

Ισορροπία φάσεων



- Ο βρασμός, η τήξη, το ξεδίπλωμα των πρωτεϊνών ή της διπλής έλικας του DNA αποτελούν παραδείγματα **μεταβολών φάσης**
- Ας υποθέσουμε πως οι γραμμομοριακές ενέργειες Gibbs για φάσεις 1 και 2 είναι $G_m(1)$ και $G_m(2)$. Τότε η μεταβολή της ενέργειας Gibbs κατά τη μετάπτωση φάσης θα είναι $\Delta G = n[G_m(2) - G_m(1)]$
- Για σταθερή T, p η μετάπτωση από τη φάση 1 στη 2 θα συμβεί αυθόρμητα μόνο όταν $\Delta G < 0$, δηλαδή $G_m(2) < G_m(1)$. Συνεπώς, μια ουσία έχει **αυθόρμητη τάση** να μεταβεί στη φάση με τη **χαμηλότερη** γραμμομοριακή ενέργεια Gibbs
- Για παράδειγμα, στη 1 atm ο πάγος έχει χαμηλότερη γραμμομοριακή ενέργεια Gibbs από ότι το υγρό νερό για θερμοκρασία κάτω από 0 °C και γι' αυτό το νερό αυθόρμητα παγώνει σε αυτές τις συνθήκες



Πώς μεταβάλλεται η γραμμομοριακή ενέργεια Gibbs με την πίεση και τη θερμοκρασία;



Μεταβολή ενέργειας Gibbs με την πίεση για ένα ασυμπύεστο υγρό

$$G = H - TS \quad \text{Έστω απειροστή μεταβολή της ενέργειας Gibbs κατά } dG$$

$$\cancel{G} + dG = (H + dH) - (T + dT)(S + dS) = \cancel{H} + dH - \cancel{TS} - TdS - SdT - \cancel{dTdS}$$

$$dG = dH - TdS - SdT \quad (1)$$

Παρομοίως, για απειροστή μεταβολή της ενθαλπίας κατά dH

$$\begin{aligned} \cancel{H} + dH &= (U + dU) + (p + dp)(V + dV) \\ &= \cancel{U} + dU + \cancel{pV} + pdV + Vdp + \cancel{dpdV} \end{aligned}$$

$$dH = dU + pdV + Vdp \quad (2)$$

Μεταβολή εσωτερικής ενέργειας

$$dU = dq + dw$$

όμως ισχύουν

$$dS = dq_{rev}/T$$

$$dw = -p_{ex}dV$$

άρα

$$dU = TdS - pdV \quad (3)$$

για αντιστρεπτή μεταβολή

Συνδυάζοντας (1), (2), (3)

$$dG = \cancel{TdS} - \cancel{pdV} + \cancel{pdV} + Vdp - \cancel{TdS} - SdT$$

$$dG = Vdp - SdT$$

όμως η G είναι καταστατική συνάρτηση άρα ισχύει για κάθε μεταβολή

σταθ. T



$$dG = Vdp$$

σταθ. V_m



$$G_m(p_f) = G_m(p_i) + (p_f - p_i)V_m$$

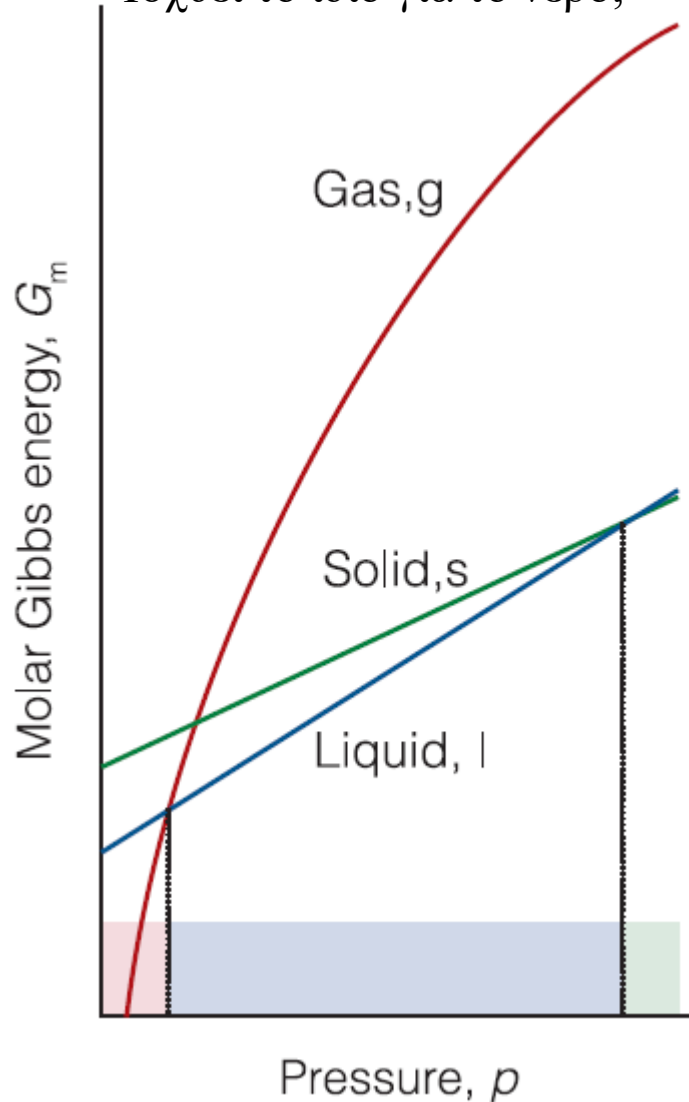


κλίσεις καμπύλων

$$V_m = dG_m / dp$$

$$V_m(g) > V_m(l) > V_m(s)$$

Ισχύει το ίδιο για το νερό;



Γιατί στο αέριο δεν παρατηρείται γραμμική συμπεριφορά;



Γιατί ο γραμμομοριακός όγκος $V_m(g)$ δεν παραμένει σταθερός με την αλλαγή στην πίεση

Για ιδανικό (τέλειο) αέριο $V_m = RT/p$

$$dG = Vdp \rightarrow dG_m = V_m dp$$

$$\Delta G_m = \int_{p_i}^{p_f} V_m dp$$

$$\Delta G_m = \int_{p_i}^{p_f} \frac{RT}{p} dp = RT \int_{p_i}^{p_f} \frac{dp}{p} = RT \ln \frac{p_f}{p_i}$$

$$G_m(p_f) = G_m(p_i) + RT \ln \frac{p_f}{p_i}$$

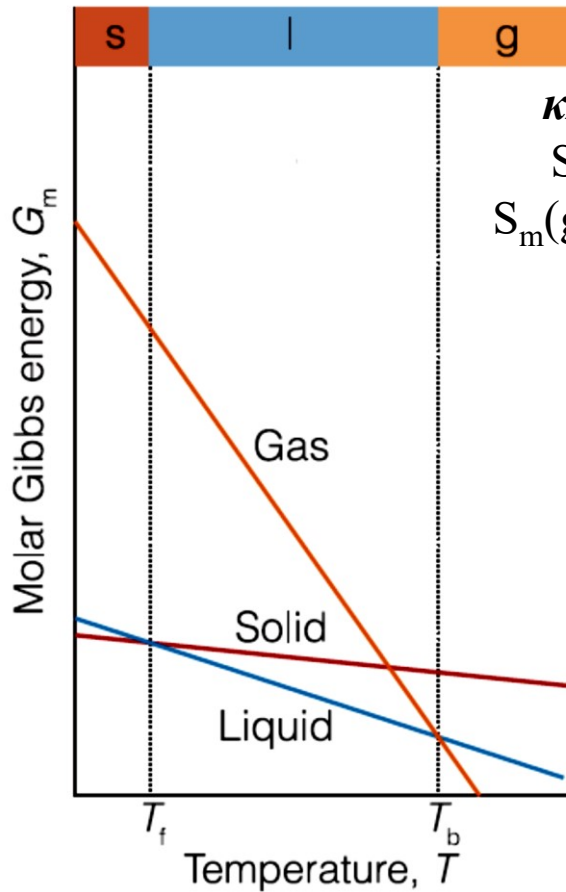


Μεταβολή ενέργειας Gibbs με την θερμοκρασία

$$dG = Vdp - SdT \rightarrow dG_m = V_m dp - S_m dT$$

για σταθερή πίεση, $dp = 0$ $dG_m = -S_m dT \rightarrow G_m(T_f) = G_m(T_i) - (T_f - T_i)S_m$

