

ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΦΑΣΕΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΠΟΛΛΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ

Στην θερμοδυναμική ένα σύστημα είναι σε ισορροπία όταν όλες οι πειραματικά μετρήσιμες μακροσκοπικές ιδιότητές του δεν μεταβάλλονται με τον χρόνο και οι εντατικές μεταβλητές που αποτελούν θερμοδυναμικά δυναμικά όπως η πίεση, η θερμοκρασία, το χημικό δυναμικό έχουν την ίδια τιμή σε όλη την έκταση του συστήματος με εξαίρεση συστήματα εντός βαρυτικού ή φυγοκεντρικού πεδίου. Υπό την προϋπόθεση αυτή δεν υπάρχει δυνατότητα μεταφοράς στο σύστημα, έργου, θερμότητας ή μάζας. Ποιός όμως είναι ο ελάχιστος αριθμός θερμοδυναμικών μεταβλητών που καθορίζουν την ισορροπία ενός συστήματος; Σε σύστημα από ένα συστατικό (βλ. "Ισορροπία φάσεων καθαρής ουσίας", σελ. 24) ο αριθμός των μεταβλητών που καθορίζει την ισορροπία μιας φάσεως είναι δύο (πίεση, θερμοκρασία), δύο φάσεων είναι μια (δεδομένης της τιμής της άλλης μεταβλητής) και ουδεμία στην ισορροπία τριών φάσεων. Το μέγεθος (π.χ. όγκος) του συστήματος ή της κάθε μιας φάσεως δεν επιδρά στις τιμές της πιέσεως και θερμοκρασίας υπό τις οποίες το σύστημα ισορροπεί, δηλ. η ισορροπία καθορίζεται μόνο από εντατικές μεταβλητές. Σε πολυπλοκότερα συστήματα που αποτελούνται από περισσότερα του ενός συστατικά η κατάσταση ισορροπίας καθορίζεται εκτός από την πίεση και θερμοκρασία και από την σύνθεση του συστήματος. Παρατηρείται δηλ. η ύπαρξη σχέσεως μεταξύ του αριθμού των συστατικών και του αριθμού των ανεξαρτήτων εντατικών μεταβλητών (θερμοδυναμικών δυναμικών) που καθορίζουν την ισορροπία φάσεων σ' ένα σύστημα και η οποία αποτελεί τον κανόνα των φάσεων.

Κανόνας των φάσεων

Σε συστήματα που αποτελούνται από περισσότερες της μιας φάσεως η κατάσταση ισορροπίας περιγράφεται από ισότητα θερμοκρασιών, πιέσεων και χημικών δυναμικών μεταξύ των φάσεων του συστήματος. Επομένως σ' ένα σύστημα που αποτελείται από ρ φάσεις

όπου η κάθε μία περιέχει συστατικά τα οποία δεν αντιδρούν μεταξύ τους, έχομε,

$$T^\alpha = T^\beta = \dots = T^p \quad (1\alpha)$$

$$P^\alpha = P^\beta = \dots = P^p \quad (1\beta)$$

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta = \dots = \mu_1^p \quad (1\gamma)$$

.....

$$\mu_c^\alpha = \mu_c^\beta = \dots = \mu_c^p$$

Ο αριθμός των ανεξαρτήτων μεταβλητών f του συστήματος, όπου στην ισορροπία φάσεων ονομάζονται βαθμοί ελευθερίας του συστήματος, προκύπτει δι' αφαιρέσεως από τον συνολικό αριθμό μεταβλητών (ελαττωμένων κατά τον αριθμό των μεταβλητών που προκύπτουν από τις δεσμευτικές σχέσεις μεταξύ των χημικών δυναμικών) του αριθμού των εξισώσεων που ισχύουν κατά την ισορροπία μεταξύ των P , T , μ δηλ.,

$$\begin{aligned} f &= p(c + 1) - (p - 1)(c + 2) \\ \text{ή} \quad f &= c - p + 2 \end{aligned} \quad (2)$$

Η εξισωση αυτή εκφρασθείσα υπό του J.W. Gibbs αποτελεί τον κανόνα των φάσεων.

Από την μελέτη των φυσικών μεταβολών των συστημάτων και την διερεύνηση του κανόνα των φάσεων προκύπτουν τα διαγράμματα φάσεων τα οποία είναι συνήθως (σε συστήματα με περισσότερα του ενός συστατικά) διαγράμματα συνθέσεως ως προς την θερμοκρασία δεδομένου ότι οι περισσότερες φυσικές μεταβολές πραγματοποιούνται υπό την σταθερή ατμοσφαιρική πίεση.

Σύμφωνα με τον ορισμό της φάσεως ως της ομοιογενούς περιοχής του συστήματος με σαφείς οριακές επιφάνειες, σε κάθε σύστημα με περισσότερα του ενός συστατικά, μια είναι η αέρια φάση ακόμη κι αν όλα τα συστατικά συμμετέχουν σ' αυτή. Ο αριθμός των υγρών φάσεων θα είναι το μέγιστο όσο τα υγρά συστατικά του συστήματος (σε περίπτωση που δεν διαλύονται αμοιβαία). Ο Hildebrand αναφέρει σύστημα από επτά διαφορετικές υγρές φάσεις σε

ισορροπία που αποτελείται από υδράργυρο, γάλλιο, φώσφορο, υπερφθοροκερασίνη, ανιλίνη, ύδωρ, εξάνιο. Δεδομένου όμως του σημαντικού αριθμού υγρών με πλήρη αμοιβαία διαλυτότητα τα περισσότερα υγρά συστήματα αποτελούνται από υγρές φάσεις λιγότερες του συνόλου των υγρών συστατικών. Τέλος, ο αριθμός των στερεών φάσεων ισούται τουλάχιστον με τον αριθμό των στερεών ουσιών δεδομένου ότι μια ουσία (χημική ένωση) εμφανίζεται με περισσότερες της μιας κρυσταλλικές μορφές, υπό την προϋπόθεση ότι καμία στερεά ουσία δεν διαλύεται σε υπάρχουσα υγρά φάση.

Όσον αφορά τον αριθμό των συστατικών ενός συστήματος πρέπει να σημειωθεί ότι είναι ο ελάχιστος αριθμός ανεξαρτήτως μεταβαλλομένων χημικών ανεξαρτήτων ειδών που περιγράφουν την σύνθεση όλων των φάσεων του συστήματος. Εάν μεταξύ των συστατικών υπάρχει χημική αντιδραση μειώνεται κατά μια μονάδα ο αριθμός των συστατικών. Για τον λόγο αυτό ετέθη αρχικά αυτός ο περιορισμός στην εξαγωγή του κανόνα των φάσεων. Με την άρση του περιορισμού ο κανόνας των φάσεων γράφεται,

$$f = c - p + 2 - i \quad (3)$$

όπου i ο αριθμός των χημικών αντιδράσεων ή ισορροπιών μεταξύ των c συστατικών του συστήματος.

Συστήματα ενός συστατικού

Σε σύστημα ενός συστατικού, όπου $c = 1$, ο κανόνας των φάσεων (εξ. 2) δίνει

$$f = 3 - p \quad (4)$$

Ο μέγιστος επομένως αριθμός φάσεων υπό τις οποίες μία καθαρή ουσία μπορεί να υπάρξει στην φύση, προκύπτει όταν $f = 0$ δηλ. $p = 3$, γεγονός που συμφωνεί με την εμπειρία από τον φυσικό κόσμο. Επομένως, όταν $p = 3$ έχομε μηδέν βαθμούς ελευθερίας $f = 0$, δηλ. το σύστημα αυτοκαθορίζεται στο τριπλό σημείο. 'Όταν $p = 2$ έχομε ένα βαθμό ελευθερίας $f = 1$ δηλ. μία ανεξαρτήτως μεταβαλλόμενη

μεταβλητή, ενώ όταν $p = 1$ έχομε δύο βαθμούς ελευθερίας $f = 2$ δηλ. και οι δύο μεταβλητές P, T μεταβάλλονται ανεξάρτητως.

