

ΝΟΜΟΣ ΤΩΝ ΦΑΣΕΩΝ

Ὡς γνωστόν τὸ γενικὸν κριτήριον τῆς θερμοδυναμικῆς ἰσορροπίας εἶναι  $(dF)_{p,T} = 0$ . Ἐφ' ὅσον δὲ τὸ σύστημα περιλαμβάνει μίαν ἢ περισσότερας φάσεις ἔχομεν ἀντιστοιχῶς ὁμογενῆ ἢ ἑτερογενῆ ἰσορροπία. Ἐάν τὴν ἑτερογενῆ ἰσορροπία θεωρήσωμεν μόνον ἀπὸ πλευρᾶς ἀριθμοῦ φάσεων καὶ συστατικῶν τότε ὁμιλοῦμεν περὶ ἰσορροπίας φάσεων.

Τὸ ἀπλούστερον παράδειγμα συστήματος εἰς τὸ ὁποῖον ἡ θερμοδυναμικὴ δύναται νὰ ἐφαρμοσθῆ εἶναι ἡ ἀπλὴ ὁμογενῆ οὐσία. Διὰ τὴν πλήρη περιγραφὴν τῆς θερμοδυναμικῆς καταστάσεως ταύτης ἀπαιτεῖται ὁ καθορισμὸς τῆς ποσότητος ἐκάστου συστατικοῦ καὶ ἐπὶ πλέον δύο ἄλλαι μεταβληταὶ ὡς π.χ. ὁ ὄγκος καὶ τὸ ἐξῶδες ἢ ἕνθαλον καὶ πρῆσις.

Ἐάν τὸ σύστημα δὲν εἶναι ὁμογενές τότε διὰ τὴν περιγραφὴν τῆς θερμοδυναμικῆς καταστάσεως τοῦ συστήματος θεωροῦμεν ὅτι τοῦτο ἀποτελεῖται ἐξ ὁμογενῶν τμημάτων (μεγάλων ἢ μικρῶν) καλουμένων φάσεων ἐκάστη τῶν ὁποίων περιγράφεται διὰ καθορισμοῦ τῆς συστάσεως καὶ ἐπαρκοῦς ἀριθμοῦ μεταβλητῶν. Ἐκάστη φάσις διαχωρίζεται τῆς ἄλλης δι' ὄρια καὶ ἐπιφανειῶν εἰς τὰς ὁποίας ἔχομεν ἀπότομον μεταβολὴν τῶν διαφόρων φυσικῶν ἰδιοτήτων.

Κατὰ ταῦτα ἐφ' ὅσον τὰ ἀέρια ἀναμιγνύονται πλήρως μεταξύ των, μίαν μόνον ἀέριον φάσις εἶναι δυνατὴ. Διὰ τὰ στερεὰ δὲν ὑπάρχει περιορισμὸς φάσεων, τὸ αὐτὸ ἰσχύει καὶ διὰ τὰ ὑγρά, θεωρητικῶς τουλάχιστον.

Ἀνεξάρτητα συστατικὰ ἐνὸς συστήματος εἶναι ὁ ἐλάχιστος ἀριθμὸς τῶν συστατικῶν διὰ τῶν ὁποίων δύναται νὰ περιγραφῆ πλήρως ἡ σύνθεσις ἐκάστης τῶν φάσεων τοῦ συστήματος.

Θεωρήσωμεν τὸ σύστημα πάγος-ὑδωρ. Τοῦτο ἀποτελεῖται ἐξ ἐνὸς μόνου συστατικοῦ ( $H_2O$ ). Θὰ πρέπει νὰ τονισθῆ ὅτι δὲν ἔχει σημασίαν ποῖον συστατικὸν ἐκλέγεται διὰ τὴν ἐκφρασίαν τῆς συστάσεως τοῦ συστήματος. Ἀντὶ π.χ.  $H_2O$  θὰ ἠδύνατο νὰ ὀρισθῆ τὸ  $H_2$  ἢ τὸ  $O_2$ , καθὼς ὁ καθορισμὸς τοῦ ἐνὸς π.χ.  $H_2$  καθορίζει καὶ τὸ ἕτερον βάσει τοῦ τύπου  $H_2 + 1/2O_2 = H_2O$ . Σημασίαν ἔχει ὁ ἐκλεγόμενος ἀριθμὸς συστατικῶν νὰ εἶναι ὁ ἐλάχιστος, διότι εἰς τὴν ἀντίθετον περιπτώσιν ὀρισμένα ἐκ τούτων θὰ ἐξαρτῶνται μεταξύ των. Ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀνεξαρτήτων συστατικῶν

είς δεδομένον σύστημα πρέπει νά παραμένῃ ὁ αὐτός καὶ νά ἐπαρῆ διὰ τόν σχηματισμόν ὄλων ὄλων τῶν φάσεων.

Ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν (πρῆσις, θερμοκρασία, συγκεντρώσεις) αἱ ὁποῖαι δύνανται ἀνεξαρτήτως νά μεταβληθοῦν χωρὶς νά μεταβληθῇ ὁ ἀριθμὸς τῶν ὑπαρχουσῶν φάσεων καλεῖται βαθμὸς ἐλευθερίας ἢ μεταβληταὶ τοῦ συστήματος. Δηλαδή ὁ βαθμὸς ἐλευθερίας παριστᾷ τόν ἐλάχιστον ἀριθμὸν τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν, ὅστις πρέπει νά ὀρισθῇ ἵνα καθορισθῇ πλήρως τὸ σύστημα.

Εἰς περίπτωσιν ὁμογενοῦς κλειστῆς φάσεως ἐξ ἑνὸς συστατικοῦ, αἱ ἀνεξάρτητοι μεταβληταὶ τῆς φάσεως εἶναι δύο μέ μεγάλην ποικιλίαν ἐκλογῆς. Αἱ ὁμογενεῖς σύστημα, δηλαδή δι' οἰανδήποτε φάσιν ἢ κατάστασιν περιγράφεται διὰ 2+C ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν : εἰς ἐν τῶν μεταβλητῶν P, T, V, H, E, S ... καὶ C ἐν τῶν  $n_1, n_2, n_3, \dots$  ἢλπ. Ἐάν ἐνδιαφερόμεθα διὰ τὰς ἐκτατινὰς ἰδιότητας τῆς φάσεως μία κατάλληλος ἐκλογή τῶν μεταβλητῶν εἶναι : T, P καὶ  $X_1, X_2, X_3, \dots, X_i$  ἔνθα  $X_1, X_2, \dots$  εἶναι τὰ γραμμομοριακὰ κλάσματα. Ἀλλά ἐξ ὀρισμοῦ διὰ τὰ γραμμομοριακὰ κλάσματα ἔχομεν  $\sum X_i = 1$ .

Ὁ ἀριθμὸς τῶν μεταβλητῶν γενικῶς διὰ τὸ σύνολον τῶν φάσεων εὐρίσκεται ὅτι εἶναι  $F = 2 + CP$ .

Ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν τοῦ συστήματος δύνανται νά εὐρεθῇ δι' ἀναζητήσεως τῶν ὑπαρχουσῶν ἐξισώσεων μεταξύ τῶν μεταβλητῶν τούτων. Ἐκάστη ἐξισώσις θά μειώσῃ τόν ἀριθμὸν τῶν μεταβλητῶν κατὰ μονάδα. Μεταξύ τῶν μεταβλητῶν ὑπάρχουν δύο τύπων ἐξισώσεις : α) ἐξισώσεις τῆς μορφῆς  $\sum X_i = 1$ . Ὁ ἀριθμὸς τῶν ἐξισώσεων τούτων εἶναι ἴσος μέ τόν ἀριθμὸν τῶν φάσεων P. β) Ἐφ' ὅσον ἔχομεν ἰσορροπίαν. θά ἔχωμεν ἐξισωσιν τῶν χημικῶν δυναμιῶν τῶν συστατικῶν 1, 2, 3 ... ἀντιστοίχως εἰς ὅλας τὰς φάσεις καὶ τὸ σύνολον τῶν ἐξισώσεων τοῦ τύπου β θά εἶναι  $C(P-1)$ . Ἄρα τὸ σύνολον τῶν ἐξισώσεων ἀμφοτέρων τῶν τύπων εἶναι  $C(P-1) + P$ . Συνεπῶς θά ἔχωμεν :

ἀριθμὸς ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν  $F =$  ἀριθμὸς μεταβλητῶν - ἀριθμὸς ἐξισώσεων.

$$\text{ἦτοι } F = 2 + CP - [C(P-1) + P] = 2 + CP - CP + C - P = C - P + 2$$

Ἡ σχέση αὕτη ἀποτελεῖ τόν νόμον τῶν φάσεων.

Ὁ νόμος τῶν φάσεων ἐρμηνεύει τὴν οὐσιώδη ὁμοιότητα μεταξύ σημείου ζέσεως καὶ πήξεως διαλυμάτων. Ἐστὼ διάλυμα NaCl εἰς ὕδωρ. Ὅταν τὸ σύστημα ζῆ ὑπὸ σταθερᾶν

πίεσιν ὁ ἀριθμὸς τῆς μεταβλητότητος εἶναι 1 (διότι ἐτέθη ἡ συνθήκη τῆς σταθερότητος τῆς πίεσεως). - Ἐπομένως εἰς ἐκάστην συγκέντρωσιν ἀντιστοιχεῖ ἓν σημεῖον ζέσεως. Ὄταν ὁμως τὸ διάλυμα συμπυκνωθῇ τόσο ὥστε νὰ καταστῇ κηκορεσμένον, τότε ἐμφανίζεται μὲν τρίτη φάσις, ἡ τοῦ στερεοῦ  $\text{NaCl}$ , καὶ ἡ μεταβλητότης τοῦ συστήματος ( $P$ -σταθερόν) καθίσταται μηδέν. Συνεπῶς τὸ κηκορεσμένον διάλυμα  $\text{NaCl}$  ἔχει σταθερόν σημεῖον ζέσεως. Δηλαδή τὸ ὕδωρ ἐξατμίζεται τὸ δὲ  $\text{NaCl}$  ἀποτίθεται ὡς κρυσταλλικὸν μετὰ ταύτην ταχύτητα ὥστε ἡ συγκέντρωσις τοῦ διαλύματος νὰ παραμείνῃ σταθερά. Ὁμοίως εἰς τὸ σημεῖον πήξεως ἡ αὐτὴ κανονικότης ἐμφανίζεται. Ὄταν τὸ διάλυμα γίνῃ ἐπαρκῶς πυκνὸν ὥστε νὰ ἀρχίσῃ νὰ ἀποβάλλεται στερεὸν  $\text{NaCl}$  τὸ σύστημα καθίσταται ἀμετάβολον καὶ τὸ  $\text{NaCl}$  καὶ ὁ πάγος σχηματίζονται ὑπὸ τὴν αὐτὴν ἀναλογίαν.

Ἐάν θεωρήσωμεν ἕτερογενές σύστημα συνιστάμενον ἀπὸ τυχαῖον ἀριθμὸν  $C$  συστατικῶν καὶ ὑποθέσωμεν ὅτι τέσσαρα ἐκ τῶν συστατικῶν τούτων εἶναι ἱκανὰ νὰ ἀντιδράσουν κατὰ τὴν ἐξίσωσιν  $n_1A_1 + n_2A_2 = n_3A_3 + n_4A_4$  καὶ ἐπὶ πλέον ὅτι ὑπάρ-

χουν  $P$  φάσεις καὶ ὅτι ἅπαντα τὰ συστατικὰ παρίστανται εἰς ὅλας τὰς φάσεις τότε, διὰ μὲν τὰ μὴ ἀντιδρῶντα συστατικὰ ἰσχύει ὅτι ὁ ὀλιγοδὸς ἀριθμὸς τῶν γραμμομορίων ἐκάστου τῶν συστατικῶν εἰς ὅλας τὰς φάσεις παραμένει σταθερός, διὰ δὲ τὰ ἀντιδρῶντα ὁ ὀλιγοδὸς ἀριθμὸς εἶναι συνάρτησις τοῦ βαθμοῦ τῆς προόδου τῆς ἀντιδράσεως. Ὡς καὶ προηγουμένως ὁ ἀριθμὸς τῶν ἐξισώσεων τοῦ τύπου  $\Sigma X_i = 1$  εἶναι ὁ αὐτὸς ἥτοι  $P$ , καὶ ὁ ἀ-

ριθμὸς τῶν ἐξισώσεων ἰσορροπίας μεταξὺ τῶν φάσεων εἶναι  $C(P-1)$ . Ἡ μόνη διαφορὰ εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν εἶναι ὅτι προστίθεται καὶ μὲν εἰσέτι ἐξίσωσις ἐκφράζουσα τὴν ἰσορροπίαν εἰς τὴν ἀντίδρασιν  $n_1A_1 + n_2A_2 = n_3A_3 + n_4A_4$ .

Συνεπῶς τὸ σύνολον τῶν ἀνεξαρτήτων ἐξισώσεων εἶναι  $C(P-1) + P + 1$ . Τὸ σύνολον τῶν μεταβλητῶν εἶναι  $CP + 2$  καὶ ἄρα ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν  $F$  εἶναι :

$$F = CP + 2 - [C(P-1) + P + 1] = (C-1) - P + 2$$

Ὁ νόμος τῶν φάσεων εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην διαφέρει κατὰ τὸ ὅτι ἔχομεν  $C-1$  ἀντὶ  $C$ . Τὸ αὐτὸ ἰσχύει καὶ ἐάν μερικὰ τῶν συστατικῶν δὲν παρίστανται εἰς ὅλας τὰς φάσεις. Βλέπομεν λοιπὸν ὅτι ὅταν ὑπάρχουν  $C$  συστατικὰ εἰς τυχαίας ποσότητας καὶ μὲν μόνον χημικὴ ἀντίδρασις, θὰ ὑπάρχῃ μὲν ἐπὶ πλέον ἐξίσωσις ἰσορροπίας καὶ ἡ μεταβλητότης τοῦ συστήματος ἐλαττοῦται κατὰ μονάδα. Εἶναι φανερόν ὅτι ἐάν ὑπάρχουν δύο

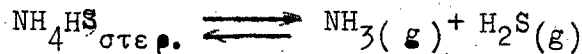
Ανεξάρτητοι χημικαί αντιδράσεις θά υπάρχουν επί πλέον δύο  
 εξισώσεις ισορροπίας και ο νόμος τῆς φάσεως καθίσταται

$$F = (C-2) - P + 2$$

Διά τ ανεξαρτητους αντιδράσεις θά ἔχωμεν γενικῶς

$$F = (C-\tau) - P + 2$$

Ἡ μέχρι τοῦδε ἐπεξεργασία ἐβασίσθη εἰς τό γεγονός ὅτι ὑ-  
 πάρχουν τρεῖς μόνον τύποι ἐξισώσεων μεταξύ τῶν μεταβλητῶν  
 T, P καί X, δηλ. ἐξισώσεις ισορροπίας φάσεων, ἐξισώσεις  
 ισορροπίας αντιδράσεως καί ἐξισώσεις τοῦ τύπου  $\Sigma X_i = 1$ .  
 Συχνά ὁμως συμβαίνει ὥστε μία χημική ἐξίσωσις λαμβάνει χώ-  
 ραν κατά τοιοῦτον τρόπον ὥστε νά ὑφίστανται πρόσθετοι ἐξι-  
 σώσεις ἐκφράζουσαι περαιτέρω περιορισμούς μεταξύ τῶν  $X_i$ .  
 Ὑποθέσωμεν π.χ. ὅτι εἰς κενωθέντα θάλαμον τοποθετῶμεν τυ-  
 χούσαν ποσότητα στερεοῦ  $NH_4HS$  καί ὅτι δημιουργοῦνται δύο  
 νέα συστατικά κατά τήν ἀντίδρασιν.



Δεδομένου ὅτι ἡ  $NH_3$  καί τό  $H_2S$  παρίστανται εἰς τήν αὐτήν  
 φάσιν (ἀέριον) ὑπάρχει πάντοτε ὁ περιορισμός ὅτι  $X_{NH_3} = X_{H_2S}$ .

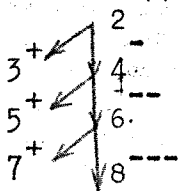
Τοῦτο συνιστᾷ ἓνα τέταρτον τύπον ἐξισώσεων ὅστις δέον νά  
 προστεθῆ εἰς τὰς ὑπολοίπους προαναφερθεῖσας.

Ἄλλο παράδειγμα προσθέτου δεσμευτικῆς ἐξισώσεως  
 μεταξύ τῶν  $X_i$  ἀποτελεῖ τό φαινόμενον τῆς διαστάσεως εἰς τὰ  
 διαλύματα. Ὑποθέσωμεν ὅτι ὑπάρχει ἑτερογενές σύστημα,  
 μία φάσις τοῦ ὁποῦ ἀποτελεῖ διάλυμα ἄλατος 2 εἰς διαλύ-  
 την 1. Ὑποθέσωμεν ἐπί πλέον ὅτι τό ἄλας διίσταται κατά τό

σχῆμα  $2 \begin{matrix} \nearrow 3+ \\ \searrow 4- \end{matrix}$  καί ὅτι ὅλα τά ἰόντα παραμένουν εἰς τό διά-

λυμα ἥτοι δέν λαμβάνει χώραν καθίζησις. Ἐχομεν ὅτι  $X_{3+} = X_{4-}$   
 ἥτις ἐκφράζει ὅτι τό διάλυμα εἶναι ἠλεκτρικῶς οὐδέτερον.

Ἐάν λαμβάνη χώραν πολλαπλῆ διάστασις κατά τό σχῆμα,



θά ὑπάρχουν τρεῖς ἀνεξάρτητοι δεσμευτικαί  
 ἐξισώσεις μεταξύ τῶν  $X_i$  ἥτοι :

$$X_3^+ = X_8^{---} + X_6^{--} + X_4^-$$

$$X_5^+ = X_8^{---} + X_6^{--}$$

$$X_7^+ = X_8^{---}$$

Προσθέτοντες τὰς ἐξισώσεις ταύτας ἔχομεν τὴν ἐξίσωσιν.

$$X_3^+ + X_5^+ + X_7^+ = 3X_8^{---} + 2X_6^{--} + X_4^-$$

ἐκφράζουσιν τὴν συνθήκην ἡλεκτροουδετερότητας τοῦ διαλύματος ἣτις φυσικὰ δὲν εἶναι ἀνεξάρτητος ἐξίσωσις. Ἄς ὀνομάσωμεν τὰς ἐξισώσεις ταύτας δεσμευτικὰς καὶ ἄς θεωρήσωμεν ὅτι Z ἐξ αὐτῶν εἶναι ἀνεξάρτητος. Ἐχομεν οὕτω συμπληρώσει κατάλογον 4 τύπων ἐξισώσεων μεταξύ T, P καὶ X,

- 1) C(P-1) ἐξισώσεις ἐκφραζούσας τὴν συνθήκην ἰσορροπίας φάσεων.
- 2) τ ἐξισώσεις ἰσορροπίας ἀντιδράσεων.
- 3) P ἐξισώσεις τοῦ τύπου  $\sum X_i = 1$ .
- 4) Z ἐξισώσεις δεσμευτικὰς.

