

Απλά μείγματα

Διαγράμματα φάσεων δυαδικών συστημάτων

Χρήστος Κορδούλης

Η δημιουργία των διαφανειών που ακολουθούν έχει στηριχθεί σε σχήματα και θεωρία από το 5^ο κεφάλαιο του Βιβλίου «Φυσικοχημεία» των Peter Atkins και Julio de Paula, 9^η έκδοση, Μετάφραση στα Ελληνικά του εκδοτικού οίκου Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.

Απλά μείγματα

Διαγράμματα τάσης ατμών

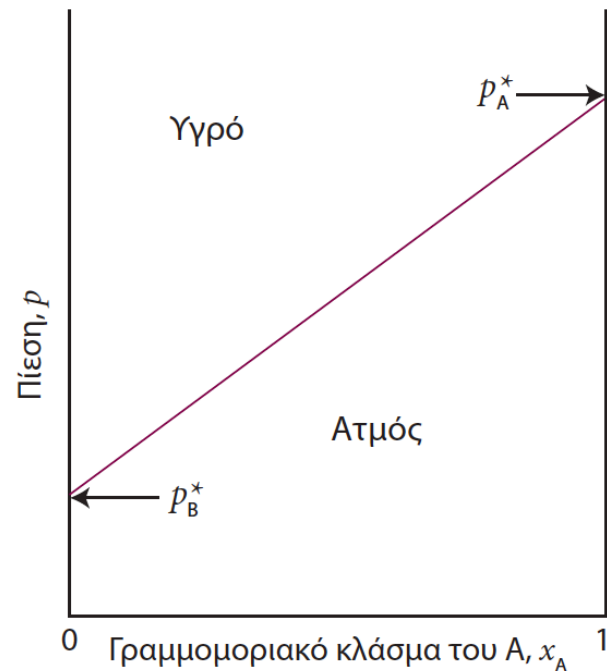
Οι μερικές πιέσεις των συστατικών ενός ιδανικού διαλύματος δύο πτητικών υγρών σχετίζονται με τη σύσταση του υγρού μείγματος με το νόμο του Raoult.

$$p_A = x_A p_A^* \quad p_B = x_B p_B^* \quad (5.41)$$

όπου p_A^* η τάση ατμών του καθαρού A και p_B^* εκείνη του καθαρού B. Η ολική τάση ατμών p του μείγματος είναι επομένως

$$p = p_A + p_B = x_A p_A^* + x_B p_B^* = p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_A \quad (5.42)$$

Η εξ. (5.42) δείχνει ότι p (σε κάποια ορισμένη θερμοκρασία) μεταβάλλεται γραμμικά με τη σύσταση από p_B^* σε p_A^* καθώς το x_A παίρνει τιμές από 0 έως 1 (Σχ. 5.29).

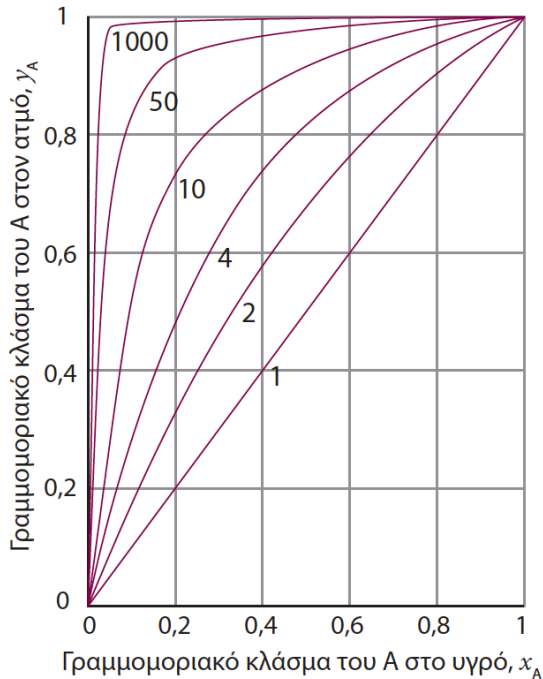


Σχ. 5.29 Η μεταβολή της ολικής τάσης ατμών ενός δυαδικού μείγματος με το γραμμομοριακό κλάσμα του A στο υγρό όταν ακολουθείται ο νόμος του Raoult.

Απλά μείγματα

Διαγράμματα τάσης ατμών – Η σύσταση του ατμού

Όταν υγρό και ατμός βρίσκονται σε ισορροπία, οι συστάσεις δεν είναι απαραίτητα ίδιες.



Σχ. 5.30 Το γραμμομοριακό κλάσμα του Α στον ατμό ενός δυαδικού ιδανικού διαλύματος εκφρασμένο συναρτήσει του γραμμομοριακού του κλάσματος στο υγρό, υπολογισμένο με χρήση της εξ. 5.44 για διάφορες τιμές του p_A^*/p_B^* (αυτές που σημειώνονται σε κάθε καμπύλη), με το Α πιο πτητικό από το Β. Σε όλες τις περιπτώσεις ο ατμός είναι πλουσιότερος από το υγρό σε Α.

Ο ατμός θα είναι πλουσιότερος στο πιο πτητικό συστατικό. Από τον νόμο του Dalton προκύπτει ότι τα γραμμομοριακά κλάσματα στο αέριο, y_A και y_B , είναι

$$y_A = \frac{p_A}{p} \quad y_B = \frac{p_B}{p} \quad (5.43)$$

Υπό την προϋπόθεση ότι το μείγμα είναι ιδανικό, οι μερικές πιέσεις και η ολική πίεση μπορούν να εκφραστούν συναρτήσει των γραμμομοριακών κλασμάτων στο υγρό αξιοποιώντας τις εξ. (5.41) & (5.42) οπότε η εξ. (5.43) δίνει

$$y_A = \frac{x_A p_A^*}{p_B^* + (p_A^* - p_B^*)x_A} \quad y_B = 1 - y_A \quad (5.44)$$

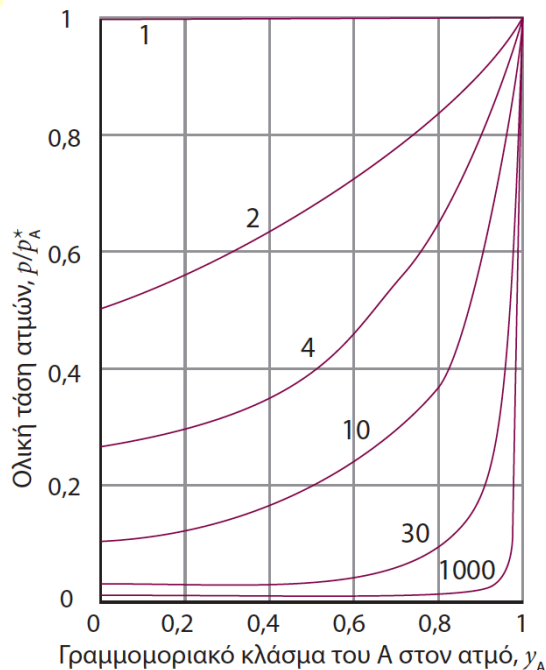
Απλά μείγματα

Διαγράμματα τάσης ατμών – Η σύσταση του ατμού

Η εξ. (5.42) δείχνει πώς μεταβάλλεται η ολική τάση ατμών του δείγματος με τη σύσταση του υγρού. Επειδή η εξ. (5.44) μας επιτρέπει να συνδέσουμε τη σύσταση του υγρού με τη σύσταση του ατμού, μπορούμε επίσης να συνδέσουμε την ολική τάση ατμών με τη σύσταση του ατμού:

$$p = \frac{p_A^* p_B^*}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*) y_A} \quad (5.45)$$

Η εξ. (5.45) παριστάνεται γραφικά στο Σχ. 5.31.