θεωρώντας πως η εντροπία παραμένει **σταθερή**



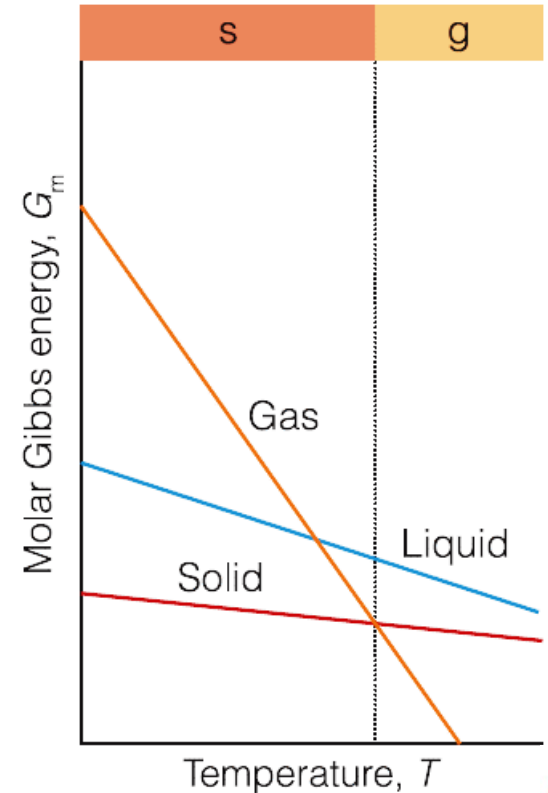
κλίσεις ευθειών

$$S_m = -dG_m / dT$$

$$S_m(g) > S_m(l) > S_m(s)$$



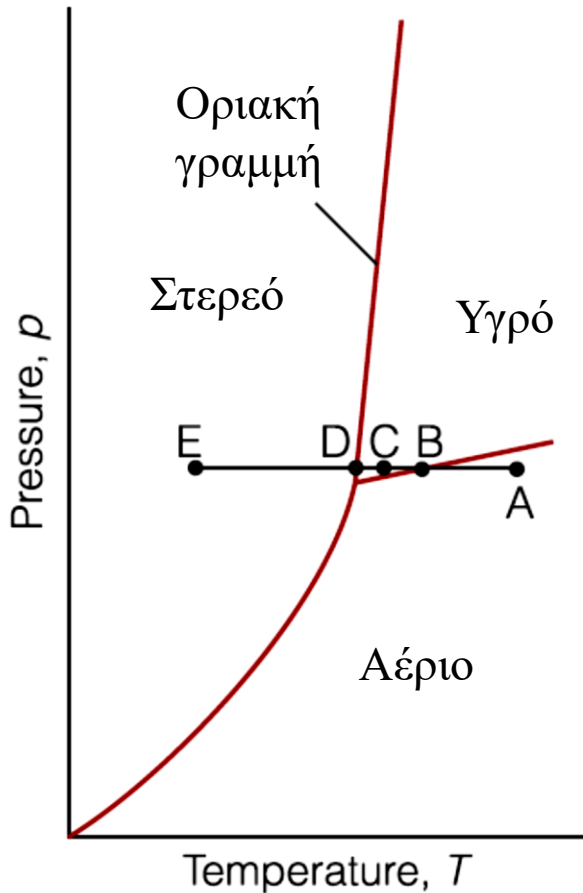
Τι θα συμβεί για την ουσία σύμφωνα με το διπλανό διάγραμμα και γιατί;



Διαγράμματα φάσεων



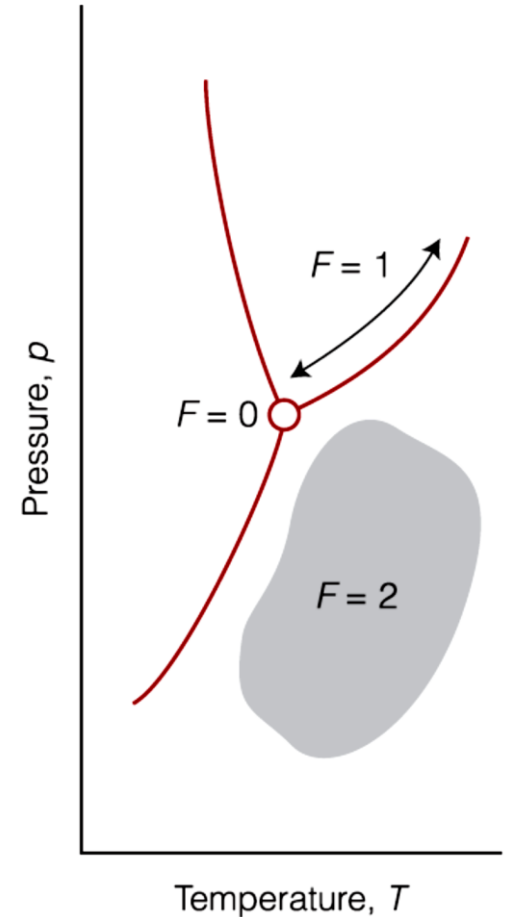
Διάγραμμα φάσης μια ουσίας είναι ένας χάρτης ο οποίος δείχνει τις συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης στις οποίες διάφορες φάσεις είναι θερμοδυναμικά πιο σταθερές



Κανόνας των φάσεων

$$F = C - P + 2$$

- C είναι ο αριθμός των συστατικών
- P είναι ο αριθμός των φάσεων σε ισορροπία
- F είναι ο αριθμός των βαθμών ελευθερίας, δηλ. ο αριθμός των εντατικών μεταβλητών που μπορούν να μεταβληθούν ανεξάρτητα (π.χ., p , T , λόγος mol)

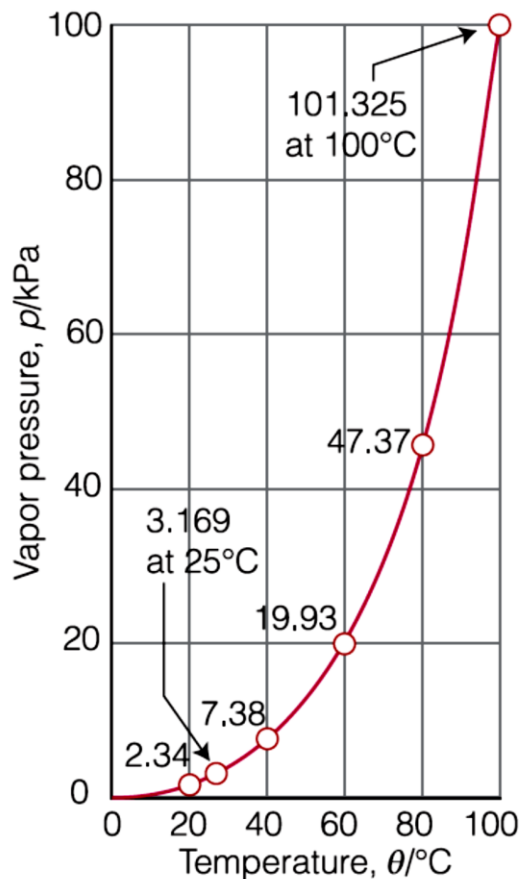


Μπορεί να υπάρξει σύστημα ενός συστατικού με 4 φάσεις σε ισορροπία;