Συστήματα δύο συστατικών

Σε σύστημα δύο συστατικών, ο κανόνας των φάσεων δίνει,

$$f = 4 - p \quad (5)$$

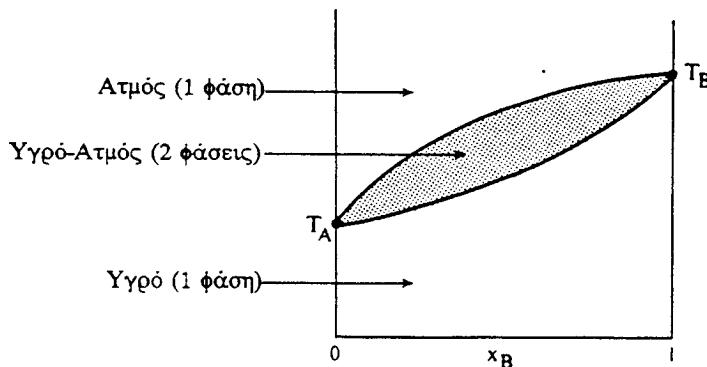
Εάν $p = 1, f = 3$ δηλ. έχομε τρεις ανεξάρτητες μεταβλητές, διατηρώντας δε την πιεση σταθερή, οι βαθμοί ελευθερίας μεταπίπτουν σε δύο

$$f' = 3 - p = 2 \quad (6)$$

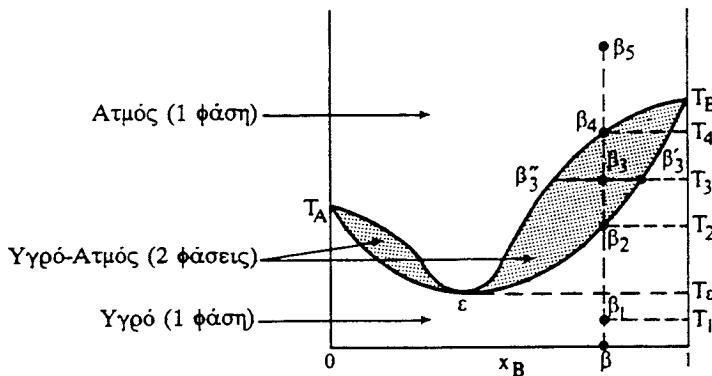
την θερμοκρασία και την σύνθεση (γραμμομοριακό κλάσμα του ενός συστατικού δεδομένου ότι $x_A + x_B = 1$).

Διαγράμματα φάσεων υγρού - ατμού

Εάν τα δύο υγρά συστατικά αναμιγνύονται πλήρως, το διάγραμμα συνθέσεως συναρτήσει της θερμοκρασίας παρουσιάζεται στα σχήματα 1 και 2.



Σχήμα 1. Διάγραμμα συνθέσεως - θερμοκρασίας πλήρως μιγνυμένων υγρών (T_A, T_B σημεία ζέσεως καθαρών συστατικών)



Σχήμα 2. Διάγραμμα συνθέσεως - θερμοκρασίας δύο πλήρως μιγνυομένων υγρών που σχηματίζουν αζεοτροπικό μίγμα ελαχίστου.

Μελετώντας το διάγραμμα του σχήματος 2 βλέπομε ότι στην θερμοκρασία T_ϵ υπάρχει ελάχιστο στις καμπύλες συνυπάρξεως υγρού-ατμού στο σημείο ϵ . Η σύνθεση του μίγματος στο σημείο ϵ αποτελεί αζεοτροπικό μίγμα ("α-ζεο-τροπικό" δηλ. μίγμα του οποίου η σύνθεση δεν μεταβάλλεται "δια ζέσεως") και επομένως με θέρμανση μεταπίπτει από την ομοιογενή υγρά φάση στην αέρια (βλ. "Διαγράμματα ζέσεως - συνθέσεως", σελ. 114).

'Εστω μίγμα του οποίου η κατάσταση περιγράφεται από το σημείο β_1 (Σχήμα 2) που αντιστοιχεί σε θερμοκρασία T_1 και σύνθεση $x_B = \beta$, όπου τα δύο υγρά αποτελούν μία φάση ($p = 1$, $f' = 2$). Αυξάνοντας τη θερμοκρασία, το σύστημα παραμένει σε μια φάση. Στην θερμοκρασία T_2 οι δύο φάσεις (υγρά - αέρια) συνυπάρχουν, η δε κατάσταση παριστάνεται από το σημείο β_2 . Μεταξύ των θερμοκρασιών T_2 έως T_4 οι δύο φάσεις συνυπάρχουν, η δε σύνθεση της υγράς φάσεως είναι β_3' και της αέριας β_3'' ως προς το συστατικό Β στην θερμοκρασία T_3 . Σύμφωνα με την εξίσωση 6 στην περιοχή αυτή θα έχομε,

$$f' = 3 - p = 1$$

δηλ. σε δεδομένη θερμοκρασία T_3 ($T_2 < T_3 < T_4$) οι δύο φάσεις βρίσκονται σε ισορροπία υπό συγκεκριμένη σύνθεση. Σε θερμοκρασία

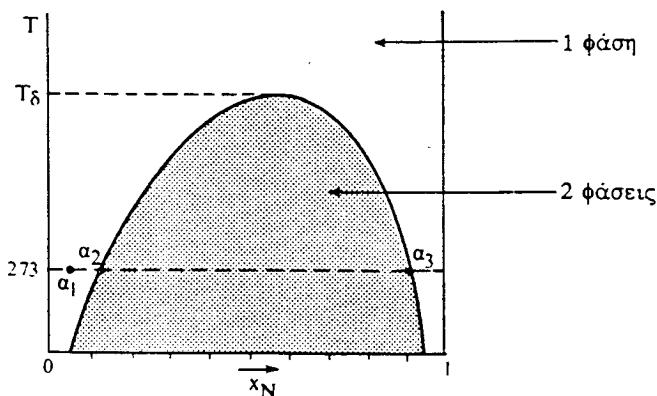
μεγαλύτερη από T_4 , το σύστημα συνθέσεως β μεταπίπτει σε μία μόνο φάση που είναι τώρα αέρια και $f' = 2$.

Διαγράμματα φάσεων υγρού - υγρού

Εάν τα δύο υγρά συστατικά αναμιγνύονται μερικώς μόνον, η δε τάση ατμών τους είναι περιορισμένη ο κάνονας των φάσεων σε δύο συστατικά ($f = 4 - p$) υπό σταθερή ατμοσφαιρική πίεση δίνει,

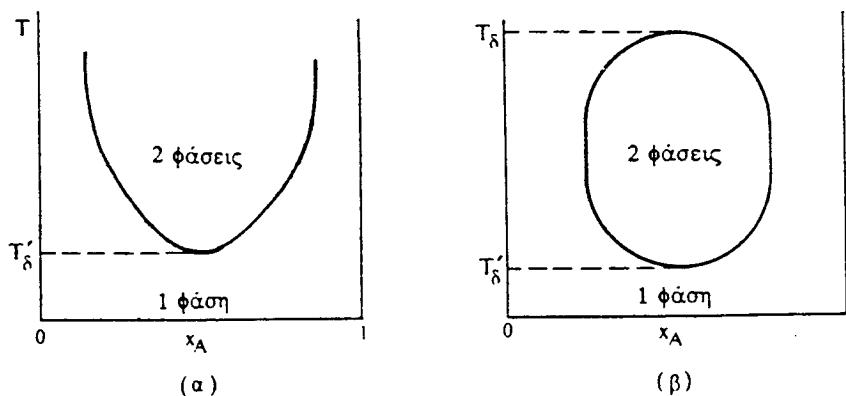
$$f' = 3 - p \quad (7)$$

Περίπτωση συστήματος μερικώς μιγνυομένων υγρών αποτελεί μίγμα νιτροβενζολίου και π-εξανίου. Κατά την προσθήκη νιτροβενζολίου στο π-εξάνιο σε θερμοκρασία 273 K (σχήμα 3), το νιτροβενζόλιο διαλύεται πλήρως στο π-εξάνιο (π.χ. σημείο a_1). Όταν έχει προστεθεί πισσότητα που αντιστοιχεί σε γραμμομοριακό κλάσμα $x_N = a_2$, το νιτροβενζόλιο δεν διαλύεται πλέον και αρχίζει να σχηματίζει μια δεύτερη φάση. Κατά την συνεχή προσθήκη του νιτροβενζολίου, η δεύτερη φάση εμπλουτίζεται σε π-εξάνιο που διαλύεται αμοιβαία στο νιτροβενζόλιο έως ότου η σύνθεση αντιστοιχεί σε γραμμομοριακό κλάσμα $x_N = a_3$ οπότε η συνέχιση της προσθήκης νιτροβενζολίου οδηγεί σε μία φάση.



