

ΕΤΕΡΟΓΕΝΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

I. ΚΟΛΛΟΕΙΔΗ Ή ΜΙΚΡΟΕΤΕΡΟΓΕΝΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

ΓΕΝΙΚΟΤΗΤΕΣ

Ύλη σε κολλοειδείς διαστάσεις. Κολλοειδές σύστημα ή λύμα

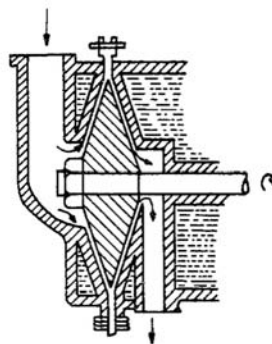
Όπως αναφέρθηκε στην Εισαγωγή, τα κολλοειδή συστήματα δημιουργούνται με διασκόρπιση αερίου, υγρού, μεσόμορφου ή στερεού σε διαστάσεις φυσαλίδων, σταγόνων, σταγόνων – κόκκων, ή κόκκων αντίστοιχα μεταξύ 500 nm και 1 μm σε αέριο, υγρό, μεσόμορφο ή στερεό. Η ύλη που έχει τέτοιες διαστάσεις στο σύστημα λέγεται: «ύλη σε κολλοειδή διασκόρπιση» και το μέσο, που μέσα του διασκορπίζεται: «μέσο διασποράς».

Διακρίνουμε δύο έννοιες: «ύλη σε κολλοειδείς διαστάσεις» και: «κολλοειδές σύστημα» ή «λύμα»· το δεύτερο είναι ύλη σε κολλοειδείς διαστάσεις διασπαρμένη σε μέσο διασποράς.

Τρόποι παρασκευής ύλης σε κολλοειδείς διαστάσεις

Αέρια ύλη σε κολλοειδείς δεν είναι δυνατό να υπάρχει (εκτός αν αποτελεί συστατικό κολλοειδούς συστήματος), γιατί, και αν καταμεριστεί αέριο σε τέτοιες διαστάσεις, ή θα ανακατεφτεί με τον ατμοσφαιρικό αέρα και θα σχηματίσει διάλυμα ή θα διασκορπιστεί σε κολλοειδείς διαστάσεις και θα σχηματίσει κολλοειδές σύστημα αερίου σε αέριο (Πιν. 41).

Υγρή ύλη σε κολλοειδείς διαστάσεις μπορεί να υπάρχει, με την προϋπόθεση ότι τα σταγονίδια κολλοειδών διαστάσεων θα αποτεθούν χωριστά στην επιφάνεια ενός στερεού· και αυτό, γιατί αυτά



Σχ. 147. Σχηματική παράσταση κολλοειδόμυλου.

συγκρατούνται με διεπιφανειακές δυνάμεις στην επιφάνεια του στερεού και δεν δημιουργούν κολλοειδές σύστημα υγρού στον ατμοσφαιρικό αέρα. Ο μοναδικός τρόπος παρασκευής τέτοιων διαστάσεων σταγονιδίων είναι η χρησιμοποίηση συσκευής spray (εκνεφωτής), όταν το υγρό που εκτοξεύεται σε κολλοειδείς διαστάσεις οδηγηθεί σε επιφάνεια στερεού, που δεν το διαβρέχει. Τα ίδια ισχύουν και για τους υγρούς κρυστάλλους.

Άμορφη ύλη, πλαστικοί κρύσταλλοι και στερεή ύλη μπορεί να παρασκευαστεί σε κολλοειδείς διαστάσεις με δύο τρόπους:

α) Απομάκρυνσή της από κολλοειδές σύστημα (με την προϋπόθεση ότι αυτή δεν οδηγεί σε συσσωμάτευση των σωματιδίων κολλοειδών διαστάσεων).

β) Καταμερισμός σε τέτοιες διαστάσεις.

Ο καταμερισμός αυτός μπορεί να πραγματοποιηθεί με σφαιροφόρο μύλο, που δρα με τριβή και με κρούση και αποτελεί το τελειότερο μέσο λειοτριβήσης στο εργαστήριο και στη βιομηχανία. Το 30% της ύλης (άμορφης ή στερεής) ή των πλαστικών κρυστάλλων, που λειοτριβείται μ' αυτόν τον τρόπο αποκτά κολλοειδείς διαστάσεις. Στη συνέχεια η ύλη με τη βοήθεια υγρού φορέα (που δεν πρέπει να διαλύει την ουσία ή πρέπει να είναι κορεσμένος ως προς αυτή) μπαίνει μέσα στον «κολλοειδόμυλο», ακολουθεί την πορεία των βελών (Σχ. 147) και περνάει μέσα από τα τύμπανα, που είναι σε τέλεια επαφή. Το εσωτερικό περιστρέφεται με μεγάλη ταχύτητα, ενώ σύγχρονα κυκλοφορεί εξωτερικά νερό ψύξης.

Η ύλη με υγρό φορέα βγαίνει απ' τη θέση Α και έχει μετατραπεί ολόκληρη σε κολλοειδείς διαστάσεις. Αν δεν έχει μετατραπεί σε κολλοειδές σύστημα με το φορέα, ξεχωρίζει εύκολα απ' αυτόν, αλλιώς ακολουθείται η πορεία (α).

Ιδιότητες ύλης σε κολλοειδείς διαστάσεις

Η κατάτμηση της ύλης σε κολλοειδείς διαστάσεις έχει ως συνέπεια την μεγάλη αύξηση της επιφάνειάς της. Έτσι αν ύλη, που περιέχεται σε κύβο ενός κυβικού δεκατόμετρου, επιφάνειας 600 cm^2 , λειοτριβηθεί σε κύβους ακμής $10 \mu\text{m}$, αποκτά επιφάνεια $6 \cdot 10^9 \text{ cm}^2$ ή $6 \cdot 10^5 \text{ m}^2$. Η αύξηση αυτή της επιφάνειας γίνεται, γιατί υποδιπλασιασμός της ακμής κύβου έχει ως συνέπεια διπλασιασμό της ολικής επιφάνειας και μεταξύ ακμής των κύβων και ολικής επιφάνειας ισχύει εξίσωση υπερβολής.

Η αύξηση αυτή της επιφάνειας έχει ως συνέπεια την αύξηση της ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας της ύλης. Έτσι, στο παραπάνω παράδειγμα του κύβου, αν αυτός είχε ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια 300 ergs/cm^2 , δηλ. συνολικά $600 \times 300 = 18 \cdot 10^4 \text{ ergs}$, αποκτά μετά τη λειοτριβήση ενέργεια $18 \cdot 10^{11} \text{ ergs}$, αρκετή για την ανύψωση βάρους 15 τόννων σε ύψος ενός μέτρου. Στην ενέργεια αυτή πρέπει να προστεθεί και η ενέργεια, που οφείλεται σε αταξίες δομής, σε ανόμαλη επιφάνεια των κόκκων και στην επιφάνεια των πόρων, για πορώδη σώματα, δηλ. πρέπει να ληφθεί υπόψη η ενέργεια της πραγματικής επιφάνειας.

Αυτό οδηγεί, σύμφωνα με τον δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο σε προδιάθεση υποβάθμισης της αυξημένης αυτής ενέργειας. Η γήρανση, που εκδηλώνεται με αργό ρυθμό, δεν μπορεί να ικανοποιήσει αυτήν την απαίτηση του δεύτερου θερμοδυναμικού νόμου και γι' αυτό στην περίπτωση αυτή η επιφάνεια του στερεού συγκρατεί άλλα σώματα: αέρια, σε διάλυση, μόρια ή ιόντα σε διάλυση και κolloειδή. Έτσι από τους δύο παράγοντες, που ορίζουν την ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια του σώματος σε κolloειδείς διαστάσεις, γ και S' ($F = \gamma S'$), δηλ. την επιφανειακή τάση της ουσίας και την επιφάνειά της αντίστοιχα, σε αντίθεση προς τα υγρά, όπου ελαττώνεται η επιφάνεια, εδώ ελαττώνεται με αργό ρυθμό με τη γήρανση η επιφάνεια και γρήγορα με τη συγκράτηση ξένων σωμάτων η επιφανειακή τάση.

Έτσι, η μοναδική νέα ιδιότητα, που αποκτά η ύλη σε κolloειδείς διαστάσεις, είναι η αύξηση σε μεγάλο βαθμό της ικανότητας της συγκράτησης στην επιφάνειά της ξένων σωμάτων, δηλ. η απόκτηση έντονων: «ροφητικών» ικανοτήτων.

Επειδή στην συγκράτηση αυτή ξένων σωμάτων από την ύλη κolloειδών διαστάσεων, δηλ. στη: «ρόφηση», οφείλεται ένας αριθμός ιδιοτήτων των κolloειδών συστημάτων, αλλά και επειδή το φαινόμενο αυτό έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την πράξη, εξετάζεται παρακάτω.

ΡΟΦΗΣΗ

Γενικότητες

Ο όρος: «ρόφηση» (sorption) περιλαμβάνει κάθε είδος συγκράτησης ουσιών από την εξωτερική επιφάνεια στερεών ή υγρών ή μεσόμορφων και από την εσωτερική επιφάνεια στερεών με πόρους ή υγρών.

Ρόφηση στην επιφάνεια υγρών

Αφροί. Διαχωρισμός επιφανειακά ενεργών ουσιών. Σταθερότητα και καταστροφή των αφρών. Αφροποιές ουσίες. Αφροσπάστες. Επίπλευση

Το φαινόμενο της ρόφησης στην επιφάνεια του διαλύματος ουσιών σε διάλυση αναφέρθηκε προηγούμενα στο κεφάλαιο για την επιφανειακή τάση διαλυμάτων· αναφέρθηκε και το φαινόμενο της απόθησης απ' την επιφάνεια ουσιών σε διάλυση. Και τα δύο φαινόμενα αποτελούν ειδικές περιπτώσεις του γενικού φαινομένου της ρόφησης (θετικής ρόφησης το πρώτο, αρνητικής το δεύτερο).

Αποδείχτηκε σε διάλυμα αμυλικής αλκοόλης σε νερό, ότι οι αφροί τέτοιου διαλύματος περιέχουν περισσότερο ποσό αμυλικής αλκοόλης από το υδατικό διάλυμα της. Αυτό συμβαίνει, γιατί οι αφροί, είτε είναι κολλοειδής διασπορά αέρα σε υγρό, είτε όχι, αποτελούνται από φυσαλίδες αέρα ή αερίου, που περιβάλλεται από λεπτούς υμένες υγρού.

Το υγρό, που βρίσκεται σε τέτοια μορφή, αποτελείται ολόκληρο από επιφάνεια, όπου συγκεντρώνονται τα επιφανειακά ενεργά μόρια ή ιόντα και τα μυκήλια των κολλοειδών.

Η δημιουργία τέτοιας αυξημένης επιφάνειας απαιτεί ελάττωση της επιφανειακής τάσης. Έτσι, για ν' αφρίσει ένα διάλυμα, θα πρέπει να περιέχει σε διάλυση επιφανειακά ενεργές ουσίες, που γι' αυτό λέγονται: «αφροποιητικές ουσίες». Όσο ενεργέστερες επιφανειακά είναι οι ουσίες, τόσο για την ίδια συγκέντρωση του διαλύματος η ελάττωση της επιφανειακής τάσης του διαλύματος και, επόμενα, η ευχέρεια δημιουργίας αφρών είναι μεγαλύτερη. Οι δυνάμεις μεταξύ επιφάνειας υγρού και επιφανειακά ενεργών μορίων σε διάλυση είναι δυνάμεις van der Waals, δηλ. δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσης· επόμενα, μεταξύ επιφανειακού στρώματος του

υγρού και ροφημένων μορίων σε διάλυση ισχύει ο νόμος του Coulomb: $K = \frac{Q_1 \cdot Q_2}{\epsilon r^2}$,

απ' όπου φαίνεται ότι, όσο η ακτίνα r ενός μορίου είναι μεγαλύτερη τόσο οι δυνάμεις έλξης είναι μικρότερες. Εδώ όταν μιλάμε για ακτίνα, εννοούμε την φαινόμενη ακτίνα, δηλ. την ακτίνα μετά τη διαλύτωση, που είναι τόσο μικρότερη, όσο η πραγματική ακτίνα του μορίου μεγαλύτερη. Έτσι, για το ίδιο διαλυτικό και για την ίδια συγκέντρωση η ελάττωση της επιφανειακής τάσης ενός διαλύματος και επόμενα η ευχέρεια δημιουργίας αφρών είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο μεγαλύτερη είναι η πραγματική ακτίνα των μορίων σε διάλυση: παρεμβάλλεται μικρότερο πάχος διηλεκτρικού των μορίων διαλύτωσης.