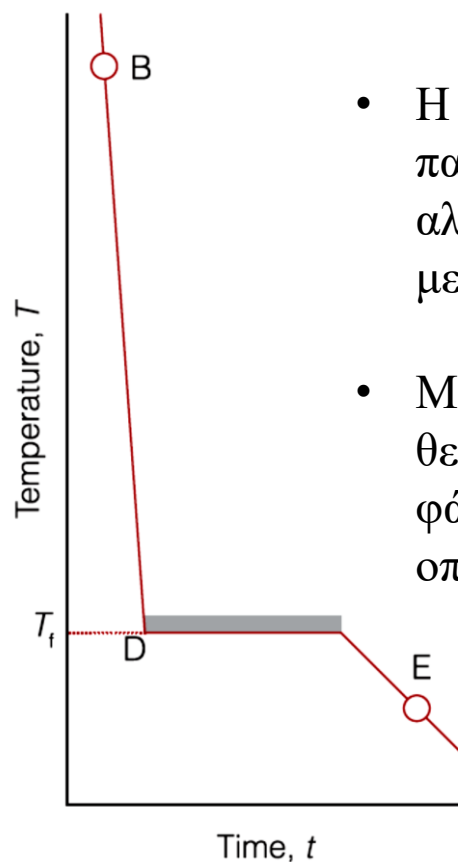
Η πίεση των ατμών που είναι σε ισορροπία με τη συμπυκνωμένη φάση ονομάζεται **τάση ατμών** μιας ουσίας



Η τάση ατμών αυξάνεται με τη θερμοκρασία διότι καθώς αυτή αυξάνεται, όλο και περισσότερα μόρια έχουν αρκετή ενέργεια για να εγκαταλείψουν το υγρό

Θερμική ανάλυση

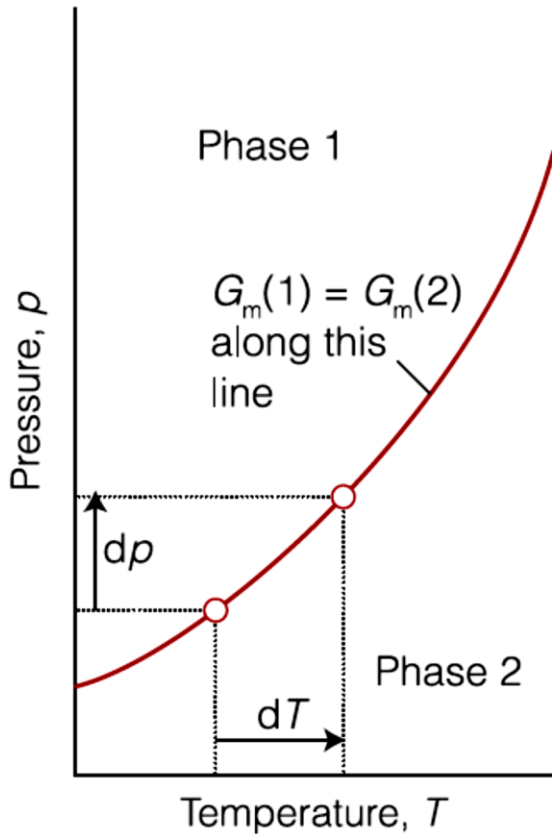
- Η καμπύλη ψύξης μιας ουσίας παρουσιάζει παύση στο σημείο D, εφόσον κατά την αλλαγή φάσης απελευθερώνεται η ενθαλπία μετάπτωσης
- Με τον τρόπο αυτό μπορούμε να βρούμε τη θερμοκρασία μετάπτωσης ανάμεσα σε δύο φάσεις που είναι δύσκολο να ανιχνευτούν οπτικά (π.χ., στερεές φάσεις πάγου)



Ο προσδιορισμός των οριακών γραμμών

Μπορούμε να προσδιορίσουμε με ακρίβεια τις οριακές γραμμές μεταξύ φάσεων 1 και 2 (π.χ., συνύπαρξη στερεού, υγρού) με βάση το γεγονός ότι στην ισορροπία,

$$G_m(1) = G_m(2)$$



$$dG_m(1) = V_m(1)dp - S_m(1)dT$$

$$dG_m(2) = V_m(2)dp - S_m(2)dT$$

Οι 2 φάσεις είναι σε ισορροπία πριν και μετά την απειροστή μεταβολή συνεπώς $dG_m(1) = dG_m(2)$

$$V_m(1)dp - S_m(1)dT = V_m(2)dp - S_m(2)dT$$

$$\{V_m(2) - V_m(1)\}dp = \{S_m(2) - S_m(1)\}dT$$

Θεωρώντας...

$$\Delta_{\text{trs}}V = V_m(2) - V_m(1)$$

$$\Delta_{\text{trs}}S = S_m(2) - S_m(1)$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{trs}}S}{\Delta_{\text{trs}}V}$$

όμως $\Delta_{\text{trs}}S = \Delta_{\text{trs}}H/T_{\text{trs}}$ άρα τελικά

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{trs}}H}{T\Delta_{\text{trs}}V}$$

Εξίσωση Clausius



Ο προσδιορισμός των οριακών γραμμών: η περίπτωση υγρού-ατμού

- Επειδή $V_m(g) \gg V_m(l)$, μπορούμε να γράψουμε $\Delta_{\text{vap}}V \approx V_m(g)$
- Επίσης για τέλειο αέριο $V_m(g) = RT/p$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{trs}}H}{T\Delta_{\text{trs}}V} \quad \longrightarrow \quad \frac{dp}{dT} \approx \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{TV_m(g)}$$

$$\longrightarrow \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T(RT/p)} = \frac{p\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2}$$

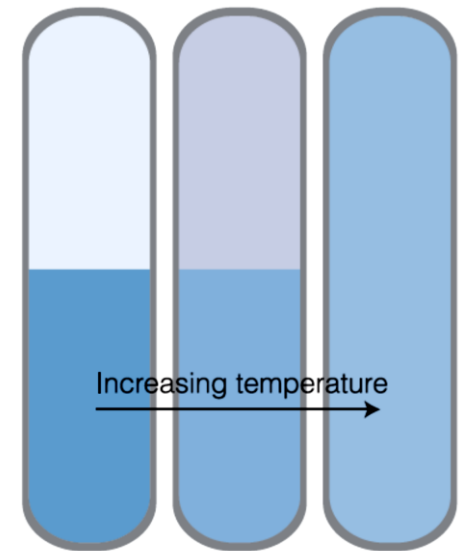
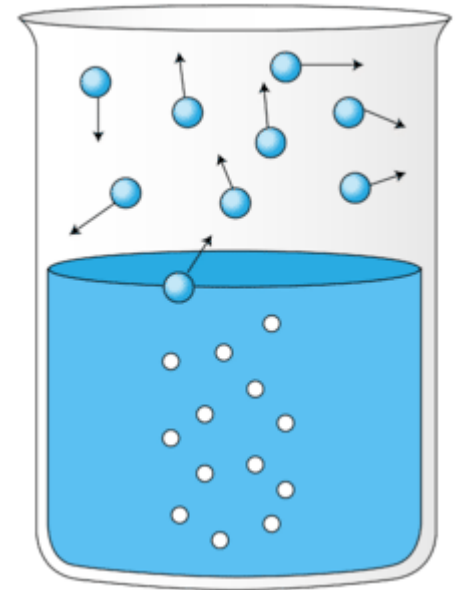
$$\longrightarrow \quad \frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2} \quad \text{όμως...} \quad dp/p = d \ln p$$

$$\longrightarrow \quad \boxed{\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2}}$$