Σχήμα 3. Διάγραμμα συνθέσεως-θερμοκρασίας δύο μερικώς μιγνυομένων υγρών (π-εξανίου, νιτροβενζολίου)

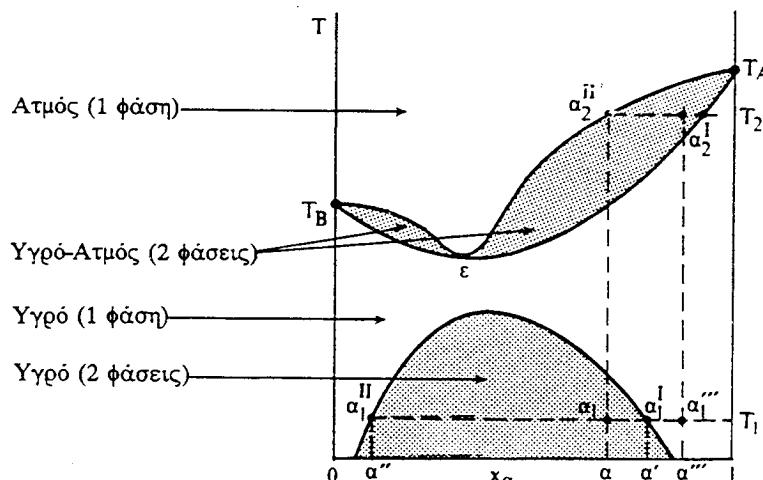
Αυξάνοντας την θερμοκρασία μεταβάλλονται και οι συνθέσεις οι οποίες περιγράφουν την μετάβαση του συστήματος από την μία φάση σε δύο φάσεις με γενικό χαρακτηριστικό την αύξηση της διαλυτότητας των δύο συστατικών. Στην θερμοκρασία T_δ που ονομάζεται θερμοκρασία συνδιαλυτότητας, έχουμε μία μόνον φάση σε κάθε σύνθεση μίγματος αλλά και για κάθε θερμοκρασία $T > T_\delta$. Τα περισσότερα συστήματα παρουσιάζουν ανώτερη θερμοκρασία συνδιαλυτότητας αλλά έχουν παρατηρηθεί και συστήματα που εμφανίζουν κατώτερη θερμοκρασία συνδιαλυτότητας (ύδωρ - τριαινυλαμίνη) ή συστήματα με ανώτερη και κατώτερη θερμοκρασία συνδιαλυτότητας (ύδωρ - νικοτίνη, σχήμα 4). Η ύπαρξη ανώτερης θερμοκρασίας συνδιαλυτότητας αποδίνεται στην αύξηση της θερμικής κινήσεως των μορίων με την αύξηση της θερμοκρασίας με αποτέλεσμα να υπερνικώνται οι δυνάμεις που συγκρατούν τα μόρια της ίδιας ουσίας σε ιδιαίτερη φάση. Η κατώτερη θερμοκρασία συνδιαλυτότητας αποδίνεται στην ανάπτυξη δυνάμεων μεταξύ των ανομοίων μορίων σε χαμηλή θερμοκρασία με συνέπεια τον σχηματισμό μιας φάσεως ενώ σε υψηλότερη θερμοκρασία ευνοείται η σύνδεση με ομοιειδή μόρια.



Σχήμα 4. Διάγραμμα συνθέσεως-θερμοκρασίας δύο μερικώς μιγνυομένων υγρών α) ύδωρ - τριαινυλαμίνη β) ύδωρ - νικοτίνη.

Κατά την θέρμανση μίγματος μερικώς μιγνυομένων υγρών σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες της ανώτερης θερμοκρασίας συνδιαλυτότητας παίρνομε διαγράμματα φάσεων, όπως αυτό του σχήματος 5, τα οποία σε χαμηλές θερμοκρασίες εμφανίζουν την χαρακτηριστική

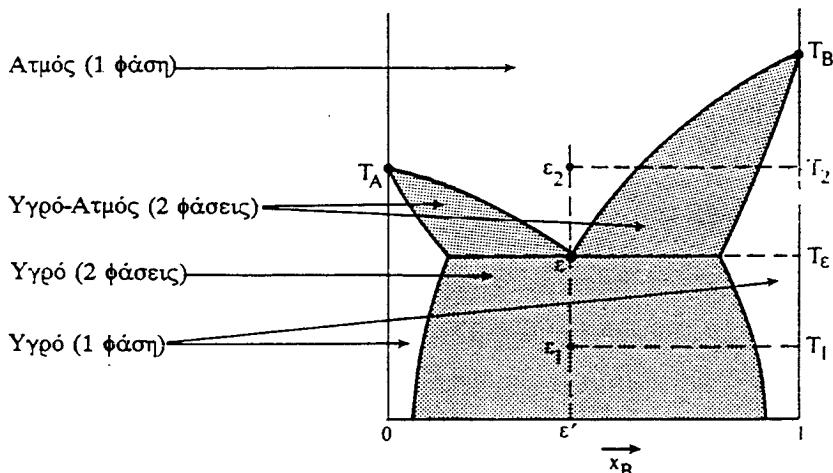
καμπύλη των μερικώς μιγνυομένων υγρών, σε υψηλότερες δε, που αντιστοιχούν στην απόσταξη του μίγματος μιας φάσεως, εμφανίζουν την χαρακτηριστική καμπύλη των αζεοτροπικών μιγμάτων. Εάν το προς απόσταξη μίγμα των δύο μερικώς μιγνυομένων υγρών έχει στο σημείο α_1'' υπό θερμοκρασία T_1 αρχική σύνθεση α'' , σύμφωνα με το σχήμα 5, θα αποτελεί μια ομοιογενή φάση. Θερμαινόμενο σταδιακά στην θερμοκρασία T_2 θα έχει σύνθεση υγρής φάσεως α_2^I και αερίου α_2^{II} . Εάν συμπυκνώσουμε το αερίο από την κατάσταση α_2^{II} στην αρχική θερμοκρασία T_1 η κατάσταση του θα περιγράφεται από το σημείο α_1 στο οποίο συνυπάρχουν οι δύο υγρές φάσεις και η συνολική σύνθεση του μίγματος είναι α ενώ η σύνθεση κάθε μιας από τις δύο υγρές φάσεις (φάση του A κεκορεσμένη σε υγρό $B \rightarrow \alpha_1^I$, φάση του B κεκορεσμένη σε υγρό $A \rightarrow \alpha_1^{II}$) βρίσκεται από τον κανόνα του μοχλού (βλ. σελ. 49).



Σχήμα 5. Διαγράμματα φάσεων μίγματος δύο μη μιγνυομένων υγρών κατά την θέρμανσή του μέχρι την εξάτμιση.

Στην κατηγορία αυτή υπάρχει σημαντικός αριθμός συστημάτων στα οποία η καμπύλη που περιλαμβάνει την περιοχή των δύο υγρών φάσεων δεν ολοκληρώνεται σε κλειστή γραμμή στην ανώτερη θερμοκρασία συνδιαλυτότητας διότι η απόσταξη του υγρού μίγματος και η δημιουργία συστήματος υγράς-αέριας φάσεως αρχίζει σε

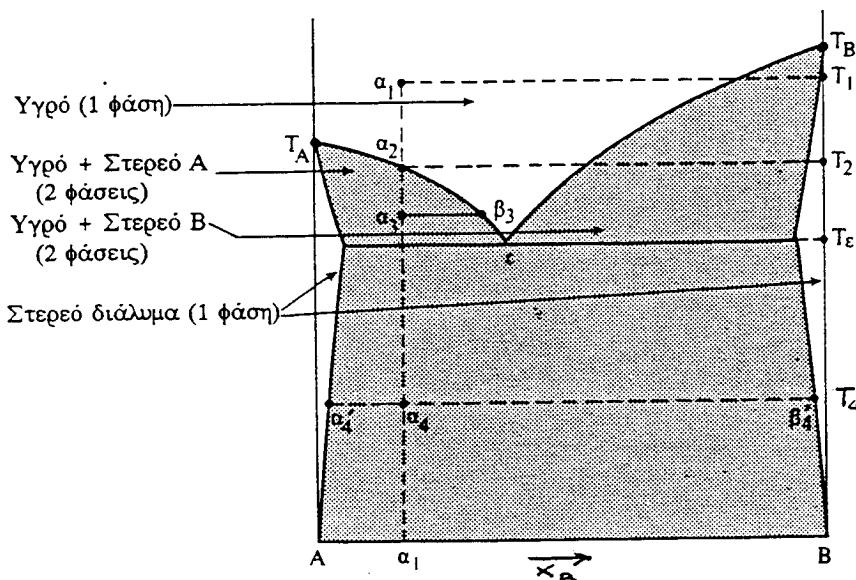
χαμηλότερες θερμοκρασίες. Το διάγραμμα φάσεων ενός τέτοιου συστήματος παρουσιάζεται στο σχήμα 6, στο οποίο όπως φαίνεται σχηματίζεται από μερική υπερκάλυψη των περιοχών συνυπάρξεως δύο φάσεων του σχήματος 5. Και εδώ το σημείο ϵ αντιστοιχεί σε αζεοτροπικό μίγμα. Μίγμα συνθέσεως ϵ' και θερμοκρασίας T_1 βρίσκεται στην κατάσταση ϵ_1 όπου σχηματίζονται δύο φάσεις. Θερμαινόμενο ανέρχεται στην θερμοκρασία T_ϵ όπου το σύστημα μεταπίπτει κατ' ευθείαν από τις δύο φάσεις στην αέρια φάση που έχει την ίδια σύνθεση με το μίγμα. Επομένως στο ϵ έχομε $p = 3$, $c = 2$ και $f = 1$, υπό σταθερή δε πίεση $f' = 0$, το σύστημα δηλ. του αζεοτροπικού μίγματος είναι αμετάβολο.