Ἐπομένως ὁ ὅλικος ἀριθμὸς τῶν ἐξισώσεων εἶναι:

$$C(P-1) + \tau + P + Z.$$

Ὁ ὅλικος ἀριθμὸς τῶν μεταβλητῶν εἶναι CP + 2.

Ἄρα ὁ ἀριθμὸς τῆς μεταβλητότητας εἶναι

$$F = CP + 2 - [C(P-1) + \tau + P + Z] \\ = (C - \tau - Z) - P + 2$$

Ἐάν ὀρίσωμεν τὸν ἀριθμὸν συστατικῶν C' ὡς τὸν ὅλικόν ἀριθμὸν τῶν συστατικῶν μείον τὸν ἀριθμὸν τῶν ἀνεξαρτητῶν ἀντιδράσεων μείον τὸν ἀριθμὸν τῶν ἀνεξαρτητῶν δεσμευτικῶν ἐξισώσεων.

$$\text{ἢτοι } C' = C - \tau - Z.$$

τότε ὁ νόμος τῶν φάσεων γράφεται ὑπὸ τὴν αὐτὴν μορφήν ἢ  $F = C' - P + 2$ .

Προσδιορισμὸς τοῦ ἀριθμοῦ τῶν συστατικῶν.

Ὁ νόμος τῶν φάσεων ἐφαρμοζόμενος εἰς συστήματα ἐν ἰσορροπία, ἔχει τὴν μορφήν

$$P + F = C + 2$$

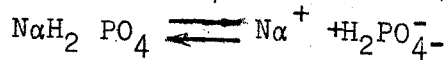
ἐνθα τὸ C παριστᾷ τὸν ἐλάχιστον ἀριθμὸν τῶν συστατικῶν τῶν

ἀπαιτουμένων διά τήν έκφρασιν τῆς συνθέσεως ἐκάστης φάσεως. Ἐν τούτοις εἶδομεν ὅτι ὁ ὅρος "συστατικόν" ἐμφανίζει περιορισμούς καί ὡς ἐν τούτου δεόν ὅπως οὔτοι ληφθοῦν ὑπ' ὄψιν ὡς π.χ. εἰς τά κρίσιμα φαινόμενα ὅτε αἱ φάσεις τείνουν νά ταυτισθοῦν ἢ ὅταν ἡ οὐσία ὑπάρχει ὑπό ἄρισμένην σχέσιν πρός ἄλλην οὐσίαν τοῦ συστήματος ὡς εἰς φαινόμενα διαστάσεως κλπ. Διά τούτο ὁ καθορισμός τοῦ ἀριθμοῦ τῶν συστατικῶν παρουσιάζει ἐυσκολίας. Θεωρήσωμεν ἑτερογενές σύστημα ἀποτελούμενον ἀπό ὑγρῶν φάσιν συνισταμένην ἀπό διάλυμα τοῦ ἁλατος  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  εἰς ὕδωρ καί ἀπό ἀέριον φάσιν ἐξ ἀτμῶν ὕδατος. Ἐφ' ὅσον ἐέν λαμβάνει χώραν καθίζησις λόγω ἀντιδράσεως μεταξύ ἁλατος καί ὕδατος ὁ, τιδήποτε ἄλλο καί ἂν ὑποθέσωμεν ὅτι λαμβάνει χώραν εἰς τό διάλυμα, ὁ ἀριθμός συστατικῶν εἶναι δύο.

1) Παραμελοῦμεν οἰανδήποτε διάστασιν. Ὑπάρχουν δύο συστατικά, δέν λαμβάνει χώραν ἀντίδρασις, ἐέν ὑπάρχουν δεσμευτικά καί ἐξισώσεις, ἄρα

$$C' = 2 - 0 - 0 = 2$$

2) Θεωροῦμεν ἀπλήν διάστασιν τοῦ ἁλατος. Ὑπάρχουν 4 συστατικά,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , μία χημική ἀντίδρασις



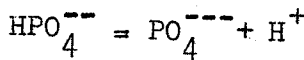
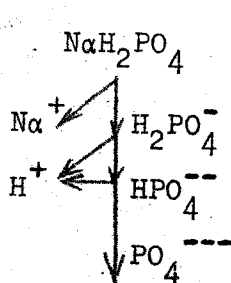
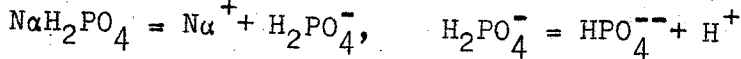
καί μία δεσμευτική ἐξίσωσις  $X_{\text{Na}^+} = X_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$

ἄρα  $C' = 4 - 1 - 1 = 2$

3) Θεωροῦμεν πολλαπλήν διάστασιν τοῦ ἁλατος:

Ὑπάρχουν 7 συστατικά,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{HPO}_4^{--}$ ,  $\text{PO}_4^{---}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , τρεῖς ἀνεξάρτητοι χημικαί ἐξισώσεις

$\text{NaH}_2\text{PO}_4 = \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{HPO}_4^{--} + \text{H}^+$



καί δύο δεσμευτικά ἐξισώσεις :

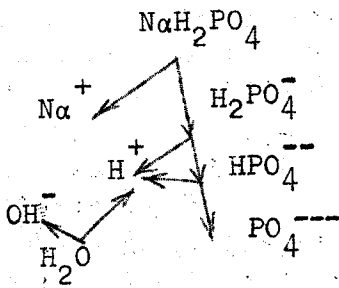
$$X_{\text{Na}^+} = X_{\text{PO}_4^{---}} + X_{\text{HPO}_4^{--}} + X_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$$

$$X_{\text{H}^+} = 2X_{\text{PO}_4^{---}} + X_{\text{HPO}_4^{--}}$$

Διά προσθέσεως του τών προκύπτει ή έξίσωσις τής ήλεκτροουδετερο-  
 ρότητος του διαλύματος.

\*Αρα έχουμε  $C' = 7 - 3 - 2 = 2$

4) Υποθέτομεν επί πλέον καί διάστασιν του ύδατος.



\*Υπάρχουν 8 συστατικά καί 4 ανεξάρτη-  
 τοι χημικαί έξισώσεις :

\*Ομόως υπάρχουν δύο δεσμευτικαί έξί-  
 σώσεις :

$$X_{Na^+} = X_{PO_4^{---}} + X_{HPO_4^{--}} + X_{H_2PO_4^-}$$

$$X_{H^+} = 2X_{PO_4^{---}} + X_{HPO_4^{--}} + X_{OH^-}$$

\*Αρα  $C' = 8 - 4 - 2 = 2$

5) Υποθέτομεν σύζευξιν του ύδατος. Προστίθεται καί ένατον  
 συστατικόν ( $H_2O$ )<sub>2</sub> ως αποτέλεσμα πέμπτης ανεξαρτήτου χημικής  
 αντίδράσεως. Αί δεσμευτικαί έξισώσεις είναι αί αύταί (2) καί  
 συνεπώς

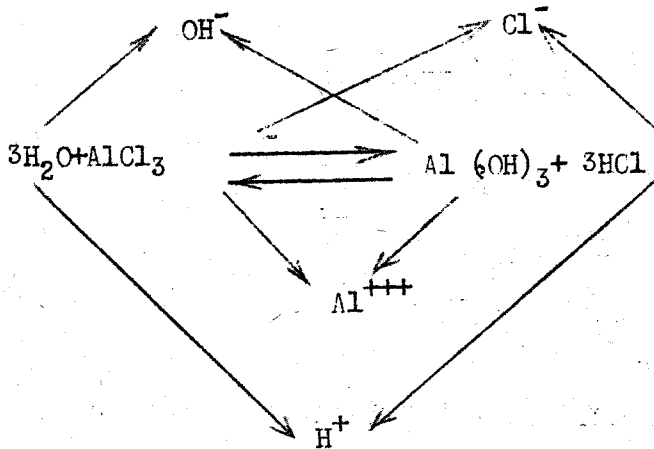
$C' = 9 - 5 - 2 = 2$

Είναι συνεπώς φανερόν ότι ανεξαρτήτως τών χημικῶν μεταβολῶν  
 αί όποῖαι λαμβάνουν χώραν εἰς τό διάλυμα ὁ ἀριθμός τών συ-  
 στατικῶν εἶναι δύο ὑπό τήν προϋπόθεσιν ότι δέν σχηματίζει  
 ζήτημα.

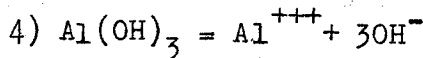
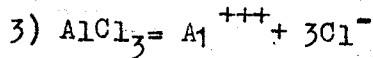
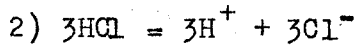
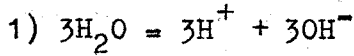
Θεωρήσωμεν τώρα τήν περίπτωσιν σχηματισμοῦ ζήματος.

\*Ἐστω μίγμα  $AlCl_3$  καί ύδατος. Τό  $AlCl_3$  ἀντιδρᾷ μετά του ύδα-  
 τος σχηματίζο-

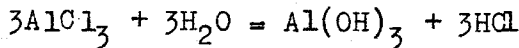
μένου  $Al(OH)_3$ ,  
 μέρος του ὁ-  
 ποῦ καθιζά-  
 νει συμφώνως  
 πρὸς τό κάτωθι  
 σχῆμα.



Υπάρχουν 8 συστατικά ( $\overset{+++}{Al}$ ,  $\overset{-}{Cl}$ ,  $\overset{+}{H}$ ,  $\overset{-}{OH}$ ,  $HCl$ ,  $\overset{+}{AlCl_3}$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $H_2O$ ) και 4 εξισώσεις χημικών αντιδράσεων. Η 5η δέν είναι ανεξάρτητος καθ' όσον δύναται να προκύψη εκ των τεσσάρων :

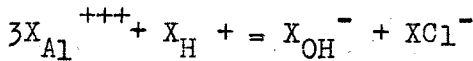


Προσθέτοντες τās 1 και 3 και αφαιρούντες τó άθροισμα 2 + 4 προκύπτει ή 5η αντίδρασις ήτοι :



ήτις είναι έξηρητημένη έξισωσις.

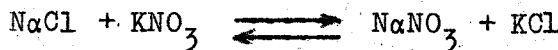
Εφ' όσον μέρος τοῦ  $Al(OH)_3$  καθιζάνει θα ύπάρχη μία δεσμευτική έξισωσις ήτις έκφράζει τήν ήλεκτροουδετεροδτητα τοῦ διαλύματος δηλαδή



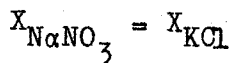
Ευνεπώς  $C' = 8 - 4 - 1 = 3$ . Ένταῦθα έχομεν μίαν ένδιαφέρουσαν περίπτωση καθ' ήν έτερογενές σύστημα, σχηματιζόμενον άρχικώς εκ δύο ούσιών, έχει τρία συστατικά.

Θεωρήσωμεν έπίσης σύστημα άποτελούμενον από άτμού ύδατος και ύδατινόν διάλυμα περιέχον τυχαίας ποσότητας  $NaCl$  και  $KNO_3$ .

1) Παραμελοῦμεν οίανδήποτε διάστασιν : Υπάρχουν πέντε συστατικά,  $H_2O$ ,  $NaCl$ ,  $KNO_3$ ,  $NaNO_3$ ,  $KCl$  μία αντίδρασις



και μία δεσμευτική έξισωσις

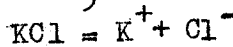
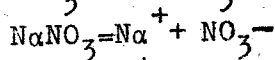
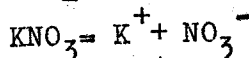
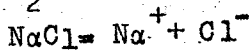
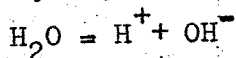


άρα  $C' = 5 - 1 - 1 = 3$

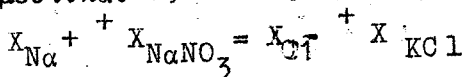
2) Λαμβάνομεν ύπ' όψιν όλες τās αντίδράσεις : Υπάρχουν 11



συστατικά μετέχοντα εις τας ακόλουθους αντιδράσεις:

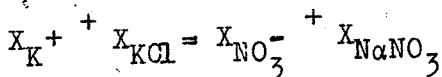


Ἡ ἀντίδρασις  $NaCl + KNO_3 \rightleftharpoons NaNO_3 + KCl$  δέν εἶναι ἀνεξάρτητος καθ' ὅσον προϋπάρχει ἐν τῶν προηγουμένων δια προσθέσεως τῆς 2 καὶ 3 καὶ ἀφαιρέσεως τοῦ ἀθροίσματος 4 + 5. Ὑπάρχουν τρεῖς δεσμευτικαὶ ἐξισώσεις. Ἡ πρώτη



ἐκφράζει τὸ γεγονός ὅτι τὸ ποσὸν τοῦ Na τοῦ ἀπλωσθέντος ἐν τοῦ NaCl πρὸς σχηματισμὸν Na<sup>+</sup> καὶ NaNO<sub>3</sub> ἰσοῦται πρὸς τὸ ποσὸν τοῦ χλωρίου τὸ ἀπλωσθέν ἐν τοῦ NaCl πρὸς σχηματισμὸν Cl<sup>-</sup> καὶ KCl.

Ἡ δευτέρα



ἐκφράζει ἀντιστοίχως τὴν ἀπώλειαν τοῦ K καὶ NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ἐν τοῦ KNO<sub>3</sub> καὶ ἡ τρίτη εἶναι ἡ  $X_{H^+} = X_{OH^-}$

Διὰ προσθέσεως τῶν τριῶν τούτων ἐξισώσεων ἔχομεν τὴν ἠλεκτροουδετερότητα τοῦ διαλύματος.

$$\text{Ἄρα } C^* = 11 - 5 - 3 = 3$$

Εἰς τὴν περίπτωσιν καθ' ἣν τὸ σύστημα ἀποτελεσθῆ ἐν τυχαίων ποσοτήτων τῶν πέντε συστατικῶν (H<sub>2</sub>O, NaCl, KNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, KCl) θὰ ὑπάρχουν 11 συστατικά καὶ 5 ἀνεξάρτητοι ἐξισώσεις ἰσοροπίας ἀλλὰ μόνον δύο δεσμευτικαὶ ἐξισώσεις ἦτοι :

$$1) X_{Na^+} + X_{K^+} + X_{H^+} = X_{Cl^-} + X_{NO_3^-} + X_{OH^-} \quad (\text{ἐξισώσεις ἠλεκτροουδετερότητας})$$

$$\text{καὶ } 2) X_{H^+} = X_{OH^-}$$

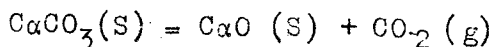
$$\text{ἄρα } C^* = 11 - 5 - 2 = 4$$

Είς τό κρίσιμον σημείον τοῦ ὕδατος ἔχομεν 1 συστατικόν, μίαν δεσμευτικὴν ἐξέλιξιν, οὐδεμίαν χημικὴν ἀντίδρασιν,

$$P = 2, \quad Z = 1, \quad \tau = 0 \quad \text{ἄρα}$$

$$F = (C - \tau - Z) - P + 2 = 1 - 0 - 1 - 2 + 2 = 0$$

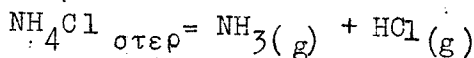
Διὰ τὴν θερμικὴν διάσπασιν τοῦ  $\text{CaCO}_3$  κατὰ τὸ σχῆμα



$$P = 3, \quad Z = 0, \quad C = 3 \quad \text{καὶ} \quad \tau = 1$$

$$\text{ἄρα} \quad F = 3 - 1 - 0 - 3 + 2 = 1$$

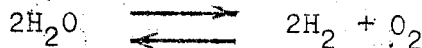
Διὰ τὴν διάσπασιν



$$\text{ἔχομεν} \quad P = 2, \quad C = 3, \quad \tau = 1, \quad Z = 1$$

$$\text{ἄρα} \quad F = 3 - 1 - 1 - 2 + 2 = 1$$

Διὰ τὴν διάσπασιν τοῦ ἀτμοῦ εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας ἔχομεν :



$$P = 1, \quad C = 3, \quad \tau = 1, \quad Z = 1$$

$$\text{ἄρα} \quad F = 3 - 1 - 1 - 1 + 2 = 2$$

ἦτοι τό σύστημα εἶναι διμετάβολον.

Διὰ τό ἀξεotropικόν μίγμα συστήματος ὑγροῦ-ἀτμοῦ ἔχομεν:

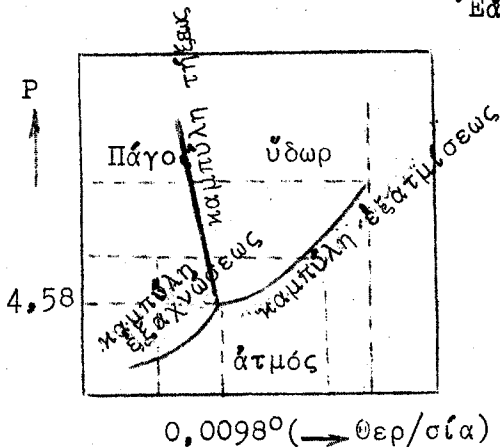
$$P = 2, \quad C = 2, \quad \tau = 0, \quad Z = 1$$

$$\text{ἄρα} \quad F = 2 - 0 - 1 - 2 + Z = 1$$

Συνεπῶς τό ἀξεotropικόν μίγμα θά ἀποστάξει ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν, ἐφ' ὅσον ἡ πλεῖσις διατηρεῖται σταθερά.

Ἐν σύστημα δύο φάσεων καὶ ἑνὸς συστατικοῦ (π.χ. ὕδωρ-ἀτμός) δύναται νά ὑπάρχη ἐν ἰσορροπίᾳ διὰ μίαν περιοχὴν θερμοκρασιῶν, μεταξὺ θερμοκρασίας πήξεως καὶ κρίσιμου σημείου. Δι' ἐπιλογῆς θερμοκρασίας εἰς τὴν περιοχὴν αὐτὴν καθορίζεται ἡ τάσις ἀτμῶν καὶ ἀντιστρόφως. Συνεπῶς ἐάν θέλωμεν εἰς τό σύστημα νά διατηρηθοῦν ἐν ἰσορροπίᾳ αἱ δύο φάσεις τότε δυνάμεθα νά μεταβάλωμεν μίαν μόνον ἐκ τῶν δύο μεταβλητῶν (τὴν πλεῖσιν ἢ τὴν θερμοκρασίαν).

