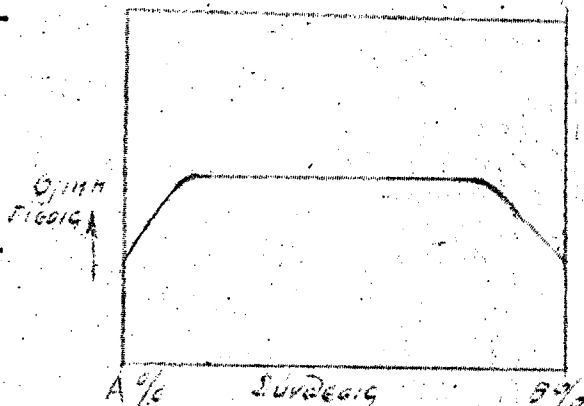


ΥΓΡΑ ΠΕΡΙΩΡΙΣΜΕΝΗΣ ΑΜΟΙΒΑΙΑΣ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΟΣ
ΚΡΙΣΙΜΟΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΔΙΑΛΥΣΕΩΣ

Ε ί σ α γ ω γ ή. Εάν δύο υγρά έλθουν εις έπαφήν θά εξαρτηθῆ εκ τῆς φύσεως τούτων καί τῆς θερμοκρασίας εάν θά αποτελέσουν έν ομοιογενές μίγμα ἢ δύο σαφῶς διά οριακῆς έπιφανείας χωριζομένας στοιβάδας. Αναλόγως τῆς τοιαύτης ἢ τοιαύτης ὡς ἄνω συμπεριφοράς ὀμιλοῦμεν περιπλήρους ἢ περιωρισμένης μίξεως. Βεβαίως υπάρχουν καί υγρά πρακτικῶς μή μιγνύμενα (ὔδωρ-ὔδραργυρος).

Διά τὰς δύο πρώτας τούλάχιστον κατηγορίας δέν ὑφίσταται θεμελιώδης διαφορά. Ἡ περιωρισμένη ἢ ἀπεριόριστος ἀμοιβαία διαλυτότης δύο υγρῶν εἶναι ἀπλῶς συνάρτησις τῆς θερμοκρασίας.

Εάν μικρά ποσότης ἀνιλίνης προστεθῆ εἰς ὔδωρ αὕτη διαλύεται τελείως. Εάν ὅμως ἐξακολουθήσῃ ἢ προσθήκη ἀνιλίνης (ἰσοθέρμως) φθάνομεν εἰς τήν κατὰστασιν κεκορεσμένου διαλύματος καί περαιτέρω προσθήκη δέν διαλύεται πλέον, ἀλλά αποτελεί νέαν στοιβάδα. Ἡ



Σχήμα 1.

νεοδημιουργηθεῖσα στοιβάς ἀποτελεῖ ἀντιστρόφως κεκορεσμένον διάλυμα ὕδατος εἰς ἀνιλίνην.

Αἱ δύο έν ἰσορροπία στοιβάδες ὀνομάζονται συζυγή διαλύματα. Οὕτω εἰς ἐκάστην θερμοκρασίαν ἔχομεν δύο τιμάς διαλυτότητος. Ἡ μία ἀντιπροσωπεύει τήν διαλυτότητα τῆς ἀνιλίνης εἰς ὔδωρ, ἡ ἕτέρα δέ τοῦ ὕδατος εἰς ἀνιλίνην. Μία τρίτη στοιβάς ἀποκλείεται νά ἐμφανισθῆ εἰς τό σύστημα συμφάνως πρός τόν νόμον τῶν φάσεων. Εἰς τήν σχέσιν $P+F=C+2$ εάν ὀρισθῆ τούλάχιστον ἡ θερμοκρασία, ὁ ὀλικός ἀριθμός τῶν φάσεων εἶναι 3.

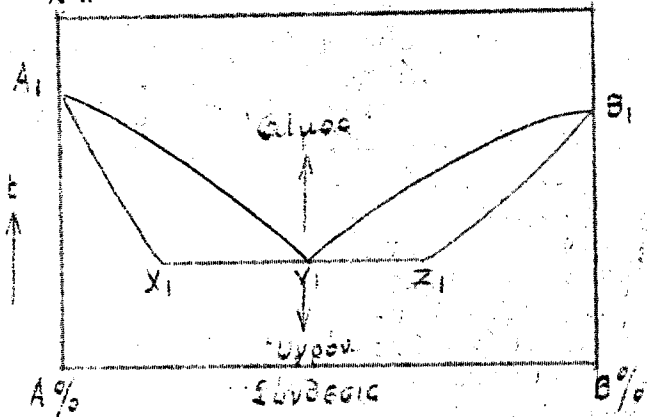
Εκ τούτων μία ἀέριος καί δύο υγρά.