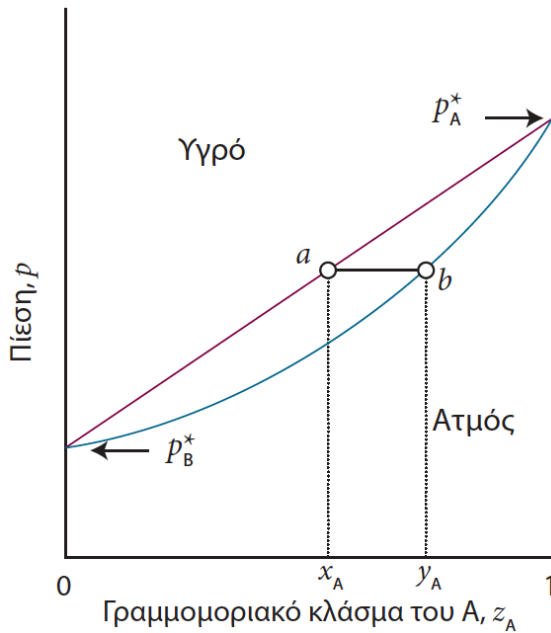


Σχ. 5.31 Η εξάρτηση της τάσης ατμών του ίδιου συστήματος με εκείνο στο Σχ. 5.30, εκφρασμένη όμως συναρτήσει του γραμμομοριακού κλάσματος του A στον ατμό, χρησιμοποιώντας την εξ. 5.45. Οι επιμέρους καμπύλες διακρίνονται με την τιμή του p_A^*/p_B^* .

Απλά μείγματα

Διαγράμματα τάσης ατμών – Η ερμηνεία των διαγραμμάτων

Το Σχ. 5.32 έχει προκύψει από το συνδυασμό των Σχ. 5.29 και 5.31 και είναι πολύ χρήσιμο για τη μελέτη της απόσταξης.



Σχ. 5.32 Η εξάρτηση της ολικής τάσης ατμών ενός ιδανικού διαλύματος από το γραμμομοριακό κλάσμα του A σε ολόκληρο το σύστημα. Ένα σημείο μεταξύ των δύο γραμμών αντιστοιχεί σε ύπαρξη και υγρού και ατμού· έξω από αυτή την περιοχή υπάρχει μόνο μία φάση. Το γραμμομοριακό κλάσμα του A συμβολίζεται z_A , όπως εξηγείται παρακάτω.

Το σημείο a δείχνει την ολική τάση ατμών ενός μείγματος με σύσταση x_A , και το σημείο b δείχνει τη σύσταση του ατμού που είναι σε ισορροπία με το υγρό σ' αυτή την πίεση.

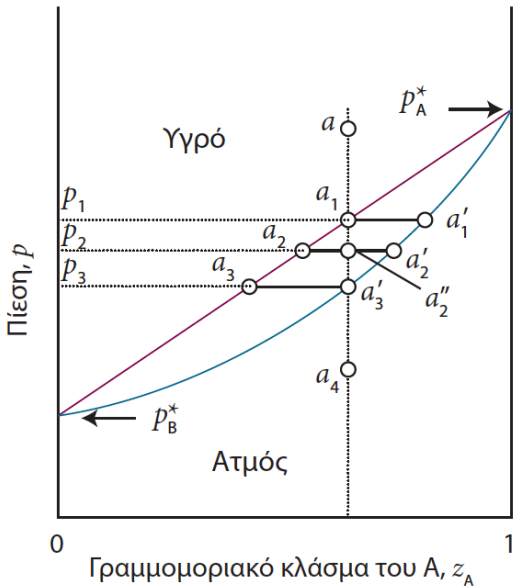
Όλα τα σημεία πάνω από την διαγώνια ευθεία αντιστοιχούν σε σύστημα όπου η πίεση είναι τόσο υψηλή που να περιέχει μόνο υγρή φάση, οπότε $z_A = x_A$. Όλα τα σημεία κάτω από την καμπύλη αντιστοιχούν σε σύστημα υπό τόσο χαμηλή πίεση που να περιέχει μόνο αέρια φάση, οπότε $z_A = y_A$.

Σημεία που βρίσκονται ανάμεσα στις δυο γραμμές αντιστοιχούν σε σύστημα στο οποίο συνυπάρχουν δυο φάσεις.

Απλά μείγματα

Διαγράμματα τάσης ατμών – Η ερμηνεία των διαγραμμάτων

Για να αντιληφθούμε αυτή την ερμηνεία, εξετάζουμε την επίδραση της ελάττωσης της πίεσης σε ένα υγρό μείγμα ολικής σύστασης α (Σχ. 5.33).



Μειώνοντας την πίεση του συστήματος (κινούμενοι πάνω στην κατακόρυφη γραμμή που περνά από το α) η ολική σύσταση δεν αλλάζει. Η κατακόρυφη γραμμή ονομάζεται **ισοπληθής**.

Μειώνοντας την πίεση του συστήματος έως την p_1 (σημείο α_1) το δείγμα αποτελείται μόνο από υγρό. Στο α_1 το υγρό μπορεί να υπάρξει σε ισορροπία με τον ατμό του. Η σύσταση του ατμού είναι αυτή που αντιστοιχεί στο σημείο α'_1 . Η γραμμή που συνδέει τα α_1 και α'_1 (δύο φάσεις σε ισορροπία) ονομάζεται **συνδετική γραμμή**.

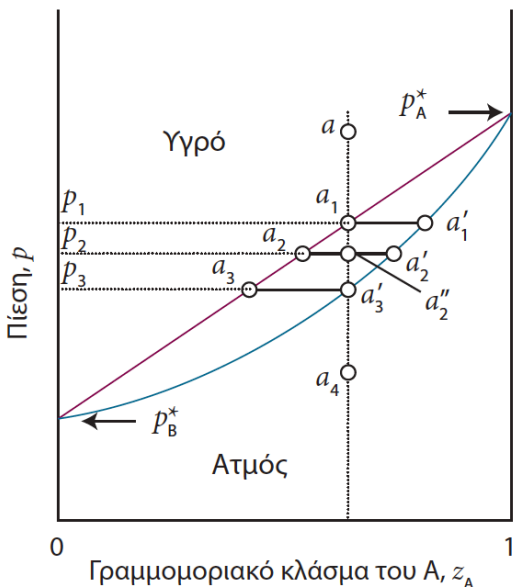
Στο α_1 η σύσταση του υγρού είναι ίδια με την αρχική, άρα στην p_1 πρακτικά δεν υπάρχει ατμός (η ελάχιστη ποσότητα ατμού που δημιουργείται έχει σύσταση α'_1).

Σχ. 5.33 Τα σημεία του διαγράμματος πίεσης-σύστασης που αναφέρονται στο κείμενο. Η κατακόρυφη γραμμή που διέρχεται από το α είναι μια *ισοπληθής*, μια γραμμή σταθερής σύστασης ολόκληρου του συστήματος.

Απλά μείγματα

Διαγράμματα τάσης ατμών – Η ερμηνεία των διαγραμμάτων

Ας δούμε τι συμβαίνει αν η πίεση ελαττωθεί σε p_2 (Σχ. 5.33).



Σχ. 5.33 Τα σημεία του διαγράμματος πίεσης-σύστασης που αναφέρονται στο κείμενο. Η κατακόρυφη γραμμή που διέρχεται από το a είναι μια *ισοπληθής*, μια γραμμή σταθερής σύστασης ολόκληρου του συστήματος.

Η πίεση και η ολική σύσταση του συστήματος αντιστοιχούν στο σημείο a_2'' . Επειδή $p_2 < p_1$, το υγρό εξατμίζεται έως ότου η τάση ατμών του εναπομένοντος υγρού να γίνει p_2 . Η σύστασή του θα είναι a_2 και η σύσταση του ατμού σε ισορροπία δίνεται από το σημείο a_2' .

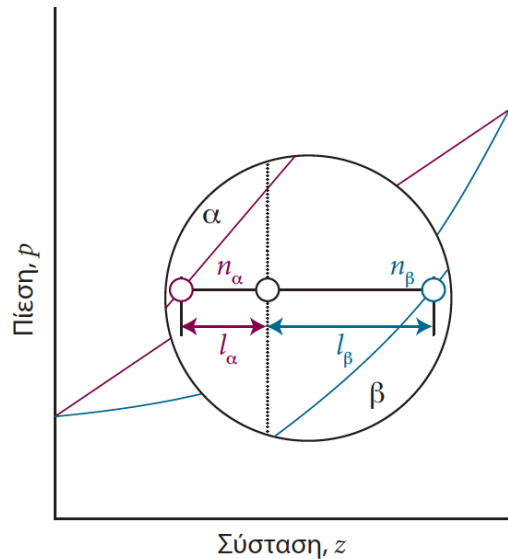
Αν η πίεση μειωθεί σε p_3 , θα συμβεί παρόμοια αναπροσαρμογή της σύστασης. Οι συστάσεις του υγρού και του ατμού του ατμού σε ισορροπία αντιστοιχούν στα σημεία a_3 και a_3' . Το τελευταίο σημείο αντιστοιχεί σε σύστημα που η σύσταση του ατμού ταυτίζεται με την ολική (υγρό \rightarrow 0).