Τό αὐτό ἰσχύει καί διὰ τὸ σύστημα πάγος-ἀτμός καί πάγος-ὑδωρ. Ἡ ἐξάρτησις τῆς πίεσεως ἐν τῆς θερμοκρασίας εἰς τοιαῦτα συστήματα ἰσορροπίας, τὰ ὅποια λέγομεν ὅτι ἔχουν μίαν μεταβλητὴν ἢ ἓνα βαθμὸν ἐλευθερίας (μονομετάβολα) παρίσταται διὰ τῶν καμπυλῶν τήξεως, ἐξατμώσεως καί ἐξαχνώσεως. Ἡ μορφή τῶν καμπυλῶν τούτων παρίσταται εἰς τὸ Σχ. 1

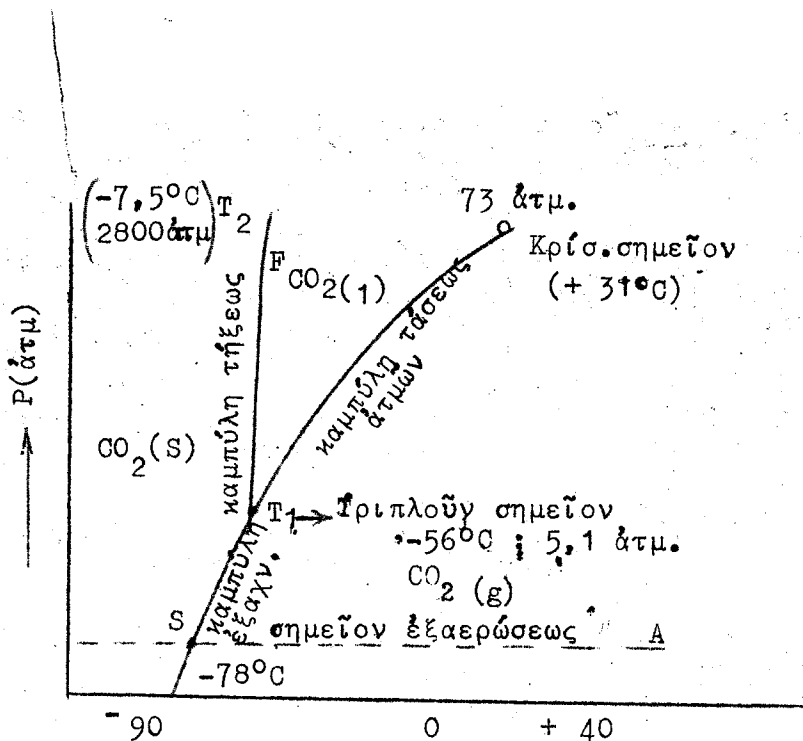


Σχ. 1 Διάγραμμα φάσεων ὕδατος.

Ἐάν εἰς τὸ δοθέν σύστημα θεωρήσωμεν τὸσον τὴν πίεσιν ὅσον καί τὴν θερμοκρασίαν ὡς ἀνεξαρτήτους μεταβλητάς, τότε θὰ ἐξαφανισθῇ μία φάσις. Εἰς ὑψηλὴν π.χ. πίεσιν (ὑψηλοτέραν δηλαδή τῆς πίεσεως ἰσορροπίας) θὰ ἐξαφανισθῇ εἰς τὸ σύστημα πάγος-ἀτμός καί ὑδωρ-ἀτμός ἢ ἀέριος φάσις εἰς δέ τὸ σύστημα πάγος-ὑδωρ ἢ στερεὰ φάσις. Ἀντιθέτως εἰς χαμηλὴν πίεσιν θὰ μεταβληθῇ ὁ πάγος καί τὸ ὑδωρ εἰς ἀτμόν. Διὰ τοῦ τρόπου τούτου θὰ ἔχωμεν τελικῶς μίαν μόνον φάσιν εἰς τὴν ὅποσαν δυνάμεθα νὰ ἔχωμεν τὴν πίεσιν καί θερμοκρασίαν ὡς ἀνεξαρτήτους μεταβλητάς (διμετάβολον). Π.χ. διὰ νὰ καθορίσωμεν τὴν πυκνότητα τοῦ ὕδατος δεόν ὅπως καθορίσωμεν τὴν θερμοκρασίαν καί τὴν πίεσιν εἰς τὴν ὅποσαν ἡ πυκνότης ἀντιστοιχεῖ. Διότι, ἐάν καθορισθῇ ἡ θερμοκρασία (π.χ.  $4,0^{\circ}\text{C}$ ) χωρὶς νὰ καθορισθῇ καί ἡ πίεσις, δέν θὰ καθορισθῇ ἡ κατάσταση τοῦ ὕδατος διότι εἰς  $4^{\circ}\text{C}$  τὸ ὑδωρ δύναται νὰ ὑπάρχῃ εἰς κάθε δυνατὴν πίεσιν μεγαλυτέραν τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν του. Συνεπῶς διὰ τὴν πλήρη περιγραφὴν τῆς καταστάσεως τοῦ ὕδατος ἀπαιτοῦνται δύο μεταβληταί.

Εἰς τὴν περίπτωσιν ἰσορροπίας τριῶν φάσεων καί ἐνός συστατικοῦ δέν ἀπαιτοῦνται μεταβληταί (ἀμετάβολον) διὰ νὰ καθορισθῇ τὸ σύστημα. Τοῦτο σημαίνει ὅτι μόνον εἰς μίαν καθορισμένην πίεσιν καί θερμοκρασίαν δύναται νὰ ὑπάρχουν αἱ τρεῖς φάσεις ἐν ἰσορροπία (τριπλοῦν σημεῖον) Σχ. 1.

Διὰ τὴν περίπτωσιν τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος, τὸ ὁποῖον χρησιμοποιοεῖται ὑπὸ στερεὰν μορφήν ὡς μέσον ψύξεως ἔχομεν τὸ ἐξῆς διάγραμμα:



Σχ. 2 Διάγραμμα φάσεων του CO<sub>2</sub>

Τό τριπλοῦν σημεῖον T<sub>1</sub> ἀντιστοιχεῖ εἰς πρῆσιν 5,1 ατμ., ἤτοι ἄνωθεν τῆς ἀτμοσφαιρικῆς πίεσεως SA. Ἀπό τοῦ σημείου του τοῦτου ἡ καμπύλη τήξεως ἀνέρχεται ἀριετὰ ἀποτόμως ἀκολουθοῦσα τὴν συνήθη περίπτωσιν τῆς αὔξεσεως τοῦ σημείου τήξεως μέ αὔξεισιν τῆς πίεσεως. Ἐν δεῦτερον τριπλοῦν σημεῖον T<sub>2</sub> μέ CO<sub>2</sub>(I)(s), CO<sub>2</sub>(II)(s) καὶ CO<sub>2</sub>(g) διεπιστάθη εἰς 2800 ατμ. καὶ εἰς θερμοκρασίαν -7,5°C. Ἐφ' ὅσον ἡ τάσις ατμῶν τοῦ CO<sub>2</sub> εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν π.χ. 20° εἶναι ἀριετὰ μεγάλη (≈ 57 ατμ.) ἔπεται ὅτι τό ἐντός τῶν ὁρίδων ὑπὸ πρῆσιν ὑγρὸν CO<sub>2</sub> ἐκτονούμενον θά μετατραπῆ εἰς ἀέριον (D) διότι ὑπὸ τὴν συνήθη θερμοκρασίαν καὶ τὴν ἀτμοσφαιρικὴν πρῆσιν τό CO<sub>2</sub> μόνον ὡς ἀέριον δύναται νά ὑπάρχη.

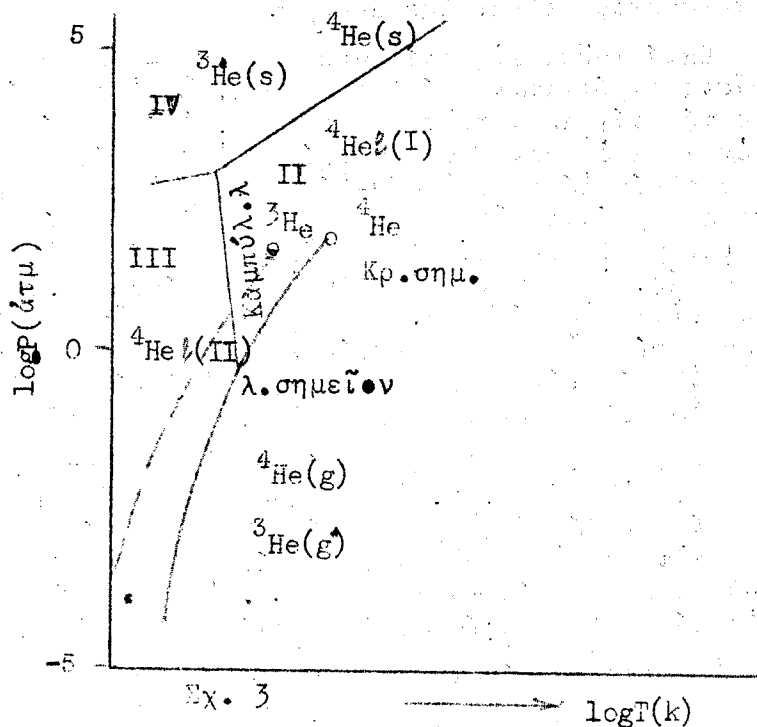
Λόγω τῆς συναλασσομένης θερμότητος ἐξατμίσεως ἔν μέρος τοῦ CO<sub>2</sub> ψύχεται πρὸς στερεόν CO<sub>2</sub>(I) (ξηρὸς πάγος), τοῦ ὁποῦ ἡ θερμοκρασία (σημεῖον εξαχνώσεως) ὑπὸ πρῆσιν 1 ατμ. εἶναι -78°C. Ἐάν ἀφίσωμεν τὸν ξηρὸν πάγον νά εξαχνωθῆ ὑπὸ ἡλαττωμένην πρῆσιν (μετὰ ἀπὸ ἀνάμειξιν μέ τριχλωρομεθυλένιον) ἡ θερμοκρασία θάπέσῃ ἀκόμη χαμηλότερα. Τό CO<sub>2</sub> δέν παρουσιάζει τό φαινόμενον τῆς τήξεως ὑπὸ πρῆσ

σιν 1 άτμ. Βασικώς παρατηρεΐται εις κάθε στερεόν μόνον έξά-  
χνωσις και όχι τήξις έφ' όσον ή τάσις άτμών του στερεού εις  
τό σημείον τήξεως ύπερβαίνει την έπικρατοΰσαν έξωτερικήν  
πρессиν.

Τά προηγούμενα παραδειγματα περι τριπλοΰ σημείου έ-  
χουν γενικήν ίσχύν. Μία μοναδική έξαίρεσις είναι ή έλλειψις  
ένός τριπλοΰ σημείου εις τον ήλιον, εις τό όποϊον μία ίσορρο-  
πία τής τάσεως των άτμών μεταξύ τής στερεάς και άερίου φά-  
σεως δέν έχει παρατηρηθῆ. Κατά την προσέγγισιν του άπολύτου  
μηδενός δέν μεταβαίνει εις την στερεάν κατάστασιν, ένω εις  
ύψηλοτ εραν σχετικώς θερμοκρασίαν δύναται νά παρατηρηθῆ ίσορ-  
ροπία άποκλειστικώς του στερεού με την υγράν φάσιν (έφ' όσον  
έχομεν την αντίστοιχον πρессиν). Τό έξαγωνικώς κρυσταλλούμε-  
νον  ${}^4\text{He}$  (όμοίως και τό  ${}^3\text{He}$ ) ύφίσταται κάτωθεν του  $1^\circ\text{K}$  υπό  
σταθεράν παραμένουσιν πρессиν τήξεως ( $\frac{dP}{dT} = 0$ ), εις πρессиν

22 άτμ. Δέν ύπάρχει έπομένως κανέν τριπλοΰν σημείον ούτε καμ-  
πύλη έξαχνώσεως αντίστοιχοΰσα εις την ίσορροπία στερεόν-άέ-  
ριον ως π.χ. εις τό  $\text{CO}_2$  ή τό  $\text{H}_2$ . Δηλαδή τό ήλιον είναι ή μο-  
ναδική ουσία, ήτις δεικνύει άδυναμειαν, και μάλιστα εις τό-  
σον χαμηλάς θερμοκρασίας, νά δημιουργήσῃ την στερεάν φάσιν,  
έκ τής υγρής καταστάσεως υπό την τάσιν των άτμών του. Έξ  
άλλου ύπάρχουν δύο μορφαι υγρού ήλιου ( ${}^4\text{He}$ ), αι όποϊαι δέν  
εΰρσκονται εις κανονικήν ίσορροπία, αλλά πλησίον των  $2,2^\circ\text{K}$   
αΐφνιδίως και χωρίς έναλλαγην θερμοδότητος μεταβαίνει ή μία  
φάσις εις την άλλην. Η θερμοκρασία αύτη μετατοπιζεται μεταβαλλομένης  
τής πιέσεως κατά μήκος τής καλούμένης λ-καμπύλης (λάμδα καμπύλης).  
Τό υγρόν  ${}^4\text{He}_I$  όμοιάζει ως προς τάς ιδιότητας με τά άλλα  
ύγροποιημένα άέρια, ένω τό υγρόν  ${}^4\text{He}_{II}$  έχει περιέργους ιδιό-  
τητας. Αποτελεΐ τον καλύτερον γνωστόν θερμοιδόν άγώγον. Η  
θερμική του άγωγιμότης είναι πολλάς έκατοντάδας φοράς μεγα-  
λυτέρα του χαλκου εις συνήθη θερμοκρασίαν. Η άνεύρεσις τής  
λ-καμπύλης όφείλεται εις την διαπίστωσιν υπό του KAMMERLINGH  
ONNES ένός μεγιστου πυκνότητος όπερ περιλαμβάνει την δια-  
πίστωσιν και έτέρων έξαιρέσεων ως π.χ. τριμῶν διηλεκτρικής σταθεράς  
μοριακής θερμοδότητος, ίξώδους κλπ. Αί άνώμαλοι ταΰται ιδιό-  
τητες οδηγούν εις τό νά δεχθῶμεν ότι εις τό  ${}^4\text{He}_{II}$  συνυπάρ-  
χει μία "ύπερυγρά" κατάστασις, έν φαινόμενον τρόπον τινά άνά-  
λογον προς την ύπεραγωγιμότητα, βασιζόμενον όμως όχι εις τά  
κινούμενα ήλεκτρονια, αλλά εις κινούμενα άτομα. Τό υγρόν  
 ${}^4\text{He}_{II}$  συμπεριφέρεται ως έμφυλισθέν άέριον ακολουθοΰν την  
στατιστικήν BOSE-EINSTEIN.

Τό ισότοπον  ${}^3\text{He}$ , ὅπως καί τό  ${}^4\text{He}_{(I)}$  ἀκολουθοῦν τήν στατιστικήν FERMI-DIRAC καί δέν ἐμφανίζουν τό φαινόμενον τῆς ὑπερυγράς καταστάσεως. Ἐφ' ὅσον τό ισότοπον  ${}^3\text{He}$  δέν δεικνύει αὐτάς τās ιδιότητες, χρησιμοποιεῖται ἡ διάφορος αὐτῆ συμπεριφορά πρὸς διαχωρισμόν τοῦ  ${}^4\text{He}$  ἀπὸ τό  ${}^3\text{He}$ . Τό Σχ. 3 παριστᾷ διάγραμμα φάσεων τοῦ ἡλίου.



Σχ. 3

Ἡ ἰσχὺς τοῦ νόμου τῶν φάσεων εἶναι γενική. Ἐάν κατατάξωμεν τὰ διάφορα συστήματα ἀναλόγως τοῦ ἀριθμοῦ τῶν σωματινῶν θά ἔχωμεν ἀντιστοίχως συστήματα ἑνός, δύο, τριῶν κλπ. σωματινῶν.

Σύστημα ἑνός σωματινοῦ ἢ πρώτης τάξεως.

Αἱ σχέσεις ἰσορροπίας εἰς τοιαῦτα συστήματα παραστάνται εἰς διαγράμματα φάσεων δύο διαστάσεων, καθόσον ἓν τοιοῦτον σύστημα ἔχει κατὰ μέγιστον δύο βαθμοὺς ἐλευθερίας. Οὕτως ἐφαρμόζοντες τὸν νόμον τῶν φάσεων διὰ σύστημα ἑνός σωματινοῦ καὶ μιᾶς φάσεως ἔχομεν :

$$F = C - P + 2 = 1 - 1 + 2 = 2$$

Διὰ σύστημα ἑνός σωματινοῦ καὶ δύο φάσεων ἔχομεν /

$$F = 1 - 2 + 2 = 1$$

ήτοι ένα βαθμόν ἐλευθερίας, καὶ διὰ σύστημα, ἑνὸς συστατικοῦ καὶ τριῶν φάσεων ἔχομεν :

$$F = 1 - 3 + 2 = 0.$$

ήτοι τὸ σύστημα εἶναι ἀμετάβολον.

Κατὰ ταῦτα εἰς διάγραμμα πίεσεως-θερμοκρασίας ἐκάστη φάσις παρίσταται ὑπὸ ἐπιφανείας. Ἡ ἰσορροπία δύο φάσεων εἰς τὸ διάγραμμα τοῦτο παρίσταται ὑπὸ καμπύλης καὶ ἐφ' ὅσον ἐνταῦθα ἔχομεν τρεῖς τοιαύτας ἰσορροπίας στερεόν-υγρὸν, στερεόν-ἀέριον, υγρὸν-ἀέριον, θὰ ἔχωμεν τρεῖς ἀντιστοιχοῦς καμπύλας, ἥτοι τήξεως, ἐξαχνώσεως καὶ ἐξατμίσεως, αἱ ὁποῖαι χωρίζουν καὶ τὰς τρεῖς ἐπιφανείας τῶν φάσεων (στερεᾶς, υγρᾶς, ἀερίου). Εἰς τὴν ἰσορροπίαν τριῶν φάσεων τὸ σύστημα εἶναι ἀμετάβολον. Τοῦτο σημαίνει ὅτι ἡ πίεσις καὶ ἡ θερμοκρασία εἶναι καθωρισμένα καὶ ἡ θέσις τῆς ἰσορροπίας ταύτης εἰς τὸ διάγραμμα καθορίζεται ἀπὸ τὴν τομὴν τῶν τριῶν καμπυλῶν εἰς κοινὸν σημεῖον (τριπλοῦν σημεῖον).