Ἡ καμπύλη συνθέσεως -τάσεως ἀτμῶν ἔχει τήν μορφήν τοῦ σχ.1. Διακρίνομεν δηλ. τρία μέρη, δύο εἰς τὰ οποῖα ἡ τάσις ἀτμῶν ἐξαρτᾶται ἀπό τήν σύνθεσιν καί ἀνταποκρίνονται εἰς τὰ ἀκόρεστα διαλύματα, καί έν ἀν-

ταποκρινόμενον εις την ύπαρξιν δύο στοιβάδων. Ἀμφότεραι αἱ περιπτώσεις εἶναι ἐν συμφωνίᾳ μέ τον νόμον τῶν φάσεων. Αἱ μερικάί πιέσεις ἐκάστου τῶν συστατικῶν ὑπεράνω τῶν δύο στοιβάδων εἶναι αἱ αὐταί. Τοῦτο ἀποτελεῖ θεωρητικὴν ἀναγκαιότητα διὰ τὴν συνύπαρξιν τῶν δύο φάσεων ἐν ἰσορροπίᾳ.

Διὰ τὴν ἀπόσταξιν τοιοῦτων συστημάτων ἐνδία φέρουν κυρίως αἱ καμπύλαι σημείου ζέσεως-συνθέσεως. Αἱ ἐδῶ διακρίνομεν τρεῖς περιπτώσεις. Μία τούτων δίδεται εἰς τὸ σχῆμα 2.

Ἀποτελεῖ φυσικὰ ἀναστροφήν τῆς καμπύλης συνθέσεως-τάσεως ἀτμῶν (σχ.1). Ἐκ τῆς διερευνήσεως τῆς καμπύλης ταύτης προκύπτει ὅτι διὰ συνθέσεις ὑγρᾶς φάσεως ἀνταποκρινόμενας εἰς τὰς ἀκορέστους περιοχὰς διὰ κλασματικῆς ἀποστάξεως θὰ παραμείνῃ εἰς τὸν κλασματῆρα ἀντιστοίχως πρὸ ἐν τῶν δύο συστατικῶν εἰς καθαρὰν κατάστασιν, ἐνῶ θὰ ἀποστάξῃ τελικῶς ἀτμὸς συνθέσεως ἀνταποκρινομένης εἰς τὴν σημείον τομῆς τῶν καμπύλων συνθέσεως ὑγρᾶς καὶ ἀερίου φάσεως. Τοῦτο συμπυκνούμενον θὰ χωρισθῇ εἰς δύο στοιβάδας συνθέσεως ἀνταποκρινομένης εἰς τὰ σημεῖα χ_1 καὶ z_1 .



Σχῆμα 2

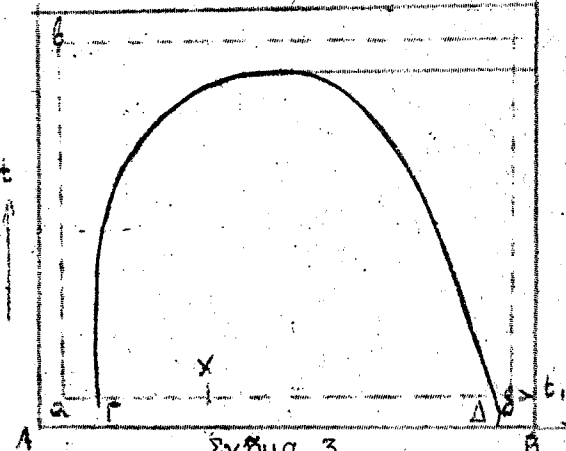
Πρακτικῶς καὶ θεωρητικῶς εἶναι δυνατὴ ἡ ἐμφάνισις ἐτέρων δύο μορφῶν διαγραμμάτων τῶν ἐποίων ἢ διερευνήσις εἶναι ἀπλῆ. Εἰς μίαν τῶν περιπτώσεων εἶναι δυνατὸς πλήρης διαχωρισμὸς τῶν συστατικῶν παρὰ τὸν σχηματισμὸν δύο στοιβάδων,

Ἡ ἰσορροπία μεταξύ τῶν δύο στοιβάδων δύναται νὰ παραλληλισθῇ μέ τὴν ἰσορροπίαν ὑγρᾶς-ἀερίου φάσεως συστήματος ἐξ ἐνός συστατικοῦ. Εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ συστήματος ἀνίλινης-ὑδατος, ὡς ἐλέχθη, εἰς ἐκάστην θερμοκρασίαν ἔχουμεν δύο συζυγῆ διαλύματα.