Το ίδιο και για τους ίδιους λόγους ισχύει και για επιφανειακά ενεργά ιόντα: ευκολότερη ρόφηση στην επιφάνεια υγρού των μεγαλύτερων ιόντων (μεγαλύτερη πραγματική ακτίνα). Για τους ίδιους λόγους, τα ακέραια μόρια ροφούνται ισχυρότερα και ευκολότερα απ' τα ιόντα.

Η ρόφηση των επιφανειακά ενεργών ουσιών και η απόθεση απ' την επιφάνεια των ανενεργών ουσιών, όπως και η εκλεκτικότητα της ρόφησης χρησιμεύουν για τον διαχωρισμό επιφανειακά ενεργών ουσιών από μη ενεργές και για τον διαχωρισμό επιφανειακά ενεργών ουσιών από μη ενεργές και για τον διαχωρισμό επιφανειακά ενεργών ουσιών μεταξύ τους. Αυτό πετυχαίνεται με δημιουργία αφρών με έντονη ανάδευση του διαλύματος, που βρίσκεται σε κατάλληλο δοχείο και τροφοδοτείται συνεχώς με διάλυμα και με συνεχή απομάκρυνση των αφρών από υπεροή. Οι αφοί μαζεύονται σε δοχείο, όπου συγκεντρώνεται έτσι η επιφανειακά ενεργή ουσία, ενώ στο αρχικό δοχείο μένει η επιφανειακά ανενεργή ουσία. Για μίγμα επιφανειακά ενεργών ουσιών, στο δοχείο μένει, μετά την καταστροφή των αφρών, διάλυμα πιο πλούσιο στην επιφανειακά πιο ενεργή ουσία, ενώ το διάλυμα του αρχικού δοχείου πλουτίζεται στη λιγότερο επιφανειακά ενεργή ουσία. Αν η πράξη αυτή επαναληφθεί χωριστά στα διαλύματα των δύο δοχείων πολλές φορές γίνεται καλύτερος διαχωρισμός.

Η παρατήρηση ότι οι αφοί καταστρέφονται γρήγορα με το χρόνο [αργή καταστροφή γίνεται μόνο όταν πρόκειται για κολλοειδές σύστημα αέρια ή γενικά αερίου σε υγρό], οδήγησε στη πιστοποίηση, ότι η μεγαλύτερη ελάττωση της επιφανειακής τάσης δεν παρατηρείται, όπως θα περιμέναμε, για κορεσμένο διάλυμα, αλλά για συγκέντρωση μικρότερη απ' τη συγκέντρωση κορεσμού' λ.χ. για βουτυρικό οξύ η μεγαλύτερη πτώση της επιφανειακής τάσης παρατηρείται για συγκέντρωση

$0,2C_u$ (όπου C_u : συγκέντρωση κορεσμού). Η πορεία δηλ. της επιφανειακής τάσης σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση περνάει από ένα ελάχιστο. Έτσι, όταν μετά τη δημιουργία τους, οι αφροί μείνουν στην επιφάνεια του διαλύματος, οι υμένες του διαλύματος, που περιβάλλουν τις φυσαλίδες του αέρα, πλουτίζονται συνεχώς με επιφανειακά ενεργή ουσία και η συγκέντρωσή της ξεπερνάει τη συγκέντρωση ελάχιστης επιφανειακής τάσης· μετά με παραπέρα αύξηση της συγκέντρωσης, η επιφανειακή τάση μεγαλώνει και σπάνε οι φυσαλίδες.

Η γνώση του φαινομένου αυτού βοηθάει στη δημιουργία των κατάλληλων συνθηκών, που επιτρέπουν τον καθορισμό του χρόνου ζωής του αφρού, που είναι αναγκαίος για την πραγματοποίηση ορισμένης πράξης, λ.χ. της επίπλευσης. Για να εφαρμοστεί αυτή για τον εμπλουτισμό μεταλλευμάτων, λ.χ. του γαληνίτη, δημιουργούνται φυσαλίδες, που κολλάνε εκλεκτικά στους κόκκους του γαληνίτη και όχι στις προσμίξεις. Κάνουν έτσι τους κόκκους αυτούς ειδικά ελαφρότερους απ' το διάλυμα και τους παρασύρουν προς την επιφάνεια του δοχείου, απ' όπου γίνεται υπεροή, οι φυσαλίδες καταστρέφονται και αποθέτουν τους κόκκους. [Λεπτομέρειες για τη μέθοδο της επίπλευσης βλέπε σε Γενική Μεταλλουργία].

Είναι φανερό ότι για να εφαρμοστεί η μέθοδος αυτή με επιτυχία, θα πρέπει ο χρόνος ζωής των φυσαλίδων να είναι αρκετός, έτσι που αυτές με τους κόκκους γαληνίτη που είναι κολλημένοι πάνω τους ν' ακολουθήσουν τη διαδρομή προτού καταστραφούν. Για το σκοπό αυτό ρυθμίζεται το είδος και η συγκέντρωση των αφροποιητικών ουσιών, που προσθέτονται στο νερό (όπου μπαίνει το λεπτά καταμερισμένο μέταλλευμα), έτσι που να δημιουργούνται αφροί για συγκέντρωση πολύ μικρότερη απ' τη συγκέντρωση ελάχιστης επιφανειακής τάσης και ο συνεχής εμπλουτισμός των υμένων γύρω απ' τις φυσαλίδες να οδηγεί σε ελάττωση και μετά σε αύξηση της επιφανειακής τάσης μέχρι την αρχική τιμή της σε τόσο χρόνο, που οι φυσαλίδες να έχουν φθάσει στην επιφάνεια και να απομακρύνονται προτού μεγαλώσει η επιφανειακή τάση και σπάσουν. Ιδιαίτερο ρόλο στην διάρκεια ζωής των φυσαλίδων παίζει και το pH του διαλύματος. Για όξινες αφοροποιές ουσίες, ελάττωση του pH σημαίνει δημιουργία ακέραιων μορίων και υποβοήθηση της ρόφησης, επόμενη ελαττώνεται η διάρκεια ζωής των φυσαλίδων, εξαιτίας που ξεπερνιέται τελικά η συγκέντρωση ελάχιστης επιφανειακής τάσης.

Έτσι, για όξινες αφοποιές ουσίες δημιουργούμε μεγαλύτερο pH. Εκτός απ' αυτό, αφοποιητικές ιδιότητες έχουν και ορισμένα μοριακά κολλοειδή, όπως το σαπούνι, η ζελατίνη κ.τ.λ., που η σταθερότητα των αφρών τους είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσης.

Στην πράξη όμως και συγκεκριμένα κατά την επίπλευση δεν μας ενδιαφέρει μόνο η διατήρηση των αφρών για ορισμένο χρονικό διάστημα, αλλά και η καταστροφή τους, γιατί και σε άλλες περιπτώσεις είναι ενοχλητικοί. Για το λόγο αυτό προσθέτουμε στο διάλυμα, που περιέχει επιφανειακά ενεργές ουσίες, ή στο διάλυμα, που στην επιφάνειά του έχουν σχηματιστεί αφροί, ουσίες, που παρεμποδίζουν τη δημιουργία αφρών και τους καταστρέφουν, αν έχουν δημιουργηθεί. Τέτοιου είδους ιδιότητες έχουν ουσίες, που λέγονται: «αφροσπάστες».

Για να έχει μια ουσία τέτοια ιδιότητα, θα πρέπει να μπορεί να απλωθεί πάνω στην επιφάνεια των αφρών, δηλ. θα πρέπει να ικανοποιείται η σχέση:

$$\gamma_{AB} + \Gamma_A - \gamma_B < 0$$

όπου γ_{AB} : διεπιφανειακή τάση αφοποιητικής ουσίας και αφοσπάστη, γ_A : επιφανειακή τάση αφοποιητικής ουσίας, γ_B : επιφανειακή τάση αφοσπάστη.

Στην περίπτωση της επίπλευσης, οι αφροί καταστρέφονται με νερό, που έτσι δρα αφοσπάστης.

Ρόφηση αδιαλύτων ουσιών στην επιφάνεια υγρών

Ευκολότερα απ' την προηγούμενη ρόφηση και πιο συνηθισμένα πιστοποιείται η ρόφηση στην επιφάνεια των υγρών αδιάλυτων σ' αυτά ουσιών. Για να γίνει τέτοια ρόφηση, θα πρέπει η αδιάλυτη ουσία να είναι επιφανειακά ενεργός, δηλ. να συγκεντρώνεται στην επιφάνεια και να ελαττώνει την επιφανειακή τάση· θα πρέπει ακόμη να ικανοποιεί την παραπάνω σχέση, έτσι που να απλώνεται στην επιφάνεια.

Σε γενικές γραμμές οι νόμοι, που ισχύουν για τη ρόφηση αυτή, είναι οι ίδιοι, που ισχύουν για τη ρόφηση αερίων σε στερεά και αναπτύσσονται παρακάτω.

Ρόφηση αερίων από στερεά

Γενικότητες. Ενεργά κέντρα. Ενεργές ουσίες

Κολλοειδογόνες ομάδες

Όπως αναφέρθηκε, αίτιο της ρόφησης ουσιών σε στερεά είναι η αυξημένη ελεύθερη επιφανειακή ενέργειά τους, απ' την μεγάλη τους επιφάνεια. Έτσι, στερεά σώματα αποτελούν τόσο καλύτερα ροφητικά μέσα, όσο είναι πιο λεπτά καταμερισμένα, δηλ. όσο έχουν περισσότερο ποσοστό κόκκων κολλοειδών διαστάσεων και όσο πιο ανώμαλοι (απόκλιση από τη σφαιρικότητα) είναι οι κόκκοι αυτοί (αυτό ισοδυναμεί με αύξηση της ολικής επιφάνειας) και έχουν πολλούς πόρους.

Εκτός απ' αυτό, η ένταση των ροφητικών δυνάμεων εξαρτάται απ' την επιφανειακή τάση του στερεού (όσο μεγαλύτερη είναι τόσο εντονότερες οι δυνάμεις) και απ' την ύπαρξη στην επιφάνεια (εξωτερική ή εσωτερική) αταξιών δομής, που και αυτές αποτελούν κέντρα τοπικά αυξημένης επιφανειακής ενέργειας: «ενεργά κέντρα». Απ' τον ορισμό αυτό προήλθε και η έκφραση: «ενεργός ουσία», που χαρακτηρίζει κάθε ουσία, που έχει ροφητικές ικανότητες.

Τα στερεά, που χρησιμοποιούνται πιο συχνά ως ροφητικά μέσα, είναι το «Silica Gel»: διοξειδίο του πυριτίου διασκορπισμένο σε κολλοειδείς διαστάσεις, που παρασκευάζεται με επίδραση οξέος σε υδρύαλο, το οξείδιο του αργιλίου και ειδικά αυτό που παρασκευάζεται με ειδικές συνθήκες και λέγεται: «αλουμίνα» ή «αργιλία κατά Brockmann», ο «ενεργός άνθρακας» (φυσικός ή ζωικός) κ.τ.λ. Ο τελευταίος αποδείχτηκε (BOYRNAZOS) ότι έχει τόσο μεγαλύτερο ποσοστό κόκκων κολλοειδών διαστάσεων, όσο η πρώτη ύλη παρασκευής του (πριονίδια ξύλου) έχει μεγαλύτερο αριθμό ατόμων άνθρακα συνδεμένων με οξυγόνο και υδρογόνο στην αναλογία του νερού, δηλ. ομάδες, που λέγονται: «κολλοειδογόνοι ομάδες». Αυτό έχει ιδιαίτερη σημασία για την παρασκευή ενεργού άνθρακα, γιατί επιτρέπει την εκλογή του κατάλληλου είδους ξύλου, που να έχει περισσότερες κολλοειδογόνες ομάδες. Η παρασκευή του ενεργού άνθρακα γίνεται σε περιστρεφόμενη κάμινο με ήπια απανθράκωση πριονιδίων ξύλου, ποτισμένων με διάλυμα χλωριούχου ψευδαργύρου, που, ως αφυδατωτικός, συντελεί στην ήπια απανθράκωση του ξύλου.

