος ίσες διαφορές από μια μέση τιμή οι οποίες είναι εξίσου πιθανές. Με την λογοριθμο-κανονική εξίσου πιθανές είναι ίσες αποκλίσεις λόγων από μια μέση τιμή. Για να πάρουμε λοιπόν μια συμμετρική καμπύλη του ιδίου σχήματος με την κανονική θα πρέπει να γίνει γραφική παράσταση της συχνότητας

συναρτήσει του λογαρίθμου του μεγέθους. Οι γραφικές αυτές παραστάσεις είανι λιγώτερο ακριβείς από εκείνες της κανονικής κατανομής.

γ. Κατανομή Rosin-Rammler Sperling Bennet (BRSB): Η συνάρτηση κατανομής αυτή έχει εφαρμογή σε κοκκώδη υλικά και στηρίζεται στην εμπειρική σχέση:

$$M(L) = \exp\left[-\left(\frac{L}{Ls}\right)^{\gamma}\right] \qquad (11.17)$$

όπου $M(L)(=1-Q_3(L)$ για ρ_c σταθερό) το % βάρος του υλικού το οποίο έχει συγκρατηθεί σε κόσκινο διαμέτρου L, L_S το μέγεθος των κρυστάλλων πάνω από το οποίο βρίσκεται το 100% / ε=36.8% των κρυστάλλων του κρυσταλλικού προϊόντος και γ είναι ο εκθέτης ταξινομήσεως. Η γραφική παράσταση του loglogM(L) συναρτήσει του logL δίνει ευθεία γραμμή.Το μειονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι ότι δεν είναι πολύ ευαίσθητη λόγω του ότι η χρησιμοποιήση του όρου loglogx μειώνει σημαντικά την διασπορά και άρα την ευαισθησία των μετρήσεων.

Οι κατανομές όμως, στις οποίες αναφερθήκαμε προηγουμένως, έχουν το σοβαρό μειονέκτημα ότι δεν λαμβάνουν υπ' όψιν τους νόμους εκείνους οι οποίοι σε τελική ανάλυση καθορίζουν την κατανομή των μεγεθών των κρυστάλλων όπως π.χ. οι κινητικές της πυρηνογένεσης και της εν συνεχεία κρυσταλλικής αναπτύξεως. Προκειμένου να βρεθεί σχέση μεταξύ της πυκνότητος του πληθυσμού, n, των κρυστάλλων (ή του αριθμού των) και του κρυσταλλικού μεγέθους, πρέπει να γραφεί ένα ισοζύγιο πληθυσμού για περιοχή μεγεθών ΔL. Κατά την διάρκεια της κρυσταλλώσεως έχουμε κρυσταλλική αύξηση και απομάκρυνση κρυστάλλων που εμπίπτουν στο διάστημα αυτό ΔL. Οταν αποκατασταθεί μόνιμη κατάσταση, δεν θα υπάρχει συσσώρευση κρυστάλλων στο διάστημα αυτό. Στην απλούστερη των περιπτώσεων, οι κρυσταλλίτες δημιουργούνται σε μέγεθος 0 και αναπτύσσονται σύμφωνα με ένα απλό μοντέλο ενώ συγχρόνως δεχόμεθα ότι δεν υπάρχει η θραύση ή η συσσωμάτωση. Με αυτές τις προϋποθέσεις ισχύει ότι:

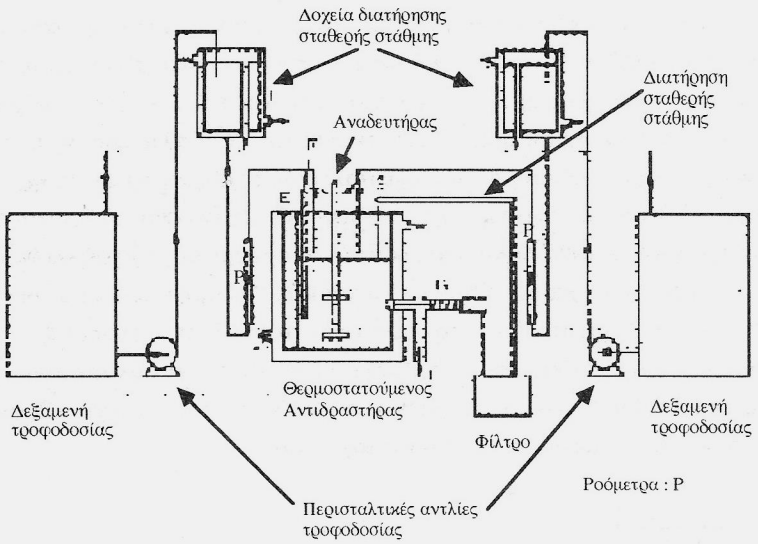
$$n = n_0 \exp\left(-\frac{L}{G.\tau}\right) \qquad (11.18)$$