Περαιτέρω μείωση της πίεσης φέρνει το σύστημα στο a_4 , όπου υπάρχει μόνο ατμός με σύσταση ίδια με την αρχική ολική του συστήματος (αρχικού υγρού).

Απλά μείγματα

Διαγράμματα τάσης ατμών – Ο κανόνας του μοχλού

Ένα σημείο στην περιοχή δύο φάσεων ενός διαγράμματος φάσεων δεν υποδεικνύει μόνο ποιοτικά τη συνύπαρξη των δύο φάσεων, αλλά αναπαριστά και τις σχετικές τους ποσότητες.



Για να βρούμε τις σχετικές ποσότητες δύο φάσεων α και β που βρίσκονται σε ισορροπία, μετράμε τις αποστάσεις l_α και l_β κατά μήκος της οριζόντιας συνδετικής γραμμής και έπειτα χρησιμοποιούμε τον **κανόνα του μοχλού** (Σχ. 5.35)

$$n_\alpha l_\alpha = n_\beta l_\beta \quad (5.46)$$

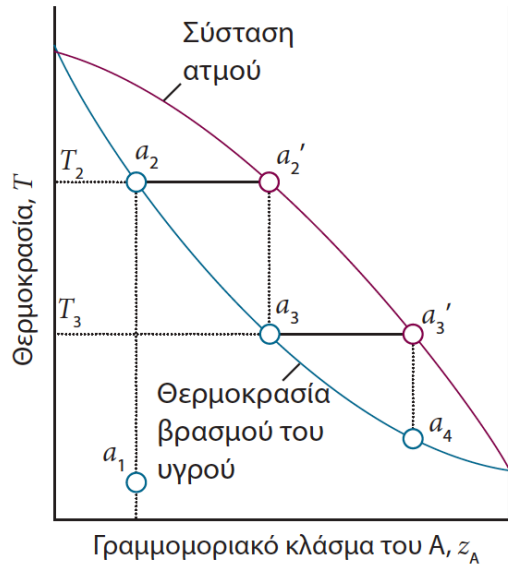
Εδώ το n_α είναι η ποσότητα της φάσης α και το n_β η ποσότητα της φάσης β . Στην περίπτωση που απεικονίζεται στο Σχ. 5.35, επειδή $2l_\alpha \approx l_\beta$, η ποσότητα της φάσης α είναι περίπου διπλάσια της ποσότητας της φάσης β .

Σχ. 5.35 Ο κανόνας του μοχλού. Οι αποστάσεις l_α και l_β χρησιμοποιούνται για την εύρεση των αναλογιών των ποσοτήτων των φάσεων α (π.χ. υγρό) και β (π.χ. ατμός) που υπάρχουν σε ισορροπία. Ο κανόνας του μοχλού ονομάζεται έτσι διότι παρόμοιος κανόνας συνδέει τις μάζες στα δύο άκρα ενός μοχλού με τις αποστάσεις τους από το σημείο περιστροφής ($m_\alpha l_\alpha = m_\beta l_\beta$ για ισορροπία).

Απλά μείγματα

Διαγράμματα θερμοκρασίας – σύστασης / Η απόσταση μειγμάτων

Για να μελετήσουμε την απόσταση χρειαζόμαστε ένα διάγραμμα θερμοκρασίας – σύστασης. Αυτό είναι ένα διάγραμμα φάσεων στο οποίο οι οριακές γραμμές δείχνουν τη σύσταση των φάσεων που βρίσκονται σε ισορροπία σε διάφορες θερμοκρασίες και σε δεδομένη πίεση, τυπικά 1atm.



Λαμβάνοντας υπόψη το Σχ. 5.36 (σημειώστε ότι η περιοχή του υγρού βρίσκεται στο κάτω μέρος του), θεωρούμε ότι υγρό μείγμα με σύσταση a_1 θερμαίνεται ώστε η θερμοκρασία του να φθάσει στην T_2 , που είναι η θερμοκρασία βρασμού του. Τότε το υγρό έχει σύσταση a_2 (ίδια με την a_1) και ο ατμός (που υπάρχει μόνο σε ίχνη) έχει σύσταση a_2' . Ο ατμός είναι πλουσιότερος στο πιο πτητικό συστατικό A (το συστατικό με το χαμηλότερο σημείο βρασμού).

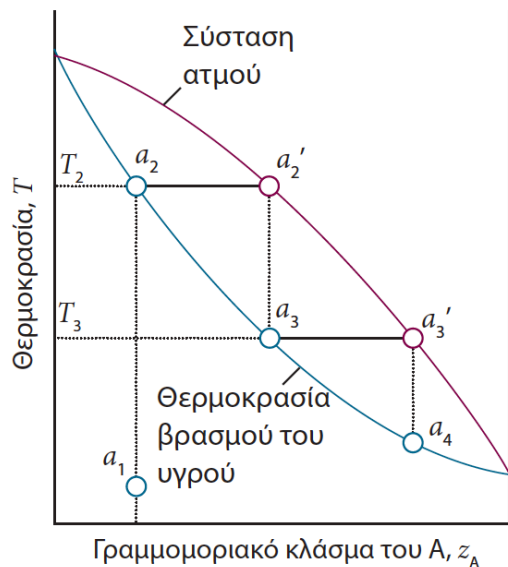
Σχ.5.36 Το διάγραμμα θερμοκρασίας-σύστασης που αντιστοιχεί σε ένα ιδανικό μείγμα με το συστατικό A πιο πτητικό από το συστατικό B. Διαδοχικοί βρασμοί και συμπυκνώσεις ενός υγρού αρχικής σύστασης a_1 οδηγούν σε καθαρό A. Αυτή η τεχνική διαχωρισμού ονομάζεται κλασματική απόσταση.

Από τη θέση της συνδετικής γραμμής $a_2 - a_2'$ μπορούμε να εξάγουμε τη θερμοκρασία βρασμού (T_2) του αρχικού υγρού μείγματος.

Απλά μείγματα

Διαγράμματα θερμοκρασίας – σύστασης / Η απόσταση μειγμάτων

Σε μια **απλή απόσταση** ο ατμός απομακρύνεται και συμπυκνώνεται. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό ενός πτητικού υγρού από μια μη πτητική διαλυμένη ουσία ή από ένα στερεό.



Σχ. 5.36 Το διάγραμμα θερμοκρασίας-σύστασης που αντιστοιχεί σε ένα ιδανικό μείγμα με το συστατικό A πιο πτητικό από το συστατικό B. Διαδοχικοί βρασμοί και συμπυκνώσεις ενός υγρού αρχικής σύστασης a_1 οδηγούν σε καθαρό A. Αυτή η τεχνική διαχωρισμού ονομάζεται κλασματική απόσταση.

Στην **κλασματική απόσταση**, ο κύκλος βρασμού και συμπύκνωσης επαναλαμβάνεται διαδοχικά. Η τεχνική χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό πτητικών υγρών.

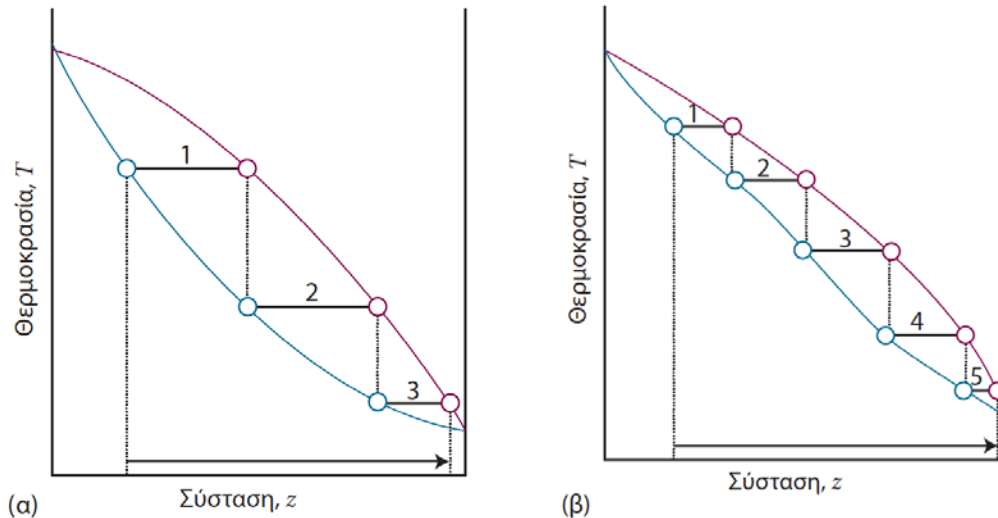
Σύμφωνα με το **Σχ. 5.36**, όταν επαναθερμαίνεται το πρώτο συμπύκνωμα που έχει σύσταση a_3 , βράζει σε θερμοκρασία T_3 και δίνει ατμό ακόμη πιο πλούσιο στο πιο πτητικό συστατικό.