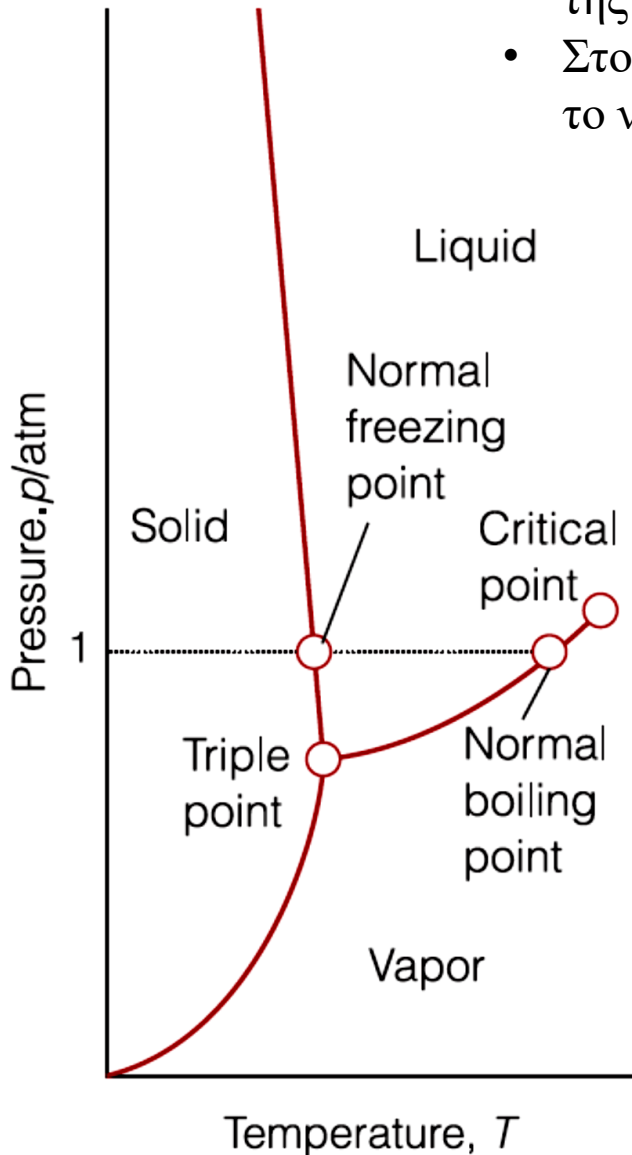
Εξίσωση Clausius - Clapeyron



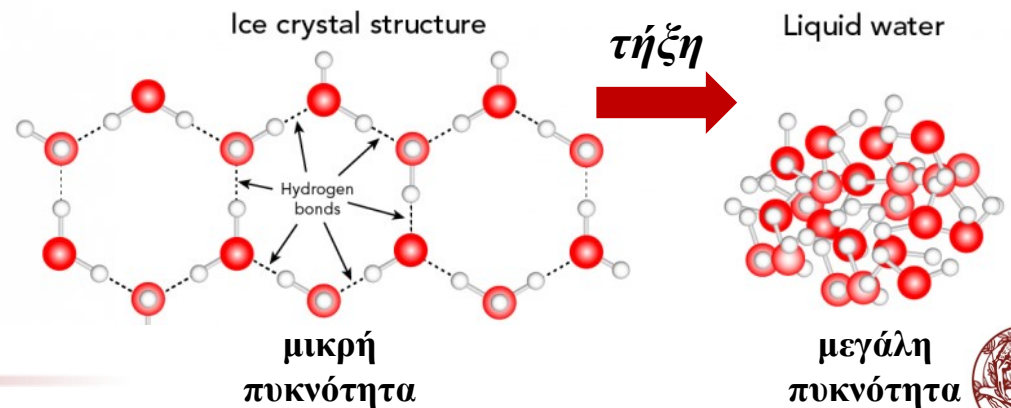
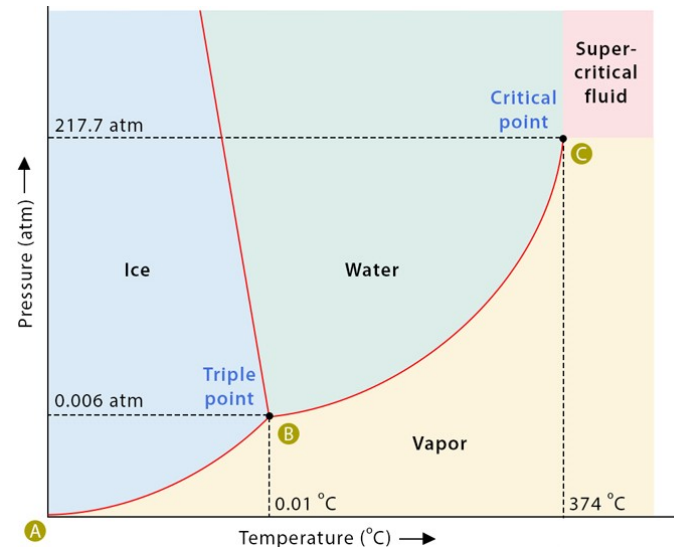
- Αν ζεστάνουμε μια ουσία σε ένα ανοιχτό δοχείο, τότε σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, η πίεση του ατμού θα γίνει ίση με την εξωτερική πίεση
- Τότε φυσαλίδες ατμού θα εξέρχονται από όλο τον όγκο του υγρού και θα έχουμε βρασμό, ενώ η αντίστοιχη θερμοκρασία θα είναι η θερμοκρασία βρασμού
- Για πίεση 1 atm, η θερμοκρασία βρασμού ονομάζεται πρότυπο σημείο βρασμού T_b
- Ωστόσο, αν το δοχείο είναι κλειστό, η πυκνότητα ατμού συνεχώς αυξάνεται, ενώ του υγρού μειώνεται μέχρις ότου οι δύο πυκνότητες εξισωθούν και η διαχωριστική τους επιφάνεια εξαφανιστεί
- Η θερμοκρασία στην οποία συμβαίνει αυτό το φαινόμενο είναι η κρίσιμη θερμοκρασία T_c , ενώ η αντίστοιχη πίεση στην T_c ονομάζεται κρίσιμη πίεση p_c (κρίσιμο σημείο: T_c , p_c)
- Αν συνεχίσουμε να αυξάνουμε την πίεση σε μια ουσία που βρίσκεται πάνω από την T_c , παράγεται ένα πυκνό ρευστό χωρίς διαχωριστική επιφάνεια, το υπερκρίσιμο ρευστό (1 φάση)



- Η θερμοκρασία τήξης στη 1 atm ονομάζεται κανονικό σημείο τήξης (ή πήξης)
- Στο τριπλό σημείο οι 3 φάσεις συνυπάρχουν σε ισορροπία (για το νερό, το τριπλό σημείο βρίσκεται στους 273.16 K / 611 Pa)