Σχήμα 6. Διάγραμμα φάσεων δύο μερικώς μιγνυομένων υγρών με υπερκάλυψη των περιοχών δύο φάσεων.

Διαγράμματα φάσεων υγρού - στερεού

Μίγματα στερεών θερμαινόμενα τήκονται μεταπίπτοντας στην υγρά φάση. Τα διαγράμματα φάσεων τέτοιων συστημάτων είναι διαγράμματα ισορροπίας υγρών - στερεών (σχήματα 7 και 11α), τα οποία ομοιάζουν μ' αυτά υγρών - αερίων (σχήμα 6).

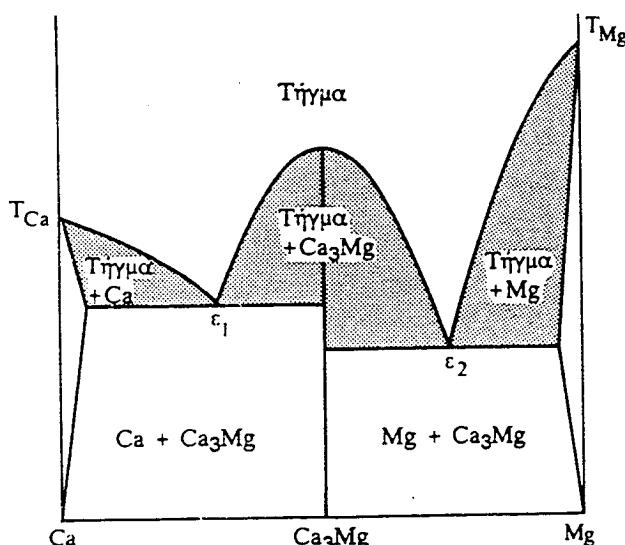


Σχήμα 7. Διάγραμμα φάσεων μίγματος δύο στερεών A, B.

Έστω τήγμα δύο μετάλλων θερμοκρασίας T_1 και συνθέσεως α_1 το οποίο αποτελεί μία ομοιογενή υγρή φάση. Ψύξη του τήγματος στην θερμοκρασία T_2 οδηγεί στην κατάσταση α_2 όπου εμφανίζεται το μέταλλο A σε στερεά κατάσταση. Μεταξύ των θερμοκρασιών T_2 και T_e (για την σύνθεση α) το τήγμα συνεχώς εμπλουτίζεται σε μέταλλο B. Στην κατάσταση α_3 , η σύνθεση του τήγματος περιγράφεται από το σημείο β_3 που είναι πλουσιότερο στο συστατικό B, ενώ η αναλογία των δύο μετάλλων στα σημεία α_3 της περιοχής υγρό+στερεό A δίνεται από τον κανόνα του μοχλού (σελ. 49). Στην θερμοκρασία T_e η σύνθεση του τήγματος είναι αυτή της καταστάσεως ε, ενώ σε θερμοκρασία μικρότερη της T_e π.χ. στην T_4 έχομε δύο στερεές φάσεις που περιλαμβάνουν σχεδόν καθαρά μέταλλα A και B συνθέσεως α'_4 και β'_4 . Μίγμα των μετάλλων A, B συνθέσεως αντιστοιχούστης στο σημείο ε ονομάζεται ευτηκτικό μίγμα ("ευ-τηκτικό" δηλ. μίγμα που τήκεται εύκολα δεδομένου ότι τήκεται σε θερμοκρασία μικρότερη αυτής των μετάλλων από τα οποία αποτελείται) και η συμπεριφορά του είναι ανάλογη αυτής των αζεοτροπικών μιγμάτων, δηλ. η μετάβαση από την υγρά στην στερεά φάση είναι άμεση χωρίς μεταβολή της συνθέσεως, η δε θερμοκρασία τήξεως (ή πήξεως) στην ευτηκτική σύνθεση είναι

η χαμηλότερη θερμοκρασία όπου το τήγμα των δύο μετάλλων στερεοποιείται. Οι καμπύλες T_A -ε και T_B -ε παριστούν την ελάττωση του σημείου τήξεως των καθαρών συστατικών με την προσθήκη του άλλου.

Μίγματα συνθέσεως αριστερά του ευτηκτικού σημείου ψυχόμενα αποβάλλουν το μέταλλο A ενώ μίγματα δεξιά του ευτηκτικού σημείου ψυχόμενα αποβάλλουν το μέταλλο B. Τα στερεοποιημένα τήγματα συνθέσεων εκτός αυτής του ευτηκτικού σημείου ονομάζονται στερεά διαλύματα. Εφόσον η διαλυτότητα του ενός στερεού συστατικού στο άλλο είναι περιορισμένη, τα στερεά διαλύματα εμφανίζουν διαγράμματα φάσεων της μορφής του σχήματος 7, ενώ όταν η διαλυτότητά τους είναι μικρή όπως συμβαίνει κυρίως σε οργανικά συστήματα τα διαγράμματα έχουν την μορφή του σχήματος 11α.



Σχήμα 8. Διάγραμμα φάσεων μίγματος Ca-Mg.

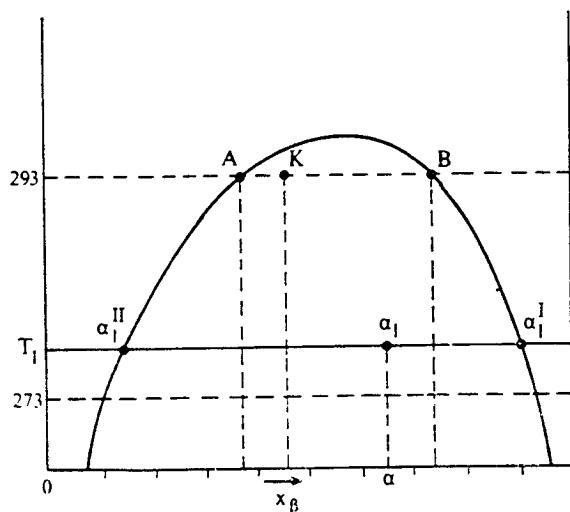
Στην περίπτωση διαγραμμάτων υγρών-στερεών αναφέρονται και άλλες μορφές διαγραμμάτων φάσεως συστημάτων αποτελούμενων από στερεά που σχηματίζουν ενώσεις σε διάφορες αναλογίες των συστατικών. Η μορφή των διαγραμμάτων αυτών αποτελείται από επαναληπτική σύνθεση διαγραμμάτων της μορφής του σχήματος 7.

Χαρακτηριστικόν παράδειγμα είναι το σύστημα Ca και Mg το οποίο σε αναλογία 55% κ.β. Ca σχηματίζει την ένωση Ca_3Mg (σχήμα 8).

Κανόνας του μοχλού

Η σύνθεση κάθε μιας από τις δύο υγρές φάσεις στο μίγμα δύο μερικώς μιγνυομένων υγρών και γενικά η σύνθεση κάθε μιας από τις δύο φάσεις που συνυπάρχουν σε δεδομένη θερμοκρασία σε σύστημα από δύο συστατικά βρίσκεται δι' εφαρμογής του κανόνα του μοχλού (βλ. επίσης "Διαγράμματα σημείου ζέσεως - συνθέσεως".

Έστω σύστημα το οποίο αποτελείται από n_α moles του συστατικού A και n_β moles του συστατικού B και το οποίο υπό τις αναλογίες αυτές εμφανίζει δύο φάσεις I και II. Στην συνολική του σύνθεση το μίγμα περιγράφεται από τα γραμμομοριακά κλάσματα x_α και x_β . Έστω ότι η σύνθεση αυτή αποδίδεται στο σχήμα 9 από το σημείο a . Στην θερμοκρασία T_1 η συνολική σύνθεση α παραμένει ίδια και απλά απεικονίζεται από το σημείο a_1 . Ο συνολικός αριθμός των n moles των συστατικών A, B παραμένει ίδιος ενώ μεταβάλλεται μόνον



Σχήμα 9. Εφαρμογή του κανόνα του μοχλού σε διάγραμμα φάσεων δύο μερικώς αναμιγνυόμενων υγρών

η κατανομή τους στις δύο φάσεις I, II, ισχύουν δηλ. οι εξισώσεις

$$n = n_\alpha + n_\beta \quad (8)$$

$$n_\alpha = n_\alpha^I + n_\alpha^{II} \quad (9\alpha)$$

και $n_\beta = n_\beta^I + n_\beta^{II} \quad (9\beta)$

όπου n_α^I , n_α^{II} (ή n_β^I , n_β^{II}) ο αριθμός των moles του συστατικού A (ή B) στις φάσεις I και II αντίστοιχα.