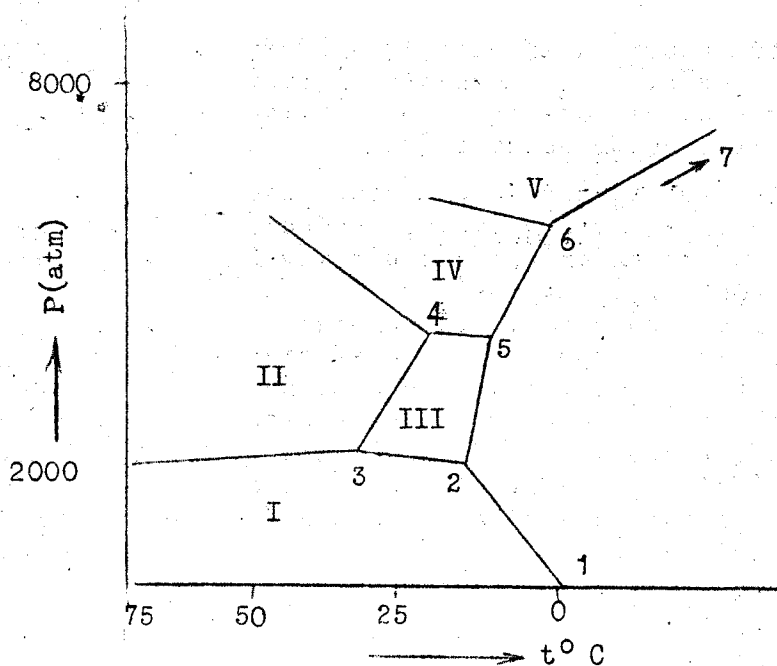
Ἐν τοιοῦτον διάγραμμα φάσεων ἑνὸς συστατικοῦ (ὑδατος) παρίσταται εἰς τὸ Σχ. 1. Ἡ θερμοκρασία τοῦ τριπλοῦ σημείου δὲν συμπίπτει μὲν τὴν θερμοκρασίαν  $0^{\circ}$  τῆς κλίμακος Κελσίου, καθόσον αὕτη ἐξ ὀρισμοῦ παριστᾷ τὴν θερμοκρασίαν ἰσορροπίας πάγου-ὑδατος ὑπὸ πίεσιν 760 mmHg. Ἡ τάσις ἀτμῶν τοῦ ὑδατος εἰς τὴν θερμοκρασίαν ταύτην ἀνέρχεται εἰς 4,579 mmHg.

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως CLAUSIUS - CLAPEYRON

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(V_2 - V_1)}{\Delta H}$$

δυνάμεθα νὰ ὑπολογίσωμεν τὴν μεταβολὴν τῆς θερμοκρασίας ἰσορροπίας μετὰ τῆς πίεσεως. Ἐάν δηλαδὴ ἐλαττωθῇ ἡ πίεσις ἀπὸ 760 mmHg εἰς 4,579 mmHg θὰ ἔχωμεν ἀνύψωσιν τοῦ σημείου τήξεως κατὰ  $0,00748^{\circ}\text{C}$ .

Εἰς περιοχὰς ὑψηλοτέρων πίεσεων καὶ χαμηλοτέρων θερμοκρασιῶν ἔχομεν τὴν ἐμφάνισιν καὶ ἄλλων ἰσορροπιῶν ἐν τριῶν φάσεων. Δηλαδὴ ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτὰς ὁ πάγος σχηματίζει ἑτέρας κρυσταλλινὰς μορφάς, ἐκάστη τῶν ὁποίων ἀποτελεῖ ἑτέραν φάσιν, ἥτις δίδει τὴν δυνατότητα ὑπάρξεως νέων τριπλῶν σημείων. Αἱ ἰσορροπίαὶ ἀτμῶν - ὑδατος καὶ τῶν ἐξ κρυσταλλινῶν μορφῶν τοῦ πάγου (σημειουμένων ὡς I, II, III, κλπ) παρίστανται εἰς τὸ Σχ. 4.



Σχ.4

Αί πιέσεις καί αί θερμοκρασίαι τῶν ἑπτὰ διαπιστωθέντων τριπλῶν σημείων παρίστανται εἰς τόν κάτωθι πίνακα

Τριπλᾶ σημεία	Φάσεις ἰσορροπίας	Πιέσεις εἰς ἀτμ.	Θερμοκρασία <sup>ο</sup>
1	I-ὑδωρ-ἀτμός	0,00602	0,0098
2	I-III-ὑδωρ	2045,0	- 22,0
3	I-II-III	2100,0	- 34,7
4	II-III-IY	3400,0	- 24,3
5	III-IY-ὑδωρ	3420,0	- 17,0
6	IY-Y- ὑδωρ	6175,0	0,16
7	Y-YI-ὑδωρ	22400,0	81,6

Τό τριπλοῦν σημείον 1 παρίσταται ἀναλυτικῶς εἰς τό Σχ. 1. Τέσσαρα (2, 5, 6, 7) ἐν τῶν τριπλῶν τούτων σημείων ἀναφέρονται εἰς ἰσορροπίας μεταξύ δύο διαφόρων κρυσταλλικῶν μορφῶν τοῦ πάγου καί ὑδατος καί δύο τριπλᾶ σημεία (3,4) ἀναφέρονται εἰς ἰσορροπίας μεταξύ τριῶν διαφόρων κρυσταλλικῶν μορφῶν τοῦ πάγου. Αἱ καμπύλαι αἱ διαχω-



ρίζουσαι δύο κρυσταλλινὰς μορφάς τοῦ πάγου ὀνομάζονται κλπυλαί μετατροπῆς. Ἡ θερμοκρασία εἰς τὴν ὁποῖαν ὑπὸ δεδομένην πρῆσιν μία κρυσταλλινὴ μορφή μεταβαίνει εἰς τὴν ἑτέραν καλεῖται σημεῖον μετατροπῆς.

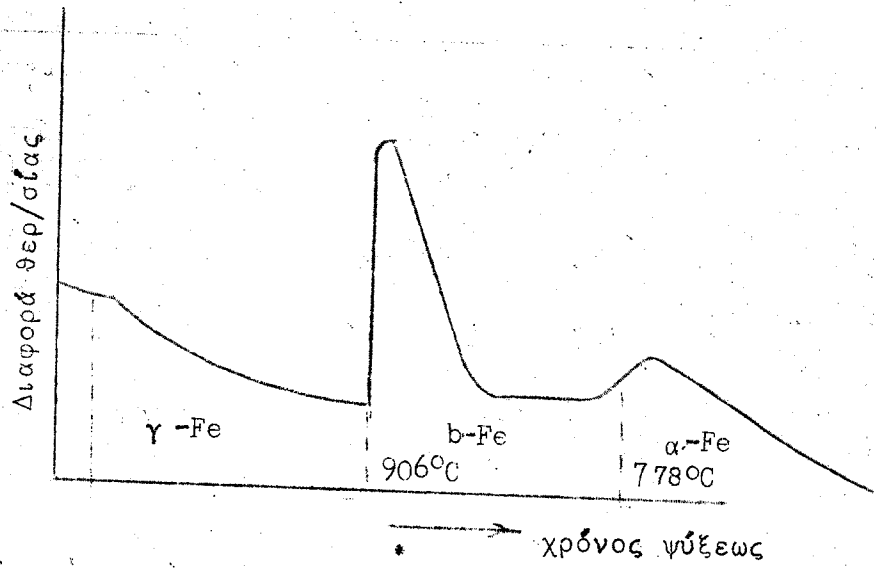
Ἐάν γενικῶς ἡ ὑπὸ διαφόρους μορφάς κρυσταλλομένη οὐσία ἔχῃ μετρητὴν τάσιν ἀτμῶν, δυνάμεθα νὰ προσδιορίσωμεν τὸ σημεῖον μετατροπῆς ἐκ τῆς τομῆς τῶν δύο ἀντιστοιχῶν κλπυλῶν ἐξαχνώσεως, ὡς π.χ. εἰς τὴν περίπτωση τοῦ μονοκλινοῦς καὶ ρομβικοῦ θείου. Διὰ κρυσταλλινὰ σώματα μὲ λίαν μικράν τάσιν ἀτμῶν ὁ προσδιορισμὸς γίνεται δι' ἑτέρων μεθόδων. Ἐάν π.χ. αἱ δύο κρυσταλλινὰ μορφαὶ ἔχουν διάφορον χρῶμα, τότε μετρεῖται ἡ θερμοκρασία εἰς ἣν ἔχομεν ἀλλαγὴν χρώματος π.χ. ἐρυθρὸς ἰωδιοῦχος ὑδράργυρος μετατρέπεται εἰς 126° πρὸς κίτρινον. Ἐπίσης δύναται νὰ εὑρεθῇ τὸ σημεῖον μετατροπῆς διὰ μετρήσεως τῆς ἐξαρτήσεως τῆς πυκνότητος ἐκ τῆς θερμοκρασίας, καθόσον αἱ δύο μορφαὶ ἔχουν διάφορον πυκνότητα.

Ἐφ' ὅσον αἱ τοιαῦται μετατροπαὶ κρυσταλλινῶν μορφῶν συνοδεύονται ὑπὸ θερμικῶν φαινομένων, ἔπεται ὅτι δυνάμεθα νὰ προσδιορίσωμεν τὰ διάφορα σημεῖα μετατροπῆς διὰ θερμάνσεως. Ἐάν θερμαίνωμεν μίαν κρυσταλλινὴν μορφήν ὁμοιομόρφως, ἡ θερμοκρασία αὐτῆς αὐξάνει μὲ τὸν χρόνον ἕως ὅτου φθάσωμεν τὸ σημεῖον μετατροπῆς. Εἰς τὸ σημεῖον τοῦτο ἡ θερμότης καταναλίσκεται διὰ τὴν μετατροπὴν τῆς κρυσταλλινῆς μορφῆς εἰς ἑτέραν καὶ ἡ αὐξήσις τῆς θερμοκρασίας μετριάζεται χαρακτηριστικῶς.

Προϋπόθεσις φυσικὰ εἰς τοιαύτας μετρήσεις εἶναι ἡ ταχεῖα ἀποκατάστασις τῆς ἰσορροπίας τῶν δύο μορφῶν καὶ μεγάλη θερμικὴ ἀγωγιμότης (μέταλλα).

Ἄριθμον σαφέστερον φαίνεται μία τοιαύτη μετατροπὴ διὰ λήψεως τοῦ διαγράμματος ψύξεως. Εἰς τὸ Σχ. 5 ἐμφαίνεται ἡ ἀπελευθέρωσις θερμότητος εἰς τὰ σημεῖα μετατροπῆς κατὰ τὴν ψύξιν τοῦ σιδήρου, ἐν σχέσει πρὸς λευκοχρυσον.

Εἰς τοὺς 906° C ἔχομεν μετατροπὴν τοῦ  $\gamma$ -Fe εἰς  $\beta$ -Fe. Εἰς τοὺς 778° C ἔχομεν μετατροπὴν τοῦ  $\beta$ -Fe εἰς  $\alpha$ -Fe. Ἔως τὴν θερμοκρασίαν ταύτην, ἥτις ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν θερμοκρασίαν CURIE τοῦ σιδήρου, ἡ μορφή  $\alpha$ -Fe διατηρεῖ τὰς σιδερομαγνητικὰς τῆς ἰδιότητας.



Σχ. 5

ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΔΥΟ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ Η ΔΕΥΤΕΡΑΣ ΤΑΞΕΩΣ

Συστήματα δύο συστατικών είναι τό μέγιστον τριμετάβολα. Τοῦτο σημαίνει ὅτι διά νά καθορισθῆ τό σύστημα ἀπαιτοῦνται τρεῖς μεταβληταί. Εἰς τά προβλήματα κρυσταλλώσεως ἰδιαιτέραν σημασίαν ἔχει ἡ ἰσορροπία μεταξύ στερεᾶς καί υγρᾶς φάσεως. Τοιαῦτα συστήματα χαρακτηρίζονται ἐκ τοῦ ὅτι αἱ σχέσεις ἰσορροπίας μεταξύ τῶν συμπεπυνωμένων φάσεων ὑπό τήν πρῆσιν ἰσορροπίας τοῦ συστήματος εἶναι πρακτικῶς αἱ ἴδιαι ὡς καί ὑπό πρῆσιν μιᾶς ἀτμοσφαιρας, καθ' ὅσον ἡ ἐπίδρασις τῆς πίεσεως ἐπὶ τῆς ἰσορροπίας τῶν συμπεπυνωμένων φάσεων εἶναι μικρά.

Ὡς ἐκ τοῦτου ἡ πρῆσις δύναται νά θεωρηθῆ ὡς σταθερά καί ὁ νόμος τῶν φάσεων ἔχει τήν μορφήν

$$F = C - P + 1 = 2 + 1 - P = 3 - P$$

\* Ἄρα κατὰ τήν συνύπαρξιν δύο φάσεων ἔχομεν μονομετάβολον σύστημα, ἐνῶ κατὰ τήν συνύπαρξιν τριῶν φάσεων ἀμετάβολον. Εἰς τήν περίπτωση μιᾶς φάσεως ἔχομεν δύο μεταβλητάς (θερ/σίαν καί συγκέντρωσιν τοῦ ἑνὸς συστατικοῦ). Ὡς ἐκ τοῦτου ἰσορροπία στερεᾶς - ὑγρᾶς φάσεως παρίστανται εἰς διάγραμμα θερμοκρασίας - συνθέσεως.

Αἱ διάφοροι καταστάσεις ἰσορροπίας μεταξύ στερεᾶς καί υγρᾶς φάσεως συστήματος ἐκ δύο συστατικῶν δύναται νά ἐξετασθοῦν ἐκ διαφόρων πλευρῶν. Ἐάν ταξινομηθοῦν ἀναλόγως τῆς φύσεως τῶν στερεῶν φάσεων ἔχομεν τρεῖς κατηγορίας.

α) Αἱ στερεαί φάσεις ἀποτελοῦνται ἐκ καθαρῶν συστατικῶν.

β) Αἱ στερεαί φάσεις ἀποτελοῦνται ὄχι μόνον ἐκ καθαρῶν συστατικῶν ἀλλά καί ἐξ ἐνώσεων τῶν συστατικῶν εἰς στοιχειομετρικᾶς ἀναλογίας.

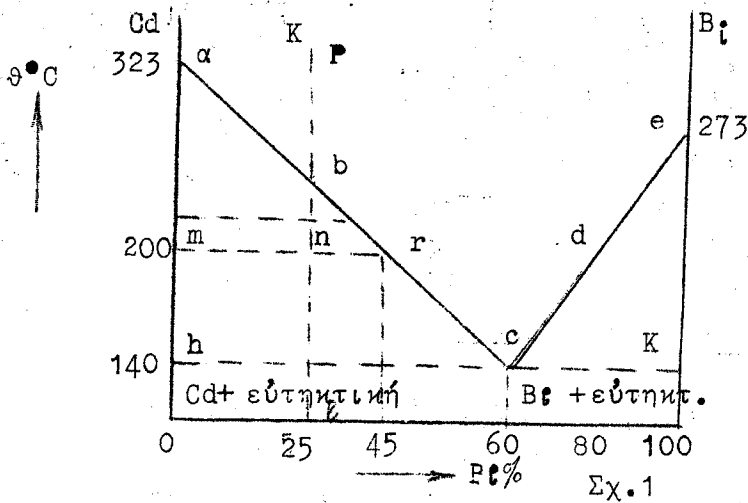
γ) Τά συστατικά σχηματίζουν εἰς τὰς στερεᾶς φάσεις ὁμογενῆ διαλύματα. Ἡ ἀμοιβαία διαλυτότης δύναται νά εἶναι εἴτε μεγάλη ἢ περιορισμένη. Ἐπίσης εἶναι δυνατός ἀκόμη συνδυασμός τῶν κατηγοριῶν β, γ.

Κατηγορία Α.

Ἐφ' ὅσον ἡ στερεοποίησης ἑνὸς καθαρῶν συστατικοῦ εἰς τό τήγμα συνοδεύεται ἀπὸ ἐκλυσιν θερμότητος, δυνάμεθα ἐκ τῆς καμπύλης ψύξεως τοῦ τήγματος νά διαπιστώσωμεν εἰς ποσῶν θερμοκρασίαν ἢ μεταβολή αὕτη λαμβάνει χώραν. Ἐκ τῶν καμ-

πυλών τούτων ψύξεως διά διαφόρους σχέσεις συγκεντρώσεως τών συστατικῶν δυνάμεθα νά λάβωμεν τά διαγράμματα θερ/σ/ας-συνθέσεως. Ἡ μέθοδος αὕτη ἀποτελεῖ τήν καλούμενην θερμικήν ἀνάλυσιν.

Θεωρήσωμεν τό σύστημα καδμίου -βισμούθου. Τά δύο μέταλλα μίγνυνται εἰς τήν ὑγρᾶν φάσιν καθ' ὅλας τὰς ἀναλογίας. Τό καδμίου τήνεται εἰς  $323^{\circ}\text{C}$ . Ἐν διαλύματός τούτου περιέχοντος ἀξαναομένης ποσότητος βισμούθου ἀποχωρίζεται στερεόν Cd εἰς χαμηλωτέρας θερ/σ/ας ὡς φαίνεται εἰς τό σχ. 1, εἰς τό ὁποῖον ἡ θερμοκρασία ἰσορροπίας τίθεται ἔναντι τῆς συνθέσεως.



Τό ἀριστερόν τμήμα δεικνύει τήν ἐλάττωσιν τοῦ σημείου τήξεως τοῦ μεταλλικοῦ διαλύματος δηλαδή τήν θερμοκρασίαν εἰς τήν ὅποισιν διαλύματα μέ ἀξαναομένης ποσότητος βισμούθου εἶναι ἐν ἰσορροπίᾳ μέ κρυσταλλικόν καδμίου (αC). Τό βισμούθιον τήνεται εἰς  $273^{\circ}\text{C}$  καί ἡ ἰσορροπία μεταξύ στερεοῦ βισμούθου καί ὑγροῦ μίγματος  $\text{Bi} - \text{Cd}$  ἀποκαθίσταται

εἰς χαμηλωτέρας θερμοκρασίας ἐφ' ὅσον ἡ περιεκτικότης τοῦ διαλύματος Cd αὐξάνει (εC). Αἱ δύο καμπύλαι τῶν σημείων στερεοποιήσεως τῶν μεταλλικῶν διαλυμάτων τέμνονται εἰς μίαν ἐλάχιστην θερ/σίαν C. - Τῆγμα τῶν μετάλλων περιέχον 60% Bi δέν ἀποβάλλει στερεόν μέ ἐλάττωσιν τῆς θερ/σίας ἐντός ἐάν ἡ θερμοκρασία φθάσῃ τοῦς  $140^{\circ}\text{C}$  ὅτε ἀποτίθενται ἀμφότερα τά μέταλλα ταυτοχρόνως.