όπου n_0 πληθυσμος των κρυστάλλων σε μηδενικό μέγεθος, G η ταχύτητα κρυσταλλώσεως και τ ο μέσος χρόνος παραμονής των κρυστάλλων σε έναν καλώς αναμιγνυόμενο κρυσταλλωτήρα απουσία κλασματώσεως των προϊόντων. Η γραφική παράσταση του ln(n) έναντι του L, υπό αυτές τις συνθήκες δίνει ευθεία γραμμή.

11.6. Κρυσταλλωτήρας συνεχούς λειτουργίας MSMPR

Ο συνεχούς λειτουργίας MSMPR (Mixed Suspension Mixed Product Removal) κρυσταλλωτήρας είναι μία εξαιρετική διάταξη για τον προσδιορισμό των παραμέτρων που καθορίζουν τις κινητικές της πυρηνογενέσεως, B_0, και της κρυσταλλικής αναπτύξεως, G και οι οποίες επηρεάζουν το μέγεθος και την κατανομή μεγεθών των παραγομένων κρυσταλλιτών.

Η βασικώτερη προϋπόθεση για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων από έναν κρυσταλλωτήρα MSMPR είναι ότι τα περιεχόμενα του κρυσταλλωτήρα (υγρό και κρύσταλλοι) αναμιγνύονται πλήρως. Δεν θα υπάρχουν δηλαδή διαφορές στην πυκνότητα ρ, την μάζα, m, την θερμοκρασία, θ, τον υπερκορεσμό, Δρ ή Δw, την πυκνότητα του αιωρήματος m_T και την κατανομή των κρυσταλλικών μεγεθών στο αιώρημα. Επίσης υποτίθεται ότι τα απομακρυνόμενα στερεά, έχουν τα ίδια χαρακτηριστικά με αυτά που περιέχονται στον κρυσταλλωτήρα. Από τεχνικής απόψεως οι περιορισμοί αυτοί επιβάλλουν ώστε το μέγεθος του κρυσταλλωτήρα να είναι μεταξύ 3-20 dm^3. Στο σχήμα 11.7 φαίνεται η διάταξη ενός MSPR.



Σχήμα 11.7: Κρυσταλλωτήρας συνεχούς λειτουργίας MSMPR

Σε έναν κρυσταλλωτήρα MSMPR ο υπερκορεσμός μπορεί να επιτευχθεί με ψύξη θέρμανση (εξάτμιση) ή αντίδραση. Υποτίθεται δε ότι λειτουργεί σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης (steady state). Η τροφοδοσία γίνεται με διάλυματα τα οποία δεν περιέχουν σπόρους κρυστάλλων και το προϊόν (κρύσταλλοι και μητρικό υγρό) απομακρύνεται από το τέλεια αναμιγνυόμενο αιώρημα ισοκινητικά. Επίσης,

υποτίθεται ότι δεν λαμβάνουν χώρα συσσωμάτωση, θραύση, διάλυση και κλασμάτωση των κρυστάλλων, ενώ ο όγκος του αντιδραστήρα, V παραμένει σταθερός.