Ενεργοποίηση

Αμέσως μόλις παρασκευαστούν οι ενεργές ή ροφητικές ουσίες ροφούν είτε ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή τους, είτε συστατικά ή προσμίξεις του αέρα, λ.χ. CO_2 , CO , ρυπαντές (SO_2 , SO_3 , NO_x , υδρογονάνθρακες κ.τ.λ.) ακόμη O_2 ή N_2 . Έτσι, οι ουσίες αυτές δεν έχουν τις πραγματικές ροφητικές ικανότητές τους. Για να απομακρυνθούν οι ουσίες αυτές και για να αποκτήσουν οι ροφητικές ουσίες, την πραγματική ένταση των ιδιοτήτων τους, θερμαίνονται μεταξύ 350°C - 1000°C (ανάλογα με το είδος τους) σε κενό. Η πράξη αυτή λέγεται: «ενεργοποίηση» και το πόσο απαραίτητη είναι φαίνεται απ' το ότι 1 gr ξυλάνθρακα, πριν την ενεργοποίηση, ρουφάει σε 24°C 0,011 gr τετραχλωράνθρακα, ενώ στις ίδιες συνθήκες μετά την ενεργοποίηση ρουφάει 1,48 gr της ίδιας ουσίας, δηλ. έχουμε αύξηση κατά 13.354% των ροφητικών ικανοτήτων τους, δηλ. αποκατάσταση των πραγματικών.

Φυσική και χημική ρόφηση (χημορρόφηση ή ενεργοποιημένη ρόφηση)

Κατά τη ρόφηση αερίων σε στερεά, μπορεί το ροφούμενο αέριο να συγκρατείται με φυσικές δυνάμεις [δυνάμεις van der Waals, δυνάμεις έλξης δίπολου με άπολο (για δίπολο στερεό ή για δίπολο αέριο), δυνάμεις έλξης δίπολου με δίπολο (για δίπολο στερεό και αέριο)] ή να σχηματίζει γνωστή χημική ένωση με το στερεό. Στην πρώτη περίπτωση μιλάμε για: «φυσική», στη δεύτερη για: «χημική» ρόφηση ή: «χημορρόφηση».

Το πρώτο μονομοριακό στρώμα, που συγκρατείται με έντονες έστω και διεπιφανειακές δυνάμεις, θεωρείται ότι είναι χημορροφημένο, ακόμη και αν τα συστατικά του στερεού που ροφά και τα μόρια του αερίου που ροφάται δεν βρίσκονται σε στοιχειομετρική αναλογία γνωστής χημικής ένωσης.

Η διάκριση μεταξύ φυσικής και χημικής ρόφησης μπορεί να γίνει με τα ακόλουθα κριτήρια.

α) Η φυσική ρόφηση είναι πολύ γρήγορη, ενώ η χημική πολύ αργή.

β) Η θερμότητα, που παράγεται κατά τη φυσική ρόφηση είναι της τάξης μεγέθους κάτω από 10 Kcal/mol, ενώ κατά τη χημική ρόφηση, πάνω από 20 Kcal/mol.

γ) Η φυσική ρόφηση είναι αντιστρεπτή, ενώ η χημορρόφηση αναντιστρεπτή.

δ) Σε χημική ρόφηση ακολουθείται μόνο η καμπύλη του σχήματος (150, I), ενώ σε φυσική ρόφηση ακολουθείται μόνο η καμπύλη του σχήματος 150, I) και οι καμπύλες των σχημάτων (150, II, III, IV, V).

Το κριτήριο (α) δεν είναι μονοσήμαντο, γιατί υπάρχουν φυσικές ροφήσεις, που σε ειδικές συνθήκες πραγματοποιούνται αργά και χημικές δράσεις αερίων με στερεά γρήγορες.

Το κριτήριο (β) είναι σαφέστερο, γιατί κατά τη χημορρόφηση δεν παρατηρείται παραγωγή θερμότητας, μικρότερη από εκείνη που παρουσιάζεται κατά τις χημικές αντιδράσεις, δηλ. μικρότερη από 20 Kcal/mol. Όμως μερικές φυσικές ροφήσεις έχουν ως συνέπεια την παραγωγή ποσών θερμότητας σημαντικά μεγαλύτερων από 10 Kcal/mol. Η τιμή αυτή, όπως θα δούμε, είναι της τάξης μεγέθους της λανθάνουσας θερμότητας υγροποίησης, γιατί η χημορρόφηση του πρώτου μονομοριακού στρώματος έχει ως συνέπεια την έκλυση μεγαλύτερου ποσού θερμότητας από ό,τι η φυσική ρόφηση του ίδιου ποσού υγρού. Έτσι, από την άποψη του κριτηρίου αυτού, αν η παραγόμενη θερμότητα είναι πολύ μεγαλύτερη από 20 Kcal/mol, έχουμε χημική ρόφηση, αν γύρω στις 10 Kcal/mol φυσική ρόφηση· στην περίπτωση τιμών 15-18 Kcal/mol, παίρνομε υπόψη και το πειραματικό σφάλμα μέτρησης της θερμότητας ρόφησης [που γίνεται είτε σε θερμιδόμετρο (Φυσικ. II_{α,β} και Εργ. ασκ. μέθ. Φυσικ. εφαρμ. Ηλεκτρ.) είτε υπολογιστικά], δεν μπορούμε με βεβαιότητα να πούμε, αν πρόκειται για φυσική ή χημική ρόφηση.

Ούτε το κριτήριο (γ) είναι μονοσήμαντο, γιατί η χημική ρόφηση είναι χωρίς αμφιβολία αναντίστρεπτη, υπάρχουν όμως φυσικές ροφήσεις είτε μικρής ταχύτητας εκρόφησης είτε αναντίστρεπτες, όπως στην περίπτωση φυσικής ρόφησης αναντίστρεπτων κολλοειδών.

Ως προς το κριτήριο (δ), αν η καμπύλη ανταποκρίνεται στις μορφές των καμπυλών των σχημάτων (150, II, III, IV), τότε έχουμε φυσική ρόφηση, αν όμως η μορφή της καμπύλης μοιάζει με την καμπύλη του σχήματος (150, I), τότε δεν μπορούμε να πούμε αν πρόκειται για φυσική ή χημική ρόφηση.

Απ' τα παραπάνω γίνεται φανερό, ότι καθένα απ' τα κριτήρια δεν μπορεί να οδηγήσει σε μονοσήμαντο συμπέρασμα για το είδος της ρόφησης, ο συνδυασμός τους όμως οδηγεί σε σωστό συμπέρασμα.

Νόμοι, που ισχύουν κατά τη ρόφηση αερίων από στερεά. Προκαταρκτικές ποιοτικές παρατηρήσεις

Αν μετρηθεί ο όγκος διαφόρων αερίων, που ροφούνται από ενεργό άνθρακα σε κανονικές ή συνηθισμένες συνθήκες, το ποσό του αερίου, που ροφάται από ένα γραμμάριο άνθρακα και στις ίδιες συνθήκες είναι τόσο μεγαλύτερο, όσο η κρίσιμη θερμοκρασία του αερίου μεγαλύτερη· το ίδιο ισχύει κατά προσέγγιση και για το σημείο βρασμού αερίων με ελάχιστες εξαιρέσεις.

Απ' τις παρατηρήσεις αυτές βγαίνει το συμπέρασμα ότι η ρόφηση αερίου από στερεό είναι τόσο εντονότερη, όσο το αέριο υγροποιείται ευκολότερα ή όσο έχει πιο εκφρασμένο χαρακτήρα πραγματικού αερίου, δηλ. η ρόφηση είναι: «εκλεκτική» ως προς το είδος των αερίων. Αυτό σημαίνει, ότι οι δυνάμεις μεταξύ αερίων και στερεού, που οδηγούν σε ρόφηση είναι van der Waals (γιατί δεν μπορεί να δημιουργηθεί χημική ένωση μεταξύ των αερίων, που εξετάστηκαν, και του άνθρακα σε συνηθισμένες συνθήκες). Οι δυνάμεις αυτές είναι τόσο εντονότερες, όσο πιο εκφρασμένο χαρακτήρα πραγματικού αερίου έχουν τα αέρια. Προκύπτει ακόμη ότι η φυσική ρόφηση έχει σχέση με την υγροποίηση των αερίων, όπως φαίνεται και απ' την τάξη μεγέθους της θερμότητας, που παράγεται.

Η αντιστρεπτότητα της ρόφησης και η ενεργοποίηση αποδεικνύουν ότι κατά τη φυσική ρόφηση το σύστημα φτάνει σε δυναμική ισορροπία, όπου στη μονάδα του χρόνου ίσος αριθμός μορίων αερίου ροφάται από το στερεό με τον αριθμό, που στο ίδιο χρονικό διάστημα εκροφάται απ' αυτό.

Μέθοδοι μέτρησης του ποσού αερίων, που ροφάται από στερεά

Βλέπε Εργ. ασκ. μέθ. Φυσικ. εφαρμ. Ηλεκτρ.

Ποσοτικές σχέσεις

Καταστατική εξίσωση ρόφησης

Αν είναι γ_0 η αρχική επιφανειακή ενός στερεού και η γ η επιφανειακή τάση του, μετά τη ρόφηση απ' αυτό αερίου· η διαφορά $\gamma_0 - \gamma = \Delta_\gamma$ μπορεί να θεωρηθεί σαν μία

δισδιάστατη πίεση (δύναμη στο εκατοστό), που πιέζει το αέριο στο στερεό και μπορεί να χαρακτηριστεί ως P' . Αν S' : η επιφάνεια ρόφησης και β' : η απαίτηση σε επιφάνεια ενός γραμμομορίου ροφημένου αερίου, δηλ. η επιφάνεια, που καλύπτεται από N_L μόρια, όταν είναι σε επαφή μεταξύ τους και σε μονομοριακή ταξινόμηση, αποδεικνύεται ότι ισχύει η ακόλουθη καταστατική εξίσωση της ρόφησης:

$$\begin{array}{l} \Delta_\gamma (S' - \beta') = nRT \\ \text{ή} \\ P' (S' - \beta') = nRT \end{array} \quad (158)$$

όπου n : αριθμός γραμμομορίων, που ροφήθηκαν. R : σταθερή των αερίων, εκφρασμένη σε έργια, και T : απόλυτη θερμοκρασία ρόφησης. Αποδεικνύεται έτσι ότι ένα ροφημένο αέριο στην επιφάνεια ενός στερεού, όπως και μία ροφημένη ουσία στην επιφάνεια ενός υγρού, συμπεριφέρεται σαν σχεδόν ιδανικό δισδιάστατο αέριο.

Μονομοριακή ρόφηση. Εξίσωση Langmuir

Επειδή πριν την πολυμοριακή ρόφηση αερίων από στερεά γίνεται μονομοριακή ρόφηση, δηλ. κάλυψη της επιφάνειας με ένα στρώμα μορίων, πιστοποιήθηκε κατά τη ρόφηση διοξειδίου του άνθρακα σε χαμηλές πιέσεις από διάφορα ροφητικά μέσα ότι ροφάται πάντοτε το ίδιο ποσό διοξειδίου του άνθρακα στο τετραγωνικό εκατοστό επιφάνειας, δηλ. $5,425 \cdot 10^{-10} \text{ mol CO}_2 / \text{cm}^2 = -5,425 \cdot 10^{-10} \cdot 6,023 \cdot 10^{23}$ μόρια $\text{CO}_2 / \text{cm}^2$.

