ΕΜΒΑΘΥΝΣΗ 2 **Η πτητικότητα**

Πολλές φορές κατά την ανάπτυξη της φυσικοχημείας είναι απαραίτητο να μεταβούμε από την εξέταση εξιδανικευμένων συστημάτων σε πραγματικά συστήματα. Σε πολλές περιπτώσεις είναι επιθυμητό να διατηρήσουμε τη μορφή των εκφράσεων που έχουν εξαχθεί για ένα εξιδανικευμένο σύστημα. Έτσι οι αποκλίσεις από την ιδανική συμπεριφορά μπορούν να εκφραστούν με τον απλούστερο τρόπο. Παραδείγματος χάριν, η εξάρτηση από την πίεση της γραμμομοριακής ενέργειας Gibbs ενός τέλειου αερίου είναι:

$$G_m = G_m^\ominus + RT\ln\left(\frac{p}{p^\ominus}\right) \tag{1α}$$

Για ένα πραγματικό αέριο, η πραγματική πίεση, p, αντικαθίσταται από μια ενεργό πίεση, που ονομάζεται **πτητικότητα**,[1] f, και γράφουμε:

$$G_m = G_m^\ominus + RT\ln\left(\frac{f}{p^\ominus}\right) \tag{1β}$$

Η πτητικότητα, μια συνάρτηση της πίεσης και της θερμοκρασίας, ορίζεται έτσι ώστε αυτή η σχέση να αληθεύει ακριβώς. Παρόμοια προσέγγιση ακολουθείται στη μελέτη των πραγματικών διαλυμάτων όπου οι «ενεργότητες» είναι ενεργές συγκεντρώσεις, έτσι το $f/p^\ominus$ μπορεί να θεωρηθεί ως ενεργότητα αέριας φάσης.

Παρόλο που οι θερμοδυναμικές εκφράσεις συναρτήσει της πτητικότητας που συνάγονται από αυτή την έκφραση είναι ακριβείς, είναι χρήσιμες μόνο αν γνωρίζουμε πώς να ερμηνεύουμε την πτητικότητα συναρτήσει της πραγματικής πίεσης. Για τον σκοπό αυτό γράφουμε την πτητικότητα ως

$$f = \phi p \tag{2}$$

όπου ϕ είναι ο αδιάστατος **συντελεστής πτητικότητας**, ο οποίος εν γένει εξαρτάται από τη θερμοκρασία, την πίεση και την ταυτότητα του αερίου. Για τέλειο αέριο, $\phi = 1$ σε όλες τις θερμοκρασίες και πιέσεις.

Σημείο εκκίνησης για την εύρεση της σχέσης μεταξύ του συντελεστή πτητικότητας και της πίεσης ενός αερίου είναι η γενική σχέση ότι, υπό σταθερή θερμοκρασία, είναι

$$dG_m = V_m dp \tag{3α}$$

και η ολοκληρωτική της μορφή

$$G_m(p_2) - G_m(p_1) = \int_{p_1}^{p_2} V_m dp \tag{3β}$$

1 Το όνομα «πτητικότητα» προέρχεται από τη λατινική λέξη για το 'fleetness' υπό την έννοια της «τάσης διαφυγής»· η πτητικότητα έχει διαστάσεις πίεσης.

Βήμα 1 *Εκφράζουμε τις γραμμομοριακές ενέργειες Gibbs συναρτήσει της ενεργότητας*

Από τον ορισμό της εξ. 1β, έχουμε

$$G_m(p_2) - G_m(p_1) = \left\{G_m^\ominus + RT\ln\frac{f_2}{p^\ominus}\right\} - \left\{G_m^\ominus + RT\ln\frac{f_1}{p^\ominus}\right\}$$
$$= RT\ln\frac{f_2}{f_1}$$

Σε αυτή την έκφραση, f_1 είναι η πτητικότητα όταν η πίεση είναι p_1 και f_2 είναι η πτητικότητα όταν η πίεση είναι p_2. Δηλαδή, από την εξ. 3β

$$\int_{p_1}^{p_2} V_m dp = RT\ln\frac{f_2}{f_1} \tag{4α}$$

Για τέλειο αέριο

$$\int_{p_1}^{p_2} V_{\text{τέλειο, m}} dp = RT\ln\frac{p_2}{p_1} \tag{4β}$$

Βήμα 2 *Εκφράζουμε το ολοκλήρωμα συναρτήσει της διαφοράς των γραμμομοριακών όγκων του πραγματικού και του τέλειου αερίου*

Η διαφορά μεταξύ των εκφράσεων για πραγματικό και τέλειο αέριο είναι

$$\int_{p_1}^{p_2} (V_m - V_{\text{τέλειο, m}})\, dp = RT\left(\ln\frac{f_2}{f_1} - \ln\frac{p_2}{p_1}\right) = RT\ln\frac{f_2/p_2}{f_1/p_1}$$

η οποία αναδιατάσσεται στην

$$\ln\frac{f_2/p_2}{f_1/p_1} = \frac{1}{RT}\int_{p_1}^{p_2} (V_m - V_{\text{τέλειο, m}})\, dp \tag{5}$$