Στην μόνιμη κατάσταση, το ισοζύγιο του πληθυσμού των κρυστάλλων είναι:

$$\frac{d[G(L).n(L)]}{dL} + \frac{n(L)}{\tau} = 0 \qquad (11.19)$$

Αν η ταχύτητα κρυσταλλικής ανάπτυξης δεν εξαρτάται από το μέγεθος των κρυστάλλων (ισχύει δηλαδή ο νόμος γνωστός σαν νόμος ΔL) τότε η (11.18) γράφεται ως:

$$G\frac{dn(L)}{dL} + \frac{n(L)}{\tau} = 0 \qquad (11.20)$$

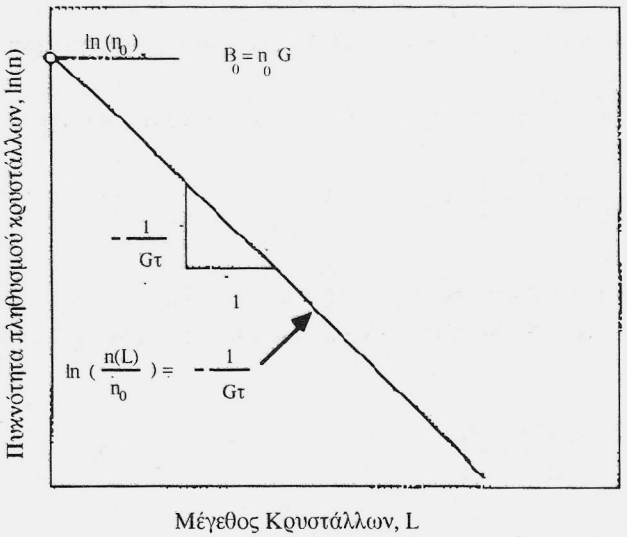
Οι παραδοχές που έγιναν παραπάνω και οι οποίες οδηγούν στην απλούστερη εξίσωση (11.20) ορίζονται ως συνθήκες ιδανικού MSMPR" Ας σημειωθεί ότι οι παραδοχές αυτές δεν ισχύουν πάντοτε στην πράξη, όπου εμφανίζονται αποκλίσεις από το ιδανικό μοντέλλο MSMPR. Ολοκλήρωση της (11.20) δίνει την παρακάτω σχέση μεταξύ της πυκνότητας πληθυσμού n, του κρσταλλικού μεγέθους L, της ταχύτητας κρυσταλλικής αναπτύξεως G και του χρόνου παραμονής τ:

$$\frac{n(L)}{n_0} = \exp\left(-\frac{L}{G.\tau}\right) \qquad (11.21)$$

ή

$$\ln\left(\frac{n(L)}{n_0}\right) = -\frac{L}{G.\tau} \qquad (11.22)$$

Η εξίσωση (11.22) αν παρασταθή γραφικά σε ημιλογαριθμικές συντεταγμένες δίνει ευθεία γραμμή όπως στο σχήμα 11.8.



Σχήμα 11.8: Γραφική παράσταση πυκνότητος πληθυσμού συναρτήσει του μεγέθους των κρυστάλλων σε κρυσταλλωτήρα συνεχούς λειτουργίας MSMPR

Η ταχύτητα κρυστάλλωσης προσδιορίζεται από την κλίση της γραμμής $(-\frac{1}{G.\tau})$ ενώ η τιμή η οποία αντιστοιχεί στην τεταγμένη (L=0) δίνει την τιμή ln(n0). Το γινόμενο n0G είναι η ταχύτητα πυρηνογένεσης, B0 δηλαδή:

$$B_0 = n_0 G \qquad (11.23)$$

και η τεταγμένη

$$n_0 = \frac{B_0}{G} \qquad (11.24)$$

Ετσι, για ορισμένο χρόνο παραμονής, τ, η κατανομή των μεγεθών των κρυστάλλων περιγράφεται από τις κινητικές παραμέτρους G και n0 ή G και B0. Οι κατανομές που λαμβάνονται σύμφωνα με την (11.22) για ένα ιδανικό MSMPR κρυσταλλωτήρα συνοψίζονται στον πίνακα 11.2.