Η επιφάνεια που καλύπτεται από ένα μόριο CO_2 (διατομή του) είναι $3,14 \frac{6}{2} \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2$, όπου $6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ διάμετρος του μορίου· έτσι, τα $5,425 \cdot 10^{-10} \cdot 6,023 \cdot 10^{23}$ μόρια του CO_2 καλύπτουν $5,425 \cdot 10^{-10} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \cdot 3,14 \cdot (3 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^2 = 0,923 \text{ cm}^2 \approx 1 \text{ cm}^2$: η επιφάνεια, που καλύπτεται από τον αριθμό των μορίων που ροφούνται από 1 cm^2 είναι 1 cm^2 , δηλ. πραγματοποιείται μονομοριακή κάλυψη της επιφάνειας.

Για την μονομοριακή αυτή ρόφηση ισχύουν τα ακόλουθα, (Langmuir).

Η ταχύτητα, που μ' αυτή ροφάται ένα αέριο από ένα στερεό, είναι ίση με:

$$v_{\text{ροφ.}} = K_1 S' (1 - \sigma) P,$$

όπου $v_{\text{ροφ.}}$: ταχύτητα ρόφησης, K_1 : σταθερή, που λέγεται: «σταθερή της ταχύτητας» (Φυσικ. II_{2,3}), S' : ολική επιφάνεια, σ : ποσοστό καλυμμένης επιφάνειας, P : αρχική πίεση του αερίου. Δηλ. η ταχύτητα ρόφησης είναι ανάλογη με την ακάλυπτη επιφάνεια, που είναι μέτρο της έντασης της ρόφησης, και την αρχική πίεση του αερίου. Η ταχύτητα εκρόφησης είναι ίση:

$$v_{\text{εκρ.}} = K_2 S' \cdot \sigma,$$

δηλ. αυτή είναι ανάλογη με την καλυμμένη επιφάνεια. Αυτά ισχύουν με την προϋπόθεση του Langmuir, ότι κατά τη μονομοριακή ρόφηση αερίου από στερεό και μέχρι τέλειας κάλυψης της επιφάνειας με το μονομοριακό στρώμα, ισχύει δυναμική ισοροπία μεταξύ ρόφησης και εκρόφησης. Έτσι, οι δύο ταχύτητες είναι ίσες μεταξύ τους και στη μονάδα χρόνου για σταθερές συνθήκες ροφάται από την επιφάνεια του στερεού ίσος αριθμός μορίων, με τον αριθμό των μορίων, που εκροφάται απ' αυτήν.

$$\text{Έτσι, } v_{\text{ροφ.}} = v_{\text{εκρ.}} \text{ και } K_1 S' (1-\sigma) P = K_2 S' \sigma \text{ ή } \sigma = \frac{\frac{K_1 \cdot P}{K_2}}{1 + \frac{K_1 \cdot P}{K_2}} = \frac{bP}{1+bP}$$

$$\boxed{\sigma = \frac{bP}{1+bP}} \quad (159)$$

όπου σ : ποσοστό καλυμμένης επιφάνειας, b : σταθερή ίση με το λόγο της σταθερής της ταχύτητας ρόφησης προς τη σταθερή της ταχύτητας εκρόφησης, που λέγεται «συντελεστής ρόφησης», και P : **αρχική πίεση αερίου**. Η εξίσωση αυτή λέγεται «εξίσωση του Langmuir» ή: «ισόθερμη ρόφησης του Langmuir», γιατί ισχύει για

σταθερή θερμοκρασία. Είναι φανερό $\left[\sigma = \frac{b}{\frac{1}{P} + b} \right]$ ότι με αύξηση της πίεσης, το σ

τείνει προς τη μονάδα, δηλ. προς τέλεια κάλυψη της επιφάνειας με μονομοριακό στρώμα. Επειδή το ποσό του αερίου, που ροφάται στο $\text{cm}^2 (y_t)$ θα είναι ανάλογο του ποσοστού της καλυμμένης επιφάνειας, ισχύει: $y_t = K' \sigma$ και, επόμενα:

$$\boxed{y_t = \frac{\alpha' P}{1+bP}} \quad (159\alpha)$$

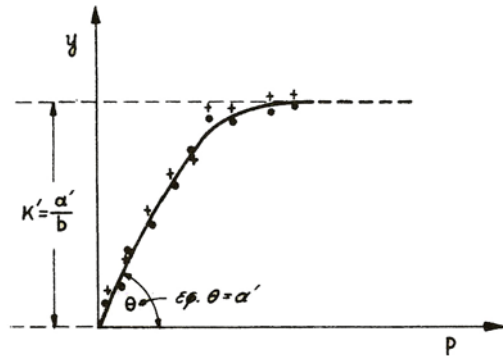
όπου $\alpha' = K' \cdot b$ και τα άλλα μεγέθη έχουν τις παραπάνω φυσικές έννοιες. Η γραφική παράσταση του νόμου του Langmuir σε διάγραμμα $y_t - P$ φαίνεται στο σχήμα 148. Δηλ.

$$\lim_{P \rightarrow 0} y_t = \frac{\alpha'}{\frac{1}{P} + b} = 0$$

και

$$\lim_{P \rightarrow \infty} y_t = \frac{\alpha'}{\frac{1}{P} + b} = \frac{\alpha'}{b} = K'$$

Για ενδιάμεσες μικρές τιμές της πίεσης, το bP μπορεί να παραλειφθεί ως προς την μονάδα και ισχύει η ευθύγραμμη σχέση $y_t = \alpha' P$, που είναι όμοια με το νόμο του Henry διάλυσης αερίων σε υγρά. Όταν το y αποκτήσει την τιμή $\frac{\alpha'}{b} = K'$, που ισοδυναμεί με τέλεια κάλυψη της επιφάνειας με μονομοριακό στρώμα, αρχίζει για μεγαλύτερη πίεση πολυμοριακή κάλυψη, που δεν περιγράφεται με την εξίσωση Langmuir, δηλ. δεν πραγματοποιείται η προέκταση του τμήματος μετά την οριζοντίωση (Σχ. 148).



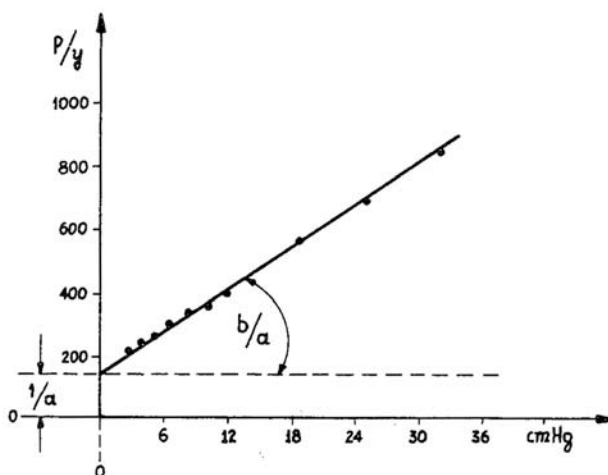
Σχ. 148. Γραφική Παράσταση της εξίσωσης Langmuir σε διάγραμμα $y - P$

Για έλεγχο της ισχύος της εξίσωσης Langmuir, μετατρέπεται η εξίσωση (159α) σε τέτοια μορφή, που με κατάλληλη εκλογή των αξόνων συντεταγμένων, να αποκτήσει αυτή ευθύγραμμη γραφική παράσταση. Για το σκοπό αυτό διατηρούνται και τα δύο μέλη της εξίσωσης (159α) με P και αναστρέφεται. Έτσι παίρνουμε την εξίσωση:

$$\boxed{\frac{P}{y_t} = \frac{1}{\alpha'} + \frac{b}{\alpha'} \cdot P} \quad (159\beta)$$

που η γραφική παράστασή της σε άξονες $\frac{P}{y_t}$ και P είναι ευθεία (Σχ. 149).

Στο σχήμα αυτό τα σημεία είναι πειραματικές μετρήσεις ρόφησης αζώτου σε μίκα στους -183°C . Η θέση τους ως προς τη θεωρητική ευθεία αποδεικνύει την ισχύ της θεωρητικής εξίσωσης Langmuir.

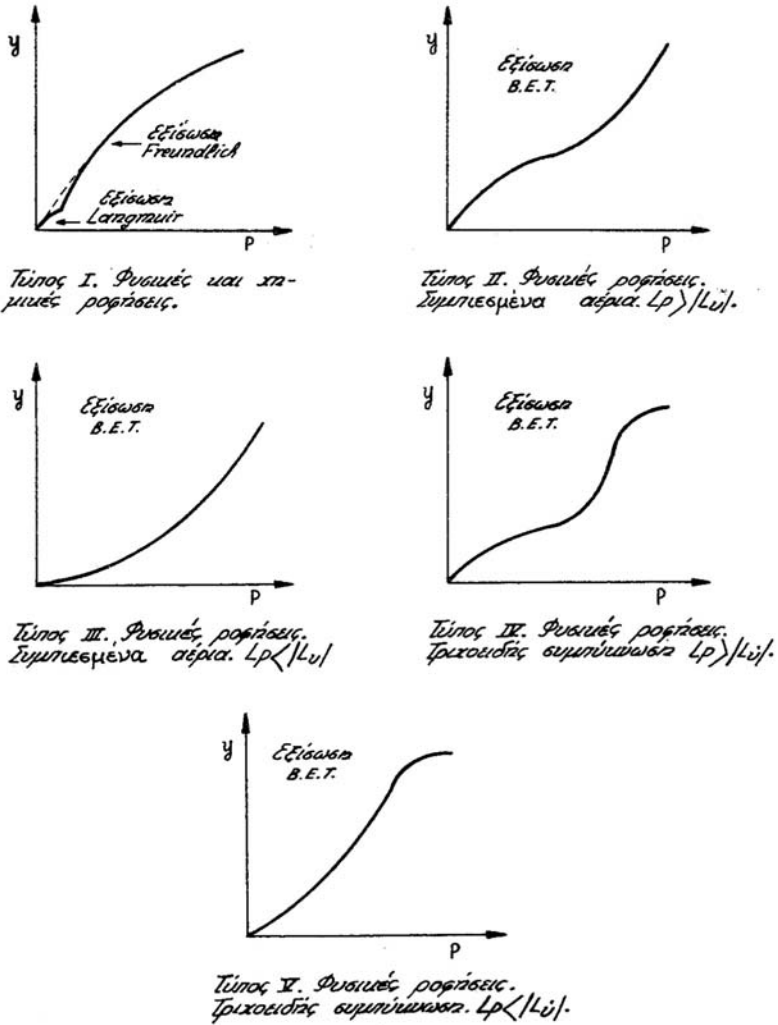


Σχ. 149. Γραφική παράσταση της εξίσωσης Langmuir, σε διάγραμμα $P/y_t - P$.

Εκτός απ' αυτό η ισχύς της εξίσωσης αποδεικνύεται και θερμοδυναμικά.

Πολυμοριακή ρόφηση. Εξίσωση Ostwald-Boedeker-Freundlich

Μετά την τέλεια κάλυψη της επιφάνειας με μονομοριακό στρώμα, που θεωρείται γενικά σαν χημορροφημένο, αρχίζει παραπέρα ρόφηση αερίου σε πολλαπλές στοιβάδες. Για τη ρόφηση αυτή είτε είναι χημική είτε φυσική, ισχύει η εμπειρική εξίσωση Ostwald – Boedeker, που βρέθηκε και



Σχ. 150. Συνοπτική παράσταση των διαγραμμάτων ρόφησης.

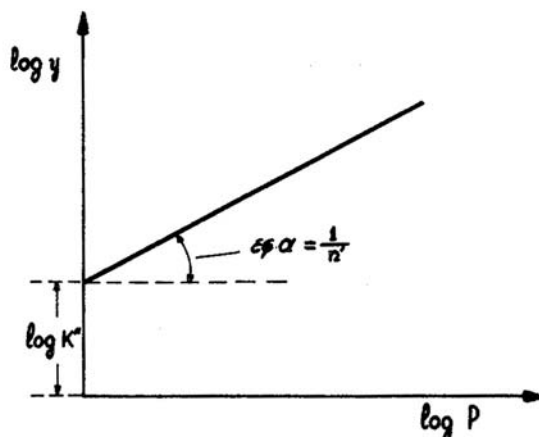
θεωρητικά από τον Freundlich:

$$y_t = K'' \cdot P^{1/n'} \quad (160)$$

όπου: y_t : ποσό που ροφάται από cm^2 ή στο gr στερεού, K'' και n' σταθερές, P : πίεση ισορροπίας, δηλ. πίεση μετά που σταμάτησε η ρόφηση και όχι η αρχική (τύπος 159).