Ανερχομένης τής θερμοκρασίας αι συνθέσεις των συζυγών διαλυμάτων συνεχώς προσεγγίζουν καθ'όν ακριβώς τρόπον και αι πυκνότητες τής υγρής και αερίου φάσεως συστήματος έξ εγός συστατικού. Είς ώρισμένην τέλος θερμοκρασίαν αι συνθέσεις των δύο διαλυμάτων ταυτίζονται και επομένως διακρίσις μεταξύ των δύο στοιβάδων δέν είναι δυνατόν νά γίνη. Τό υγρόν παρουσιάζεται τελείως ομοιογενές, ως γνωστόν, είς τήν περίπτωσιν υγρής-αερίου φάσεως η θερμοκρασία είς ήν διακρίσις μεταξύ των δύο φάσεων δέν ύφίσταται ονομάζεται κρίσιμος θερμοκρασία. Είς τήν περίπτωσιν διφασικού υγρού συστήματος η θερμοκρασία, είς ήν αι δύο στοιβάδες αντικαθίστανται υπό μιάς, ονομάζεται κρίσιμος θερμοκρασία διαλύσεως και δή ανώτερα, ως έπιτυγχανομένη διά άνυψώσεως τής θερμοκρασίας του συστήματος.

Η καμπύλη συνθέσεως υγρών στοιβάδων-θερμοκρασίας (καμπύλης διαλυτότητος δίδεται είς τό σχήμα 3.)

Η έπιφάνεια ή περι-κλειομένη υπό τής καμπύλης διαλυτότητος ή κερεσμού ΓΚΔ άνταποκρίνεται είς τήν συνύπαρξιν των δύο στοιβάδων.



Σχήμα 3

Τό έκτός αυτής τμήμα είς μίαν μόνον στοιβάδα. Είναι φανερόν, ότι διά θερμοκρασίας αντιστοιχούσας υπέρ τό κρίσιμον σημείον διαλύσεως τά δύο υγρά Α και Β μίγνυνται είς όλας τάς αναλογίας. Εάν έξ αρχής ληφθῆ σύστημα όλικῆς συνθέσεως περιλαμβανομένης διά θερμοκρασίαν t_1 μεταξύ των συνθέσεων Γ και Δ, έστω Χ, τό σύστημα τουτε θα χωρισθῆ άμέσως είς δύο στοιβάδας έκάστη των οποίων θα έχη σύνθεσιν τήν άνταποκρινομένην είς τά σημεία Γ και Δ. Αί σχετικαί ποσότητες των δύο στοιβάδων θα δίδωνται υπό τής σχέσεως:

$$\frac{\text{ποσόν στοιβάδες } \Gamma}{\text{ποσόν στοιβάδος } \Delta} = \frac{\text{άπόστασις } \chi\Delta}{\text{άπόστασις } \chi\Gamma}$$

Εκ του διαγράμματος είναι φανερόν ότι εκ του σημείου α είναι δυνατόν νά φθάσωμεν τό δ. κατά δύο τρόπους: είτε δι' ίσοθέρμου προσθήκης του συστατικού

ὅποτε ἀναγκαστικῶς θά ἔχωμεν ἐνδιαμέσως ἐμφάνισιν τῶν δύο στοιβάδων ἐκάστοτε εἰς διάφορα ποσά, εἴτε δι' ἀνυψώσεως ἀρχικῶς τῆς θερμοκρασίας ὑπὲρ τὴν κρίσιμον ἔστω εἰς τὸ β, ἐν συνεχείᾳ ἰσοθέτου προσθήκῃ τοῦ συστατικοῦ Β μέχρις ἐπιτεύξεως συνθέσεως ψ καὶ ἐν συνεχείᾳ ταπεινώσεως τῆς θερμοκρασίας μέχρις τῆς ἀνταποκρινομένης εἰς τὸ δ. Διὰ τοῦ δευτέρου τούτου τρόπου παρακάμπτομεν τὴν καμπύλην ΓΚΔ καὶ επομένως καθ' ὅλην τὴν διαδρομὴν θά ἔχωμεν ὁμοιογενές ὑγρὸν ἐηλ.μίαν στοιβάδα.