Ἡ περίοχη ἄνω τῆς a bcde εἶναι ὑγρᾶ. Θεωρήσωμεν τῆγμα, περιέχον 25% Bi, καί ψυχόμενον ἀπό  $400^{\circ}\text{C}$  εἰς  $100^{\circ}\text{C}$ . Ἡ πορεία φαίνεται ἐπὶ τῆς διακεκομμένης εὐθείας κβηλ. Τό

σύστημα υπό πρeσιν 1 ατμοσφαιρας αποτελείται εξ υγρού μέχρι τής θερ/σίας 240°C (b). Είς τήν θερμοκρασίαν ταύτην κρυσταλλινόν Cd αρχίζει νά αποχωρίζεται έν τοῦ τήγματος. Ὡς έν τούτου ἡ ἐπί τής % σύνθεσις τοῦ τήγματος εἰς B<sub>i</sub> αὐξάνει. Εἰς 200°C ἔχει ἀποχωρισθῆ ἀριετόν Cd καί τό τήγμα περιέχει περίπου 45% B<sub>i</sub>. Τό σύστημα εἰς τήν θερ/σίαν αὐτήν περιέχει 25% B<sub>i</sub> καί 75% Cd. Ἡ μία φάσις τοῦ συστήματος (στερεά) εἶναι καθαρόν Cd. Συνεπῶς ἡ ὑγρά φάσις εἶναι πτωχότερά εἰς Cd (55%-45%) τοῦ ἀρχικοῦ συστήματος (25%-75%). Ἐν τοῦ διαγράμματος δυνάμεθα νά εὐρωμεν διά τήν ἀνωτέρω περίπτωσιν καί τάς σχετικές ποσότητας τοῦ στερεοῦ καδμίου καί τοῦ τήγματος εἰς 200°C, Ἐστω W = τό βάρος τοῦ συστήματος ὅπερ εἰς 200°C ἀποτελεῖται έν στερεοῦ Cd καί S γραμμαρίων τήγματος συνθέσεως ν. Ἐφ' ὅσον ἡ περιοχή (hk) ἀντιστοιχεῖ εἰς συνθέσεις ἀπό 0-100% ( $\frac{mn}{hk}$ ) εἶναι πτό

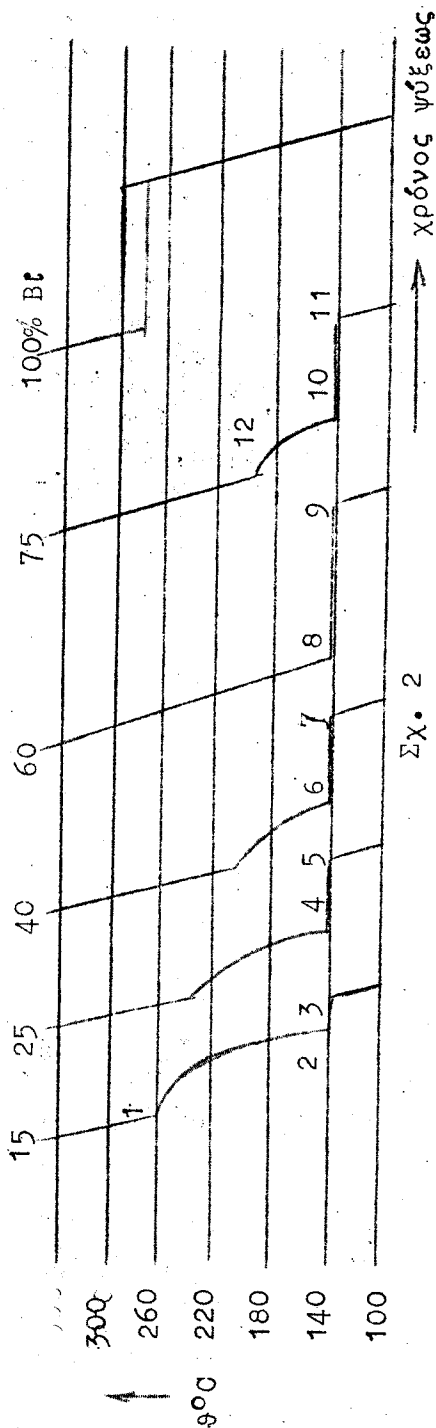
κλάσμα τοῦ B<sub>i</sub> εἰς τό ὅλον σύστημα. Ἄρα τό βάρος τοῦ B<sub>i</sub> εἰς τό ὅλον σύστημα εἶναι  $W \left( \frac{mn}{hk} \right)$ . Ἐφ' ὅσον μόνον στερεόν Cd ἀποχωρίζεται ὅλον τό B<sub>i</sub> παραμένει εἰς τό τήγμα καί συνεπῶς S γραμμάρια τοῦ τήγματος περιέχουν S ( $\frac{mr}{hk}$ ) γραμμάρια B<sub>i</sub>.

$$\begin{aligned} \text{Ἄρα } W \left( \frac{mn}{hk} \right) &= S \left( \frac{mr}{hk} \right) \\ \eta \frac{W}{S} &= \frac{(mr)}{(mn)} \quad \eta \quad S = W \left( \frac{mn}{mr} \right) \end{aligned}$$

Τό βάρος τοῦ Cd ὅπερ ἀπεχωρίσθη έν τοῦ διαλύματος εἶναι  $W-S = W \left( \frac{nr}{mr} \right)$ .

Εἰς τό σημεῖον b τό μήκος τό ἀντιστοιχοῦν εἰς nr εἶναι μηδέν ὅπερ σημαίνει ὅτι δέν ἔχει ἀκόμη ἀποχωρισθῆ ὀστερεόν Cd. Τό τμήμα abc δεικνύει τήν ἰσορροπίαν μεταξύ στερεοῦ καδμίου καί τήγματος, τό Cke τήν ἰσορροπίαν μεταξύ στερεοῦ Βισμουθίου καί τήγματος καί τό τμήμα κάτωθεν τής hck τήν ἰσορροπίαν μεταξύ τῶν δύο στερεῶν φάσεων. Εἰς τήν ευθεῖαν hck ἀντιστοιχοῦν τρεῖς φάσεις (στερεόν Cd-στερεόν B<sub>i</sub> - καί τήγμα συνθέσεως C), ἀλλά αἱ σχετικαί ποσότητες τῶν τριῶν φάσεων δέν δίδονται ὑπό τής εὐθείας ταύτης.

Μῖγμα δύο στερεῶν ὡς τό ἀποχωριζόμενον έν τοῦ συστήματος B<sub>i</sub>-Cd εἰς 140°C χαρακτηρίζεται ὡς "εὐτηκτικόν". Πρέπει νά τονισθῆ ὅτι εἶναι μῖγμα δύο διακριτῶν φάσεων καί



Σχ. 2

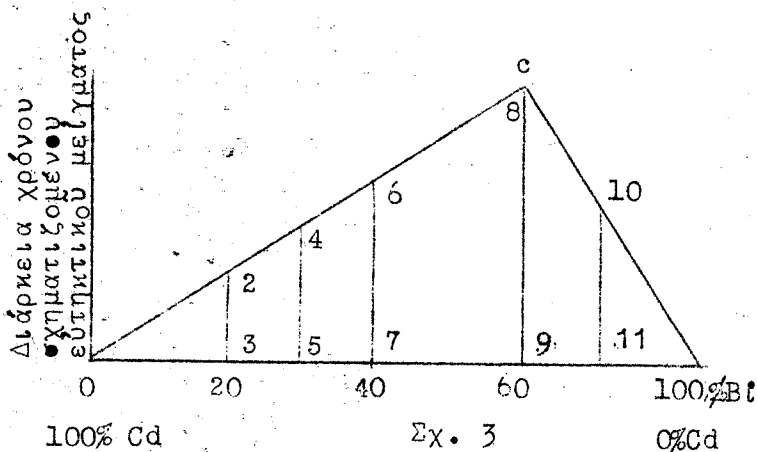
δέν υπάρχει φάσις χαρακτηριζομένη ως εϋτηκτική. Όταν τὸ τήγμα ψύχεται, τὸ συστατικὸν τὸ ὁποῖον ἀποχωρίζεται πρῶτον ἐμφανίζεται ὑπὸ μορφήν μεγάλων κρυστάλλων. Εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ εϋτηκτικοῦ μίγματος τὸ μίγμα ἀποχωρίζεται ὑπὸ μορφήν μικροτέρων κρυστάλλων. Ἐξέτασις ὑπὸ τὸ μικροσκόπιον δεικνύει ὅτι τὸ εϋτηκτικὸν μίγμα ἀποτελεῖται ἐκ διακεκριμένων κρυστάλλων ἐξ ἑκάστου συστατικοῦ. Ἡ θερμοκρασία τοῦ εϋτηκτικοῦ μίγματος εἶναι ἡ μικροτέρα διὰ τὴν ὑπαρξίν ὑγρᾶς φάσεως. Ἐάν λάβωμεν τὸ διάγραμμα ψύξεως (θερμοκρασία-χρόνος) ἑνὸς τοιούτου συστήματος αἱ ἀπότομοι μεταβολαὶ εἰς τὴν κλίσειν θὰ δεικνύουσι τὰς μεταβολὰς φάσεων κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ψύξεως. Θεωρήσωμεν τὰς καμπύλας ψύξεως τοῦ συστήματος Cd- Bi .

Κατὰ τὴν ψύξιν ἑνὸς μίγματος 15% εἰς Bi ἐκ τῶν 400°C πρὸς 270°C ἡ καμπύλη ψύξεως εἶναι ὁμαλή. Εἰς 270°C ἀρχίζει νὰ ἀποχωρίζεται στερεὸν Cd καὶ ἄρα ἕνεκα τῆς συναλλασσομένης θερμότητος ἡ ταχύτης πτώσεως τῆς θερμοκρασίας ἐλαττοῦται ἀποτόμως. Συνεπῶς θὰ ἐμφανισθῇ εἰς τὴν θερμοκρασίαν ταύτην ἓν σημεῖον καμπῆς. Εἰς τοὺς 140°C ἀποχωρίζονται ἀμφότερὰ τὰ στερεὰ καὶ ἡ θερμοκρασία παραμένει σταθερὰ (2-3). Τὸ μίγμα 60%Bi ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν εϋτηκτικὴν σύνθεσιν. Διὰ τὸ μίγμα

75% Βi ἡ καμπύλη ψύξεως ἐμφανίζει σημεῖον καμπῆς εἰς τοὺς 190°C (σημεῖον 12) ὅπερ σημαίνει ὅτι ἀρχίζει νὰ ἀποχωρίζεται στερεόν Βi .

Εἰς τοὺς 140°C (σημεῖον 10) ἀμφότερα τὰ στερεά ἀποχωρίζονται ὡς εἰς τὰς ἄλλας καμπύλας ψύξεως. Διὰ τὸ καθαρόν Βi ἔχομεν ἀποχωρισμὸν αὐτοῦ ὡς στερεοῦ εἰς τὸ σημεῖον τήξεως (273°C).

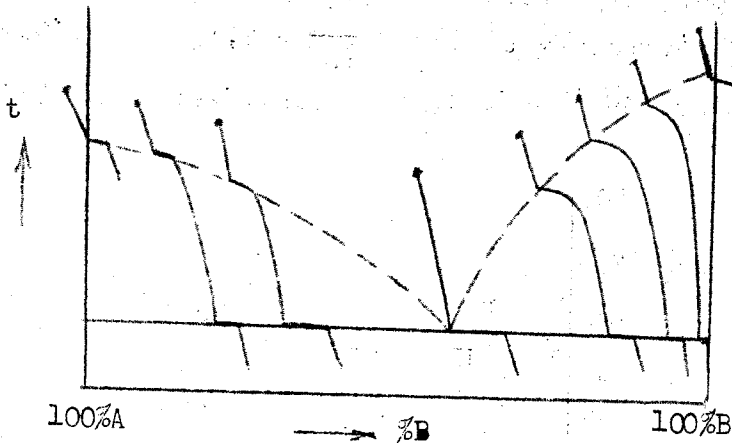
Ἐν τῷ σχήματι φαίνεται ἐπίσης ὅτι αἱ ποσότητες τοῦ εὐτηκτικοῦ μίγματος εἶναι ἀνάλογοι τοῦ μήκους τῶν ὀριζοντίων τμημάτων τῶν καμπυλῶν ψύξεως. Τοῦτο σημαίνει ὅτι ὁ χρόνος καθ' ὃν τὸ εὐτηκτικὸν μίγμα ἀποχωρίζεται εἶναι ἀνάλογος τοῦ βάρους τοῦ σχηματιζομένου στερεοῦ. Ἐάν τὰ τμήματα ταῦτα, τὰ ἀντιστοιχοῦντα εἰς τὸ εὐτηκτικὸν μίγμα, φέρωμεν εἰς διάγραμμα ἔναντι τῆς συνθέσεως τοῦ συστήματος λαμβάνομεν τὸ τρίγωνον τοῦ σχ. 3.



Διὰ τὰ καθαρὰ συστατικά ὁ χρόνος οὗτος εἶναι μηδέν καὶ αὐξάνει κατὰ τὴν ἀνάμειξιν ἕως ὅτου φθάσωμεν εἰς ἓν μέγιστον (C) ὅπερ ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν σύνθεσιν τοῦ εὐτηκτικοῦ.

Ἐν τῷ σχήματι 4 φαίνεται ἡ κατασκευὴ ἐνός διαγράμματος φάσεων ἐν τῶν καμπυλῶν ψύξεως.

Εἰς τὸν ἓνα ἄξονα τίθεται ἡ σύνθεσις καὶ εἰς τὸν ἕτερον ἡ θερμοκρασία καθ' ἣν ἀρχίζει ὁ ἀποχωρισμὸς τῆς στερεῆς φάσεως.



Κατηγορία Β.

Σχ.4

Ἐάν ἀμφότερα τὰ συστατικά τὰ ὁποῖα ἀναμιγνύονται εἰς ὅλας τὰς ἀναλογίας εἰς τὴν ὑγρῆν κατάστασιν σχηματίζουν μίαν καθορισμένην χημικὴν ἔνωσιν ἣτις μετὰ τῶν καθαρῶν συστατικῶν δέν σχηματίζει στερεόν διάλυμα, τότε εἰς τὸ διάγραμμα τῶν φάσεων θὰ ἔχωμεν μίαν ἐπὶ πλέον καμπύλην ἣτις ἀντιστοιχεῖ εἰς μίαν νέαν μογομετάβολον ἰσορροπίας. Ἡ καμπύλη αὕτη κεῖται μεταξύ τῶν καμπυλῶν τῶν ἀρχομένων ἐν τῶν σημείων τήξεως τῶν καθαρῶν συστατικῶν καὶ τέμνει αὐτὰς εἰς δύο σημεία, τὰ ὁποῖα δίδουν τὰς συνθήκας ἰσορροπίας.

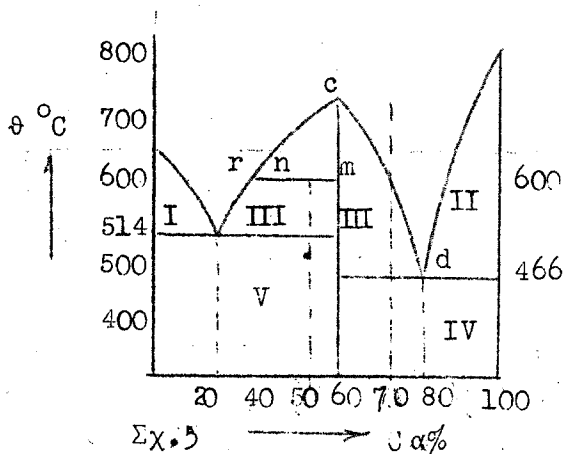
Τοιαῦτα διαγράμματα εἶναι δύο εἰδῶν ἀναλόγως ἐάν ἡ ἔνωσις δίδει τήγμα τῆς αὐτῆς συνθέσεως ἢ τήκεται ὑπὸ σύγχρονον ἀποσύνθεσιν ὅτε ἔχομεν κατὰ τὴν ψύξιν ἐμφάνισιν μιᾶς νέας φάσεως.

Θεωρήσωμεν τὸ σύστημα Ca-Mg. Ἐν τοῦ διαγράμματος ψύξεως λαμβάνομεν τὸν κατωτέρω πίνακα.

Ἐπὶ τοῖς % περιεπιτιότης εἰς Ca	10	20	30	45	55	65	79	90
Πρῶτον σημεῖον καμπῆς εἰς καμ- πύλην ψύξεως	600°	525°	620°	700°	721°	650°	466°	720°
ὀριζόντιον τμη- μα εἰς τὴν καμ- πύλην ψύξεως	514°	514°	514°	514°	721°	466°	466°	466°



Τό Mg τήνεται εἰς  $651^{\circ}\text{C}$  καί τό Ca εἰς  $810^{\circ}\text{C}$ , Ἡ σχηματιζομένη ἔνωση περιέχει 55% κατὰ βάρος, ἥτοι  $\frac{55}{40} = 1,38$  γραμμοάτομα Ca ἀντιστοιχοῦν εἰς  $\frac{45}{24,3} = 1,85$  γραμμοάτομα Mg, δηλ. ἔχομεν τήν ἔνωσην  $\text{Ca}_3\text{Mg}_4$  ἥτις τήνεται εἰς  $721^{\circ}\text{C}$ .

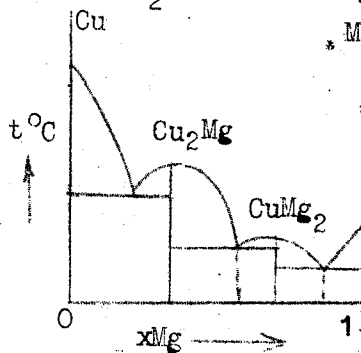


Σχ. 5

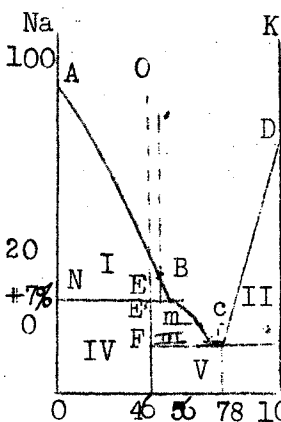
Τό νέον διάγραμμα (Σχ. 5) ἀποτελεῖται ἐν δύο τμημάτων ἕκαστον τῶν ὁποίων εἶναι ὅμοιον πρὸς τό διάγραμμα τοῦ σχ. 1. Τό σχηματιζόμενον εὐτηκτικόν μίγμα ἐν καθαροῦ Mg καί τῆς ἔνωσης  $\text{Ca}_3\text{Mg}_4$  περιέχει 19% Ca καί στερεοποιεῖται εἰς  $514^{\circ}\text{C}$ , τό δέ εὐτηκτικόν μίγμα ἐν καθαροῦ Ca καί  $\text{Ca}_3\text{Mg}_4$  περιέχει 79% Ca καί στερεοποιεῖται εἰς  $466^{\circ}\text{C}$ .