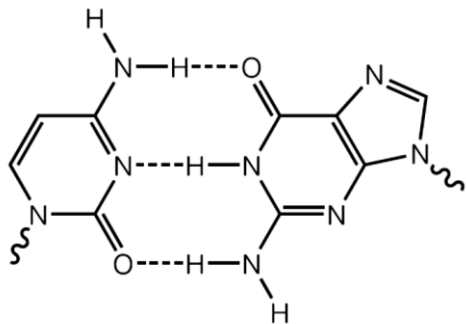
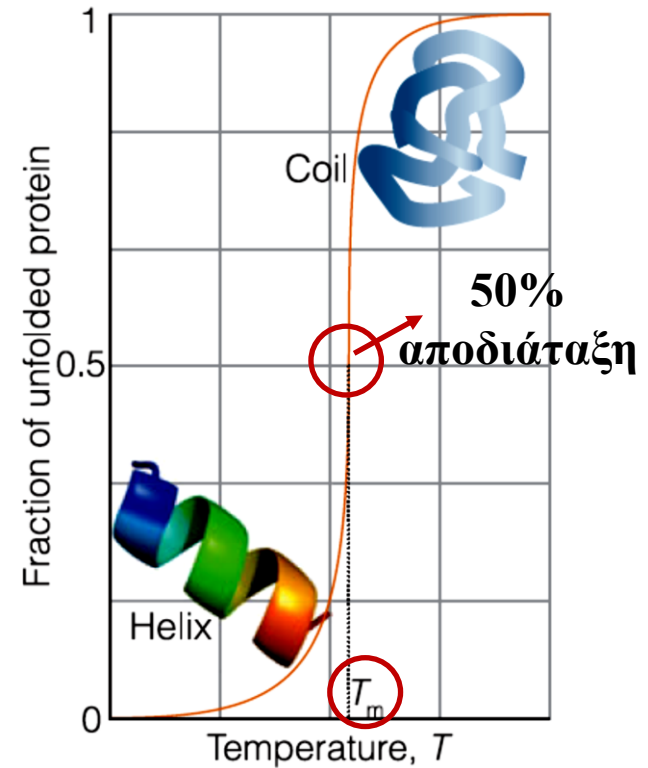
Το διάγραμμα φάσεων για το νερό



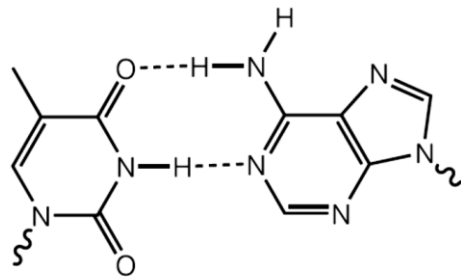


Πως συνδέονται οι μεταπτώσεις φάσεων με τα βιολογικά μόρια;

- Η θερμική μετουσίωση ενός βιοπολυμερούς μπορεί να θεωρηθεί ως **ένα είδος τήξης** από μια οργανωμένη δομή σε μια εύκαμπτη αλυσίδα η οποία λαμβάνει χώρα σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία T_m
- Η T_m αυξάνεται ανάλογα με την ισχύ και τον αριθμό των ενδομοριακών και διαμοριακών αλληλεπιδράσεων στο υλικό



1 C-G base pair



2 T-A base pair



Η θερμική σταθερότητα του DNA αυξάνεται με τον αριθμό των ζευγών **C-G** γιατί περιέχονται **3 δεσμοί** υδρογόνου σε αντίθεση με τα ζεύγη **T-A** που περιέχουν μόνο **2 δεσμούς** υδρογόνου

- T_m για DNA: 340 K – 375 K
- T_m για πρωτεΐνες: ~320 K (χαμηλότερη σταθερότητα)

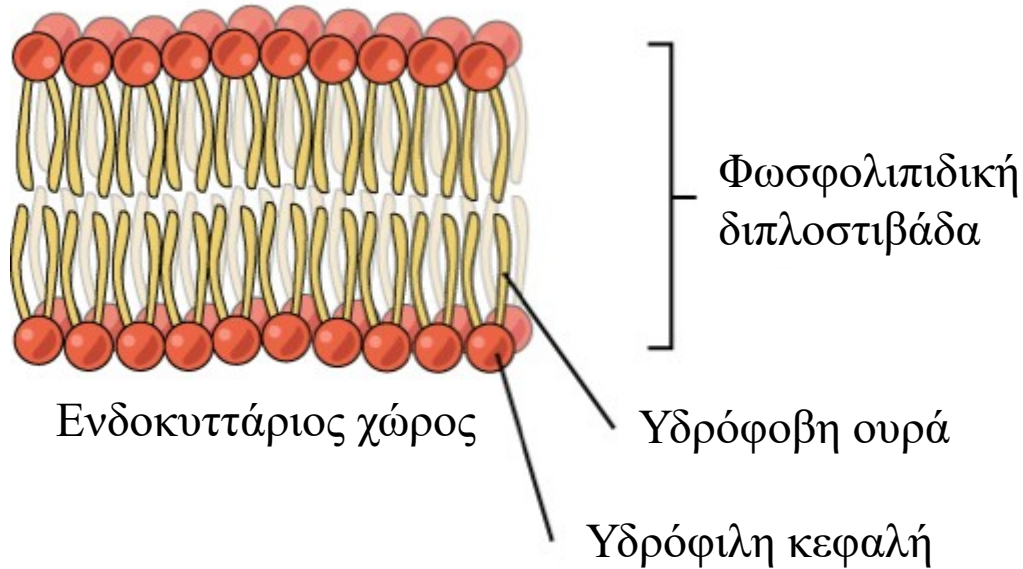




Πως συνδέονται οι μεταπτώσεις φάσεων με τα βιολογικά μόρια;

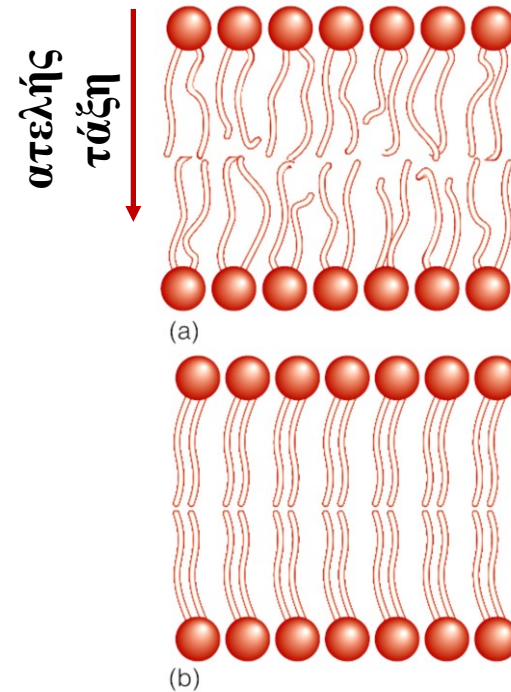
Σε φυσιολογική θερμοκρασία η διπλοστιβάδα υπάρχει ως **υγρός κρύσταλλος** στον οποίο υπάρχει κάποια τάξη ωστόσο οι ουρές συνεχώς μετακινούνται

Εξωκυττάριος χώρος



- Με τεχνικές διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης ανιχνεύουμε την τήξη από μορφή gel σε μορφή υγρού κρυστάλλου
- Η θερμοκρασία τήξης αυξάνεται με το μήκος των υδρόφοβων ουρών (γιατί;)
- Λιπίδια με μη κορεσμένες ουρές οδηγούν σε μεμβράνες με χαμηλή θερμοκρασία τήξης

χωρική τάξη



Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες οι κινήσεις των ουρών μειώνονται μέχρι μια συγκεκριμένη θερμοκρασία όπου τελικά οι ουρές παγώνουν και η μεμβράνη αποκτά τη μορφή gel. Έχουμε δηλαδή **μετάπτωση φάσης**



Θερμοδυναμική περιγραφή μιγμάτων

Η συνολική ενέργεια Gibbs σε μίγμα με δύο ουσίες A και B θα δίνεται από τη σχέση

$$G = n_A G_{A,m} + n_B G_{B,m}$$

όπου n_A , n_B τα mol της κάθε ουσίας και $G_{A,m}$, $G_{B,m}$ οι αντίστοιχες μερικές γραμμομοριακές ενέργειες Gibbs για κάθε ουσία