Πίνακας 11.2: Κατανομές πυκνότητος πληθυσμών

$m_0 = \int_0^\infty n(L)dL$	Ολικός αριθμός κρυστάλλων ανά μονάδα όγκου αιωρήματος $N_T=m_0$	$N_T = n_0 G\tau = B_0\tau$
$m_2 = \int_0^\infty L^2 n(L)dL$	Ολική επιφάνεια ανά μονάδα όγκου αιωρήματος $\alpha_T=\beta m_2$	$\alpha_T = 2\beta n_0 (G\tau)^3$
$m_3 = \int_0^\infty L^3 n(L)dL$	όγκος κρυστάλλων ανά μονάδα όγκου αιωρήματος $\varphi= \alpha m_3$, πυκνότητα αιωρήματος $m_T=\alpha\rho_c m_3$	$\varphi = 6\alpha n_0 (G\tau)^4$ $m_T = 6\alpha\rho_c n_0 (G\tau)^4$ $m_T = \rho_c\varphi$
$\frac{m_3(0,L_{50})}{m_3} = 0.5$	Μέσο μέγεθος σωματιδίων L_{50} $0.5 = \frac{\int_0^{L_{50}} L^3 n(L)dL}{m_3}$	$L_{50}=3.67\ G\ \tau$

Η ταχύτητα πυρηνογένεσης B_0, με βάση την ογκομετρική παραγωγή φ δίνεται από την (11.25) σαν σχέση μεταξύ της ταχύτητας κρυσταλλικής ανάπτυξης G και του χρόνου παραμονής τ ή της μέσης διαμέτρου L_{50}:

$$\frac{B_0}{\varphi} = \frac{1}{6\alpha G^3\tau^4} = \frac{3.67^3}{6\alpha L_{50}^3\tau} = \frac{3.67^4 G}{6\alpha L_{50}^4} \qquad (11.25)$$

ή

$$L_{50} = 3.76\sqrt[4]{\frac{G}{6\alpha B_0/\varphi}} \qquad (11.26)$$

Η σχέση (11.26) ισχύει μόνον για ιδανικό αντιδραστήρα MSMPR. Η μέση διάμετρος L_{50} ορίζεται στον πίνακα 11.2.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ		1
1.1.	Κολλοειδή	3
1.2.	Ονοματολογία	5
1.3.	Σταθερότητα των Κολλοειδών	6
1.4.	Επιφανειακή Ελεύθερη Ενέργεια	8
1.5.	Επιφανειακή τάση. Ισορροπία	9
1.6.	Ο πρώτος νόμος της θερμοδυναμικής	12
1.7.	Η εξίσωση Kelvin	15
1.8.	Συνέπειες της καμπυλότητας των επιφανειών στην κατάσταση ισορροπίας	18
1.9.	Μετρήσεις της επιφανειακής και διεπιφανειακής τάσεως υγρών	22
1.10.	Επιφανεική τάση και δομή της επιφανείας των στερεών	32
1.11.	Η Δομή της επιφανείας των στερεών	36
1.12.	Διαμοριακές Δυνάμεις	38
1.13.	Δυνάμεις μεταξύ των σωματιδίων ενός αιωρήματος κολλοειδών	40
2.	**ΗΛΕΚΤΡΟΣΤΑΤΙΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ - ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΔΙΠΛΟΣΤΙΒΑΔΑ**	
2.1.	Το φορτίο των διαφασικών επιφανειών	43
2.2.	"Στερεοχημική άπωση", Επίδραση προσροφημένων ή προσκολλημένων στρωμάτων	50
2.3.	Περισσότερα για την ηλεκτρική διπλοστιβάδα των κολλοειδών. Επιφανειακά δυναμικά και μοντέλλα για την δομή της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας	54
2.4.	Η αρνητική προσρόφηση	64
2.5.	Ιοντοανταλλαγή	65
2.6.	Το σημείο μηδενικού φορτίου (ΣΜΦ)	67
3.	**ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΩΝ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ**	
3.1.	Μέθοδος διασποράς	75
3.2.	Μέθοδοι Συμπύκνωσης	75
3.3.	Πολυμερισμός γαλακτώματος και σε διασπορά	78
3.4.	Παρασκευή Μονοδιεσπαρμένων (monodisperse) Κολλοειδών	78
3.5.	Ιδιότητες των κολλοειδών	79
3.6.	Διάχυση	81
3.7.	Οσμωση.	84
3.8.	Ισορροπία Donnan	87
3.9.	Διάλυση	89
4.	**ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ**	90
5.	**ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ**	
5.1.	Θεωρίες Gibbs και Guggenheim	97