Εάν n^I , n^{II} είναι ο αριθμός των moles και των δύο συστατικών (A, B) που υπάρχουν στις φάσεις I, II αντίστοιχα μεταξύ των οι εξισώσεις,

$$n = n^I + n^{II} \quad (10)$$

$$n^I = n_\alpha^I + n_\beta^I \quad (10\alpha)$$

και $n^{II} = n_\alpha^{II} + n_\beta^{II} \quad (10\beta)$

Επίσης, εάν συμβολίσομε ως:

x_α , το γραμμομοριακό κλάσμα του A στο συνολικό σύστημα

x_α^I , » » » του A στην φάση I

x_α^{II} , » » » του A στην φάση II

τότε τα τμήματα $\alpha_1 \alpha_1^I$ και $\alpha_1 \alpha_1^{II}$ της συνδετικής γραμμής $\alpha_1^I \alpha_1 \alpha_1^{II}$ παριστούν τις διαφορές των γραμμομοριακών κλασμάτων:

$$\alpha_1 \alpha_1^{II} = x_\alpha - x_\alpha^{II} = \frac{n_\alpha}{n} - \frac{n_\alpha^{II}}{n^{II}} \quad (11)$$

$$\alpha_1 \alpha_1^I = x_\alpha^I - x_\alpha = \frac{n_\alpha^I}{n^I} - \frac{n_\alpha}{n} \quad (12)$$

Επομένως πολλαπλασιάζοντας τους όρους των εξισώσεων (11), (12) επί n^I και n^{II} αντίστοιχα και διαιρώντας κατά μέλη έχομε,

$$\frac{\alpha_1 \alpha_1^{\text{II}}}{\alpha_1 \alpha_1^{\text{I}}} = \frac{n^{\text{I}} \left(\frac{n_{\alpha}}{n} - \frac{n_{\alpha}^{\text{II}}}{n^{\text{II}}} \right) n^{\text{II}}}{n^{\text{II}} \left(\frac{n_{\alpha}^{\text{I}}}{n^{\text{I}}} - \frac{n_{\alpha}}{n} \right) n^{\text{I}}}$$

Αντικαθιστώντας τα n_{α} , n από τις εξισώσεις (9) και (11) έχομε,

$$\frac{\alpha_1 \alpha_1^{\text{II}}}{\alpha_1 \alpha_1^{\text{I}}} = \frac{n^{\text{I}}}{n^{\text{II}}} \quad (14)$$

Δηλ. ο λόγος του αριθμού των γραμμομορίων (και των δύο συστατικών) που υπάρχουν στην φάση I δια του αριθμού των γραμμομορίων της φάσεως II σε δεδομένη θερμοκρασία T_1 ισούται προς τον λόγο των τμημάτων που διαιρείται η συνδετική γραμμή ($\alpha_1^{\text{I}} \alpha_1^{\text{II}}$) στην θερμοκρασία T_1 από το σημείο που αντιστοιχεί στο γραμμομοριακό κλάσμα που εκφράζει την συνολική σύνθεση του συστήματος (και των δύο φάσεων). Η σχέση (14) αποτελεί τον κανόνα του μοχλού.

Παράδειγμα

Μίγμα από δύο μερικώς μιγνύομενα υγρά A, B έχει σύνθεση που εκφράζεται από τα γραμμομοριακά κλάσματα των συστατικών του $x_A = 0,53$ και $x_B = 0,47$ σε θερμοκρασία 293 K. Να ευρεθεί η αναλογία του αριθμού των γραμμομορίων που υπάρχει σε κάθε φάση εφόσον είναι γνωστή η καμπύλη διαλυτότητας (σχήμα 9) σε διάγραμμα φάσεων, συνθέσεως -θερμοκρασίας των δύο αυτών συστατικών.

Από το διάγραμμα του σχήματος 9 προκύπτει ότι στη σύνθεση $x_B = 0,47$ και στην θερμοκρασία 293 K, τα δύο συστατικά σχηματίζουν μίγμα δύο φάσεων (σημείο K) όπου μία φάση (II) από το συστατικό A σε περίσσεια περιγράφεται από το σημείο A και έχει σύνθεση στην οποία $x_B = 0,38$ (συνολικά n^{II} moles των A και B), η δε άλλη φάση (II) από το συστατικό B σε περίσσεια περιγράφεται από το σημείο B και έχει σύνθεση στην οποία $x_B = 0,75$ (συνολικά n^{I} moles των A και B).

Δι' εφαρμογής του κανόνα του μοχλού έχομε,

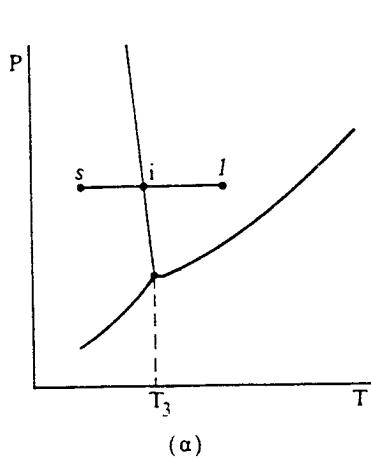
$$\frac{KA}{KB} = \frac{0.47 - 0.38}{0.75 - 0.47} = \frac{n^{\text{II}}}{n^{\text{I}}} \quad \text{ή} \quad \frac{n^{\text{II}}}{n^{\text{I}}} = \frac{0.09}{0.28}$$

δηλ. στην φάση όπου έχομε περίσσεια του συστατικού A περιέχονται 0.09 moles των A και B και στην φάση με περίσσεια του συστατικού B περιέχονται 0.28 moles των A και B.

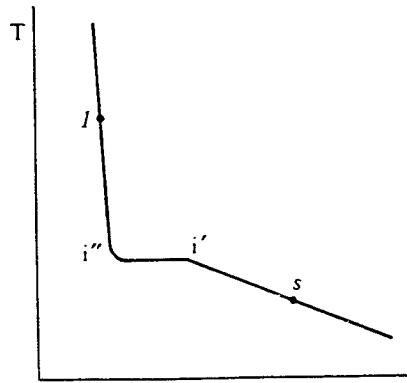
Θερμική ανάλυση

Η θερμική ανάλυση αποτελεί μέθοδο μελέτης των διαγραμμάτων φάσεων και στηρίζεται στην μεταβολή της ενθαλπίας μιας ουσίας κατά την πρώτης τάξεως μεταβολή φάσεως. Στην μέθοδο αυτή η ουσία αρχικά θερμαίνεται και ακολούθως αφήνεται να ψυχθεί ενώ λαμβάνονται μετρήσεις της θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου υπό σταθερή πίεση.

Στην περίπτωση συστήματος ενός συστατικού, ισοβαρής ψύξης από την κατάσταση I της υγράς φάσεως στην κατάσταση s της στερεάς (σχήμα 10α) αντιστοιχεί στην μεταβολή li"i's στο διάγραμμα T = f(t) (σχήμα 10β). Κατά την μεταβολή φάσεως στο σημείο i εκλύε-



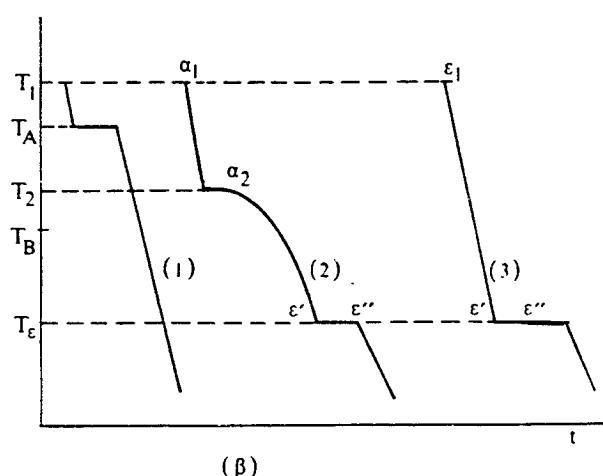
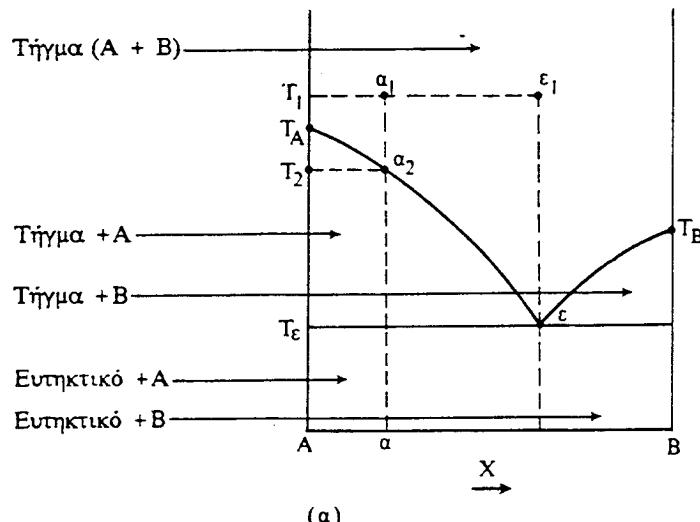
(α)



(β)

Σχήμα 10. α) Διάγραμμα φάσεων καθαρής ουσίας
β) Καμπύλη ψύξεως

ται θερμότητα. Έως ότου συμπληρωθεί η μεταβολή και οι δύο φάσεις συνυπάρχουν στην ίδια θερμοκρασία, γεγονός που αποδίνεται με το ευθύγραμμο τμήμα i'i" της $T = f(t)$.