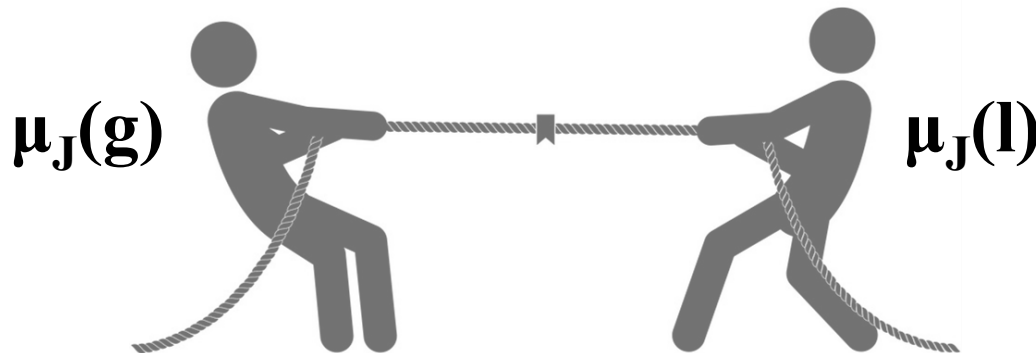
Ορίζοντας τα $G_{A,m}$, $G_{B,m}$ ως τα **χημικά δυναμικά μ** για την κάθε ουσία A, B, η ενέργεια Gibbs γράφεται ως

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B$$



Μια ουσία με υψηλό χημικό δυναμικό έχει υψηλή ικανότητα να προκαλέσει μια φυσική ή χημική μεταβολή

Ένα σύστημα είναι σε ισορροπία όταν το χημικό δυναμικό κάθε ουσίας έχει **την ίδια τιμή** σε κάθε φάση στην οποία υφίσταται



Το χημικό δυναμικό σε ένα (ιδανικό) αέριο

Έχουμε αποδείξει προηγουμένως πως

$$G_m(p_f) = G_m(p_i) + RT \ln \frac{p_f}{p_i}$$

$$p_i = p^\ominus$$
$$p_f = p$$



$$G_m(p) = G_m^\ominus + RT \ln(p/p^\ominus)$$



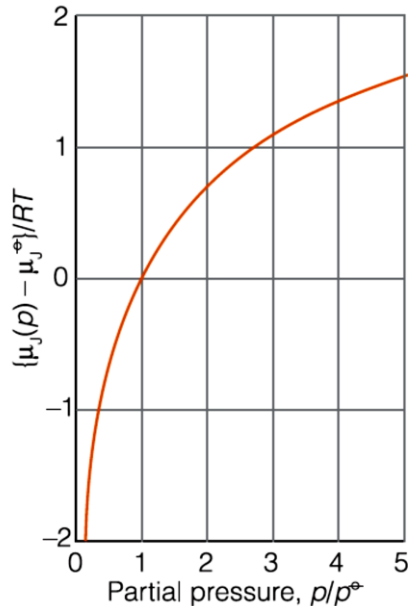
$$\mu_J = \mu_J^\ominus + RT \ln(p_J/p^\ominus)$$

όπου p_J η μερική πίεση σε ένα μίγμα αερίων και μ_J το χημικό δυναμικό για το αέριο J

Εναλλακτικά, αν θεωρήσουμε ότι το p_J είναι ήδη κανονικοποιημένο ως προς την πρότυπη πίεση (π.χ., για πίεση 2.0 bar, $p_J = 2.0$)



$$\mu_J = \mu_J^\ominus + RT \ln p_J$$



- Όσο υψηλότερη είναι η μερική πίεση του αερίου τόσο μεγαλύτερο είναι και το χημικό δυναμικό του
- Άρα, η υψηλότερη μερική πίεση δίνει στο αέριο την τάση να προκαλέσει μια χημική αντίδραση



Το χημικό δυναμικό διαλύτη σε ένα διάλυμα

Νόμος Raoult

Η τάση των ατμών του διαλύματος είναι ίση με την τάση ατμών του καθαρού διαλύτη στην ίδια θερμοκρασία πολλαπλασιασμένη με το γραμμομοριακό κλάσμα του διαλύτη στο διάλυμα (ισχύει για αραιά διαλύματα)

Γραμμομοριακό
κλάσμα

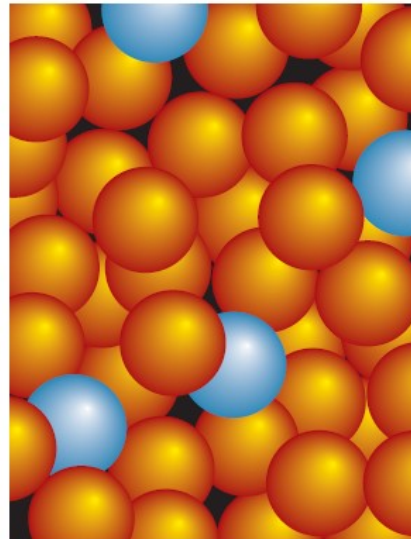
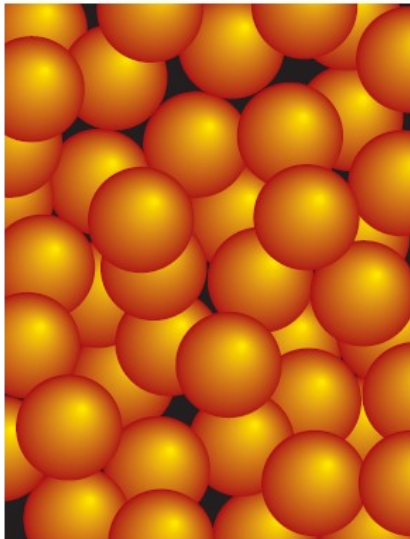
$$p_J = x_J p_J^*$$

↑
Τάση ατμών
διαλύματος

↑
Τάση ατμών
καθαρού διαλύτη

Διαλύτης

Διάλυμα



- Στο διάλυμα έχουμε μεγαλύτερη εντροπία από ότι στον καθαρό διαλύτη
- Επειδή η εντροπία είναι ήδη μεγάλη, υπάρχει λιγότερη τάση αύξησής της μέσω εξάτμισης
- Άρα η τάση ατμών του διαλύματος είναι μικρότερη από εκείνη του διαλύτη

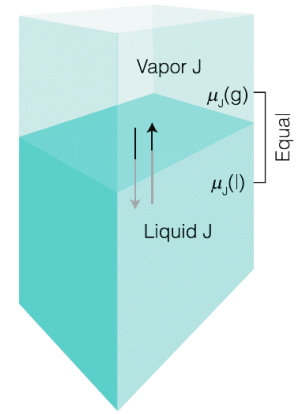


Το χημικό δυναμικό διαλύτη σε ένα διάλυμα

Όταν το διάλυμα (l) βρίσκεται σε ισορροπία με τους ατμούς του (g)



$$\mu_A(l) = \mu_A(g)$$



Για το χημικό δυναμικό σε ένα αέριο (g) ισχύει ότι



$$\mu_A(l) = \mu_A^\ominus(g) + RT \ln p_A$$

$$\mu_j = \mu_j^\ominus + RT \ln p_j$$

Σύμφωνα με το νόμο Raoult



$$\begin{aligned} \mu_A(l) &= \mu_A^\ominus(g) + RT \ln (x_A p_A^*) \\ &= \underbrace{\mu_A^\ominus(g) + RT \ln p_A^*}_{\text{χημικό δυναμικό καθαρού διαλύτη } \mu_A^*} + RT \ln x_A \end{aligned}$$

$$p_A = x_A p_A^*$$



Τάση ατμών
διαλύματος



Τάση ατμών
καθαρού διαλύτη

χημικό δυναμικό
καθαρού διαλύτη μ_A^*

**Χημικό δυναμικό διαλύτη σε
ένα ιδανικό διάλυμα**

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



Το χημικό δυναμικό του διαλύτη στο διάλυμα είναι μικρότερο σε σχέση με τον καθαρό διαλύτη