Ο κύκλος μπορεί να επαναληφθεί έως ότου προκύψει σχεδόν καθαρό A στον ατμό και απομείνει καθαρό B στο υγρό.

Απλά μείγματα

Διαγράμματα θερμοκρασίας – σύστασης / Η απόσταση μειγμάτων

Η απόδοση μιας στήλης κλασματικής απόσταξης εκφράζεται μέσω του πλήθους των **θεωρητικών πλακών**, του αριθμού των βημάτων εξάτμισης και συμπύκνωσης που απαιτούνται για να προκύψει συμπύκνωμα δεδομένης σύστασης από ένα δεδομένο αρχικό διάλυμα.



Σχ. 5.37 Ο αριθμός των θεωρητικών πλακών είναι ο αριθμός των βημάτων που χρειάζονται για να πετύχουμε συγκεκριμένο βαθμό διαχωρισμού δύο συστατικών σε ένα μείγμα. Τα δύο συστήματα που φαίνονται αντιστοιχούν σε (α) 3, (β) 5 θεωρητικές πλάκες.

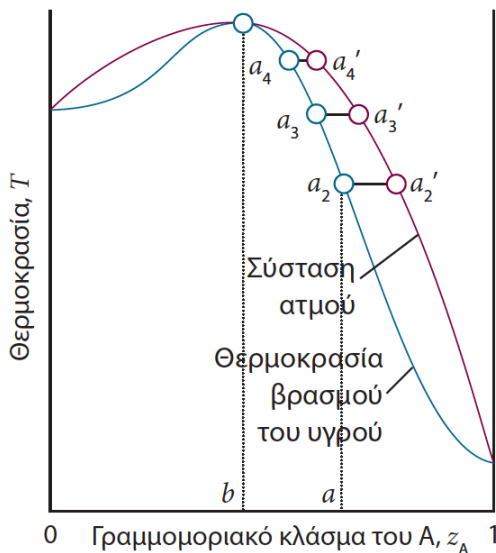
Όσο λιγότερο απέχουν οι τάσεις ατμών δύο συστατικών ενός μείγματος τόσο περισσότερες θεωρητικές πλάκες απαιτούνται για το διαχωρισμό τους.

Απλά μείγματα

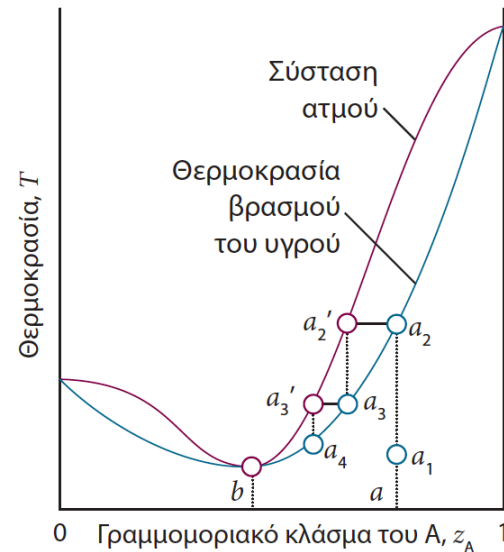
Διαγράμματα θερμοκρασίας – σύστασης / Αζεοτροπικά μείγματα

Όταν ο παραγόμενος κατά την εξάτμιση ατμός έχει την ίδια σύσταση με το υγρό μείγμα, το μείγμα ονομάζεται **αζεοτροπικό**.

Τα δυο υγρά δεν μπορούν να διαχωριστούν με απόσταξη καθώς το συμπύκνωμα του ατμού έχει την ίδια σύσταση με το αζεοτροπικό υγρό (Σχ. 5.38 & Σχ. 5.39).



Σχ. 5.38 Ένα αζεοτροπικό μείγμα υψηλού βρασμού. Όταν αποστάζεται το υγρό σύστασης a , η σύσταση του εναπομένοντος υγρού αλλάζει προς το b αλλά όχι πέρα από αυτό.



Σχ. 5.39 Ένα αζεοτροπικό μείγμα χαμηλού βρασμού. Όταν το μείγμα στο a αποστάζεται κλασματικά, ο ατμός σε ισορροπία στην κλασματική στήλη μετατοπίζεται προς το b και τότε παραμένει αμετάβλητος.

Απλά μείγματα

Διαγράμματα θερμοκρασίας – σύστασης / Μη αναμείξιμα υγρά

Έστω δυο μη αναμείξιμα υγρά (π.χ. A: οκτάνιο και B: νερό), στην ισορροπία υπάρχει ελάχιστη ποσότητα του A διαλυμένη στο B και ελάχιστη ποσότητα του B διαλυμένη στο A: και τα δυο υγρά είναι κορεσμένα στο άλλο συστατικό (Σχ. 5.40α).

Η ολική τάση ατμών του μείγματος είναι σχεδόν $p = p_A^* + p_B^*$.

Αυξάνοντας τη θερμοκρασία ώστε $p = 1 \text{ atm}$ αρχίζει ο βρασμός και το διάλυμα εκκαθαρίζεται από τις διαλυμένες ουσίες.

Ο βρασμός προκαλεί έντονη ανακίνηση του μείγματος, οπότε κάθε συστατικό να παραμένει κορεσμένο στο άλλο. Αυτή στενή επαφή είναι ουσιώδης, καθώς δυο μη αναμείξιμα υγρά σε ένα δοχείο όπως αυτό του Σχ. 5.40β δεν θα έβραζαν στην ίδια θερμοκρασία.



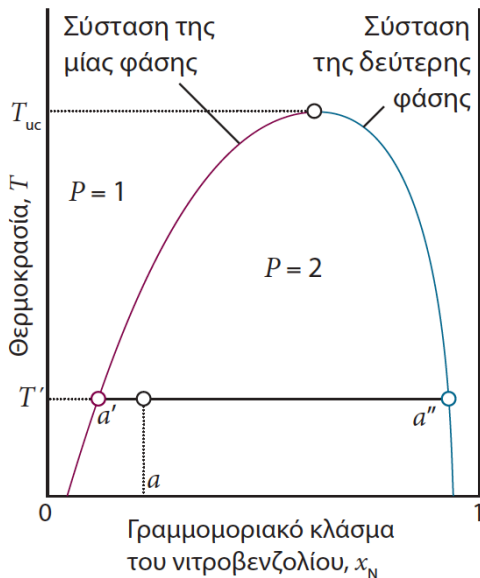
Σχ. 5.40 Η απόσταξη δύο μη αναμειξιμων υγρών (α), μπορεί να θεωρηθεί ως η συνδυασμένη απόσταξη των διαχωρισμένων συστατικών (β). Ο βρασμός συμβαίνει όταν το άθροισμα των μερικών πιέσεων ισούται με την εξωτερική πίεση.

Η παρουσία κορεσμένων διαλυμάτων επιτρέπει στο «μείγμα» να βράζει σε χαμηλότερη θερμοκρασία απ' ότι το κάθε συστατικό μόνο του. Το φαινόμενο αξιοποιείται στην τεχνική της απόσταξης με υδρατμούς.

Απλά μείγματα

Διαγράμματα φάσεων υγρού-υγρού/ Διαχωρισμός φάσεων

Ένα σύστημα που αποτελείται από δυο **μερικώς αναμείξιμα υγρά** περιλαμβάνει υγρά που δεν αναμειγνύονται σε όλες τις αναλογίες και όλες τις θερμοκρασίες (π.χ. εξάνιο-νιτροβενζόλιο).