Τά σχετικὰ βάρη τῆς ἔνωσης καί τοῦ ὑγροῦ τήγματος εἰς σύστημα περιέχον 50% Ca καί εἰς  $600^{\circ}\text{C}$  εἶναι ὡς τὰ μήκη nr καί mn ἐν τῷ διάγραμμα. Εἰς σύστημα περιέχον 70% Ca καί ψυχόμενον ἐν τῆς θερμοκρασίας π.χ.  $700^{\circ}\text{C}$ , ἀποχωρίζεται ἡ ἔνωση  $\text{Ca}_3\text{Mg}_4$  εἰς τοῦς  $590^{\circ}\text{C}$  καί ἡ σύνθεσις τοῦ τήγματος κατὰ τήν ψύξιν μεταβάλλεται ἐπὶ τῆς Cd ἕως τήν θερμοκρασίαν  $466^{\circ}\text{C}$ , ὅτε ἀμφότερα τὰ συστατικά (καθαρόν Ca καί  $\text{Ca}_3\text{Mg}_4$ ) ἀποχωρίζονται ὑπὸ σταθεράν θερμοκρασίαν. Ἡ ἐπιφάνεια I παριστᾷ τήν ἰσορροπίαν Mg καί τήγματος. Ἡ ἐπιφάνεια II τήν ἰσορροπίαν Ca καί τήγματος. Ἡ ἐπιφάνεια III τήν ἰσορροπίαν στερεοῦ  $\text{Ca}_3\text{Mg}_4$  καί τήγματος καί τὰ τμήματα IV, V παριστοῦν ἰσορροπίαν στερεοῦ Ca στερεοῦ  $\text{Ca}_3\text{Mg}_4$  καί στερεοῦ Mg στερεοῦ  $\text{Ca}_3\text{Mg}_4$  ἀντιστοίχως.

Εάν το σύστημα έιν δύο συστατικῶν σχηματίζει περισσότερας χημικῆς ἑνώσεις λαμβάνομεν ἀντίστοιχα μέγιστα καὶ ὁ ἀριθμὸς τῶν εὐτηκτικῶν μίγμάτων εἶναι μεγαλύτερος τούτων κατὰ ἕν. Τὸ σχ. 6 παριστᾷ τὸ διάγραμμα φάσεων τοῦ συστήματος  $\text{Cu-Mg}$  εἰς τὸ ὁποῖον σχηματίζονται αἱ ἑνώσεις  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  καὶ  $\text{CuMg}_2$ .



Σχ. 6



Σχ.7

Τὸ διάγραμμα τοῦτο δυνατόν νά θεωρήσωμεν ὡς ἀποτελούμενον ἐκ τριῶν ἀπλῶν διαγραμμάτων με συστατικᾶ  $\text{Cu-Cu}_2\text{Mg}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Mg-CuMg}_2$ , καὶ  $\text{CuMg}_2\text{-Mg}$ .

Εἰς τὴν περίπτωσιν καθ' ἣν κατὰ τὴν θέρμανσιν ἢ ἐκ τῶν δύο συστατικῶν τοῦ συστήματος σχηματιζομένη ἑνώσις ἀντὶ νά τακῆ διασπᾶται ἀντιστρεπτικῶς ὑπὸ σύγχρονον σχηματισμὸν μιᾶς νέας στερεᾶς φάσεως καὶ συνεπῶς ἡ δημιουργουμένη ὑγρὰ φάσις ἔχει

διαφορετικὴν σύνθεσιν ἀπὸ τὴν τῆς ἀρχικῆς ἑνώσεως, τότε εἰς τὴν θερμοκρασίαν εἰς τὴν ὁποῖαν ἡ τοιαύτη διάσπασις λαμβάνει χώραν, ἀποκαθίσταται μία ἰσορροπία μεταξὺ τῶν τριῶν φάσεων καὶ τὸ σύστημα καθίσταται ἀμετάβολον ὡς καὶ εἰς τὸ εὐτηκτικὸν σημεῖον. Ἐφ' ὅσον ὁ ὅρος "εὐτηκτικὸς" ἀναφέρεται εἰς τὴν θερμοκρασίαν ἰσορροπίας κάτωθεν τῆς ὁποίας δέν ὑπάρχει ὑγρὰ φάσις, χρησιμοποιεῖται ὁ ὅρος "περιτηκτικὸς". Οὕτω ὀμιλοῦμεν διὰ περιτηκτικὴν διάσπασιν, περιτηκτικὴν θερμοκρασίαν, περιτηκτικὸν μίγμα.

Διάγραμμα (K-Na) με ἕν περιτηκτικὸν καὶ ἕν εὐτηκτικὸν σημεῖον παριστᾶται εἰς τὸ σχ. 7.

Τὸ σύστημα ἀποτελεῖται ἐκ K, Na καὶ τῆς ἑνώσεως  $\text{Na}_2\text{K}$ . Ἡ ἑνώσις αὕτη (συνθέσεως 46% K καὶ 54% Na) διασπᾶται ἀντιστρεπτικῶς εἰς  $7^\circ\text{C}$  εἰς στερεὸν Na καὶ τήγμα (B) με σύνθεσιν 44% Na καὶ 56%K, ἤτοι τήγμα B + Na στερεῶν  $\rightleftharpoons \text{Na}_2\text{K}$ .

Τὰ σημεῖα A καὶ D δίδουν τὰ σημεῖα τήξεως τοῦ καθαρῶ  $\text{Na}$  ( $96,5^\circ\text{C}$ ) καὶ καθαρῶ  $\text{K}$  ( $62,5^\circ\text{C}$ ). Τὸ σημεῖον C καθορίζει τὴν θερμοκρασίαν τήξεως ( $-12^\circ\text{C}$ ) καὶ τὴν σύνθεσιν τοῦ εὐτηκτικοῦ μίγματος (78%K), καὶ τὸ σημεῖον B τὴν θερμοκρα-

σίαν καὶ τὴν σύνθεσιν τοῦ περιττητινοῦ μίγματος. Τὸ πραγματικὸν σημεῖον τήξεως τοῦ  $\text{Na}_2\text{K}$  κεῖται εἰς τὸ σημεῖον Ε΄.

Ἡ προέκτασις Ε΄ F δίδει τὴν σύνθεσιν τῆς ἐνώσεως  $\text{Na}_2\text{K}$  ἐπὶ τοῦ ἄξονος τῆς συνθέσεως.

Τὰ τμήματα AB, BC, CD δίδουν τὴν ἀντίστοιχον μονομετάβολον ἰσορροπίαν μεταξύ τήγματος καὶ τῆς μιᾶς στερεᾶς φάσεως. Αἱ περιοχαὶ I, II, III δίδουν τὴν ἰσορροπίαν μεταξύ μιᾶς στερεᾶς φάσεως καὶ ἀνορέτου τήγματος. Οὕτω ἡ περιοχή I ἔχει στερεάν φάσιν τὸ Na, ἡ II τὸ K, καὶ ἡ III τὸ  $\text{Na}_2\text{K}$ . Αἱ περιοχαὶ IV καὶ V δίδουν τὴν ἰσορροπίαν μεταξύ  $\text{Na}_2\text{K}$  καὶ Na ἢ K ἀντιστοίχως.

Ἐάν τὸ σύστημα περιέχῃ 40%K θὰ ἀποτεθῇ μεταξύ τῶν θερμοκρασιῶν  $40^\circ\text{C}$  καὶ  $7^\circ\text{C}$  καθαρὸν Na. Εἰς τοὺς  $7^\circ\text{C}$  τῆγμα ἀντιστοιχοῦν εἰς τὴν σύνθεσιν B ἀντιδρᾶ με στερεὸν Na σχηματίζον τὴν ἐνωσιν  $\text{Na}_2\text{K}$  ἕως ὅτου ὅλον τὸ τῆγμα ἐξαφανισθῇ. Εἶναι φανερόν ὅτι ἐφ' ὅσον ἡ ἐνωσις αὕτη περιέχει 46% K καὶ τὸ σύστημα ἐν τῷ συνόλῳ ἔχει 40%K θὰ παραμείνῃ περίσσεια στερεοῦ Na. Τοῦτο ἀκριβῶς ἀποδίδει ἡ περιοχή IV εἰς τὴν ὅπου συνυπάρχουν στερεὸν Na καὶ στερεὸν  $\text{Na}_2\text{K}$ . Ὄταν γενικῶς ἡ σύνθεσις τοῦ συστήματος εἶναι μεταξύ 46 καὶ 56%K, τοῦτο ψυχόμενον ἀποβάλλει στερεὸν Na ἕως τὴν θερμοκρασίαν  $7^\circ\text{C}$ . Εἰς τὴν περιττητινὴν ταύτην θερμοκρασίαν ἀντιδρᾶ πλεονέκτον Na μετ' τὸ τῆγμα πρὸς σχηματισμὸν τῆς ἐνώσεως  $\text{Na}_2\text{K}$  (στερεᾶς) ἕως ὅτου τὸ στερεὸν Na ἐξαφανισθῇ. Ἐφ' ὅσον τὸ σύστημα περιέχει περισσότερον K (ἐν σχέσει πρὸς τὴν ἐνωσιν  $\text{Na}_2\text{K}$ ) παραμένει ἡ ποσότης τήγματος καὶ τὸ διφασικὸν τοῦτο σύστημα κατὰ τὴν ψῦξιν ἀποβάλλει νέον  $\text{Na}_2\text{K}$  ἐνῶ ἡ ὑγρὴ σύνθεσις μετατοπίζεται ἐπὶ τῆς BC ἕως ὅτου φθάσωμεν τοὺς  $-12^\circ\text{C}$ . Εἰς τὴν εὐτηκτινὴν ταύτην θερμοκρασίαν τὸ ὑγρὸν ἀποβάλλει στερεὸν K καὶ  $\text{Na}_2\text{K}$  ἕως ὅτου τὸ τῆγμα ἐξαφανισθῇ.

Ἡ ψῦξις τοῦ τήγματος κατὰ μῆκος τῆς OE ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὴν σύγχρονον ἐξαφάνισιν στερεοῦ Na καὶ τήγματος B καὶ τοῦτο διότι ἡ σύνθεσις τοῦ ἀρχικοῦ μίγματος καὶ τῆς ἐνώσεως  $\text{Na}_2\text{K}$  εἶναι ἡ αὕτη.

Συστήματα μετ' περιττητινᾶς μεταβολᾶς ὑπάρχουν ὡς π.χ. τὰ συστήματα Au-Pb, Al-Co, Ce-Fe καὶ πολλὰ ἐνώδη ἅλατα ( $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ) κλπ.

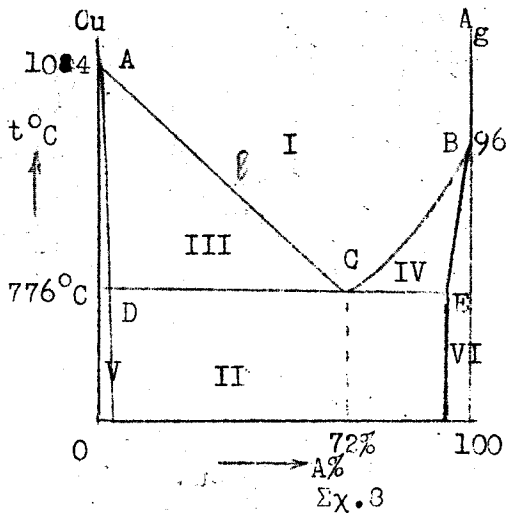
#### Κατηγορία Γ.

Ὄταν τὰ συστατικὰ μίγνυνται μεταξύ των εἰς τὴν στε-

ρεάν φάσιν, σχηματίζουν δηλαδή στερεόν διάλυμα καθ'όλας τās αναλογίας, τότε τὰ διαγράμματα ὁμοιάζουν πρὸς τὰ διαγράμματα ζέσεως συστήματος ἐκ δύο ὑγρῶν (σελίς 117). Τὸ στερεόν διάλυμα δὲν ἀποτελεῖ χημικὴν ἔνωσην, καθ'ὅσον ἡ τελευταία ἔχει σταθεράν σύνθεσιν, οὐτὲ καὶ ετερογενές μίγμα κρυστάλλων δύο οὐσιῶν. Ὁ χρησιμοποιούμενος ὅρος "μικτοὶ κρύσταλλοι" εἶναι ἀνεπιτυχής. Τὸ στερεόν διάλυμα εἶναι μία ἀπλή κρυσταλλικὴ φάσις εἰς τὴν ὅποσαν ἡ σύνθεσις δύναται νὰ μεταβάλλεται περιορισμένως ἢ ἀπεριοριστως ἀναλόγως ἔάν ἡ ἀμοιβαία διαλυτότης τῶν οὐσιῶν εἶναι περιορισμένη ἢ ἀπεριοριστός. Π.χ. ἔάν ὑγρὸν τήγμα 30% Cu καὶ 70% Ni ψύχεται βραδέως ἡ σύνθεσις ἐκαστοῦ κρυστάλλου εἰς τὴν κρυσταλλικὴν φάσιν θὰ εἶναι 30% Cu. Ἐάν ἕτερον τήγμα περιέχον 29% Cu ψύχεται βραδέως τότε ἡ σύνθεσις ἐκαστοῦ κρυστάλλου εἰς τὴν κρυσταλλικὴν φάσιν εἶναι 29% Cu. Μὲ ἄλλας λόγους δυνάμεθα νὰ ἔχωμεν πλήρη σειρά στερεῶν διαλυμάτων μεταξὺ τοῦ καθαρῶ Cu καὶ καθαρῶ Ni. Εἰς τὴν περίπτωσιν μεταλλικῶν στερεῶν διαλυμάτων σημασίαν ἔχουν αἱ σχετικαὶ ἀκτῖνες τῶν ἀτόμων, ἡ παραμόρφωσις τοῦ πλέγματος τὴν ὅποσαν δύναται νὰ ἀνεχθῇ ὁ κρύσταλλος καὶ ἡ ἠλεκτρονικὴ δομὴ τῶν ἀτόμων. Αἱ διαλυτότητες τούτων εἶναι πολὺ μικραὶ ἐκτός ἔάν αἱ ἀκτῖνες τῶν ἀτόμων εἶναι παρόμοιας. Τοῦτο ὅμως δὲν ἐπαρκεῖ π.χ. Ag καὶ Cu ἔχουν ἀτομικὰς ἀκτῖνας 1,44.Å καὶ 1,18Å δὲν σχηματίζουν στερεὰ διαλύματα ἀπεριοριστοῦ συνθέσεως. Ἀντιθέτως Bi (1,82,Å) καὶ Sb (1,61,Å) παρ'ὄλον ὅτι αἱ σχέσεις ἀτομικῶν διαμέτρων εἶναι αἱ ἴδιαι, σχηματίζουν στερεὰ διαλύματα ἀπεριοριστοῦ συνθέσεως. Στερεὰ διαλύματα σχηματίζονται ὅταν ἡ μία οὐσία καταλαμβάνει θέσιν ἐντός τοῦ χώρου τοῦ ἑτέρου (διαλύτου), ὡς π.χ. τὸ  $H_2, C, N_2$

σχηματίζουν μὲ μέταλλα (μεταλλικός διαλύτης) στερεόν διάλυμα. Τοιαῦτα διαγράμματα λαμβάνομεν εἰς τὰ συστήματα Ag-Au, Cu-Au, Ag-Pd κλπ.

Ἐάν τὸ σύστημα σχηματίζει στερεόν διάλυμα περιορισμένης διαλυτότητος τότε ἐκτός τῆς μονομεταβάλλου ἰσορροπίας μεταξύ δύο συμπεπυκνωμένων φάσεων ἔχομεν καὶ ἀμετάβολον ἰσορροπίαν μεταξύ τριῶν φάσεων, δηλαδή μεταξύ τήγματος καὶ τῶν συζυγῶν στερεῶν διαλυμάτων. Αὕτη ἀντιστοιχεῖ εἰς μίαν ὀρισμένην θερμοκρασίαν καὶ σύνθεσιν τῶν συνυπαρχουσῶν φάσεων καὶ δύναται νὰ ἔχη τὸν χαρακτῆρα ἑνὸς εὐθηκτικοῦ ἢ ἑνὸς περιτηκτικοῦ μίγματος. Τὸ Σχ. 8 δεικνύει τὸ διάγραμμα ἰσορροπίας τοῦ συστήματος Cu-Ag ἡ ἀμοιβαία διαλυτότης τῶν ὀποίων εἶναι μικρά.

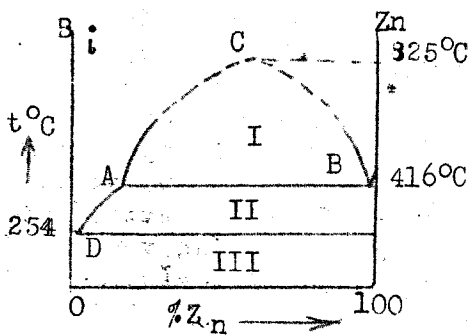


Τό σημείον C (776°C) είναι τό εϋθηκτικόν σημείον εἰς τό ὁποῖον, ἀντί τῶν καθαρῶν στερεῶν συστατικῶν, ἔχομεν ἰσορροπίαν τῶν στερεῶν διαλυμάτων μέ τό τήγμα. Ἡ σύνθεσις τῶν συζυγῶν στερεῶν διαλυμάτων παρέχεται ὑπό τῶν σημείων D καί E. Τό τήγμα περιέχει 72% Ag καί τήν ἰδίαν σύνθεσιν ἔχουν συνολικῶς τά δύο συζυγῆ στερεά διαλύματα. Τό εϋθηκτικόν τήγμα τίθεται εἰς σταθεράν θερμοκρασίαν ὡς καί τά ἄλ-

λα εϋθηκτικά μίγματα. Ἡ περιοχή I ἀντιστοιχεῖ εἰς τό τήγμα. Ἡ περιοχή II ἀντιστοιχεῖ εἰς τά δύο συζυγῆ στερεά διαλύματα. Αἱ περιοχαί III καί IV ἀντιστοιχοῦν εἰς τήν ἰσορροπίαν τῶν κεικορεσμένων στερεῶν διαλυμάτων μετά τοῦ τήγματος καί αἱ περιοχαί V καί VI εἰς τά μή κεικορεσμένα στερεά διαλύματα. Ἐάν ψύχωμεν τήγμα συνθέσεως μεταξύ D καί E ἡ θερμοκρασία στερεοποιήσεως πλπτει κατά μήκος τῆς γραμμῆς S ἕως τό σημείον C καί ἡ σύνθεσις τῆς στερεᾶς φάσεως μεταβάλλεται κατά μήκος τῆς γραμμῆς S μέχρι τοῦ σημείου D. Εἰς τήν εϋθηκτικὴν θερμοκρασίαν σχηματίζονται συζυγῆ στερεά διαλύματα καί ἡ θερμοκρασία παραμένει σταθερά ἐφ' ὅσον τό τήγμα δέν ἔχει πλήρως στερεοποιηθῆ. Τό στερεοποιηθέν τήγμα περιέχει μόνον κρυστάλλους τῶν στερεῶν διαλυμάτων τῶν ὁποίων ἡ σύνθεσις δίδεται διά τῶν σημείων D καί E.