Τὸ διάγραμμα εὐρίσκεται ἐν συμφωνίᾳ καὶ πρὸς τὸν νόμον τῶν φάσεων. Πρὸς ἀπλοποίησιν καθορίζομεν ἑξωτερικὴν πίεσιν σταθεράν καὶ παραμελοῦμεν τὴν ἀξριον φάσιν. Τοῦτο σημαίνει ὅτι τὸ σύστημα δέν θά εὐρίσκεται εἰς κατάστασιν πραγματικῆς ἰσορροπίας. Πλὴν ὅμως ἡ ἐπίδρασις τῆς πίεσεως εἶναι σχετικῶς μικρὰ καὶ δύναται νὰ παραμεληθῇ, ὡς συνήθως γίνεται εἰς συμπεπυκνωμένα συστήματα.

Ἀπὸ τὰ συστήματα τὰ ὑπακούοντα εἰς τὴν ἄνω διάγραμμα ἀναφέρομεν τὰ : φαινόλης-ὑδατος, φούρφουρδλης-ὑδατος, ἔξανίου-μεθυλακοδλης, διθειάνθρακος-μεθυλακοδλης, ρεσορκίνης-βενζολίου κλπ.

Εἰς ωριαμένα ζεύγη παρατηρεῖται ἀντίστροφος ἐξάρτησις διαλυτότητος ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν. Ἐν τοιαύτῃ περιπτώσει ἐπιτυγχάνεται ἡ λεγομένη κατωτέρα θερμοκρασία διαλύσεως. Τὸ διάγραμμα εἰς τοιαῦτά ζεύγη εἶναι ὅμοιον πρὸς τὸ τοῦ σχ.1. ἀλλὰ ἀντεστραμμένον. Εἰς ζεύγη ἐμφανίζοντα κατώτερον σημεῖον διαλύσεως κατὰ κανόνα ἀνευρίσκεται καὶ ἀνώτερον τριούτον, ἐφ' ὅσον φυσικὰ τοῦτο δέν εἶναι ὑψηλότερον τῶν ἀντιστοιχῶν κρίσιμων διὰ τὰ δύο συστατικά.

Παραδείγματα: Μεθυλαιθυλοκετόνη-ὑδωρ, Νικοτίνη-ὑδωρ.

Ἡ προσθήκη τρίτων οὐσιῶν εἰς τὰ ἄνω συστήματα ἔχει σημαντικὴν ἐπίδρασιν ἐπὶ τοῦ κρίσιμου σημείου διαλύσεως. Καὶ δὴ οὐσίαι διαλυόμεναι μόνον εἰς τὴν ἐν τῶν δύο συστατικῶν προκαλοῦν κατὰ κανόνα ἀνύψωσιν τοῦ κρίσιμου σημείου διαλύσεως. Ἀντιθέτως διαλυόμεναι εἰς ἀμφοτέρω ταπεινώσιν τούτου. Ἡ ἐπίδρασις καὶ ἐλαχίστων ποσοτήτων ἐπὶ τοῦ κρίσιμου σημείου διαλύσεως εἶναι αἰσθητὴ, ὥστε νὰ χρησιμοποιοῦνται αὕτη πρὸς ἔλεγχον τῆς καθαρότητος τῶν οὐσιῶν. Π.χ. ἡ μοριακὴ ἀνύψωσις τοῦ κρίσιμου σημείου διαλύσεως εἰς τὸ σύστημα φαινόλης-ὑδατος διὰ προσθήκης οὐσιῶν

διαλυτών μόνον εις την φαινόλην είναι άνθρακινόνη 216, ναφθαλίνη 216, βενζοφαινόνη 273.

Παρομοίαν επίδρασιν θά έχη και η προσθήκη ουσιών διαλυομένων μόνον εις την στοιβάδα του ύδατος π.χ. αλάτων. Εις τας περιπτώσεις ταύτας θά πρέπει να ληφθή υπ' όψιν και ο βαθμός διαστάσεως, καθ' όσον η επίδρασις τούτων είναι συνάρτησις του όλικου αριθμού σωματιδίων.