Το χημικό δυναμικό διαλυμένης ουσίας σε ένα διάλυμα



Νόμος Henry

Σε μια σταθερή θερμοκρασία, η συγκέντρωση του αερίου που διαλύεται σε ένα υγρό $[J]$ είναι άμεσα ανάλογη με τη μερική πίεσή του στην επιφάνεια του υγρού p_J

$$[J] = K_H p_J \quad (\text{ισχύει για πολύ μικρές συγκεντρώσεις αερίου})$$

Table 3.2 Henry's law constants for gases dissolved in water at 25°C

	$K_H/$ ($\text{mol m}^{-3} \text{ kPa}^{-1}$)
Carbon dioxide, CO_2	3.39×10^{-1}
Hydrogen, H_2	7.78×10^{-3}
Methane, CH_4	1.48×10^{-2}
Nitrogen, N_2	6.48×10^{-3}
Oxygen, O_2	1.30×10^{-2}

Example 3.2 *Determining whether a natural water can support aquatic life*

The concentration of O_2 in water required to support aerobic aquatic life is about 4.0 mg dm^{-3} . What is the minimum partial pressure of oxygen in the atmosphere that can achieve this concentration?

$$p_{\text{O}_2} = \frac{[\text{O}_2]}{K_H}$$

We note that the molar concentration of O_2 is

$$[\text{O}_2] = \frac{4.0 \times 10^{-3} \text{ g dm}^{-3}}{32 \text{ g mol}^{-1}} = \frac{4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}}{32 \text{ dm}^3} = \frac{4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}}{32 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = \frac{4.0}{32} \text{ mol m}^{-3}$$

From Table 3.2, K_H for oxygen in water is $1.30 \times 10^{-2} \text{ mol m}^{-3} \text{ kPa}^{-1}$, therefore the partial pressure needed to achieve the stated concentration is

$$p_{\text{O}_2} = \frac{(4.0/32) \text{ mol m}^{-3}}{1.30 \times 10^{-2} \text{ mol m}^{-3} \text{ kPa}^{-1}} = 9.6 \text{ kPa}$$

The partial pressure of oxygen in air at sea level is 21 kPa (158 Torr), which is greater than 9.6 kPa (72 Torr), so the required concentration can be maintained under normal conditions.



Το χημικό δυναμικό διαλυμένης ουσίας σε ένα διάλυμα

Παρόμοια με την περίπτωση του διαλύτη, μπορεί να αποδειχθεί μέσω χρήσης του νόμου Henry πως το χημικό δυναμικό της διαλυμένης ουσίας σε ένα διάλυμα θα δίνεται από τη σχέση

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

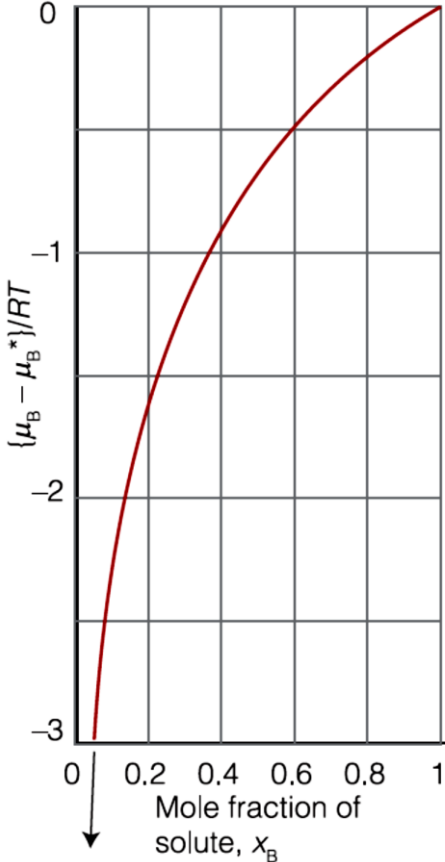
χημικό δυναμικό
διαλυμένης ουσίας σε
διάλυμα

χημικό δυναμικό
καθαρής διαλυμένης
ουσίας

γραμμομοριακό
κλάσμα διαλυμένης
ουσίας



Το χημικό δυναμικό της διαλυμένης ουσίας στο διάλυμα είναι μικρότερο σε σχέση με την καθαρή διαλυμένη ουσία



Εναλλακτικά...

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln([B]/c^\ominus)$$

με $[B]$ τη συγκέντρωση
και $c^\ominus = 1 \text{ mol dm}^{-3}$

Species

Gas, J
Solvent, A
Solute, B

Chemical potential

$\mu_J = \mu_J^\ominus + RT \ln p_J$
 $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A$
 $\mu_B = \mu_B^* + RT \ln x_B$
 $\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln [B]$

Comment

Perfect gas
Dilute solution
Dilute solution



- Κανένα πραγματικό διάλυμα δεν συμπεριφέρεται ως ιδανικό, εφόσον παρατηρούνται σημαντικές αποκλίσεις καθώς η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας αυξάνεται
- Για το λόγο αυτό, εισάγουμε την έννοια της ενεργότητας μιας ουσίας a_j που αποτελεί ένα είδος ενεργούς συγκέντρωσης
- Με τον τρόπο αυτό το χημικό δυναμικό μιας ουσίας μπορεί να εκφραστεί ως

$$\mu_j = \mu_j^\ominus + RT \ln a_j$$

- Η παραπάνω σχέση ισχύει για οποιαδήποτε συγκέντρωση διαλύτη και διαλυμένης ουσίας
- Για ιδανικά διαλύματα, όπως αυτά που μελετήσαμε, ισχύει πως $a_j = x_j$
- Για μη ιδανικά διαλύματα ισχύει πως

$$\begin{array}{ll} \text{για το διαλύτη} & a_A = \gamma_A x_A \\ \text{για τη διαλ. ουσία} & a_B = \gamma_B [B]/c^\ominus \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{όπου το } \gamma \text{ ονομάζεται} \\ \text{συντελεστής ενεργότητας} \end{array}$$

$$\text{ισχύουν} \quad \begin{array}{l} \gamma_A \rightarrow 1 \text{ as } x_A \rightarrow 1 \\ \gamma_B \rightarrow 1 \text{ as } [B] \rightarrow 0 \end{array} \quad (\text{γιατί;})$$



Θερμοδυναμικές μεταβολές κατά τη διάλυση ουσίας

Έστω πως n_B mol ουσίας B διαλύονται σε n_A mol διαλύτη A σε θερμοκρασία T σχηματίζοντας ένα ιδανικό διάλυμα. Πως θα μεταβληθούν η G, H και S;

Ενέργεια Gibbs (ΔG)

πριν τη διάλυση: $G_i = n_A \mu_A^* + n_B \mu_B^*$

μετά τη διάλυση: $G_f = n_A \mu_A + n_B \mu_B = n_A \{ \mu_A^* + RT \ln x_A \} + n_B \{ \mu_B^* + RT \ln x_B \}$
 $= n_A \mu_A^* + n_A RT \ln x_A + n_B \mu_B^* + n_B RT \ln x_B$

μεταβολή $G_f - G_i$: $\Delta G = RT \{ n_A \ln x_A + n_B \ln x_B \}$ και επειδή $x_j = n_j/n$

$\Delta G = nRT \{ x_A \ln x_A + x_B \ln x_B \}$ ($\Delta G < 0$, άρα αυθόρμητη διεργασία!)