Η εξίσωση αυτή, που λέγεται «εξίσωση Ostwald – Boedeker -Freundlich» ή απλά «εξίσωση Freundlich», όπως συνηθίζεται, ή: «ισόθερμη ρόφησης του Freundlich», έχει τη γραφική παράσταση του σχήματος 150, I σε διάγραμμα $y_t - P$.

Είναι φανερό ότι μέχρι την τέλεια κάλυψη της επιφάνειας με μονομοριακό στρώμα η εξίσωση αυτή δεν ισχύει και η ισχύς της αρχίζει από το σημείο A, που μέχρι αυτό ισχύει η γραφική παράσταση του σχήματος 150, I. Επειδή όμως κατά την εξαγωγή της εξίσωσης, δεν υπολογίστηκε η μονομοριακή ρόφηση Langmuir και η εξίσωση αρχίζει απ' το μηδέν, η γραφική παράσταση της εξίσωσης Freundlich είναι συνεχής καμπύλη, δηλ. ακολουθεί και τη διακομένη γραμμή, που όμως δεν πραγματοποιείται. Όμως επειδή το τμήμα της καμπύλης, που περιγράφει τη μονομοριακή ρόφηση, είναι πολύ μικρό, γιατί τελειώνει για πολύ μικρές πιέσεις, το σφάλμα στο τμήμα αυτό για πολυμοριακή ρόφηση είναι ασήμαντο, αν, αντί της εξίσωσης Langmuir, θεωρήσουμε ότι ισχύει η εξίσωση Freundlich. Έτσι, γενικά, αφού προκειται για πολυμοριακή ρόφηση, θεωρείται ότι ισχύει η εξίσωση Freundlich από την αρχή των συντεταγμένων.



Σχ. 151. Γραφική ευθύγραμμη παράσταση της εξίσωσης Freundlich.

Για να παρασταθεί ευθύγραμμα η εξίσωση Freundlich, λογαριθμίζεται και παίρνομε:

$$\log y_t = \log K'' + \frac{1}{n'} \log P \quad (160\alpha)$$

Έτσι σε διάγραμμα $\log y_t - \log P$ η γραφική παράσταση της εξίσωσης (160α) είναι ευθεία, με αποτέμνουσα στον άξονα των y_t το $\log K''$ και κλίση το $\frac{1}{n'}$ (Σχ. 151).

Με τη μορφή αυτή η γραφική παράσταση δίνει τη δυνατότητα προσδιορισμού του ροφούμενου ποσού και στις διάφορες άλλες πιέσεις, που δεν μετρήθηκε.

Άλλοι τύποι ρόφησης μόνο για φυσικές ροφήσεις

Με τις εξισώσεις του Langmuir και του Freundlich εξαντλήθηκε η ποσοτική περιγραφή του φαινομένου της ρόφησης αερίων σε στερεά σχετικά με τη χημορρόφηση. Η ίδια εξίσωση Freundlich ισχύει και για φυσικές πολυμοριακές ροφήσεις. Για τις τελευταίες ισχύουν και άλλες εξισώσεις. Και αυτό γιατί, εκτός από τη ρόφηση Freundlich, όπου τα αέρια, που ροφούνται, συμπεριφέρονται γενικά σαν διασπαστά σχεδόν ιδανικά αέρια, πραγματοποιείται σε φυσικές ροφήσεις σε συνθήκες έντονων ελκτικών δυνάμεων ή μεγάλων πιέσεων συμπίεση του αερίου που ροφήθηκε, ακόμη (μεγάλες πιέσεις) και: «τριχοειδής συμπίκνωση», όπου μέρος ή όλο το ποσό του ροφημένου αερίου υγροποιείται. Παραπέρα αύξηση της πίεσης οδηγεί σε: «συμπιεσμένο υγρό» (Polanyi), ακόμη και στερεό. Δικαιολογείται έτσι η γειτονική τιμή της θερμότητας, που παράγεται κατά την φυσική ρόφηση, με τη θερμότητα υγροποίησης και η κάπως μεγαλύτερη τιμή της πρώτης.

Για όλες τις περιπτώσεις αυτές ισχύει ο τύπος Brunauer, Emmett και Teller (1938-1943):

$$\frac{P}{V'(P'_0 - P)} = \frac{1}{V'_m \cdot C'} + \frac{C' - 1}{V'_m \cdot C'} \cdot \frac{P}{P'_0} \quad (161)$$

όπου P' : πίεση ισορροπίας μετά τη ρόφηση, V' : όγκος αερίου, που ροφήθηκε σε πίεση P και στη θερμοκρασία του πειράματος, P'_0 : τάση ατμών αερίου, που υγροποιήθηκε στη θερμοκρασία της ρόφησης, V_m : όγκος αερίου, που ροφήθηκε σε πίεση P και τη θερμοκρασία του πειράματος, αν γινόταν μόνο μονομοριακή ρόφηση,

$C' = e^{\frac{|L_p| - |L_v|}{RT}}$, R : σταθερή αερίων, T : απόλυτη θερμοκρασία L_p : θερμότητα ρόφησης για κάθε mol για το μονομοριακό στρώμα, L_v : θερμότητα υγροποίησης.

Η γραφική παράσταση της εξίσωσης αυτής, μετά τη μετατροπή του V' σε y_t είναι τέσσερις τύποι καμπυλών. Οι καμπύλες των σχημάτων 150, II και 150, III είναι σχετικές με ροφήσεις, που οδηγούν σε συμπιεσμένο ροφημένο αέριο και αποτελούν τους τύπους ρόφησης II και III.

Ο τύπος II ισχύει, όταν $|L_p| > |L_v|$ και ο τύπος III, όταν $|L_p| < |L_v|$.

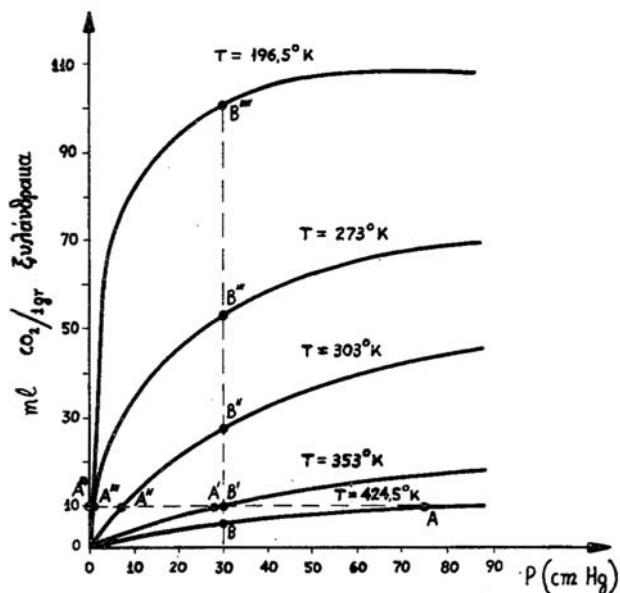
Οι καμπύλες των σχημάτων 150 IV και 150 V παίρνονται, όταν γίνεται τριχοειδής συμπίκνωση· ο τύπος IV όταν $|L_p| > |L_v|$ και ο τύπος V, όταν $|L_p| < |L_v|$.

Η τριχοειδής συμπίκνωση, που πιστοποιείται ποιοτικά και περιγράφεται ποσοτικά με τον τύπο των Brunauer, Emmett και Teller και η συμπίεση του υγρού δείχνουν ότι και κατά φυσικές ακόμη ροφήσεις, οι δυνάμεις, που συγκρατούν την ουσία, που ροφήθηκε, είναι εξαιρετικά έντονες, μέχρι σημείου να υπολογίζεται στην περίπτωση συμπεπιεσμένου υγρού ότι αυτό συγκρατείται στην επιφάνεια του στερεού σαν να συμπεπιεζόταν με πίεση μέχρι και 100.000 atm. Δικαιολογείται έτσι, γιατί πρέπει να ανεβάσουμε τη θερμοκρασία πάνω απ' τη κρίσιμη του υγρού, για να πραγματοποιηθεί εκρόφηση με τη βοήθεια και υποπίεσης. Αυτό γιατί, όπως πάνω απ' αυτή ένα αέριο δε μπορεί να μείνει στην υγρή κατάσταση, με οποιαδήποτε πίεση και αν συγκρατείται στο στερεό. Αυτό απαιτείται αν έχει τριχοειδής συμπίεση. Αν δεν έχει συμβεί αυτή η εκρόφηση γίνεται κάτω απ' τη κρίσιμη θερμοκρασία.

Εξάρτηση απ' τη θερμοκρασία

α) Φυσική ρόφηση

Ειπώθηκε, ότι το ποσό του αερίου, που έχει ροφηθεί φυσικά, ελαττώνεται, όταν αυξηθεί η θερμοκρασία. Αυτό φαίνεται στο σχήμα 152. Με το σχήμα αυτό υπάρχουν δύο δυνατότητες ποσοτικής έκφρασης της επίδρασης της θερμοκρασίας στο φαινόμενο της φυσικής ρόφησης:



Σχ. 152. Εξάρτηση του ροφούμενου ποσού απ' τη θερμοκρασία

α) Θεωρούμε ρόφηση του ίδιου ποσού ή πάχους αερίου, για διάφορες θερμοκρασίες και πιέσεις ισορροπίας, οπότε μεταξύ πίεσης ισορροπίας και θερμοκρασίας (και συγκεκριμένα για τα σημεία A''' , A'' , A' , A του διαγράμματος) ισχύει ποσοτική σχέση, που μοιάζει με την εξίσωση Clausius - Clapeyron με αντίθετο πρόσημο για το L .

$$\begin{aligned}
 & P_{y,\sigma} = C \cdot e^{\frac{L_{\rho\phi}}{RT}} \\
 & \text{ή} \\
 & \log P_{y,\sigma} = \frac{L_{\rho\phi}}{4,57T} + C'
 \end{aligned}
 \tag{162}$$

όπου $P_{y,\sigma}$: πίεση ισορροπίας (ο δείκτης y σημαίνει ρόφηση του ίδιου ποσού και ο σ ρόφηση του ίδιου πάχους αερίου), C' : σταθερή $L_{\rho\phi}$: θερμότητα ρόφησης, R : σταθερή των τέλειων αερίων και T : απόλυτη θερμοκρασία.

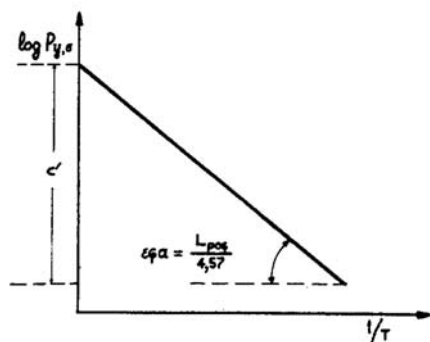
Η γραφική παράσταση της εξίσωσης αυτής, που λέγεται: «ισόπυκνη ρόφησης», φαίνεται στο σχήμα 153. Επειδή η θερμότητα ρόφησης, που παράγεται, έχει αρνητικό πρόσημο κατά σύμβαση, η κλίση της ευθείας $\log P_y - \frac{1}{T}$ είναι αρνητική, δηλ. για να ροφηθεί το ίδιο ποσό αερίου σε ψηλότερες θερμοκρασίες χρειάζεται μεγαλύτερη πίεση.