Σχήμα 11. α) Διάγραμμα φάσεων μίγματος δύο στερεών ουσιών
β) Καμπύλες ψύξεως

Σε σύστημα δύο συστατικών (περίπτωση διαγράμματος φάσεων υγρού-στερεού), η ψύξη τηγμάτων συνθέσεως α και ε παρουσιάζεται στο σχήμα 11. Κατά την ψύξη τήγματος συνθέσεως α (σχήμα 11β) από την θερμοκρασία T_1 ως την θερμοκρασία T_2 θα βρίσκεται στην υγρά φάση (διεργασία a_1a_2). Η θερμοκρασία T_2 στην οποία αρχίζει η πήξη του συστατικού Α ονομάζεται θερμοκρασία (σημείο) μεταπτώσεως. Η ταχύτητα ψύξεως (καμπύλη (2) - σχήμα 11β) ελαττώνεται εν σχέσει μ' αυτή του καθαρού συστατικού (καμπύλη (1) - σχήμα 11β) ως αποτέλεσμα της εκλύσεως της θερμότητας πήξεως. Στο σημείο ε το μίγμα του "τήγματος + Α" στερεοποιείται πλήρως στην θερμοκρασία T_e που ονομάζεται ευτηκτική. Το ευθύγραμμο τμήμα $\varepsilon'\varepsilon$ " (σχήμα 11β) οφείλεται στον χρόνο που απαιτείται για την στερεοποίηση του μίγματος δηλ. για την μετάβαση της φάσεως "τήγμα + Α" → ευτηκτικό + Α" που πραγματοποιείται υπό σταθερή θερμοκρασία T_e , και ονομάζεται "ευτηκτική στάση".

Η μελέτη των ευτηκτικών μιγμάτων συμβάλλει σημαντικά στην παρασκευή και στις ιδιότητες κυρίως των κραμάτων, αλλά και άλλων μιγμάτων όπως η ευτηκτικό μίγμα άλατος και ύδατος.

Συστήματα τριών συστατικών

Ο νόμος των φάσεων σε σύστημα τριών συστατικών δίνει τέσσερεις βαθμούς ελευθερίας, δεδομένου ότι $c = 3$ και όταν $p = 1$ τουλάχιστον, έχομε,

$$f = 3 - 1 + 2 = 4$$

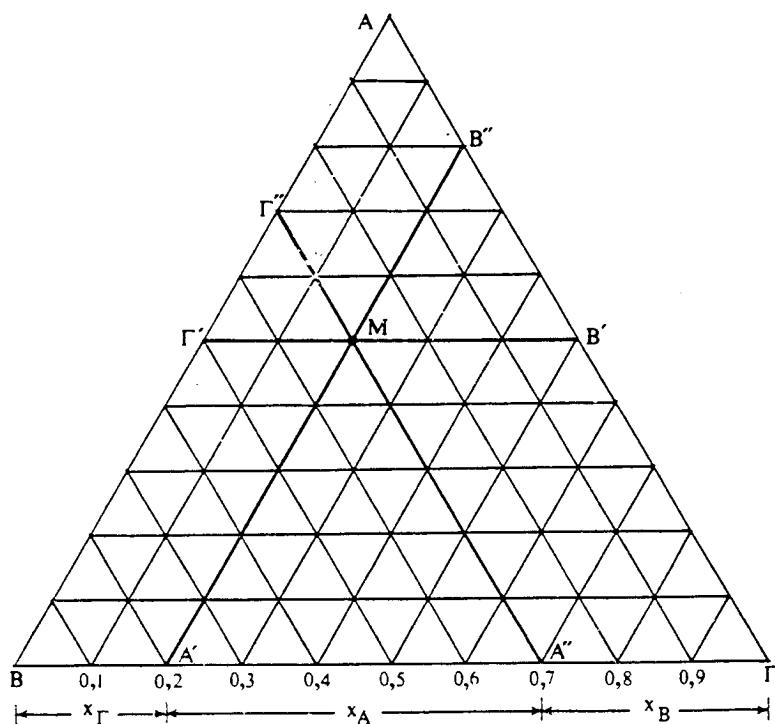
Οι ανεξάρτητες μεταβλητές είναι επομένως η πίεση, η θερμοκρασία και τα γραμμομοριακά κλάσματα των δύο μόνον εκ των τριών συστατικών Α, Β, Γ δεδομένου ότι,

$$x_A + x_B + x_\Gamma = 1 \quad (15)$$

Εάν η πίεση και η θερμοκρασία διατηρούνται σταθερές απαιτείται για τον χαρακτηρισμό του συστήματος μόνον η σύνθεση του μίγματος.

Το διάγραμμα φάσεων που θα απεικονίζει τις μεταβολές της συνθέσεως του μίγματος των τριών συστατικών παριστάνεται σε

τριγωνικό σύστημα συντεταγμένων το οποίο θα πρέπει να ικανοποιεί την συνθήκη (15). Ένα τέτοιο σύστημα αποτελεί ισόπλευρο τρίγωνο του οποίου οι κορυφές παριστάνουν τα καθαρά συστατικά και το μήκος των πλευρών του θεωρείται μονάδα. Τα σημεία που βρίσκονται στις πλευρές του τριγώνου παριστάνουν μίγματα των συστατικών που κατέχουν τις κορυφές της αντίστοιχης πλευρᾶς δηλ., το τρίτο συστατικό δεν περιέχεται στο μίγμα. Σημείο στο εσωτερικό του τριγώνου απεικονίζει σύνθεση του μίγματος και εκ των τριών συστατικών (σχήμα 12).



Σχήμα 12. Τριγωνικό σύστημα συντεταγμένων προς απεικόνιση διαγράμματος φάσεων τριών συστατικών.

Έστω σημείο M στο εσωτερικό του τριγώνου. Το άθροισμα των ευθυγράμμων τμημάτων MA' , MB' , $M\Gamma'$ που φέρονται από το σημείο αυτό παράλληλα προς τις πλευρές, σύμφωνα με την γεωμετρία, ισούται με την πλευρά του ισοπλεύρου τριγώνου δηλ. με μονάδα,

$$MA' + MB' + MG' = 1$$

Τα τμήματα MA' , MB' , MG' παριστάνουν αντίστοιχα τα γραμμομοριακά κλάσματα των συστατικών A , B , G δηλ. το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού A στο μίγμα ισούται προς το τμήμα της απέναντι του A πλευράς που ορίζεται μεταξύ των παραλλήλων που φέρονται από το σημείο M που παριστά το σύστημα, προς τις πλευρές που έχουν κορυφή το A , δηλ.,

$$x_A = A'A'', \quad x_B = B'B'', \quad x_G = G'G''$$

ή λόγω των ομοίων τριγώνων,

$$x_A = A'A'', \quad x_B = A''G, \quad x_G = BA'$$

Αντιθέτως αν γνωρίζουμε τα γραμμομοριακά κλάσματα x_A , x_B , x_G των τριών συστατικών βρίσκομε το σημείο που απεικονίζει την σύνθεση του μίγματος στο εσωτερικό του τριγώνου. Συγκεκριμένα, στην πλευρά BG αρχίζοντας από το B ορίζομε τμήμα ίσο με το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού G , ομοίως στην ίδια πλευρά BG αρχίζοντας από το G ορίζομε τμήμα ίσο με το γραμμομοριακό κλάσμα του B , το υπόλοιπο δε τμήμα της BG (μεσαίο) αποτελεί το γραμμομοριακό κλάσμα του A .