Έστω ότι μικρή ποσότητα υγρού B προστίθεται σε ένα δείγμα άλλου υγρού A σε θερμοκρασία T' . Το υγρό B διαλύεται πλήρως και το δυαδικό σύστημα παραμένει μιας φάσης. Καθώς προστίθεται όλο και περισσότερο B, σε κάποιο στάδιο δεν μπορεί πλέον να διαλυθεί άλλο. Το δείγμα αποτελείται τώρα από δυο φάσεις σε ισορροπία, αυτή με τη μεγαλύτερη αφθονία που αποτελείται από A κορεσμένο σε B και εκείνη που περιέχει B κορεσμένο σε A.

Στο [Σχ. 5.41](#) η σύσταση της πρώτης αναπαρίσταται από το σημείο a' και της δεύτερης από το σημείο a'' .

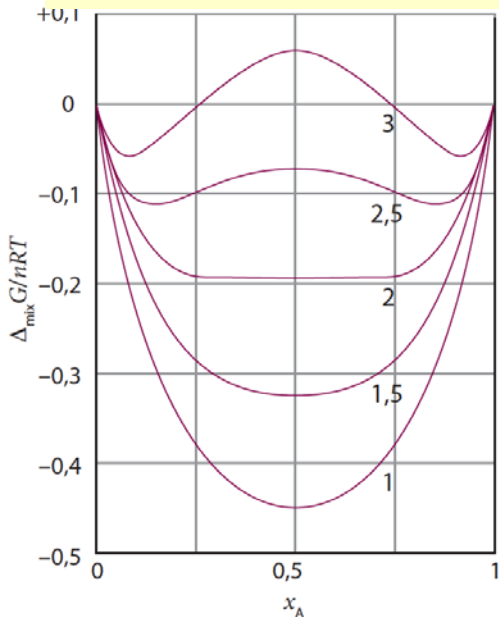
Οι σχετικές αφθονίες των δύο φάσεων δίνονται από τον κανόνα του μοχλού.

Σχ. 5.41 Το διάγραμμα θερμοκρασίας-σύντασης για εξάνιο και νιτροβενζόλιο στη 1 atm. Η περιοχή κάτω από την καμπύλη αντιστοιχεί στις συστάσεις και τις θερμοκρασίες στις οποίες τα υγρά είναι μερικώς αναμείξιμα. Η άνω κρίσιμη θερμοκρασία, T_{uc} , είναι η θερμοκρασία πάνω από την οποία τα δύο υγρά είναι αναμείξιμα σε όλες τις αναλογίες.

Απλά μείγματα

Διαγράμματα φάσεων υγρού-υγρού/ Κρίσιμες θερμοκρασίες διαλύματος

Η **άνω κρίσιμη θερμοκρασία διαλύματος**, T_{uc} (ή **άνω όριο θερμοκρασίας συνδιάλυσης**) είναι η μεγαλύτερη θερμοκρασία στην οποία συμβαίνει διαχωρισμός φάσεων. Πάνω από αυτή τη θερμοκρασία τα δυο υγρά αναμειγνύονται πλήρως (σύστημα μιας φάσης). Δείτε την T_{uc} του μείγματος εξανίου – νιτροβενζολίου στο [Σχ. 5.41](#) της προηγούμενης διαφάνειας.



Σχ. 5.44 Η μεταβολή της ενέργειας Gibbs ανάμειξης με τη θερμοκρασία για ένα σύστημα που είναι μερικώς αναμειξιμο σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ένα σύστημα σύστασης στην περιοχή $\xi > 2$ σχηματίζει δύο φάσεις με συστάσεις που αντιστοιχούν στα δύο τοπικά ελάχιστα της καμπύλης. Το σχήμα αυτό είναι αντίγραφο του Σχ. 5.19.

Για να ερμηνεύσουμε θερμοδυναμικά την T_{uc} εστιάζουμε στην $\Delta_{mix}G$ και στη μεταβολή της με τη θερμοκρασία. Σε ένα απλό μοντέλο πραγματικού διαλύματος η $\Delta_{mix}G$ συμπεριφέρεται όπως στο [Σχ.5.44](#). Για τιμές του $\xi > 2$ η $\Delta_{mix}G$ εμφανίζει δύο ελάχιστα. Επομένως, για $\xi > 2$ αναμένεται να συμβαίνει διαχωρισμός φάσεων.

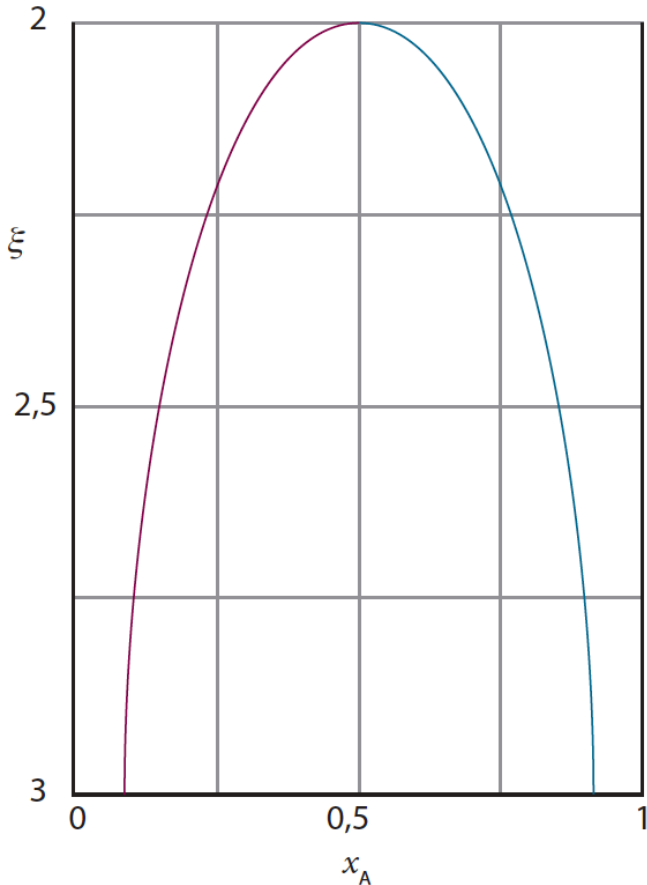
Θέτοντας $\frac{\partial \Delta_{mix}G}{\partial x} = 0$ μπορούμε να προσδιορίσουμε τις συστάσεις που αντιστοιχούν στα ελάχιστα. Από την εξ. (5.29) προκύπτει ότι πρέπει να λύσουμε την

$$\ln \frac{x}{1-x} + \xi(1 - 2x) = 0 \quad (5.47)$$

Απλά μείγματα

Διαγράμματα φάσεων υγρού-υγρού/ Κρίσιμες θερμοκρασίες διαλύματος

Οι λύσεις της εξ. (5.47) παριστάνονται γραφικά στο Σχ. 5.45.



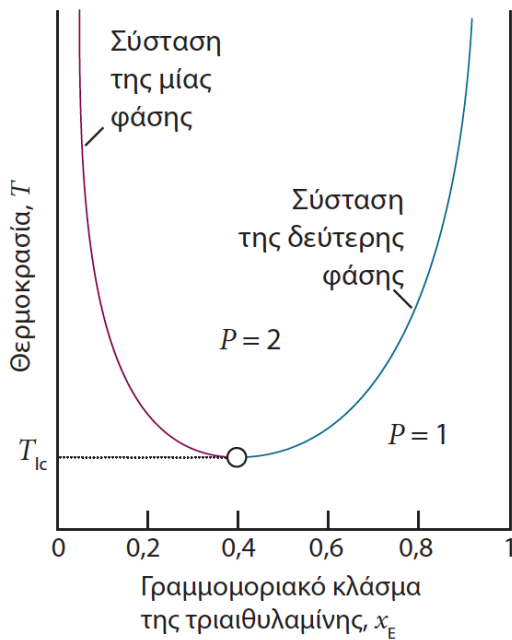
Καθώς το ξ ελαττώνεται (κάτι που μπορεί να θεωρηθεί ανάλογο της αύξησης της θερμοκρασίας υπό την προϋπόθεση ότι οι διαμοριακές δυνάμεις παραμένουν σταθερές) τα δυο ελάχιστα πλησιάζουν και γίνονται ένα για $\xi=2$.