β) Ο δεύτερος τρόπος ποσοτικής έκφρασης της επίδρασης της θερμοκρασίας στο φαινόμενο της ρόφησης είναι να θεωρήσουμε το ποσό, που ροφάται σε διάφορες θερμοκρασίες για την ίδια πίεση ισορροπίας (συγκεκριμένα τα σημεία B, B'', B''', B''', σχ. 152). Έτσι, μεταξύ ποσού, που ροφάται για την ίδια πίεση (y_p) και θερμοκρασίας (T), ισχύει εξίσωση της ίδιας μορφής με την εξίσωση 162, με αρνητικό πρόσημο για την $L_{ροφ.}$:

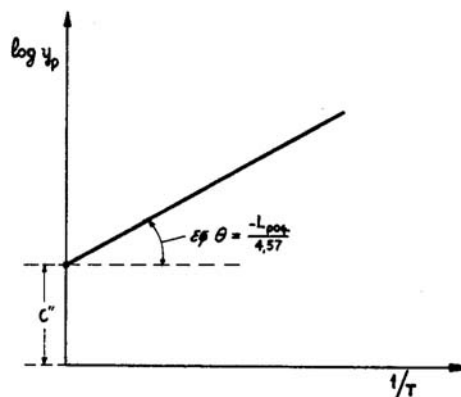
$$\begin{aligned} y_p &= C' \cdot e^{\frac{-L_{ροφ.}}{RT}} \\ \log y_p &= \frac{-L_{ροφ.}}{+4,57T} + C'' \end{aligned} \quad (163)$$

Η γραφική παράσταση της εξίσωσης αυτής (Σχ. 154) είναι όμοια με την παράσταση του σχήματος 153, με θετική κλίση και δείχνει ελάττωση του y_p για αύξηση της T για την ίδια πίεση.

Με τη βοήθεια των εξισώσεων 162 και 163 και με καθορισμό των θέσεων των ευθειών $P_{y,\sigma} - T$ και $y_p - T$ για κάθε μία αντίστοιχα, μπορούμε να βρούμε το ποσό, που ροφάται, σε διάφορες άλλες θερμοκρασίες, όπου δεν έγιναν μετρήσεις, και τη θερμότητα ρόφησης, που απ' την τάξη μεγέθους της μπορούμε να συμπεράνουμε για το φυσικό ή χημικό χαρακτήρα της.



Σχ. 153. Γραφική παράσταση της «ισόπυκνης ρόφησης»



Σχ. 154. Γραφική παράσταση της εξάρτησης απ' τη θερμοκρασία του ποσού του αερίου, που ροφάται φυσικά από στερεό

β) Χημική ρόφηση

Με αύξηση της θερμοκρασίας ή χημορρόφηση ακολουθεί τον ίδιο νόμο (163), δηλ. το χημορροφούμενο ποσό ελαττώνεται, αν ως εξώθερμο φαινόμενο, έχει μικρότερη απόδοση σε υψηλότερη θερμοκρασία (Φυσικ. Π_{2,3})· το αντίθετο συμβαίνει σε ενδόθερμη δράση. Αυτά με την προϋπόθεση ισορροπίας μεταξύ αντιδρώντων σωμάτων (αέριο και στερεό) και προϊόντων της αντίδρασης, γιατί συνήθως μία χημική ρόφηση λ.χ. οξυγόνο σε σίδηρο οδηγεί σε πλήρη εξάντληση του στερεού (Εφαρμ. Ηλεκτρ. Α).

Ταχύτητα ρόφησης. Εξίσωση Eddridge

Η εξάρτηση της ταχύτητας απ' τη θερμοκρασία και ο μηχανισμός της φυσικής και χημικής ρόφησης (ως χημικής αντίδρασης) εξετάζονται και αναπτύσσονται στη Χημική Κινητική (Φυσικ. Π_{2,3}). Πρέπει όμως να αναφερθούν εδώ λίγα για την ταχύτητα ρόφησης, για να κατανοηθεί η επίδραση της θερμοκρασίας στο φαινόμενο της ρόφησης αερίων σε στερεά.

Σε όλες τις περιπτώσεις των εξισώσεων (159), (160) και (161) φυσικής ρόφησης θεωρείται ότι δίνουμε στο σύστημα αρκετό χρόνο (χρόνος ∞) μέχρι που να αποκατασταθεί ισορροπία μεταξύ εξωτερικής πίεσης, που επιβάλλεται από το αέριο στο στερεό, και της πίεσης του αερίου, που ροφήθηκε, ή της τάσης ατμών στην

περίπτωση τριχοειδούς συμπύκνωσης. Έτσι, με τις εξισώσεις αυτές, εκφράζεται το ποσό, που ροφάται **τελικά**, σε σχέση με την πίεση και τη θερμοκρασία. Αν συγκρίνουμε το χρόνο, που απαιτείται κάθε φορά για να γίνει ισορροπία φαίνεται ότι αυτός είναι διαφορετικός ανάλογα με τις συνθήκες, ακόμη και αν τελικά οδηγήσει στη ρόφηση του ίδιου ποσού.

Η χρονική εξέλιξη της φυσικής ή χημικής ρόφησης ουσιών σε στερεά, ιδιαίτερα της ρόφησης σε στερεά ουσιών σε διάλυση ή κολλοειδή διασπορά σε υγρό μέσο διασποράς, εκφράζεται από την εξίσωση Eldridge:

$$\begin{array}{l} 1 - \frac{y}{y_{\infty}} = e^{-kt} \\ \text{ή} \\ \ln\left(1 - \frac{y}{y_{\infty}}\right) = -kt \end{array} \quad (164)$$

όπου y : ποσό, που ροφάται t , y_{∞} : ποσό, που ροφάται σε χρόνο ∞ (το ποσό αυτό μπαίνει στις εξισώσεις 159 - 161), k : «σταθερή ταχύτητας» (Φυσικ. II_{2,3}), t : χρόνος. Η σταθερή της ταχύτητας εξαρτάται απ' τη φύση του ροφητικού μέσου (είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο οι αταξίες δομής του στερεού περισσότερες και εντονότερες), απ' το αέριο, που ροφάται, και απ' τις συνθήκες. λ.χ. αυξημένη πίεση ευνοεί την ταχύτητα ρόφησης, γενικά και αυξημένη θερμοκρασία (Φυσικ. II_{2,3}).

Με αύξηση της θερμοκρασίας, το ποσό, που ροφάται τελικά, είναι μικρότερο. Η ταχύτητα όμως ρόφησης μεγαλώνει. Το ποσό, που ροφάται σε ορισμένο χρόνο (η ταχύτητα ρόφησης), μεγαλώνει γενικά με αύξηση της θερμοκρασίας, παρόλο που το ποσό που ροφάται τελικά (χρόνος άπειρος) είναι μικρότερο. Η ταχύτητα χημορρόφησης μεγαλώνει πολύ περισσότερο από της φυσικής ρόφησης.

Εφαρμογές της ρόφησης αερίων από στερεά

1. Δοχείο Dewar.

Τα δοχεία Dewar αποτελούνται από γυάλινο δοχείο με διπλά τοιχώματα, που έχουν επεξεργαστεί έτσι που να γίνουν κάτοπτρα. Τα κάτοπτρα αυτά προκαλούν την ανάκλαση των θερμικών ακτίνων, που μπορούν να έρθουν απ' έξω, και την ανάκλαση

των θερμότερων ή ψυχρότερων ακτίνων, που προέρχονται απ' την ουσία που βρίσκεται μέσα στο δοχείο, και έτσι εμποδίζουν την έξοδο ή είσοδο θερμότητας.

Εκτός απ' αυτό θερμομόνωση εξασφαλίζεται με τη δημιουργία κενού ανάμεσα στα διπλά τοιχώματα του δοχείου. Για να λειτουργούν τα δοχεία Dewar για μακρύ χρονικό διάστημα, για τον σκοπό που προορίζονται, θα πρέπει να εξασφαλιστεί η διατήρηση του κενού αυτού. Ο κυριότερος παράγοντας καταστροφής του κενού είναι η είσοδος μέσα στον κενό χώρο φυσαλίδων αέρα, που έχουν κλειστεί στο γυαλί κατά τη σχηματοργία του δοχείου. Αυτό γίνεται, γιατί τα συστατικά του γυαλιού που είναι άμορφο σώμα, δηλ. υγρό σε υπέρτηξη, πραγματοποιούν για μακρύ χρονικό διάστημα μικροκινήσεις, προτού σταθεροποιηθούν και εντοπιστούν σε θέσεις, που τους εξασφαλίζουν τη χαμηλότερη ελεύθερη ενεργειακή στάθμη*. Στις μικροκινήσεις αυτές οφείλεται η μετακίνηση των φυσαλίδων αέρα από το γυαλί στον κενό χώρο, που έτσι παύει να είναι θερμομονωτικός. Για το λόγο αυτό μέσα στα διπλά τοιχώματα του δοχείου Dewar μπαίνει ενεργή ουσία, συνήθως ενεργός άνθρακας, που συγκρατεί με ρόφηση τον αέρα αυτόν.

2. Αντιασφυζιογόνες προσωπίδες

Στο φίλτρο των αντιασφυζιογόνων προσωπίδων περιέχεται ενεργός άνθρακας. Απ' αυτόν ροφούνται όλα τα δηλητηριώδη αέρια, που περιέχονται, στον αέρα από διαφυγές, όπως CO, Cl₂, Br₂, HCN κ.τ.λ., με βάση την εκλεκτική ρόφηση· επειδή ευκολότερα ροφούνται τα αέρια με υψηλή κρίσιμη θερμοκρασία, δηλ. με πιο εκφρασμένο χαρακτήρα πραγματικών αερίων, όπως συμβαίνει με τα περισσότερα δηλητηριώδη αέρια, ως προς το οξυγόνο και το άζωτο του αέρα. Η συγκράτηση αυτή των αερίων αυτών από τον ενεργό άνθρακα των προσωπίδων είναι της μορφής της τριχοειδούς συμπίκνωσης και έτσι αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για το σκοπό που προορίζονται, μέχρι να εξαντληθούν τα εσωτερικά (πόροι) και εξωτερικά ενεργά κέντρα του ενεργού άνθρακα, δηλ. για μακρύ χρονικό διάστημα. Μετά απ' αυτά, ο ενεργός άνθρακας ενεργοποιείται ξανά σε κενό και με σύγχρονη θέρμανση και ξαναχρησιμοποιείται.

* Για το λόγο αυτό τα γυάλινα όργανα μέτρησης του όγκου και τα θερμομέτρα βαθμολογούνται μετά μακρύ χρονικό διάστημα από την κατασκευή τους.

3. Επίπλευση

Η μέθοδος, που αναφέρθηκε, της επίπλευσης για εμπλουτισμού ορυκτών, βασίζεται και στη ρόφηση των φυσαλίδων αέρα στους κόκκους του ορυκτού για εμπλουτισμό.

4. Κατάλυση

Η επιτάχυνση ή επιβράδυνση μιας χημικής αντίδρασης μεταξύ αερίων με στερεού καταλύτες (Φυσικ. Π_{2,3}) βασίζεται και στην ρόφηση των αντιδρώντων αερίων σε στερεό καταλύτη. Σε μεγάλο αριθμό καταλυτών, που δρουν με τον τρόπο αυτόν η επιτάχυνση ή επιβράδυνση της αντίδρασης οφείλεται στην ίδια την ταχύτητα ρόφησης ή εκρόφησης, που επιβάλλουν οι καταλύτες αυτοί.

5. Μέτρηση της πραγματικής επιφάνειας στερεού. Πραγματική ειδική επιφάνεια

Βλέπε Εργ. ασκ. μέθ. Φυσικ. εφαρμ. Ηλεκτρ.

6. Αέρια χρωματογραφία

Ρόφηση ουσιών σε διάλυση ή σε κolloειδή διασπορά από στερεά

Ρόφηση από διαλύματα

Γενικότητες

Για τη ρόφηση από στερεά ουσιών σε διάλυση (ακέραια μόρια ή ιόντα) και ύλης σε κolloειδή διασπορά από κolloειδή συστήματα, ισχύουν σε γενικές γραμμές αυτά που αναφέρθηκαν για τη ρόφηση ουσιών σε διάλυση στην επιφάνεια υγρών και για τη ρόφηση αερίων σε στερεά.