Αν από την κορυφή A φέρομε την ευθεία που διέρχεται από το σημείο M και καταλήγει στην απέναντι πλευρά στο σημείο A'' (σχήμα 13) παρατηρούμε ότι όλα τα σημεία της ευθείας αυτής παριστούν συνθέσεις όπου ο λόγος των ποσοτήτων των συστατικών B , G είναι σταθερός ενώ μεταβάλλεται η ποσότητα του τρίτου συστατικού A . Το συμπέρασμα αυτό προκύπτει γεωμετρικά από τις ιδιότητες των σχηματιζομένων ομοίων τριγώνων. Από το σχήμα 13 βλέπομε ότι, στο σημείο A' :

$$x_G = BB', \quad x_B = GG', \quad x_A = B'G'$$

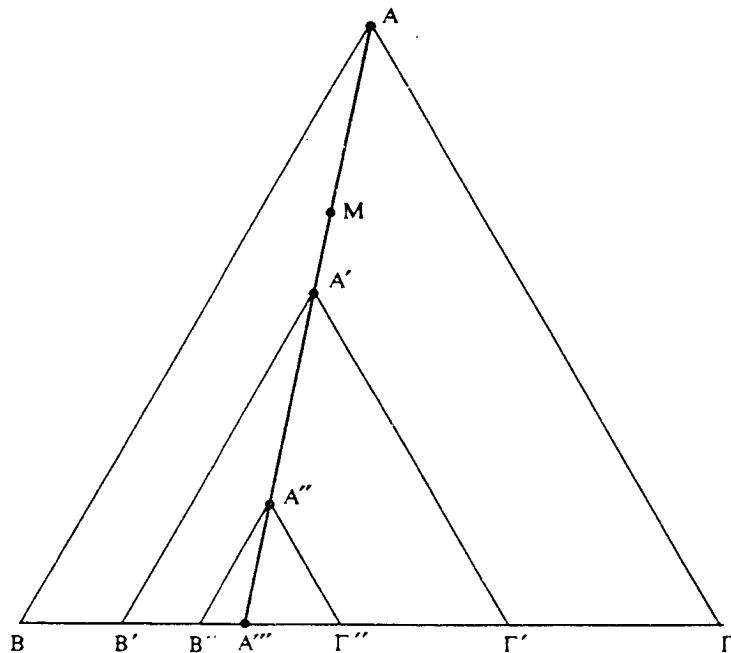
στο σημείο A'' :

$$x_G = BB'', \quad x_B = GG'', \quad x_A = B''G''$$

Επομένως

$$\frac{BB'}{\Gamma\Gamma'} = \frac{BB''}{\Gamma\Gamma''} = \frac{BA'''}{\Gamma A'''}$$

Από το σημείο A'' προς το A' η αναλογία των γραμμομοριακών κλασμάτων x_B, x_Γ παραμένει σταθερή ενώ αυξάνεται το γραμμομοριακό κλάσμα x_A . Αντίθετα κάθε σημείο της παράλληλης προς τη βάση $B\Gamma$ απεικονίζει σύστημα με σταθερή ποσότητα (περιεκτικότητα) από το συστατικό A και μεταβλητές ποσότητες από τα δύο άλλα συστατικά.



Σχήμα 13. Τριγωνικό σύστημα συντεταγμένων που δείχνει σταθερή αναλογία των x_B, x_Γ των σημείων επί της AA'' .

Διαγράμματα φάσεων συστημάτων τριών υγρών συστατικών

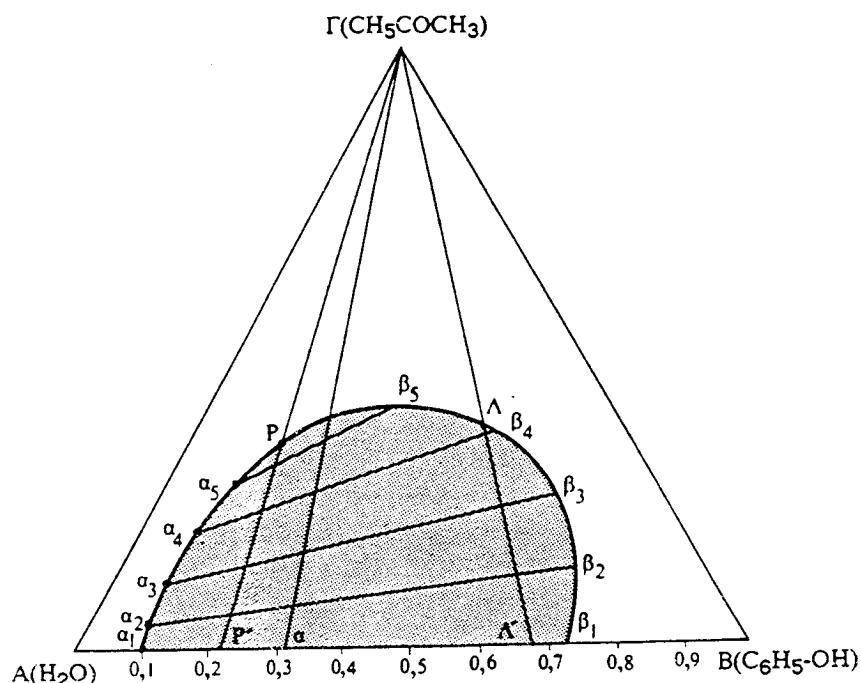
Από τα διαγράμματα φάσεων συστημάτων τριών συστατικών θα αναφερθούμε μόνο στην απλή περίπτωση τριών υγρών συστατικών.

Ανάλογα με την διαλυτότητα (πλήρη ή περιορισμένη) που παρουσιάζουν τα υγρά μεταξύ τους, διακρίνομε τις εξής περιπτώσεις:

α) Ένα ζεύγος υγρών περιορισμένης διαλυτότητας

Στην περίπτωση αυτή ανήκει το σύστημα ύδωρ, φαινόλη, ακετόνη. Τα συστατικά ακετόνη-ύδωρ και ακετόνη-φαινόλη διαλύονται σε κάθε αναλογία ενώ τα συστατικά φαινόλη-ύδωρ παρουσιάζουν περιορισμένη διαλυτότητα σε θερμοκρασίες κάτω της κρίσιμης θερμοκρασίας διαλύσεως.

Κατά την ανάμιξη ύδατος και φαινόλης σε θερμοκρασία 30°C και εφόσον οι ποσότητες της υπερβαίνουν την αμοιβαία τους διαλυτότητα σχηματίζονται δύο συζυγείς φάσεις από τις οποίες η υδατική περιέχει 92% ύδωρ και 8% φαινόλη, η δε φαινολική περιέχει 30% ύδωρ και 70% φαινόλη (σχήμα 14).



Σχήμα 14. Διάγραμμα φάσεων συστήματος $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{COCH}_3-\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$.

Στο σχήμα 14 τα συστατικά που διαλύονται μερικώς μεταξύ τους ($H_2O-C_6H_5OH$) έχουν τοποθετηθεί στις κορυφές της βάσεως του τριγώνου (κορυφές A, B αντίστοιχα) ενώ το συστατικό που διαλύεται πλήρως (CH_3COCH_3) και στα δύο άλλα υγρά έχει τοποθετηθεί στην απέναντι της βάσεως κορυφή Γ.

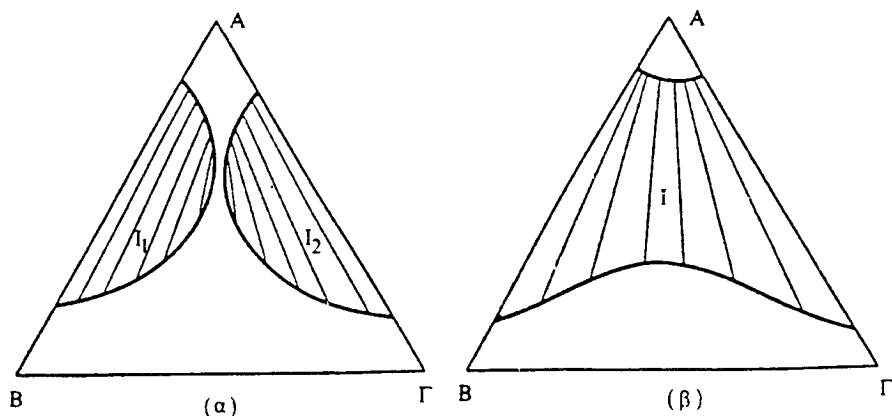
Προσθέτοντας ακετόνη στο διάλυμα με τις δύο αυτές φάσεις, του οποίου η συνολική σύνθεση περιγράφεται από το σημείο α (σχήμα 14) ενώ η σύνθεση κάθε στοιβάδας βρίσκεται δι' εφαρμογής του κανόνα του μοχλού, αυξάνεται η διαλυτότητα της φαινόλης στην υδατική φάση καθώς και η διαλυτότητα του ύδατος στην φαινόλη, ενώ η ακετόνη κατανέμεται ασύμμετρα στις δύο φάσεις. Η αύξηση της διαλυτότητας που προκαλείται από την ακετόνη εξαρτάται από την σχετική αναλογία των τριών συστατικών. Κατά τη συνεχή προσθήκη ακετόνης θα έλθει στιγμή όπου οι δύο φάσεις εξαφανίζονται και το διάλυμα γίνεται ομοιογενές. Αν η συνολική αρχική σύνθεση μίγματος ύδατος-φαινόλης είναι διαφορετική από αυτήν του σημείου α, η προσθήκη ακετόνης θα οδηγήσει στην πλήρη ανάμειξη των δύο φάσεων και την δημιουργία μιας φάσεως σε διαφορετική αναλογία των τριών συστατικών που θα παριστάνεται από διαφορετικό σημείο εντός του διαγράμματος. Τα σημεία όπου οι δύο φάσεις μεταπίπτουν σε μία ορίζουν την καμπύλη διαλυτότητας. Σημεία εντός της καμπύλης παριστούν συνθέσεις μίγματος που αποτελείται από δύο φάσεις ενώ σημεία εκτός της καμπύλης παριστούν συνθέσεις μιας φάσεως. Η σύνθεση των δύο φάσεων κατά την προσθήκη ακετόνης στο μίγμα συνθέσεως α, μεταβάλλεται κατά την αλληλουχία των ευθειών $\alpha_1\beta_1$, $\alpha_2\beta_2$, $\alpha_3\beta_3$ κλπ που ονομάζονται συζυγείς ευθείες και οι οποίες δεν είναι παράλληλες εφόσον η ακετόνη κατανέμεται ασύμμετρα στις δύο φάσεις, έως ότου τελικά εμφανισθεί μία μόνον φάση στο σημείο P (σχήμα 14), το οποίο ονομάζεται "κρίσιμο ισόθερμο σημείο" του συστήματος. Αν από την κορυφή του τριγωνικού διαγράμματος Γ φέρομε την GP, το σημείο τομής με την βάση P' καθορίζει την αναλογία υπό την οποία τα συ-στατικά $H_2O-C_6H_5OH$ αποτελούν την σύνθεση στο κρίσιμο σημείο. Αν σχηματίσουμε μίγμα από τα δύο συστατικά (H_2O και C_6H_5OH) υπό την αναλογία P' θα έχουμε προφανώς δύο φάσεις. Προσθήκη CH_3COCH_3 από μίγμα αυξάνει τον όγκο και των δύο φάσεων οι οποίες συνεχώς συνυπάρχουν έως το σημείο P όπου εξαφανίζονται ταυτόχρονα και εμφανίζεται μια μόνο