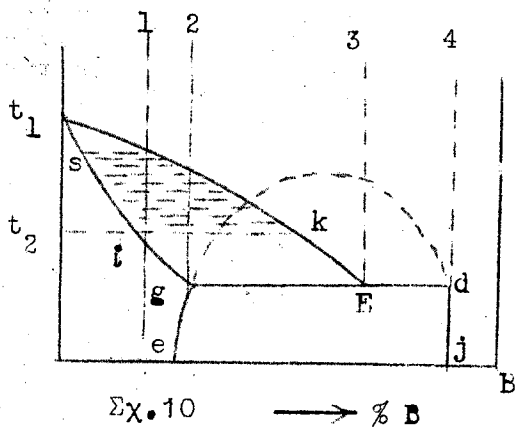
Ἐάν ἡ σύνθεσις τοῦ τήγματος μεταβάλλεται κατά μήκος τῆς AD ἢ BE τότε διά στερεοποιήσεως τοῦ τήγματος λαμβάνεται ἓν στερεόν διάλυμα τό ὁποῖον ἀποτελεῖται ἀπό ἓν μόνον εἶδος κρυστάλλων.

Τήγμα Bi καί τήγμα Zn μίγνυται εἰς πᾶσαν ἀναλογίαν ἄνω τῶν 825°C. Κάτω τῶν 825°C μίγνυται μερικῶς (I) καί δημιουργοῦνται δύο συζυγῆ διαλύματα (Σχ.9).



Είς  $416^{\circ}\text{C}$  αρχίζει ἡ ἀπόθεσις στερεοῦ  $\text{Zn}$ . Ἡ θερμοκρασία αὕτη δὲν ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν εὐτηκτικὴν διότι κάτωθεν τῶν  $416^{\circ}\text{C}$  ὑπάρχει ὑγρὰ φάσις ἥτοι τῆγμα  $\text{B}$  κειρομένου μέ  $\text{Zn}$ , τὸ ὁποῖον εὐρίσκεται ἐν ἰσορροπῇ μέ στερεόν  $\text{Zn}$  (II). Ἀκολούθως περαιτέρω εἰς τοὺς  $254^{\circ}\text{C}$  ἀρχίζει ἡ ἀπόθεσις στερεοῦ  $\text{Bi}$ , τὸ ὁποῖον εὐρίσκεται ἐν ἰσορροπῇ μέ στερεόν  $\text{Zn}$  καὶ μέ τὸ τῆγμα τοῦ ὁποῦ ἡ σύνθεσις παρέχεται ὑπὸ τοῦ σημείου  $\text{D}$ . Ἡ θερμοκρασία αὕτη εἶναι ἡ εὐτηκτικὴ καὶ κάτωθεν ταύτης ὑπάρχουν κρύσταλλοι  $\text{Zn}$  καὶ  $\text{Bi}$  (III). Τὸ εὐτηκτικὸν περιέχει 2,7%  $\text{Zn}$  καὶ 97,3%  $\text{Bi}$ .

Ἀνάλογος εἶναι ἡ διερεύνησις τοῦ διαγράμματος. (σχ.10).



Σχ.10

→ % B

Κατὰ τὴν ψύξιν κατὰ μῆκος τῆς 1 κρυσταλλοῦται εἰς τὴν θερμοκρασίαν  $t_1$  τὸ τῆγμα, ἡ σύνθεσις τοῦ ὁποῦ ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν διαλυτότητα τοῦ  $\text{B}$  εἰς τὸ  $\text{A}$  (σημειοῦ  $\text{S}$ ).

Εἰς τὴν θερμοκρασίαν  $t_2$  ἐξαφανίζεται ἡ τελευταία ποσότης τοῦ τῆματος (συνθέσεως  $\text{K}$ ) ὑπὸ σύγχρονον σχηματισμόν κρυστάλλων συνθέσεως  $\text{I}$ . Κατὰ τὴν ψύξιν κατὰ μῆκος τῆς 2 ἡ

σύνθεσις τῆς τελευταίας ποσότητος τοῦ τῆματος εἶναι  $\text{E}$  καὶ τοῦ στερεοῦ διαλύματος  $\text{g}$ . Κατὰ τὴν ψύξιν κατὰ μῆκος τῆς 3 κρυσταλλοῦται τὸ εὐτηκτικὸν μίγμα, ὅπερ συνίσταται ἐκ τῶν στερεῶν διαλυμάτων  $\text{g}$  καὶ  $\text{d}$ . Μετὰ τὴν ἐξαφάνισιν τῆς ὑγρᾶς φάσεως συνθέσεως  $\text{E}$  ἡ θερμοκρασία πίπτει καὶ ἡ σύνθεσις τῶν στερεῶν διαλυμάτων  $\text{g}$  καὶ  $\text{d}$  μεταβάλλεται κατὰ μῆκος τῆς  $\text{ge}$  καὶ  $\text{dj}$ .

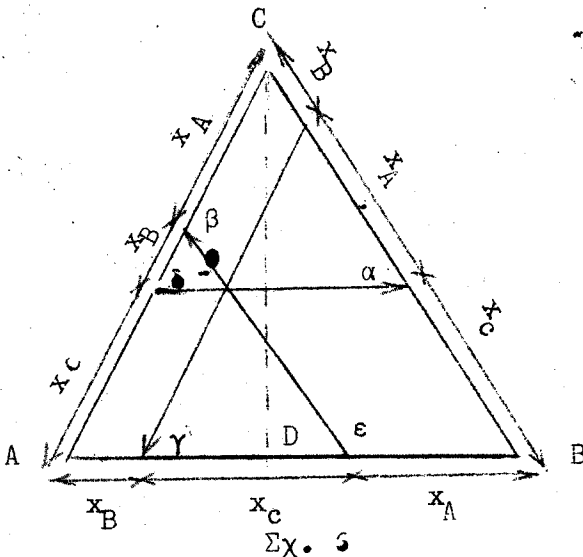
Συστήματα τριῶν συστατικῶν ἢ τρίτης τάξεως

Συστήματα μὲ τρία συστατικά δύνανται νὰ ἔχουν τό πολὺ τέσσαρας βαθμοὺς ἐλευθέρου

$$F = 3 - P + 2 = 5 - P$$

ἤτοι τὴν θερμοκρασίαν, πρῆσιν καὶ τὴν σύνθεσιν τῶν δύο ἐκ τῶν τριῶν συστατικῶν καθ' ὅσον ἐκ τούτων καθορίζεται καὶ ἡ σύνθεσις τοῦ τρίτου συστατικοῦ. Ἡ ἀμετάβολος κατάστασις ἰσορροπίας χαρακτηρίζεται ἐκ τῆς συνυπάρξεως πέντε φάσεων. Ἐάν θεωρήσωμεν τὴν ἰσορροπίαν εἰς συμπυκνωμένον σύστημα ὑπὸ σταθεράν πρῆσιν, τότε ὁ ἀριθμὸς τῶν μεταβλητῶν ἐλαττωῖται εἰς τρεῖς, καὶ ἂν διατηρηθῇ σταθερά καὶ ἡ θερμοκρασία τότε παραμένουν δύο ἀνεξάρτητοι μεταβληταὶ αἱ ὁποῖαι καθορίζουν τὸ σύστημα. Ὁ μέγιστος ἀριθμὸς τῶν φάσεων εἰς τὴν περίπτωσιν καθ' ἣν ἡ πρῆσις καὶ ἡ θερμοκρασία εἶναι ὠρισμέναι εἶναι τρεῖς.

Ἡ διὰ τοῦ βάρους ἢ γραμμομοριακοῦ κλάσματος ἔκφρασις τῆς συνθέσεως τοῦ συστήματος ἐκ τριῶν συστατικῶν, εἰς δεδομένην πρῆσιν καὶ θερ/σίαν, παρίσταται κατὰ GIBBS, STONES καὶ ROOZEBOOM εἰς τριγωνικὸν διάγραμμα σχ.6. Αἱ κορυφαὶ A, B, C, τοῦ τριγώνου παριστοῦν τὰ καθαρὰ συστατικά.



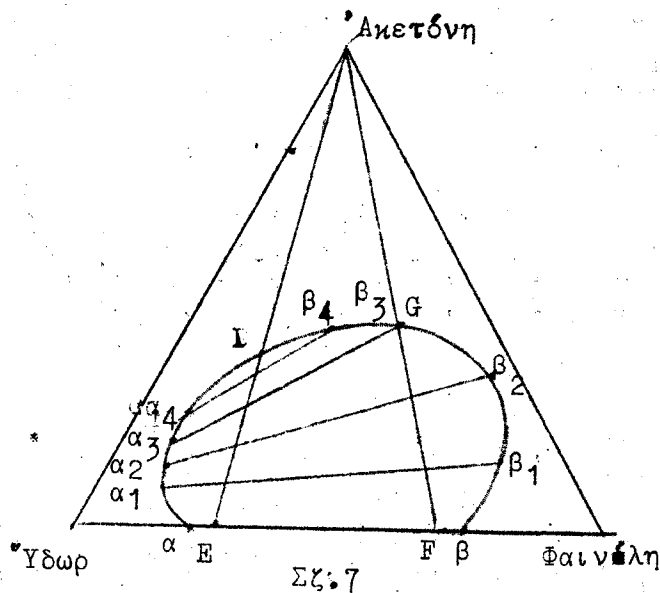
Τὰ ἐπὶ τῶν πλευρῶν τοῦ ἰσοπλεύρου τριγώνου ABC κείμενα σημεῖα ἀντιστοιχοῦν εἰς μίγματα δύο συστατικῶν καὶ δίδουν τὴν ἐπὶ τοῖς ἑκατόν ἢ εἰς γραμμομοριακὰ κλάσματα σύνθεσιν τῶν συστατικῶν αὐτῶν. Οὕτω τὰ ἐπὶ τῆς πλευρᾶς AB σημεῖα καθορίζουν τὴν σύνθεσιν τοῦ μίγματος τῶν συστατικῶν A καὶ B ἐνῶ τὸ συστατικὸν C δὲν περιέχεται. Τὰ σημεῖα ἐπὶ τῆς πλευρᾶς AC καθορίζουν τὴν σύνθεσιν τοῦ μίγματος τῶν συστατικῶν A καὶ C ἐνῶ τὸ συστατικὸν B ἔλλειπει. Τὰ σημεῖα ἐπὶ τῆς πλευρᾶς BC καθορίζουν τὴν σύνθεσιν τοῦ μίγματος τῶν

συστατικῶν A καὶ C ἐνῶ τὸ συστατικὸν B ἔλλειπει. Τὰ σημεῖα ἐπὶ τῆς πλευρᾶς BC καθορίζουν τὴν σύνθεσιν τοῦ μίγματος τῶν

συστατικῶν B καὶ C, ἄνευ τοῦ συστατικοῦ A. Ἐἵναστον σημεῖον εἰς τὸ ἐσωτερικὸν τοῦ τριγώνου ABC ἀντιστοιχεῖ εἰς σύστημα τῶν τριῶν συστατικῶν καὶ καθορίζει τὴν σύνθεσιν αὐτοῦ.

Ἐστω π.χ. σημεῖον O ἐντός τοῦ τριγώνου. Ἐάν φέρωμεν ἐκ τοῦ σημείου τούτου τὰς παραλλήλους Oα, Oβ, Oγ, πρὸς τὰς πλευρὰς AB, AC, BC θὰ ἔχωμεν  $Oα + Oβ + Oγ = AB = AC = BC$ . Τὸ Oα παρέχει τὸ γραμμομοριακὸν κλάσμα τοῦ συστατικοῦ A εἰς τὸ σύστημα τῶν τριῶν συστατικῶν. Τὸ Oβ παρέχει τὸ γραμμομοριακὸν κλάσμα τοῦ συστατικοῦ B καὶ τὸ Oγ τὸ γραμμομοριακὸν κλάσμα τοῦ συστατικοῦ C.

$$\text{Ἄρα } Oα + Oβ + Oγ = 1$$



Ἐάν θέλωμεν εἰς ἐν τοιοῦτόν σύστημα συντεταγμένων νά ἀπεικονίσωμεν τὸ σημεῖον τὸ ἀντιστοιχοῦν εἰς δεδομένην σύνθεσιν (π.χ.  $X_A, X_B, X_C$ ) τοῦ συστήματος ἐργαζόμεθα ὡς ἐξῆς. Μετροῦμεν ἐπὶ τῆς πλευρᾶς AB, ἀρχίζοντες ἀπὸ τῆς κορυφῆς A τὸ κλάσμα  $X_B$  τοῦ συστατικοῦ B καὶ ἀπὸ τῆς κορυφῆς B τὸ κλάσμα  $X_A$  τοῦ συστατικοῦ A. Τὸ ὑπόλοιπον τμήμα τῆς πλευρᾶς AB εἶναι ἴσον μὲ τὸ γραμμομοριακὸν κλάσμα  $X_C$  τοῦ συστατικοῦ C.

Ἐάν ἀπὸ τὰ σημεῖα γ, ε, φέρομεν ἀντιστοίχως τὰς παραλλήλους πρὸς τὰς πλευρὰς AC καὶ BC εἰς τὸ σημεῖον



τομής τῶν λαμβάνομένων σημείων  $O$  ἀντιστοιχοῦν εἰς τὴν ἐν λόγῳ σύνθεσιν.

Τὸ τριγωνικὸν διάγραμμα ἔχει ἐπὶ πλεόν τὴν δυνατότητα νὰ δίδῃ τὴν σταθερὰν σχέσιν δύο συστατικῶν ἐνῶ τὸ γραμμομοριακὸν κλάσμα τοῦ τρίτου συστατικοῦ μεταβάλλεται ἀπὸ  $0$  ἕως  $1$  ἢ  $0-100\%$ . Οὕτω εὐθεῖα ἀγομένη ἐκ τινος κορυφῆς πρὸς τὴν ἀπέναντι πλευρὰν ὡς π.χ. ἡ  $CD$  παρέχει τὰ σημεῖα εἰς τὰ ὁποῖα ὁ λόγος τῶν ποσοτήτων τῶν συστατικῶν  $A, B$  εἶναι σταθερὸς ἐνῶ ἡ ποσότης τοῦ συστατικοῦ  $C$  εἶναι μεταβλητὴ. Ἐπίσης κάθε σημεῖον ἐπὶ τῆς παραλλήλου  $ad$  ἀντιστοιχεῖ εἰς ἄρισμένην ποσότητα τοῦ συστατικοῦ  $C$  καὶ μεταβλητὴν ποσότητα τῶν  $A$  καὶ  $B$  συστατικῶν.

Ἐξετάζοντες τὴν περίπτωσιν τριῶν ὑγρῶν περιορισμένης διαλυτότητος διακρίνομεν τὰς ἑξῆς περιπτώσεις:

- I - Ἐν ζεῦγος ἐκ τῶν τριῶν ὑγρῶν εἶναι περιορισμένης διαλυτότητος.
- II - Δύο ζεῦγη ἐκ τῶν τριῶν ὑγρῶν εἶναι περιορισμένης διαλυτότητος.
- III - Τρία ζεῦγη ἐκ τῶν τριῶν ὑγρῶν εἶναι περιορισμένης διαλυτότητος.

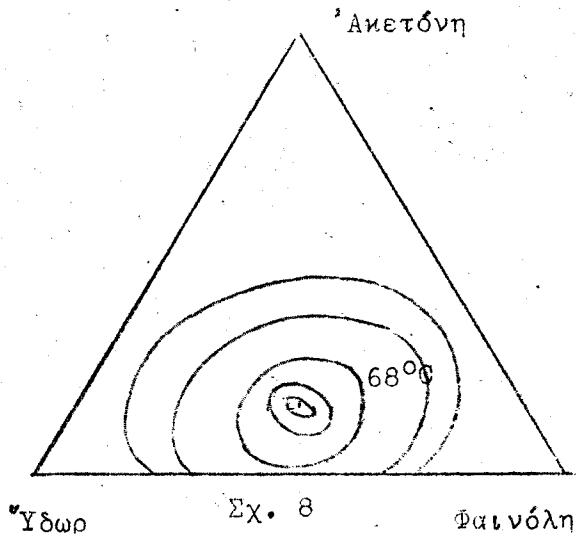
I - Εἰς τὴν κατηγορίαν ταύτην ὑπάγεται μεταξὺ τῶν ἄλλων τὸ σύστημα ὕδατος-φαινόλης-ἀκετόνης. Εἰς τὸ σύστημα τοῦτο τὸ ζεῦγος ὕδωρ-ἀκετόνη καὶ τὸ ζεῦγος ἀκετόνη-φαινόλη διαλύονται ὑπὸ πᾶσαν ἀναλογίαν, ἐνῶ τὸ ζεῦγος φαινόλη-ὕδωρ, κάτωθεν μιᾶς ὀρισμένης θερ/σίας, παρουσιάζει περιορισμένην ἀμοιβαίαν διαλυτότητα.