Έτσι, σχετικά με το ροφητικό μέσο ισχύουν όσα ειπώθηκαν και τα ακόλουθα:

Ανάλογα με το είδος του στερεού: p – ή n – ημιαγωγός ή, γενικότερα, στερεό οξύ ή βάση κατά Lewis, ευνοείται, η ρόφηση αρνητικών ή θετικών ιόντων αντίστοιχα. Σχετικά με την εκλεκτικότητα ρόφησης ουσιών σε διάλυση, ισχύει ότι:

α) Για μίγμα ουσιών σε διάλυση με μορφή ακέραιων μορίων, ροφάται ευκολότερα η ουσία που έχει μεγαλύτερο μόριο.

β) Για μίγμα ασθενών ηλεκτρολυτών σε διάλυση ροφάται ευκολότερα το αέριο μόριο, παρά τα ιόντα. Εδώ όμως υπάρχει δυνατότητα να αναστραφεί αυτό δηλ. να ροφηθούν ιόντα, αντί αέρια μόρια, και μάλιστα εκλεκτικά θετικά ή αρνητικά, όταν για στερεές βάσεις ή οξέα κατά Lewis ως ροφητικά μέσα, οι ηλεκτροστατικές έλξεις ξεπερνάνε (κύρια σε πολυσθενή ιόντα) τη δύσκολη συνθήκης ρόφησης, που οφείλεται στο παχύτερο διηλεκτρικό στρώμα διαλύτωσης των ιόντων, παρά των μορίων.

γ) Ιόντα ισχυρών ηλεκτρολυτών, σε αντίθεση με το τι συμβαίνει στην επιφάνεια των υγρών, που μπορούν να ροφηθούν για την ίδια συνθήκη (β) από πυκνά διαλύματα. Όσο τα διαλύματα γίνονται αραιότερα και επόμενα η στοιβάδα διαλύτωσης παχύτερη, τόσο δυσκολεύεται η ρόφηση μέχρι που για ορισμένη αραιώση για κάθε ηλεκτρολύτη, γίνεται αρνητική ρόφηση, δηλ. τα ιόντα απωθούνται απ' το στερεό και ροφάται νερό.

δ) Κατά τη φυσική ρόφηση παράγεται θερμότητα της ίδιας τάξης μεγέθους μ' εκείνη, που αναφέρθηκε κατά τη φυσική ρόφηση αερίων από στερεά. Το ίδιο συμβαίνει και κατά την χημορρόφηση.

Η φυσική ρόφηση είναι αντιστρεπτή [Εργ. ασκ. μέθ.Φυσικ.εφαρμ. Ηλεκτρ.] και η χημική, αναντιστρεπτή.

Εξάρτηση απ' τη συγκέντρωση και τη θερμοκρασία

Ταχύτητα ρόφησης

Η εξάρτηση απ' τη συγκέντρωση της μονομοριακής και πολυμοριακής ρόφησης ουσιών σε διάλυση δίνεται απ' τις ίδιες εξισώσεις Langmuir (159) και Freundlich (160) αντίστοιχα, με τη διαφορά ότι, αντί της αρχικής πίεσης ή της πίεσης ισορροπίας, μπαίνουν στις εξισώσεις η αρχική συγκέντρωση και η συγκέντρωση ισορροπίας αντίστοιχα.

Ισχύει ακόμη εδώ η σχέση (163) και η εξίσωση (164).

Ρόφηση από κolloειδή συστήματα

Κατά τη ρόφηση αυτή ισχύουν, σχετικά με την εκλεκτικότητα του ροφητικού μέσου, αυτά που αναφέρθηκαν, επειδή οι κolloειδείς μονάδες είναι πάντοτε φορτισμένες ηλεκτρικά.

Για τον ίδιο λόγο (φόρτιση και είδος) παρουσιάζεται εκλεκτικότητα ρόφησης ως προς το ροφούμενο σε σχέση με το ροφητικό μέσο. Από την ίδια αυτή άποψη οι

κολλοειδείς μονάδες, τα μυκήλια των λυόφοβων κολλοειδών ροφούνται ευκολότερα απ' την κατηγορία των λυόφιλων, γιατί δεν περιβάλλονται από μέσο διασποράς και γιατί κροκιδώνονται ευκολότερα. Σχετικά με τα λυόφιλα κολλοειδή, ροφούνται αυτά που περιβάλλονται από μικρότερο πάχος μέσου διασποράς.

Στην περίπτωση αυτή δεν ισχύουν οι τύποι 159ε και 160α, γιατί μεταξύ ουσίας, που ροφήθηκε, και ουσίας σε διασπορά δεν υπάρχει ισορροπία, όπως στις περιπτώσεις ρόφησης από στερεά αερίων ή ουσιών σε διάλυση. Αυτό γιατί τα μυκήλια των κολλοειδών συστημάτων κροκιδώνονται στο στερεό και δεν βρίσκονται σε ισορροπία προς τα μυκήλια σε διασπορά. Έτσι το μέγιστο ποσό, που ροφάται από κολλοειδές σύστημα, δεν εξαρτάται απ' την περιεκτικότητα του συστατικού σε διασπορά στο μέσο διασποράς. Απ' την περιεκτικότητα όμως αυτή, όπως και στις άλλες περιπτώσεις ροφήσεως αερίων ή ουσιών σε διάλυση από στερεά, εξαρτάται η ταχύτητα ρόφησης, ενώ ισχύει και εδώ η εξίσωση Eldridge. Ισχύει ακόμη ο τύπος 163, όπου αντί $-L_{\text{ροφ}}$ μπαίνει $L_{\text{ροφ}}$.

Το ποσό, που ροφάται τελικά (κορεσμός του ροφητικού) εξαρτάται απ' τις δυνατότητες του ροφητικού μέσου, δηλ. απ' την πραγματική επιφάνειά του και την ένταση των δυνάμεων ρόφησης στο cm^2 επιφάνειας. Για τον λόγο αυτό, σύγκριση των ροφητικών ικανοτήτων στερεών με ρόφηση από κολλοειδές σύστημα, γίνεται απ' το ποσό που ροφάται τελικά στις ίδιες συνθήκες απ' το ίδιο κολλοειδές και όχι, όπως στην περίπτωση ρόφησης από διαλύματα, σε οποιοδήποτε σημείο πριν τον κορεσμό.

Εννοείται εδώ ότι στην περίπτωση ρόφησης από διαλύματα γίνεται κορεσμός ρόφησης ως προς την οποιαδήποτε συγκέντρωση του διαλύματος, χωρίς να εξαντληθούν οι ροφητικές ικανότητες των στερεών. Στην περίπτωση ρόφησης από κολλοειδή, χρησιμοποίηση συγκέντρωσης, που δεν εξαντλεί τις ροφητικές ικανότητες των στερεών. Στην περίπτωση ρόφησης από κολλοειδή, χρησιμοποίηση συγκέντρωσης, που δεν εξαντλεί τις ροφητικές ικανότητες των στερεών, δεν οδηγεί σε σωστή σύγκριση των ροφητικών ικανοτήτων, γιατί δεν ισχύουν ενδιάμεσες ισορροπίες.

Η ρόφηση από κολλοειδή είναι αντιστρεπτή, δηλ. με αραίωση του συστήματος γίνεται μερική ή ολική εκρόφηση, μόνο στην περίπτωση αντιστρεπτών κολλοειδών, αλλιώς (αναντίστρεπτα κολλοειδή) είναι αναντίστρεπτη.

Η θερμότητα ρόφησης, εξαιτίας της σύγχρονης κροκίδωσης των μυκηλίων, που ροφούνται, είναι μεγαλύτερη από 10 Kcal/mol (παράγεται) και πλησιάζει τα όρια

χημικής ρόφησης, παρά το φυσικό χαρακτήρα της, σ' ένα μεγάλο αριθμό περιπτώσεων, όπου δεν πρόκειται για χημική ρόφηση. Έτσι, τα κριτήρια (β) και (γ) της σελ. 323 δεν είναι εδώ ενδεικτικά.

Η τιμή της θερμότητας ρόφησης προκύπτει απ' τον τύπο 163 ή με άμεση μέτρηση σε κατάλληλο θερμιδόμετρο (Φυσικ. Π_{1α,1β}).

Άλλη λεπτομέρεια της ρόφησης από κολλοειδή συστήματα σχετίζεται με την πραγματική επιφάνεια του ενεργού στερεού, που συνήθως οφείλεται κύρια στην ύπαρξη τριχοειδών πόρων. Στις συνθήκες αυτές ρόφηση από κολλοειδή συστήματα πραγματοποιείται μόνο, όταν το μέγεθος των μυκηλίων είναι μικρότερο απ' το μέγεθος των πόρων.

Τρόποι μέτρησης του ποσού που ροφήθηκε από διάλυμα ή κολλοειδές σύστημα

Βλέπε εργ. ασκ. μέθ. Φυσικ. εφαρμ. Ηλεκτρ.

Εφαρμογές της ρόφησης από διαλύματα και κολλοειδή συστήματα

Η ρόφηση από διαλύματα ή κολλοειδή συστήματα σε στερεά εφαρμόζεται σε μεγάλο βαθμό στη Βιομηχανία:

α) Επειδή όλες οι χρωστικές, που χρησιμοποιούνται για τη βαφή των υφάνσιμων ινών και πλαστικών υλών, ανήκουν στην κατηγορία των μοριακών κολλοειδών, το φαινόμενο της βαφής των πλαστικών υλών και της Direct [χωρίς πρόστυμμα (Βλέπε Οργανική Τεχνολογία)] βαφής των υφάνσιμων ινών είναι φαινόμενο ρόφησης από κολλοειδή συστήματα· το ίδιο ισχύει και για τη βαφή του ανοδικά οξειδωμένου αλουμινίου [Εργ. ασκ. μέθ. Φυσικ. εφαρμ. Ηλεκτρ.]. Ακόμη και στην περίπτωση βαφής των υφάνσιμων ινών μετά πρόστυψη (σχηματισμός λάκκας) ή βαφής του ανοδικά οξειδωμένου αλουμινίου με χρωστικές, που σχηματίζουν λάκκα με το Al_2O_3 και πρόκειται για χημική αντίδραση, το πρωταρχικό φαινόμενο (ΖΑΧΑΡΙΑΣ) είναι η φυσική ρόφηση, που στη συνέχεια εξελίσσεται σε χημορρόφηση.

Επόμενα στα πλαίσια των βιομηχανιών αυτών χρειάζεται η τέλεια γνώση του φαινομένου της ρόφησης και των νόμων, που ισχύουν γι' αυτή, για την αριστοποιημένη λειτουργία τους.

β) Στη βιομηχανία εξευγενισμού φαγώσιμων λαδιών, το φαινόμενο της ρόφησης από στερεά χρησιμεύει για την απομάκρυνση της οσμής τους και τον αποχρωματισμό τους (Τεχνολ. Γεωργικών Βιομηχαν.).

γ) Στη βιομηχανία αναγέννησης ορυκτελαίων, το φαινόμενο χρησιμεύει για την απαλλαγή του ορυκτελαίου από τον κολλοειδή άνθρακα, που δημιουργείται κατά τη χρήση του, και άλλων μεγαλομοριακών προϊόντων (Βλέπε Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών). Και κατά τις δύο εφαρμογές, ως ροφητικά μέσα χρησιμοποιούνται: «αποχρωστικές γαίες».

δ) Στη βιομηχανία της ζάχαρης χρησιμοποιείται ενεργός άνθρακας για τη διαύγαση διαλυμάτων της, που χρησιμοποιούνται κατά τη παρασκευή της και τον αποχρωματισμό της.

ε) Η διαύγαση άλλων διαλυμάτων στη Βιομηχανία η παραλαβή ουσιών από αραιά διαλύματα, όπως λ.χ. χρωστικών, βιταμινών κ.τ.λ. και η απομάκρυνση βλαβερών ουσιών από βιομηχανικά απόβλητα βασίζεται στο φαινόμενο της ρόφησης.