φάση. Αντίθετα αν σχηματίσουμε μίγμα από τα συστατικά H_2O , C_6H_5OH σε άλλες αναλογίες εκτός της P' (πχ. σύνθεση Λ'), προσθήκη CH_3COCH_3 οδηγεί στην μείωση της μιας φάσεως, έως ότου στο σημείο Λ παραμείνει η άλλη.

Αυξανόμενης της θερμοκρασίας το εμβαδόν που περικλείεται από την καμπύλη διαλυτότητας ελαττώνεται και στην θερμοκρασία όπου τα μερικά μιγνύόμενα υγρά αναμιγνύονται πλήρως (κρίσιμη θερμοκρασία διαλύσεως) η καμπύλη διαλυτότητας έχει ένα μόνο κοινό σημείο επί της πλευράς που παριστά την σύνθεση ύδατος-φαινόλης. Σε ακόμη μεγαλύτερες θερμοκρασίες η καμπύλη διαλυτότητας εκφυλίζεται σε σημείο.

β) Δύο ζεύγη υγρών περιορισμένης διαλυτότητας

Εάν από τα τρία συστατικά το ζεύγος B-Γ αναμιγνύεται πλήρως ενώ τα ζεύγη A-B και B-Γ αναμιγνύονται μερικώς το τριγωνικό διάγραμμα έχει την μορφή του σχήματος 15.

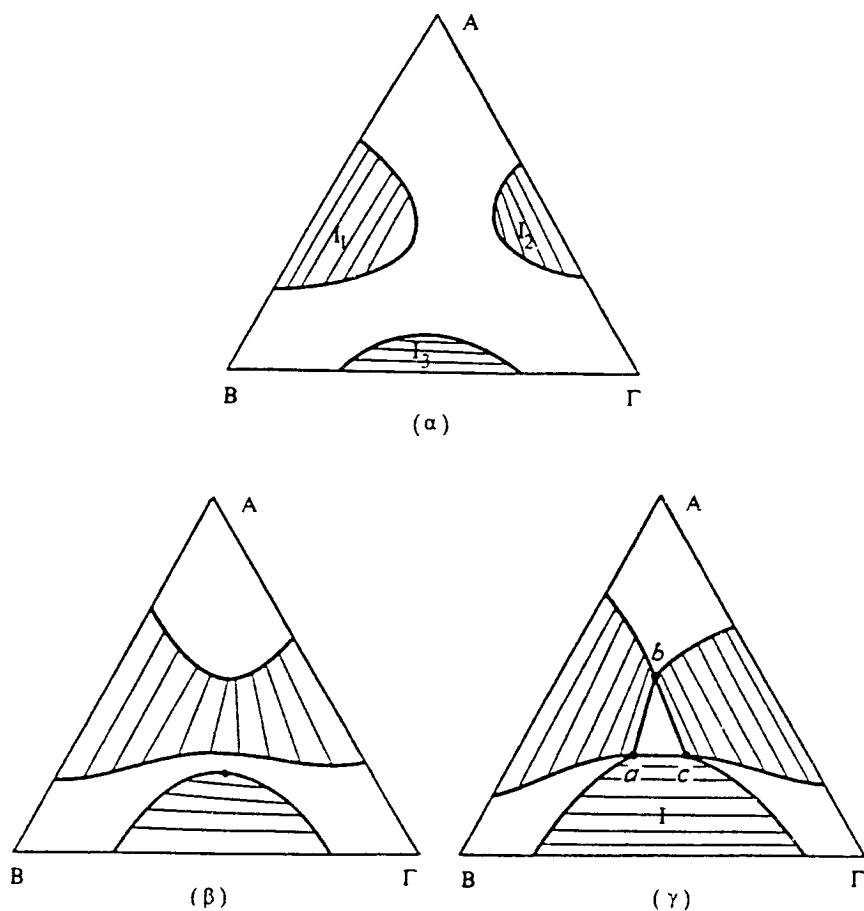


Σχήμα 15. Τριγωνικό διάγραμμα φάσεων τριών συστατικών όπου δύο ζεύγη είναι περιορισμένης διαλυτότητας A-B και B-Γ. α) σε θερμοκρασία T_1 β) σε θερμοκρασία T_2 όπου $T_1 > T_2$.

Στις περιοχές που περικλείονται μεταξύ των πλευρών του τριγώνου και των καμπυλών διαλυτότητας I_1, I_2 συνυπάρχουν δύο φάσεις. Εκτός των καμπυλών διαλυτότητας τα σημεία παριστούν συνθέσεις που

αποτελούν μια φάση. Αν μειωθεί η θερμοκρασία, η διαλυτότητα μειώνεται και οι δύο περιοχές που συνυπάρχουν οι δύο φάσεις διευρυνόμενες σχηματίζουν μία ενιαία περιοχή I. Διάγραμμα φάσεων της μορφής αυτής εμφανίζει το σύστημα ηλεκτρικού νιτριλίου (Α), ύδατος (Β), αιθυλικής αλκοόλης (Γ).

γ) Τρία ζεύγη υγρών περιορισμένης διαλυτότητας.



Σχήμα 16. Τριγωνικό διάγραμμα φάσεων τριών συστατικών όπου τρία ζεύγη είναι περιορισμένης διαλυτότητας κατά την σταδιακή ελάττωση της θερμοκρασίας $T_1 > T_2 > T_3$. α) σε T_1 β) σε T_2 γ) σε T_3 .

Στην περίπτωση όπου και τα τρία υγρά παρουσιάζουν περιορισμένη αμοιβαία διαλυτότητα το τριγωνικό διάγραμμα φάσεων παρουσιάζει την μορφή του σχήματος 16.

Στις περιοχές που περικλείονται μεταξύ των πλευρών του τριγώνου και των καμπυλών διαλυτότητας I_1 , I_2 , I_3 συνυπάρχουν δύο φάσεις. Η περιοχή εκτός των καμπυλών διαλυτότητας αποτελείται από σημεία που απεικονίζουν συνθέσεις μιας φάσεως. Αν μειωθεί η θερμοκρασία, τα εμβαδά που περικλείονται από τις καμπύλες διαλυτότητας αυξάνονται λόγω μειώσεως της διαλυτότητας με αποτέλεσμα τα τρία εμβαδά να τέμνονται και η εσωτερικά αποκοπτόμενη περιοχή να αποτελεί περιοχή υπάρξεως τριών φάσεων.

Βιβλιογραφία

- 1) "Χημική Θερμοδυναμική" Θ. Γιαννακόπουλου Αθήνα, 1974.
- 2) "Physical Chemistry" G.W. Castellan, Addison-Wesley Publ. Co., 2nd ed., 1990.
- 3) "Physical Chemistry" P.W. Atkins, Oxford University Press, 4th ed., 1981.
- 4) "Επιλογή Εργαστηριακών Ασκήσεων Φυσικοχημείας" Θ. Γιαννακόπουλου, Αθήνα 1951.
- 5) "Laboratory Manual of Physical Chemistry" W.J. Popiel, The English Universities Press Ltd., 1964.
- 6) "Experiments in Physical Chemistry" D. Shoemaker, C. Garland and J. Nibler, Mc Graw Hill Int. Ed., 5th ed., 1989.