Ἄναμιγνύοντες ὕδωρ καὶ φαινόλην, εἰς θερ/σίαν π.χ.  $30^{\circ}C$ , ἔχομεν, ἐφ' ὅσον ὑπερβῶμεν τὴν ἀμοιβαία διαλυτότητα αὐτῶν, τὸν σχηματισμὸν δύο συζυγῶν διαλυμάτων (ἴδε σελίς 121) ἐκ τῶν ὁποίων ἡ μία φάσις, ἡ ὑδατικὴ, περιέχει περίπου  $92\%$  ὕδωρ καὶ  $8\%$  φαινόλην, καὶ ἡ ἑτέρα φάσις, ἡ φαινολική, περιέχει  $30\%$  ὕδωρ καὶ  $70\%$  φαινόλην. Ὁ σχηματισμὸς τῶν δύο τριῶν ὑγρῶν φάσεων ἀντιστοιχεῖ εἰς τὸ τριγωνικὸν διάγραμμα, (σχ, 7), εἰς τὰ σημεῖα  $\alpha$  καὶ  $\beta$ . Προσθέτοντες εἰς τὰς συνυπαρχούσας ταύτας φάσεις ἀκετόνην, ἥτις ἀναμιγνύεται πλήρως καὶ ὑπὸ πᾶσας ἀναλογίας τόσον μετὰ τῆς φαινόλης ὅσον καὶ μετὰ τοῦ ὕδατος, μεταβάλλεται (αὐξάνεται) ἡ διαλυτότης τῆς φαινόλης εἰς τὴν ὑδατικὴν φάσιν ὡς καὶ ἡ διαλυτότης τοῦ ὕδατος εἰς τὴν φαινολικὴν τοιαύτην. Ἡ ἀκετόνη κατανέμεται ἀσυμμέτρως εἰς τὰς δύο φάσεις. Ἡ αὐξήσις τῆς διαλυτότητος ἢ προκαλουμένη ὑπὸ τῆς ἀκετόνης ἐξαρτᾶται καὶ ἐκ τῆς ποσότητος τῆς προστιθεμένης ἀκετόνης καὶ ἐκ τῶν πο-

σοτήτων τῶν δύο ἄλλων ὑγρῶν. Ἐάν προστεθῆ ἀριετή ποσότης ἀνετόνης θά ἐξαφανισθοῦν αἱ δύο φάσεις καί θά ἔχωμεν ὁμογενές διάλυμα ἐκ τῶν τριῶν ὑγρῶν. Διά προσθήκης ἀνετόνης ἢ σύνθεσις τῶν δύο στοιβάδων μεταβάλλεται ἀπό  $\alpha, \beta$  εἰς  $\alpha_1, \beta_1$ . Ἡ εὐθεῖα  $\alpha\beta$  συνδέει τὰς συνθέσεις τῶν δύο ἐν ἰσορροπία φάσεων (συζυγῶν διαλυμάτων). Αἱ διάφοροι οὕτω λαμβανόμενοι εὐθεῖαι δέν εἶναι παράλληλοι καθ' ὅσον ἡ ἀνετόνη δέν κατανέμεται ὁμοιομόρφως εἰς τὰς δύο φάσεις. Διά νέας προσθήκης ἀνετόνης ἢ σύνθεσις τῶν δύο φάσεων μεταβάλλεται εἰς  $\alpha_2, \beta_2, \alpha_3, \beta_3$  κλπ. καί τελικῶς ὅταν προσετέθῃ ἐπαρκῆς ποσότης ἀνετόνης ἐμφανίζεται μία μόνον φάσις ( $\beta_4$ ). Ἐκ τοῦ διαγράμματος φαίνεται ὅτι ἡ σύνθεσις τῆς ὑδατινῆς φάσεως εἰς τό σημεῖον τῆς πλήρους διαλυτότητος δέν ἐξομοιοῦται πρὸς τὴν  $\beta_4$  ἀλλὰ εἶναι  $\alpha_4$ . Τοῦτο δεικνύει ὅτι ἡ πλήρης διαλυτότης δέν επιτυγχάνεται διά συνενώσεως τῶν δύο στοιβάδων εἰς μίαν ἀλλὰ ὅτι μᾶλλον ἐξαφανίζεται ἡ μία φάσις. Πλήρης διαλυτότης δι' ἀμοιβαίας ἀναμίξεως τῶν δύο στοιβάδων ἐπιτυγχάνεται εἰς τό σημεῖον D τοῦ διαγράμματος. Εἰς τό σημεῖον τοῦτο αἱ συνθέσεις τῶν δύο φάσεων εἶναι αἱ αὐταί καί τό σημεῖον τοῦτο καλεῖται ἰσόθερμον κρίσιμον σημεῖον τοῦ συστήματος. Ἐάν ἀναμίξωμεν ὕδωρ καί φαινόλην ὑπὸ τὴν αὐτὴν ἀναλογία ὑφ' ἣν εὐρίσκονται εἰς τό κρίσιμον σημεῖον (ἡ ἀναλογία αὕτη δίδεται ὑπὸ τοῦ σημείου E) καί προσθέσωμεν ἐν συνεχείᾳ διαδοχικῶς ἀνετόνην, τότε αἱ σχέσεις τῶν συνθέσεων τῶν τριῶν συστατικῶν παρέχονται ὑπὸ σημείων κειμένων ἐπὶ τῆς εὐθείας DE. Ὅσον πλησιάζομεν τό σημεῖον D αἱ δύο φάσεις ἐξακολουθοῦν νά ὑπάρχουν καί εἰς σημεῖον D συνεννοῦνται χωρὶς νά δυνάμεθα νά εἴπωμεν ποσὰ ἐκ τῶν δύο φάσεων ἐξηφανίσθη. Ἐάν ἐπαναλάβωμεν τό αὐτό ὄχι ὑπὸ σχέσεις συνθέσεως ἀντιστοιχοῦσας εἰς τό κρίσιμον σημεῖον D, πχ. ἀρχίζοντες μέ  $\alpha$  ὕνεσιν ἀντιστοιχοῦσα εἰς τό σημεῖον F θά ἴδωμεν ὅτι ὅσον πλησιάζομεν τό σημεῖον G ἐλαττοῦται ἡ ὑδατινὴ στοιβάς καί ὅταν φθάσωμεν τό σημεῖον G ἡ ὑδατινὴ στοιβάς ἐξαφανίζεται καί παραμένει μόνον ἡ φαινολιική.

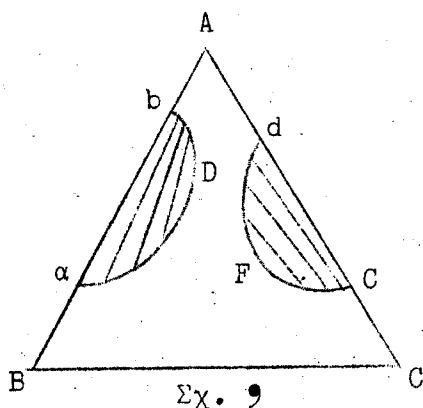
Ἐκ τοῦ διαγράμματος φαίνεται ὅτι κάθε μίγμα τῶν τριῶν συστατικῶν ἀντιστοιχοῦν εἰς σύνθεσιν κειμένην ἐντός τῆς καμπύλης διαλυτότητος θά δίδῃ δύο στοιβάδας. Κάθε μίγμα ἔξω τῆς καμπύλης διαλυτότητος θά δίδῃ ἐν ὁμογενές διάλυμα τῶν τριῶν συστατικῶν.

Ἀξιοσημείωτος τῆς θερμοκρασίας ἡ ἐπιφάνεια ἡ ὀριζομένη ὑπὸ τῆς καμπύλης διαλυτότητος περιορίζεται καί εἰς τοὺς  $68^\circ \text{C}$  ἧτις ε-ιανι ἢ κρίσι-



Σχ. 8

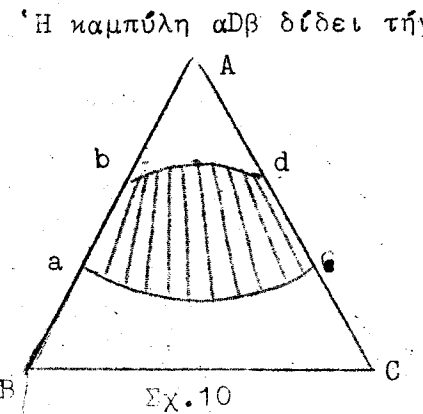
μος θερμοκρασία διαλυσεως του συστήματος ύδατος-φαινόλης, ή καμπύλη έχει επί της πλευράς φαινόλη-ύδωρ του τριγώνου έν μόνον κοινόν σημείον. Είς έτι ύψηλοτέραν θερμοκρασίαν ή καμπύλη διαλυτότητος καθίσταται έντός του τριγώνου κλειστή και είς 92°C έκφυλλίζεται είς σημείον. Άνωθεν της θερμοκρασίας ταύτης τά τρία ύγρά σχηματίζουν όμογενές διάλυμα σχ.8.



Σχ. 9

II. Είς την περίπτωση καθ'ήν είς τό σύστημα τριών συστατικών A, B και C έχομεν δύο ζεύγη ύγρων περιωρισμένης άμοιβαίας διαλυτότητος π.χ.τά ζεύγη A-B και A-C άναμιγνύονται μερικώς ένω τό ζεύγος B-C άναμιγνύεται πλήρως και

ύπό πᾶσαν άναλογίαν τότε τό διάγραμμα φάσεων έχει την μορφήν του σχ.9.



Σχ.10

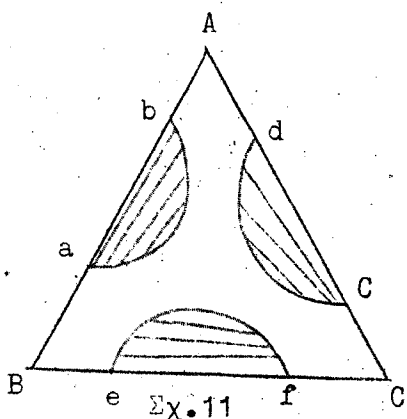
Η καμπύλη aDb δίδει την περιοχή συνθέσεων είς την όποιαν τό μίγμα A και B περιέχον τό συστατικόν C είναι μερικώς άναμιξιμον. Ομοίως ή καμπύλη CFd δίδει την περιοχή συνθέσεων είς την όποιαν τά συστατικά A,C περιέχοντα τό συστατικόν B χωρίζονται είς δύο στοιβάδας. Έξωθεν των δύο τούτων καμπυλών διαλυτότητος τά τρία συστατικά μίγνυνται

πλήρως. Τοιοῦτον διάγραμμα ἔχομεν εἰς τὸ σύστημα τῶν ὑγρῶν SUCCINIC NITRILE ὕδωρ-αἰθυλική ἀλκοόλη μεταξύ τῶν θερμοκρασιῶν 18,5-31°C.

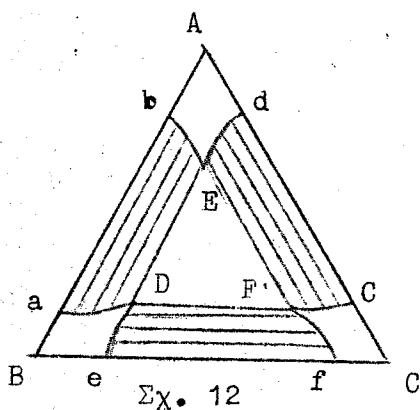
Ἐάν ἐλαττωθῇ ἡ θερμοκρασία ἢ διαλυτότης θά ἐλαττωθῇ καὶ αἱ δύο καμπύλαι διαλυτότητος συνεννοῦνται εἰς μίαν ταινίαν διαλυτότητος.

Εἰς τὴν περιοχὴν  $a-b-c-d$  ἔχομεν περιωρισμένην διαλυτότητα. Αἱ καμπύλαι  $b-d$  καὶ  $a-c$  δίδουν τὴν σύνθεσιν τῶν δυο στοιβάδων. Παράδειγμα εἰς τὸν σχηματισμὸν τοιοῦτου διαγράμματος ἀποτελεῖ τὸ σύστημα ὕδωρ-φαινόλη-ἀνιλίνη.

III. Ἐάν καὶ τὰ τρία ὑγρά εἶναι περιωρισμένης ἀμοιβαίας διαλυτότητος τότε ἔχομεν τρεῖς καμπύλας διαλυτότητος (σχ. 11) ἐκάστης καμπύλης περιλειπούσης περιοχὴν ἀντιστοιχοῦσαν εἰς τὴν συνύπαρξιν δυο φάσεων.



Ἐξῶθεν τῶν τριῶν καμπυλῶν διαλυτότητος ἔχομεν πλήρη ἀνάμιξιν ἢ τοι μίαν μόνον φάσιν. Ἐάν ἡ θερμοκρασία ἐλαττωθῇ, τότε τὰ ὑπὸ τῶν καμπυλῶν περιλειόμενα ἔμβραδα θά ἀύξηθοῦν, με ἀποτέλεσμα νὰ τέμνη ἡ μὲν καμπύλη τὴν ἄλλην (σχ. 12). καὶ θά ἔχωμεν μίαν περιοχὴν με τρεῖς συνυπαρχούσας ὑγρὰς φάσεις (DEF).



Ἐφ' ὅσον ἔχομεν τρία συστατικά καὶ τρεῖς φάσεις (ὑπὸ σταθερᾶν θερμοκρασίαν καὶ πρῆσιν), τὸ σύστημα, συμφάνως πρὸς τὸν νόμον τῶν φάσεων εἶναι ἀμετάβολον καὶ ἡ σύνθεσις τῶν τριῶν φάσεων παρέχεται ὑπὸ τῶν σημείων D, E καὶ F.

Ἀπὸ πρακτικῆς ἀπόψεως ἡ μελέτη τῶν διαγραμμάτων φάσεων ἔχει ἰδιαιτέραν σημασίαν εἰς προβλήματα διαχωρισμοῦ.

δι' ἐκχυλίσεων, διότι ἐξ αὐτῶν εἶναι δυνατόν νά συμπεράνη κανείς ἔάν ὁ διαχωρισμός εἶναι δυνατός καί ἀφ' ἑτέρου νά εὑρητᾶς καταλλήλους συνθήκας διά καλυτέραν ἀπόδοσιν. Οὕτω εἰς τήν περίπτωσιν καθ' ἣν ἐπιδιώκεται ὁ διαχωρισμός ἐνός συστατικοῦ συστήματος ἐν δύο συστατικῶν, προσθήκη τρίτου συστατικοῦ, πλεονεκτηεῖ πολλάς φορές ἔναντι τῶν ἄλλων μεθόδων διαχωρισμοῦ π.χ. ἀποστάξεως, κρυσταλλώσεως κλπ. Τοῦτο ἰσχύει ἰδιαιτέρως διά τήν ἀπομάκρυνσιν μικρῶν ποσοτήτων ἀνεπιθυμητῶν οὐσιῶν εἰς ἔλαια λιπάνσεως.

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

Κατασκευή καμπύλης διαλυτότητος συστήματος Φαινόλης-Ύδατος - Ἀιετόνης.

A) Ἐντός κωνικῆς φιάλης 300 κ.ἐκ. εἰσάγονται 4 γραμμ. φαινόλης καί 40 κ.ἐκ. ὕδατος. Ἐν συνεχείᾳ προστίθεται ὕδωρ, ἀνά 0,5 κ.ἐκ. ὑπό συνεχῆ ἀνάδευσιν τοῦ διαλύματος μέχρις ὅτου παρατηρηθῆ διαύγασις. Σημειοῦνται τὰ κ.ἐκ. ὕδατος τὰ εὐρισκόμενα ἐντός τοῦ διαλύματος.

Εἰσάγονται ἕτερα 15,5 κ.ἐκ. ὕδατος ἐντός τῆς φιάλης καί ἐν προχοῖδος προστίθεται ἀιετόνη, ἀνά 0,2 κ.ἐκ., καί ὑπό συνεχῆ ἀνάδευσιν ἕως ὅτου παρατηρηθῆ τό πρῶτον θόλωμα. Σημειοῦνται τὰ καταναλωθέντα κ.ἐκ. ἀιετόνης. Προστίθενται ἕτερα 10 κ.ἐκ. ὕδατος καί ἐπαναλαμβάνεται ἡ αὐτή ἐργασία.

Εἰς τό τελικόν διάλυμα προστίθεται 1 γραμμ. φαινόλης 30 κ.ἐκ. ὕδατος, καί ἐν προχοῖδος ἀιετόνη, ἀνά 0,5 κ. ἐκ. μέχρις διαυγάσεως.

B) Ἐντός κωνικῆς φιάλης 500 κ.ἐκ. εἰσάγονται 10 γραμμ. φαινόλης καί προστίθεται ὕδωρ, ἀνά 0,2 κ.ἐκ., μέχρις ὅτου παρατηρηθῆ τό πρῶτον θόλωμα. Σημειοῦνται τὰ καταναλωθέντα κ.ἐκ. ὕδατος.

Ἐν συνεχείᾳ εἰσάγεται 1 γραμμ. φαινόλης ἐντός τοῦ διαλύματος καί ἐν προχοῖδος προστίθεται ἀιετόνη ἀνά 0,2 κ.ἐκ. μέχρις ὅτου ἐπανεμφανισθῆ θόλωσις.

Προστίθενται διαδοχιῶς ἕτερα 2-1-2 γραμμ. φαινόλης καί ἐπαναλαμβάνεται ἡ αὐτή ἐργασία. Ἐν συνεχείᾳ προστίθεται ἀιετόνη ἀνά 0,2 κ.ἐκ. μέχρις διαυγάσεως.

Εἰς τό τελικόν διάλυμα προστίθεται διαδοχιῶς (κατά τήν κρίσιν σας) ὠρισμένη ποσότης ὕδατος καί μεθ' ἐκάστην προσθήκην ὕδατος προστίθεται ἀιετόνη μέχρις διαυγάσεως.

Πρός διευκόλυνσιν κατά τήν λήψιν τῶν ἀνωτέρω ποσοτήτων ὕδατος, νά ἀπεικονίζετε ἕκαστον ἐν τῶν προηγουμένως εὔρεθέντων σημείων ἐπὶ τριγωνικοῦ διαγράμματος.

Γ) Ἐντός κωνικῆς φιάλης 300 κ.ἐκ, εἰσάγονται 6 γραμ. φαινόλης καὶ 1,8 κ.ἐκ. ὕδατος. Ἐν προχοῖδος προστίθεται ἀνετόνη ἀνά 0,2 κ.ἐκ. μέχρις διαυγάσεως.

Δ) Τά ἀποτελέσματα τῶν μετρήσεων καὶ τῆς ἐκάστοτε ὑπολογιζομένης (καὶ διὰ τὰ 3 συστατικά) % συνθέσεως ἀναγράφονται εἰς πλῆνα.

Κατασκευάζεται ἡ καμπύλη Διαλυτότητος εἰς τριγωνικὸν διάγραμμα καὶ σχολιάζεται.

#### ΚΑΜΠΥΛΗ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΟΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΤΟΛΟΥΟΛΙΟΥ-ΥΔΑΤΟΣ-ΔΙΘΥΛΙΚΗΣ ΑΛΚΟΟΛΗΣ.

Α) Ἐντός κωνικῆς φιάλης 300 κ.ἐκ. εἰσάγονται 5 κ.ἐκ. τολουολίου καὶ 0,2 κ.ἐκ. ὕδατος διὰ σιφωνίου καὶ ἀναδεύονται καλῶς.

Εἰς τὸ διάλυμα προστίθεται ἐν προχοῖδος αἰθυλ. ἀλκοόλη ἀνά 0,2 κ.ἐκ. καὶ ὑπὸ συνεχῆ ἀνάδευσιν μέχρις διαυγάσεως. Σημειοῦνται τὰ καταναλωθέντα κ.ἐκ. αἰθυλ. ἀλκοόλης.

Ἐν συνεχείᾳ προστίθεται διαδοχικῶς (κατά τήν κρυσθασ) ὠρισμένη ποσότης ὕδατος καὶ μεθ' ἐκάστην προσθήκην ὕδατος προστίθεται αἰθυλ. ἀλκοόλη μέχρις διαυγάσεως.

Πρός διευκόλυνσιν κατά τήν λήψιν τῶν ἀνωτέρω ποσοτήτων ὕδατος, νά ἀπεικονίζεσθε ἕκαστον ἐν τῶν προηγουμένως εὔρεθέντων σημείων ἐπὶ τριγωνικοῦ διαγράμματος.

Β) Ἐντός κωνικῆς φιάλης 500 κ.ἐκ. εἰσάγονται 2 κ.ἐκ. τολουολίου καὶ 20 κ.ἐκ. ὕδατος καὶ ἀναδεύονται καλῶς.

Εἰς τὸ διάλυμα, ὡς καὶ προηγουμένως, προστίθεται αἰθυλ. ἀλκοόλη. μέχρις διαυγάσεως. Σημειοῦνται τὰ καταναλωθέντα κ.ἐκ. αἰθυλ. ἀλκοόλης. Προστίθενται διαδοχικῶς ἕτεροι ποσότητες ὕδατος καὶ ἐπαναλαμβάνεται ἡ αὐτὴ ἐργασία.

Γ) Ὡς ἡ Δ τῆς προηγουμένης περιπτώσεως.