στ) Η απομάκρυνση από επιφάνειες στερεών, ουσιών που ροφήθηκαν από διαλύματα ή κολλοειδή συστήματα, που γίνεται, εκτός των άλλων [παραλαβή των χρήσιμων ουσιών, που συγκαταθήκαν (ε)], και για την κάθαρση των υφάνσιμων ινών, πριν την βαφή τους, και των υφασμάτων, βασίζεται στο φαινόμενο της εκλεκτικής ρόφησης ουσιών. Έτσι, μια ουσία, που ροφήθηκε, εκροφάται [εκτός από την εφαρμογή δυσμενών συνθηκών ρόφησης (αύξηση της θερμοκρασίας και αραιώση του διαλύματος ή του κολλοειδούς συστήματος)] και με ρόφηση ουσίας, που ροφάται εντονότερα και που εκτοπίζει την πρώτη.

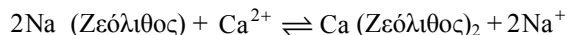
Αυτό έχει συχνά επιτυχία ακόμη και στην περίπτωση αναντίστρεπτης ή χημικής ρόφησης. Οι ουσίες αυτές, ιδιαίτερα επιφανειακά ενεργές οδηγούν σε τελειότερη διαβροχή της επιφάνειας του στερεού και λέγονται: «διαβρεκτικά μέσα», όταν χρησιμοποιούνται για τον παραπάνω σκοπό.

ζ) **Σύγκριση ροφητικών ικανοτήτων στερεών σωμάτων.** Οι ροφητικές ικανότητες του ίδιου ποσού στερεών σωμάτων μπορεί να συγκριθούν από το ποσό ουσίας σε διάλυμα που ροφάται στις ίδιες συνθήκες. Συνήθως χρησιμοποιείται η ρόφηση του οξεικού οξέος, που το ποσό, που απόμεινε μετά τη ρόφηση, είναι δυνατό να προσδιοριστεί ογκομετρικά [Εργ. ασκ. μέθ. Φυσικ. εφαρμ. Ηλεκτρ.]. Μπορεί όμως να χρησιμοποιηθεί και οποιαδήποτε άλλη ουσία που είναι εύκολος ο προσδιορισμός της, όπως λ.χ. ουσία σε κολλοειδή διασπορά.

η) Κατάλυση. Όπως και στην περίπτωση της ρόφησης αερίων από στερεά, έτσι και η ρόφηση από στερεά ουσιών σε διάλυση επηρεάζει σε πολλές περιπτώσεις το φαινόμενο της κατάλυσης από στερεά (Φυσικ. Π_{2,3}).

θ) Μέτρηση της πραγματικής επιφάνειας στερεών. Η δυνατότητα μονομοριακής ρόφησης οδηγεί σε μέτρηση της πραγματικής επιφάνειας ενός στερεού, με προσδιορισμό του ποσού του μονομοριακού στρώματος, που ροφήθηκε, και για γνωστό μέγεθος του μορίου της ουσίας, που ροφήθηκε. Η κύρια μέθοδος B.E.T. περιγράφεται στις Εργ. ασκ. μεθ. Φυσικ. εφαρμ. Ηλεκτρ.

ι) Ιονεναλλαγή. Ο Way παρατήρησε πρώτος ότι ορισμένα είδη αργιλλούχων ορυκτών μπορεί να ανταλλάξουν ιόντα τους με ιόντα K^+ . Αν, δηλ. μπουν σε διάλυμα KCl απομακρύνουν τα K^+ απ' αυτό και προσφέρουν στο διάλυμα δικά τους θετικά ιόντα. Εκτός απ' αυτό πιστοποιήθηκε ότι οι ζεόλιθοι, ο περμουτίτης, ο μπετονίτης κ.τ.λ. πραγματοποιούν ανταλλαγή των Na^+ τους με Ca^{2+} ή Mg^{2+} :



Από τότε το φαινόμενο αυτό χρησιμοποιήθηκε για την αποσκήρυνση του νερού.

Το 1935 οι Adams και Holmes παρασκεύασαν για πρώτη φορά τεχνητές ρητίνες, που πραγματοποιούν τέτοια εναλλαγή.

Το 1953 ο Samuelson εντόπισε το ενδιαφέρον των αναλυτικών χημικών στο φαινόμενο αυτό για τον διαχωρισμό ιόντων για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό τους. Από τότε το φαινόμενο διερευνήθηκε στις λεπτομέρειές του για την εφαρμογή του.

Το φαινόμενο αυτό ονομάστηκε: «ιονεναλλαγή». Οι ουσίες, που παρουσιάζουν το φαινόμενο της ιονεναλλαγής λέγονται: «ιονεναλλάκτες». Επειδή παρουσιάζουν εκλεκτικότητα ως προς το είδος των φορτίων των ιόντων, λέγονται: «ιονεναλλάκτες κατιόντων» (εναλλαγή θετικού φορτίου ιόντων) και: «ιονεναλλάκτες ανιόντων» (εναλλαγή αρνητικού φορτίου ιόντων). Η εκλεκτικότητα αυτή εξαρτάται απ' την ύπαρξη ευκίνητων θετικών ή αρνητικών ιόντων σ' αυτούς, πράγμα που έχει άμεση σχέση με τις αντιστρεπτές και παγωμένες αντιστρεπτές αταξίες Frenkel ή αντι-Frenkel και με τη δομή του μορίου τους. Είναι φανερό ότι για να πραγματοποιηθεί ιονεναλλαγή θα πρέπει τα ιόντα του διαλύματος να έχουν μεγαλύτερη προδιάθεση για ρόφηση και να συγκρατούνται εντονότερα, παρά τα ιόντα του εναλλάκτη από το

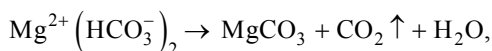
υπόλοιπο μοριακό συγκρότημά του. Έτσι, λ.χ., H_3O^+ ή Na^+ ή K^+ του εναλλάκτη ανταλλάσσονται με τα ιόντα Mg^{2+} και Ca^{2+} , που είναι μεγαλύτερα και έχουν μεγαλύτερη προδιάθεση για ρόφηση, και γιατί έχουν και μεγαλύτερο σθένος. Το ίδιο ισχύει και για τα OH^- ως προς άλλα ιόντα. Η δυνατότητα αυτή εναλλαγής ευκολώνει πολύ τη ρόφηση ιόντων, γιατί τα ιόντα των ισχυρών ηλεκτρολυτών απωθούνται συνήθως από το ροφητικό και των ασθενών, ροφούνται ασθενέστερα, παρά τα ακέραια μόρια. Οι δυσκολίες αυτές ρόφησης εξαιρείονται με την ανταλλαγή των ιόντων, γιατί μένει η ηλεκτροουδετερότητα (στην ρόφηση χωρίς εναλλαγή αλλάζει το φορτίο του ροφητικού).

Η ανταλλαγή αυτή ορισμένου είδους ιόντων είτε είναι ιδιότητα του υλικού, εξαιτίας του είδους της δομής του, είτε πρόκειται για ιδιότητα, που αποκτάται μετά από προκατεργασία του υλικού. Έτσι, λ.χ. ορισμένα είδη τεχνητών ρητινών, μετά από προεργασία με $\pi.\text{HCl}$ ροφούν H_3O^+ , που ανταλλάσσουν με άλλα ιόντα και ξανάρχονται στην αρχική τους κατάσταση μετά από κατεργασία με $\pi.\text{HCl}$. Δηλ. μετά την ιονεαλλαγή ο ιονεαλλάκτης «αναγενάται», με κατάλληλη κατεργασία. Έτσι, ο περμουτίτης, μετά την ανταλλαγή των Na^+ με Mg^{2+} ή Ca^{2+} , ανταλλάσσει ξανά τα Mg^{2+} και Ca^{2+} με Na^+ , αν τοποθετηθεί σε πυκνό διάλυμα χλωριούχου νατρίου. Πρόκειται δηλ. για αναστροφή του αυθόρμητου φαινομένου και επιστροφή του περμουτίτη στην αρχή του κατάσταση με εκβιασμό της φοράς του φαινομένου με το πυκνό διάλυμα, που ευνοεί τη ρόφηση Na^+ και επόμενα την εκρόφηση των Mg^{2+} και Ca^{2+} .

Το φαινόμενο της ιονεαλλαγής έχει ιδιαίτερης σημασίας εφαρμογές:

1. Αποσκλήρυνση νερού. Παρασκευή αποσταγμένου νερού.

Σε όλες σχεδόν τις Βιομηχανίες χρειάζεται ατμός, που παράγεται σε ατμολέβητα με βρασμό. Το φυσικό νερό περιέχει, εκτός των άλλων αλάτων σε διάλυση και $\text{Mg}^{2+}(\text{HCO}_3^-)_2$, $\text{Ca}^{2+}(\text{HCO}_3^-)_2$. Κατά τον βρασμό του νερού τα άλατα αυτά μετατρέπονται σε δυσδιάλυτα ανθρακικά άλατα:





Τα άλατα, κοντά στον κορεσμό του νερού απ' αυτά, διεγείρονται για κρυστάλλωση από τα τοιχώματα του λέβητα και αποβάλλονται πάνω τους, σχηματίζοντας τον «λεβητόλιθο»*. Αυτός είναι δυσθερμαγωγός, δεν επιτρέπει τη γρήγορη μετάδοση της θερμότητας μέσα απ' τα τοιχώματα του λέβητα (ή των σωλήνων) προς το νερό, με αποτέλεσμα να ανυψωθεί στα σημεία αυτά η θερμοκρασία του τοιχώματος του λέβητα και να οξειδωθεί στα σημεία αυτά η θερμοκρασία του τοιχώματος του λέβητα και να οξειδωθεί γρήγορα από το οξυγόνο του αέρα (Εφαρμ. Ηλεκτρ. Α). Έτσι ο λέβητας (ή οι σωλήνες) τρυπάει και καταστρέφεται. Για να αποφύγουμε αυτό, πριν την είσοδο του νερού στον λέβητα, το καθαρίζουμε από τα Mg^{2+} και Ca^{2+} , το «αποσκληραίνουμε». Η αποσκλήρυνση αυτή μπορεί να γίνει με περμουτίτη ή με ιονεναλλακτικές ρητίνες. Με τον τρόπο αυτό απομακρύνονται τα άλατα, που προκαλούν την «παροδική σκληρότητα» του νερού (Ανόργανη Χημική Τεχνολογία).

Ακόμη οι ιονεναλλακτικές ρητίνες ανιόντων και κατιόντων καθαρίζουν το νερό από κάθε θετικό και αρνητικό ιόν [απομάκρυνση της παροδικής και της «μόνιμης» σκληρότητας του (Εργ. ασκ. μέθ, Φυσικ. εφαρμ. Ηλεκτρ.)] και το μετατρέπουν σε αποσταγμένο, τόσο για βιομηχανική χρήση (ελάττωση της διάβρωσης του λέβητα από μέσα), όσο και για αναλυτική χρήση.

2. Αφαλάτωση θαλασσινού νερού

Με σύγχρονη ιονεναλλαγή είναι δυνατή επιτάχυνση της αφαλάτωσης του θαλασσινού νερού με ηλεκτροδιαπίδωση, αν χρησιμοποιηθούν ιονεναλλακτικές μεμβράνες.

3. Κθάαρση ουσιών ή αντιδραστηρίων από ανεπιθύμητα ιόντα

4. Συμπύκνωση ιχνών ουσίας

Για να γίνει δυνατός ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός μιας ουσίας σε ίχνη χρειάζεται να συμπυκνωθεί. Ακόμη, σε δείγματα ουσιών (που η ανάλυσή του χρειάζεται σύντηξη με διάφορες ουσίες για να διαλυτοποιηθούν) είναι δυνατή η

* Συνήθως δημιουργούνται τα αντίστοιχα οξείδια, επειδή αυξάνει η θερμοκρασία.

ποιοτική και ενδεχόμενα ποσοτική ανάλυσή τους, με τοποθέτησή τους σε νερό και συμπύκνωση με ιονεναλλαγή των ιχθών ιόντων, που δημιουργούνται.

5. Διαχωρισμός και ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός ιοντικών ουσιών σε διάλυση. Χρωματογραφία ιονεναλλαγής

6. Υγρή χρωματογραφία (Σε χαρτί ή σε στήλη).