Δι' ούσιας διαλυομένας κατά ένα ποσοστόν εις άμφοτέρας τας στοιβάδας η επίδρασις των θά είναι συνάρτησις του συντελεστού κατανομής μεταξύ των δύο στοιβάδων. Εφ' όσον ο συντελεστής κατανομής πλησιάζει την μονάδα παρατηρείται άναστροφή της επίδράσεως των ουσιών επί του κρισίμου σημείου διαλύσεως, δηλ. έχομεν άντιθέτως ταπεινώσιν τούτου.

Πειραματικά μέθοδοι. Η λήψις των διαγραμμάτων του σχ.3 γίνεται διά διαφόρων μεθόδων. Εκ τούτων άπλούτεραι είναι δύο. Η αναλυτική και η συνθετική.

Η πρώτη συνίσταται εις άνάμειξιν των δύο συστατικών εις τρόπον ώστε να έμφανισθούν διά δεδομένην θερμοκρασίαν αι δύο στοιβάδες και έν συνεχεία άνάλυσιν διά λήψεως δειγμάτων έξ άμφοτέρων. Το αυτό επαναλαμβάνεται εις διαφόρους θερμοκρασίας. Τα άποτελέσματα αναγράφονται διαγραμματικώς επί χιλιοστομετρικού χάρτου μέ άξονας θερμοκρασίαν-συνθέσιν. Η μέθοδος αυτή λεονεκτεί εις το γεγονός ότι εις εκάστην θερμοκρασίαν προσδιορίζονται συγχρόνως αι συνθέσεις άμφοτέρων των συζητών διαλυμάτων, είναι όμως εφαρμοσιμος εις τας περιπτώσεις καθ' ας υπάρχει εύχερης αναλυτική μέθοδος.

Η δευτέρα, η συνθετική, έχει ως άκολουθως.

"Εστω ότι έρευνάται η άμοιβαία διαλυτότης του ζεύγους φαινόλη-ύδωρ. Έντός υαλίνου σωλήνος περιβαλλομένου υπό έτέρου προς πρόλησιν ταχείας θερμάνσεως η ψύξεως εισάγονται 10 gr. φαινόλης. Ακολουθως διά προχοΐδος προστίθενται 5cm³ ύδατος. Κλείεται διά πάματος δι' ου εισέρχεται άναδευτήρ και θερμομετρον άκριβείας 0,1°. Το όλον τοποθετείται έντός καταλλήλου λουτρού, εις την προκειμένην περίπτωση ύδατος. Το μίγμα άναδευεται ισχυράς και παρακολουθείται υπό άνύψωσιν της θερμοκρασίας του λουτρού η θερμοκρασία καθ' ην το θολόν μίγμα θά διαφανοθή. Σημειούται η θερμοκρασία και άφίεται άντιθέτως να ψυγή. Η θερμο-

κρασία εις ἣν θά ἐμφανισθῆ τί πρῶτον θόλωμα σημει-
οῦται. Ὡς ἐλαχίστη θερμοκρασία ἀμοιβαίας διαλυτό-
τητος τοῦ ζεύγους λαμβάνεται ὁ μέσος ὄρος τῶν δύο
ὡς ἄνω θερμοκρασιῶν. Τό αὐτό ἐπαναλαμβάνεται δύο ἢ
τρεις φορές καί ἐξ αὐτῶν ἐξάγεται ὁ μέσος ὄρος. Προ-
στίθενται διαδοχικῶς ἕτερα 5, 2, 2, 2, 2, 5, 5 καί 10 cm³
καί μεθ' ἐκάστην προσθήκην ἐπαναλαμβάνεται ἡ αὐτή δι-
δικασία. Τά ἀποτελέσματα ἀναγράφονται διαγραμματικῶς
ἐπί χιλιοστομετρικοῦ χάρτου καί διερευνᾶται ἡ καμπύλ-
συνθέσεως-θερμοκρασίας.

Τό αὐτό ἐπαναλαμβάνεται μετὰ προσθήκην οὐσιῶν
τό Μαφθαλίνιον, KCl κλπ. Επίδρασις τούτων ἐπί τοῦ
κρυσίμου σημείου διαλύσεως γίνεται καταφανής.