Σχ. 5.45 Η θέση της οριακής γραμμής των φάσεων υπολογίζεται με βάση το μοντέλο της παραμέτρου ξ που εισήχθη στην Ενότητα 5.4α.

Απλά μείγματα

Διαγράμματα φάσεων υγρού-υγρού/ Κρίσιμες θερμοκρασίες διαλύματος

Μερικά συστήματα εμφανίζουν μια **κάτω κρίσιμη θερμοκρασία διαλύματος**, T_{lc} , (ή **κάτω όριο θερμοκρασίας συνδιάλυσης**), κάτω από την οποία αναμειγνύονται σε οποιαδήποτε αναλογία και πάνω από την οποία σχηματίζουν δύο φάσεις.



Σχ. 5.46 Το διάγραμμα θερμοκρασίας–σύνστασης για νερό και τριαιθυλαμίνη. Το σύστημα αυτό εμφανίζει κάτω κρίσιμη θερμοκρασία στους 292 K. Οι τίτλοι υποδεικνύουν την ερμηνεία των οριακών γραμμών.

Στο **Σχ. 5.46** μπορείτε να δείτε τη συμπεριφορά του συστήματος νερού – τριαιθυλαμίνης.

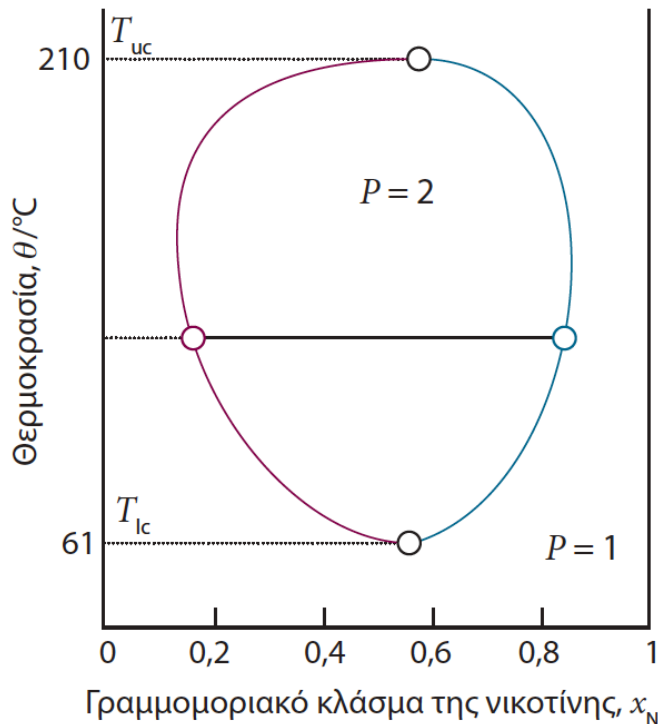
Σε χαμηλές θερμοκρασίες τα δυο συστατικά είναι περισσότερο αναμείξιμα επειδή σχηματίζουν ένα ασθενές σύμπλοκο.

Σε υψηλότερες θερμοκρασίες το σύμπλοκο διασπάται και τα δυο συστατικά είναι λιγότερο αναμείξιμα.

Απλά μείγματα

Διαγράμματα φάσεων υγρού-υγρού/ Κρίσιμες θερμοκρασίες διαλύματος

Μερικά συστήματα εμφανίζουν και άνω και κάτω κρίσιμη θερμοκρασία διαλύματος. Π. χ. το σύστημα «νικοτίνης – νερού» Σχ. 5.47.



Σχ. 5.47 Το διάγραμμα θερμοκρασίας–σύνστασης για νερό και νικοτίνη, το οποίο εμφανίζει και άνω και κάτω κρίσιμη θερμοκρασία. Παρατηρήστε τις υψηλές θερμοκρασίες για το υγρό (ειδικά το νερό): το διάγραμμα αντιστοιχεί σε δείγμα υπό πίεση.

Σε χαμηλές θερμοκρασίες τα δυο συστατικά είναι περισσότερο αναμείξιμα επειδή σχηματίζουν ένα ασθενή σύμπλοκα.

Σε υψηλότερες θερμοκρασίες το σύμπλοκα διασπώνται οπότε παρατηρείται μερική αναμειξιμότητα.

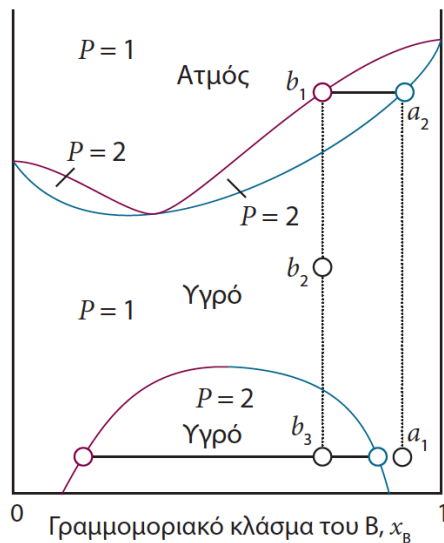
Σε ακόμη υψηλότερες θερμοκρασίες η θερμική κίνηση των μορίων ομογενοποιεί ξανά το μείγμα, όπως και στα συνήθη μερικώς αναμείξιμα υγρά.

Απλά μείγματα

Διαγράμματα φάσεων υγρού-υγρού / Η απόσταξη μερικώς αναμειξιμων υγρών

Έστω ένα ζεύγος μερικώς αναμειξιμων υγρών που σχηματίζουν αζεοτροπικό μείγμα χαμηλού βρασμού. Τότε υπάρχουν δυο δυνατότητες:

1. τα υγρά αναμειγνύονται πλήρως πριν το βρασμό
2. ο βρασμός συμβαίνει πριν ολοκληρωθεί η ανάμειξη..



Σχ. 5.48 Το διάγραμμα θερμοκρασίας-σύνστασης για ένα δυαδικό σύστημα στο οποίο η άνω κρίσιμη θερμοκρασία είναι μικρότερη από το σημείο ζέσεως σε όλες τις συστάσεις. Το μείγμα σχηματίζει αζεοτροπικό χαμηλού βρασμού.

Στο [Σχ. 5.48](#) φαίνεται το διάγραμμα φάσεων δύο υγρών της 1^{ης} δυνατότητας.

Η απόσταξη ενός μείγματος σύστασης a_1 οδηγεί σε ατμό σύστασης b_1 . Αυτός συμπυκνώνεται στο πλήρως αναμειξιμο διάλυμα b_2 . Διαχωρισμός φάσεων μπορεί να συμβεί με ψύξη σε ένα σημείο κάτω από την κατώτερη καμπύλη, π.χ. το b_3 . Τα παραπάνω ισχύουν μόνο για την 1^η σταγόνα του αποστάγματος. Καθώς η απόσταξη συνεχίζεται, η σύσταση του απομένοντος υγρού αλλάζει. Στο τέλος, όταν όλο το δείγμα έχει εξατμιστεί και συμπυκνωθεί, η σύσταση είναι πάλι a_1 .

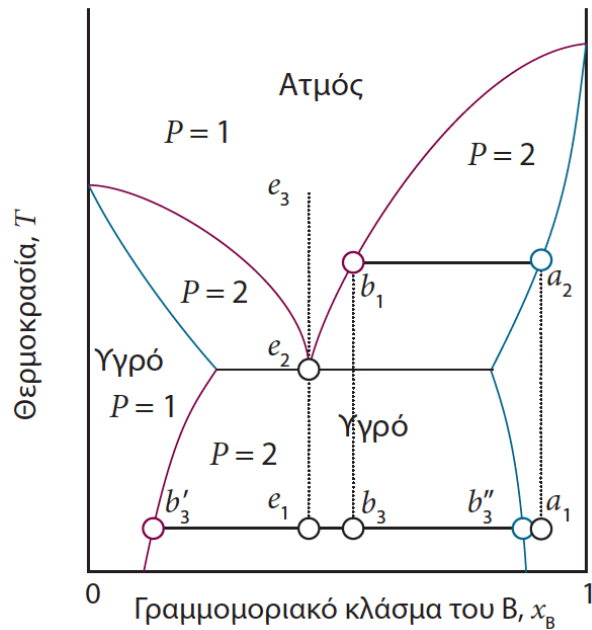
Απλά μείγματα

Διαγράμματα φάσεων υγρού-υγρού / Η απόσταξη μερικώς αναμειξιμων υγρών

Στο Σχ. 5.49 φαίνεται το διάγραμμα φάσεων δύο υγρών της 2^{ης} δυνατότητας, στην οποία δεν υπάρχει T_{uc} .