5.2. Εξαγωγή της εξίσωσης Gibbs 101
5.3. Εφαρμογή της εξίσωσης Gibbs 105
5.4. Προσρόφηση Αερίων σε Στερεά 109
6. **ΠΥΡΗΝΟΓΕΝΕΣΗ ΚΑΙ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΑΝΑΠΤΥΞΗ**
6.1. Φυσικοχημικές Ιδιότητες των Διαλυμάτων 119
6.2. Διαλυτότητα στερεών φάσεων 121
6.3. Πυκνότητα των υδατικών διαλυμάτων και αιωρημάτων 122
6.4. Ιξώδες υδατικών διαλυμάτων και αιωρημάτων 124
7. **ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ** 126
7.1. Η διαλυτότητα 139
7.2. Διαγράμματα φάσεων 142
7.3. Συστήματα ενός συστατικού 144
7.4. Πολυμορφισμός 145
7.5. Μετατροπές φάσεων 147
7.6. Συστήματα με δύο συστατικά 149
7.7. Σχηματισμός ενώσεως 150
7.8. Σχηματισμός στερεών διαλυμάτων 152
7.9. Διαγράμματα Ενθαλπίας - συστάσεως 152
7.10. Μέθοδοι ανιχνεύσεως μετατροπής φάσεων 154
8. **ΤΑ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΑ ΣΤΕΡΕΑ** 161
8.1. Κρυσταλλική συμμετρία 162
8.2. Κρυσταλλικά συστήματα 165
8.3. Δείκτες Müller 168
9. **ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΝΕΩΝ ΠΥΡΗΝΩΝ ΚΑΙ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΦΑΣΕΩΣ ΣΕ ΣΥΝΕΧΕΣ ΜΕΣΟΝ**
9.1. Κινητήρια δύναμη για την δημιουργία νέας φάσης σε συνεχές μέσον. 175
9.2. Ομογενής πυρηνογένεση 178
9.3. Θεωρία των διακυμάνσεων για την ομοιογενή πυρηνογένηση 180
10. **ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΑΝΑΠΤΥΞΗ** **186**
10.1. Διαφασικές επιφάνειες κρυστάλλου - συνεχούς μέσου 187
10.2. Κινητική κρυστάλλωσης λείων εδρών με ατέλειες 188
10.3. Θεωρία Burton, Carbrera, Frank (BCF) 189
10.4. Μοντέλλο Διάχυσης BCF 197
10.5. Κινηματική θεωρία κρυστάλλωσης 199
10.6. Θεωρίες Διάχυσης - Αντίδρασης 200
10.7. Συντελεστής επιλογής(effectiveness factor) 204
10.8. Κρυστάλλωση σε τήγματα 208
10.9. Κρυσταλλική ανάπτυξη σε εξαρθρώσεις ακμής και μικρούς κρυσταλλίτες 211
10.10. Προσδιορισμός μηχανισμών κρυσταλλικής αναπτύξεως από κινητικά αποτελέσματα 215

10.11. Η επίδραση των επιμολύνσεων στην κρυσταλλική ανάπτυξη 222
10.12. Η επίδραση των επιμολύνσεων στην κινητική της κρυσταλλικής αναπτύξεως 222
10.13. Αλλοι μηχανισμοί προσρόφησης 227
10.14. Προσρόφηση στις έδρες S και K 231
10.15. Προσδιορισμός μηχανισμού προσροφήσεως 231
11. **ΣΧΗΜΑ ΚΑΙ ΜΕΓΕΘΟΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ**
11.1. Κρυσταλλική μορφολογία 233
11.2. Μετασχηματισμοί φάσεων 235
11.3. Εγκλεισμοί 238
11.4. Μέγεθος Κρυστάλλων 240
11.5. Τρόποι γραφικής απεικόνισης κατανομών μεγεθών κρυστάλλων 244
11.6. Κρυσταλλωτήρας συνεχούς λειτουργίας MSMPR 246