Βήμα 3 *Επιτρέπουμε στη μία από τις πιέσεις να τείνει στο μηδέν*

Όταν $p_1 \to 0$, το αέριο συμπεριφέρεται τέλεια και το f_1 γίνεται ίσο με την πίεση, p_1. Επομένως, $f_1/p_1 \to 1$ καθώς $p_1 \to 0$. Αν πάρουμε αυτό το όριο, που σημαίνει να θέσουμε $f_1/p_1 = 1$ στα αριστερά της εξ. 5 και $p_1 = 0$ στα δεξιά, η εξ. 5 γίνεται

$$\ln\frac{f_2}{p_2} = \frac{1}{RT}\int_0^{p_2} (V_m - V_{\text{τέλειο, m}})\, dp \tag{6}$$

Στο σημείο αυτό μπορούμε να αφαιρέσουμε τον δείκτη 2 (οπότε το p_2 γίνεται p, η πίεση που μας ενδιαφέρει, και το f_2 γίνεται f, η πτητικότητα σε εκείνη την πίεση), και με $\phi = f/p$

$$\ln\phi = \frac{1}{RT}\int_0^{p} (V_m - V_{\text{τέλειο, m}})\, dp \tag{7}$$

Για τέλειο αέριο, $V_{\text{τέλειο, m}} = RT/p$. Για πραγματικό αέριο, $V_m = RTZ/p$, όπου Z ο παράγοντας συμπιεστότητας του αερίου. Με αυτές τις δύο αντικαταστάσεις, η εξ. 7 γίνεται

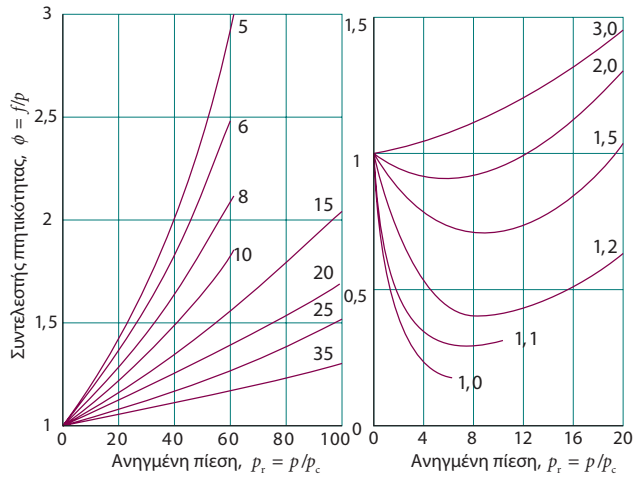
$$\ln\phi = \int_0^{p} \frac{Z-1}{p}\, dp \tag{8}$$

Δεδομένου ότι γνωρίζουμε πώς μεταβάλλεται το Z με την πίεση έως την πίεση που μας ενδιαφέρει, η έκφραση αυτή μας δίνει τη δυνατότητα να προσδιορίσουμε τον συντελεστή πτητικότητας και έτσι, μέσω της εξ. 2, την πτητικότητα του αερίου στην πίεση που μας ενδιαφέρει.

Βήμα 4 *Αναλύουμε τις συνέπειες της εξίσωσης*

Για τέλειο αέριο, $\phi = 1$ σε όλες τις θερμοκρασίες και πιέσεις. Για τα περισσότερα αέρια είναι $Z < 1$ έως ενδιάμεσες πιέσεις, αλλά $Z > 1$ σε υψηλότερες πιέσεις. Αν $Z < 1$ σε όλο το διάστημα ολοκλήρωσης, τότε η ολοκληρωτέα ποσότητα στην εξ. 8 είναι αρνητική και $\phi < 1$. Η τιμή αυτή συνεπάγεται ότι $f < p$ (τα μόρια τείνουν να μένουν κοντά) και ότι η γραμμομοριακή ενέργεια Gibbs του αερίου είναι μικρότερη από εκείνη ενός τέλειου αερίου. Σε υψηλότερες πιέσεις, το διάστημα για το οποίο $Z > 1$ μπορεί να είναι μεγαλύτερο από το διάστημα για το οποίο $Z < 1$. Το ολοκλήρωμα είναι τότε θετικό, $\phi > 1$, και $f > p$ (υπερισχύουν οι απωστικές αλληλεπιδράσεις και τείνουν να απομακρύνουν τα μόρια). Τώρα η γραμμομοριακή ενέργεια Gibbs του αερίου είναι μεγαλύτερη από εκείνη του τέλειου αερίου στην ίδια πίεση.

Το σχήμα 1, όπου για τους υπολογισμούς έχει χρησιμοποιηθεί η πλήρης καταστατική εξίσωση van der Waals, δείχνει πώς εξαρτάται ο συντελεστής πτητικότητας από την πίεση με βάση τις ανηγμένες μεταβλητές.



Σχήμα 1 Η γραφική παράσταση του συντελεστή πτητικότητας ενός αερίου van der Waals με χρήση των ανηγμένων μεταβλητών του αερίου. Οι καμπύλες ονομάζονται με βάση την ανηγμένη θερμοκρασία $T_r = T/T_c$.