Το απόσταγμα που προκύπτει από ένα διάλυμα σύστασης a_1 έχει σύσταση b_3 και είναι μείγμα δύο φάσεων. Η μια φάση έχει σύσταση b_3 Αυτός συμπυκνώνεται στο πλήρως αναμειξιμο διάλυμα b'_3 και η άλλη έχει σύσταση b''_3 .

Η συμπεριφορά ενός συστήματος με σύσταση που αντιστοιχεί στην ισοπληθή που διέρχεται από το e_2 στο Σχ. 5.49 είναι ενδιαφέρουσα. Το σύστημα στο e_1 σχηματίζει δυο φάσεις, οι οποίες παραμένουν (αλλά με μεταβαλλόμενες αναλογίες) έως το σημείο ζέσεως e_2 . Ο ατμός αυτού του μείγματος έχει την ίδια σύσταση με το υγρό (το υγρό είναι αζεοτροπικό). Ομοίως, συμπύκνωση ατμού σύστασης e_3 δίνει υγρό με την ίδια σύσταση. Επομένως, σε καθορισμένη θερμοκρασία, το μείγμα εξατμίζεται και συμπυκνώνεται σαν μια μόνο ουσία.

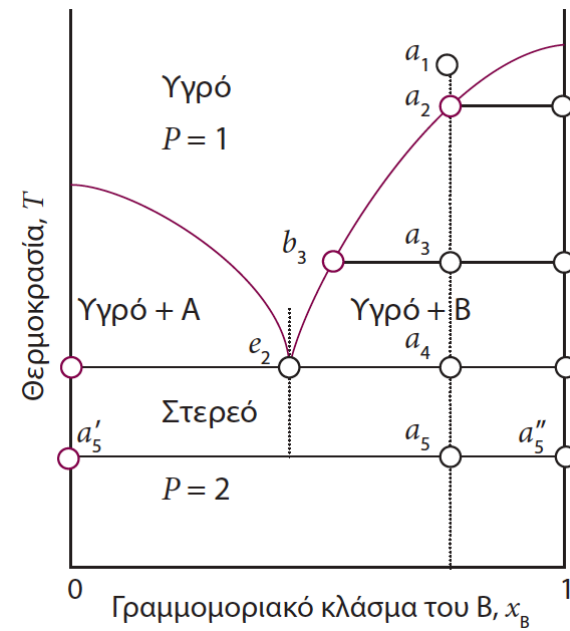


Σχ. 5.49 Το διάγραμμα θερμοκρασίας-σύνστασης για ένα δυαδικό σύστημα στο οποίο ο βρασμός συμβαίνει πριν τα δύο υγρά αναμειχθούν πλήρως.

Απλά μείγματα

Διαγράμματα φάσεων υγρού-στερεού / Ευτηκτικά μείγματα

Ας εξετάσουμε το υγρό δύο συστατικών σύστασης α_1 στο Σχ. 5.51. Καθώς το υγρό ψήχεται μπορούν να συμβούν οι ακόλουθες αλλαγές:



1. $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$. Το σύστημα εισέρχεται στην περιοχή 2 φάσεων που ονομάζεται «Υγρό + Β». Αρχίζει να διαχωρίζεται από το διάλυμα καθαρό στερεό Β και το υγρό να γίνεται πλουσιότερο σε Α.

2. $\alpha_2 \rightarrow \alpha_3$. Σχηματίζεται περισσότερο Β και οι σχετικές ποσότητες του στερεού και του υγρού (που βρίσκονται σε ισορροπία) δίνονται από τον κανόνα του μοχλού. Η υγρή φάση είναι πλουσιότερη σε Α (η σύστασή της δίνεται από το b_3).

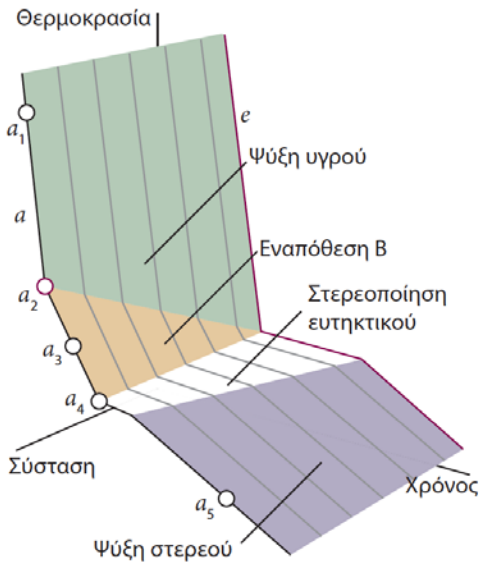
3. $\alpha_3 \rightarrow \alpha_4$. Στο τέλος αυτού του βήματος υπάρχει λιγότερο υγρό απ' όσο στο α_3 και η σύστασή του δίνεται από το e_2 . Το υγρό αυτό στερεοποιείται δίνοντας ένα σύστημα 2 φάσεων, καθαρού Β και καθαρού Α.

Σχ. 5.51 Το διάγραμμα φάσεων θερμοκρασίας-σύστασης για δύο σχεδόν μη αναμειξιμα στερεά και τα πλήρως αναμειξιμα υγρά τους. Παρατηρήστε την ομοιότητα με το Σχ. 5.49. Η ισοπληθής που διέρχεται από το e_2 αντιστοιχεί στην ευτηκτική σύσταση, το μείγμα με το χαμηλότερη σημείο τήξης.

Απλά μείγματα

Διαγράμματα φάσεων υγρού-στερεού / Ευτηκτικά μείγματα

Η θερμική ανάλυση μας επιτρέπει να ανιχνεύσουμε ευτηκτικά μείγματα. Ας εξετάσουμε για παράδειγμα το ρυθμό ψύξης κατά μήκος της ισοπληθούς που διέρχεται από το a_1 στο Σχ. 5.51.



Το υγρό ψύχεται σταθερά έως το a_2 , όπου αρχίζει η εναπόθεση του Β (Σχ. 5.52). Η ψύξη στη συνέχεια είναι πιο αργή επειδή η στερεοποίηση του Β είναι εξώθερμη και καθυστερεί την ψύξη.

Όταν το εναπομένον υγρό φθάσει στην ευτηκτική σύσταση, η θερμοκρασία παραμένει σταθερή έως ότου στερεοποιηθεί όλο το δείγμα. Η περιοχή αυτή σταθερής θερμοκρασίας καλείται **ευτηκτική παύση**.

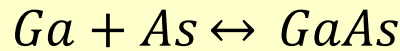
Σχ.5.52 Οι καμπύλες ψύξης για το σύστημα που φαίνεται στο Σχ. 5.51. Για την ισοπληθή a , ο ρυθμός ψύξης επιβραδύνεται στο a_2 όπου αρχίζει η εναπόθεση του στερεού Β. Στο a_4 υπάρχει πλήρης παύση καθώς το ευτηκτικό στερεοποιείται. Η διάρκεια της παύσης είναι μεγαλύτερη για την ευτηκτική ισοπληθή, e . Η ευτηκτική παύση μικραίνει ξανά για συστάσεις πέραν του e (πλουσιότερες σε Α). Οι καμπύλες ψύξης χρησιμοποιούνται για την κατασκευή του διαγράμματος φάσεων.

Αν το υγρό είχε αρχικά την ευτηκτική σύσταση e , το υγρό ψύχεται σταθερά έως τη θερμοκρασία πήξης του ευτηκτικού, όπου λαμβάνει χώρα μιας μεγάλης διάρκειας ευτηκτική παύση έως ότου στερεοποιηθεί όλο το δείγμα (όπως ακριβώς κατά την πήξη ενός καθαρού υγρού).