Ενθαλπία (ΔH)

Η μεταβολή ενθαλπίας θα είναι μηδέν ($\Delta H=0$) διότι σε ένα ιδανικό διάλυμα, η **ενέργεια που απελευθερώνεται** λόγω των ελκτικών δυνάμεων ανάμεσα στα μόρια του διαλύτη και της διαλυμένης ουσίας, εξισορροπείται από την **ενέργεια που απαιτείται** για να «αποκολληθούν» τα μόρια του κάθε είδους (διαλύτη, διαλυμένη ουσία) μεταξύ τους

Εντροπία (ΔS)

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ και εφόσον $\Delta H=0$

$\Delta S = -nR \{ x_A \ln x_A + x_B \ln x_B \}$

($\Delta S > 0$, άρα προκύπτει αύξηση εντροπίας)



Προσθετικές ιδιότητες



Παρόλο που σε ένα ιδανικό διάλυμα η ενθαλπία παραμένει σταθερή, η εντροπία αυξάνεται και άρα περιμένουμε πως η διαλυμένη ουσία θα μεταβάλλει τις φυσικές ιδιότητες του διαλύματος

Προσθετικές ιδιότητες

(εξαρτώνται μόνο από την ποσότητα της διαλυμένης ουσίας σε συγκεκριμένη ποσότητα διαλύτη)

ελάττωση της τάσης των ατμών του διαλύτη

$$p_J = x_J p_J^*$$

ανύψωση του σημείου βρασμού του διαλύτη

$$\Delta T_b = K_b b_B$$

ταπείνωση του σημείου πήξεως του διαλύτη

$$\Delta T_f = K_f b_B$$

ωσμωτική πίεση του διαλύματος

$$\Pi V \approx n_B RT$$

b_B : η μοριακότητα κατά βάρος του διαλύματος (molality)

K_b : σταθερά ανύψωσης σ.β. ή σταθερά ζεσεοσκοπίας

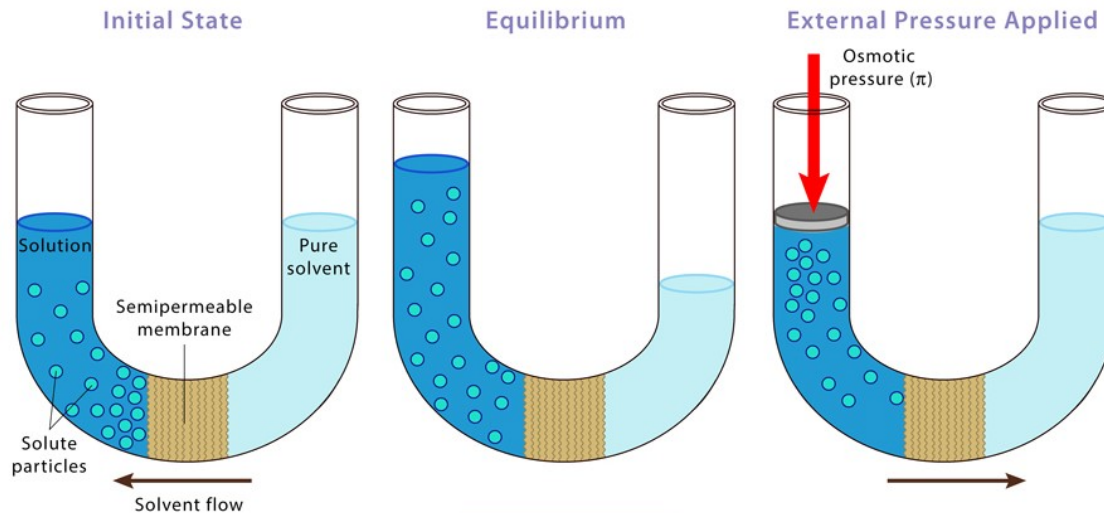
K_f : σταθερά ταπείνωσης σ.π. ή σταθερά κρυοσκοπίας



Ωσμωτική πίεση



Ωσμωση ονομάζεται το φαινόμενο της διάχυσης περισσότερων μορίων διαλύτη (συνήθως νερού), μέσω ημιπερατής μεμβράνης, από το διαλύτη στο διάλυμα ή από το διάλυμα της μικρότερης συγκέντρωσης (υποτονικό διάλυμα) στο διάλυμα της μεγαλύτερης συγκέντρωσης (υπερτονικό διάλυμα)



Ωσμωτική πίεση διαλύματος (Π) που διαχωρίζεται με ημιπερατή μεμβράνη απ' τον καθαρό διαλύτη του, ονομάζεται η ελάχιστη πίεση που πρέπει να ασκηθεί εξωτερικά στο διάλυμα, ώστε να εμποδίσουμε το φαινόμενο της ώσμωσης, χωρίς να μεταβληθεί ο όγκος του διαλύματος

Εξίσωση van't Hoff (αραιά διαλύματα)

$$\Pi V \approx n_B RT \quad \longrightarrow \quad \Pi \approx [B] RT$$

- n_B , τα mol της διαλυμένης ουσίας
- V , ο όγκος του διαλύματος
- R , η παγκόσμια σταθερά αερίων
- T , η θερμοκρασία του διαλύματος
- $[B]$, η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας

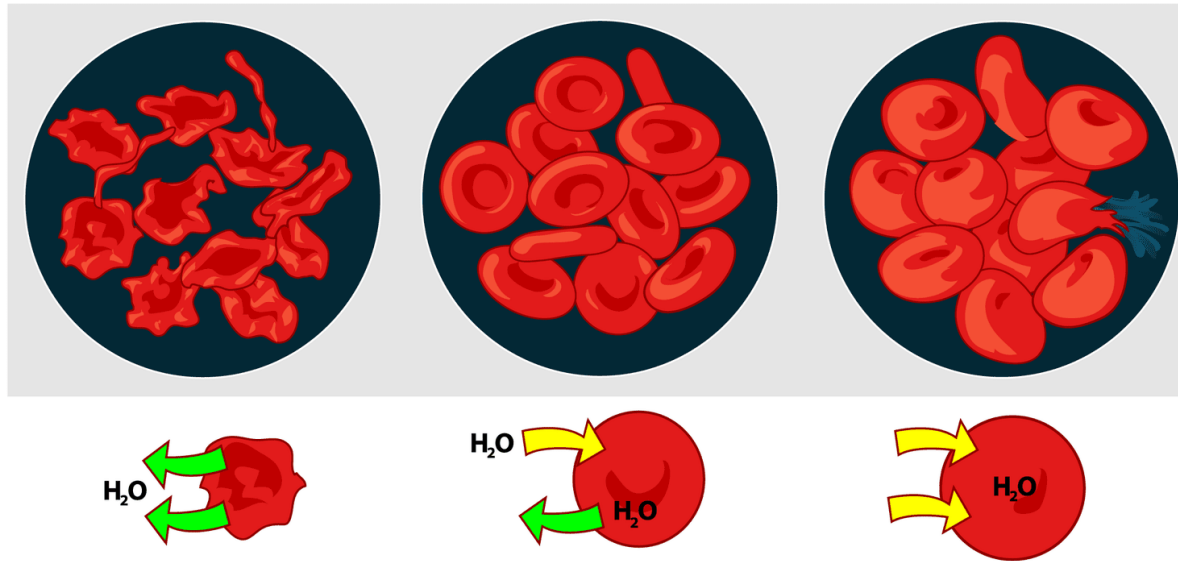


Βιολογική σημασία της ώσμωσης

Υπερτονικό

Ισοτονικό

Υποτονικό



1. Αν το κύτταρο βυθιστεί σε διάλυμα **υπερτονικό** σε σχέση με το ενδοκυτταρικό υγρό του (π.χ. πυκνό διάλυμα ζάχαρης), τότε το κύτταρο συρρικνώνεται, καθώς ο αριθμός των εισερχομένων μορίων νερού είναι μικρότερος των εξερχόμενων
2. Αν το κύτταρο βυθιστεί σε υδατικό διάλυμα **ισοτονικό** σε σχέση με το ενδοκυτταρικό υγρό (π.χ. φυσιολογικός ορός), τότε το κύτταρο διατηρεί το μέγεθος του, καθώς ο αριθμός των εισερχομένων μορίων νερού ισούται με τον αριθμό των εξερχόμενων
3. Αν το κύτταρο βυθιστεί σε διάλυμα **υποτονικό** σε σχέση με το ενδοκυτταρικό υγρό (π.χ. καθαρό νερό), τότε το κύτταρο διογκώνεται και σπάζει, καθώς ο αριθμός των εισερχομένων μορίων νερού είναι μεγαλύτερος των εξερχόμενων (αιμόλυση για ερυθρά αιμοσφαίρια)