Απλά μείγματα

Διαγράμματα φάσεων υγρού-στερεού / Αντιδρώντα συστήματα

Πολλά δυαδικά μείγματα των A και B αντιδρούν παράγοντας μια νέα ένωση C. Π.χ. το σύστημα Ga και As που σχηματίζουν την ένωση GaAs

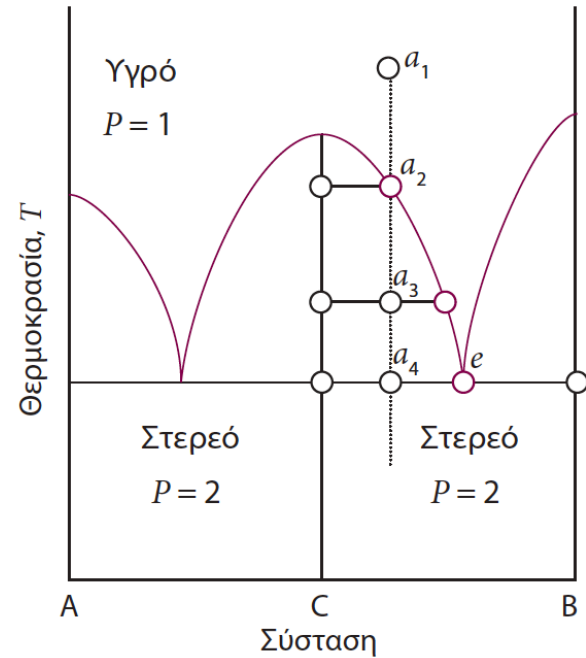


As εξετάσουμε ένα σύστημα που η C σχηματίζει ευτηκτικά μείγματα με τις A και B (Σχ. 5.53).

Ένα σύστημα που περιέχει B σε περίσσεια και A, θα αποτελείται τελικά από C και B που δεν έχει αντιδράσει. Επομένως, είναι ένα δυαδικό σύστημα B και C που σχηματίζει ευτηκτικό.

Το στερεό που εναποτίθεται κατά την ψύξη κατά μήκος της ισοπληθούς α είναι η ένωση C.

Σε θερμοκρασίες κάτω από το α_4 υπάρχουν δυο στερεές φάσεις η C και η B.

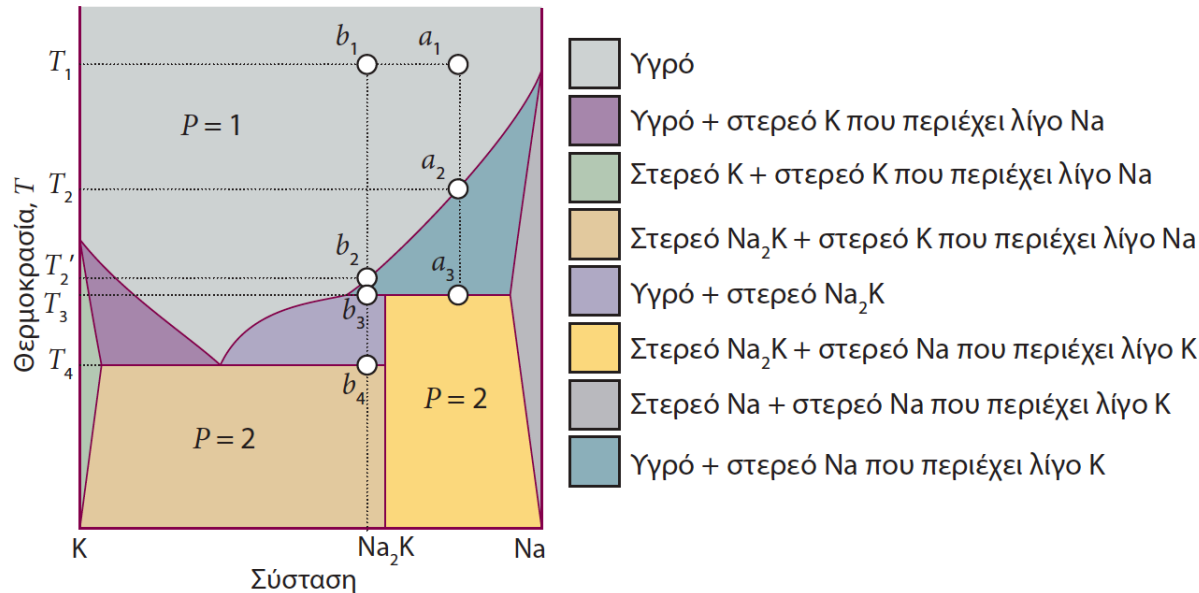


Σχ. 5.53 Το διάγραμμα φάσεων για ένα σύστημα στο οποίο τα A και B αντιδρούν και σχηματίζουν την ένωση $C = AB$. Κάθε μισό του διαγράμματος αυτού μοιάζει με μια εκδοχή του Σχ. 5.51. Το συνθετικό C είναι πραγματική ένωση, όχι απλά ένα ισογραμμομοριακό μείγμα.

Απλά μείγματα

Διαγράμματα φάσεων υγρού-στερεού / Αποκλίνουσα τήξη

Σε μερικές περιπτώσεις η ένωση C δεν είναι σταθερή στην υγρή φάση. Π.χ. το κράμα Na_2K , το οποίο υπάρχει μόνο σε στερεή μορφή (Σχ. 5.54). Ας δούμε τι συμβαίνει όταν ψύχεται υγρό σύστασης α_1 :



Σχ. 5.54 Το διάγραμμα φάσεων για ένα πραγματικό σύστημα (νάτριο και κάλιο) όπως εκείνο που φαίνεται στο Σχ. 5.53, με δύο όμως διαφορές. Η μία είναι ότι η ένωση είναι το Na_2K , που αντιστοιχεί σε A_2B και όχι σε AB όπως εκεί. Η δεύτερη είναι ότι η ένωση υπάρχει μόνο ως στερεό και όχι ως υγρό. Ο μετασχηματισμός της ένωσης στο σημείο τήξεώς της αποτελεί παράδειγμα αποκλίνουσας τήξης.

- $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$. Εναποτίθεται στερεό διάλυμα πλούσιο σε Na και το απομένον υγρό είναι πλουσιότερο σε K.
- $\alpha_2 \rightarrow$ ακριβώς κατω από το α_3 . Το δείγμα είναι τώρα εξ ολοκλήρου στερεό και αποτελείται από ένα στερεό διάλυμα πλούσιο σε Na και από στερεό Na_2K .

Απλά μείγματα

Διαγράμματα φάσεων υγρού-στερεού / Αποκλίνουσα τήξη

Ας εξετάσουμε την ισοπληθή που διέρχεται από το b_1 (Σχ. 5.54).

1. $b_1 \rightarrow b_2$. Δεν συμβαίνει προφανής αλλαγή έως ότου φθάσουμε στην οριακή γραμμή στο b_2 οπότε αρχίζει να εναποτίθεται στερεό διάλυμα πλούσιο σε Na.
2. $b_2 \rightarrow b_3$. Εναποτίθεται στερεό διάλυμα πλούσιο σε Na, αλλά στο b_3 αρχίζει η αντίδραση σχηματισμού Na_2K : η ένωση αυτή σχηματίζεται από άτομα K που διαχέονται στο στερεό Na.
3. b_3 . Στο b_3 υπάρχουν 3 φάσεις σε αμοιβαία ισορροπία: υγρό, η ένωση Na_2K και ένα στερεό διάλυμα πλούσιο σε Na. Η οριζόντια γραμμή που αναπαριστά αυτή την ισορροπία ονομάζεται **περιτηκτική γραμμή**. Σε αυτό το στάδιο το υγρό μείγμα Na/K είναι σε ισορροπία με λίγο στερεό Na_2K , αλλά δεν υπάρχει ακόμα υγρή ένωση.
4. $b_3 \rightarrow b_4$. Καθώς η ψύξη συνεχίζεται, η ποσότητα της στερεής ένωσης αυξάνει έως ότου στο b_4 το υγρό αποκτά την ευτηκτική του σύσταση. Τότε στερεοποιείται και προκύπτει ένα στερεό δυο φάσεων (στερεό πλούσιο σε K και στερεό Na_2K).

Απλά μείγματα

Διαγράμματα φάσεων υγρού-στερεού / Αποκλίνουσα τήξη

Αν το στερεό επαναθερμανθεί, η ακολουθία των γεγονότων αντιστρέφεται (Σχ. 5.54).

Δεν σχηματίστηκε υγρό Na_2K σε κανένα στάδιο διότι είναι πολύ ασταθές για να υπάρξει ως υγρό.

Η συμπεριφορά αυτή αποτελεί παράδειγμα **αποκλίνουσας τήξης**: όταν μια ένωση λιώνει διαχωρίζεται στα συστατικά της και δεν σχηματίζει η ίδια υγρή φάση.